

ペルフルオロアルキレン骨格を有する低屈折率ポリイミドの 合成と物性評価

お茶大院理¹・東工大物質理工²

○中村珠子¹・伊藤ゆり子¹・神原將¹・石毛亮平²・安藤慎治²・矢島知子¹

【要旨】

ジアルキル置換アニリン類とジヨードペルフルオロアルカンの光反応により新規のジアミン化合物を合成し、それらを芳香族酸無水物と組み合わせてポリイミド (PI) の合成を試みた。異なる置換基を有するアニリン、及び異なる炭素数のジヨードペルフルオロアルカンを用いることで、4 種のジアミンを合成し、それらの構造の違いが PI の熱・光学物性に与える影響を調査した。

【緒言】

含フッ素ポリイミド (FPI) は、PI が本来有する高い熱的・化学的安定性と優れた機械特性に加え、フッ素の性質から無色透明性や低屈折率・低誘電率といった優れた特性を示すため、光・電気通信材料から航空宇宙材料まで幅広く利用されている。これまで報告された FPI の構造は、ヘキサフルオロイソプロピリデン基やトリフルオロメチル基、フッ素原子を芳香環に導入したものがほとんどであり、主鎖にペルフルオロアルキレン骨格を有する FPI はフッ素含有率が高いにもかかわらず、報告例¹は限られており、その合成及び物性解明に意義がある。

これまで当研究室では、ヨウ化ペルフルオロアルキル化合物をフッ素源、Eosin Y を光レドックス触媒として用いた可視光ラジカル反応により、アニリン類にペルフルオロアルキル基を導入する手法を開発している。この反応においてアミノ基のオルト位にアルキル基を有するアニリンを用いると、高い位置選択性と良好な収率で目的化合物が得られることが明らかとなっている。

そこで本研究では、この反応をジヨードペルフルオロアルカンに適用することで、アミノ基のオルト位にアルキル置換基を有する新規の含フッ素ジアミンを合成した。さらにそれらを芳香族酸二無水物と重縮合させ、主鎖にペルフルオロアルキレン骨格を有する新規の FPI 4 種を合成し、それらの物性評価を試みた。

【実験】

1. モノマー合成

ジヨードペルフルオロアルカンに対しジアルキル置換アニリンを 6 当量、炭酸セシウムを 2.5 当量、アスコルビン酸を 4 当量添加し、Eosin Y (10 mol%) 存在下、白色 LED による光照射と攪拌を 24 h 行った。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーによる単離後、再結晶を行い、目的のジアミンを得た。

2. ポリイミド合成

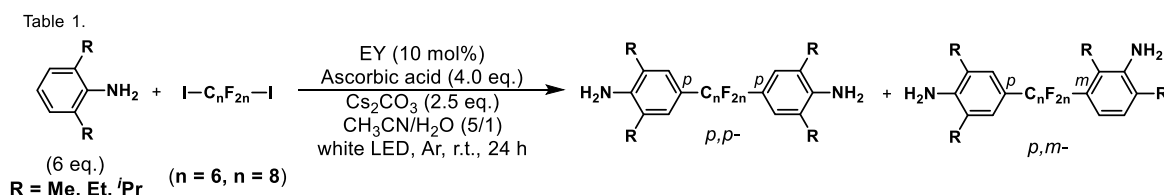
合成したジアミンに対し 4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) または 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (6FDA) を 1 当量加え、無水ジメチルホルムア

ミド (DMF) 中、180℃で 2.5–5 h 反応を行った。得られたポリイミド溶液を再沈殿により精製、乾燥後、ジメチルアセトアミド (DMAc) に再溶解し、基板上にスピンコートした後、最高 280℃で加熱することで目的の FPI フィルムを得た。

【結果と考察】

1. モノマー合成

アミノ基のオルト位に2つのアルキル置換基を有するアニリン (**R** = Me, Et, *i*Pr) と炭素数 *n* = 6 または 8 のジヨードペルフルオロアルカンを用い、ジアミンの合成を行った (Table 1)。



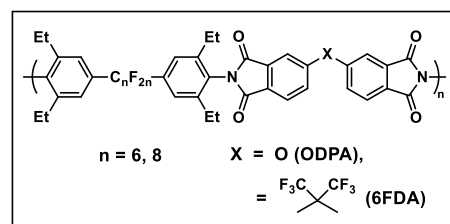
entry	Aniline : R	<i>n</i>	yield ^{a)}	
			<i>p,p</i> -	<i>p,m</i> -
1	Me	8	MeC8 : 66%	10%
2	Et	6	EtC6 : 74%	1%
3	Et	8	EtC8 : 75%	1%
4 ^{a)}	<i>i</i> Pr	8	<i>i</i> PrC8 : 86%	2%

a) Determined by crude ¹⁹F NMR using α,α,α-Trifluorotoluene as an internal standard.

いずれの場合も高い収率で目的とする生成物が得られた。

2. ペルフルオロアルキレン鎖の長さや酸二無水物モノマーの検討

合成したジアミン **EtC6**、**EtC8** と 2 種の芳香族酸二無水物 ODPa、6FDA を用い、合計 4 種のポリイミド (**PI-EtC6-ODPa**, **PI-EtC8-ODPa**, **PI-EtC6-6FDA**, **PI-EtC8-6FDA**) を合成して、それらの物性を比較した。



2-1) 熱特性

PI-EtC6-ODPa, **PI-EtC8-ODPa**, **PI-EtC6-6FDA**, **PI-EtC8-6FDA** の熱分析結果を示す (Table 2)。

長いペルフルオロアルキレン鎖 (C8) を有する **PI-EtC8-ODPa**、**PI-EtC8-6FDA** は、短い (C6) FPI に比べ低いガラス転移温度 (*T_g*) を示した。これは、ペルフルオロアルキレン鎖が芳香環骨格と比較して柔軟なため、その割合が大きくなるにつれてポリイミド鎖のセグメント運動がより低い温度で活発になるためと考えられる。また、いずれの FPI も 5%重量減少温度 (*T_{d5%}*) は 445℃前後、10%重量減少温度 (*T_{d10%}*) は 470~480℃で、機能性エンブラとして十分な耐熱性を示した。

Table 2. Thermal properties of PIs.

Polyimide	<i>T_g</i> ^{a)} (°C)	<i>T_{d5%}</i> ^{c)} (°C)	<i>T_{d10%}</i> ^{c)} (°C)
PI-EtC6-ODPa	242	445	473
PI-EtC8-ODPa	190	444	472
PI-EtC6-6FDA	226	445	477
PI-EtC8-6FDA	199	455	484

a) Measured by TMA at a heating rate of 5°C/min. b) Measured by TMA in the range of 100–150°C at a heating rate of 5°C/min. c) 5% and 10% weight loss temperatures by TGA in N₂ at a heating rate of 10°C/min.

2-2) 光学特性

○紫外可視吸収スペクトル

4 種の FPI の紫外可視吸収スペクトルを Figure 1 に示す。これら比較すると、構造内のフッ素含量が多いほど吸収端が短波長に現れ、光透過性が高い結果となった。

○屈折率

Si 基板上で加熱イミド化して作成した 4 種の FPI フィルムの 4 波長での面内(n_{TE})及び面外(n_{TM})の屈折率を Prism Coupler により測定し、平均の屈折率 (n_{ave} , Figure 2a)、及び複屈折 (Δn , Figure 2b) を算出した結果を示す。

比較のため、PI-TFDB-ODPA の屈折率 (Figure 3, 文献値²⁾ を紫色で示している。屈折率は、フッ素含量 (F%) が多いほど低下した (PI-EtC6-ODPA: F%=26.2% > PI-EtC8-ODPA: 31.3% > PI-EtC6-6FDA: 34.0% > PI-EtC8-6FDA: 37.8%)。また、PI-TFDB-6FDA は F%=31.3% で PI-EtC8-ODPA と同じであるが、PI-EtC8-ODPA がより低い屈折率を示した。これは、柔軟なフッ素鎖とかさ高い Et 基を有することでポリマー鎖の凝集が疎となり、自由体積が増加したことが要因と考えられる。

複屈折はいずれも PI-TFDB-6FDA に比べ小さい値を示した。これは、柔軟なフッ素鎖が存在するために、秩序構造が形成されづらいことを示唆している。また、6FDA ユニットを有する FPI のほうがより小さい複屈折を示したのは、かさ高い 6FDA ユニットの配列を乱す効果によると考えられる。

3. ジアミンモノマーのアルキル置換基の検討

新たにジアミンモノマー MeC8、ⁱPrC8 と 6FDA を原料としたポリイミドを合成し、アルキル置換基 (R = Me, Et, ⁱPr) による物性の違いについて調べた。

3-1) 熱特性

PI-MeC8-ODPA, PI-EtC8-6FDA, PI-ⁱPrC8-6FDA の熱分析を行った結果を示す (Table 3)。

ガラス転移温度 (T_g) はおよそ 200℃程度であった。ガラス転移温度の値は、無置換 (R = H)¹⁾ の PI と比較して高い値である。この理由として、イミド基のオルト位に置換基が存在することで、C-N 結合の回転が阻害され、ポリマー鎖の分子運動が妨げられたことが考えられる。一方、置換基の大きさとガラス転移温度には相関が見られなかったことから、内部回転の阻害による剛直性の向上に加え、ポリマー鎖間の相互作用など、他

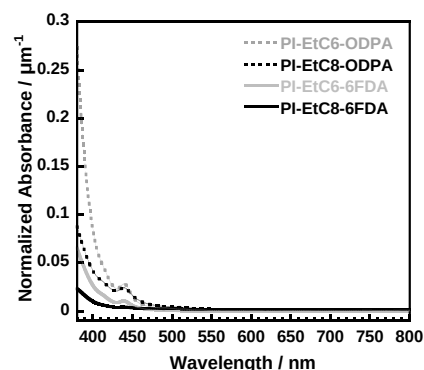


Figure 1. UV-Vis absorption spectra of FPIs.

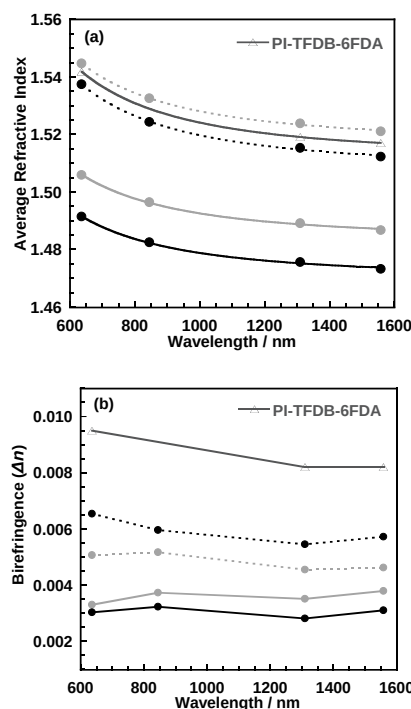
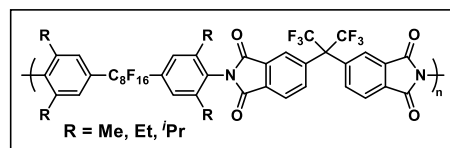
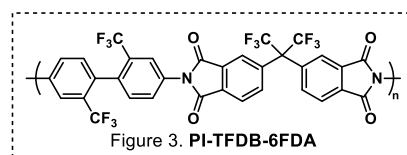


Figure 2. Wavelength dependence for average refractive indices (a) and birefringence (b) of FPIs.



の要因も T_g に影響を与えることが示唆された。

重量減少温度 (T_d) は **PI-EtC8-6FDA**、**PI-PrC8-6FDA** がほぼ同じ値を示し、**PI-MeC8-6FDA** はそれよりわずかに高い値を示した。これは、オルト位のアルキル基が主鎖に比べ熱的に弱いことを示唆しており、分子量の小さな Me 基の場合、アルキル基の分解によって失う重量が相対的に小さいため、高い値を示したと考えられる。無置換 ($R = H$) の場合の $T_{d5\%}$ が 524°C と報告されている¹ こともアルキル基が最も熱的に弱いことを裏付けている。

3-2) 光学特性

○紫外可視吸収スペクトル

石英基板上で加熱イミド化した 3 種の FPI フィルムの紫外可視吸収スペクトルを Figure 4 に示す。

PI-MeC8-6FDA、**PI-EtC8-6FDA** が高い光透過性を示したのに対し、**PI-PrC8-6FDA** は可視光領域に吸収が観測された。これは、**Pr** 基を有するジアミンモノマーが再結晶による精製を行った後も薄茶色を呈することが要因であると考えられる。

○屈折率

Si 基板上で加熱イミド化した 3 種の FPI フィルムの 4 波長での面内 (n_{TE}) 及び面外 (n_{TM}) の屈折率を Prism Coupler により測定し、平均屈折率 (n_{ave} , Figure 5a)、及び複屈折 (Δn , Figure 5b) を算出した結果を示す

屈折率は、**PI-EtC8-6FDA**: $F\%=37.8\% > \text{PI-MeC8-6FDA}$: $39.9\% > \text{PI-PrC8-6FDA}$: 36.0% の順で低下した。 $F\%$ が相対的に低いにも関わらず **PI-PrC8-6FDA** が最も低い屈折率を示したのは、**Pr** 基がかさ高いために分子体積あたりの分極が減少したためと考えられる。複屈折は 2-2) と同様に低い値を示した。

【結論】

本研究では、ジアルキル置換アニリン類とジヨードペルフルオロアルカンから新規含フッ素ジアミン化合物を合成し、それらを芳香族三無水物と重縮合することで、新しい構造の含フッ素ポリイミドの合成に成功した。得られたポリイミドは十分な耐熱性と高い光透過性を示し、また低い屈折率・複屈折を示したことから、高周波域での誘電特性にも優れることが期待できる。

【参考文献】

- 1) 大石好行ら、公開特許公報 JP2021-178956A.
- 2) S. Ando, Y. Watanabe, T. Matsuura, *Jap. J. Appl. Phys.*, 2002, 41, 5254-5258.

Table 3. Thermal properties of PIs.

Polyimide	$T_g^a)$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{d5\%}^c)$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{d10\%}^c)$ ($^\circ\text{C}$)
PI-MeC8-6FDA	227	474	499
PI-EtC8-6FDA	199	455	484
PI-iPrC8-6FDA	213	459	482
PI-HC8-6FDA	188	524	544

a) Measured by TMA at a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. b) Measured by TMA in the range of $100\text{--}150^\circ\text{C}$ at a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. c) 5% and 10% weight loss temperatures by TGA in N_2 at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

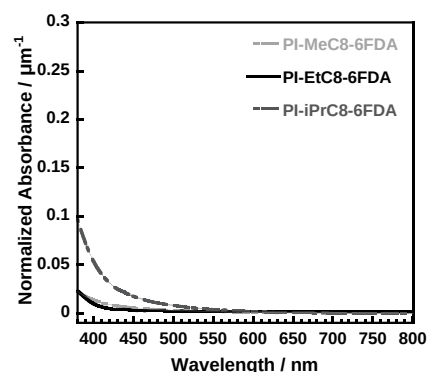


Figure 4. UV-Vis absorption spectra of FPIs.

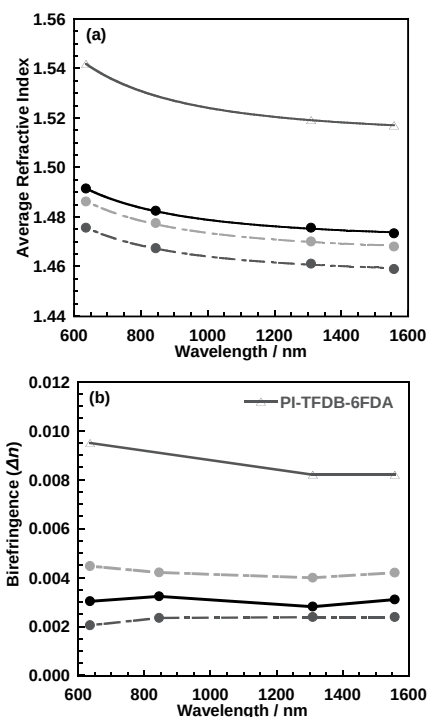


Figure 5. Wavelength dependence of average refractive indices (a) and birefringence (b) of FPIs.