

審査の結果の要旨

氏名 崔 芝榮

耐熱性、溶解性、透明性などの特性をもつ脂環式ポリイミドは、芳香族ポリイミドと比較して誘電率が低く、このため LSI の層間絶縁膜などマイクロエレクトロニクス向け低誘電率材料への応用が期待されている。一方で、空気の誘電率が 1 であることからポリマー膜へのナノ孔の導入も低誘電率化に有効な方法である。このことからナノ孔をもつ脂環式ポリイミドの挙動に興味をもたれるが、既往の研究は断片的なものが 1 例あるに過ぎない。本論文は脂環式ポリイミド膜について、ナノ孔の導入や分子構造の制御が誘電率に及ぼす影響の系統的評価を行ったものであり、全 4 章で構成されている。

第一章は序論であり、本論文の研究背景と目的および構成について述べている。熱分解性部位をもったポリイミド膜の熱処理によるナノ孔の調製について概観し、既往の例のほとんどをしめる A 部位が熱分解性ブロックである ABA トリブロックコポリイミドでは、A 部位の分子量や A と B の鎖長の比率に一定の制限があり、合成上の制約ともあいまって、系統だった知見が得られていないことを指摘している。さらに、容易に作り分け可能な構造異性体ポリマー間で物性の差異が生じることの意義を示し、位置特異的反応性をもつ非対称スピロ脂環式二酸無水物 *rel*-[1*R*,5*S*,6*R*]-3-oxabicyclo[3,2,1]octane-2,4-dione-5-spiro-3-(tetra-hydrofuran-2',5'-dione) (ODST) を用いることでそのような検討が可能になると述べている。

第二章では、ナノ孔を有する脂環式ポリイミド膜における分子構造と物性の相関について述べている。既往の研究の難点を克服する分子設計として、熱分解性のポリプロピレングリコール (PPG) 部位を側鎖にもつ PPG-グラフト型脂環式ポリイミドを提案している。PPG 部位を持つ芳香族ジアミンとオキシジアニリン (ODA)、それに ODST を用いて PPG 部の鎖長ならびに導入率の異なる一連の PPG-グラフト型ポリイミドを合成し、いずれのポリイミドも PPG ユニットが選択的かつ定量的に熱分解することを熱重量分析により確認している。これを成膜して 200 °C, 710 mmHg で 9 時間熱処理することで、PPG 含量が 5-25 wt% の範囲のポリイミド膜で、分子構造に依存して孔径 15 ないし 210 nm の孔が形成されることを SEM 観察により見出している。加熱後の膜の AFM 観察結果と既往の研究における知見とを合わせて、まずポリイミド膜中で PPG 部が相分離してドメインを形成し、PPG の熱分解によってそのドメインサイズに相当する一次孔が生じ、さらに、減圧条件下 PPG 分解物が発泡剤のようにふるまうことで、近接した一次孔が互いに連結してさらに径の大きな二次孔が生じたものと考察している。また、それぞれのポリイミド膜間での二次孔の孔径とその数密度の違いを、PPG の鎖長や導入率に応じた一次孔のサイズならびにその生

じ易さに基づいて説明している。誘電率に関しては、SEMで観察されたナノ孔のモルホロジーとは無関係にポリイミド鎖中のPPG部の含量のみで決定されることを見出し、PPG部の熱分解により生じた空孔が、そのサイズによらず熱による崩壊を伴わなかったことを裏付けている。一方で、同じ長さのPPG部位を同じ量導入したものであっても、ポリイミドの構造異性体間では誘電率に有意な差が生じることを見出している。

第三章は、前章の結果から派生して脂環式ポリイミドにおける分子構造の秩序性がフィルム物性に与える影響について述べている。すなわち、前章において見られた構造異性体ポリイミド間での物性の差の発現理由を、主鎖中のODSTユニットの向きの秩序性の差異に起因すると仮定し、系を単純化して、空孔を持たないホモポリイミドの構造異性体を作りわけ、その物性を検討している。その結果、用いたジアミンの種類によらず、ODSTが頭-頭（尾-尾）型構造をもつポリイミドの膜は対応するランダム型ポリイミドよりも0.3程度高い誘電率を示すこと、さらに、ガラス転移温度についても頭-頭型の方が20℃程度高いことを見出している。逐次重合体のアモルファスポリマーにおいて、同じモノマーユニットからなる構造異性体間で、このように明瞭な物性の差が見られることは極めて珍しい。この物性の差の発現について、ポリイミド異性体間での密度の違いと合わせて、分子鎖のパッキングの違いに起因するものと考察している。次いで、ODAと含フッ素ジアミンであるFDAをコモノマーとする共重合体についても、分子構造の差異による物性の違いについて検討し、その場合は一転して、主鎖中の構造秩序ないしはモノマー分布の差異による物性の明瞭な違いが生じないことを明らかにしている。

第四章は全体を総括し、研究成果の意義とその展望を述べている。

以上述べたように、本論文は熱分解性部位をもつ脂環式ポリイミド膜について分子構造とナノ孔の形成挙動ならびに誘電率の相関を明らかにするとともに、ポリマーの1次構造の微細な違いがマクロな物性の違いに反映されうることを示したものであり、これらの成果は、今後の高分子化学ならびに高分子材料の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。