

塩形成を低減した半芳香族ポリイミドの合成および低誘電率材料への応用

(山形大院有機) 佐藤任・遠藤大樹・東原知哉
((株)レゾナック) 前野智亮・川端泰典

Abstract: Semi-aromatic polyimides have received much attention due to their accessibility to low-dielectric materials with high thermal stability. However, in the synthesis of poly(amic acid) (PAA) derived from an alicyclic diamine and an aromatic dianhydride, the significant salt formation between generated oligomeric PAA and the alicyclic diamine tends to inhibit the polymerization. By adopting the seed polymer and two-stage methods without using additives such as carboxylic acids, we successfully prepared a highly viscous PAA solution by copolymerization employing 4,4'-diaminodicyclohexyl methane, 4,4'-diaminodiphenyl ether, and pyromellitic dianhydride in *N,N*-dimethylacetamide with suppressing the salt formation in the polymerization.

1. 緒言

ポリイミドは、優れた耐熱性、耐薬品性、及び機械的特性を有するスーパーエンジニアリングプラスチックの代表格として様々な産業分野の発展に寄与してきた¹。近年、5G 通信技術の定着や 6G 時代到来を見据え、高周波数帯の領域における通信デバイスの開発が急務となっている。高周波数帯の通信では、回路基板やプリント配線基板等の伝送損失が大きくなることが課題であり、これを低減するため、低い誘電率を有する層間絶縁材料の起用が求められている。従って、優れた特性を有するポリイミドの低誘電率化に関する研究に大きな注目が集まっている。

低誘電率を示すポリイミドの分子設計指針を定める上で、Clausius-Mossotti の式(1)が役立つ。

$$\varepsilon_r = 1 + 2(\sum \phi / \sum v) / 1 - (\sum \phi / \sum v) \quad (1)$$

ε_r : 誘電率、 ϕ : モル分極率、 v : モル体積

式(1)より、低い ε_r 値を達成するためには、モル分極率が小さく、モル体積が大きい化学構造を導入する必要があることが分かる。ポリイミド材料で考えると、例えば①主鎖中に分子量の大きなモノマーを使用して分極率の高いイミド環含有率を低下させること、②モル分極率の小さいフッ素原子やトリフルオロメチル基をもつジアミンやジカルボン酸無水物のモノマー原料を使用すること、③モノマー原料へのかさ高い化学構造の導入によりモル体積を増加させることが有効である^{2,3}。しかしいずれも高価なモノマーの起用を余儀なくされる場合が多く、工業化の観点から問題が残る。

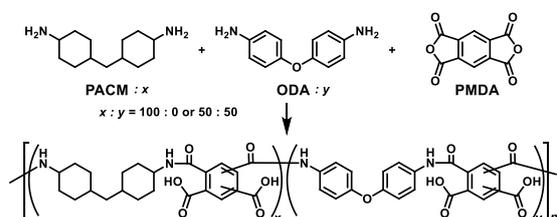
モル分極率の小さい脂環構造を有するモノマー原料を起用することで、比較的安価にポリイミドの低誘電率化が達成できる。しかし、脂肪族ジアミンをモノマー原料として起用した場合、芳香族ジアミンに比べて塩基性が高く、重合中に生成するポリアミック酸(PAA)のカルボキシ基と未反応の脂肪族ジアミンのアミノ基との間で難溶の塩が形成されることで、重合進行が妨げられる。特に、比較的分子量の低い安価な芳香族テトラカルボン酸二無水物と脂環式ジアミンとを用いた重合では、難溶性塩を形成する場合が多く、均

一な溶液重合の達成が困難である。一般に、界面重縮合を除いた不均一系の溶液重合では、2種類のモノマーの化学量論比が崩れ、高分子量が生成されない。塩形成阻害剤としてカルボン酸を添加する対処法があるが、より環境低負荷な無添加系の方法論が求められる。

本研究では、低誘電ポリイミドの開発を目的とし、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン) (PACM)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA)、及びピロメリット酸無水物 (PMDA)を用いた共重合により、半芳香族 PAA の合成を行った。カルボン酸無添加の条件下、seed polymer 法及び二段階法を用いて難溶塩の形成を抑制することで、最終的に均一な PAA 溶液を得ることに成功した。

2. 実験

重合経路を **Scheme 1** に示す。重合は、0-5 °Cまたは室温下、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc)中で行い、最終的なポリマー濃度が 20 wt%になるように調整した。Seed polymer 法は、別バッチで作製した PAA 溶液を添加した後、ジアミンとジカルボン酸無水物のモノマーとを追添して重合を行う方法である (**Figure 1**)。Seed polymer を先添加することにより、初期に形成される難溶性の低分子塩の濃度を低下させることができ、形成塩の再溶解性の向上が期待できる。二段階法は、モノマーの添加を二段階に分け、*in-situ* で重合する方法である。推定される難溶性の塩形成阻害の仕組みは seed polymer 法のそれと同じであり、一段階目にオリゴマーもしくはポリマーを先形成し、二段階目にモノマーを追添することで、やはり難溶性の低分子塩の濃度を低下させることで溶解性の向上を狙った。最後に、得られた PAA の加熱イミド化によりフィルムを作製し、熱分析及び誘電率測定を行った。



Scheme 1. Synthesis of PAA by ternary copolymerization between PACM, ODA, and PMDA in DMAc.

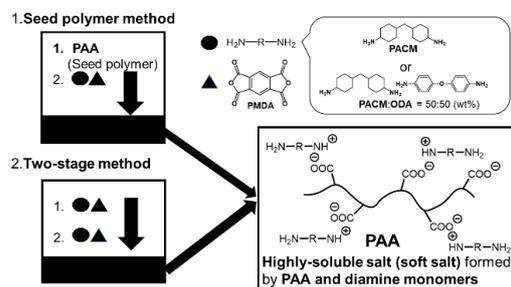


Figure 1. Illustration of a possible mechanism for the suppression of hardly-soluble low-molecular-weight salts by decreasing their concentration based on the seed polymer and two-stage methods.

3. 結果と考察

3.1 Seed polymer 法を用いたポリアミック酸の合成

Seed polymer 法を用いた PAA の合成結果を **Table 1** に示す。まず、seed polymer をポリマー全量の 25 wt%になるように先添加し、室温で PAA の重合を行った (PAA-1)。その結果、生成塩が反応開始から 8 時間後に完全に再溶解し、優れた塩抑制効果が見られた。また、重合温度を 0-5°Cに下げることで、塩の再溶解に 24 時間を要するものの、高い相対粘度値 1.19 dL/g をもつ PAA が得られた (PAA-2)。次に、PACM:ODA (50:50, wt%)及び PMDA の三元共重合を検討した。芳香族ジアミンはアミノ基の塩基性が低く、塩形成しないため脂肪族アミンによる低分子塩の濃度を下げることが可能であり、溶解性の向上が期待される。その結果、塩の再溶解に要する時間が最も短く、0-5°Cの条件で、反応開始から 3 時間後に完全溶解した。また、ポリマー全量の 15 wt%に減少させた PAA-4 では、塩が完全に再溶解するまで室温でも 24 時間かかることから、先添加する seed polymer の添加量の影響が大

きいことが分かった。

Table 1. Seed polymer 法による PAA の合成

| Sample | Addition method | Seed polymer η_{inh} [dL/g] | PACM : ODA (by wt%) | Diamine : PMDA (by mol%) | η_{inh} of PAA ^a [dL/g] | Sol. of PAA ^b |
|--------|---------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------|---|----------------------------------|
| PAA-1 | Seed polymer r.t. | 0.52 (25 wt%) | 100 : 0 | 50 : 50 | 0.36 | ○ Salts dissolved after 8 h. |
| PAA-2 | Seed polymer 0~5 °C | 1.19 (25 wt%) | 100 : 0 | 50 : 50 | 0.73 | ○ Salts dissolved after 24 h. |
| PAA-3 | Seed polymer 0~5 °C | 0.58 (25 wt%) | 50 : 50 | 50 : 50 | 0.67 | ○ Salts dissolved after 3 h. |
| PAA-4 | Seed polymer r.t. | 0.53 (15 wt%) | 50 : 50 | 50 : 50 | 0.73 | ○ Salts dissolved after 24 h. |

^a η_{inh} Values of the resulting PAAs were measured at 30 °C in DMAc at a concentration of 0.5 g/dL.

^bSolubility of PAA at the concentration of 20 wt% in DMAc. ◎; always completely-soluble during polymerization, ○; completely-soluble after 24 h of the polymerization time, △; mostly-soluble after 24 h of the polymerization time, X; insoluble or mostly-insoluble after 24 h of the polymerization time.

3.2 二段階法を用いた PAA の合成

Seed polymer 法は別バッチでの seed polymer の調製が必要であるため、製造工程が煩雑となる。そこで、ワンポットにてモノマーの添加を二段階に分けることで、一段階目に *in situ* でオリゴマーまたはポリマーを先形成することにより、seed polymer 法と同様に溶解性向上が期待される。塩形成しないことが分かっている ODA と PMDA とを一段階目で仕込み、1 時間重合させ、オリゴマー/ポリマー化した後、PACM 全量と残りの PMDA を追添することで PAA 合成を行った (Table 2)。まず、ODA/PMDA (33:67 mol%)を加えた後、PACM を最後に加えた PAA-5 (3 量体オリゴマー先形成)で効果的な塩抑制を達成した。これは全量の PACM を最後に加えることで、低分子塩の濃度が低下したためと考えられる。しかし、ODA に対して PMDA を過剰量用いるの必要があり、先に形成されるオリゴマー末端のカルボニル基や未反応の PMDA が加水分解の影響を受けやすいため、重合系の脱水の徹底が必

Table 2. 二段階法による PAA の合成

| Sample | Addition method | ODA : PMDA (by mol%) 1st stage | PACM : ODA (by wt%) | Diamine : PMDA (by mol%) | η_{inh} ^a [dL/g] | Sol. of PAA ^b |
|--------|--|--------------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| PAA-5 | 2-stage 3-mer oligomers pre-formed | 33 : 67 | 50 : 50 | 50 : 50 | 0.87 | ○ Salts dissolved after 8 h |
| PAA-6 | 2-stage 10-mer oligomers pre-formed | 55 : 45 | 50 : 50 | 50 : 50 | 0.61 | △ |
| PAA-7 | 2-stage 20-mer oligomers pre-formed | 53 : 47 | 50 : 50 | 50 : 50 | 0.81 | △ |
| PAA-8 | 2-stage 30-mer oligomers pre-formed | 52 : 48 | 50 : 50 | 50 : 50 | 0.79 | ○ Salts dissolved after 24 h |
| PAA-9 | 2-stage High-molecular-weight polymers pre-formed | 50 : 50 | 50 : 50 | 50 : 50 | 0.98 | △ |

^a η_{inh} was measured at 30 °C in DMAc at a concentration of 0.5 g/dL.

^bSolubility of PAA at the concentration of 20 wt% in DMAc. ◎; always completely-soluble during polymerization, ○; completely-soluble after 24 h of the polymerization time, △; mostly-soluble after 24 h of the polymerization time, X; insoluble or mostly-insoluble after 24 h of the polymerization time.

須となる。そこで、ODA に対して PMDA を小過剰用いる系を検討した。実際に、一段階目の仕込み比 (ODA:PMDA, mol%) を 55:45 (PAA-6)、53:47 (PAA-7)、52:48 (PAA-8)、及び 50:50 (PAA-9) に調整することで、Flory の理論上 10 量体、20 量体、30 量体、及び無限大の高分子量体の seed polymer を先形成させた後、全量の PACM と残りの PMDA とを追添した。その結果、30 量体の seed polymer を先形成する系 (PAA-8) のみが比較的高い塩抑制効果を示した。得られた結果より、先形成する seed polymer がある程度高分子量体であるため、形成塩の剛直性が低下し、溶解性の向上につながったと推定される。一方、seed polymer が高分子量化し過ぎると、追添モノマーとの混和性が悪いためか、均一な重合溶液が得られず、二段階目に加えたモノマー間のみで低分子量の塩形成が進み、塩抑制効果がほとんど発現されなかったと考えられる。

3.3 熱特性及び誘電特性評価

得られた PAA の加熱イミド化により、ポリイミド (PI) フィルムを得た後、TGA 及び DSC 測定により熱特性を評価した (Table 3)。TGA 測定の結果、全てのサンプルにおいて 438 °C を超える 5% 重量損失温度 ($T_{d5\%}$) を示し、優れた耐熱性を示した。また、芳香族ジアミンの ODA を 50 wt% 導入することにより、 $T_{d5\%}$ が 5-15 °C 向上した。一方、得られたポリイミドは剛直性が高く、DSC 測定の温度範囲ではガラス転移点及び融点は観察されなかった。誘電率及び誘電正接の測定の結果、120 °C/1 時間の乾燥条件下、全てのサンプルにおいて 3 以下の比較的低い誘電率を示した。特に、PACM を 100 wt% 用いた PAA-2 では誘電率 2.66/誘電正接 0.0023 (絶乾条件) の優れた誘電特性を示した。

Table 3. PI フィルムの熱特性及び誘電特性

| Sample | η_{inh} (dL/g) | Diamine (by wt%) | $T_{d5\%}$ (°C) | T_g (°C) | T_m (°C) | T_c (°C) | Dry condition (120 °C, 1h) | | Normal condition (24 °C × 50%RH, 72 h) | |
|--------|------------------------|---------------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------------|--------|---|--------|
| | | | | | | | D_k | D_f | D_k | D_f |
| PAA-2 | 0.73 | PACM 100 | 438 | N/A | N/A | N/A | 2.66 | 0.0023 | 2.74 | 0.0067 |
| PAA-3 | 0.67 | PACM:ODA 50:50 | 443 | N/A | N/A | N/A | 2.98 | 0.0024 | 3.11 | 0.0093 |
| PAA-4 | 0.73 | PACM:ODA 50:50 | 449 | N/A | N/A | N/A | 2.96 | 0.0023 | 3.08 | 0.0086 |
| PAA-5 | 0.87 | PACM:ODA 50:50 | 452 | N/A | N/A | N/A | 2.99 | 0.0023 | 3.12 | 0.0091 |
| PAA-8 | 0.79 | PACM:ODA 50:50 | 453 | N/A | N/A | N/A | 2.97 | 0.0024 | 3.10 | 0.0089 |

4. 結論

本研究では、別バッチで作製した PAA を先添加し重合する手法 (seed polymer 法) 及びモノマーの添加を二段階に分けて重合する手法 (二段階法) により、脂肪族アミンと芳香族酸二無水物とから高粘度の PAA の合成に成功した。熱イミド化により得られた PI フィルムは、優れた耐熱性 ($T_{d5\%} > 438$ °C) を有しており、乾燥条件下でいずれも 3 以下の低い誘電率を示した。

5. 参考文献

- (1) 今井淑夫, エレクトロニクス実装学会誌 **2001**, 50, 640-646.
- (2) Hougham, G.; Viehbeck, A.; Chapple-Sokol, D. J. *Macromolecules* **1994**, 27, 5964-5971.
- (3) Tao, L.; Yang, H.; Liu, J.; Fan, L.; Yang, S. *Polymer* **2009**, 50, 6009-6018.