

大場 正幸  
M. Ôba川門前 善洋  
Y. Kawamonzen

ポリイミドは、耐熱性、機械的特性、電気絶縁性、耐薬品性などに優れる有機材料であり、エレクトロニクス分野ではLSIおよびマルチチップモジュール(MCM)の層間絶縁膜、薄膜磁気ヘッドの絶縁膜、半導体素子や太陽電池などの保護膜、液晶を配向させる機能を活用した液晶配向膜、ジャンクションコート膜などに広く用いられている。

特に、コンピュータや通信機器などの情報機器は、高速化、高周波数化、および小型化の要求が高まっており、層間絶縁膜として使用されるポリイミドの低誘電率化が求められている。こうした要求にこたえるためポリマーの分子骨格にフッ素原子をもつ基を導入し、かつポリマーがベンゼン核の1, 3の位置での結合により鎖状化してポリマーの自由体積を大きくした新たなポリイミドを開発した。このポリイミドは、従来より誘電率が低く、耐熱性にも優れているため広い応用が期待できる。

Wholly aromatic polyimides have attracted widespread interest in the electronics industry owing to their excellent properties, such as high heat resistance, thermal stability, and high mechanical strength. This has led to important applications such as interlevel dielectric insulators, buffer coating films, and alignment films for liquid crystal displays.

We have developed new polyimides which have very low dielectric constants and are thermally stable, to meet the recent need for high-speed, high-frequency devices and compact applications in the fields of computers and communications systems. These polymers possess fluoro groups in the molecular skeleton and a large free volume based on a meta-chain structure.

## 1 まえがき

ナイロン、ポリアセタール、ポリカーボネートの三大エンプラ(エンジニアリングプラスチック)世代に続く全芳香族ポリマーは、耐熱性ポリマーの合成研究から始まった。1960年代は、米ソ両国の冷戦構造を象徴するミサイル、宇宙開発競争にしのぎを削っていた時代であり、その技術開発のなかから縮合型耐熱性ポリマーであるポリイミドの代名詞カプトンフィルムが誕生した。現在、このフィルムは各種電子機器の回路基板に用いられている。ポリイミドは、有機材料の中でもっとも純度が高く、耐熱性はもとより機械的特性、電気特性にも優れ、信頼性の高いポリマーであるところから、エレクトロニクス分野では回路基板のほか、ジャンクションコート膜、LSIおよび実装基板の層間絶縁膜、素子保護膜などの薄膜に用いられるようになってきた。また、ポリイミドは液晶配向膜として注目され、液晶表示装置(LCD)に不可欠なコア材料となっている。さらに、ポリイミドのすぐれた性質を利用しやすくするため感光性ポリイミドが開発され、ポリイミドはしだいに高性能追求から高機能化を指向するようにな

ってきた。

今後、ますますニーズが高まるコンピュータや通信機器の高速化に要求される配線遅延時間の低減化に課せられた電気絶縁材料の低誘電率化は、ポリイミドの高機能化に対応したものである。従来のポリイミドは、ポリマーの中では誘電率が3.3~3.5と比較的低い値をもっている。しかし、信号の高速処理化のためには、より低い誘電率が求められている。

このほど、ポリマーの分子骨格にフッ素(F)原子をもつ基を導入し、かつポリマーがベンゼン核の1, 3の結合位置で鎖状化することにより高耐熱性・低誘電率ポリイミドの合成に成功したので紹介する。

## 2 分子設計

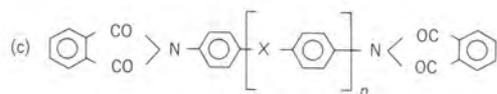
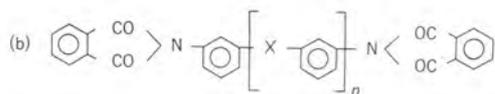
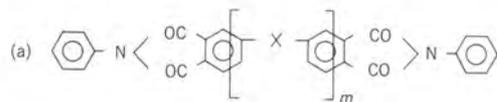
誘電体の誘電率は、よく知られたClausius-Mossotti式から式(1)が導かれている。

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{P}{V} \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon$  は誘電率、 $P$  はモル分極 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )、 $V$  は自由体積 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) を表す。式(1)を変形することにより式(2)が得られ、誘電率  $\epsilon$  を低くするためには  $P/V$  を小さくする、すなわちモル分極  $P$  を小さくするか自由体積  $V$  を大きくする必要がある。

$$\epsilon = \frac{1+2(P/V)}{1-(P/V)} \quad (2)$$

まず、モル分極に及ぼす置換基効果を検討するために、図1の(a)~(c)に示したポリイミドのモデル化合物30種類について代表的な半経験的分子軌道計算法(MO法)を用い、分子の最適配座、電子状態、双極子モーメント、分極率などを計算した。その結果、双極子モーメントおよび分極率は、分子の大きさがほぼ同じであれば導入した置換基にほとんど依存しないことがわかった。これは、置換基の導入が分子の電子密度の大きな変化を誘起せず、分子の電子密度で決まるモル分極をドラスチックに変化させることが困難であることを示している。このことから、低誘電率ポリイミドは、モル分極  $P$  を小さくするよりも自由体積  $V$  を大きくすることを中心に分子設計して合成することが有効であると考えられる。



$m: 0, 1$

$n: 0, 1, 2$

X:  $-, -O-, -S-, -SO_2-, -CO-, -CH_2-, -C(CH_3)_2-, -C(CF_3)_2-, -O-Si(CH_3)_2-O-$

図1. 分子軌道計算に用いたビスイミドモデル化合物 ポリイミドの繰返し構造単位を構成するメタおよびパラ結合からなるモデル化合物の分極率を分子軌道法により求める。

Bisimides calculated by MO method

分子の自由体積を大きくするには、①立体障害を利用する方法と、②静電反発作用を利用する方法の二つが考えられる。①は、結合の周りの自由回転や共鳴現象が妨げられる置換基や分子を湾曲させる連結基 ( $-O-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$

など)を導入することにより分子間の接近を阻害して自由体積を増大させる方法である。図2にジアミノ化合物の連結基としてヘキサフロロイソプロピリデン基 ( $-C(CF_3)_2-$ )を導入したモデル化合物のMO法による最適配座の計算結果を示す。結合部位がアミノ基に対してともに3番目の位置である化合物(a)のほうが、アミノ基に対してともに4番目の位置である化合物(b)よりもねじれた分子配座を採りやすく、自由体積がより増大すると考えられる。②は、フッ素原子、フッ素原子含有基あるいはポリシロキサン基などのように大きな電荷をもつ置換基を導入し、その静電反発作用を利用し、分子間引力を低下させて自由体積を大きくする方法である。図3にテトラカルボン酸二無水物およびジアミノ化合物の連結基としてヘキサフロロイソプロピリデン基を導入したモデル化合物のMO法による電荷分布の計算結果を示す。トリフロロメチル基 ( $-CF_3$ ) 上に大きな負電荷が分布していることがわかり、これにより強い静電反発作用が生じて、自由体積がより増大すると考えられる。

これらの結果から、誘電率がより低いポリイミドを合成するためには、出発原料であるジアミノ化合物の連結基がヘキサフロロイソプロピリデン基で図2(a)の結合様式をとり、テトラカルボン酸二無水物の連結基もまたヘキサフロロイソプロピリデン基である化合物を使用すると有効であることが予想される。

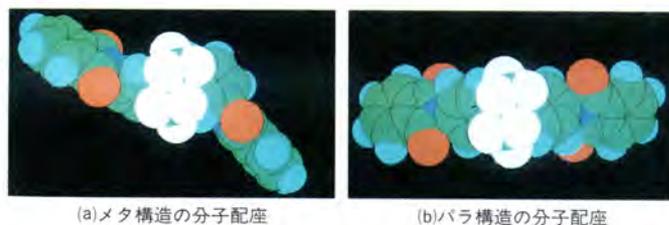


図2. ビスイミドモデル化合物の最適立体配座 ポリイミドの繰返し構造単位を構成するメタおよびパラ結合からなるモデル化合物の最適立体配座を分子軌道法により求める。

Optimum conformations of bisimides



図3. ヘキサフロロイソプロピリデン基をもつビスイミドモデル化合物の電子分布 (a), (b)とも電子吸引性のトリフロロメチル基上の負電荷が非常に大きくなる。

Electron distributions of fluorine-containing bisimides

### 3 低誘電率ポリイミド

#### 3.1 ポリイミドの合成

誘電率の低い高分子には、フッ素樹脂 ( $\epsilon=2.1\sim 2.6$ )、ポリメチルペンテン ( $\epsilon=2.12$ ) などがある<sup>(1)</sup>。しかし、これら高分子はガラス転移温度 ( $T_g$ ) が低く熱安定性に欠ける。400°C以上の高温プロセスを必須(す)とし、蓄熱温度の高い2~5層の配線構造からなるLSIの製造に使用できる層間絶縁膜としての有機材料は、芳香族ポリイミドのほかにはない。芳香族ポリイミドは、 $T_g$ および熱分解温度が高く信頼性のある高分子であるが、その誘電率が3.2~3.4である。

高度情報化システムにおける信号伝達の高速化を達成するには、式(3)に示す伝播(ば)遅延時間と誘電率の関係から、誘電率を小さくすればよいことがわかり、そこに使用されているLSIの構成に不可欠な層間絶縁膜の誘電率は、より低くすることが必須となる。

$$T_d = k\epsilon^{0.5} \quad (3)$$

ここで、 $T_d$ は伝播遅延時間(s)、 $\epsilon$ は誘電率、および $k$ は定数を表す。一般に、芳香族ポリイミドの低誘電率化には、パラ構造からなるポリマーの分子骨格にフッ素原子を導入する方法が採用されてきた<sup>(2)</sup>。しかし、これらポリイミドは、熱分解温度が400°C前後でいくぶん低いという難点があった。すなわち、フッ素含有ポリイミドの低誘電率と高い熱分解温度とは両立できなかった。

そこで、前述した分子設計理論から、耐熱性と低誘電率性を満足させるポリイミドとして、ポリマー鎖がベンゼン核の1, 3の位置で結合し、かつ大きな自由体積をもつように4,4'-ヘキサフロロイソプロピリデンジ無水フタル酸 (6FDA) と3,3'-ヘキサフロロイソプロピリデンジアニリン (6F3DM) とからの合成を試みた。これらの出発原料を用いたポリイミド (FP8710) の合成ルートを図4に示す。合成は有機溶媒の存在下、低温溶液重合法により行った。このポリイミドは、有機溶媒に難溶であるため、その前駆体であるポリアミド酸の形態で使用される。ポリアミド酸溶液を基板に塗布した後、加熱処理 (350~400°C) を施して分子内閉環反応 (硬化反応) によりポリイミドを得る。

#### 3.2 ポリイミドの性能

**3.2.1 誘電率** ポリイミドのフッ素原子含有量がポリマーの誘電率低減に及ぼす効果を確認するため、合成した各種ポリイミドの誘電率を測定した。測定周波数は10 kHzに設定した。図5に示すようにポリイミドの誘電率は、ポリマー中のフッ素原子含有量に比例して低減していく。一方、これらのポリイミドを室温の飽和水蒸気雰囲気下に24時間さらして吸湿させた後の誘電率は、乾燥時に比べ約0.2高くなった。しかし、誘電率の上昇とポリイミドの吸湿率との相関は認められなかった。また、6FDAと1,3-ビス(3-アミノフェノキ

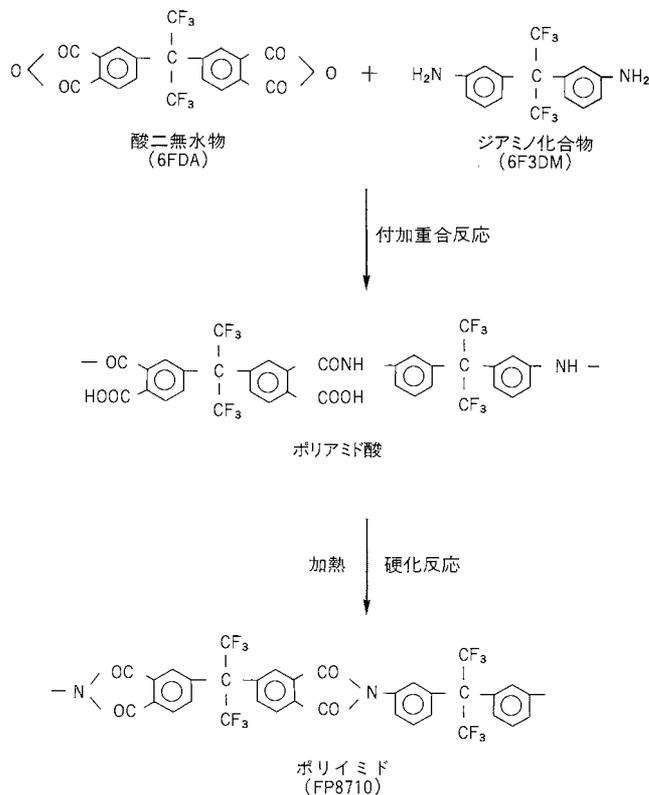


図4. フッ素化ポリイミドの合成ルート 酸二無水物とジアミンからまずポリアミド酸を合成し、次いで加熱処理による硬化反応を行ってポリイミドを得る。

Synthesis of fluorine-containing polyimide

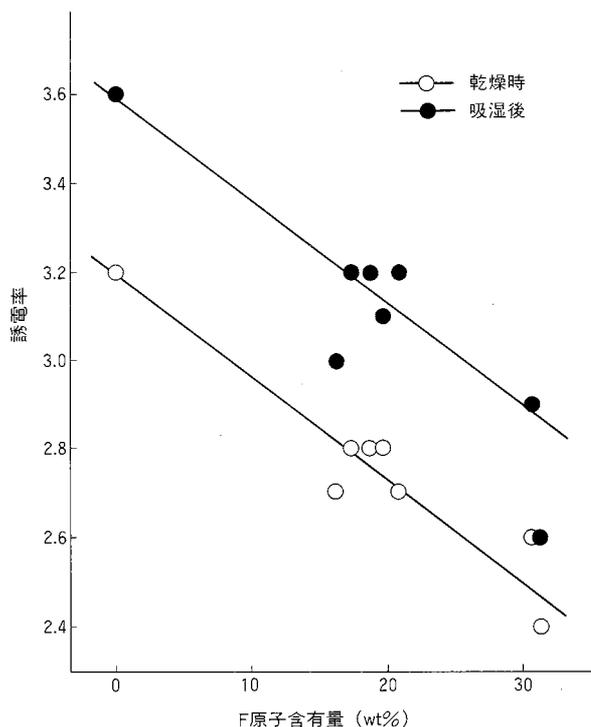


図5. ポリイミドのF原子含有量と誘電率の関係 ポリイミドの誘電率は、ポリマーに含まれるF原子の含有量が増大すれば直線的に減少する傾向にある。

Relationship between dielectric constant and fluorine content in polyimides

シ) ベンゼンから合成したポリイミドは、フッ素原子含有量が16.3%と小さいにもかかわらず誘電率が2.7, 吸湿後のそれは2.8(吸湿率0.34%)と低いものであり、前述の理論解釈に合致したものであった。

**3.2.2 耐熱性** ポリイミドは有機材料であるため層間絶縁膜に用いるとき、その耐熱性特に熱分解ガスの発生が問題となる。このガス発生は、配線の膨れ、はがれ、断線などを引き起こす。

一般に、含フッ素ポリイミドはカプトン型ポリイミド(ピロメリット酸二無水物と4,4'-オキシジアニリンとの縮重体)に比べ熱分解温度が低い。しかし、FP8710は特異的な性質を持ち、含フッ素ポリイミドの中で唯一熱分解温度が450°Cを超える。このようすを図6に示す。これはポリアミド酸をSiウエ

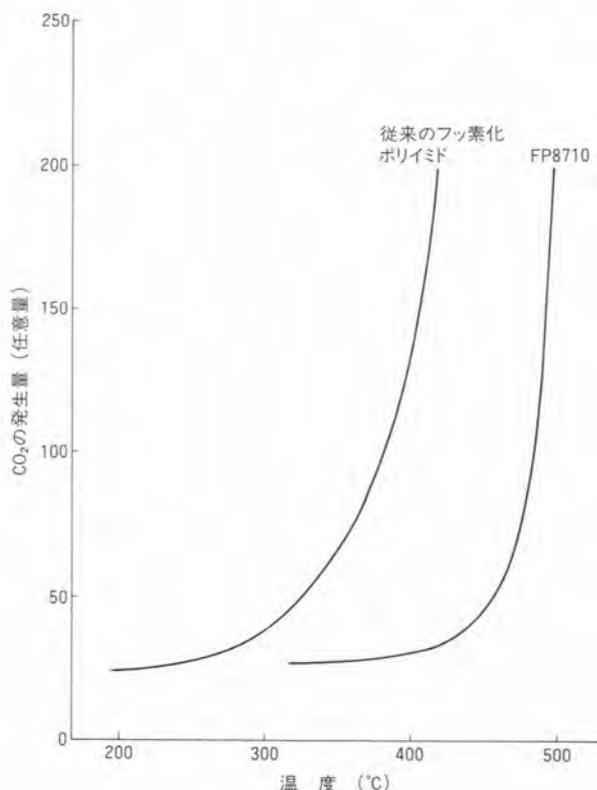


図6. フッ素化ポリイミドの熱分解 6F3DMと無水ピロメリット酸からのポリイミド(FP8700)に比べ、6F3DMと6FDAから合成したポリイミド(FP8710)は高い熱分解温度をもっている。

Thermal decomposition of fluorine-containing polyimides

ーハに塗布後ステップ状で昇温して400°Cで硬化したポリイミドを真空下( $2 \times 10^{-6}$ Torr), 5°C/minの昇温速度で加熱し、分解ガスとしてCO<sub>2</sub>量を質量分析法によりモニタしたものである。

**3.2.3 低誘電率** 今回開発したポリイミド(FP8710)は、誘電率が2.6, 吸湿後で2.9(吸湿率0.70%)であり、耐熱性ととも目標性能を十分に満足させている。

## 4 あとがき

エレクトロニクス部品の高速、高密度化に伴い、基本有機材料であるポリイミドの高機能化が求められている。この研究は、電子機器の高速化に対応し、回路基板などの電気絶縁材料として使用されるポリイミドの低誘電率化を目的として行った。一般に、LSIや実装基板に用いられるポリイミドの低誘電率化は、ポリマーの分子骨格にフッ素原子を導入する方法が採用されてきたが、同時にガラス転移温度および耐熱性の低下をもたらすものであった。今回、分子軌道理論を駆使して低誘電率と高耐熱性を併せもつ含フッ素ポリイミドの合成に成功した。

今後、この含フッ素ポリイミドを基本として、層間絶縁膜に求められる低熱膨張性、電子分極の低減化などの問題を解決し、さらなる高機能化を図る。

## 文献

- (1) 高分子学会編：高分子データ・ハンドブック“応用編”，培風館(1986)
- (2) M. Haider, et al: in Materials Science of High Temperature Polymers for Microelectronics, MRS Pittsburgh, Pennsylvania, p.35 (1991)
- (3) S. Nara, et al: Polymers for Microelectronics Proc. p.274 (1993)



大場 正幸 Masayuki Ōba

1982年入社。ポリイミドの研究に従事。現在、研究開発センター 材料・デバイス研究所主任研究員。  
Materials & Devices Research Labs.



川門前 善洋 Yoshiaki Kawamonzen

1988年入社。非線形光学材料、ポリイミドの研究に従事。現在、研究開発センター 材料・デバイス研究所。  
Materials & Devices Research Labs.