

パーフルオロアルキレン含有テトラカルボン酸二無水物からの 含フッ素ポリイミドの合成と低誘電特性

岩手大院総理工 ○新沼龍平・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

<要旨>

本研究でパーフルオロアルキレン基含有テトラカルボン酸二無水物を合成し、それを用いて含フッ素ポリイミドの合成を行った。得られたポリイミドフィルムは誘電率 2.47、誘電正接 0.0027 を示した。これらの低誘電特性は、パーフルオロアルキレン基の低分極性、低運動性によるものであると考えられる。

<緒言>

ポリイミド(PI)は優れた熱特性、機械特性および電気特性を有しており、航空宇宙産業や電気・電子産業を始めとした広い分野で使用されている。近年、5G などの高周波帯の次世代通信技術の進展により、高周波帯に対応した低誘電樹脂(誘電率 $D_k < 2.5$ 、誘電正接 $D_f < 0.002$)の需要が高まっている。

$$D_k = \left(\frac{1 + 2 \left(\frac{P_m}{V_m} \right)}{1 - \left(\frac{P_m}{V_m} \right)} \right)$$

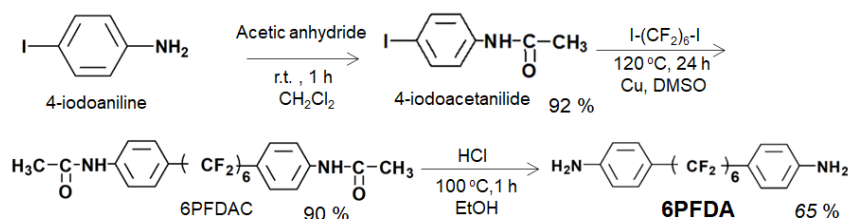
(P_m :原子団のモル分極率、 V_m :原子団のモル容積)

上記の Clausius-Mossotti の式によると、低誘電樹脂を設計するためには、モル分極率を低下させることが有効であり、その分子設計の一つとして、ポリマー鎖にフッ素原子を導入することが知られている。そこで、本研究では、パーフルオロアルキレン基を有する含フッ素ポリイミドフィルムを作製し、その誘電特性を含めた諸特性を評価することを目的とした。

<実験>

・ジアミンの合成

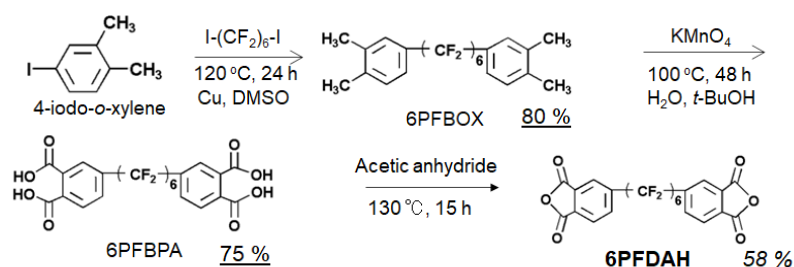
パーフルオロヘキシレン基含有ジアミンは、まず 4-ヨードアニリンのアミノ基をアセチル基によって保護した後、パーフルオロアルキレンジアイオダイドと銅粉存在下、DMSO 中 120℃で反応させるウルマンカップリング反応によりジアセトアニリドを合成し、それを酸性条件下で脱保護することによって合成した。生成物である、1,6-パーフルオロヘキシレン-4-ジアニリン(6PFDA)は、ヘキサンを溶媒とした再結晶により精製し、収率 64%で得ることができた。



Scheme 1. ジアミンの合成

・テトラカルボン酸二無水物の合成

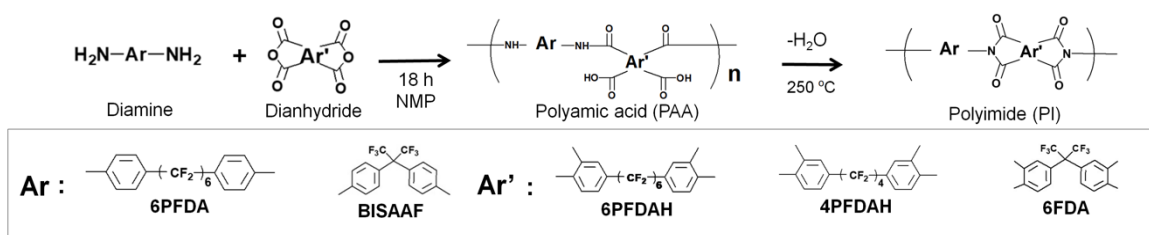
パーフルオロヘキシレン基含有酸二無水物は、4-ヨード-*o*-キシレンを出発物質とした合成経路にて合成した。まず、4-ヨード-*o*-キシレンをジアミンの合成と同様、パーフルオロアルキレンジアイオダイドとウルマン反応し、ビスオルトキシレンを合成した。次に、過マンガン酸カリウムを酸化剤として用い、メチル基を酸化することによってテトラカルボン酸を合成した。その後、無水酢酸と還流下で反応させることによって、酸二無水物を合成した。生成物である、1,6-パーフルオロヘキシレン-4,4'-ジフタル酸無水物(6PFDAH)は、酢酸エチル/ヘキサンを溶媒とした再結晶の後、昇華することによって精製した。また、1,4-パーフルオロブチレン-4,4'-ジフタル酸無水物(4PFDAH)の合成は、ビピリジルを触媒とした低温でのウルマン反応によって得られたビスオルトキシレンを基に行った。



Scheme 2. 酸二無水物の合成

・ポリイミドの合成

まず、ジアミンと酸二無水物を溶媒である NMP に溶解させた後、60°Cで反応させることによって、ポリアミド酸を合成した。その後、20wt%になるように調整したポリアミド酸溶液を、ガラス板にキャストし、250°Cまで段階的に昇温し、脱水、閉環させることによって熱イミド化を行い、ポリイミドフィルムを得た。イミド化の確認は FT-IR、熱重量分析にて行い、250°Cの加熱で完全にイミド化が完了することを確認した。



Scheme 3. ポリイミドの合成

<結果と考察>

パーフルオロヘキシレン含有ジアミン(6PFDA)とパーフルオロヘキシレン含有テトラカルボン酸二無水物(6PFDAH)からなるポリイミド (6PFDA-6PFDAH)は結晶性を示し、白濁した脆いフィルムとなった。そこで、結晶性を低下させるために、かさ高い構造であるヘキサフルオロイソプロピリデン含有モノマーとの共重合を検討した。その結果、二種類のポリイミド共重合体のフィルムは、結晶性が低下し淡黄色透明で柔軟な

ポリイミドフィルムを得ることができた。また、パーフルオロブチレン基含有テトラカルボン酸無水物(4PFDAH)を用いて合成したポリイミドは 6PFDAH から合成されたポリイミドと同様の性状を示した。

・熱特性

ポリイミドのガラス転移温度(T_g)は 159～238℃であり、パーフルオロアルキレン基の含有量が多いほど、 T_g が低下するという傾向が見られた。これはパーフルオロアルキレン基の分子間力が小さいことと、ヘキサフルオロイソプロピリデン基のかさ高さによるものだと考えられる。また、空気中における 5%重量減少温度(T_{d5})は 504～532℃であり、高い熱分解温度を示した。これは、C-F 結合の結合エネルギーが大きいことに起因している。

Table 1. Thermal properties of PIs.

Diamine	Dianhydride	T_{d5}^a (°C)		Char yield ^b (%)	T_g (°C)			T_m^f (°C)
		in air	in N ₂		DSC ^c	DMA ^c	TMA ^c	
6PFDA	6PFDAH	529	538	46	159	- ^e	- ^e	365
6PFDA	6FDA	505	524	52	228	223	224	- ^d
6PFDA	6PFDAH /6FDA(50/50)	507	524	45	191	184	187	- ^d
BISAAC	6PFDAH	513	526	52	207	213	207	- ^d
6PFDA /BISAAC(50/50)	6PFDAH	525	545	55	175	170	174	- ^d
6PFDA	4PFDAH	532	529	52	- ^d	- ^e	- ^e	364
BISAAC	4PFDAH	504	529	52	238	230	229	- ^d
BISAAC	6FDA	508	524	54	311	313	310	- ^d

a) 5% weight loss temperatures by TGA in air or N₂ at a heating rate of 10 °C/min. b) Char yield at 800 °C in N₂. c) Detected by DSC, TMA, and DMA in N₂ at a heating rate of 20 °C/min, 10 °C/min, and 2 °C/min, respectively. d) Not detected. e) Not measurable due to brittle film. f) Detected by DSC in N₂ by 1st heating at a heating rate of 20 °C / min.

・光学特性

Table 2 には得られたフィルムの光学特性について、Figure1 には紫外・可視吸収領域 (200～800 nm)における UV-vis 測定の結果を示している。ヘキサフルオロイソプロピリデン基含有ホモポリマーは、共重合体と比較して高い透明性を示した。これはヘキサフルオロイソプロピリデン基が分子間の電荷移動錯体の形成を阻害したためだと考えられる¹⁾。また 6PFDA-6PFDAH のポリイミドは、複屈折が 0.049 と、今回合成したポリイミドの中では高い数値となった。これは、結晶性に由来する面内での配向によるものだと考えられる。

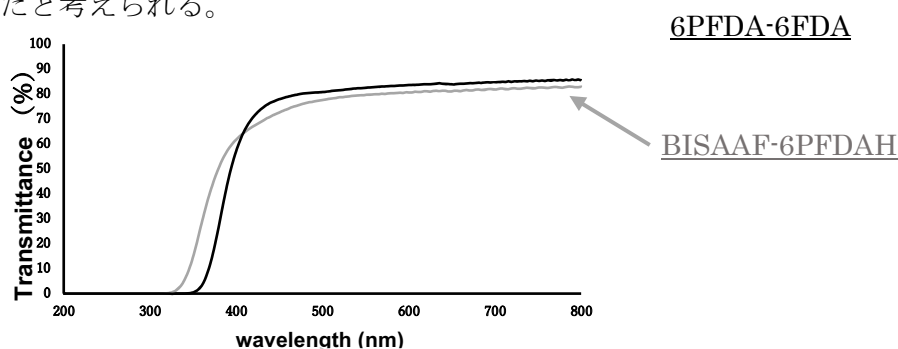


Figure 1. UV-vis spectra of PI films prepared at 250 °C for 1

Table 2. Optical properties of PIs

Diamine	Dianhydride	$n_d^a)$		$\Delta n^c)$	$n_{ave}^d)$	$\epsilon^e)$	$\lambda_{cutoff}(nm)$	$T_{500}(\%)$
		TE ^{b)}	TM ^{b)}					
6PFDA	6PFDAH	1.554	1.505	0.049	1.538	2.60	- ^{f)}	- ^{f)}
6PFDA	6FDA	1.528	1.527	0.001	1.528	2.57	316	78
6PFDA	6PFDAH/6FDA(50/50)	1.518	1.516	0.002	1.517	2.53	363	65
BISAAF	6PFDAH	1.525	1.524	0.001	1.525	2.56	341	81
6PFDA/BISAAF(50/50)	6PFDAH	1.516	1.515	0.001	1.516	2.53	347	75
6PFDA	4PFDAH	1.554	1.545	0.009	1.551	2.65	- ^{f)}	- ^{f)}
BISAAF	4PFDAH	1.552	1.552	0.000	1.552	2.65	340	83
BISAAF	6FDA	1.550	1.549	0.001	1.550	2.64	354	88

a) Refractive index by a prism coupler (d-line: 588 nm). b) TE, in-plane refractive index; TM, out-of-plane refractive index. c) Birefringence at a wavelength of 588 nm. d) $n_{ave} = \sqrt{(n_{TE}^2 \times 2 + n_{TM}^2) / 3}$; n_{TE} and n_{TM} were used at a wavelength of 588 nm. e) Dielectric constant calculated from the equation: $\epsilon = 1.10 n_{ave}^2$. f) Not measurable due to opacity.

・誘電特性

ポリイミドフィルムの誘電率(D_k)と誘電正接(D_f)を空洞共振器(10GHz、TM モード)を用いて測定した。結晶性の高いポリイミド(6PFDA-6PFDAH)は2.53の D_k と0.0020の低い D_f を示した。ほかのポリイミドに比べて D_k が大きくなった理由は、結晶性が高いために自由体積が減少したことによるものだと考えられる。その一方、小さい D_f を示した理由は、結晶性に由来する分子運動の抑制によるものと考察できる。また、パーフルオロヘキシレン基を有するポリイミド共重合体は低い D_k (2.47)と低い D_f (0.0027)を達成した。これは、得られたポリマーが非晶質であり、また、棒状のパーフルオロヘキシレン鎖が屈曲のヘキサフルオロイソプロピリデン基より、分極率が小さくかつ低い運動性を有しているためであると考察できる。また、4PFDAHを用いたポリイミドは6PFDAHのものとは比べ D_k と D_f は高くなった。これは、繰り返し単位内のフッ素含有量が低下したためだと考えられる。

Table 3. Dielectric properties of PIs.

Diamine	Dianhydride	$\epsilon^a)$	$D_k^b)$	$D_f^b)$	D_k	D_f	D_k	D_f
			10 GHz TE mode	10 GHz TE mode	20 GHz TE mode	20 GHz TE mode	10 GHz TM mode	10 GHz TM mode
6PFDA	6PFDAH	2.60	- ^{c)}	-	-	-	2.53	0.0020
6PFDA	6FDA	2.57	2.48	0.0036	2.51	0.0046	2.54	0.0038
6PFDA	6PFDAH/6FDA(50/50)	2.53	2.47	0.0024	2.51	0.0026	2.49	0.0029
BISAAF	6PFDAH	2.56	2.51	0.0030	2.53	0.0031	2.52	0.0030
6PFDA/BISAAF(50/50)	6PFDAH	2.53	2.44	0.0027	2.46	0.0027	2.47	0.0027
6PFDA	4PFDAH	2.65	- ^{c)}	-	-	-	2.53	0.0025
BISAAF	4PFDAH	2.65	2.55	0.0062	2.56	0.0064	2.57	0.0054
BIS-A-AF	6FDA	2.64	2.65	0.0070	2.64	0.0054	2.63	0.0053

a) Dielectric constant calculated from the equation: $\epsilon = 1.10 n_{ave}^2$. b) Dielectric constant (D_k) and dissipation factor (D_f) measured with a cavity resonator. c) Not measurable due to brittle film.

[参考文献]

- 1) S. Ando, et al., *Polym. J.*, **29**, 69-76 (1997).