

バイオベースポリイミドへの低分子量 PEG 添加による光学・誘電特性の改善効果

東工大物質理工 ○津留崎 義元・澤田 梨々花・劉 浩男・安藤 慎治

【諸 言】ポリイミド (PI) は、優れた耐熱性や機械特性、化学的安定性を有するスーパーエンブレの一種であり、電子・通信デバイスの層間絶縁膜や保護膜 (バッファコート膜) などに用いられる。一方、強い分子間相互作用に起因して黄～褐色の着色および比較的高い屈折率 (n)・誘電率 (D_k) を示すことから、光学・誘電特性には課題を有する [1]。特に次世代 (5G, 6G) 移動通信技術における伝送損失抑制のため、3.6 GHz 以上の高周波数帯における D_k および誘電正接 (D_f) のさらなる低減が望まれている。また近年、カーボンニュートラルの観点から、植物由来原料を用いた PI 材料の開発が注目されている。そこで我々は、セルロース誘導体であり、剛直かつ V 字型に屈曲した脂環構造を有するイソソルビド (ISS, Fig. 1) に着目した [2]。これまで、酸二無水物部およびジアミン部に ISS 骨格を導入した新規の半脂環式 PI 群を合成し、かさ高い主鎖骨格による自由体積の増大と分子鎖間凝集の抑制により、汎用 PI と比較して光学・誘電物性が向上することを報告している [3,4]。さらに我々は、低分子量ポリエチレングリコール (PEG) の添加により、全芳香族 PI の分子鎖の凝集が促進され、平均屈折率 (n_{av}) の特異的な上昇を報告している [5]。しかし、半脂環式 PI の光学・誘電特性に対する PEG の添加効果の包括的な検討はまだなされていないことから、本研究では、ISS 含有ジアミン (ISSD) と芳香族酸二無水物から合成される 4 種の PI (ISSD-PIs, Fig. 2) の熱・光学・誘電特性における PEG の添加効果を検証した。また、それらの諸物性と PI の一次構造の剛直性や電子状態、および凝集状態との相関を考察した。ここで、2つの ISS を繰り返し単位に含む ISS-ISSD のバイオベース度は 35 wt% に達する。

【実 験】PI の合成経路を Scheme 1 に示す。窒素雰囲気下にて、ISSD を NMP に溶解した後、酸二無水物を加えて攪拌することで PI の前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。PEG ($M_n = 600$) を添加した PI (PEG-PI) は PAA 溶液調製後に PEG を PAA に対して 10 wt% の割合で添加した。これらの溶液を石英または Si 基板上に展開し、70 °C で 50 min 乾燥後、320 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い、PI 薄膜 (ISSD-PI および PEG-PI) を得た。PI 薄膜のイミド化率測定には、日本分光製 FT/IR-4200 型フーリエ変換赤外分光光度計に温度可変ステージ (Linkam, 19333) を組み込むことで測定した。このとき、ステージを光路に対して 40° に傾けて設置し、試料の手前 (光路上流) に偏光子 (PL-82) を配置することで薄膜の干渉を抑制した。イミド C-N 伸縮振動に帰属される 1370 cm^{-1} の信号を用いて各温度におけるイミド化率を算出した。PI 薄膜のガラス転移温度 (T_g) は、熱機械分析装置 (島津製作所, TMA-60) により測定した。面内/面外の屈折率 (n_{TE}, n_{TM}) は、プリズムカプラ (メトリコン社, PC-2010) を用いて測定した。光源には、波長 636, 845, 1310, 1558 nm の半導体レーザーを使用し、各波長の n_{TE}, n_{TM} の値から、 n_{av} および複屈折 (Δn) を算出した。PI 薄膜の D_k , D_f は、ベクトルネットワークアナライザ (アンリツ製, MS46122B) に AET 製空洞共振器 (TE₀₁₁ モード) を接続し、周波数 20 GHz にて測定した。なお、空洞共振器と試料の自動挿入/取り出し装置を調湿チャンバー内に設置し、測定環境を 23 °C, 30 %RH とした。

【結果と考察】*In situ* 温度可変 FT-IR 測定より、PAA 薄膜におけるイミド化率の温度変化を測定した (Fig. 3)。図中にイミド化率が 100 % に達した温度 (イミド化完了温度 T_{final}) および T_g を示す。PEG 未添加の PI の T_g を比較すると、剛直または回転障壁の高い酸二無水物を用いた PI (sBPDA-ISSD, 6FDA-ISSD) は、分子鎖の剛直性のため高い T_g (≈ 290 °C) と T_{final} (≈ 274 °C) を示した。一方、柔軟なエーテル・エステル結合を有する酸二無水物を用いた PI (ODPA-ISSD, ISS-ISSD) は、比較的低い T_g (≈ 240 °C)



Fig. 1 Chemical structures of cellulose and isosorbide (ISS).

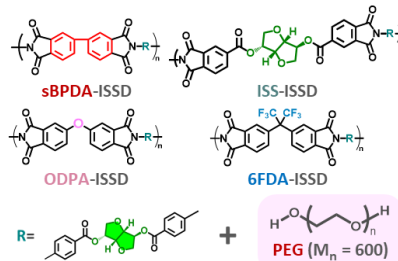
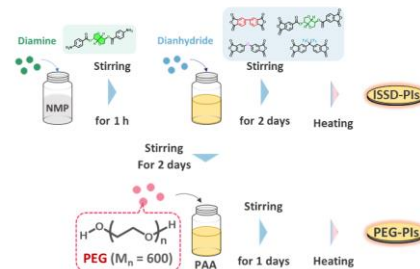


Fig. 2 Chemical structures of isosorbide diamine (ISSD)-containing PIs (ISSD-PIs) and PEG.



Scheme 1 Synthesis scheme of PEG-PIs.

Improvement of Optical and Dielectric Properties of Bio-based Polyimides by addition of Low-Mw PEG.

Yoshiyuki TSURUSAKI, Ririka SAWADA, Haonan LIU, and Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.)
Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: tsurusaki.y.ab@m.titech.ac.jp

および T_{final} ($\approx 252^\circ\text{C}$) を示したことから、分子運動性との相関が示唆される。次に、PEG の添加の有無で比較すると、いずれの ISSD-PI においても PEG を添加すると T_{final} が 20°C 以上低下した。ここで、 $M_n = 600$ の PEG の 5% 重量減少温度は 207°C であり、 300°C 以上でも約 7.4% の残渣が生じることから、PEG-PI では分解前後の PEG が可塑剤として機能し、イミド化進行過程において主鎖の分子運動を促進することで T_{final} が顕著に低下するとともに、イミド化完了後もその残渣がわずかに残存すると考えられる。

sBPDA-ISSD, ISS-ISSD, ODPA-ISSD では、PEG 添加により 1310 nm での n_{av} が低下した ($1.586 \sim 1.639 \rightarrow 1.584 \sim 1.633$) (Fig. 4)。これは、イミド化過程で PEG が高温域まで残存し、PEG が PI 薄膜から脱離する際に分子レベルの空隙が生じるため、単位体積当たりの分極率が低減したことに起因する[3]と考えられる。さらに、屈曲した ISS 骨格により主鎖の分子間相互作用が低減し、分子鎖間の緻密な凝集が阻害されるため、PEG の脱離に伴って生成された空隙を PI 分子鎖が埋めることが出来ず、残存した微細な空隙が屈折率の低減に寄与したと考えられる。一方、6FDA-ISSD は $-\text{CF}_3$ 基の存在により固有の n_{av} が低いため、PEG 添加による顕著な屈折率低下は確認されなかった。加えて、PEG-PI の Δn ($=0.00528 \sim 0.0125$) はいずれも PEG 添加により減少 ($\Delta n = 0.00539 \sim 0.0144$) したが、これは分子運動が活発化したことで、分子鎖の秩序化と面内配向が抑制され、巨視的な分極率の異方性が低減したためと考えられる。

ISSD-PI および PEG-PI の 20 GHz における D_k , D_f を Fig. 5 に示す。すべての PI において、PEG の添加により 20 GHz における PI の D_k は低下した。ここで、PI の高周波数帯における D_k には電子分極と双極子分極が寄与するが、前者のみを考慮する場合、Maxwell の式により $D_k = n_{\text{av}}^2$ が成立する。このため、分子間の空隙の増加に伴い屈折率が低減したと関連して、 D_k も低減したと考えられる。一方、 D_f は双極子分極における配向緩和運動によるエネルギー損失を反映する。PEG-PI では、PEG の脱離に伴う微細な自由体積の生成により、分子鎖の凝集が阻害されるため、高極性の構造 (イミド基・エステル基) を含む主鎖の局所運動が活発化し、 D_f が増大する傾向が観測された。但し、sBPDA-ISSD に PEG を添加した系においては、 D_k , D_f の双方が低減する特異的な現象が確認された。全芳香族 PI への PEG 添加[5]において n_{av} の上昇が観測されたのも sBPDA-PI であったことから、sBPDA 特有の平面的で凝集・秩序化しやすい構造が D_f の特異的な低下に寄与したと考えられる。

【謝辞】ISSD をご提供いただいたセイカ(株)、ISSDA をご提供いただいた本州化学工業(株)のみなさまに感謝いたします。

【参考文献】

- [1] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Polym. J.* **29** (1997) 69–76.
- [2] D. J. Saxon, A. M. Luke, H. Sajjad, W. B. Tolman, T. M. Reineke, *Prog. Polym. Sci.*, **101** (2020) 101196.
- [3] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules*. **55** (2022) 6787–6800.
- [4] Y. Tsurusaki, R. Sawada, S. Ando, *Polymer Preprints*, **72**(2) (2023) 3U10.
- [5] S. Uchida, R. Ishige, T. Takeichi, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **30** (2017) 139–146.

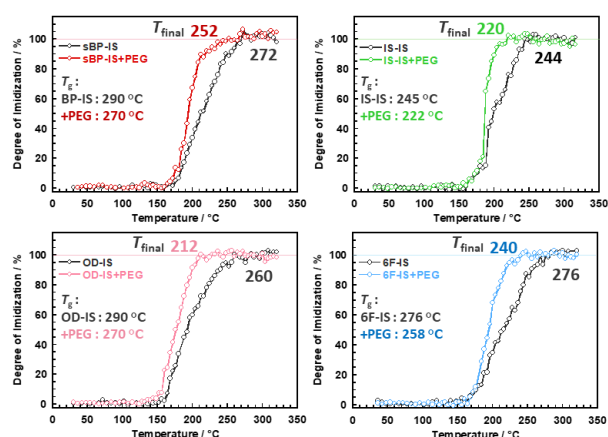


Fig. 3 Temperature dependence of the degree of imidization for ISSD-PIs and PEG-PIs.

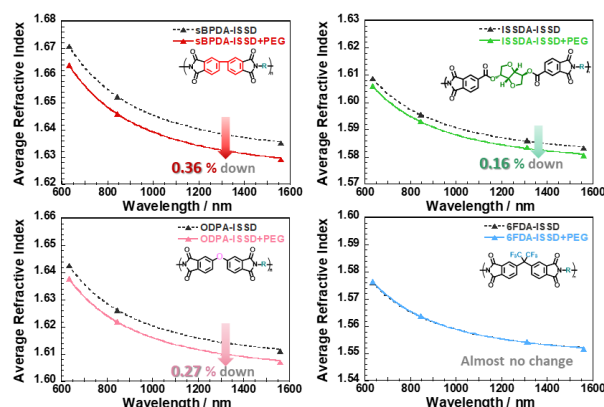


Fig. 4 Wavelength dispersions of average refractive indices (n_{av}) for ISSD-PIs and PEG-PIs.

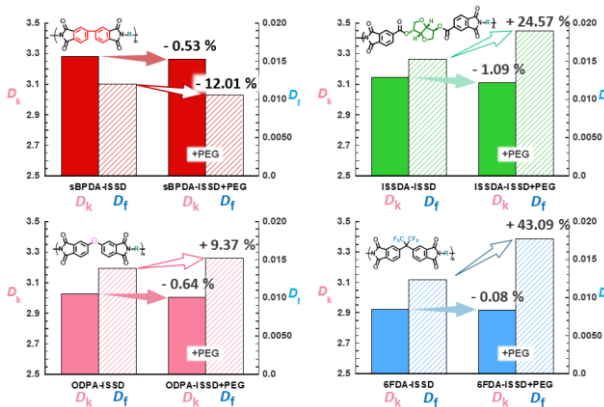


Fig. 5 Dielectric constants (D_k) and dissipation factors (D_f) of ISSD-PIs and PEG-PIs measured at 20 GHz .