

多孔性多分岐ポリイミドフィルムの調製と特性評価

京都工繊大 ○竹中美夏子・堀内秀紀・酒井純・山田保治

酸二無水物モノマー [pyromellitic anhydride (PMDA) or 4,4-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)] と トリアミンモノマー [1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene (TAPOB)] の縮合重合により、多分岐ポリイミド前駆体を合成した。次に、ゾルーゲル法あるいは微粒子添加法によりハイブリッド化を行った後、加熱処理によりイミド化を行い多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムを作成した。得られたフィルムをフッ化水素酸水溶液(HFaq)中に浸漬することにより、シリカ成分を除去し多孔化を行い、多孔性多分岐ポリイミドフィルムを得た。得られた多孔性多分岐ポリイミドフィルム中には 20-30nm の均一なナノ細孔が形成され、400°C以上の耐熱性、優れた機械的強度および高い透明性を有することが確認できた。この手法を用いた多孔化により、良好なフィルム強度（製膜性）および耐熱性を維持したまま誘電率を 2.1 まで低下させることが可能であり、ナノ細孔を有する多孔性多分岐ポリイミドフィルムは高性能低誘電率材料としての応用が期待される。

1. 緒言

ポリイミドは、耐熱性、機械的特性および電気的特性に優れた高機能耐熱樹脂であり、半導体用電子材料分野において小型化、高速化、高機能化に不可欠な材料となっている。また、LSI の高集積化に伴う素子寸法の微細化や多層配線技術の発展に伴い、LSI 配線材料の低抵抗化とともに層間絶縁膜の低誘電率化が必要であり、低誘電率ポリイミド材料の開発が期待されている。低誘電率ポリイミドについて多くの開発がなされているが、大別して非多孔性ポリイミドと多孔性ポリイミドに分類できる。多孔性ポリイミドは、空気の比誘電率が 1 であることを利用し、ポリイミド中に空孔を形成させ低誘電率化したポリイミドであるが、ナノレベルでの空孔サイズの制御は困難とされてきた¹⁻⁴⁾。これまでの研究において、特異な分子構造を有する多分岐ポリイミドは無機成分の分散性に優れ、ナノレベルでシリカ成分を均一に分散させることが可能であり、かつ優れた成形性を維持したまま多量の無機成分を含有できることがわかっている⁵⁾。本研究では、多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムを HF 水溶液に浸漬することによりシリカ成分を除去することでナノ細孔を有する低誘電率多孔性ポリイミドフィルムを調製し、その熱的、機械的、および誘電特性について検討した。

2. 実験

多孔性ポリイミドフィルムは下記手法により調製した。任意量の酸二無水物モノマー [pyromellitic anhydride (PMDA) あるいは 4,4-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic

anhydride (6FDA)]とトリアミンモノマー[1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene (TAPOB)]およびシランカップリング剤[3-aminopropyltrimethoxysilane]をDMAc中で反応させることにより、末端修飾を行ったポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。この溶液中へコロイダルシリカ(15-20nm)、あるいはアルコキシシランおよび加水分解に必要なH₂Oを加えハイブリッド化を行い、キャストによりフィルム化した。得られたポリイミド前駆体-シリカハイブリッドフィルムを窒素雰囲気下にて、100°Cで1時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間加熱処理することにより熱イミド化し、多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドフィルム(HBPI-SiO₂)を得た。次いで、HBPI-SiO₂フィルムをフッ化水素酸水溶液中(HFaq)に浸漬することにより、シリカ成分を除去することで多孔化を行った。得られたナノ細孔を有する多孔性多分岐ポリイミドフィルム(nanoporous HBPI)の諸特性をFT-IR、TEM、UV-Vis測定、TG-DTA、引張強度試験、誘電率測定により評価した。

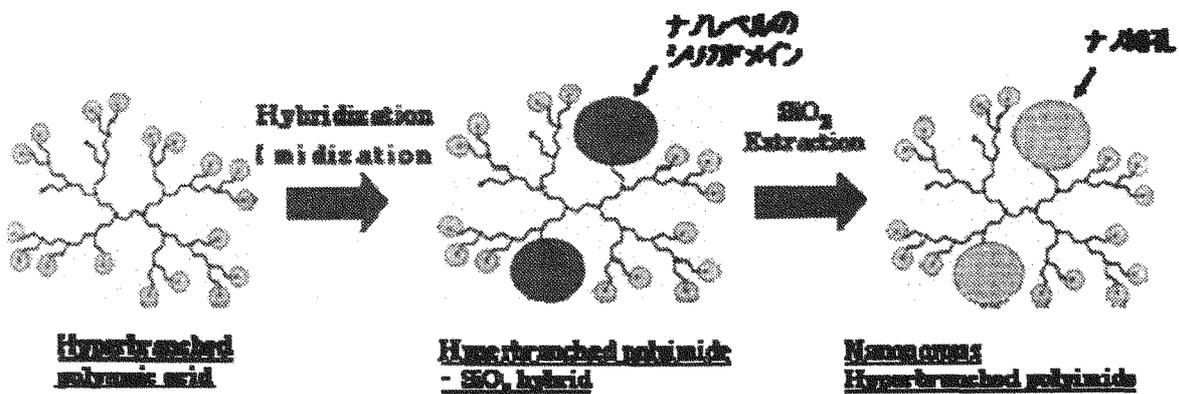


Figure 1 Schematic images of preparation of nanoporous hyperbranched polyimide films.

3. 結果と考察

HBPI-SiO₂フィルムは、ゾルーゲル法ではシリカ含有量 30wt%程度まで、またシリカ微粒子を使った複合化ではシリカ含有量 60wt%程度で透明で良好な製膜性を有していた。多分岐ポリイミドでは、その特異な構造から複合体中でシリカの凝集が起こりにくく、またシリカドメインサイズを20-30nmで均一に分散制御させることが出来るため、シリカとのハイブリッド化後も良好な透明性を維持できていた。一方、直鎖ポリイミドでは、シリカ含有量の多い領域ではシリカの凝集が起こり、また粒子径もサブミクロンオーダーとなることから界面で光の散乱が起こり透明性の低下が起こる。これらのハイブリッドフィルムをHF水溶液に浸漬することによりシリカ成分を除去することで多孔化したフィルムは、その空孔サイズがシリカドメインサイズに依存するため、HBPIでは均一なナノ細孔を有する多孔フィルムが作成可能であり、良好な透明性を維持できる (Photo 1)。



Photo 1 Photographs of nanoporous HBPI(6FDA-TAPOB) and porous PI(6FDA-TPER).

Figure 2 に調製した各ポリイミドフィルムの FT-IR スペクトルの一例を示す。ベースポリマーのピークにおいて、ポリイミドに特徴的なピーク (1785($\nu_{C=O}$)、1730($\nu_{C=O}$)、1380(ν_{C-N})、720($\delta_{C=O}$) cm^{-1} 付近) が観測でき、加熱処理によるイミド化の進行が確認できた。また、ハイブリッドフィルム(b)においては、Si-O-Si 結合に基づくピーク

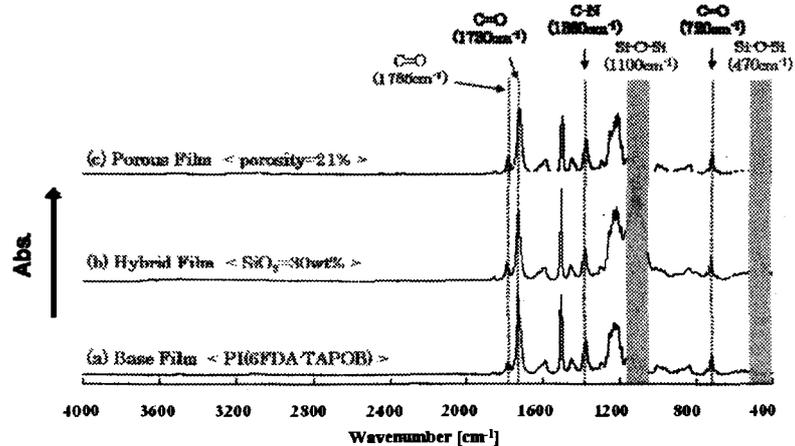


Figure 2 FT-IR spectra of HBPI (6FDA-TAPOB): (a)base film, (b)hybrid film<SiO₂=30wt%>, (c)nanoporous film<porosity=21%>.

(1100($\nu_{Si-O-Si}$), 470($\delta_{Si-O-Si}$) cm^{-1}) が観測されシリカ成分が導入されたことが確認できた。更に、多孔化フィルム(c)に着目すると、Si-O-Si 結合に基づくピークは観測されず、ポリイミドに特徴的なピークはベースポリマー(a)と同等であることがわかる。このことから、HFaq 浸漬処理により、ポリイミド骨格を維持したまま、シリカ成分が除去できていることが示唆された。

Photo 2 に HBPI-SiO₂ および nanoporous HBPI フィルムの TEM 像の一例を示す。Photo 2(b)より、ポリイミドマトリクス中にシリカ成分が 20-30nm スケールで均一に分散していることが確認できる。また Photo 2(a)においては明確なシリカドメインが確認できないが、これはゾル-ゲル法により調製したことから、シリカ成分がアモルファス状態で存在しているためと考えられる。また Photo 2

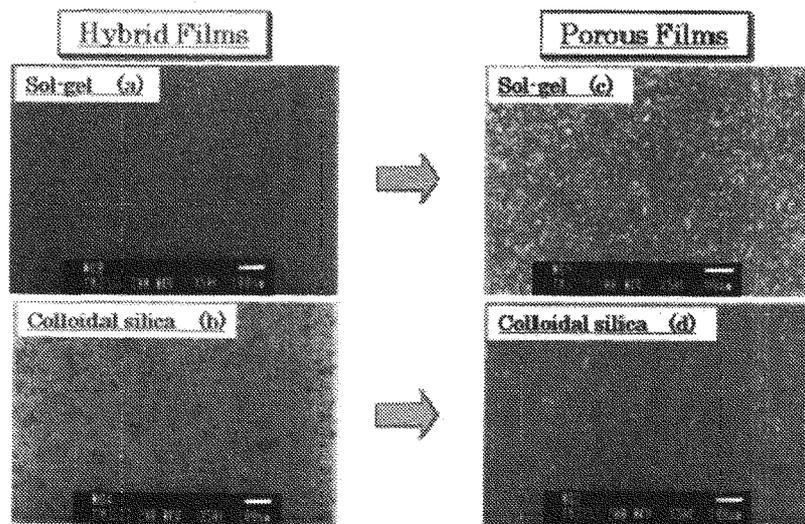


Photo 2 TEM images of HBPI (6FDA-TAPOB): (a)hybrid film (sol-gel) (SiO₂=30wt%), (b)hybrid film (colloidal silica) (SiO₂=10wt%), (c)nanoporous film (sol-gel) (porosity=21%), (d)nanoporous film (colloidal silica) (porosity=7%).

(c),(d)より、HFaq 浸漬による多孔化により形成された空孔はハイブリッドフィルム中でのシリカドメインサイズおよび分散状態に依存しており、空孔サイズは 20-30nm で均一に分散していることが確認できた。この結果は、形成する細孔径を任意に制御できる点を示唆している。つまり、ハイブリッドフィルム中のシリカ粒子径が HFaq 浸漬処理後に形成される細孔径とほぼ同一であるため、シリカ粒子のサイズや含有量を変化させることで、多孔性フィルム中の空孔サイズや空孔率をナノスケールで制御することが可能であることを示唆している。

Nanoporous HBPI フィルムの UV-Vis 測定の結果、いずれのサンプルも可視光領域で 85% 以上の高い光透過率を示すことが確認できた。このことから HBPI は無機成分の分散性に優れ、シリカドメインおよび空孔サイズは可視光の散乱に影響を及ぼさないスケール (50nm 以下) で均一に分散していることが示唆された。次に熱的特性を TG-DTA および TMA により評価した。その結果、多孔化に伴い空気相と接する比表面積が増加し、界面付近の分子鎖の運動性が増大するため、5%重量減少温度 (T_d^5) の若干の低下が確認されたが、依然としていずれのサンプルも 400°C 以上の T_d^5 を有しており高い耐熱性を維持していると言える。なお、いずれのサンプルにおいても 800°C における焼成残渣はほぼ 0wt% であり、HFaq 浸漬処理によりシリカ成分が除去されていることが確認できた。また、多孔化に伴い CTE は増大したが、HBPI は分岐構造を有するため高分子鎖の運動性が抑制され、大きな上昇は見られなかった。力学特性を引張強度試験により評価した結果、多孔化により若干の引張強度およびヤング率の低下が確認されたが、伸び率は向上し、依然として優れた機械的特性を有することがわかった。ここで、nanoporous HBPI の引張強度およびヤング率に関して、各値はポリイミド相/空気相を含んだ断面積から算出することから多孔化に伴い低下するが、これはフィルム断面積当たりのポリイミド占有率が低くなるためであり、ポリイミド相のみの力学強度は維持されていると考えられる。

Nanoporous HBPI の誘電率測定の結果から、空孔率の増大とともに比誘電率が低下することが確認できた。これは比誘電率が 1 の空気相が形成されたためと考えられ、優れた耐熱性および機械的特性を維持したまま比誘電率 2.1 まで低下させることが可能であることがわかった。

4. まとめ

本研究において調製したナノ細孔を有する多孔性多分岐ポリイミドフィルムは、優れた耐熱性、機械的強度および高透明性を維持したまま、空孔率の増加に伴って誘電率を低下させることが可能であり、空孔サイズはシリカドメインサイズによりナノレベルで制御可能であることが明らかとなり、新規高性能低誘電材料としての応用が期待される。また、ゾル-ゲル法を用いて作成した多孔性ポリイミドフィルムは、ナノレベルで均一に制御された開気孔形成が可能なことから高耐熱/高性能分離膜およびろ過膜などへの幅広い応用が期待される。

【参考文献】

1. L. Jiang, J. Liu, D. Wu, H. Li, R. Jin; *Thin Solid Films*, **510**, 241 (2006)
2. H. Chu, B. Zhu, Y. Xu; *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1734, (2006)
3. D. Kim, Y. Kang, M. Jin, S. Seok, J. Won, C. Lee, J. Yi, J. Kim, J. Kang, J. Shin; *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1711 (2004)
4. W. Wang, R. Vora, E. Kang, K. Neoh, C. Ong, L. Chen; *Adv. Mater.*, **1**, 16 (2004)
5. T. Suzuki, Y. Yamada; *Polymer Bulletin*, **53**, 139 (2005)