

Synthesis of Polyimides with Low Dielectric Constants from Aromatic Diamines Containing Adamantyl Groups and Alicyclic Dianhydrides

(東工大院理工) 渡辺 康史、芝崎 祐二、安藤 慎治、上田 充

[要旨] 半脂環式ジアミンとして、アダマンチル基を有する 1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]アダマンタン及び 3,3'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ビアダマンタンを合成し、脂環式二無水物と重合を行うことにより半脂環式ポリイミドを合成した。得られたポリイミドの誘電率は屈折率から算出した値で 2.69-2.79 という比較的 low 誘電性を示すことがわかった。

[緒言] ポリイミドは優れた耐熱性、絶縁性、機械特性を有するために、半導体素子表面の保護膜や高密度実装基板用絶縁膜として広く用いられている。近年、LSI は微細加工技術の進歩によって、高集積化、多機能化、高性能化の一途を辿っている。従って、高集積化に伴う配線内の信号遅延を極小化するために、ここで用いられるポリイミドは低誘電性であることが必要である。当研究室では、これまでに低誘電性全脂環式ポリイミドについて報告しているがフィルムがもろいという欠点を有する。そこで本研究では、半芳香族ポリイミドがフィルム形成能を持ち、全芳香族に比べて低誘電性であることに着目し、アダマンチル基のようなかさ高い置換基を有する芳香族ジアミンと脂環式二無水物により新規な低誘電性ポリイミドを開発することを目的とした。

[実験及び結果と考察]

1. 試薬

1-メチル-2-ピロリジノン(NMP)、*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)は蒸留により常法に従い精製した。1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)(1a)、ビスクロ[2.2.2]-7-エン-2,3;5,6-テトラカルボン酸二無水物(BCDA)(1b)は無水酢酸より再結晶を行い、減圧乾燥後用いた。ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-メタン-カルボン酸-3,5,6-トリカルボン酸-2,3;5,6-二無水物(NDA)(1c)は無水酢酸とトルエンの混合溶液により洗浄後、そのまま使用した。1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]アダマンタン(1)は文献を参考に合成した。

2-1. 1,1'-ビアダマンタンの合成(2)

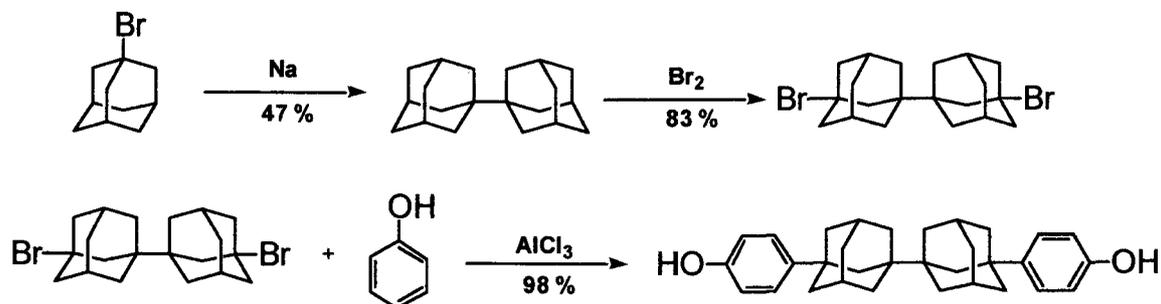
三口フラスコに 1-ブロモアダマンタン 25.3 g (117 mmol)を入れ、50 ml の *m*-キシレンを加え、溶解させた。この溶液を還流後、窒素気流下、金属ナトリウム 2.72 g (118 mmol)の薄片を 4 時間かけて添加し、その後、この温度で 12 時間攪拌した。攪拌終了後、熱時ろ過を行い、室温まで冷却することで 1,1'-ビアダマンタンの結晶を得た。残りの上ずみ液を濃縮し、二次結晶を得た。さらにこれらの固体をトルエンから再結晶した。収量 7.48 g (47%) : mp 288-290°C (lit., mp 288-290°C). Anal. Calcd for (C₂₀H₃₀) : C, 88.82; H, 11.18. Found: C, 88.23; H, 11.41.

2-2. 3,3'-ジブromo-1,1'-ビアダマンタン(3)の合成

1,1'-ビアダマンタン 3.02 g (11.2 mmol)をナスフラスコに入れ、ここに臭素 16.1 ml (313 mmol)を加え、2 時間還流を行った。還流後、50ml のクロロホルム、氷水を加え、臭素の色が消失するまで亜硫酸水素ナトリウムを加えた。その後、水層を 70 ml のクロロホルムにより 2 回抽出を行い、クロロホルム層を硫酸マグネシウムにより一晩乾燥させた。硫酸マグネシウムをろ別後、ろ液を濃縮し、得られた固体を 1,4-ジオキサンにより再結晶した。収量 3.99 g (83 %) : mp 237-239°C (lit., mp 236-237°C). Anal. Calcd for (C₂₀H₂₈Br₂) : C, 56.09; H, 6.59; Br, 37.32. Found: C, 56.08; H, 6.78; Br, 37.47.

2-3. 3,3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1'-ビアダマンタン(4)の合成

100 ml のナスフラスコに 3,3'-ジブromo-1,1'-ビアダマンタン 2.73 g (6.38 mmol)、フェノール 28.8 g (306 mmol)、塩化アルミニウム 2.13 g (16.0 mmol)を加え、80 °C で 16 時間攪拌した。攪拌終了後、過剰のフェノールを除去するために得られた粗生成物を沸騰水にて 2 回洗浄した。得られた固体を減圧乾燥後、酢酸エチルにより再結晶を行った。収量 2.84 g (98 %) : mp 343-344°C. Anal. Calcd for (C₃₂H₃₈O₂) : C, 84.54; H, 8.42; O, 7.04. Found: C, 83.75; H, 8.66; O, 7.61.



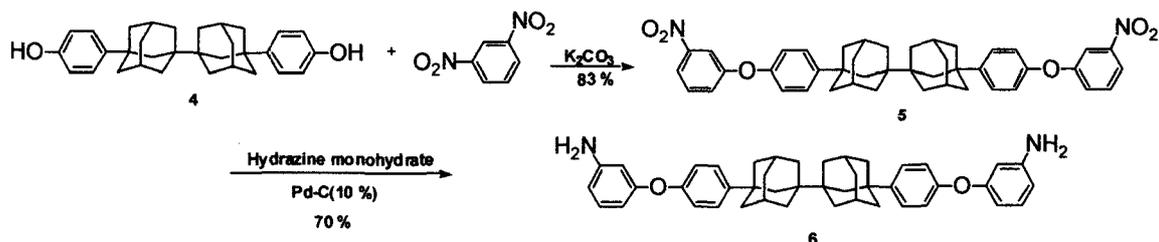
2-4. 3,3'-ビス[4-(3-ニトロフェノキシ)フェニル]-1,1'-ビアダマンタン(5)の合成

200 ml のナスフラスコに 3,3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1'-ビアダマンタン 4.07 g (8.95 mmol)、*m*-ジニトロベンゼン 3.29 g (19.6 mmol)、炭酸カリウム 2.71 g (19.6 mmol)、乾燥 DMF 120 ml を入れ、窒素雰囲気下、12 時間還流を行った。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却した後、蒸留水に投じ、1 時間攪拌した。さらに無機塩をろ別し、減圧乾燥を行った後、DMAc により再結晶し目的化合物を得た。収量 5.18 g (収率 83 %) : mp 240-243°C. Anal. Calcd for (C₄₄H₄₄N₂O₆) : C, 75.84; H, 6.36; N, 4.02; O, 13.78. Found: C, 75.16; H, 6.48; N, 4.37; O, 14.27.

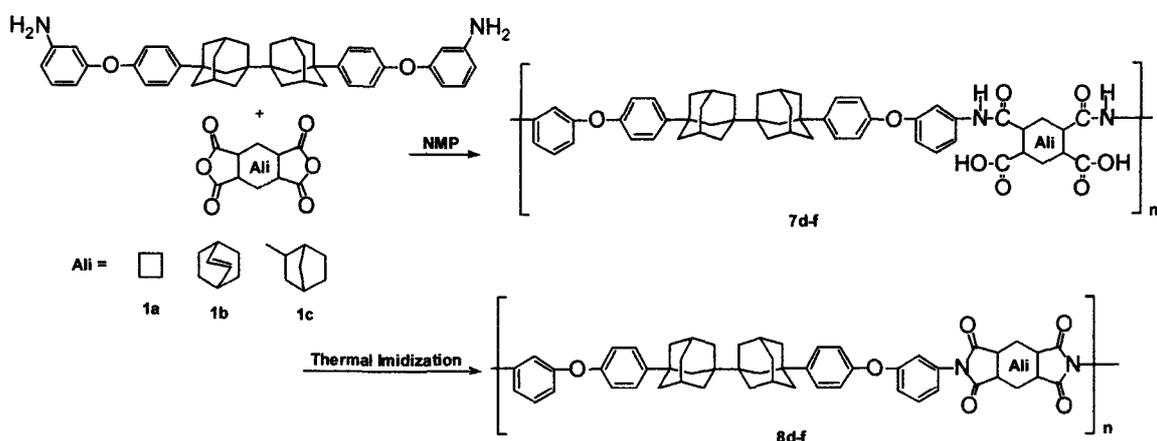
2-5. 3,3'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1'-ビアダマンタン(6)の合成

300 ml のナスフラスコに 3,3'-ビス[4-(3-ニトロフェノキシ)フェニル]-1,1'-ビアダマンタン 5.15 g (7.39 mmol)、ヒドラジン-水和水物 30ml、DMAc / エタノール (3 / 1) 160 ml、10 % Pd-C 0.103 g を入れ、16 時間還流を行った。還流終了後、熱時ろ過を行い、冷却後ろ液を蒸留水に投じ、1 時間攪拌した。攪拌終了後、ろ別し、減圧乾燥を行った。得られた粗生

成物を DMAc により再結晶した。収量 3.28 g (収率 70 %) : mp 247-249°C. Anal. Calcd for (C₄₄H₄₈N₂O₂) : C, 82.98; H, 7.60; N, 4.40; O, 5.02. Found: C, 82.73; H, 7.72; N, 4.54; O, 5.15.



3. ポリマーの合成



重合は 20ml フラスコに窒素雰囲気下 3,3'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1'-ビアダマンタン 0.645 g (1.01 mmol)、NMP (3.37 g) を入れ、ジアミンを溶解させた後、CBDA 0.199 g (1.01 mmol) を加え、室温で 7 時間、80°C で 23 時間攪拌することにより行った。攪拌終了後、反応液を蒸留水 / メタノール (1 / 1) の混合溶媒 100 ml に投じ、1 時間攪拌した。攪拌終了後、ろ別し、減圧乾燥を行った。構造確認は IR スペクトルにより行い、重合結果を Table 1 に示した。

Table 1. Synthesis of Poly(amic acid)^a

Dianhydride	Solvent	Polymer	Yield (%)	Inherent Viscosity (dL / g)
1a	NMP	7a	89	0.58
1a	DMAc	7a	>99	0.53
1b	NMP	7b	>99	0.22
1c	NMP	7c	97	0.21
1a	NMP	7a	97	0.54
1b	NMP	7b	>99	0.10
1c	NMP	7c	91	0.17

^a) Polymerization was carried out with 1.0 mmol of each monomer in solvent at room temperature for 7 h then 80 °C for 23 h under nitrogen. ^b) Measured at a concentration of 0.5 g / dL in NMP at 30 °C.

Table 1 から得られたポリアミド酸の固有粘度は 0.10-0.58 dL/g であることがわかった。

4. 半脂環式ポリイミドの合成

ポリイミドフィルムはポリアミド酸溶液を石英板上にスピンキャストし、このフィルムを窒素気流下、70°Cで2時間、160°Cで1時間、250°Cで0.5時間、300-320°Cで1時間熱処理することにより作成した。構造確認は IR スペクトルにより行った。得られたポリイミドの熱特性を Table 2 に示した。

Table 2. Thermal Properties of Polyimides

Polyimide	T_5 (°C) ^a	T_{10} (°C) ^b	T_g (°C) ^c
8a	470	480	- ^d
8b	430	460	267
8c	430	450	- ^d
8d	470	490	288
8e	490	500	275
8f	470	480	289

^a 5 % weight loss temperature measured by TGA at heating rate of 10 °C/min. ^b 10 % weight loss temperature measured by TGA at heating rate of 10 °C/min. ^c Glass transition temperature measured by DSC at heating rate of 10 °C/min. ^d Not detected.

この結果から、得られたポリイミドは5%重量減少温度で430-490°C、10%重量減少温度で450-500°C という耐熱性を示すことがわかった。次に、ポリイミドフィルムの屈折率を測定し、この値から誘電率を算出した。結果を Table 3 に示した。

Table 3. Refractive Indices and Birefringence of Polyimides Films

Polyimide	d(μm) ^a	n_{TE} ^b	n_{TM} ^c	n_{AV} ^d	Δn ^e	ϵ ^f
8a	2.7	1.5957	1.5815	1.5910	0.0142	2.78
8b	7.5	1.5881	1.5547	1.5770	0.0334	2.74
8c	2.0	1.5671	1.5605	1.5649	0.0066	2.69
8d	3.8	1.5837	1.5815	1.5830	0.0022	2.76
8e	4.0	1.5933	1.5934	1.5933	-0.0001	2.79
8f	4.0	1.5837	1.5823	1.5832	0.0014	2.76

^a Film thickness. ^b In-plane refractive indices. ^c Out-of plane refractive indices. ^d Average refractive index; $n_{AV} = (2n_{TE} + n_{TM}) / 3$. ^e Birefringence; $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$. ^f Optically estimated dielectric constant; $\epsilon = 1.10 n_{AV}^2$.

Table 3 から、得られたポリイミドフィルムの誘電率は、屈折率から算出した値で2.69-2.79 という比較的低誘電性を示すことがわかった。また、ビアダマンタンを有するジアミンから合成したポリイミドの複屈折は、アダマンタンを有するジアミンから合成したポリイミド8a-cと比較して小さく、特にポリイミド8eの複屈折は-0.0001と極めて小さいことがわかった。

[結論]

本研究では、脂環式骨格であるアダマンタン、ビアダマンタンを有する半脂環式ジアミンを合成し、脂環式二無水物と重合を行うことにより、半脂環式ポリイミドを合成した。得られたポリイミドは、5%重量減少温度で約450°C、10%重量減少温度で約480°Cと高い耐熱性を示し、また、屈折率から算出した誘電率は2.69-2.79と低誘電性を示すことがわかった。