

縮環したテトラカルボン酸二無水物を原料とした 低誘電率 PI の開発

(山形大院有機¹・(株)レゾナック²)[○]三浦大典¹, 川端泰典², 東原知哉^{1,*}

【要旨】

本研究では、低誘電率材料の開発を目標とし、立体構造の明確な脂環・縮環構造を持つテトラカルボン酸二無水物の bicyclo[2.2.1]heptane-2-endo,3-endo,5-exo,6-exo-tetracarboxylic-2,3;5,6-dianhydride (BHDA_{dx}) を原料とし、脂環式ジアミンの 4,4'-methylenebis(cyclohexylamine) (PACM) や芳香族ジアミンの 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane (BAPP) との付加縮合に基づく低誘電率ポリイミド (PI) の開発を行った。得られた 3 種類の BHDA_{dx} 系 PI フィルムの比誘電率 (D_k) は 2.74-2.83 (10 GHz, 乾燥条件) と求まり、非フッ素系 PI としては低い値を示した。さらに、これら BHDA_{dx} 系 PI は優れた溶解性、耐熱性、及び透明性も示した。

【緒言】

PI は、耐熱性、機械的特性、及び耐薬品性に優れるスーパーエンジニアリングプラスチックとして知られている。近年、6G 時代到来を見据え、高耐熱・低誘電率材料の需要が急増している。しかし、一般的な PI は高耐熱性を示すが、 $D_k > 3$ 以上と高いことが課題である。誘電体の比誘電率は以下の Clausius-Mosotti の式で算出される。

$$\varepsilon_r = \frac{1+2(\sum \varphi/\sum v)}{1-(\sum \varphi/\sum v)} \quad (\varepsilon_r: \text{比誘電率}, \varphi: \text{モル分極率}, v: \text{モル体積})$$

この式から誘電体の低誘電率化には、モル分極率が小さく、分子容が大きい分子構造の導入が有効であることが分かる。例えば、分子分極率の低いフッ素を構造内に導入することが PI の低誘電率化に効果的である¹。しかし、フッ素含有 PI は高コストなモノマーの使用を余儀なくされる場合が多い。従って、非フッ素系低誘電率 PI 材料の開発に注目が集まっている。

PI へのかさ高い脂環構造の導入は、耐熱性を大きく損ねることなく、低誘電率特性、溶剤可溶性、透明性等を付与する方法の一つとして知られている²。本研究では、脂環かつ縮環構造をもつテトラカルボン酸二無水物として、立体異性の明確な 2-endo,3-endo,5-exo,6-exo 体の BHDA_{dx} (図 1) を起用した PI の開発を行った。BHDA_{dx} の脂環構造により PI フィルムの透明性と低誘電率とが期待され、縮環構造により高耐熱性が保証されると期待した。実際に、脂環式ジアミン化合物の PACM や分子量の大きい芳香族ジアミン化合物の BAPP との共重合を行い、得られた PI の熱特性、光透過性、及び誘電特性を評価した。

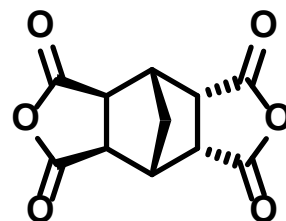
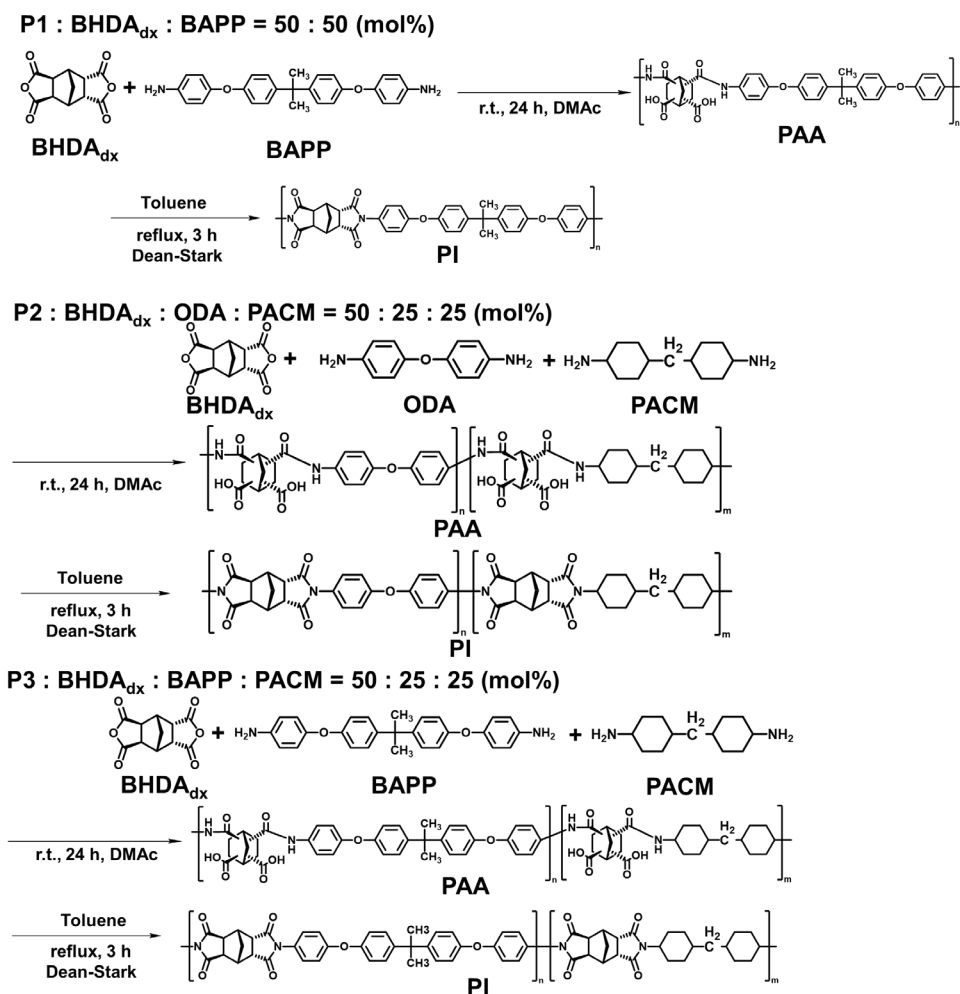


図 1. BHDA_{dx} の化学構造

【実験】

BHDA_{dx}、4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA)、PACM、及び BAPP を原料として、**P1**: BHDA_{dx}:BAPP (50:50 mol%)系 PI、**P2**: BHDA_{dx}:ODA:PACM (50:25:25 mol%)系 PI、及び **P3**: BHDA_{dx}:BAPP:PACM (50:25:25 mol%)系 PI をそれぞれ合成した (図 2)。PI を合成するにあたり、相当するポリアミック酸 (PAA) 溶液を調整後、そのまま加熱し脱水環化反応を進行させる 1 pot 直接加熱イミド化法を採用した。**P1-P3** はいずれもイミド化後の反応溶液中に PI の析出は見られず、BHDA_{dx} 系 PI の高い溶解性が示された。重合後のワニスをもそのままガラス基板上に 120 μm のバーコーターを用いて塗布し、100 °C、150 °C、200 °C、250 °C でそれぞれ 1 時間、窒素気流下で加熱することで PI フィルムを作製した。**P1-P3** において、いずれもクラックのない良質な自立フィルムが得られた。最後に、得られた PI フィルムの熱特性、光透過率、*D_k*、及び *D_f* を評価した。

図 2. BHDA_{dx} 系 PI の合成経路



【結果と考察】

1. PI フィルムの熱特性評価

PI フィルムの耐熱性を TGA 及び DSC 測定により評価した。測定結果を表 1 にまとめた。PI フィルムの TGA 測定において、得られたフィルムの 5%重量損失温度 ($T_d^{5\%}$)は 442.2-476.3 °Cと求まり、いずれも優れた耐熱性を示した。DSC 測定において、**P1**

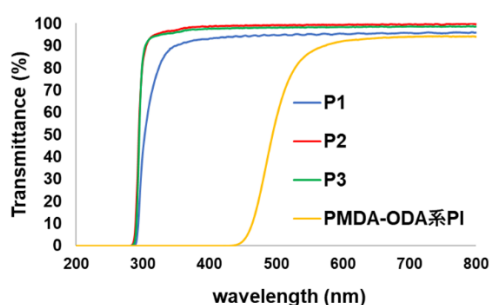
表 1. BHDA_{dx}系 PI フィルムの耐熱性

(BHDA_{dx}:BAPP)及び **P3** (BHDA_{dx}:BAPP:PACM)は約 300 °Cのガラス転移温度 (T_g)を示した。一方、**P2** (BHDA_{dx}:ODA:PACM 系)は測定範囲内に T_g が見られなかった。BAPP は芳香族からなるものの、イミド含量率が低く、かつ柔軟なエーテル結合を含むため、測定範囲内に T_g が観測されたものと推定される。

No	Composition (by mol%)	$T_d^{1\%}$ (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	T_g (°C)
P1	BHDA _{dx} : BAPP (50 : 50)	461	476	301
P2	BHDA _{dx} : ODA : PACM (50 : 25 : 25)	348	442	ND
P3	BHDA _{dx} : BAPP : PACM (50 : 25 : 25)	350	452	298

2. PI フィルムの光学特性評価

PI フィルムの透明性を UV-vis 光透過率測定により評価した。また、比較サンプルとして PMDA:ODA 系 PI フィルムを作製した。測定結果を図 3 及び表 2 に示す。合成した BHDA_{dx} 系 PI フィルムは、PMDA:ODA 系 PI フィルムよりも低波長側まで光透過率が高く、優れた光透過性を有することが分った。BHDA_{dx} 系 PI フィルム同士の比較では、PACM を導入した **P2** 及び **P3** の方が、ジアミンに BAPP のみを使用した **P1** よりも低波長領域の光透過率が高かった。このように、脂環式ジアミンを共重合化することで PI フィルムの透明性が向上することが明らかになった。

図 3. BHDA_{dx}系 PI フィルムの UV-vis 光透過率曲線表 2. BHDA_{dx}系 PI フィルムの光透過率

No	Composition (by mol%)	T_{300} (%)	T_{350} (%)
P1	BHDA _{dx} : BAPP (50 : 50)	43	90
P2	BHDA _{dx} : ODA : PACM (50 : 25 : 25)	83	97
P3	BHDA _{dx} : BAPP : PACM (50 : 25 : 25)	87	93

3. PI フィルムの誘電特性評価

誘電特性の評価結果を表 3 に示す。**P1-P3** は乾燥条件下で $D_k=2.74-2.83$ 、常温常湿条件下で $D_k=2.90-3.13$ と求まり、Kapton 組成の PI のそれより低い値を示した。特に BAPP を使用した **P1** 及び **P3** は、常温常湿条件下でそれぞれ 2.96 及び 2.90 と 3 を下回る D_k 値を示し、乾燥条件に比べて上昇幅が小さいことが明らかになった。これは、分子量の大きい BAPP の導入により PI のイミド含有率が低下し、吸水率が低下したためと推定される。一方、BHDA_{dx} 系 PI は、3 種類とも Kapton 組成の PI よりも高い D_f 値を示した。これは、脂環構造の導入により分子鎖の運動性が上昇したことが原因と推定される。今後は D_f 値を低下させる分子設計の改良と重合条件の最適化が必要である。

表 3. BHDA_{dx} 系 PI フィルムの誘電特性 (10 GHz)

No	Composition (by mol%)	Drying Condition		25 °C, 40 %RH	
		D_k (10 GHz)	D_f (10 GHz)	D_k (10 GHz)	D_f (10 GHz)
P1	BHDA _{dx} : BAPP (50 : 50)	2.83	0.010	2.96	0.017
P2	BHDA _{dx} : ODA : PACM (50 : 25 : 25)	2.80	0.012	3.13	0.037
P3	BHDA _{dx} : BAPP : PACM (50 : 25 : 25)	2.74	0.008	2.90	0.019
P4	PMDA : ODA (50 : 50)	3.31	0.0036	3.53	0.014

【結論】

本研究では、低誘電率材料を目標として、立体構造の明確な脂環・縮環構造を持つテトラカルボン酸二無水物を起用した BHDA_{dx} 系 PI の開発を行った。得られた BHDA_{dx} 系 PI は耐熱性及び光透過性が高く、 D_k 値は乾燥条件下で 2.74-2.83 (10GHz)と求まり、非フッ素系 PI としては低い値を示した。特に BAPP を使用した系は、常温常湿条件下においても 3 以下の低い D_k 値を示すことが明らかになった。

【参考文献】

- [1] Ando, S.; Matsuura, T.; Sasaki, S. *Macromolecules* **1992**, 25, 5858-5860.
- [2] Matsumoto, T.; Kurosaki, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 5684-5685.