

再沈法による多孔性ポリイミドナノ粒子の作製

(東北大学多元物質科学研究所¹, CREST²)

趙 汨凡¹, 石坂 孝之², 笠井 均^{1,2}, 中西 八郎^{1,2}

ABSTRACT: During the reprecipitation process, porous poly(amic acid) (PAA) nanoparticles were successfully fabricated by the addition of LiCl or other polymers as a source of pores. Furthermore, porous polyimide (PI) nanoparticles were prepared by the two-step imidization of porous PAA nanoparticles without morphology transformation. The pore size of PI nanoparticles can be controlled in the range of 30~300 nm just by changing the source of pores and its concentration in PAA solution. Porous PI nanoparticles obtained provide a unique and prospective approach for dielectric applications with extendibility to the ultra-low dielectric constant regime ($k < 1.9$).

1. 緒言

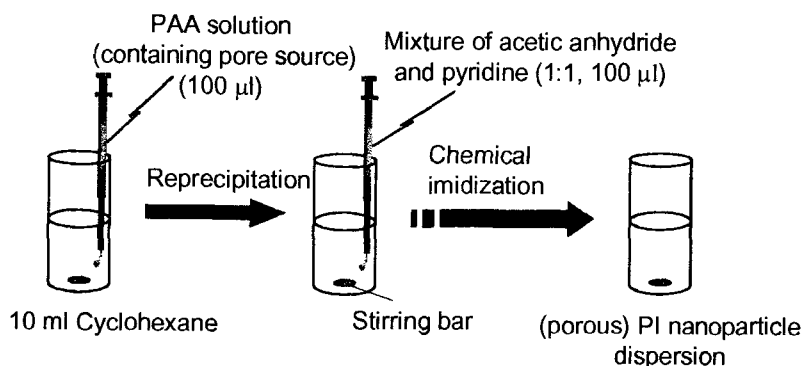


Fig. 1 Fabrication scheme for PI nanoparticles by reprecipitation method.

ポリイミド (PI) は高度の耐熱性を有する有機高分子材料の代表格としてすばらしい材料である。しかしながら、これまでの PI の研究は、フィルム、ワニス等に関するものがほとんどであり、多種多様な用途への展開が考えられる PI のナノ粒子及び多孔性ナノ粒子に関して詳細に検討された報告例はほとんどない。我々は再沈法¹⁾を用いて、既に 30~500 nm の領域において、サイズ制御された PI ナノ粒子の作製に成功している²⁾。再沈法とは、対象化合物の希薄溶液を激しく攪拌している貧溶媒中に注入して再沈澱・析出させることによりナノ結晶・ナノ粒子分散液を得るための有効な手法である。本系では一般に不溶不融な PI の前駆体ポリマーであるポリアミック酸 (PAA) の溶液を貧溶媒に注入し、PAA ナノ粒子の分散液を作製後、脱水環化試薬の添加により化学イミド化することで PI ナノ粒子の作製を行った (Fig. 1)。この手法のメリットは、PAA を溶液状態からナノ粒子化できる点にある。PAA 溶液を加熱処理することで PI 微粒子が沈澱生成される析出法³⁾とは異なり、PAA 溶液に対し直接異物質を添加することが可能であるため複合粒子等の作製も可能である。更に、この様に作製された PAA ナノ粒子をその組成、モーフォロジー等を保持したまま PI に転化することができる。一方、PI は、その優れた特性のため、低誘電率材料としての研究が多数行われている。半導体の設計ルールから⁴⁾、将来的には $k < 1.9$ の領域の低誘電率材料の要求があり、それを達成するために空孔を導入して低誘電率化する考えがある。球状の PI ナノ粒子を並べて作製された積層膜は、粒子と粒子の間に空隙が生成するため低誘電率膜への応用が期待できる。しかし、この様な積層膜では空孔

率はまだ低く、要求されている誘電率には届かない。ナノ粒子自体に空孔を導入することで更なる低誘電率化が期待できる。そこで、本研究では、PAA 溶液に異物質を添加し、再沈法により多孔性 PI ナノ粒子の作製及び空孔サイズの制御について検討した。

2. 実験

PI の前駆体ポリマーである PAA は 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride (6FDA)と 4,4'-oxydianiline (ODA)からなる 6FDA-ODA (日産化学工業 (株) 提供) を用いた。PAA の良溶媒に 1-メチル-2-ピロリドン(NMP), 貧溶媒にシクロヘキサンを使用した。無水酢酸・ピリジンの混合溶液 (モル比: 1:1) を脱水環化試薬として用いた。一方、空孔源として塩化リチウム, poly(vinyl alcohol) (PVA, $M_w=500$), poly(acrylic acid) (PA, $M_w=2,000$)を用いた。

多孔性 PI ナノ粒子の作製は再沈法により行った。その作製手順を Fig. 1 に示す。LiCl 又は他のポリマーを PAA に対して 5~70 wt% 添加した PAA の NMP 溶液をシクロヘキサンに注入、再沈澱させることで、多孔性 PAA ナノ粒子の分散液を作製した。ここに、無水酢酸・ピリジンの混合溶液を添加することで化学イミド化を行った。作製された多孔性 PI ナノ粒子の分散液をガラス基板にキャストし、溶媒を室温で蒸発して、さらに 270°C で 1 時間加熱することで熱イミド化を行った。得られた多孔性 PI ナノ粒子のサイズ・形態観察は走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。

3. 結果と考察

3.1 塩化リチウム添加による多孔性 PI ナノ粒子の作製

LiCl 添加による PI フィルムへの空孔導入法は Niyogi 等⁵⁾によって報告されている。その手法は、キャストフィルム中に析出した LiCl 結晶を水で溶出するというもので、 μm オーダーの矩形の空孔を有する PI フィルムが作製されている。そこで、本系において検討した。Fig. 2 に種々の量の LiCl を添加した PAA/NMP 溶液を用いて作製された多孔性 PI ナノ粒子の SEM 像を示す。いずれの粒子についても円形の空孔が確認され、透過型電子顕微鏡により大きなサイズの粒子は中空でユニークな形状であることがわかった。また、その空孔数は LiCl の添加量の増加に伴い増加していることが確認できる。つまり、空孔の形成は LiCl の添加によるものであり、Niyogi らの結果とは異なる空孔の形状をしているから、LiCl が PAA マトリクス中で析出する以前に溶液に近い状態で粒子外に排出されたものと考えられる。また、粒子表面の空孔径については LiCl の添加量に対しておよそ 100~300 nm と一定であった。一方、LiCl 無添加の PI 粒子サイズ(ca. 200 nm)に対して、得られた多孔性粒子の粒径はいずれも 500 nm~10 μm と大きくなった。PAA 溶液を注入後、液滴が生成して、溶媒相互拡散により PAA 粒子が析出される。LiCl を添加する

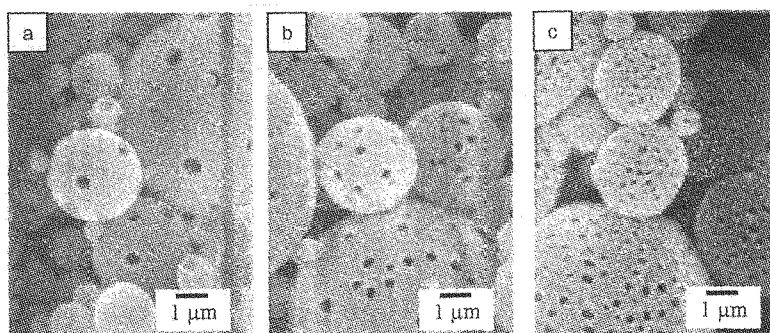


Fig. 2 SEM images of porous PI particles prepared by the addition of LiCl. The addition of LiCl was (a) 5 wt%, (b) 10wt%, (c) 20wt%.

と粘度が増大するため、再沈時の液滴サイズが増加する。このため、粒子サイズが増加したと考えられる。

3.2 ポリマーテンプレート添加による多孔性 PI ナノ粒子の作製

LiCl 添加により作製された多孔性 PI 粒子の粒径は μm と大きいものであった。そこで、小さな空孔を大量に持ち、更に粒子サイズが制御された多孔性 PI ナノ粒子作製のため、LiCl の代わりに他のポリマーを空孔源として用いた。

ポリマーテンプレートとして PVA を用いて作製された多孔性 PI ナノ粒子の SEM 像を Fig. 3 に示す。PVA の添加量を増加させても少量の空孔しか得られなかった。PVA の添加量が 50 wt% である場合、30~50 nm の小さな円形の空孔が認められたが、多孔性粒子の数量が非常に少なかった。これは PVA と PAA の相溶性が低いためであると考えられる。一方、PVA の添加量が 50 wt% 以上である場合、空孔サイズが大きくなり、形態も不規則な形になってしまった。これは PVA 含量の増加に伴いナノ液滴中の PVA 相の部位が大きくなるためであると考えられる。

大量の空孔を持つ PI ナノ粒子の作製のため、カルボキシル基を持ち、PAA の構造により近い PA をテンプレートとして使用した。得られた多孔性 PI ナノ粒子の SEM 像を Fig. 4 に示す。空孔サイズは 40~100 nm の範囲内であった。さらに PA の濃度の増加に伴い空孔サイズ及び空孔数は増加し、40 wt% 以上ほぼ一定であった。40 wt% の場合、空孔サイズは 70 nm で、空孔数も適当であり最適濃度であると考えられる。

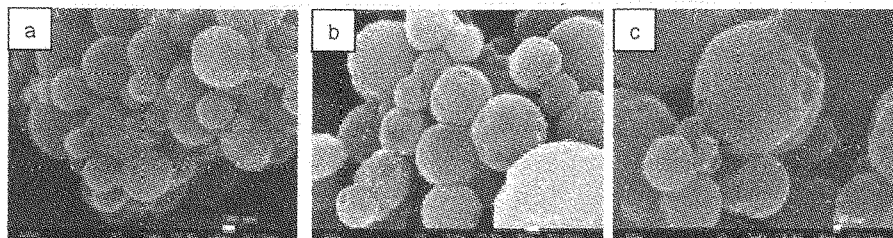


Fig. 3 SEM images of porous PI particles prepared by the addition of PVA. The addition of PVA was (a) 5 wt%, (b) 50 wt%, (c) 70 wt%.

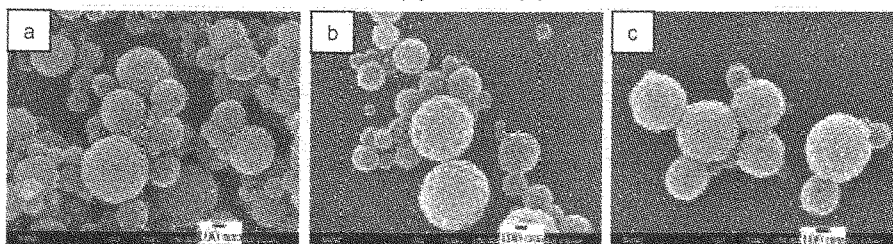


Fig. 4 SEM images of porous PI particles prepared by the addition of PA. The addition of PA was (a) 20 wt%, (b) 40 wt%, (c) 60 wt%.

3.3 空孔生成機構

再沈澱直後に得られた PAA ナノ粒子の SEM 像を Fig. 5 に示す。LiCl 又は他のポリマーを空孔源として用いたいずれの場合も PAA ナノ粒子の時点で既に多孔質化されていることがわかる。更に、多孔性粒子の形態は二段階イミド化過程前後で変化しないことが確認された。以上の結果から、次のような空孔生成機構が推定される。PAA-空孔源の混合溶液を貧溶媒に注入後、ただちに PAA-空孔源の複合液滴が生成する。その後、溶媒相互拡散過程において相分離構造が形成され、PAA リッチな液滴中に小さな球状の空孔源リッチな NMP 相が形成される。さらに、溶

媒相互拡散が進行し、PAA の沈殿時に空孔源リッチな NMP 相が溶液状態で粒子外に排出されるため、空孔源部位が円形の空孔として残存したものと考えられる。

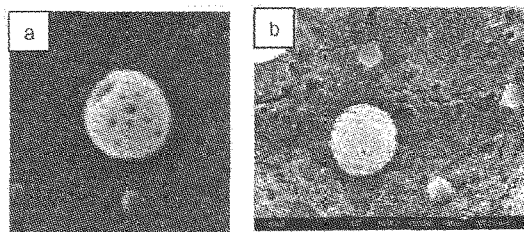


Fig. 5 SEM images of porous PAA particles after reprecipitation.
The source of pores was (a) LiCl, (b) PA.

また、空孔の大きさ、深さは、溶媒相互拡散過程において、PAA 液滴中に残存する空孔源の量に依存し、その残存量は PAA-空孔源の相互作用に強く関係していると考えられる。LiCl を空孔源として用いた場合、リチウムイオンは極性の非プロトン性溶媒である NMP とイオン-双極子相互作用により錯形成する⁶⁾。更に、PAA のカルボキシル基は塩化物イオンを介して Li^+ -NMP の錯体と強く相互作用をする。一方、ポリマーテンプレート空孔源として用いた場合、PAA とテンプレートポリマー間の相溶性が関係する。実際に PAA (溶解度パラメータ $\delta=20.8$) と溶解度パラメータの差が小さな PA ($\delta=23.6$) をテンプレートとして使用した時は PVA ($\delta=30.5$) を使用した時と比べ、空孔数が多かった。しかし、空孔はまだ浅く、空孔率は低いと考えられる。PAA との相溶性が更に良いポリマーを空孔源として用いることで深い空孔を有する多孔性 PI ナノ粒子を作製できると考えられる。

4. 結論

注入溶液に LiCl を添加することで、多孔性 PI 粒子の作製に成功した。LiCl の添加量の増加に伴い空孔数は増加したが、空孔サイズがおよそ 100~300 nm と一定であった。他のポリマーをテンプレートとして添加することで、LiCl 系より小さなサイズの多孔性 PI ナノ粒子の作製に成功した。テンプレートの種類およびその添加量を変えることで、30~100 nm の領域内で空孔サイズの制御が可能であることが確認された。本研究で作製された多孔性 PI ナノ粒子は、空孔径の制御により低誘電率材料への応用が期待できる。

なお、本研究は科学技術振興機構 CREST 事業と新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受けて行った。

5. 参考文献

- 1) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L112 (1992).
- 2) M. Suzuki, H. Kasai, H. Miura, S. Okasa, H. Oikawa, T. Nihira, H. Fukuro, and H. Nakanishi, 高分子論文集, **59**, 637 (2002).
- 3) 浅尾 勝哉, 大西 均, 森田 均, 高分子論文集, **57**, 271 (2000).
- 4) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2003 edition.
- 5) S. Niyogi and B. Adhikari, *European Polymer Journal*, **38**, 1237 (2002).
- 6) J. L. Wuepper, and A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(6), 1493 (1970).