

# 脱水環化促進剤を用いたポリアミド酸の低温イミド化

神奈川県工大工 三枝康男・宮崎昌彦・勝田慶秀

Tel: 046-291-3114, Fax: 046-242-8760,

E-mail: saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

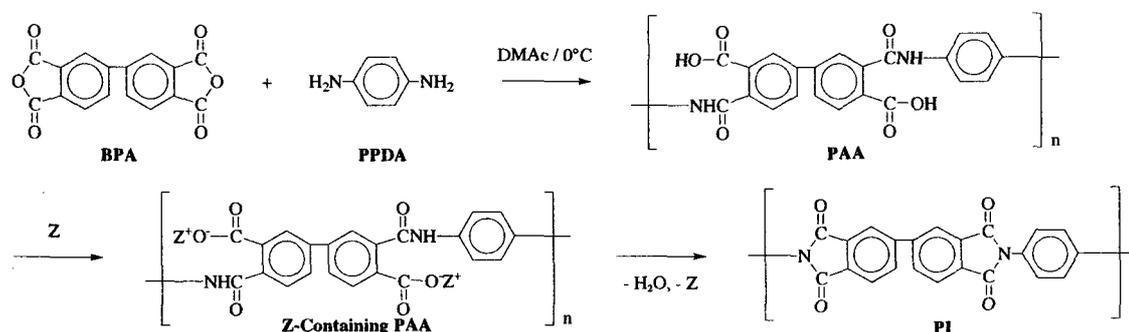
## 要旨

ポリアミド前駆体、ポリアミド酸の高温脱水環化に伴う膜収縮、膜膨張率の低下を目的に、低温イミド化可能な脱水環化促進剤の探索を行った。2種の促進剤（イソキノリン、イミダゾール）でイミド化速度、イミド化率ともに著しく上昇し、促進剤の明確な効果が確認された。促進剤の種類、添加量、イミド化温度と促進効果の各相関、得られたポリアミドフィルムの熱特性、機械特性、光学特性、電気特性についても明確にした。

## 1. 緒言

ポリアミド (PI) は有機高分子の中で耐熱性が最も高く、電気特性、機械特性、耐薬品性等にも極めて優れていることから、フレキシブルプリント基板、LSI高密度実装基板の層間絶縁膜、半導体素子のパッシベーション膜や液晶素子の液晶配向膜等の膜素材として、エレクトロニクス分野で今や必須の材料である。PIは一般に加工性に乏しいため、PIフィルムはその可溶性前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の溶液をコーティング剤として製膜（プリベイク）し、これを300℃以上の高温で脱水環化（ポストベイク）して作られる。しかし、この高温ポストベイクの工程が膜収縮、膜膨張等を誘発し、精密加工の要求される分野に於ける用途を大きく制限している。最近、PAAフィルムにある種の複素環化合物を添加すると、フィルム状態で低温イミド化できることが報告された。<sup>1-3)</sup>

本研究では、従来溶液反応で経験的に用いられている脱水環化促進剤 (Z、イソキノリン (Iq)、イミダゾール (Im)、ピリジン (Py)) を添加したPAAフィルムを調整し、その低温イミド化反応を追跡すると共に、得られたPIフィルムの熱特性、機械特性、光学特性、電気特性についても明らかにした。



## 2. 実験

### 2-1. 脱水環化促進剤含有PAAフィルムの調整

*p*-フェニレンジアミン (PPDA, 1 mmol) をDMAc (5 mL) に溶解し、これに4,4'-ビフタル酸無水物 (BPA, 1 mmol) を加え、氷水温度で2時間攪拌してPAA溶液を調整した。これに所定量 (0.5, 1, 2 mmol) の促進剤を加え、室温で更に1時間攪拌して促進剤含有PAA溶液を調整した。これをDMAcで希釈し、ガラス板上にキャストした後、50℃の電気炉に入れ、12時間乾燥して促進剤含有PAAフィルムを作成した。膜厚は0.01 mm前後であった。

### 2-2. PAAフィルムのイミド化、イミド化率の測定

PAAフィルムを予め窒素ガスで置換し、所定温度 (100, 130, 150, 170℃) に調整した電気炉に入れ、これを所定時間毎に取り出し、氷水で急冷した後、IRを測定してイミド化率を追跡した。比較のため促進剤を添加しないPAAフィルムについても同様の操作を行った。イミド化率は内部基準となる芳香環 ( $1515\text{ cm}^{-1}$ ) に対するイミド環C-N伸縮 ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) の吸光度を比較することで算出した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. イミド化に及ぼす脱水環化促進剤の効果

#### 3-1-1. 添加効果

PAAの繰り返し単位当たり2当量の促進剤、Iq、Im、Pyを添加し、170℃でイミド化反応を追跡した結果をFig. 1に示す。

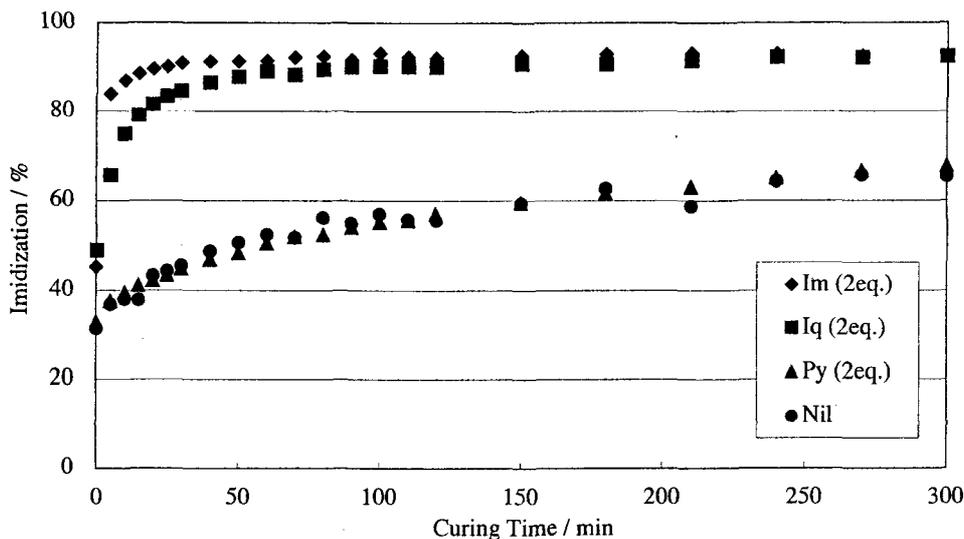


Fig. 1 Effect of curing accelerators on imidization at 170°C.

これより、Pyを除くIq、Imで著しい促進効果を有することが確認された。Pyでその効果が認められない理由は、Pyの沸点 (115.5℃、Iq、Imの沸点はその順に243.3、255℃) が低いため、プリバイクの過程で蒸発、飛散したためと考えられる。

### 3-1-2. 添加量の影響

Imの添加量をPAAの繰り返し単位当たり0.5、1、2当量と変え、150°Cでイミド化反応を追跡した結果をFig. 2に示す。

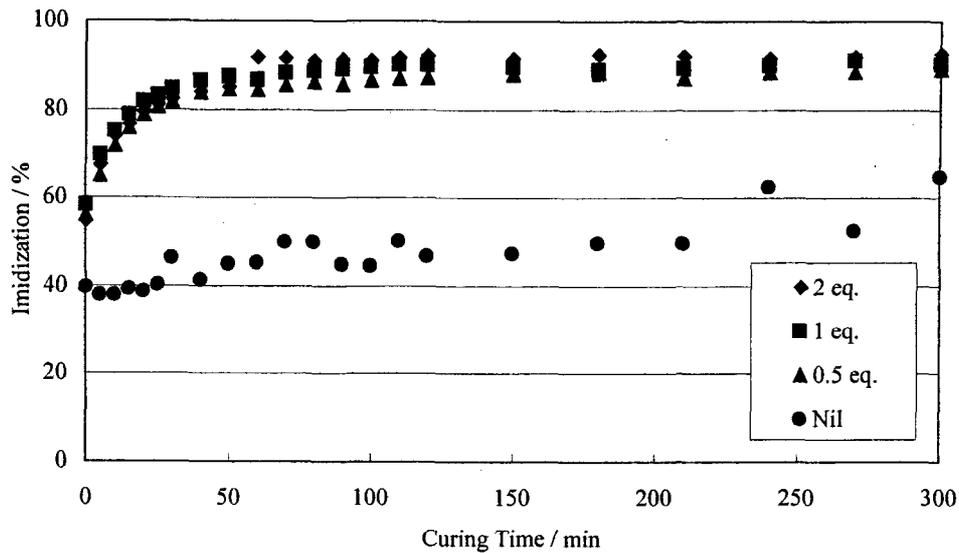


Fig. 2 Effect of amount of Im on imidization at 150°C.

これより、0.5-2当量の間ではその添加量に関係なく何れもイミド化が著しく促進されることが明らかとなった。

### 3-1-3. 温度の影響

PAAの繰り返し単位当たり2当量のImを添加し、100、130、150、170°Cでイミド化反応を追跡した結果をFig. 3に示す。

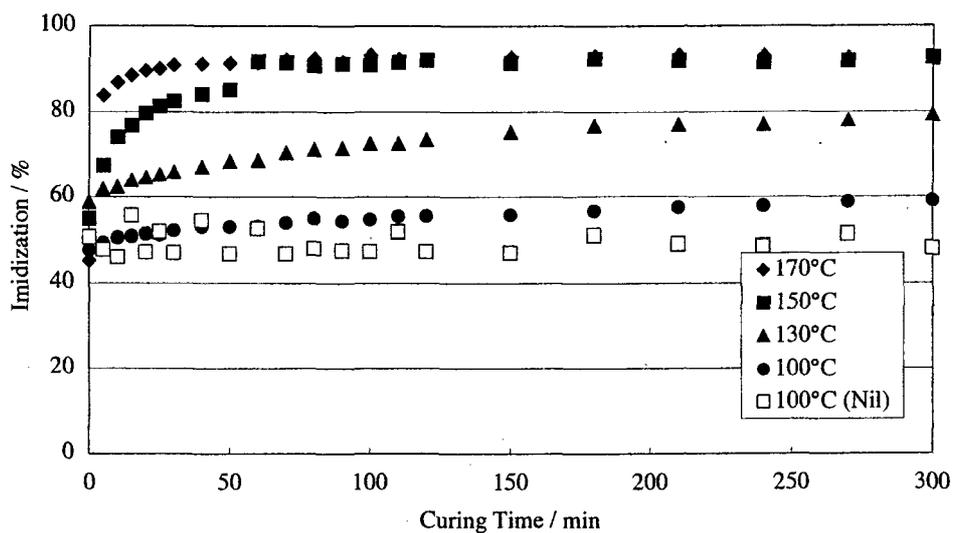


Fig. 3 Effect of curing temperature on imidization (Im 2eq.).

これより、最終的な到達イミド化率は60-95%に留まるものの、温度が上昇するにつれてイミド化速度は顕著に速くなり、イミド化が著しく促進されることが分かった。

### 3-2. PIフィルムの物性

#### 3-2-1. PIフィルムの熱特性

PAAの繰り返し単位当たり2当量の促進剤、Iq、Im、Pyを添加し、170°Cで6時間熱処理して作成したPIフィルムと、促進剤を添加しないで200、250、300°Cでそれぞれ1時間加熱処理して作成したPIフィルムのTGを測定した結果をTable 1に示す。

Table 1 TG Data of PI Films Formed with and without Curing Accelerators

| PI from                           | DI <sup>a)</sup><br>% | DT <sub>5</sub> <sup>b)</sup><br>°C | DT <sub>10</sub> <sup>c)</sup><br>°C | DT <sub>15</sub> <sup>d)</sup><br>°C | DT <sub>20</sub> <sup>e)</sup><br>°C | RW <sub>600</sub> <sup>f)</sup><br>% |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| PAA <sup>g)</sup>                 | 100                   | 581                                 | 602                                  | 613                                  | 624                                  | 90                                   |
| PAA with Iq (2 eq.) <sup>h)</sup> | 92                    | 558                                 | 578                                  | 592                                  | 601                                  | 81                                   |
| PAA with Im (2 eq.) <sup>h)</sup> | 93                    | 568                                 | 587                                  | 599                                  | 607                                  | 85                                   |
| PAA with Py (2 eq.) <sup>h)</sup> | 68                    | 293                                 | 583                                  | 605                                  | 617                                  | 87                                   |

<sup>a)</sup> Degree of imidization estimated by IR.

<sup>b)</sup> A 5% weight loss temperature determined by TG at a 5K/min heating rate under nitrogen.

<sup>c)</sup> A 10% weight loss temperature.

<sup>d)</sup> A 15% weight loss temperature.

<sup>e)</sup> A 20% weight loss temperature.

<sup>f)</sup> Residual weight at 600°C.

<sup>g)</sup> Cured at 200°C/1 h → 250°C/1 h → 300°C/1 h.

<sup>h)</sup> Cured at 170°C for 6 h.

これより、各重量減少温度 (DT<sub>x</sub>)、600°Cでの重量残存率 (RW<sub>600</sub>) は共に促進剤を添加したフィルムで低い値をとることが判明した。このことは、PIフィルム中に促進剤が残存している可能性を示唆している。

#### 3-2-2. PIフィルムの機械特性、光学特性、電気特性

PIフィルムの引っ張り試験の結果、並びに屈折率 ( $n_{(av.)}$ )、またこれより算出した誘電率 ( $\epsilon_{(opt.)}$ ) の値をTable 2に示す。

Table 2  
Mechanical, Optical, and Electrical Properties of PI Films Formed with and without Curing Accelerators

| PI from             | Tensile Strength<br>MPa | Elongation at Break<br>% | Tensile Modulus<br>GPa | Refractive Index<br>$n_{(av.)}$ | Dielectric Constant <sup>a)</sup><br>$\epsilon_{(opt.)}$ |
|---------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------|--|
| PAA                 | 147                     | 4.3                      | 4.7                    | 1.618                           | 2.88   |
| PAA with Iq (2 eq.) | 120                     | 3.9                      | 4.2                    | 1.619                           | 2.88   |
| PAA with Im (2 eq.) | 74                      | 3.8                      | 2.6                    | 1.613                           | 2.86   |
| PAA with Py (2 eq.) | 169                     | 4.9                      | 5.7                    | 1.613                           | 2.86   |

<sup>a)</sup> Estimated from the refractive index.

促進剤を添加しないフィルムと比べて促進剤を添加して得られたPIフィルムは、引っ張り強度、破断伸び、引っ張り弾性率で低い値をとることが判明した。このことはまた、フィルム中に促進剤が残存している可能性を示唆しており、促進剤が可塑剤として作用していることによるものと推定される。他方、屈折率、誘電率の値に差は見られなかった。

#### 4. 結論

ポリアミド酸フィルムの低温イミド化を目的に、3種類の含窒素複素環化合物（イソキノリン、イミダゾール、ピリジン）を添加したポリアミド酸フィルムを調整し、その低温イミド化反応を追跡した。ピリジンを除くイソキノリン、イミダゾールでイミド化速度、イミド化率共に著しく上昇し、促進剤の明確な効果が確認された。熱分析の結果から、促進剤の一部がフィルム中に残存している可能性が示唆された。これに対応して、フィルム強度は低下したが、屈折率、またこれから算出した誘電率の値に差は見られなかった。

#### 5. 参考文献

- 1) 特許平09-297400.
- 2) 特許平10-186659.
- 3) 特許平11-072918.