

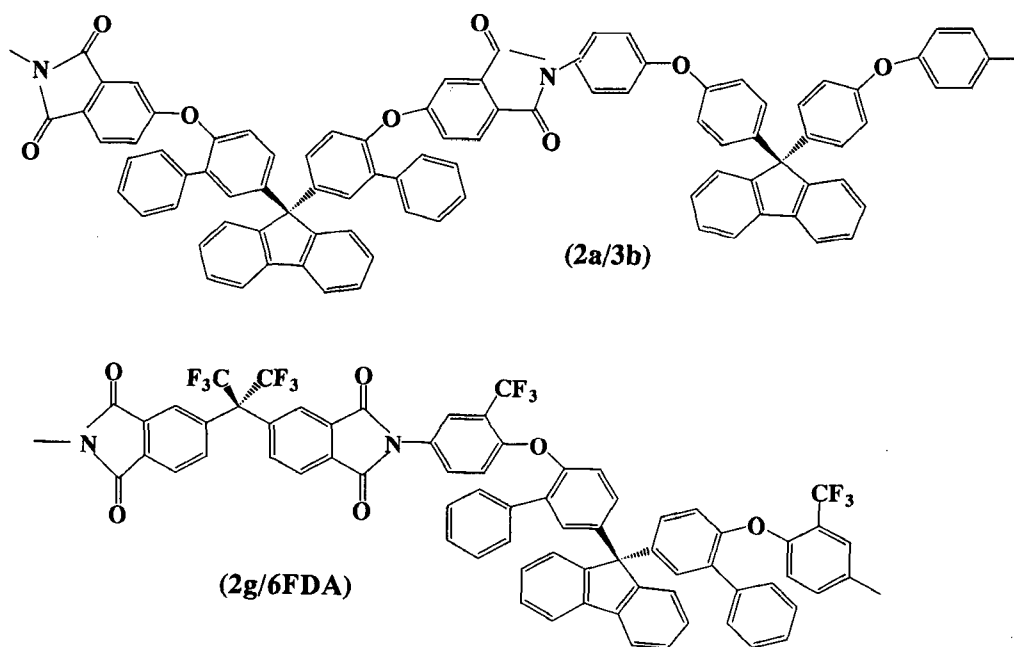
フルオレン骨格を導入した耐熱・低誘電機能ポリイミドの設計

J S R(株) 筑波研究所 後藤幸平*・井上靖健・松原稔

*Tel: 0298-56-2878, Fax: 0298-56-1477, E-mail: kouhei_gotou@jsr.co.jp

要旨

立体的に嵩高い芳香族カルド構造のフルオレン骨格をモノマーの主鎖に導入し、極性基のイミド基濃度を低減する考え方によって、耐熱・低誘電発現に適したポリイミド (PI) の高分子設計について検討した。イミド基濃度を 11.1wt% に低減した PI (2a/3b) が、耐熱性を維持しつつ ($T_g=266^\circ\text{C}$, $T_d(\text{N}_2/5\%)=525^\circ\text{C}$)、低誘電率 ($k=2.77$) を示した。さらに F 原子の導入 (F 含量 18.5wt%) でイミド基濃度を低減した 11.4wt% の PI (2g/6FDA) が、耐熱性 ($T_g=269^\circ\text{C}$, $T_d(\text{N}_2/5\%)=538^\circ\text{C}$) を損なわず、 $k < 2.5$ の低誘電率 ($k=2.46$) を発現した。



1. 緒言

電子材料の分野では耐熱性を損なわない低誘電率の機能が要求されている。耐熱性のポリイミド (PI) は極性の高いイミド基構造の寄与のため、多くの PI の誘電率 (k) は 3.0 を越えるのが通常であるが、モノマー設計の多様性と電子材料用途に適したクリーンな製造法は低誘電率化の分子設計には魅力的な因子である。

PI の低誘電率化の基本的な考えは、高誘電率に寄与するイミド基濃度を耐熱性を損なわない極性の低い構造でどのように希釈 (低減) していくかにある。耐熱性の芳香族ポリイミド構造で k を低減するためには、芳香族ユニットを 1) 嵩高い構造、2) 空隙の大きい構造、3) 短い π 共役系などの構造化が挙げられる。これらの要件を満たす構造として芳香族カルド構造のフルオレン骨格に注目し、ジアミン、テトラカルボン

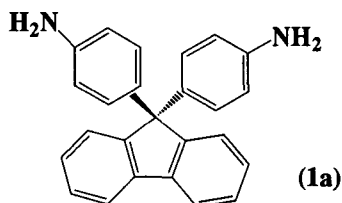
酸 2 無水物に導入したモノマーからの耐熱・低誘電 PI の高分子設計を検討した。

2. 実験

1)モノマー合成

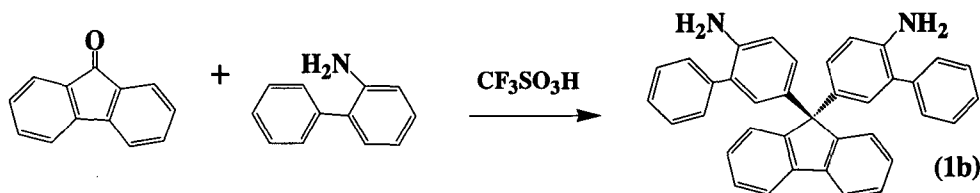
①ジアミン合成

9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene (**1a**) は市販品 (和歌山精化(株)製)を使用した。他のジアミンモノマーは合成して用いた。



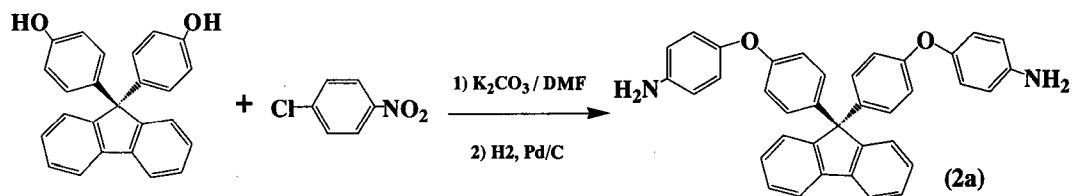
9,9-bis(3-phenyl-4-aminophenyl)fluorene (**1b**) は 9-fluorenone と o-phenylaniline をトリフルオロメタンスルホン酸を縮合剤に用い合成した (反応スキーム I)。

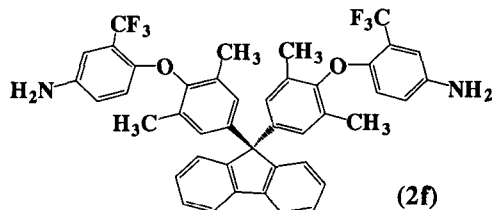
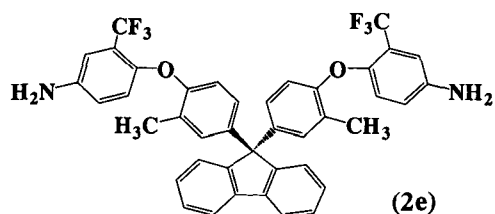
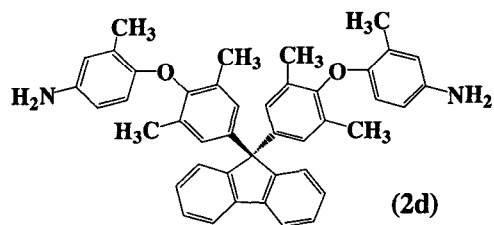
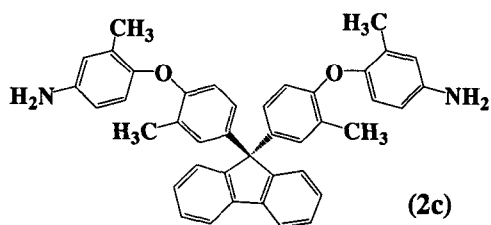
[反応スキーム I]



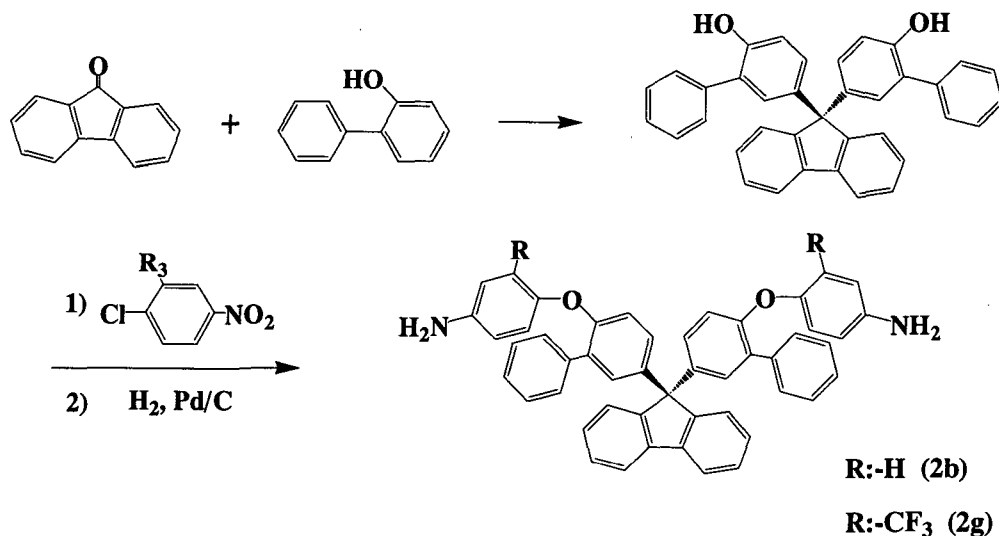
9,9-bis(4-aminophenoxy)fluorene (**2a**)および核置換体 (**2b~2g**) は 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, 9,9-bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)fluorene, 9,9-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)fluorene, 9,9-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)fluorene と 1-chloro-4-nitrobenzene, 2-chloro-5-nitrotoluene, 2-chloro-5-nitrobenzotrifluoride との置換反応によるエーテル化で対応するジニトロ体にし、さらに Pd/C 触媒を用い、水素還元によって、目的のジアミンを合成した (反応スキーム II、III)。ジアミンの構造の帰属は IR、NMR から行った。

[反応スキーム II]





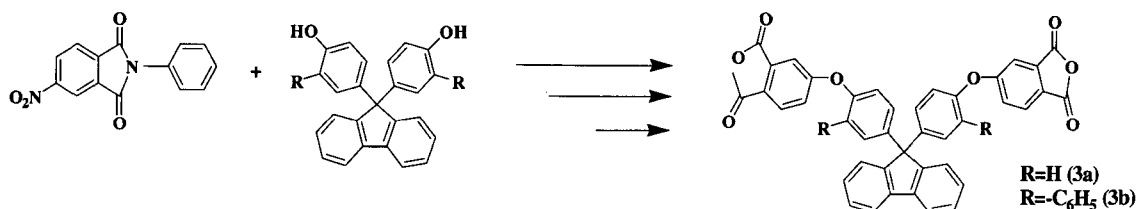
[反応スキームⅢ]



②テトラカルボン酸 2 無水物合成

Phenyl-4-nitrophthalimide と 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, または 9,9-bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)fluorene との置換反応によるエーテル化、イミド基の加水分解によるテトラカルボン酸、脱水による無水化で対応するテトラカルボン酸 2 無水物 9,9-bis[4-(3,4-carboxyphenoxy)phenyl]fluorene dianhydride (3a), 9,9-bis[4-(3,4-carboxyphenoxy)phenyl]-3-phenyl]fluorene dianhydride (3b) を合成した (反応スキームⅣ)。合成したテトラカルボン酸 2 無水物の構造の帰属は IR、NMR から行った。

[反応スキームⅣ]



2)ポリイミド合成

PI の前駆体のポリアミック酸 (PAA) は対応するジアミンを N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、テトラカルボン酸 2 無水物の粉末を加える従来の重付加反応で合成した。PI フィルムは PAA 溶液から、80℃-20 分、140℃-20 分、200℃-20 分、250℃-20 分、300℃-20 分、段階的に昇温し、熱イミド化して調製した。熱イミド化フィルム of イミド化率は IR スペクトルから少なくとも 95%以上進行していることを確認した。

3)物性・評価

①分子量

Ubelode 粘度計を用い、得られた PAA の対数溶液粘度指数 (η_{inh}) をポリマー濃度 0.5g/dL, 溶媒 DMF, 測定温度 30℃の条件で測定し、相対分子量を求めた。

②熱的性質

熱イミド化で得られた PI フィルムの TGA (TGA320 (セイコー電子、窒素下、昇温 10℃/分) による 5 重量%の分解温度 (Td5%) を熱分解温度の指標とした。ガラス転移温度 (Tg) は DSC (DSC910 (Du Pont)、窒素下、昇温 20℃/分) により測定した。

③誘電率

SUS 基板に PAA 溶液をスピコーティングで塗布し、所定の条件で熱イミド化させた。さらに金蒸着で電極を形成し、23℃、55%RH で 1 日放置後、1MHz の周波数の条件で Yokokawa LCR meter (横河 HP) で静電容量を測定した。なお、膜厚は表面形状測定装置 DEKTAK3030 (日本真空技術) で求め、誘電率 (k) を算出した。

3. 結果と考察

1)フルオレン系ジアミン

① 9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene 系

9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene (1a), 9,9-bis(3-phenyl-4-aminophenyl)fluorene (1b)を用い、工業的に入手可能なテトラカルボン酸 2 無水物のピロメリット酸 2 無水物 (PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物 (s-BPDA)、4,4'-オキシフタル酸 2 無水物 (ODPA)、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸 2 無水物 (6FDA)から、対応するポリイミドを調製した。その特性を Table 1 に示す。

(Table 1) 9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene 系 PI の特性

Diamine	Dianhydride	Imide (wt%)*1)	F(calcd) (wt%)	Polyimide			
				PAA η_{inh} (dL/g)	Td5%(°C)	Tg(°C)	k
1a	PMDA	26.4	0	0.95	548	>450	—*2)
	s-BPDA	23.1	0	0.58	575	420	3.27
	ODPA	22.5	0	0.57	553	345	3.03
	6FDA	18.5	15.1	0.72	533	366	2.81
1b	PMDA	20.5	0	0.60	529	366	—*2)
	ODPA	18.1	0	0.66	543	315	3.00
	6FDA	15.4	12.5	0.41	536	297	2.63

*1) imide (wt%) = (PI 繰り返し単位中に含まれるイミド基の化学式量 / (PI 繰り返し単位の分子量))

*2) 得られる PI 膜が脆性的で測定不可

いずれの系も製膜に十分な高分子量体を得られ、ジアミンモノマー**1a**, **1b**の重合反応性は問題なかった。ただ、PMDA系PIでは分子中に屈曲基がないため、高分子量であるにもかかわらず、脆性材料となり、 k の測定に耐える膜は得られなかった。熱分解温度をみると市販ポリイミドのKapton®のTd5%=543℃と同等のTd5%を示していること、s-BPDAを用いた場合の特異な耐熱分解性とPIのテトラカルボン酸2無水物の耐熱分解性序列とも対応しており、フルオレン骨格の高い耐熱分解性が裏付けされた。**1a**系から**1b**系に変えた場合、フェニル置換基のない**1a**系が熱分解耐性が高い傾向を示し、フェニル基の置換基は意外にも熱分解温度を低下させた。置換基としてのフェニル基は主鎖に直結する化学結合数の観点からも耐熱分解性に不利であると考えられる。また、フェニル置換基はT_gも大きく低下させ、分子運動性の制限された嵩高い置換基は主鎖の分子運動性を高めるという結果を招くことを意味している。置換基による可塑化効果と考えられる。

得られたPIの誘電率の低下はイミド基濃度の希釈効果を反映し、イミド基濃度が低いほど k も低下傾向を示した。F原子を導入しないと $k=3.0\sim 3.3$ の範囲で $k=3.0$ を切ることはなく、6FDAと組み合わせた含F系でも $k=2.6\sim 2.8$ の範囲で、イミド基濃度の最も低い**1b**を用いての $k=2.63$ が最小であった。

② 9,9-bis(4-aminophenoxyphenyl)fluorene 系

1a, **1b**系からさらにイミド基濃度を低減させる、また得られるPIフィルムの延性化のために主鎖にエーテル結合を導入した**2a**系、及びフェニル置換基を導入の**2b**系の構造に展開した。①と同様に市販のテトラカルボン酸2無水物と組み合わせ9,9-bis(4-aminophenoxyphenyl)fluorene (**2a**), 9,9-bis[4-(4-aminophenoxy)-3-phenylphenyl]fluorene (**2b**)と組み合わせたPIを合成した。結果をTable 2に示す。

(Table 2) 9,9-bis(4-aminophenoxyphenyl)fluorene 系PIの特性 (I)

Diamine	Dianhydride	Imide (wt%)	F(calcd) (wt%)	PAA	Polyimide		
				η_{inh} (dL/g)	Td5%(°C)	Tg(°C)	k
2a	PMDA	19.6	0	0.92	546	358	2.91
	s-BPDA	17.7	0	0.61	567	302	2.95
	ODPA	17.4	0	0.78	540	293	2.93
	6FDA	14.9	12.1	1.31	534	293	2.65
2b	PMDA	16.2	0	1.15	544	293	2.82
	s-BPDA	14.9	0	0.54	543	272	2.86
	ODPA	14.6	0	0.61	539	253	2.80
	6FDA	12.8	10.4	0.89	539	268	2.65

いずれの系も高分子量体の対応するPAAが得られた。エーテル基の導入でTd5%は最大おおそ10℃程度低下したが、まだ500℃以上の高いTd5%を維持していた。一方、置換体のT_gはエーテル結合の屈曲基構造の寄与で対応する**1a**, **1b**構造と比較して、30~120℃低下した。 k はイミド基濃度の低下とともに低下傾向を示し、イミド基濃度が低くなる**2b**系がより低誘電化の傾向を示した。エーテル結合の希釈効果でF原子フリーで

も $k=2.8\sim 2.9$ の範囲で 3.0 を切るようになったが、**2b/ODPA** の PI の $k=2.80$ が最小であった。含 F 構造ではイミド基濃度が低いほど含 F 原子の効果が大きく発現する傾向を示すが、それでも **2a, 2b** と市販テトラカルボン酸 2 無水物の組み合わせでは **6FDA** からの $k=2.65$ 前後が限界であった。

さらに低誘電化を図るために、**2a, 2b** の骨格構造に耐熱分解性を犠牲にしたメチル基とトリフルオロメチル基の置換による PI (**2c, 2d, 2e, 2f, 2g**) のさらなるイミド基濃度の希釈効果について調べた。ここではテトラカルボン酸 2 無水物に **PMDA** と **6FDA** 系で検討した。結果を Table 3 に示す。

(Table 3) 9,9-bis(4-aminophenoxyphenyl)fluorene 系 PI の特性 (II)

Diamine	Dianhydride	Imide (wt%)	F(calcd) (wt%)	PAA	Polyimide		
				η_{inh} (dL/g)	Td5%(°C)	Tg(°C)	k
2c	PMDA	18.2	0	0.99	454	312	2.77
	6FDA	14.0	11.4	0.97	446	278	2.62
2d	PMDA	17.5	0	0.62	434	347	2.81
	6FDA	13.7	11.1	0.54	436	307	2.70
2e	PMDA	15.9	13.0	0.77	460	307	2.62
	6FDA	12.7	20.6	0.73	454	281	2.51
2f	PMDA	15.4	12.6	0.69	447	362	2.70
	6FDA	12.4	20.1	0.58	439	309	2.53
2g	PMDA	14.0	11.4	0.60	550	290	2.69
	6FDA	11.4	18.5	0.67	538	269	2.46

いずれの置換ジアミンからも製膜可能な高分子量体 PAA が得られた。メチル置換体の Td5%は無置換体に比べおおよそ 100°C 低下し、脂肪族に起因する低い熱分解温度の結果を反映していた。一方、トリフルオロメチル基のみの置換体では無置換体と比較しても同等の Td5%を示し、優れた耐熱分解性を維持していた。エーテル結合周りの置換基(メチル基 2 置換構造+トリフルオロメチル基 1 置換構造)構造の **2f** の Tg のみ無置換体のそれに比べ上昇した。同じ置換位置のメチル基の 3 置換構造の **2d** には Tg の上昇が見られなかったことから、エーテル結合周りの置換基の嵩高さが屈曲性に大きく関与していることを示していた。

置換基の導入によるイミド基濃度の希釈による k の低減効果は観察されたが、イミド基濃度が低くなってくると F 含量も併せた効果が k の低減に大きく寄与するようになってきた。F 原子フリーでみると、フェニル置換体の **2b/PMDA** とメチル置換体 **2c/PMDA, 2d/PMDA** では後者の方がイミド基濃度が高いが、 k は低い結果となり、 $k=2.77\sim 2.81$ に達した。これは置換基 1 つの嵩高さは前者の方が大きい、後者は置換基数が多い分、その加算で自由体積分率が前者より大きくなるためと解釈される。実際、PI の密度は **2b/PMDA** > **2d/PMDA** の差が出ている。この結果から、低誘電の発現には置換基数を考慮した設計も有効であることがわかった。ただメチル基の場合、耐熱分解性には限界がある。

含 F 構造 PI の k ではいくつかの系で過去に報告されている最小の $k=2.5$ ^{1) 2)} 前後の

領域に入ってきた。これら一連の実験結果から、 $k=2.5$ 以下を発現するPI構造は、イミド基濃度12%以下、F含量18%以上が必要条件と考えられる。含F構造での最小 k を示すPIは**2g/6FDA**構造のPI (F含量18.5wt%, イミド基濃度11.4wt%)が高い耐熱分解温度($Td5\%=538^\circ\text{C}$)を維持し、低誘電($k=2.46$)を示した。

2)フルオレン系テトラカルボン酸2無水物

フルオレン骨格の特徴をさらに活かすためにPIのモノマー成分のテトラカルボン酸2無水物への導入を試みた。9,9-bis[4-(3,4-carboxyphenoxy)phenyl]fluorene dianhydride (**3a**)、9,9-bis[4-(3,4-carboxyphenoxy)phenyl-3-phenyl]fluorene dianhydride (**3b**)とフルオレン系ジアミンにF原子フリーの**2a**、含Fの**2g**から得られるPIについて検討した。結果をTable 4に示す。

(Table 4) 9,9-bis[4-(3,4-carboxyphenoxy)phenyl]fluorene dianhydride 系PIの特性

Dianhydride	Diamine	Imide (wt%)	F(calcd) (wt%)	PAA	Polyimide		
				η_{inh} (dL/g)	$Td5\%$ ($^\circ\text{C}$)	Tg ($^\circ\text{C}$)	k
3a	2a	12.6	0	0.47	542	284	2.80
	2g	10.0	4.1	0.34	558	263	2.61
3b	2a	11.1	0	0.51	525	266	2.77
	2g	9.0	3.7	0.35	554	253	2.60

フルオレン系テトラカルボン酸2無水物をフルオレン系ジアミンと組み合わせることによって、F原子フリーでは最小のイミド基濃度のPI(**2a/3b**) (イミド基濃度11.1wt%)が得られた。このPIは耐熱分解性($Td5\%=525^\circ\text{C}$)を維持しつつ低誘電($k=2.77$)を発現した。含F系では $k=2.60$ が最小であったが、テトラカルボン酸2無水物が含F構造でないので、全体のF含量を上げるには限界があり、イミド基濃度の希釈効果の限界を示すものであった。 $k=2.5$ を切るような低誘電PIの分子設計ではイミド基濃度の低減とF含量を高める設計が必要条件であることが確認できた。

4. 結論

耐熱性、低誘電性発現に適したユニットと考えられる芳香族カルド構造のフルオレン骨格を有したジアミン and/or テトラカルボン酸2無水物からの耐熱・低誘電ポリイミドの高分子設計を検討した。フルオレン骨格の導入はイミド基濃度を低減し、耐熱性を損なわずにPIの k の低下に有効に寄与した。F原子フリーではイミド基濃度11.1wt%で、 $k=2.77$ の耐熱PIが得られた。 $k=2.5$ を切るにはイミド基濃度の低減に加え、F含量を上げる手法の組み合わせが必要で (イミド基濃度11.4wt%、F 18.5wt%)、 $k=2.46$ の耐熱PIが得られた。

5. 参考文献

- 1) 林俊一、錦見端、山本道治、山本一成、日東技報, **28**, (No.2) 49 (1990).
- 2) 松山治彦、床子房二、平井康之 (日立製作所,日立化成), 特開平 8-59831 (1996).