

含フッ素脂環式ジアミンからの 脂環式系ポリイミドの合成と特性

岩手大学工学部 大石好行*・小野寺 秀・ヤン オラベッツ・森 邦夫
東京工業大学大学院 照井貴陽・安藤慎治

Tel:019-621-6930, Fax:019-621-6930, E-mail:yoshiyu@iwate-u.ac.jp

要旨 含フッ素脂環式ジアミンとテトラカルボン酸二無水物から *in situ* シリル化法により高分子量のポリアミド酸シリルエステルを調製し、この前駆体ポリマーを加熱イミド化することにより無色透明な含フッ素脂環式系ポリイミドを合成した。ポリイミドのガラス転移温度は266~363°Cであり、空気中での熱分解温度は400°C付近であった。また、フィルムのカットオフ波長は230~310 nmであり、光透過性に優れていた。屈折率は1.47~1.48と低く、この値から算出される誘電率は2.40~2.42となり、従来の脂環式ポリイミドより低い値であった。

1. 緒言

ポリイミドは電子部品や配線基板用の層間絶縁膜などとして使用されているが、近年の高集積化や高速作動化の技術の進展に伴い低誘電率のポリイミドが要求されている。一般に、誘電体の誘電率(ϵ)の算出には、Clarius-Mosottiの式:

$$\epsilon = [1 + 2(P_m/V_m)] / [1 - (P_m/V_m)] \quad (P_m: \text{原子団のモル分極率}, V_m: \text{原子団のモル容積})$$

がよく知られている。この式より低誘電率のポリイミドを得るためには、 P_m を小さくし V_m を大きくすることが必要である。これまで、モル分極率の小さなフッ素原子団を導入した含フッ素芳香族ポリイミド¹⁾、嵩高い芳香族置換基を導入したカルド型芳香族ポリイミド²⁾および嵩高い脂環式構造を導入した脂環式ポリイミド³⁻⁸⁾が報告されてきた。

そこで、本研究では、ポリイミドの低誘電率化を目指して、フッ素原子団と脂環式構造を併せ持つ含フッ素脂環式系ポリイミドを合成し、その特性を検討した。

2. 実験

モノマー 4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビス(シクロヘキシルアミン)(6FBCA)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビスシクロヘキシル(6FDAC)はセントラル硝子より提供された。6FBCAは蒸留精製後に使用し、6FDACはそのまま使用した。4,4'-(2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)は昇華精製したものを使用した。1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)は日産化学工業より提供されたものをそのまま使用した。

ポリイミドの合成三口フラスコに、含フッ素脂環式ジアミン(5.0 mmol)と*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP, 10 mL)を入れ溶解させる。0°Cに冷却し、*N*,*O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA, 5.0 mmol)を加え15分間攪拌した。その後、室温で30分攪拌した。次に、0°Cでテトラカルボン酸二無水物(5.0 mmol)

を加え、0℃で1時間攪拌した。その後、室温で6時間攪拌した。透明で粘ちようなポリアミド酸シリルエステルの溶液が得られた。これをポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にキャストし、減圧乾燥器内で60℃で6時間、100℃で6時間加熱乾燥した後、ポリアミド酸シリルエステルフィルムをPETフィルムよりはがし、さらに200℃で1時間、250℃で1時間、300℃で1時間減圧乾燥して無色透明なポリイミドフィルムを得た。

3. 結果と考察

ポリイミドの合成

一般に、脂環式ジアミンとテトラカルボン酸二無水物からの脂肪族系ポリイミドの合成においては、重付加反応で生成するポリアミド酸のカルボキシル基と塩基性の高い脂環式ジアミンのアミノ基の反応により難溶性の塩を形成するため、高分子量の脂肪族系ポリイミドを合成することは困難である。以前に著者らは、*N*-トリメチルシリル化脂環式ジアミンを用いるシリル化法により、溶解性に優れた高分子量のポリアミド酸シリルエステルを経由する全脂肪族ポリイミドの合成を報告した⁸⁾。さらに、*N*-シリル化ジアミンの単離精製を行わない簡便法として、アセトアミド系シリル化剤を用いる *in situ*シリル化法を開発し、高分子量の全脂肪族ポリイミドが合成できることを明らかにした⁷⁾。そこで、本研究の含フッ素脂環式ポリイミドの合成においても *in situ*シリル化法を採用した⁹⁾。

NMP中、含フッ素脂環式ジアミンをシリル化剤 (BSTFA) を用いて、*in situ*で *N*-シリル化ジアミンに誘導し、これとテトラカルボン酸二無水物の重付加を行った。重合は終始均一系で進行し、無色透明で粘ちようなポリアミド酸シリルエステル (PASE) の NMP 溶液を得ることができた。その対数粘度は0.57~1.00 dL/gであった (表1)。

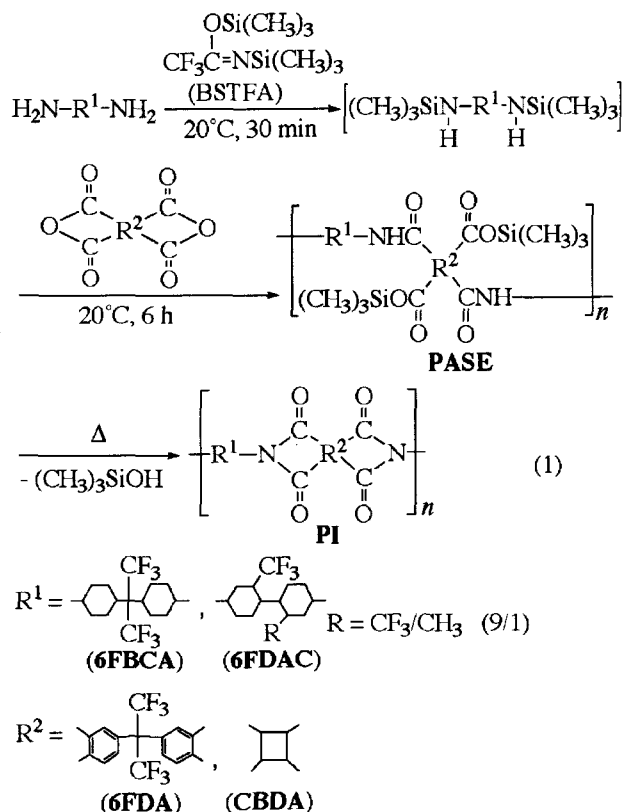


Table 1. Synthesis of PASEs^{a)} and PIs^{b)}

dianhydride	diamine	PASE	
		η_{inh}^c (dL/g)	PI film
6FDA	6FBCA	0.57	self-standing
6FDA	6FDAC	0.93	self-standing
CBDA	6FBCA	0.64	self-standing
CBDA	6FDAC	1.00	self-standing

a) Polyaddition was carried out with 5.0 mmol of each monomer and 5.0 mmol of BSTFA in 10 mL of NMP at room temperature for 6 h.

b) PI film was prepared by heating PASE at 100°C for 6 h.

c) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

この重合溶液をPETフィルム上にキャストし、段階的に300°Cまで加熱することで無色透明なポリイミド (PI) フィルムを作製した。赤外吸収 (IR) スペクトルにより、アミド結合のN-H基とC=O基の特性吸収が消失し、イミド環の1773, 1702, 1366 cm^{-1} の特性吸収が現れたことにより、ポリイミドへの転化を確認した (図1)。

ポリイミドの性質

ポリイミドの有機溶媒への溶解性は低く、NMP, 1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン, *m*-クレゾールなどに不溶であった。ポリイミドの熱特性を表2に示す。芳香族-脂環式ポリイミドのガラス転移温度 (T_g) は266~290°Cであるのに対し、脂環式-脂環式ポリイミドの T_g は326~363°Cと高い値を示した。剛直なビシクロヘキシル骨格を有する6FDACから得られたポリイミドの方が高い T_g を有していた。また、ポリイミドの10%重量減少温度は空气中で395~420°C、窒素中では440~460°Cであった。

ポリイミドの光透過特性を図2と表3に示した。芳香族-脂環式ポリイミドのカットオフ波長は310 nmであり、345 nm以上で80%以上の透過率を示した。また、脂環式-脂環式ポリイミドではカットオフ波長が230 nmであり、275 nm以上で80%以上の透過率を示し、より光透過性に優れていた。

ポリイミドフィルムの屈折率をプリズムコープラー法により評価した。面内屈折率 (n_{TE}) と面外屈折率 (n_{TM}) の値を測定し、結果を表4に

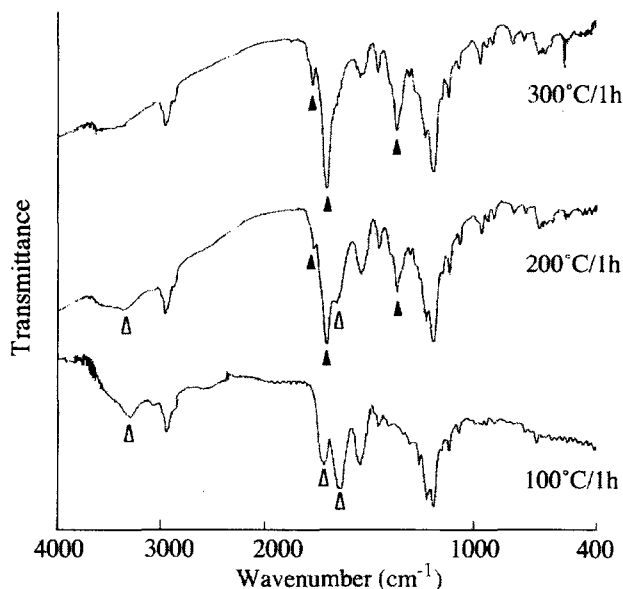


Fig. 1. IR spectra of PASE (6FBCA-CBDA) heated at 100°C, 200°C, and 300°C.

Table 2. Thermal Properties of PI films

dianhydride	diamine	T_g^a (°C)	T_{10}^b (°C)	
			in air	in N_2
6FDA	6FBCA	266	420	460
6FDA	6FDAC	290	410	460
CBDA	6FBCA	326	400	440
CBDA	6FDAC	363 ^{c)}	395	440

- a) Determined by DSC on the second heating at a heating rate of 20°C/min in nitrogen.
 b) Temperature at which 10% weight loss recorded by TG at a heating rate of 10°C/min.
 c) Determined by DMA at a heating rate of 2°C/min in nitrogen.

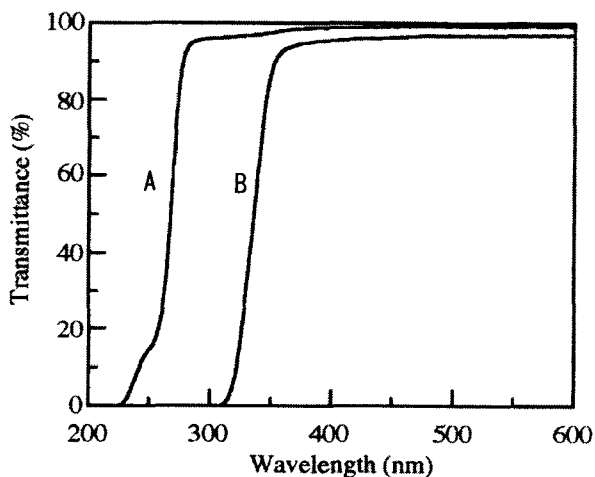


Fig. 2 UV-visible Spectra of Polyimide films
 A: 6FBCA-CBDA B: 6FBCA-6FDA

示した。ポリイミドの複屈折率 (Δn) は 0.0016~0.0128 であり, 比較的小さな値であることから, ポリマー鎖の配列がランダムであることを示唆している。また, 平均の屈折率 (n_{AV}) は 1.476~1.482 であり, 従来の脂環式ポリイミド⁶⁻⁸⁾ (1.498~1.522) より低い値を有している。また, ポリイミドの誘電率は, Maxwell の式: $\epsilon = 1.10n^2$ (1 MHz) を用いて屈折率より概算することができる⁶⁾。この式より求めた誘電率は 2.40~2.42 となり, 従来の脂環式ポリイミド⁶⁻⁸⁾ (2.47~2.55) より低い値であった。

Table 3. Optical Transparency of PI films

dianhydride	diamine	thickness (μ m)	λ_{cutoff} ^{a)} (nm)	λ_{80} ^{b)} (nm)
6FDA	6FBCA	6.5	310	345
6FDA	6FDAC	4.7	305	340
CBDA	6FBCA	8.7	230	270
CBDA	6FDAC	5.7	230	275

a) Cutoff wavelength. b) Transmittance of 80%.

Table 4. Refractive indices of PI films at 1320 nm

dianhydride	diamine	n_{TE} ^{a)}	n_{TM} ^{b)}	n_{AV} ^{c)}	Δn ^{d)}	ϵ ^{e)}
6FDA	6FBCA	1.4830	1.4803	1.4821	0.0027	2.42
6FDA	6FDAC	1.4802	1.4747	1.4784	0.0055	2.40
CBDA	6FBCA	1.4784	1.4768	1.4779	0.0016	2.40
CBDA	6FDAC	1.4800	1.4672	1.4757	0.0128	2.40

a) In-plane refractive indices. b) Out-of-plane refractive indices.

c) Average refractive index; $n_{AV} = (2n_{TE} + n_{TM})/3$.

d) Birefringence; $n = n_{TE} - n_{TM}$.

e) Optically estimated dielectric constant; $\epsilon = 1.10n_{AV}^2$ (at 1 MHz).

4. 結論

含フッ素脂環式ジアミンから *in situ* シリル化法により高分子量のポリアミド酸シリルエステルが得られ, これを加熱イミド化することにより, 無色透明な含フッ素脂環式系ポリイミドフィルムを作製することができた。特に, 含フッ素全脂環式ポリイミドは 300°C 以上の高いガラス転移温度と優れた光透過性を示した。また, 1.47~1.48 の低い屈折率を有し, この屈折率から算出される誘電率は 2.40 と低い値であった。

以上のことから, 含フッ素脂環式ポリイミドは透明性に優れた低誘電率のポリイミドであるため, 光学または電子用材料として期待される。

5. 参考文献

1. S. Sasaki and S. Nishi, *Polyimides*, M. Ghosh and K. Mittal, Eds., Marcel Dekker, New York (1994) p71.
2. K. Goto, Y. Inoue, and M. Matsubara, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14** (2001) 33
3. W. Volksen, H. J. Cha, M. I. Sanchez, and D. Y. Yoon, *React. Funct. Polym.* **30** (1996) 61
4. J. Kato, A. Seo, and S. Shiraishi, *Macromolecules*, **32** (1999) 6400
5. H. Seino, T. Sasaki, A. Mochizuki, and M. Ueda, *High Perform. Polym.*, **11** (1999) 255
6. T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32** (1999) 4933.
7. Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, and K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14** (2001) 37.
8. Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi, and K. Mori, *Macromolecules*, **35** (2002) 2277.
9. Y. Oishi, N. Kikuchi, K. Mori, S. Ando, and K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15** (2002) 213.