

# ポリイミド前駆体としてのポリイソイミドの合成とその機能性材料への展開

山形大学 工学部

望月 周・寺西 直史・上田 充\*

## 要 旨

N-フェニルフタルアミック酸と各種脱水剤の反応について検討したところ、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、無水トリフルオロ酢酸-トリエチルアミン (TEA) 系がN-フェニルフタルイソイミドの生成に相当であることがわかった。イソイミドからイミドへの異性化反応はN-フェニル成分に電子供与性基、フタル酸成分に電子吸引性基を導入すると容易に進行した。また、酸、塩基触媒の添加によりこの異性化は促進され、特に1,8-ジアザビシクロ [5,4,0] -7-ウンデセン (DBU) が有効であった。これらの知見を基に、各種ポリイミド前駆体としてのポリイソイミドを合成し、その性質を検討した。その結果、ポリイソイミドの溶解性はポリイミドに比べて非常に良く、広範な有機溶媒に可溶であり、熱異性化反応に対してはそのT<sub>g</sub>付近では比較的安定であった。また、そのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は対応するイミドに比べて20~70℃程度低く、熱成形に有利であることがわかった。さらにポリイソイミドのこのような特徴を生かした機能材料として、ポリイソイミドをポリイミド前駆体として用いる感光性ポリイミドならびに耐熱性接着剤の例を挙げた。

## 緒 言

芳香族ポリイミドは優れた耐熱性、機械特性を有することから、半導体素子や高密度実装基板における絶縁膜をはじめ、多くの先端技術分野で使用されている代表的な耐熱性高分子である。しかし、芳香族ポリイミドはその剛直な構造のために加工性に乏しい。一般に、ポリイミドを加工する場合、ポリイミド前駆体として可溶性のポリアミック酸が用いられているが、イミド化の際に水を放出するという欠点を有する。一方、イソイミドは熱処理により、水等の低分子の放出もなく、容易にイミドに異性化する。そこで、著者らはポリイミド前駆体としてのポリイソイミドに着目した。ポリイソイミドの特徴は1) 熱により容易にポリイミドに異性化する。2) 多くの極性溶媒に可溶である。3) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が相当するポリイミドに比べて低い。ことが予想される。従って、ポリイミド前駆体として、これらのポリイソイミドの特徴を生かすことにより、ポリアミック酸では達成できなかった広範囲の高機能材料の開発が可能になると考えられる。

本稿では、まずポリイソイミドの合成とその性質について検討を行い、次にポリイ

ソイミドを用いる感光性ポリイミド前駆体ならびに耐熱接着フィルムへの応用について我々の研究<sup>[1-3]</sup>を中心に述べる。

### 1. ポリイソイミドの合成

アミック酸の脱水閉環によるイソイミドの合成法としてはDCC等の脱水剤が有効であることが報告されているが<sup>[4]</sup>、系統的な研究がない。そこでイソイミドを定量的に得るための最適な脱水剤を選択するために、モデル化合物1a(式1)の脱水閉環反応を各種脱水剤存在下で行った。結果を表1に示した。

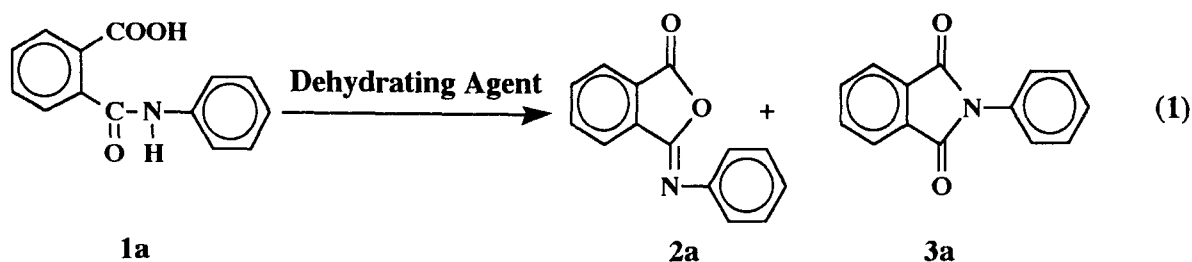
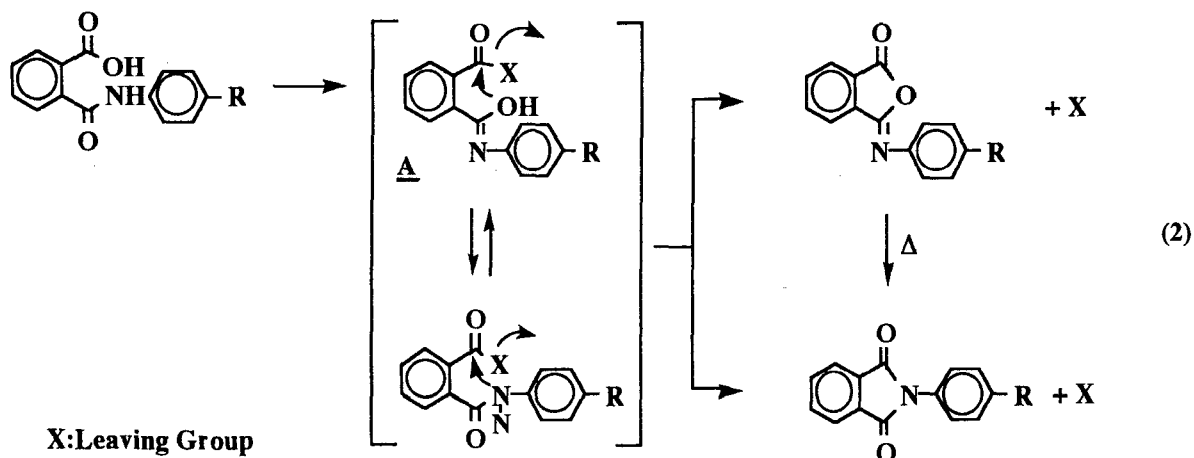


Table 1 Dehydration of 1a using various dehydrating agents

脱水剤としてDCCおよびトリフルオロ酢酸無水物-TEA系がイソイミド生成率および収率の点で優れていることがわかった。脱水剤を用いるアミック酸の脱水閉環反応では、中間体は混合酸無水物であり、生成物におけるイソイミドとイミドの比率はアミン成分の塩基性が増大する

Reagent	Yield(%)	Contents(mol%)	
		2a	3a
EtCOOCI-TEA	77	93	7
SOCl <sub>2</sub>	84	21	79
DCC	96	92	8
(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O-TEA	99	99	1
AcCl	82	4	96

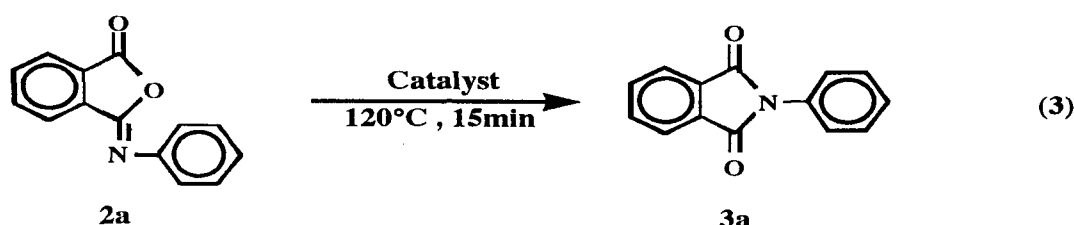
程、また脱水剤の脱離基の脱離性が良好な程イソイミドの比率が高くなると考えられる。これは、式2のRが電子供与性基の場合には、アミドの共鳴構造においてAに示したような、イミノエーテル構造への寄与が大きくなるものと考えられる。また、酸性度



の高い脱離基を有する脱水剤を用いると速度論的に有利なO-アシル化反応が優先するためと考えられる。

次にイソイミドの異性化反応に及ぼす酸、塩基の効果について検討を行った(式3)。

酸、塩基触媒共に異性化反応を促進し、特に、トリフルオロ酢酸やDBU等が有効であった(表2)。



このように、イソイミドは適当な酸、塩基を触媒として用いることにより、相当するイミドへ容易に異性化することがわかった。さらに、イソイミドの構造と異性化反応性の関係を明らかにするために、種々の置換基を有するイソイミドの熱異性化について検討した(式4)。

Table 2 Acid -or base-catalyzed isomerization of 2a to 3a <sup>a</sup>

Catalyst	Conversion (%)
None	12
DBU	100
TEA	86
Py	13
p-Tol-SO <sub>3</sub> H	60
CF <sub>3</sub> COOH	85

<sup>a</sup> Isomerization reaction was carried out in sealed tube at 120°C for 15min.

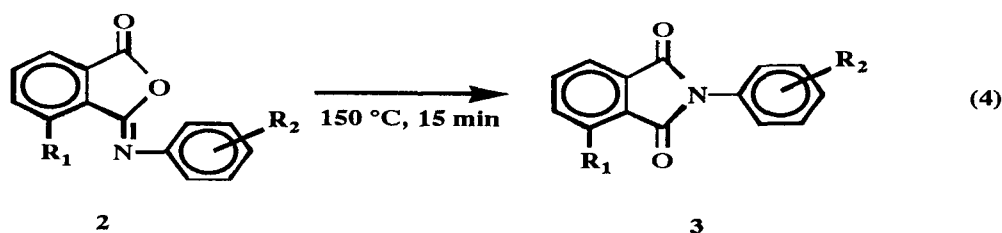


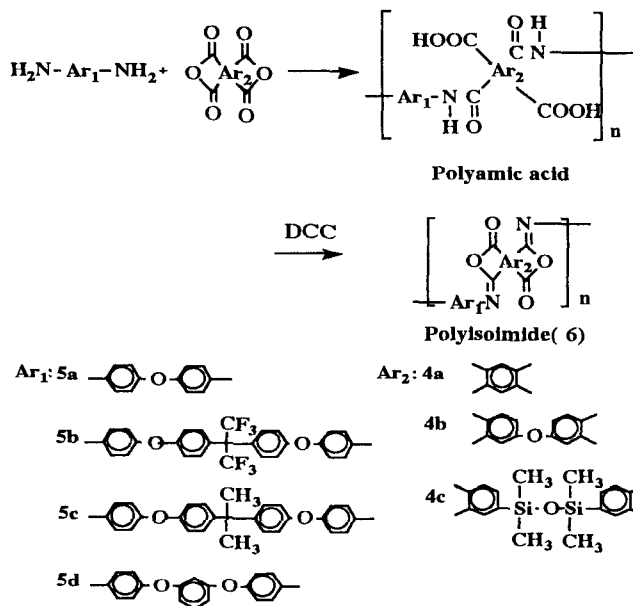
Table 3 Substituent effect on thermal isomerization of 2 to 3

Substituents		Conversion (%)
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
H	H	35
H	p-MeO	92
H	m-NO <sub>2</sub>	32
NO <sub>2</sub>	H	96

<sup>a</sup> Isomerization reaction was carried out in sealed tube at 120°C for 15min.

N-フェニル成分にメトキシ基等の電子供与性基を導入したり、フタル酸成分にニトロ基等の電子吸引性基を導入するとイソイミドからイミドへの異性化が容易に進行することがわかった(表3)。

ここで得られた知見を基に脱水剤としてDCCを用い、ポリイソイミドの合成を行ない、その結果を表4に示した。ポリイソイミドはすべて高収率で得られ、ポリマー6aを除き、DMAc等の非プロトン性極性溶媒に可溶であることがわかった。ポリマー6e、6fのようなジメチルシロキサン結合を含むポリイソイミドはアセトンやトルエンにも可溶となり、非常に溶解性に優れた性質を有していることがわかった。



Dianhydride	Diamine	Polymer	Yield (%)	$\eta_{inh}^b$ (dl/g)
4a	5a	6a	99	-
4b	5b	6b	91	0.50
4b	5c	6c	96	0.63
4b	5d	6d	89	0.52
4c	5c	6e	86	0.85
4c	5d	6f	85	0.74

a Ring-opening polyaddition was carried out with 2mmol of each monomer in DMAc at room temperature.

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

## 2. ポリイソイミドの熱的性質

ポリイソイミドの熱的性質の知見を得るためにポリマー(6c)のDSC測定を行い、結果を図1に示した。1st heatingにおいては175°Cに吸熱ピーク、270°C付近にブロードな発熱ピークが観察された。一方、2nd heatingにおいては、1st heatingにみられた二つのピークは全く観察されず、新たに225°Cに吸熱ピークが現れた。そこで、1st heatingのブロードな発熱ピークの前後で、サンプルを取り出し、IRスペクトルを測定した。発熱前の段階ではイソイミドのC=Oに起因する $1800\text{cm}^{-1}$ の吸収がみられたが、発熱後のIRスペクトルにはイソイミドの吸収はみられず、 $1780\text{cm}^{-1}$ にイミドの吸収が観察された。以上のことより、1st heatingにおける175°Cの吸熱ピークと270°Cの発熱ピークはそれぞれポリイソイミドのTgとイミドへの異性化温度(Ti)であることがわかった。また、2nd heatingにおける225°Cの吸熱ピークは相当する

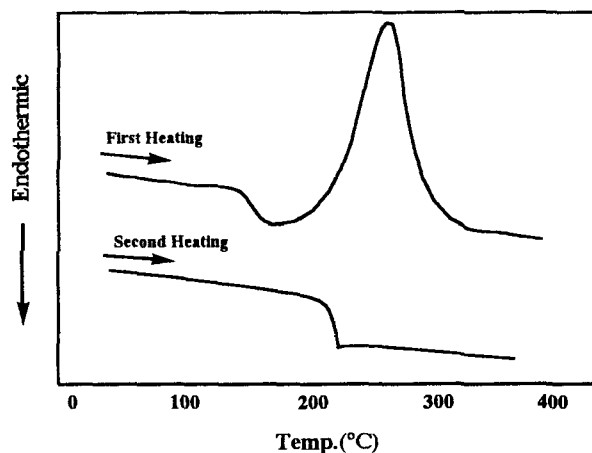


Fig.1 DSC curves of polymer 6c in N<sub>2</sub>

ポリイミドのT<sub>g</sub>と帰属された。

図2にポリイソイミド(6c)の熱重量分析(TGA)の結果を示す。10%重量減少温度は510°Cで、T<sub>g</sub>およびT<sub>i</sub>においても重量減少はみられず、ポリイソイミドは低分子化合物の揮発もなく相当するポリイミドへ異性化した。表5に各種ポリイソイミドのこれらの熱的性質をまとめた。この結果よりポリイソイミドは相当するポリイミドよりもT<sub>g</sub>が20~70°C低くなることが認められた。

ポリイソイミドのT<sub>g</sub>付近での熱異性化挙動を検討するために、ポリイソイミド(6c、6e)の等温熱処理を行った(図3)。両ポリイソイミドともにT<sub>g</sub>より低い温度での熱処理では異性化は全く進行しなかった。T<sub>g</sub>よりわずかに高い温度で熱処理を行った場合、ポリマー6cは40%程度の異性化で飽和し、一方、ポリマー6eは全く異性化が進行しなかった。この結果より、ポリイソイミドはそのT<sub>g</sub>より低い温度はもとより、それよりもわずかに高い温度であっても比較的安定であることが明らかとなった。さらに、ポリイソイミドのT<sub>i</sub>よりかなり高い温度(345°C)で熱処理を行うことにより、ほぼ100%近い異性化が短時間で進行することがわかった。

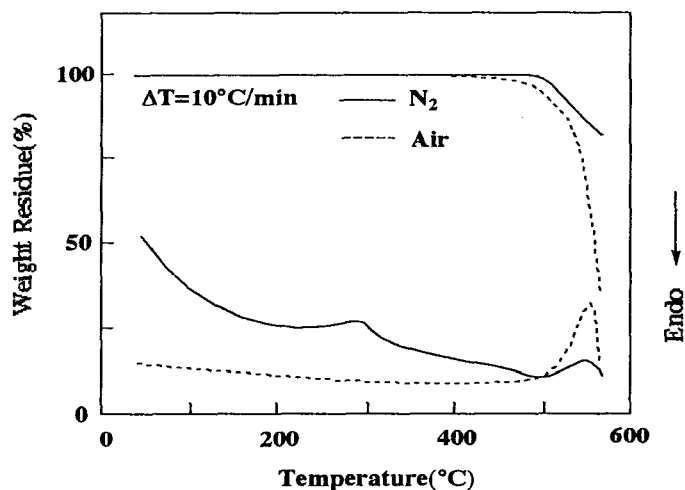


Fig.2 TGA curves of polymer 6c

Table 5 Thermal behavior of polyisoimide

Polymer		TG <sub>10</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>i</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	
Isoimide	Imide	6	6	6	7
6a	7a	580	313	-	-
6b	7b	540	298	223	242
6c	7c	510	270	175	225
6d	7d	490	255	143	212
6e	7e	505	280	118	155
6f	7f	510	210	99	141

a Temperature at which 10% weight loss was recorded with TG at heating rate of 10°C/min in nitrogen.

b Temperature at which exothermic peak was recorded by DSC measurement.

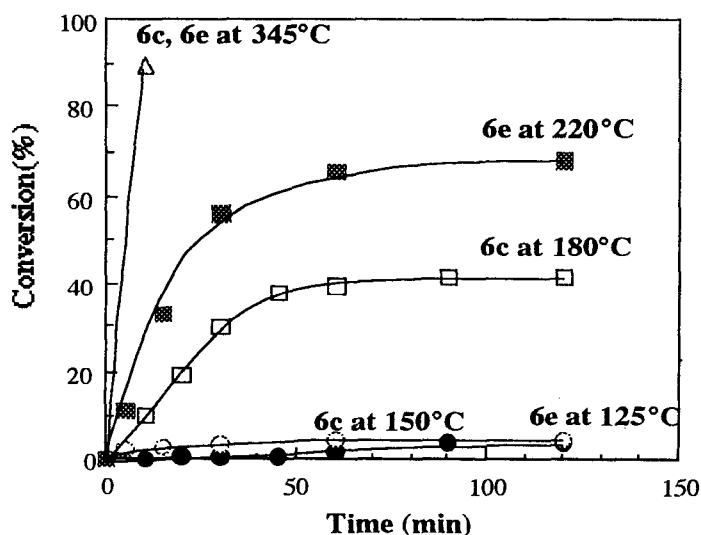
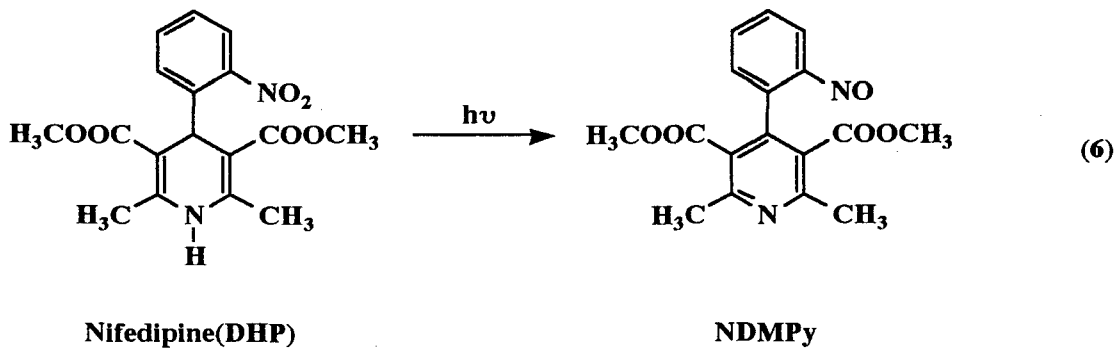
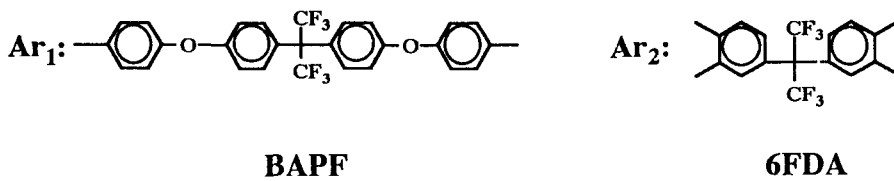
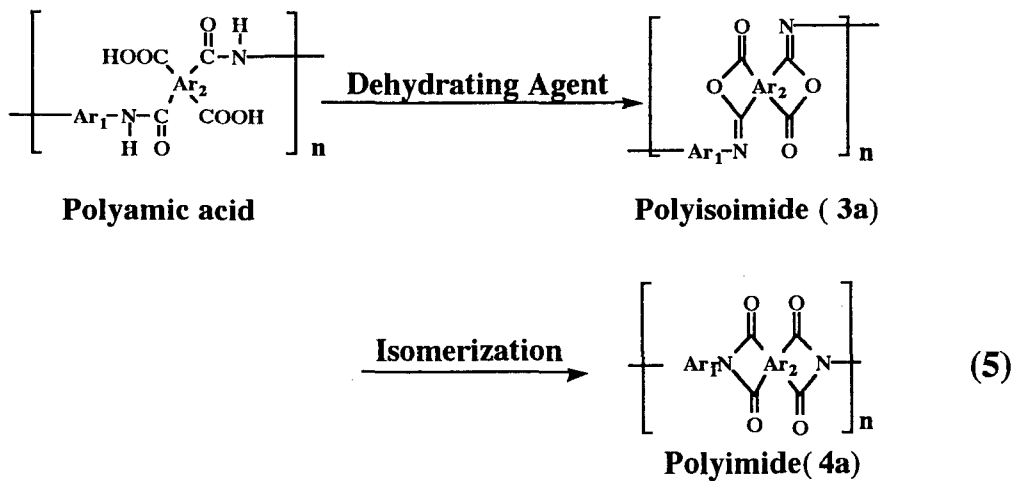


Fig.3 Isoimide-imide conversion versus curing time of polymer 6c and 6e

### 3. ポリイソイミドの感光性ポリイミド前駆体としての応用

現在市販されている感光性ポリイミドの多くは、ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合等を介して感光基を導入したものである。ポリイソイミドは溶解性に優れ、水等の揮発成分を放出することなくイミドに異性化し、さらに、酸、塩基触媒存在下に容易に相当するポリイミドに異性化する。従って、ポリイソイミドと1) 光反応性の溶解抑止(促進)剤 2) 光酸発生剤 3) 光塩基発生剤等の組み合わせにより、新しい感光性ポリイミド前駆体の材料設計が可能となると考えられる。ここでは、1)の溶解抑止剤としてニフェジピンを使った感光性ポリイソイミドについて紹介する(式5)。ニフェジピン(DHP)は、光照射により相当するピリジン誘導体(NDMPy)に変化する(式6) [5]。

まず、各種露光後加熱(PEB)温度における皮膜のシクロヘキサノンに対する溶解速度について検討した。ポリイソイミド(3a)にDHPを20wt%加えたシクロヘキサノン溶液をシリコンウエハー上にスピコートし、予備乾燥を行なった後UVを照射し、



DMAcで現像した。結果を図6に示す。PEB温度が低いときは露光部が未露光部よりも溶解速度が速いポジ型の挙動を示し、PEB温度が高い場合はその逆のネガ型の挙動がみられた。このネガ・ポジ反転の挙動を解明するために、各PEB温度におけるポリイソイミド(3a)からポリイミド(4a)への異性化率をIRより求めた結果を図7に示した。PEB温度が150℃以下の場合、露光部と未露光部の異性化率は、ほぼ等しいが、200℃付近になると露光部のイミド化が未露光部よりも速く進行している。これはPEB温度が高い場合、弱い塩基と考えられるNDMPyの塩基触媒効果により露光部が未露光部よりも速くイミド化が進行したためと考えられる。図8に今回検討したポリイソイミド/DHP系のポジ型の感度曲線を示した。感度は $450\text{mJ}/\text{cm}^{-1}$ で $\gamma$ 値は2.5であった。図9にポジ型パターンのSEM写真を示す。5 $\mu\text{m}$ の膜厚で10 $\mu\text{m}$ のパターンまで解像できた。また、現像後のパターンを280℃で1時間熱処理して完全にイミド化してもパターンの乱れは観察されなかった。

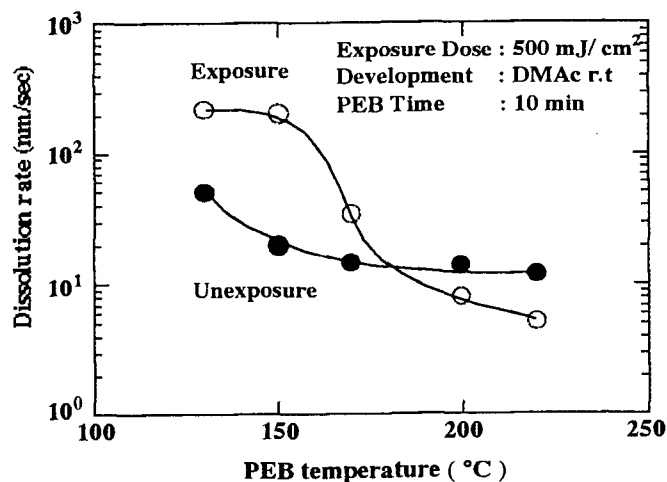


Fig. 6 Relationship between PEB temperature and dissolution rate

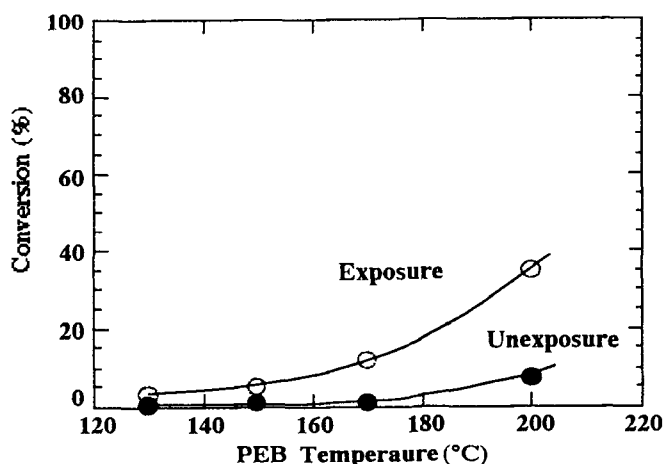


Fig. 7 Thermal Isomerization of Polyisoimide(3a) in the presence of DHP

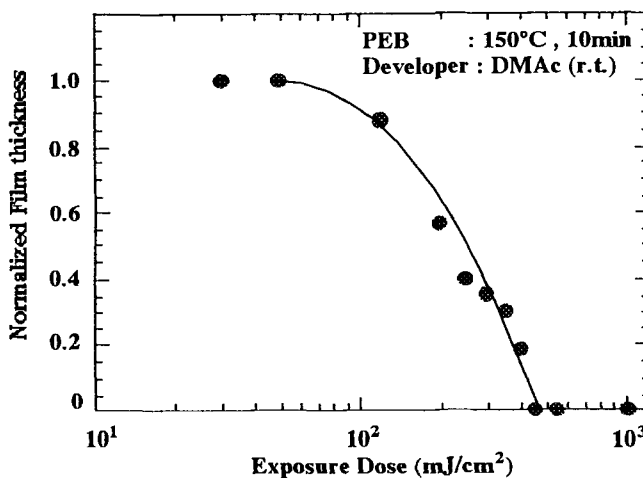
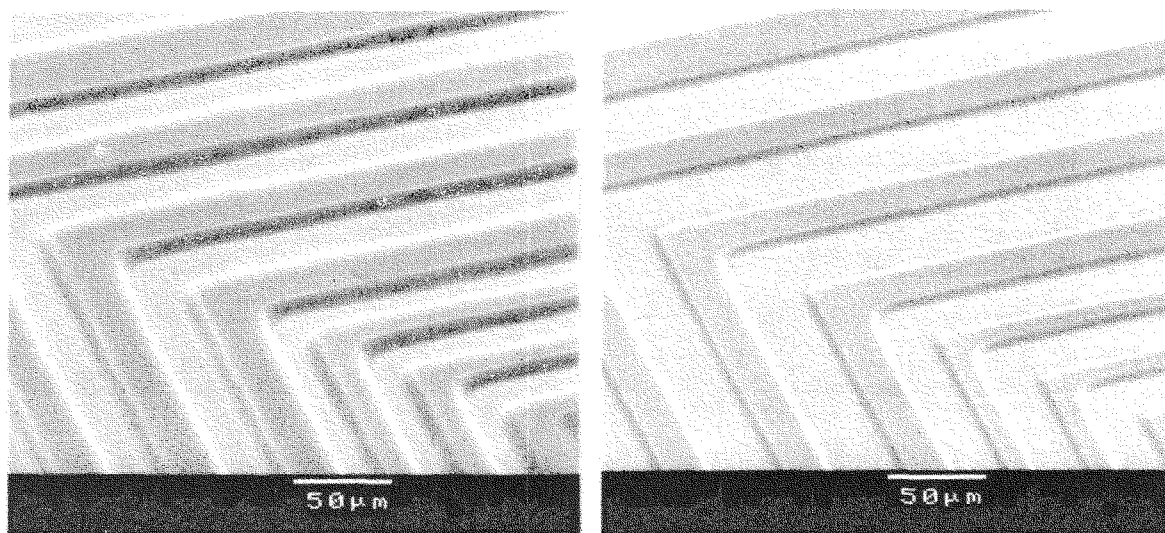


Fig. 8 Exposure characteristic curves for polyisoimide(3a) with DHP system



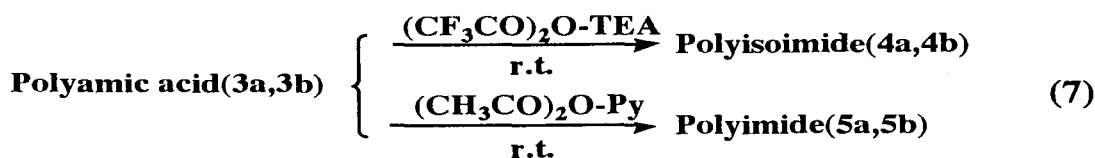
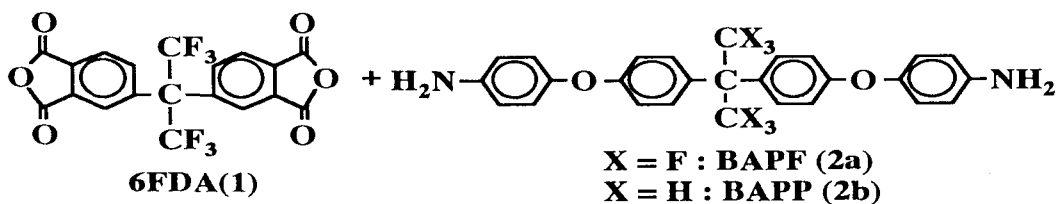
(a) After development with DMAc

(b) After thermal treatment at 280 °C for 60 min

Fig. 9 Photographs of pattern from polyisoimide 3a

#### 4. 耐熱性接着フィルムへの応用

耐熱性接着剤としてこれまでに多くの高分子が検討されてきているが、耐熱性、信頼性の面でポリイミドを使用することが一番好ましいと考えられる<sup>[6]</sup>。しかし冒頭にも述べたように、ポリイミドは不溶不融であり、接着剤として使用するためには架橋性オリゴマーや熱可塑性ポリイミドの分子設計を必要とする。そこで著者らはポリイソイミドが相当するポリイミドに比べてT<sub>g</sub>が低いことに着目し、ポリイソイミドをベースとした耐熱性接着フィルムへの応用について検討した。今回使用したポリイソイミドの構造を示す(式7)。





ポリイソイミド4a ( $T_g=215^\circ\text{C}$ ) とポリイミド5a ( $T_g=250^\circ\text{C}$ ) の動的弾性率の温度依存性を検討するためにDMA測定を行った(図10)。ポリイソイミド4aは200°C付近で急激に弾性率が低下することに対し、ポリイミド5aは250°Cまで弾性率の低下はみられない。

これらの知見をもとに、ポリイソイミドフィルムをホットプレスで銅箔に加熱圧着し、剥離強度を測定した。測定はポリマーフィルム面に対し銅箔を180度折り曲げて引っ張りながら剥離する方法(図11)で行い、結果を表6に示した。ポリイミド5aの $T_g$ 以上の250°Cで接着試験を行った。ポリイソイミド4aは260°Cの接着温度で800 g/cm程度の接着力を示したのに対し、ポリイミド5aは全く接着することができなかった。さらに、接着後のポリイソイミド4aフィルムのIRスペクトルにはイソイミドの吸収はみられず、 $1780\text{cm}^{-1}$ にイミドの吸収が観察され、接着と同時に異性化も進行していることが確認された。ポリマー4b,5bについても同様な傾向が見られた。

次に、接着界面の状態を検討するために、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。図12に剥離界面のSEM写真を示す。銅箔側[図12(a)(b)]には両者の間で明確な差は見いだせないが、ポリイソイミドフィルム側[図12(c)]はポリイミドフィルム側[図12(d)]に比べて、銅箔表面の突起が鮮明に転写されていることがわかる。さらに、

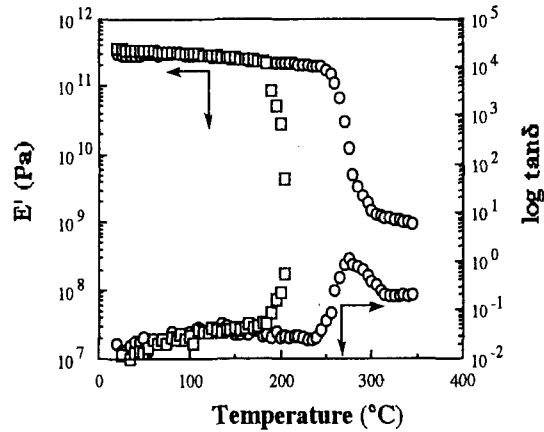


Figure 10 Dynamic mechanical analysis of polymer films (□) Polymer 4a; (○) Polymer 5a

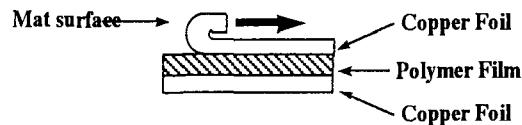


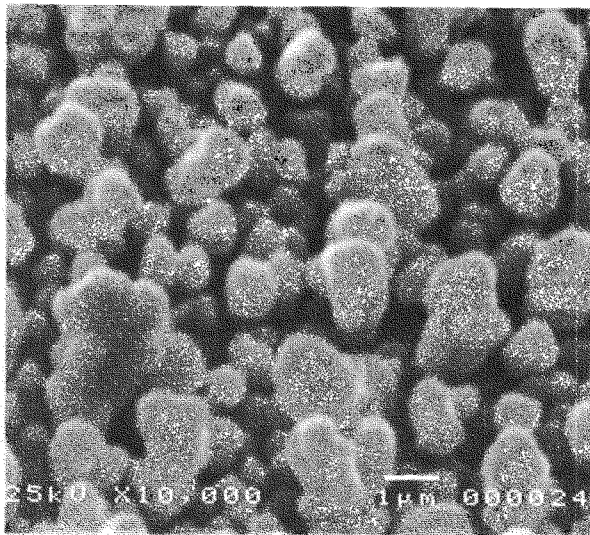
Figure 11 Measurement of peel strength

Table 6 Peel strength of polymer films on copper foil <sup>a</sup>

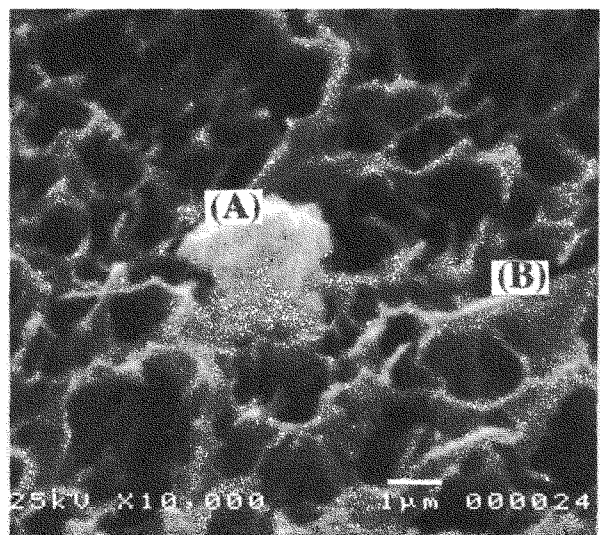
Run	Polymer	Press Temp.(°C)	Peel Strength (g/cm)
1	4a	260	780
2	4a	230	415
3	4a	200	. <sup>b</sup>
4	5a	260	77
5	5a	230	. <sup>b</sup>
6	5a	200	. <sup>b</sup>
7	4b	250	590
8	4b	200	180
9	5b	250	110
10	5b	200	. <sup>b</sup>

<sup>a</sup> bonded at 14.7 MPa

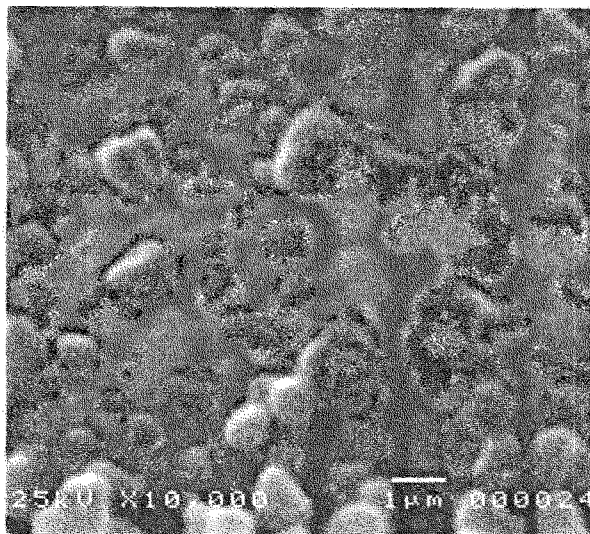
<sup>b</sup> no adhesion



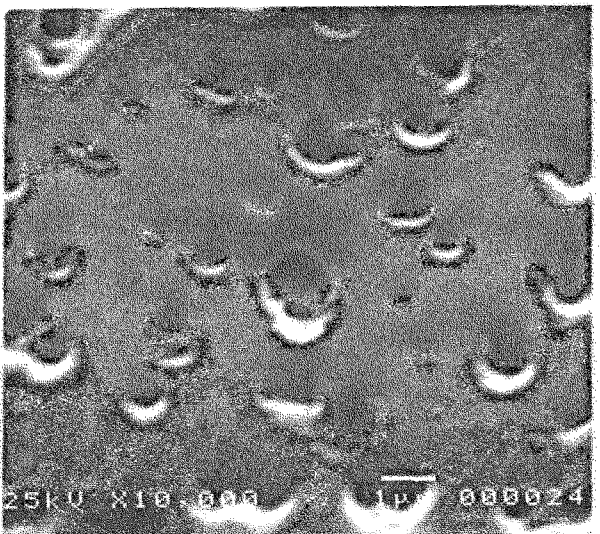
(a): copper surface for polymer 4a



(c): surface of polymer 4a

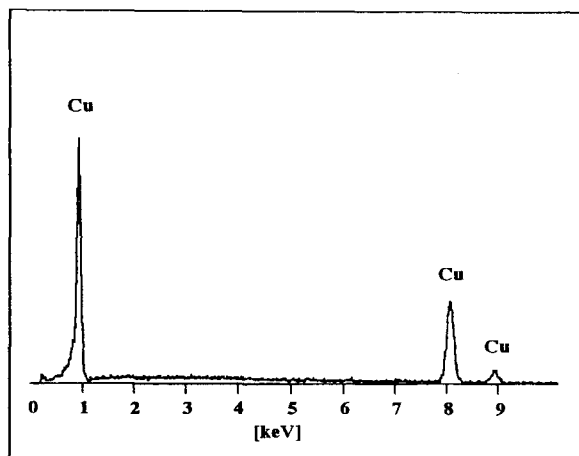


(b): copper surface for polymer 5a

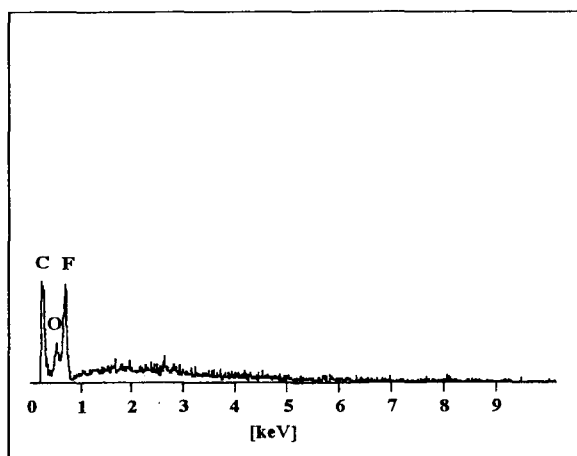


(d): surface of polymer 5a

Fig.12 Morphology of the interfacial surface of copper foil and polymer



part (A) in Fig. 12 (c)



part (B) in Fig. 12 (c)

Fig. 13 EDX analysis of peeled polymer film4a

ポリイソイミドフィルム表面には銅箔の一部と思われる物質が観察された。そこで、この部分について、エネルギー分散型X線分析 (EDX) により定性的な元素分析を行った。その結果を図13に示す。銅箔の一部であると考えられた部分からは銅のピークが、それ以外の部分からは、ポリマーの構成元素のピークが見られた。この結果から、プレス時のポリイソイミドの流動性がポリイミドに比べはるかに高く、銅箔表面に十分流れ込み、高い接着力を示したものと考えられる。このように、ポリイソイミドはポリイミドよりもT<sub>g</sub>が低いことに加えて、T<sub>g</sub>付近で弾性率が急激に低下する性質を有し、ホットプレスにより接着のできる耐熱性接着フィルムとなり得ることがわかった。

おわりに

ポリイミド前駆体としてのポリイソイミドの合成と性質ならびにそれを用いた高機能性材料への応用に関し著者らの研究を中心に述べた。ポリイソイミドはポリイミドに比べて溶解性が良く、T<sub>g</sub>が低く、更に、熱や酸、塩基触媒等により低分子物質の放出もなくポリイミドへ異性化するという特徴を有している。従って、ポリアミック酸に代わるポリイミド前駆体として今後、分子複合材料への応用をはじめ、多くの機能性材料へ用途展開が期待される。

引用文献

- 1) A.Mochizuki, T.Teranishi, and M.Ueda, *Polym.J.*, in press
- 2) A.Mochizuki, T.Teranishi, and M.Ueda, *Proc. Polymers for microelectronics-Science and Technology, Kawasaki, November, 88* (1993)
- 3) A.Mochizuki, T.Teranishi, and M.Ueda, to be published
- 4) R.J.Cotter, C.K.Sauers, and J.M.Whelan, *J.Org.Chem.*, 26, 10 (1961).
- 5) T.Omote and T.Yamaoka., *Polym. Eng. Sci.*, 32(21), 1634 (1992)
- 6) P. M.Hergenrother, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29, 1262 (1990)