

# ポリイミドゲルを用いた低誘電率・ 低屈折率モレキュラーフォームの研究

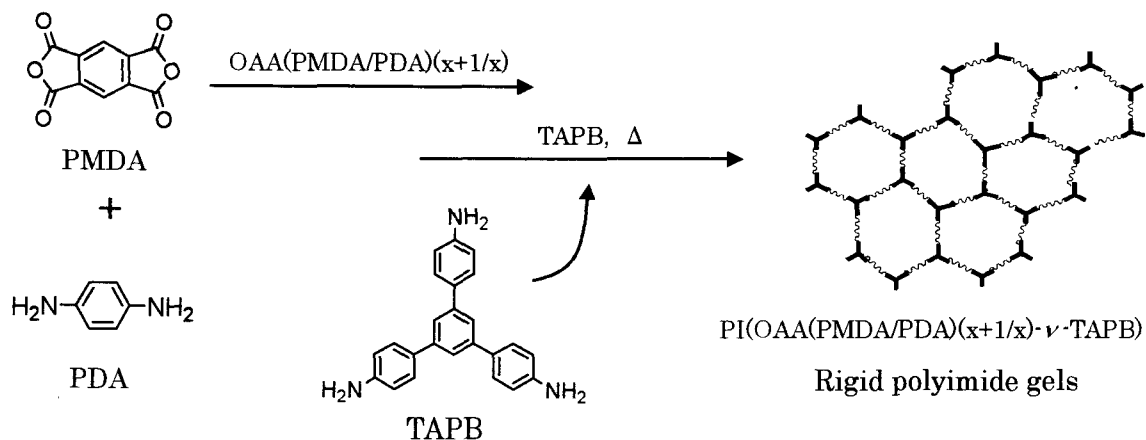
農工大工 ○川岸 健・丹紀子・古川英光・堀江一之

## 【緒言】

現代の情報化社会は、半導体に代表される電子部品を搭載した実装基板などの高集積化や高速動作化の技術によって支えられている。回路の微細化が進むにつれて、高周波信号の損失を抑えるために更なる低誘電率絶縁材料が求められている。ポリイミドを用いた低誘電率材料としては、フッ素原子や脂環族基を導入することによりモル分極率を小さく、モル空間占有体積を大きくして誘電率を下げるもの [1] や、マイクロ相分離などを利用して空孔を導入することにより、材料の密度を下げて低誘電率化を図るものなどについての報告がある [2] [3]。

我々は従来とは異なるアプローチとして『ポリイミドゲル』を用いた全く新しいタイプの低誘電率材料の実現を目指している。これまでの研究で、分子量のそろったオリゴアミド酸 OAA(dianhydride/diamine)(x+1/x)を三官能性対称型アミン 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB)で末端架橋し、これをイミド化することで均一なジャングルジム状の網目構造をもつポリイミドゲルを合成することに成功した(Scheme 1) [4]。特に、剛直な主鎖構造をもつオリゴアミド酸を用いると、乾燥させても体積収縮が小さい超低密度の多孔物質が得られることがわかっており、非常に低い誘電率が得られることが期待される。

そこで本研究では剛直なポリイミド鎖を用いてポリイミドゲルフィルムを合成し、これを乾燥させてフィルムを作ることで、分子レベルの空孔を持つ低誘電率ポリイミドフィルムを作成することを試みる。例えば pyromellitic dianhydride(PMDA)と *p*-phenylenediamine(PDA) (Scheme 1)からなるオリゴアミド酸のようにイミド化後、剛直な構造をとるオリゴアミド酸を用いて合成したポリイミドゲル PI(OAA(dianhydride/diamine)(x+1/x)-*v*-TAPB)は、かたい主鎖からなる均一な網目構造をもち、溶媒を除去しても元の構造を保つことにより乾燥過程における体積収縮を抑制できることが期待される。この過程を利用することにより、内部に分子レベルの空孔(モレキュラーフォーム)を持つ低密度ポリイミド材料を合成できる可能性がある。



Scheme 1 Synthesis of polyimide gels.

加熱重縮合により合成した PMDA-PDA/TAPB 系乾燥ポリイミドゲルの密度は  $0.5\text{g/cm}^3$  程度であった。PMDA-PDA 系ポリイミドフィルムの分極率体積  $\alpha$  と密度  $d$  を用いて Clausius-Mosotti の式(1)から比誘電率を推算すると、比誘電率  $\epsilon_r$  は 1.6 程度まで下がることが期待できる(Fig. 1)。

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3} \quad (1)$$

ここで  $M$  は分子量、 $N_A$  はアボガドロ数である。 $\epsilon_r$  が 2 を切ることができれば、画期的な低誘電率材料となりうる。

### 【実験】

PMDA と PDA より、主鎖の長さを変えたオリゴアミド酸 OAA(PMDA/PDA)( $x+1/x$ ) ( $x=0, 1, 2, 3$ ) を NMP 溶媒中で合成し、末端化学量論数が合うように架橋剤 TAPB を加え、 $180^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱することより不透明なシリンダー状のポリイミドゲルを合成した。これらを、 $260^\circ\text{C}$  で 8 時間真空乾燥することにより乾燥ポリイミドゲルを作成し、それぞれについて体積と質量を測定して乾燥ゲルの密度を決定した。

次に、同じ合成スキームを利用してフィルム状のゲルを合成し、これを乾燥させることにより乾燥ゲルフィルムを得た。オリゴアミド酸 OAA(PMDA/PDA)( $x+1/x$ ) NMP 溶液に TAPB を加え、この溶液をガラスシャーレのキャストし、溶媒雰囲気下において  $180^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱し、フィルム状のゲルを合成した。これを常温で 12 時間真空乾燥したのち、さらに  $260^\circ\text{C}$  で 12 時間真空乾燥することにより、乾燥ゲルフィルムを得た。このフィルムについて、誘電率を測定した。誘電率の測定には、東陽テクニカの solartron SI 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER と、solartron 1296 DIELECTRIC INTERFACE を用いた。

さらに、乾燥ゲルの内部構造を評価するため、それぞれの長さのオリゴアミド酸を用いて合成した乾燥ポリイミドゲルについて、断面の SEM 観察を行った。

### 【結果・考察】

乾燥ゲルの密度を以下に示す(Fig. 2)。 $x=3$  のオリゴアミド酸( $M_c = 1196.9$ )を用いたゲルにおいて、乾燥ゲルの密度は  $0.28\text{g/cm}^3$  まで低下した。これは架橋点間の分子量が大きいほど乾燥ゲル内部の空孔が大きくなるためだと考えられる。一方、低密度化するにつれて、試料の強度が低下し、もろく壊れやすくなることが

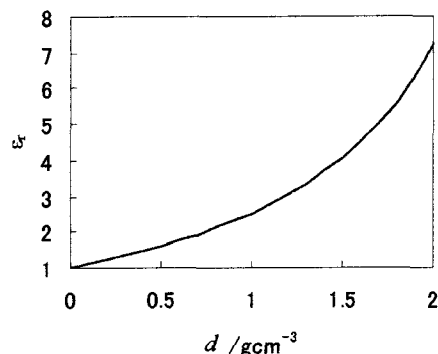


Fig. 1 Relationship between apparent density,  $d$ , and dielectric constant,  $\epsilon_r$ , calculated for (PMDA/PDA)-polyimide film.

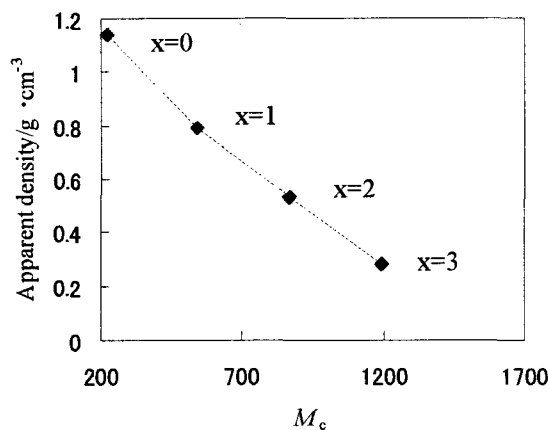
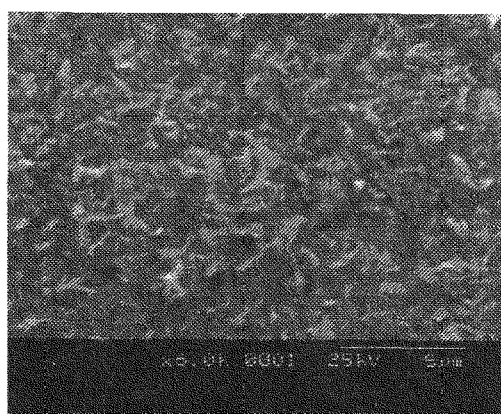


Fig. 2 Apparent density of dried polyimide gels plotted against the calculated number-averaged molecular weight of their oligomer  $M_c$ .

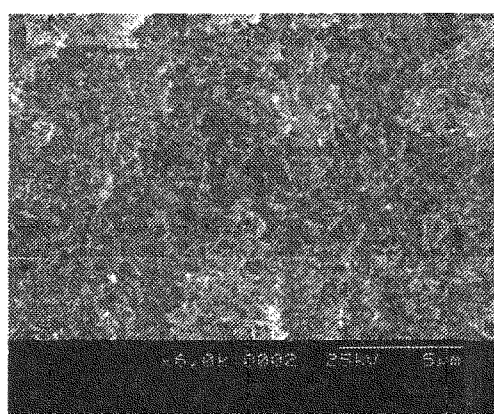
わかった。

次に、フィルム状の乾燥ゲルを合成することを試みた。 $x=3$  のオリゴアミド酸を用いたものについて、均一なフィルムが得られた。また、 $x=0, 1, 2$  のオリゴアミド酸を用いて合成したゲルフィルムについては、乾燥過程における体積収縮が大きいため、均一なフィルムを作成することが困難であった。 $x=3$  のオリゴアミド酸を用いた乾燥ゲルフィルムについて、誘電率を測定したところ、比誘電率  $\epsilon_r$  は  $2.3(1\text{MHz})$  であった。この試料は、大気中に放置することにより、フィルムの誘電率が徐々に上昇することがわかった。これは試料が大気中の水分を吸収することにより誘電率が上昇するためであると考えられる。

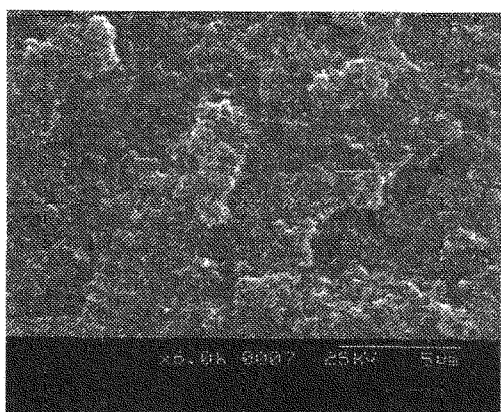
ゲルが不透明であり、また大気中の水分を多く吸収したことから考えると、空孔のサイズはゲルの網目から推測される大きさ(数 nm オーダー)より、かなり大きくなっていることが推測される。そこで、SEM を用いて乾燥ゲルの内部構造を観察した(Fig. 3)。



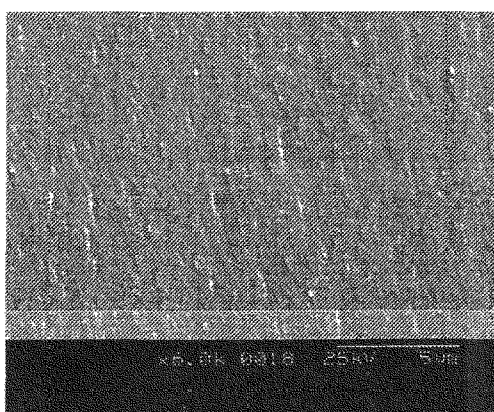
a) PI(OAA(PMDA/PDA)(4/3))-v-TAPB



b) PI(OAA(PMDA/PDA)(3/2))-v-TAPB



c) PI(OAA(PMDA/PDA)(2/1))-v-TAPB



d) PI(OAA(PMDA/PDA)(1/0))-v-TAPB

Fig. 3 SEM image of a polyimide gels

乾燥ゲルの内部には、薄いチップ状のフィラメントを有する多孔構造が観察された。a)に示した  $x=3$  のオリゴアミド酸を用いて合成した乾燥ゲルでは、 $100\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$  の厚さのフィラメントが観察され、数  $\mu\text{m}$  の連続多孔構造が観察された。また、b)に示した  $x=2$  のオリゴアミド酸を用いて合成した乾燥ゲルでは、フィラメントの厚さは数十  $\mu\text{m}$  と小さくなっており、大きさも小さくなっていた。空孔の大きさは  $x=3$  の乾燥ゲルと比べて小さくなっており、 $x=3$  の場合と比べると密度の高い構造になっていることがわかった。さらに、c)に示した  $x=1$  のオリゴアミド酸を用いて合成した乾燥ゲルでは、 $x=2$  のゲルよりもさらに小さな多孔構造が観察され、空孔の大きさも小さく、より密度の高い構造であることがわかった。これらの結果より、合成に用いたオリゴアミド酸の分子量が大きいほど、形成するフィラメントは大きくなり、空孔のサイズも大きい低密度構造を形成することがわかった。

このような連続多孔構造が形成される理由は次のように考えられる。これらのポリイミドゲルは加熱重縮合により架橋を行っているので、加熱中にオリゴアミド酸のイミド化が起こることによって溶解性が低下し網目構造の形成過程において、架橋の進行と並列して分子鎖の凝集がおこることによりこのようなフィラメントを形成し、連続多孔構造構造になっていると考察される。また、d)に示した  $x=0$  の乾燥ポリイミドゲル(PMDA を直接 TAPB で架橋)は明らかに構造が異なり、この倍率( $\times 15000$ )では多孔構造は観察されなかった。

- [1] 林 俊一, 錦見端, 山本道治, 山本一成: 日東技報, **28**(2), 49, (1990).
- [2] J. L. Hedrick, et al., *Polymer*, **37**, 5229, (1996).
- [3] K. R. Carter, et al., *Chem. Mater*, **9**, 105, (1997).
- [4] J. He, et al., *J. Polym. Chem.*, **40**, 2501 (2002).

---

Novel Molecular Foam with Low Dielectric Constant and Low Refractive Index Prepared from Polyimide Gels

Ken KAWAGISHI, Noriko TAN, Hidemitsu FURUKAWA and Kazuyuki HORIE

(Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588)

Phone: 042-388-7459, FAX: 042-388-7233, e-mail: ken-k@cc.tuat.ac.jp