

低誘電率・低熱膨張性ポリイミド (9) ～剛直な全脂環式ポリイミド～

東邦大理 堀内 正人、長谷川 匡俊

【緒言】

電子デバイスにおける配線層の信号伝搬速度向上を目指して、層間絶縁膜の低誘電率(K)化が盛んに検討されている。絶縁膜にはそれと同時に金属基板/絶縁膜積層体における熱応力低減のために低熱膨張特性も要求されている。現在信頼性の高い有機絶縁材料としてハンダ耐熱性を有するポリイミド(PI)樹脂が用いられているが、低誘電率、低熱膨張係数(CTE)、高 Tg を同時に満たす実用上有益な PI は今のところ非常に限られている [1,2]。本研究ではジアミン成分として剛直な (i) trans-1,4-cyclohexanediamine (CHDA)、酸二無水物としては (iii) 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA)及び (iv) Pyromellitic dianhydride (PMDA)を用い、新規な low K・low CTE ポリイミドの候補として剛直な全脂環式及び半脂環式ポリイミド系について検討した。用いたモノマーの構造を図1に示す。PMDA/CHDA系およびCBDA/CHDA系ではポリアミド酸重合初期に非常に強固な塩が生じ、重合が全く進まないため、これまで報告例がない。そこで本研究では in-situ シリル化法 [3] を用いて重合条件と製膜条件を詳細に検討した結果、強靱で良質な PI フィルムを作製することができたのでフィルム特性について報告する。

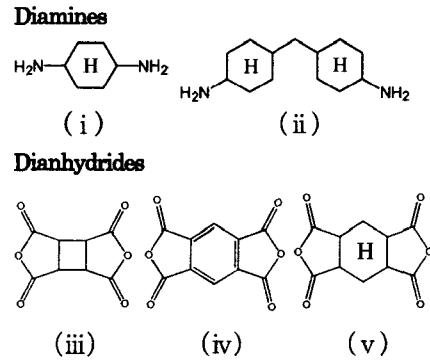


Fig.1 Structures of monomers used.

【実験】

塩形成を回避しながら高重合度の PI 前駆体を得るため、まずポリアミド酸シリルエステル(Si-PAA)の重合条件を検討した。シリル化剤には N,O-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA)を用いた。詳細な重合条件、熱イミド化条件は【結果と考察】で示した。熱イミド化は FT-IR により追跡した。得られた PI フィルムについては複屈折、CTE、5%熱重量減少温度、Tg 等を評価した。誘電率(ϵ')は真空中で試料フィルム表面に金を蒸着して薄膜電極パターンを形成し Agilent Technology 社製高精度 LCR メーター(4285A)を用いて乾燥状態の膜の ϵ' 値を求めた。更に面内配向の効果を考慮するため $K_{RI}=1.1 \times n_{av}^2$ に基づいて平均屈折率から計算により見積もる方法も併用した。

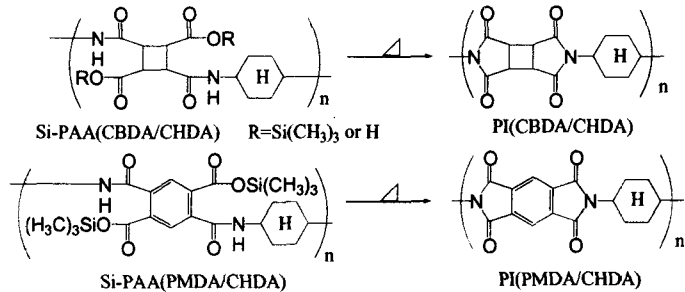


Fig.2 Structures of Si-PAA and PIs studied.

【結果と考察】

①PMDA/CHDA系およびCBDA/CHDA系の重合条件、重合反応性および溶液貯蔵安定性

CHDA を完全にシリル化すれば、原理的には塩形成を回避しながら重合が進行するはずである。しかしながらジアミンを完全にシリル化(シリル化率 100%)し、DMAc 中で重合を行ったところ、どちらの系においても反応溶液は長時間攪拌しても均一化も粘稠化もせず重合は進行しなかった。そこでまず重合溶媒を検討した。まず PMDA/CHDA 系の重合条件及び重合結果を表 1 に示す。NMP、DMSO、DMF では同様に重合が起こらなかったが、HMPA や DMAc/HMPA 混合溶媒では速やかに重合が進行し 1 時間以内に透明で粘稠な溶液が得られた。固有粘度は 1.39～3.96dL/g と高分子量体が得られたが、溶液貯蔵安定性は極めて悪く、重合終了直後、速やかに希釈を行わないと、ゲル化した。また 7wt%程度に希釈しても室温で 2～5 日後にゲル化が起った。この傾向は固有粘度が高いほど顕著であった。これらの結果はシリル化 PAA が一般に通常の PAA に比べて有機溶媒に対する溶解性が高くなるという報告 [4] と矛盾する。この問題を解決するため、LiCl を添加し貯蔵安定性の改善を試みたが殆どその効果はみられなかった。そこで重合溶液を 100°C/15 分クッキングしてみたところ貯蔵安定性の改善が見られた。

Table1 Reduced viscosities of Si-PAAAs obtained and polymerization conditions in PMDA/CHDA system.

Solvent	Solid content/wt%	Silylation/%	LiCl	$\eta_{red}/dL/g$
DMAc	11.68	100		—
NMP	14.28	100		—
DMSO	13.54	100	1%	—
DMAc/HMPA 1:2/vol%	14.24→7.74	100		1.92
DMAc/HMPA 1:3/vol%	14.15→7.61	100		2.34
DMAc/HMPA 1:3/vol%	11.25	100		1.39
DMAc/HMPA 1:4/vol%	14.10→10.49	100	1%	3.96
HMPA	13.89→7.5	100		3.89

CBDA/CHDA 系においても、DMAc、NMP、DMF、DMSO 中では 100%シリル化にしても重合が進行しなかった。そこで PMDA/CHDA 系における最適条件すなわち DMAc/HMPA(1:3vol%)混合溶媒中、シリル化率 100%で重合を行ってみた。しかし、均一化するまでに数ヶ月という長時間の攪拌を必要とした。そこで、同じ混合溶媒中、シリル化率を 50%にコントロールして重合してみたところ短時間で均一、粘稠な溶液が得られ極めて高分子量 ($\eta_{inh}=4.39dL/g$) の PI 前駆体が得られる事を見出した。この PI 前駆体溶液は PMDA/CHDA 系と異なり良好な貯蔵安定性を示した (室温で数ヶ月放置してもゲル化は起こらない)。これは適度なカルボキシル基の存在が溶媒和に寄与したためと推測される。他の溶媒系についてシリル化率を 50~100%に変化させて重合を行ったが、うまく重合しなかった。

CBDA/CHDA 系の結果をふまえ、PMDA/CHDA 系においてもシリル化率 50~100%に変化させて再度重合を試みたが、DMAc、NMP、DMSO 中はもちろん DMAc/HMPA 中でも均一化が起らず、重合が進行しなかった。この原因として PMDA/CHDA 系では CBDA/CHDA 系よりも塩がより強固であり、わずかでもカルボキシル基があると、溶媒和よりもむしろ塩形成の方が優先的になるためではないかと思われる。

Table2 Reduced viscosities of Si-PAAAs obtained and polymerization conditions in CBDA/CHDA system.

Solvent	Solid content/wt%	Silylation/%	$\eta_{red}/dL/g$	注釈
DMAc	9.9	60	—	等モル付近でゲル化
NMP	14.4→9.4	50	—	発熱は確認できたがゲル化
DMF	14.1→9.1	50	—	発熱は確認できたが白濁
THF/MeOH 4:1/wt%	15	0	—	発熱せず白濁
DMAc/HMPA 1:3/vol%	13.4→7.4	50	2.72	希釈から 18 時間後に反応
"	9.3	50	4.4	塩を形成するが約 4 時間後に均一な溶液
"	13.4→7.4	70	1.03	均一になるまで数週間
"	9.3	100	0.63	均一になるまで数ヶ月

②フィルム作製条件およびフィルム特性

まず CBDA/CHDA 系の製膜プロセスについて述べる。60°C/4h で乾燥して得られたポリイミド前駆体膜は透明・均一で強靱であった。しかし 250°C~400°C の範囲で熱イミド化を行うと膜の割れや黒色化が激しく、良質なフィルムを作製することは困難であった。この原因は残留 HMPA によるものと考え、イミド化前にキャスト膜を水に浸漬して HMPA の除去を行った。しかしながら基板からの膜の剥がれや極めて大きな膜収縮のため水の使用は不可であった。そこで浸漬剤を検討したところキャストフィルムをメタノールに浸漬させる事により基板からの膜の剥がれもなく脱シリル化及び残留溶媒をほぼ完全に除去することができ、250°C+300°C と段階的に真空中でイミド化することにより、強靱なポリイミドフィルムを作製することができた。

PMDA/CHDA 系では、60°C でキャストする激しいひび割れや不均一化が起こり、製膜不能であった。そこで、重合後即座に真空中 80°C でキャストして溶媒を速やかに蒸発させる事により、この問題は改善され良質な PI 前駆体フィルムを得るに至った。しかしながらイミド化の際 CBDA/CHDA 系と同様に残留溶媒の影響のため膜のひび割れや黒色化が激しかった。前処理として水やメタノールに浸漬させると基板から膜が剥がれてしまった。そこでエタノールに 4h 浸漬させ 300°C/2h、真空中でイミド化する事により強靱な PI フィルムを作製することができた。

CBDA/CHDA 系のイミド化は 300°C で行ったが FT-IR スペクトルより、アミド酸がわずかに残っている事がわかった。340°C でイミド化を行った PI フィルム特性を表 3 に示した。閉環温度依存性 (300°C、340°C) はなく、極めて低い誘電率 ($K_d=2.66$) と比較的低い CTE (26ppm) を同時に示した。イミド化を完結するため最終的な閉環温度を 340°C と

したが 300°Cと比較しても、5%重量減少において差が見られたが、その他の膜物性には大きな違いは見られなかった。しかし Fig. 3からもわかるように、紫外—可視領域の膜の透過率は300°Cと340°Cイミド化では大きく異なった。更に膜強度は300°Cでイミド化した物の方が飛躍的に高かった。尚 FT-IR スペクトルより340°Cではわずかにアミド基が残っているが400°C処理で完全に消失する事が確認されたが、400°Cでイミド化した場合その膜は非常に脆くなった。このように CBDA/CHDA 系は特別にイミド化しにくい系であるといえる。CBDA/CHDA 系では低CTE(=26ppm/K)を示したが、複屈折はそれほど大きくならなかった。これはこの系が芳香族を全く含まないため、固有の複屈折値が元々非常に小さいためであると思われる。

また、PMDA/CHDA 系のフィルム特性を表4に示した。T_gおよびTd⁵はCBDA/CHDA 系より若干高い値であった。また、この系においても低誘電率(K_d=2.92)が得られた。更に極めて低CTE(9.6ppm)を示した。これは高複屈折値から判断して、高度な面内配向によるものである。当初 PMDA/CHDA 系は剛直性ゆえに、ポリマー鎖間のエンタングメントに乏しく、非常に脆弱な膜しかできないと予想していたが、ポリイミド前駆体の分子量を極めて高くする事により強靱なPI 膜を作製する事に成功した。この靱性はトランスシクロヘキサン部位が完全に棒状ではなく、クランクシャフト状構造になっているためではないかと考えられる。

CBDA/CHDA が PMDA/CHDA ほど低熱膨張性を示さない要因としては、CBDA 部位のクランクシャフト状構造により、その直線性が若干低下したためであると考えられる。

Table 3 Properties of CBDA/CHDA polyimide film.

Ti(°C)	Tg(°C)	CTE(ppm/K)	n _n	n _{out}	Δn	ε _{cal}	ε'	Td ⁵ (°C)N ₂	Td ⁵ (°C)air
300°C	421	26.1	1.5645	1.5367	0.0278	2.66		427	391
340°C	423	25.7	1.5614	1.5415	0.0199	2.66	2.8546(1MHz) 2.6501(10MHz)	437	397

Table 4 Properties of PMDA/CHDA polyimide film.

Tg(°C)	CTE(ppm/K)	n _n	n _{out}	Δn	ε _{cal}	Td ⁵ (°C)N ₂	Td ⁵ (°C)air
442	9.6	1.6872	1.5101	0.1771	2.916	435	425

図3、4に両系の透過率曲線を示した。CBDA/CHDA 系ではイミド化温度に依存性が大きく、Ti<300°Cの低温では芳香族を全く含まない CBDA/CHDA は紫外線領域で極めて透明であった(カットオフ波長 250nm)。一方 PMDA/CHDA 系では、イミド化温度に大きく依存せず比較的透明であった(カットオフ波長 330nm)。イミド化温度の増加に伴い大きく着色した。イミド化前に微量残存する HMPA の着色性熱分解生成物およびPI 骨格の熱酸化による寄与が考えられる。各々のフィルムが強靱性を維持できるイミド化温度(CBDA/CHDA では300°C、PMDA/CHDA では310°C)では両系ともに比較的透明性の高いPI フィルムであると言える。

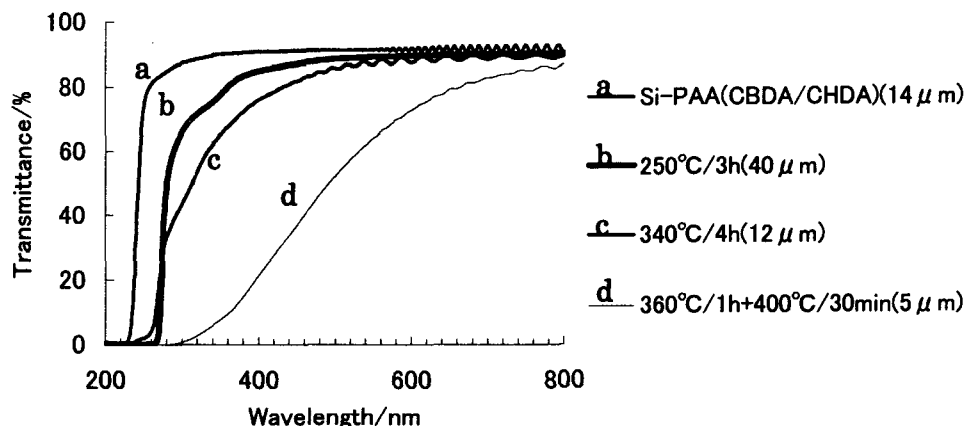


Fig. 3 Transmittance curves of CBDA/CHDA films.

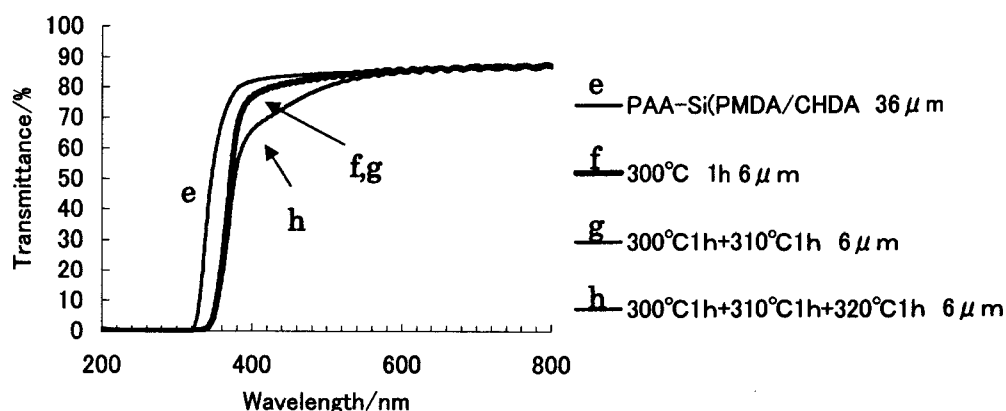


Fig. 4 Transmittance curves of PMDA/CHDA films.

③PMDA/MBCHA 系および CBDA/MBCHA 系との比較

ここで、比較例としてジアミン成分に(ii)Methylenbis(cyclohexylamine)(MBCHA)を用いた系について取り上げる。MBCHA は CHDA と比べ重合初期に形成される塩がそれほど強固ではなく、PMDA や CBDA との組み合わせでもシリル化処理を必要とする事なく、常法で重合可能である。PMDA/MBCHA 系および CBDA/MBCHA 系の重合結果と膜物性を表 5 に示す。

Table5 Polymerization conditions and properties of MBCHA-derived PI systems.

System	Solid content/wt%	Reaction period/h	η /dL/g	ϵ_{ca}	CTE/ppm	Tg/°C
CBDA/t-MBCHA	11.3	24	1.9187	2.5823	52.9	353~422
CBDA/MBCHA	10.0	24	1.6203	2.6475	63	346
PMDA/MBCHA	10.2	48	1.8734	2.7853	55	342
HPMDA/MBCHA	20.1	72	0.3959	2.5795	60	

これらの系は重合が容易でシリル化を必要とせず、PI フィルム作製も容易であった。MBCHA を用いる事によりイミド基濃度が減少し、対応する CHDA よりも低誘電率が得られた。この観点から、更にイミド基濃度が低くなる特に(v)Hexahydropyromellitic dianhydride(HPMDA)/MBCHA 系で CBDA/MBCHA 系よりも低い $\epsilon_{ca}=2.5795$ を示した。しかし、これらの系において低熱膨張性は得られなかった。

参考文献

- (1) Hasegawa M *High Perform. Polym.*, **13**, S93-S106 (2001).
- (2) Hasegawa M, Koyanaka M, *High Perform. Polym.*, **15**, 47-64 (2003).
- (3) Oishi Y, and Mori K, *Macromolecules*, **35**, 2277-2281 (2002).
- (4) Oishi Y, Kakimoto Y, and Imai Y, *Macromolecules*, **24**, 3745 (1991).