

N-シリル化脂環式ジアミンと脂環式二無水物からの全脂環式ポリイミドの合成

東京工業大学・大学院理工学研究科 酒井 良正、渡辺 康史、上田 充

岩手大学・工学部 大石 好行、森 邦夫

Tel&Fax: 03-5734-2126 E-mail ysakai@polymer.titech.ac.jp

[緒言]

現在、大規模集積回路(LSI)の層間絶縁膜材として用いられているポリイミドは、その誘電率は 3.5 付近であり、将来の LSI の高速・大容量化における配線遅延を防ぐために要求されている誘電率 2.0~2.5 という数値を満たしていない。配線を通る電気信号の伝播速度は次式で表される。

$$V = \frac{k \cdot C}{\sqrt{\epsilon}} \quad (\text{eq.1})$$

V = propagation velocity (cm/nsec)
 ϵ = dielectric constant
C = velocity of light
k = constant

この式から誘電率の減少が電気信号の伝播速度を増大させることが分かる。芳香族ポリイミドの誘電率が高い原因として、主に極性の高いイミド基、分子内、分子間電荷相互作用などが挙げられる。ポリマーの誘電率を下げるには次の 2 点を考慮する必要がある。

- (1) フッ素原子のようなモル分極率の小さな原子を導入する。
- (2) 密度を小さくするために嵩高い構造を導入する。

そこで、現在、全脂環式ポリイミドの合成が盛んに研究されている。これは嵩高い脂環の導入によりポリマーの密度が下がり、またポリイミドの分子内および分子間電荷相互作用を無くすことができるためである。更に、全脂環式ポリイミドは脂肪族ポリイミドに比べて良好な耐熱性を有している。

しかし、脂環式ジアミンは高い塩基性を有しているので、二無水物との開環重付加物であるポリアミド酸と容易に塩形成をする。従って、高分子量のポリイミドを得ることは難しい。

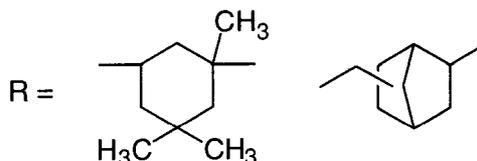
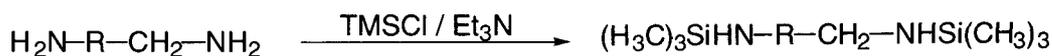
先に、我々はこの塩形成の問題を回避するために N-シリル化ヘキサメチレンジアミンを用いて芳香族二無水物との重合を検討し、シリルエステル中間体を経て比較的高分子量のポリアミド酸が容易に得られることを報告した。¹そこで、本研究ではこの知見を基に、N-シリル化脂環式ジアミンと脂環式二無水物との重合による全脂環式ポリイミドの合成について検討した。その結果、この方法は全脂環式ポリイミドの合成に有効であることを見出したので報告する。

[実験および結果と考察]

本研究では、低誘電率のポリイミドを開発するために、嵩高い構造を有する N-シリル化ジアミンとして 5-trimethylsilylamino-N-trimethylsilyl-1,3,3-trimethylcyclohexanemethylamine と 2,5(2,6)-bis(N-trimethylsilylaminomethyl)bicyclo[2.2.1]heptane の合成を行った。(Scheme 1.)

1. 脂環式ジアミンのトリメチルシリル化

ジアミンのトルエン溶液を窒素雰囲気下で5℃以下に冷却し、滴下ロートからトリメチルクロロシランを温度の上昇に注意しながらゆっくり滴下した。次に酸受容剤としてトリエチルアミンを滴下ロートからゆっくり滴下し、5℃で2時間、60℃で24時間加熱した。反応終了後、吸引濾過によりトリエチルアミン塩酸塩を取り除き、トルエンを減圧蒸留により、留去した。残液を2回の減圧蒸留により精製した。

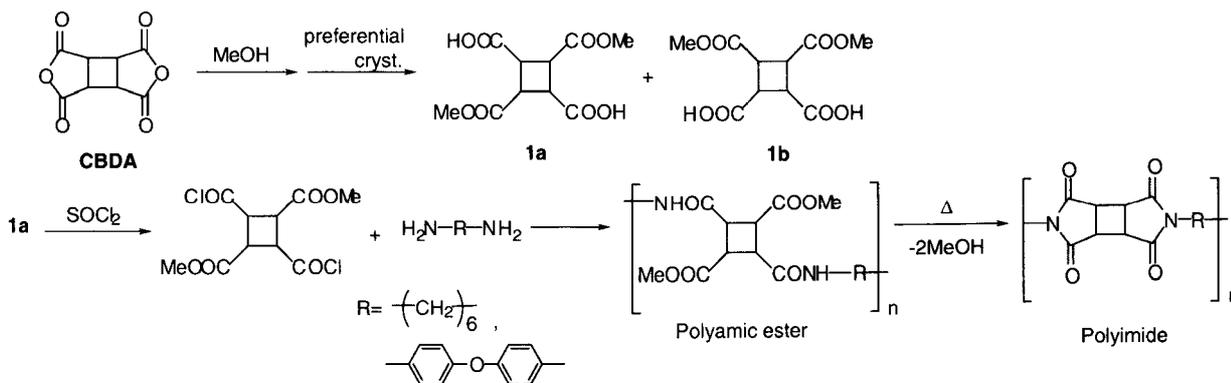


Scheme 1.

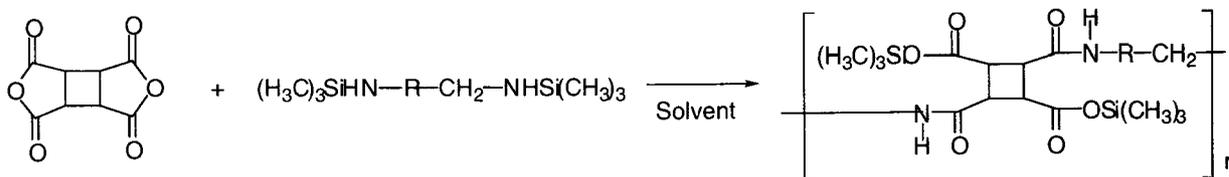
2. 脂環式ポリイミドの合成

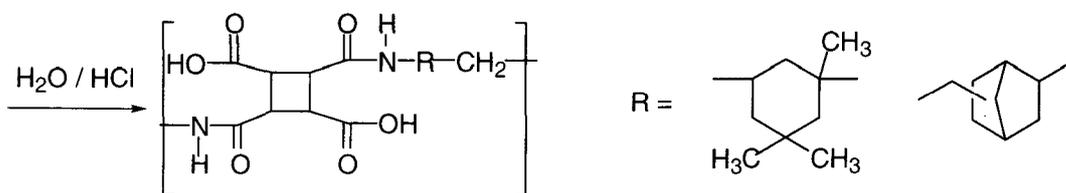
最近、長谷川らは1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride(CBDA)とヘキサメチレンジアミンからのポリイミド合成を報告している。(Scheme 2). そこでは、対応するエステル-酸塩化物を合成した後、ベンゼン/水を用いた界面重合により対数粘度0.6 dL/g程度のポリ(アミック エステル)を得ている。² しかしながら、その合成法は煩雑である。

Scheme 2.



そこで我々は、*N*-シリル化ジアミンを用い、脂環式二無水物であるCBDAとの開環付加反応について検討した。(Scheme 3.) CBDAと*N*-シリル化ジアミンの重合は先の報告¹を参考にして溶液重合で行った。





Scheme 3.

すなわち、シリル化したジアミンを溶媒に溶解させ、ここに脂環式二無水物を加えた。重合は室温で3時間を行い、重合溶液を水に投入してポリアミド酸を得た。

重合に及ぼす溶媒効果を Table に示した。重合は非プロトン性極性溶媒中で均一に進行し、比較的高分子量のポリアミド酸が得られた。

Table. Syntheses of fully aliphatic poly(amic-acid) (PAA).^a

Dianhydride	Diamine	Solvent	Concentration (wt%)	Polymer	Yield (%)	Inherent viscosity (dl · g ⁻¹) ^b
CBDA	S-ISODA	NMP	30	PAA-1	100	0.73
CBDA	S-NBDA	NMP	30	PAA-2	91	0.58
CBDA	S-ISODA	DMAc	30	PAA-3	94	0.74
CBDA	S-NBDA	DMAc	30	PAA-4	84	0.46
CBDA	S-ISODA	DMSO	30	PAA-5	98	0.53
CBDA	S-NBDA	DMSO	30	PAA-6	84	0.50
CBDA	S-ISODA	THF	30	PAA-7	97	0.39
CBDA	S-NBDA	THF	30	PAA-8	67	0.30

a) Polymerization was carried out with 1.0 mmol of each monomer in the solvent at room temperature for 24 h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30 °C.

3 ポリマーのキャラクタリゼーション

得られたポリアミドシリルエステルおよびポリアミド酸の IR スペクトルを図に示す。アミド、シリルエステル、カルボン酸の特性吸収が 1654, 1716, 1720 cm⁻¹に見られ、それぞれのポリマーの生成が指示される。また、これらのポリマーの熱イミド化を 290 °Cで行ったところ、これらの特性吸収は消失し、1720 および 1780 cm⁻¹ にイミド環特有のフェルミ共鳴によるカルボニルのピークが現れた。この結果から、脂環式のポリアミドシリルエステルとポリアミド酸は加熱処理により、容易に脂環式ポリイミドに転換できる

ことが分かった。

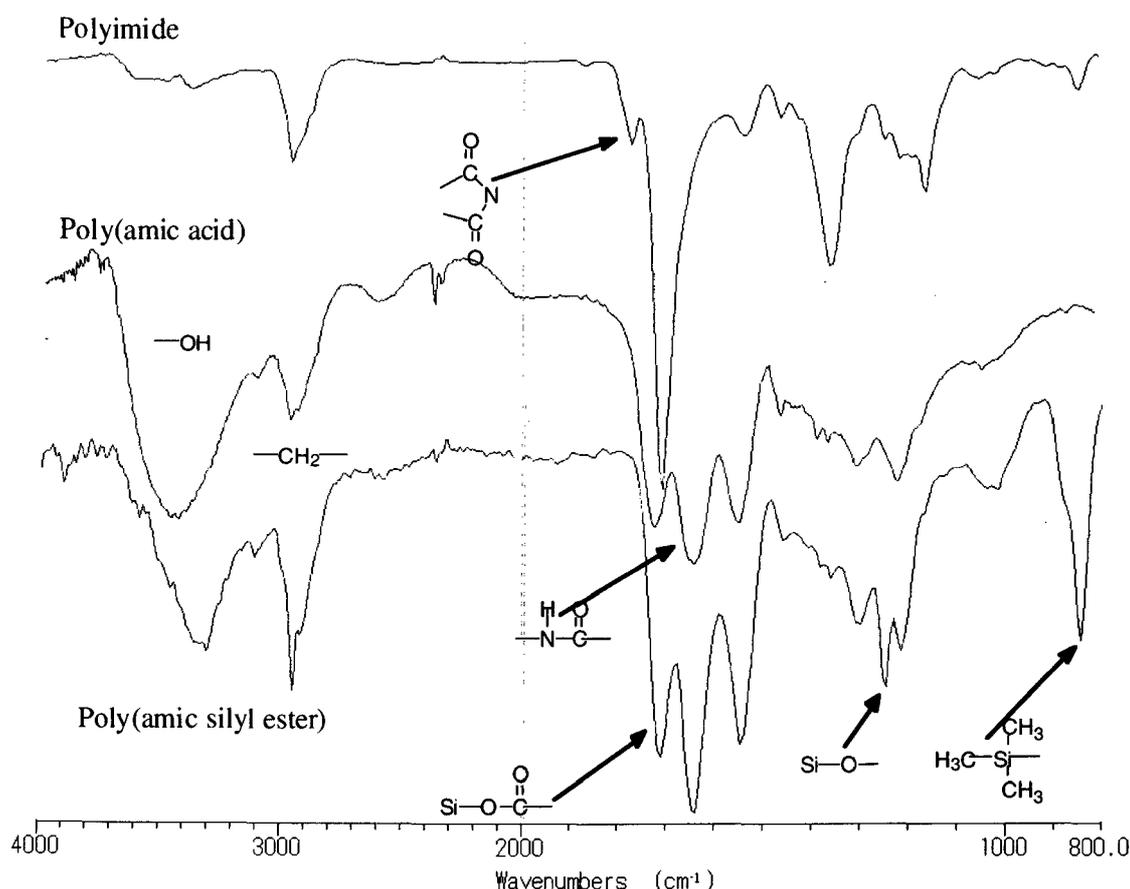


Figure 1. IR spectrum of PAA-3 and fully aliphatic polyimide.

4. 熱特性評価

ポリアミド酸の熱的性質を明らかにするためにPAA-3のTG/DTA測定を行った。200℃付近で脱水反応が起こりイミド化した。また、10%重量減少温度は420℃付近であり、比較的良好な耐熱性を有していることが分かった。また、DSC測定の結果、脂環式ポリイミドのガラス転移点(T_g)は300℃であった。

[結論]

全脂環式ポリイミドの合成に *N*-シリル化ジアミンは有効であることを見出した。すなわち、脂環式二無水物であるCBDAと *N*-シリル化脂環式ジアミンの開環重付加反応は室温で容易に進行して、比較的高分子量のポリアミックエステルを与えた。このポリアミックエステルは水で容易に加水分解しポリアミド酸を生成した。更に、このポリアミド酸を加熱処理することにより、全脂環式ポリイミドが得られた。全脂環式ポリイミドは耐熱性と透明性に優れており、さらに低誘電率材料として有用であることが期待される。

引用文献

- 1 Y. Oishi, W. Miura, H. Hirahara, and K. Mori, J Photopolym. Sci. Technol., 12, 217 (1999)
- 2 M. Hasegawa, H. Miura, N. Haga, A. Hayakawa, and K. Saito, High. Perform. Polym., 10, 11 (1998)