

脂環構造全脂肪族ポリイミド

(東京工芸大工) 松本 利彦

1. 緒言

CPU をより高速に駆動させるには耐熱低誘電性材料の開発が不可欠といわれている。低誘電率を実現するためには、屈折率を低減させればよいことが Maxwell の方程式($\epsilon = n^2$)から導かれる。これは光の振動数 (約 500THz) において成立する関係式であり、われわれが通常議論する 1MHz-1GHz の周波数帯では、赤外線領域における電磁波の吸収をポリイミドの場合、約 10% と見積もって、半経験的な式 $\epsilon = 1.1 n^2$ を使用する¹⁾。また、Lorentz-Lorentz の式から物質の屈折率は、密度と (分子) 分極率の積に関して単調増加関数になることが知られている(下式)²⁾。

$$n = \frac{\sqrt{1 + 2K_p\phi}}{\sqrt{1 - K_p\phi}} \quad \phi = \frac{4\pi\alpha}{3V_{vdw}}$$

ここで、 K_p :ポリマーパッキング定数 (多くのポリマーで 0.68-0.70)、 α , V_{vdw} :ポリマー繰り返し単位当たりの分子分極率と Van der Waals 体積である。IBM(Almaden 研究所)³⁾と Bell 研究所はそれぞれ独立にナノサイズ空孔(nanoporous)を持つ低密度 organosilicates を開発し、 ϵ が 2 以下という値を報告している⁴⁾。最近、富士通研究所も同様の手法を利用したナノメートルオーダーの空洞 (Nanocavity) の形状制御技術を開発した⁵⁾。また、フルオレニル基⁶⁾、多脂環構造⁷⁾、カリックスアレン⁸⁾など嵩高いユニットを導入することによって Van der Waals 体積を増大させ、低屈折率 (低誘電率) を実現した例も報告されている。

一方、分子分極率 α を減少させるためには、有機系高分子に限れば、フッ素原子の導入⁹⁾や芳香環の排除が分子設計上の指針となる。しかし、フッ素原子の過剰な導入は、層間密着性が保持できないというデバイス作成上の問題を残す。ポリイミドの優れた耐熱性に着目して、低誘電性材料としての視点からこれまでに芳香環を全く含まない全脂肪族ポリイミド合成が試みられたが、高分子量でフィルム成型可能な重合体は得られていない¹⁰⁾。

ここでは、当研究室で合成法を開発した多脂環構造テトラカルボン酸二無水物と市販の多脂環構造ジアミンとからフィルム成型可能な全脂肪族ポリイミドの合成法と性質について報告する。

2. 実験

2.1. モデル化合物の分子分極率 α の計算

全芳香族、半芳香族、および全脂肪族ポリイミドの各モデル化合物について半経験的分子軌道法 MOPAC2000/AM1 で構造最適化した後、MOS-F/INDO/S で分子分極率 α を計算した。また、ポリスチレンなどの汎用ポリマーのモデル化合物についても同様に分子分極率 α を見積もった。

2.2 ポリイミドの合成

使用したモノマーの構造と略記号を **Fig.1** に示した。多脂環構造テトラカルボン酸二無水物 (**BHDAdx**, **DNDAdx**, **BSDA**)は既報に従って合成した¹¹⁾。**MCTC**と**BBH**は、それぞれ、日本インキ工業(株)および三井化学(株)から入手した。**BBH**は、2,5-,2,6-体およびその *endo*,*exo* の四種類の異性体混合物であり、それぞれの含有率は 2-*exo*,5-*exo* 体 30%、2-*endo*,5-*exo* 体 35%、2-*exo*,6-*exo* 体 20%、2-*endo*,6-*exo* 体 15%である。

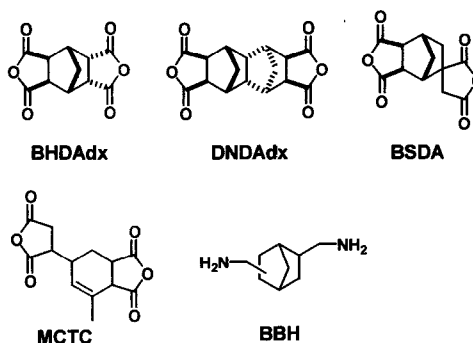


Fig. 1 The structures and abbreviations of monomers for wholly aliphatic polyimides.

代表的な重合例を以下に示した。アリーン冷却器を備えた 30mL 三口フラスコに酸二無水物 2.0 mmol とヘキサメチルホスホルアミド(HMPA, 3 mL)を仕込み、窒素ガスを流しながら攪拌して酸二無水物を完全に溶解させた。これに **BBH** の HMPA 溶液 (**BBH**: 2.0 mmol, HMPA: 2 mL) をゆっくり添加して、室温-105°C で 2 日間反応させる二段階法でポリアミック酸を得た。重合液の一部をガラス板上にドクターブレードでキャストして 80°C, 2h、250°C, 2h 減圧下で熱処理した。ガラス板を熱湯に浸漬することによって free-standing なポリイミドフィルムを作成した。

2.3. 測定

ポリアミック酸の固有粘度 η_{inh} (dL/g)は Ostwald 粘度計を使用して、濃度 0.5g/dL (HMPA 溶液)、30°C で測定した。セイコー電子(株)製 SSC 5200-TG/DTA 220 を使い、窒素気流下および空气中、10°C/min の昇温速度で 5%重量減少温度を測定した。ポリイミドフィルムのガラス転移温度は、セイコー電子(株)製 TMA/SS 100 (針侵入法)を用いて空气中、10°C/min の昇温速度で測定した。Metricon PC-2010 (プリズムカップラー)を使用してポリイミドフィルムの面内および面外屈折率を測定した。光源として直線偏光した He-Ne レーザーを用い、使用したプリズム 6561(200-P-4)の 632.8 nm での屈折率は 2.1677 である。

3. 結果と考察

3.1. モデル化合物の分子分極率 α の計算と誘電率予測

ポリイミドモデル化合物の構造と分子分極率 α の計算結果を **Fig. 2** に示した。芳香環を排除することによって分子分極率 α を低減させることができる。汎用の

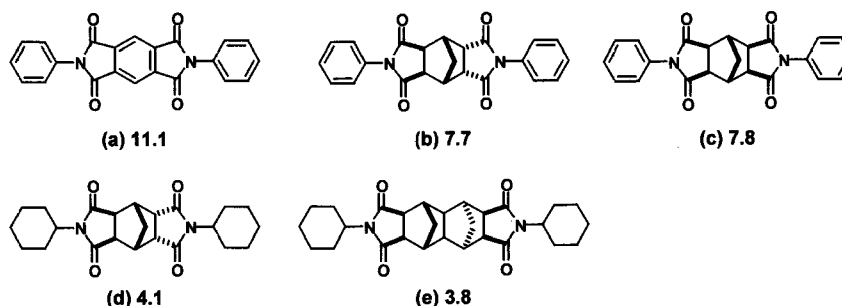


Fig. 2 Molecular polarizability α (10^{-24} cm^3) for polyimide models.

ポリマーのモデル化合物について同様に α を見積もり、そのポリマーの誘電率 ϵ (実測値)との相関を示したのが **Fig. 3** である。**Fig. 2** に示したモデルと実際のポリイミドもこの曲線に当て

はまると仮定すると、BHDAdx と BBH から合成されるポリイミド PI(BHDAdx-BBH)の ϵ は約 2.3、また、ポリイミド PI(DNDAdx-BBH)のそれも約 2.3 と予想される。

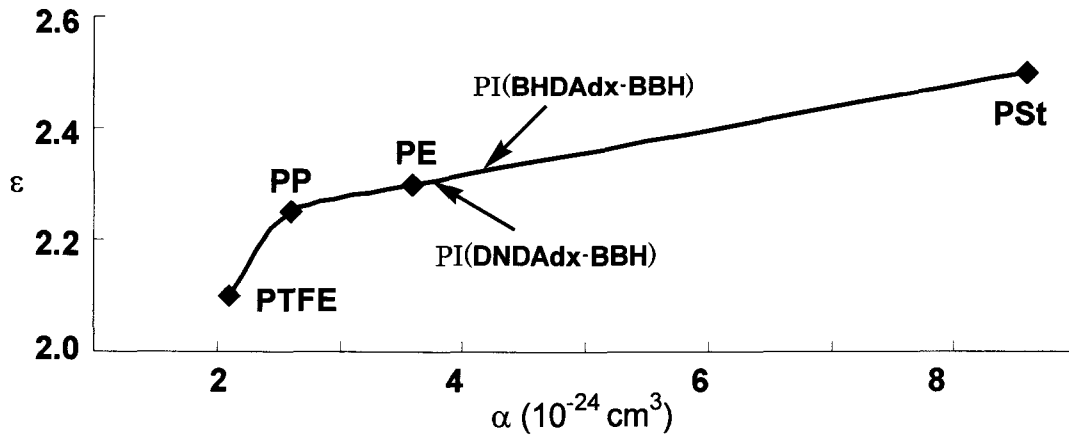


Fig. 3 Relationship between observed dielectric constant of polymer and the calculated molecular polarizability α for the polymer model (PTFE: poly(tetrafluoroethylene) PP: poly(propylene) PE: poly(ethylene) PSt: poly(styrene))

3.2. ポリイミド合成

脂肪族アミンの塩基性 (K_b) は芳香族のそれと比べて 10^{5-6} 倍高い。したがって、脂肪族ジアミンを使用してポリイミドを合成するときには注意を払わねばならない。脂肪族ジアミンの溶液に酸二無水物を少量づつ固体状で加える通常の方法では、前駆体ポリアミック酸のカルボキシル基と系内に過剰に存在するジアミンとが容易に不溶性の塩形成を起こす。*N*-位をトリメチルシリル化したジアミンを用いたり¹²⁾、脂環式酸二無水物をジエステルジクロリドに換えることによって¹³⁾、塩形成を抑えて高重合度のポリイミド前駆体が得られると報告されている。我々は、酸二無水物溶液に脂肪族ジアミンを徐々に添加するという従来の添加順序を逆にすることによってジアミン濃度を低く保ち、塩形成を抑制した。また、生成した塩を可能な限り溶解させる目的で HMPA を重合溶媒として選択した。

ポリアミック酸の η_{inh} は 0.20-0.36dL/g(0.5g/dL HMPA, 30°C)と低いものの、free-standing なポリイミドフィルムが得られる。これは熱処理時の後重合あるいは BBH が異性体混合物 (立体化学的コポリイミド) であることに起因しているのかも知れない。イミドカルボニル伸縮振動は、非共役を反映して、芳香族ポリイミドのそれと比較して $10 \cdot 20 \text{ cm}^{-1}$ 低波数側の $1768, 1695 \text{ cm}^{-1}$ に観測される。

3.3 ポリイミドの性質

ポリイミドフィルムはアミド系溶媒に可溶で、窒素雰囲気下と空気中での 5%重量減少温度はそれぞれ、 420°C 以上および 410°C 付近である。また、 T_g は 200°C 以上、特に多脂環構造酸二無水物の場合は 250°C を超える。全脂肪族ポリイミドフィルム PI(BHDAdx-BBH) および PI(DNDAdx-BBH) は無色透明で、光吸収端は 235 nm に達する (Fig. 4)。*m*-line (プリズムカップリング) 法で測定した平均屈折率は PI(MCTC-BBH): 1.542、PI(BHDAdx-BBH): 1.522 であ

り、これらを赤外線領域の吸収を考慮した Maxwell の方程式 $\epsilon = 1.1n^2$ を用いて 1MHz 近傍の誘電率に換算すると、それぞれ、2.73、2.55 になる。Fig.3 から半経験的に予想した値 2.3 より大きい、いずれも複屈折率は 0.000 であることから、今回合成したポリイミドが光導波路など光デバイスにも有用であることが期待される。

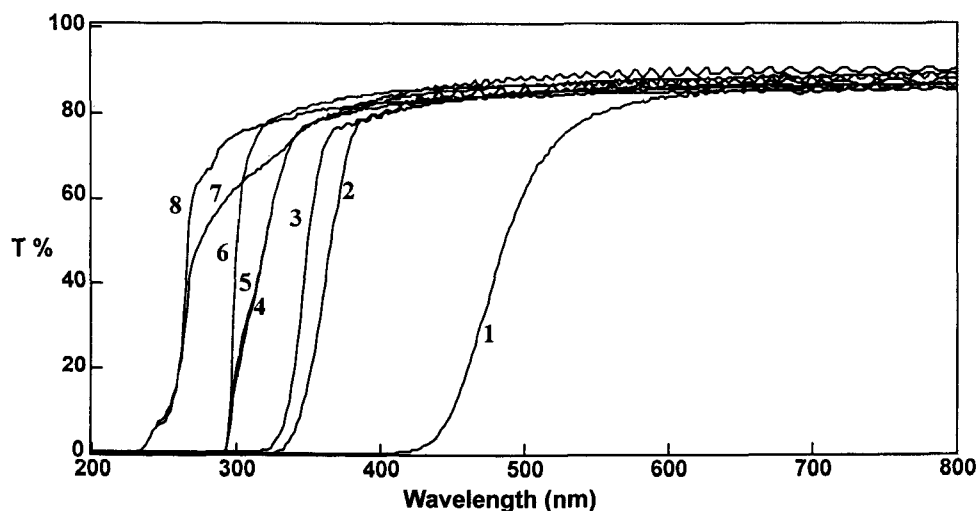


Fig. 4 UV-Vis spectra of free-standing polyimide films

7: PI(BHDAdx-BBH)/10 μ m thick 8: PI(DNDAdx-BBH)/5 μ m thick

参考文献

- 1) Boese, D.; Lee, H.; Yoon D. Y.; Swalen, J.D.; Rabolt, J. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 1992, 30, 1321.
- 2) Ando, S. *Kobunshi Ronbunshu* 1994, 51, 251.
- 3) a) Volksen, W.; Miller, R.; Magbitang, T.; Huang, E.; Mecerreyes, D.; Toney, M.; Hawker, C.; Hedrick, J.; Rodbell, K.; Hay, J.; Lynn, K.; Weber, M.; Petkov, M. in *Extended Abstracts of 7th International Conference on Polymers in Electronic Packaging*, Oct. 18-20(2000), McAfee(USA), p33. b) Nguyen, C.; Hawker, C. J.; Miller, R. D.; Huang, E.; Hedrick, J. L.; Gauderon, R.; Hilborn, J. G. *Macromolecules*, 2000, 33, 4281. c) Heise, A.; Nguyen, C.; Malek, R.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, Robert D. *Macromolecules*, 2000, 33, 2346. d) Nguyen, C. V.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Jaffe, R. L.; Miller, R. D.; Remenar, J. F.; Rhee, H.-W.; Toney, M. F.; Trollsas, M.; Volksen, W.; Yoon, D. Y. *Proc. -Electrochem. Soc.*, 2000, 99-7, 38. e) Carter, K. R.; Furuta, P. T.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Kesler, B. S.; Lebedera, E. Y.; Miller, R. D.; Nguyen, C. V.; Volksen, W.; Yoon, D. Y. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1999, 81, 67.
- 4) Yang, S.; Pai, C.-S.; Nalamasu, O.; Mirau, P.; Lovinger, A.; Reichmanis, E.; Muller, D.; Bude, M.; Baumann, F.; Opila R. L., Krautter, H. W. in *Extended Abstracts of 7th*

International Conference on Polymers in Electronic Packaging, Oct. 18-20(2000), McAfee(USA), p34.

- 5) 成澤俊明、福山俊一、松浦東、*化学と工業*、2000、53、287.
- 6) Goto, K.; Kakuta, M.; Ioue, Y.; Matsubara, M. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2000, 13, 313.
- 7) a) b) Chern, Y. T.; Shiue, H. C. *Chem. Mater.*, 1998, 10, 210. c) Chern, Y. T. *Macromolecules*, 1998, 31, 5837.
- 8) Kim, S. I.; Shin, T. J.; Ree, M.; Hwang, G. T.; Kim, B. H.; Han, H.; Seo, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 2013.
- 9) a) Yang, J.-W.; Wang, C.-S. *Polymer*, 1999, 40, 1411. b) Dang T. D.; Mather, P. T.; Alexander Jr., M. D.; Grayson, C. J.; Houltz, M. D.; Spray, R. J.; Arnold, F. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38, 1991. c) Rusanov, A. L.; Stadnik, T. A.; Mullen, K. *Russian Chemical Reviews*, 1999, 68, 685. d) Wang, C.-S.; Yang, R.-W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 66, 609. e) Cassidy, P. E.; Fitch, J. W.; Gronewald, S.; Herbold, H.; Arbaugh, J. in *Abstracts of Polycondensation 2000*, Sept. 18-21(2000), Tokyo, p17. f) Maier, G.; Banerjee, S. in 9f ref., p19. g) Goto, K.; Kakuta, M.; Inoue, Y.; Matsubara, M. in 9f ref. p63. h) Okawa, Y. Sakata, Y.; Tamai, S. in 9f ref. p69. i) Saegusa, Y.; Sakai, T.; Ohi, M. . in 9f ref. p92.
- 10) a) Sasaki, T.; Seino, H.; Haba, O.; Ueda, M. *Polymer Preprints, Japan*, 1999, 48(2), 313. b) Seino, H.; Mochizuki, A.; Ueda, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 3584. c) Volksen, W.; Cha, H. J.; Sanchez, M. I.; Yoon, D. Y. *React. Funct. Polym.*, 1996, 30, 61.
- 11) a) Yamada, M.; Matsumoto, T.; Kurosaki, T. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 6075. b) Matsumoto, T. *Macromolecules*, 1999, 32, 4933. c) Matsumoto, T.; Maeda, Y.; Takeshima, N. *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, 2000, 13, 327.
- 12) a) 渡辺康史, 酒井良正, 上田充, 大石好之, 第8回日本ポリイミドコンファレンス'99予稿集 1999. b) 小笠原幸太郎, 大石好之, 平原英俊, 森邦夫, 第8回日本ポリイミドコンファレンス'99予稿集 1999. c) Watanabe, Y.; Sakai, Y.; Ueda, M.; Oishi, Y.; Mori, K. *Chem. Lett.*, 2000, 2000, 450.
- 13) Hasegawa, M.; Miura, H.; Haga, N.; Hayakawa, A., Saito, K. *High Perform. Polym.*, 1998, 10, 11.