

エンジニアリングプラスチックの基礎 —ポリイミドを中心に—

物質理工学院 応用化学系 安藤 慎治

要 約

高分子（ポリマー）系材料の一般的な熱物性、機械物性、電気物性、光学物性について解説したのち、スーパーエンジニアリングプラスチックであるポリイミド（PI）を中心に、その化学構造と物理的性質を解説する。PI は複数の芳香族がイミド結合を介して剛直な分子構造を持ち、またイミド環構造が強い分子間力を持つため、ポリマー中で最高レベルの熱的、機械的、化学的性質を示す。そのため電気・電子分野、超伝導分野、航空・宇宙分野、光学応用分野で広く使用されている。

キーワード: 高分子材料、ポリイミド、電気特性、耐熱性、絶縁性、光学特性

1. はじめに

エンジニアリングプラスチック（通称：エンブラ）¹⁾ は高い耐熱性（ $>100^{\circ}\text{C}$ ）と高い機械特性をあわせもつ高性能ポリマー材料であり、電子情報、家電、自動車、精密機械などの産業分野に不可欠の材料である。5大エンブラと呼ばれる脂肪族ポリアミド、ポリオキシメチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンエーテルの生産量は100万t/年を越え、耐熱性と機械特性でさらに優れるスーパーエンブラ、すなわちポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン類、芳香族ポリアエステル、液晶性ポリアリレート、アラミド、ポリイミドなども世界的な成長は著しく、各種部品の小型・軽量化、高性能化、高信頼性化に必須の材料として重用されている。加えて電気電子産業では、寸法安定性や耐水性・耐薬品性および電気絶縁性が高く、経済性に優れることからエポキシ樹脂やフェノール樹脂が使われている。本論では、電気・電子分野で広く用いられるポリイミドを中心に、その化学構造と物理的性質を解説する。

2. ポリマー材料の基本的な物性^{2)~6)}

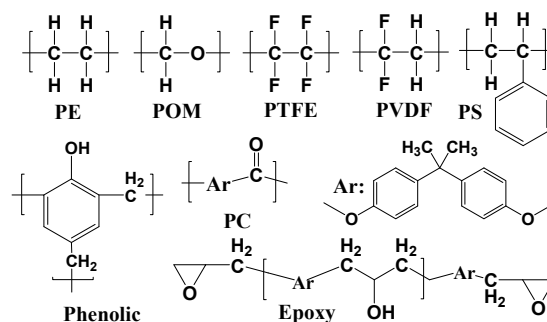
2.1 熱的物性^{7)~9)}

ポリマー材料は、結晶部と非晶部からなる「結晶性ポリマー」と、非晶部のみからなる「非晶性ポリマー」に分類でき、後者はさらにガラス転移点（ T_g ）が室温より低い「ゴム状ポリマー」

と室温より高い「ガラス状ポリマー」に分類される。代表的なポリマーの結晶の構造として、a) 折りたたみ鎖、b) 伸びきり鎖、c) 房状ミセル構造であるが、b)と c) は特殊な条件で成形した場合や剛直鎖を有するポリマーに限られる。表1に代表的なポリマー材料の熱物性値を示す。

表1 ポリマー材料の熱物性（代表参考値）と化学構造

ポリマー [§]	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	使用 最高 温度 $^{\circ}\text{C}$	熱伝導率 W/mK	熱膨張 係数 ppm/K
PS	110	—	80	0.13	80
HDPE	-120	130	90	0.48	120
POM	-56	175	100	0.23	80
PC	150	—	125	0.20	65
Epoxy	120–140*	—	130	0.19	40–70
PVDF	-35	168	150	0.11	85
Phenolic	150–175*	—	150	0.15	22–60
PTFE	-33	327	260	0.25	100
PI	>400	—	350	0.18	27



[§] PS:ポリスチレン, HDPE:高密度ポリエチレン, POM:ポリオキシメチレン, PC:ポリカーボネート, Epoxy:エポキシ(モノマー), Phenolic:フェノール樹脂, PTFE:ポリテトラフルオロエチレン, PI:ポリイミド, PVDF:ポリフッ化ビニリデン, PI:ポリイミド。*熱変形温度

2020年7月28日出講:「高分子科学」資料

* 東京工業大学物質理工学院応用化学系:東京都目黒区大岡山2-12-1-E4-5

Department of Chemical Science & Engineering, Tokyo Institute of Technology: 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

† 電子メール:sando@polymer.titech.ac.jp

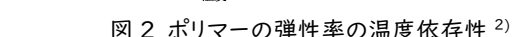


2.2 力学的物性^{9),10)}

結晶性ポリマーと非晶

ポリマー材料は、温度上昇による分子運動の活発化により弾

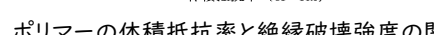
2.3 電気の物性¹¹⁾

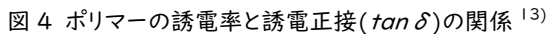
連続的な π 共役系を

自 2007 年 1 月 1 日起, 在 10 年内, 温度限制在

一方、ポリマー材料はその誘電率 ϵ が $\epsilon' - i\epsilon''$ で表現される

38 _____

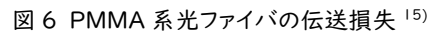
[illegible]



2.4 光学的物性^{14)~17)}

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho N_A}{M} \alpha = \frac{[R]}{V_0} = \varphi \quad (1)$$

図5 原子団の $[R]-V_0$ 相関¹⁴⁾



3. ポリイミドの構造と性質

3.1 ポリイミドの分類と耐熱性^{18)~21)}

The figure displays the chemical structures of three polyimide resins, each shown as a repeating unit within brackets with a subscript 'n'.

- PMDA/ODA (Kapton):** The structure consists of a pyromellitimide core (a benzene ring fused to two five-membered imide rings) linked via its nitrogen atoms to a 4,4'-oxydianiline (ODA) moiety. The ODA moiety consists of two benzene rings connected by an oxygen atom at their para positions.
- BPDA/PDA (Upilex-S):** The structure features a benzophenonetetracarboxylic diimide (BPDA) core, which is a biphenyl system where the two phenyl rings are connected by a carbonyl group at their para positions. Each phenyl ring is also part of a five-membered imide ring. The nitrogen atoms of these imide rings are linked to a 4,4'-phenylenediamine (PDA) moiety, which consists of a single benzene ring with amino groups at the para positions.
- BPDA/ODA (Upilex-RN):** This structure is similar to BPDA/PDA but uses a 4,4'-oxydianiline (ODA) moiety instead of PDA. The BPDA core is linked via its nitrogen atoms to two benzene rings that are connected to each other by an oxygen atom at their para positions.

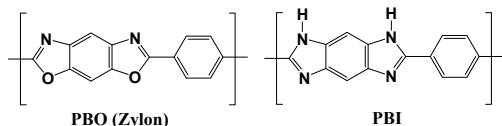
表 2 汎用 PI フィルム(25 μm 厚)の諸物性

ポリイミド	Kapton-H	Upilex-S	Upilex-RN
引張弾性率 (GPa)	3.4	9.1	3.9
密度 (g/cm^3)	1.42	1.47	1.39
熱膨張係数(ppm/K)	27	12	12-20
熱伝導率 (W/mK)	0.16	0.29	0.24
誘電率 (@1 MHz)	3.3	3.5	3.2
絶縁破壊電圧 (kV/cm)	9.5	6.8	6.5
体積抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	1×10^{17}	1×10^{15}	4×10^{16}
吸水率 (%)	2.9	1.4	1.4

れ、最近は耐熱性が要求される光学用途への展開も広がっている。

Kapton はピロメリット酸二無水物を原料とし、 -269°C から $+400^\circ\text{C}$ まで優れた機械的・電氣的・化学的特性を発揮すると謳われ、また宇部興産が開発した PI (Upilex-S, Upilex-RN) は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を原料とし、引張弾性率や低熱膨張性に優れる。表 2 にこれら PI の諸物性を示す。PMDA/ODA は 420°C 、BPDA/ODA は 285°C に T_g を示すが、BPDA/PDA は熱分解開始温度 ($>500^\circ\text{C}$) まで T_g を示さない。一般に PI フィルムは等モルの酸無水物とジアミンを極性溶媒中で混合し、得られたポリアミド酸溶液を基板上にキャストしたあと、 $350\sim 400^\circ\text{C}$ で脱水・環化(イミド化)することで得られる。また、PI 微粉末を圧縮成形した成形体や発泡体も上市されている。

芳香族 PI においてはイミド環と隣接する芳香環が大きく回転 ($\sim 60^\circ$) しているため、分子間の秩序構造は存在するものの一般に結晶性は低く、フィルムは高い靱性(引張強度と破断伸び)を示す。一方、PI と同等の超耐熱ポリマーであるポリベンゾオキサゾール(PBO)やポリベンゾイミダゾール(PBI)は PI 類似の構造を有しながら、結合する複素環と芳香環が共平面構造をとるため結晶性が上がりやすく、フィルム化が困難なため高強度繊維として製品化されている。



3.2 熱可塑性ポリイミド^{18,22)}

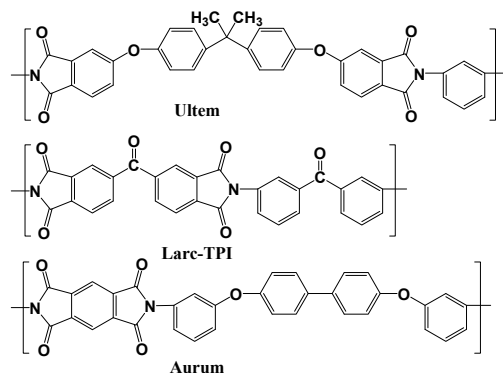
上記の汎用 PI は熱可塑性を示さず溶媒に不溶なため、押出成形や溶液製膜が難しく、成型品の形態が限定されるとともに高価である。そこで、汎用 PI の耐熱性を大きく犠牲にせず成形加工性を向上させた熱可塑性 PI が開発された。PI の T_g を低下させる分子設計の指針を以下にまとめる。

- 1) 回転自由度の高い連結基 ($-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$) を主鎖に導入し、溶融流動性と靱性を向上。

- 2) 主鎖に含まれるベンゼン環の連結を p -ではなく、 m -, o -として構造の対称性を低下させるとともに、分子間力の抑制により軟化温度を低下させて、成形加工性を向上、

- 3) 主鎖に含まれるベンゼン環の側鎖として化学的に安定でかさ高い $-\text{C}_6\text{H}_5$ (フェニル基), $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$ を導入し、分子間のパッキングや凝集を阻害し溶融流動性を向上。

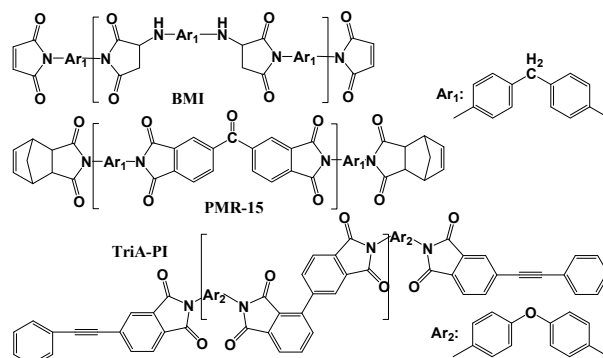
以下に代表的な熱可塑性 PI の構造を示す。



Ultem は GE により開発されたポリエーテルイミド (T_g は 217°C)、Larc-TPI は NASA により開発された耐熱性接着剤、Aurum は三井化学により開発された射出・押出成形加工に適した熱可塑性 PI (T_g は 250°C) である。これら 3 種とも上記の設計指針 1)~3) を巧みに組み合わせ、全芳香族 PI の構造を維持しつつ、熱可塑性を付与することに成功している。

3.3 熱硬化性ポリイミド²³⁾

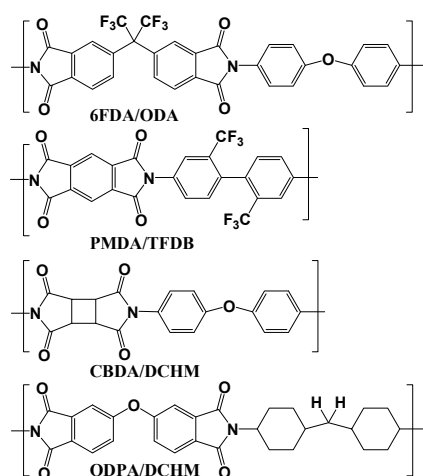
熱可塑性 PI は押出成形が可能であるが、 T_g 以上で軟化するため 300°C 以上では使用できない。そこで、 T_g 以上でプレポリマーを成形したのち、さらに高温 ($300\sim 350^\circ\text{C}$) での熱処理により反応性末端が分子間架橋を起こして硬化する熱硬化性 PI が開発された。初期に開発されたビスマレイミド樹脂(BMI)は、両末端のマレイミドが 230°C で架橋反応を起こすが、生成するメチレン基の耐熱性が不十分だったため、NASA によりナジン酸末端を有する PMR-15 が開発された。この樹脂は炭素繊維と複合化したあと 316°C で熱硬化させると T_g : 340°C を示す成形体を得られる。その後、宇宙研と宇部興産により非対称構造の酸無水物を用いフェニルエチニル末端を有する TriA-PI が開



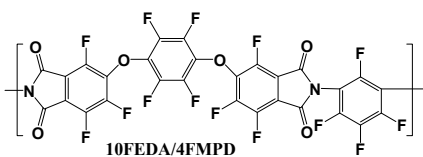
発された。これは成形性、耐熱性、高靱性を備えた高性能熱硬化型 PI である。

3.4 透明ポリイミド・高屈折ポリイミド²⁴⁾

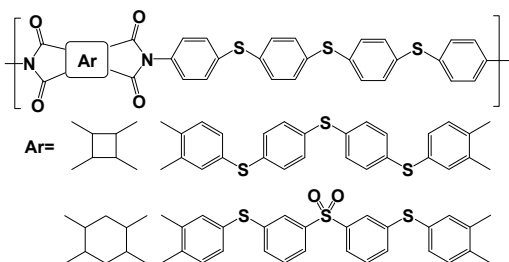
汎用 PI フィルムの外見は、透明性を有しながら黄褐色～金色～橙色の強い色調を呈する。これは PI の分子鎖が電子吸引性の酸無水物部分と電子供与性のジアミン部分の繰り返し構造からなるため、分子内・分子間の電荷移動(CT)吸収に起因する。そこで、PI の光透過性を改善するには、CT を抑制する含フッ素または脂環構造を含む酸無水物/ジアミンの使用が有効であり、下記に示す無色透明 PI が開発され、近年、フレキシブルディスプレイ基板や透明 FPC、微小光学用途へ展開されつつある。



また、分子内の水素を全てフッ素に置換することにより光通信波長帯(波長:1.3~1.55 μm)での光透過性を飛躍的に高めた全フッ素化 PI (T_g :309°C)が NTT により開発され、光導波路・光通信部品向けに実用化されている。



加えて、原子分極率の大きな硫黄(S)原子を PI 主鎖中に多く導入し、かつ着色が最低限となるように分子設計することで、高屈折率 PI ($n=1.71\sim1.74$)が合成され¹⁷⁾、CMOS イメージセンサーのマイクロレンズ等に用いられている。



これらの高機能性ポリイミドは、他の機能性ポリマーでは得がたい 250°C以上の T_g だけでなく、優れた機械的・電氣的・化学的特性を保持しており、酸無水物とジアミンの組み合わせにより物性が広範囲に制御可能、かつ分子科学計算に基づく物性予測が有効である。加えて、金属酸化物や窒化物(SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO , AlN , BN)、炭素系材料(CNT, グラフェン酸化物)、金属ナノ粒子(Ag, Au)との複合化²⁵⁾も比較的容易であることから、今後も代表的な高機能スーパーエンプラとして発展していくと考えられる。

参考文献

- 1) 井上俊英, 高分子学会編: 高分子先端材料ワンポイント・エンジニアリングプラスチック, 共立出版(2004)
- 2) 高分子学会編: 高分子科学の基礎, 東京化学同人(1994)
- 3) 高分子学会編: 基礎高分子科学, 東京化学同人(2006)
- 4) 堤直人・坂井亘: 基礎高分子科学, サイエンス社(2010)
- 5) 井上祥平・堀江一之: 高分子化学(3版), 東京化学同人(2012)
- 6) 柿本雅明編: 高分子の基礎知識, 日刊工業新聞社(2012)
- 7) 佐藤文彦他: 耐熱・絶縁材料, 共立出版(1988)
- 8) 松重和美・船津和守: 高分子の熱物性, 共立出版(1995)
- 9) 高分子学会編: 高分子の物性 熱的・力学的性質(新高分子実験学), 共立出版(1997)
- 10) 根本紀夫・高原淳: 高分子の力学物性, 共立出版(1996)
- 11) 高分子学会編: 高分子の物性 電気・光・磁氣的性質(新高分子実験学), 共立出版(1998)
- 12) 安田武夫: プラスチックス, **52**(4), 158 (2001)
- 13) 安田武夫: プラスチックス, **52**(5), 79 (2001)
- 14) 大塚保治, 高分子, **33**, 226 (1984)
- 15) 井出文雄・寺田拓: 光ファイバ・光学材料, 共立出版(1987)
- 16) 小池康博: 高分子の光物性, 共立出版(1994)
- 17) 日本化学会編: 高分子と光が織りなす新機能・新物性, 化学同人(2011)
- 18) 高分子学会編: 高性能芳香族高分子材料, 丸善(1990)
- 19) 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編: 新訂 最新ポリイミド—基礎と応用—, NTS (2010)
- 20) 古知政勝: 文献 19, 第1編3章, 56 (2010)
- 21) 竹市力: 文献 19, 第1編8章, 170 (2010)
- 22) 児玉洋一: 文献 19, 第2編I-1章, 187 (2010)
- 23) 石田雄一, 横田力男: 文献 19, 第2編I-4章, 222 (2010)
- 24) 安藤慎治: 文献 19, 第1編5章, 102 (2010)
- 25) 安藤慎治: 文献 19, 第2編I-7章, 262 (2010)