

ポリビナフチルエーテルを用いた低誘電材料の開発

(東京工業大学院理工) ○土屋康佑・芝崎祐二・上田充

【緒言】次世代 LSI において内部配線の高密度化、高集積化が進むにつれて層間絶縁膜による配線遅延が無視できなくなり、信号伝播速度を向上させるためには、層間絶縁膜としてより誘電率及び誘電損失の低い材料の開発が不可欠である。現在までにフッ素化酸化ケイ素¹、アモルファスフルオロカーボン²、ポーラスシリカ材³など様々な low- κ 材料が開発されており、フッ素化ポリイミドに代表される有機ポリマー材料も絶縁膜材として注目を集めている⁴。"SiLK[®]"として知られ、シクロペンタジエノン及びアセチレンポリマーから得られる架橋ポリ(ナフタレン)誘導体は 1 MHz において 2.65 という低誘電性を示し、有機絶縁膜材料として有望な材料である⁵。

誘電率は分子分極と分子密度が大きく関係していることが知られており、これらの値が低いほど低誘電性を持つ材料となり得ると考えられる。我々はポリ(2,6-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレン)(PDHN) が $\epsilon = 2.59$ (屈折率換算) と低い誘電率を示すことを見出している (Chart 1)⁶。これは互いに隣り合うナフタレン環の二面角が非常に大きく、嵩高い主鎖骨格となっており、低密度化されているためだと考えられる。この知見を基に、酸化カップリング重合により簡便に主鎖に嵩高いビナフチル骨格を導入したポリビナフチルエーテル(PBNE)の合成を行った。得られた PBNE は、1 MHz において非常に低い誘電率を示した^{7,8}。本研究では、さらなる低誘電率化を目指してポリビナフチレンエーテルをマトリックスとして用いたポーラスフィルムの作成を行った。

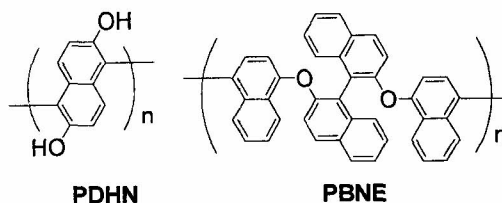


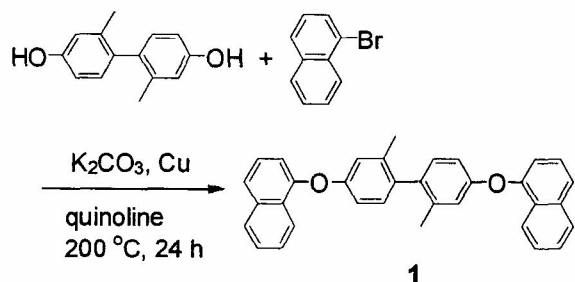
Chart 1. Structure of PDHN and PBNE

【実験】4,4'-ビス(1-ナフチルオキシ)-2,2'-ジメチルビフェニル(1)の合成 トルエン：30 ml の中へ 4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルビフェニル：5.00 g (10.7 mmol) を加えた溶液中に炭酸カリウム：2.96 g (21.4 mmol) を加えて、dean-stark 装置を用いて水を除去しながら 150℃ で加熱しカリウム塩を生成した。2 時間後トルエンを除去し、室温まで放冷した後、銅粉末：0.0340 g (0.535 mmol)、キノリン：0.0150 ml (0.535 mmol) および 1-プロモナフタレン：3.30 ml (23.5 mmol) を加えて 200 °C で窒素雰囲気下 24 時間攪拌した。反応終了後、塩化メチレンで抽出を行い、1N の塩酸および 3 % の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、カラムクロマトグラフィー (トルエン：ヘキサン=1：2) で不純物を除いた後減圧乾燥を行い、収量 4.60 g (62 %) で黄色固体を得た。

ポリ(ビスナフチルオキシビストリフルオロメチルビフェニル)(2)の合成 三方コックを取り付けたナスフラスコに 1：4.60 g (9.90 mmol) およびニトロベンゼン：25 ml を加え溶解させた。窒素置換を行った後、2.5 当量の塩化鉄 (III)：4.00 g (25.0 mmol) を加えて室温にて攪拌した。反応終了後、メタノールに再沈殿させて沈殿物をろ別し、メタノールでよく洗浄した後トルエンに溶解させ、不溶部をろ別した後に再沈殿操作を繰り返した。ろ別した後に減圧乾燥を行うことにより白色のポリマーを得た。

【結果と考察】モノマー1の合成 ナフチルエーテルモノマー1 は銅触媒及び炭酸カリウムの存

在下、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルビフェニルと1-ブロモナフタレンから Ullmann 反応により合成した (Scheme 1)。構造確認は IR、 ^1H NMR および ^{13}C NMR により行った。1 のサイクリックボルタメトリーを測定したところ、1.59 V に一電子酸化に由来するピークが観測された (Figure 1)。これはすでに報告している PBNE のモノマーと同程度の酸化電位であることから、1 は塩化鉄(III)により重合可能であることが示唆された。



Scheme 1. monomer synthesis

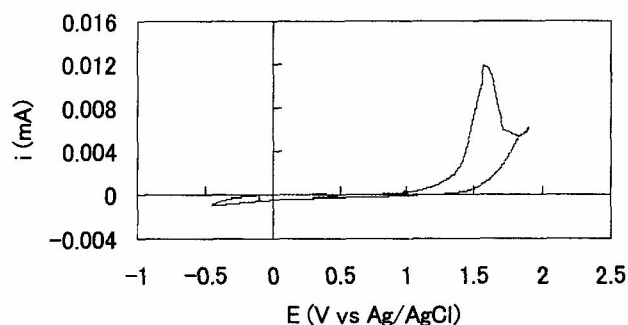
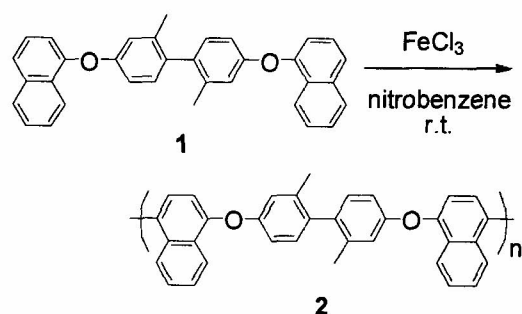


Figure 1. Cyclic voltammogram of 1

モノマー1の酸化カップリング重合 サイクリックボルタメトリーの結果を基に、塩化鉄(III)を酸化剤に用いてニトロベンゼン溶液中で1の酸化カップリング重合を行った (Scheme 2)。酸化剤の量を2.5当量に固定し、反応時間を変えて重合を行った結果を Table 1 に示す。重合時間を2時間としたところ、数平均分子量で28,000程度の白色ポリマーが90%の収率で得られた。しかしながら、重合時間を延ばすと分子量は大きくなるものの、不溶部分が増えることから、重合末期において予期しない位置でのカップリングが生じ架橋反応が進行したと考えられる。



Scheme 2. Synthesis of polymer 2 by oxidative coupling polymerization

Table 1. Oxidative coupling polymerization of 1

Run	Time (h)	Yield (%) ^b	M_n^c	PDI ^c
1	2	90	28000	2.68
2	4	60	43000	4.76
3	5	60	56000	4.20
4	6	60	59000	4.10
5	8	30	81000	3.53

^a polymerization was conducted with 2.5 equiv. of FeCl_3 in 15 wt% nitrobenzene solution at r.t. ^b soluble part. ^c determined by GPC eluted with chloroform

ポリマー2の構造解析 得られたポリマーの構造解析は IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR および $^{13}\text{C}/\text{DEPT}45$ NMR により行った。モノマーの ^1H NMR では、7.63 ppm に現れていた1-オキシナフタレン部位のパラ位の水素に由来するシグナルが、ポリマーの ^1H NMR では完全に消失していることが分かった。また、Figure 2 にモノマー及びポリマーの ^{13}C NMR を示す。モノマーの ^{13}C NMR (Figure 1a) では 123 ppm に現れている1-オキシナフタレン部位のパラ位の炭素(c)に由来するシグナルが、ポリマーの ^{13}C NMR では 134 ppm と大きく低磁場シフトしている (Figure 1b)。また、ポリマーの $^{13}\text{C}/\text{DEPT}45$ NMR ではこのシグナルが消失していることから、この炭素が四級炭素であることが分かった。以上の知見から、カップリング反応は1-オキシナフ

タレン部位のパラ位で選択的に起こり、構造の明確なリアポリマーが得られていることが示唆された。得られたポリマーはトルエン、クロロホルム、シクロヘキサノン等の溶媒に対して高い溶解性を示し、トルエン溶液からキャストすることにより透明な自己支持性のあるフィルムが作成可能であった。

得られたポリマー**2**の熱分析はTGA及びDMAにより行った。TGA曲線から5%重量減少温度は494°Cに観測され、**2**が高い耐熱性を示すことが分かった (Figure 3)。一方、DMAにより貯蔵弾性率 (E') 及び損失弾性率 (E'') を測定した結果を Figure 4 に示す。損失弾性率のピークから**2**のガラス転移温度 (T_g) は250°C付近であることが分かった。

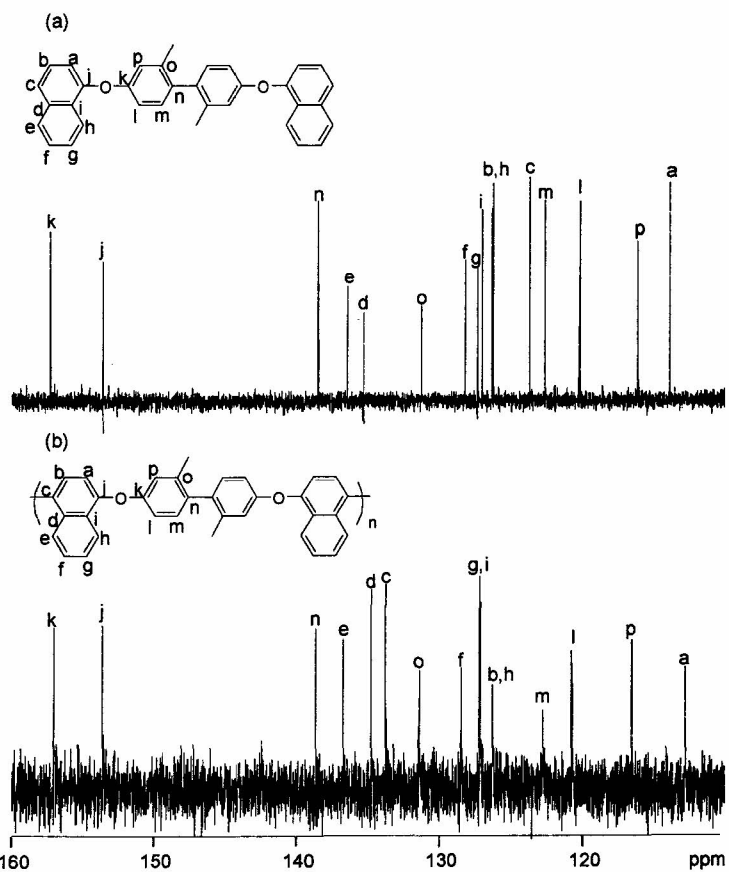


Figure 2. ^{13}C NMR spectra of (a) monomer 1 and (b) polymer 2.

次に、**2**に対して空孔剤として20 wt%の低分子量体を含むフィルムを作成し、熱処理により低分子量体を分解させてポーラスフィルムの作成を行った。まず、**2**の T_g 以下で分解する低分子量の種々のポリマーを選択し、スピンキャスト法による製膜を行い、得られたフィルムの均一性を調べた結果を Table 2 に示した。ポリプロピレンオキサイド (PPO) 等のポリマーでは、フィルムが白濁し数 μm の相分離をしていたのに対し、ポリスチレン (PSt) やポリ(α -メチルスチレン) (P α MS) ではポリマーフィルム中に均一に低分子量体が分散され、透明なフィルムが得られた。そこで、空孔剤としてより低温で分解するP α MSを選択し、これを20 wt%含んだ**2**のポリマーフィルムを200°Cで8時間加熱処理を行い、ポーラスフィルムを作成した。Table 3 に**2**及び得

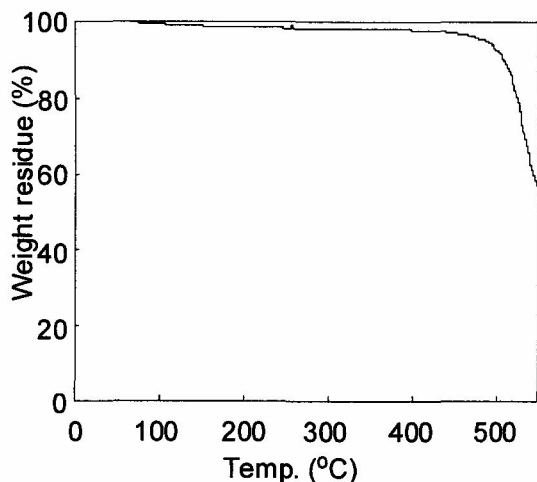


Figure 3. TG curve of polymer 2

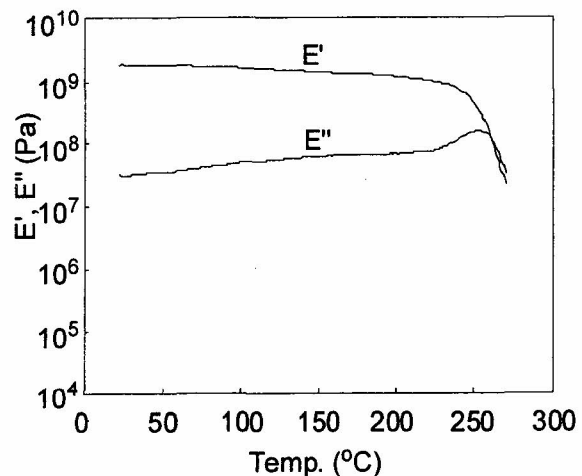


Figure 4. DMA profile of polymer 2

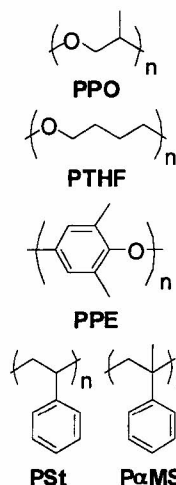
られたポーラスフィルムの屈折率測定をした結果を示す。2 の平均屈折率 (n_{AV}) から算出した 1 MHz に相当する誘電率 (ϵ) の値は 2.71 だったのに対し、ポーラスフィルムの ϵ の値は 2.65 と低い値を示した。また、ポーラスフィルムの断面の SEM 像からは、数百 nm の空孔が観測され、空孔剤の分解による空孔が形成されていることを確認した。

【結論】 塩化鉄(III)を酸化剤として用いた 1 の酸化カップリング重合により、新規ポリ (ビナフチルエーテル) 2 を合成した。

2 の構造解析を行った結果、選択的に 4,4'-カップリングが進行していることが分かった。2 は高い耐熱性と優れたフィルム特性を示し、PaMS を空孔剤に用いたポーラスフィルムの作成を行った結果、数百 nm の空孔が形成していることを確認した。今後条件の最適化を行い、更なる低誘電率化が望まれる。

Table 2. porous film preparation

Porogen	MW (PDI)	Film property
PPO	425	turbid
PTHF	1800 (1.6)	brittle, turbid
PPE	1000 (1.7)	brittle, turbid
PSt	1060 (1.13)	partially turbid
PSt	400 (1.15)	clear
PaMS	520 (1.10)	clear



^a Film was spin-cast from anisole solution with porogen (20 wt%) at 1000 rpm for 30 sec.

Table 3. refractive indices and dielectric constant

Polymer	d (μm) ^a	n_{TE} ^b	n_{TM} ^c	n_{AV} ^d	ϵ_{op} ^e
2	3.2	1.65	1.64	1.65	2.71
porous film ^f	3.4	1.63	1.63	1.63	2.65

^a Film thickness. ^b The in-plane refractive index. ^c The out-of-plane refractive index. ^d Average refractive index; $n_{AV} = (2n_{TE} + n_{TM})/3$. ^e Optically estimated dielectric constant; $\epsilon = n_{AV}^2$. ^f PaMS was used as porogen, annealed at 200 °C for 8 h.

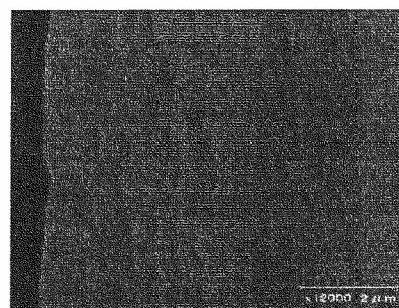


Figure 5. SEM image of cross-section of the porous film

【文献】

- 1) Sullivan, J. P., Denison, D. R., Barbour, J. C., Newcomer, P. P., Apblett, C. A., Seager, C. H., and Baca, A. G., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1997**, 443, 149.
- 2) Endo, K., *MRS Bulletin* **1997**, 22, 55.
- 3) Ting, C. H. and Seidel, T. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 381, 1.
- 4) (a) Maier, G., *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 3. (b) Liaw, D.-J., Tseng, W.-T., *Macromol. Symp.* **2003**, 351. (c) Goto, K., Akiie, T., Inoue, Y., Matsubara, M., *Macromol. Symp.* **2003**, 321.
- 5) (a) Shah, H. V., Brittain, S. T., Huang, Q., Hwu, S. J., Whitesides, G. M., Smith, Jr. D. W., *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2623. (b) Martin, S. J., Godschalx, J. P., Mills, M. E., Shaffer II, E. O., Townsend, P. H., *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1769.
- 6) Sasada, Y., Shibasaki, Y., Suzuki, M., and Ueda, M., *Polymer*, **2003**, 44, 355.
- 7) Tsuchiya, K.; Ishii, H.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M., *Macromolecules*, **2004**, 37, 4794.
- 8) Tsuchiya, K.; Shibasaki, Y.; Aoyagi, M.; Ueda, M., *Macromolecules*, **2006**, 39, 3964.