

ブロック共重合ポリイミド及びクロスリンカーポリイミドコンプレックス

株式会社ピーアイ技術研究所 取締役会長 板谷博
TEL 045-778-3355 / FAX 045-778-3356
E-mail: itatani@pird.co.jp

1. 要旨

ポリイミドは 1960 年代、デュポン社によって“カプトン”として上市された耐熱性、絶縁性に優れたフィルムである。アルカリ性に弱い性能を向上させるために、ピロメリット酸ジ無水物 (PMDA) をビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 (BPDA) に置き換え、1983 年、宇部興産によって“Upilex”が上市された。この中で、当時隆盛を極めた Pd-coupling 反応を利用して BPDA の製造方法を確立し、次いで、BPDA とジアミノジフェニルエーテル (DADE) による“Upilex-R”、BPDA と p-フェニレンジアミンによる“Upilex-S”がそれぞれ開発された。

これらのポリイミドは難溶性であるため、先駆体であるポリアミック酸を生成し、次いで流延、高温処理をしてポリイミドフィルムとする。ポリアミック酸は熱に不安定で、少量の水分でも分解し、再現性の確立が困難である。従って、溶剤可溶のポリイミドの製法を検討した。先に、フェノール溶媒中、多成分系ポリイミドの製法を確立したが、毒性の問題もあり NMP 溶媒が要請された。また、酸触媒による直接イミド化方法が知られていたが、反応後に触媒とポリイミドを分離する操作が必要であった。これを解決するために、ラクトンの平衡反応を利用した新規触媒を開発した。次いで逐次添加プロセスを採用して、ブロック共重合ポリイミドの製法を確立した。4 成分系のブロック共重合ポリイミドに関して、理論的に数万種類のブロック共重合体の生成が可能であるが、今日まで千数百種類のブロック共重合ポリイミドが合成されると共に電子材料などへの適応が検討されてきた。また、新しい特性を付与することもできるため、接着、感光性、スクリーン印刷、電着、封止剤等に適応することが期待できる。

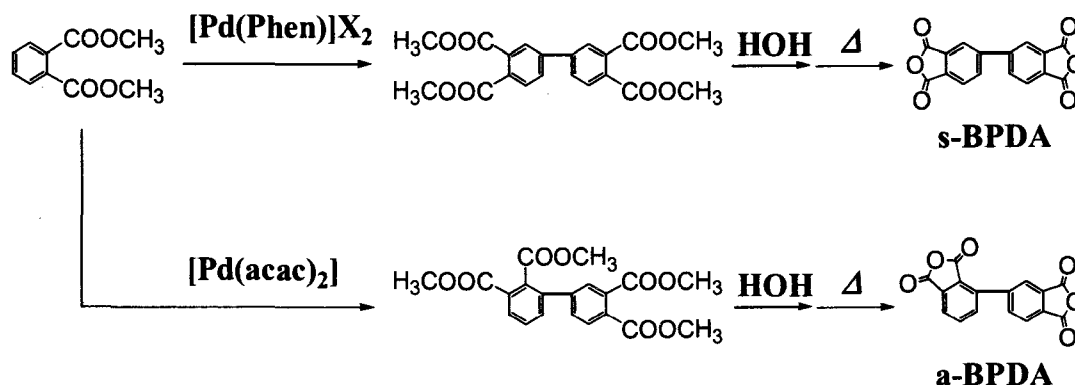
一方、溶剤可溶のポリイミドは高感度のポジ型感光性の特性を示す。ポリイミドは光照射によって分解し、エタノールアミン含有の現像液を用いると分解溶出され、高感度のポジ型画像を形成する。特に組成原料に α -アミノフェノール化合物を用いると高感度のポリイミドを合成することができる。その中で、テトラカルボン酸ジ無水物と水酸基含有ジアミンとの反応の場合にはポリイミド構造のみを生成せず、ベンゾオキサゾール基とイミド基の混合した縮重合体を作り、そこで生成するベンゾオキサゾール基が光照射に対して高感度である事が判明した。

近年、 dendrimer や架橋ポリイミド等の新しい展開に注目が集まっている。これらの化合物は、一般にゲル状化合物を生成しやすく、作業性など、取り扱いに制限がある。我々は、新規なテトラアミン化合物 [N,N'-ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)ピペラジン] を原料として架橋ブロック共重合ポリイミドを合成し、上記問題を解決する新規材料を開発した。これらは擬似ゲルを生成するが、直鎖状ポリイミド溶液中で架橋ポリイミドを生成すると“クロスリンクポリイミドコンプレックス”を生成し、NMP 等の溶媒に可溶性のある流動性のあるポリイミド溶液となる。これを用いれば低誘電性、接着性、寸法安定性等に優れたポリイミドとして新しい展開が期待できる。

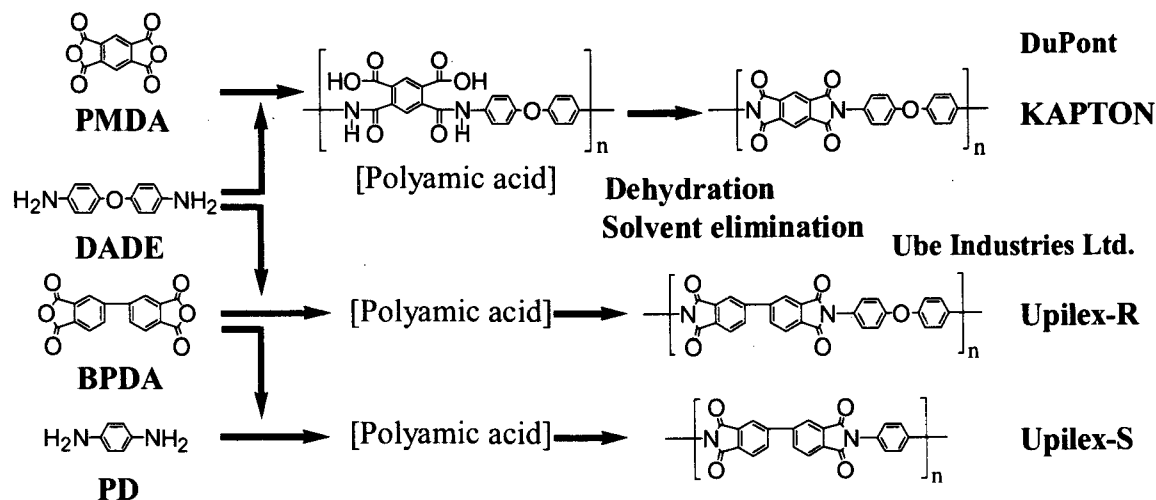
2. 結果

2-1 Upilex の開発

Pd 触媒による酸化カップリングにより BPDA の製法を検討した¹⁾。o-キシレンの空気酸化は爆発を伴うためフタル酸ジメチルの酸化縮合反応を行った。Pd-アセチルアセトナート触媒による加圧空気酸化では a-BPDA : s-BPDA はほぼ 1 : 1 の重量比で生成した。更に改良して、フェナントロリン-Pd 錯体を触媒とした常圧空気酸化により s-BPDA は選択率 90%以上、転化率 20%となった²⁾。同様に、Pd-アセチルアセトナート触媒を用いた高温空気酸化により a-BPDA が主に生成する。



s-BPDA と DADE 及び p-フェニレンジアミンから Upilex を開発した³⁾。



現在、Upilex は主に TAB 用途に使用され、デュポン社の KAPTON と共にポリイミドフィルムとして広く利用されている。

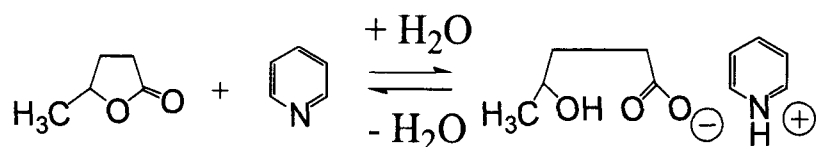
2-3 溶剤可溶ポリイミド

フェノール溶媒中、直接イミド化反応の研究が行われた⁴⁾。Upilex-R は初期、クロロフェノール中で直接イミド化して製膜された。また、ガス分離膜の研究を通して、フェノール溶媒中における 3 成分系のポリイミドが研究され、ブロック共重合ポリイミドの概念が提案された⁵⁾。しかしながらフェノール溶媒のような臭気や毒性がなく安全に操作できる NMP 中でのイミド化が要求された。一方、イミド化触媒の検討の中で p-トルエンスルホン酸を用いた反応が検討されてい

る⁶⁾。しかし、この場合には触媒とポリイミドを分離するためにメタノールを加え、沈殿、ろ過、回収する操作が必要とされる。

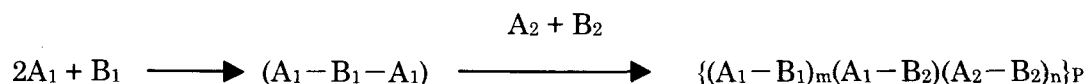
2-4 ブロック共重合ポリイミド

NMP等の極性溶媒中、酸触媒の存在下、直接イミド化反応の中で“触媒は重縮合の過程では反応を促進し、反応の終点では消滅する”という課題に取り組んだ。その結果、ラクトンの平衡反応を利用する2成分系触媒が有効である事を見出した。



ラクトンの平衡で最も解離定数の高い化合物は γ -バレロラクトンである。従って、 γ -バレロラクトンとピリジン（またはN-メチルモルホリン）を反応系に触媒量添加する。反応の初期、イミド化によって生成した水により2成分系触媒は[酸][塩基]になり、イミド化が促進する。生成する水は共存するトルエンによって共沸分離される。一方、イミド化の終了時点では系内の水は消失しており、触媒はフリーのラクトンとピリジン（またはメチルモルホリン）に戻り蒸発除去される。

2成分系触媒による重合に逐次添加プロセスを採用することで4成分系のブロック共重合ポリイミドの製法を確立した⁷⁾：



ブロック共重合ポリイミドは製造プロセスが簡単で、室温での保存安定性が優れている。また、分子量測定が可能であり反応をモニターリングできるため、誤差が10%以内の範囲で一定した製品が得られる。

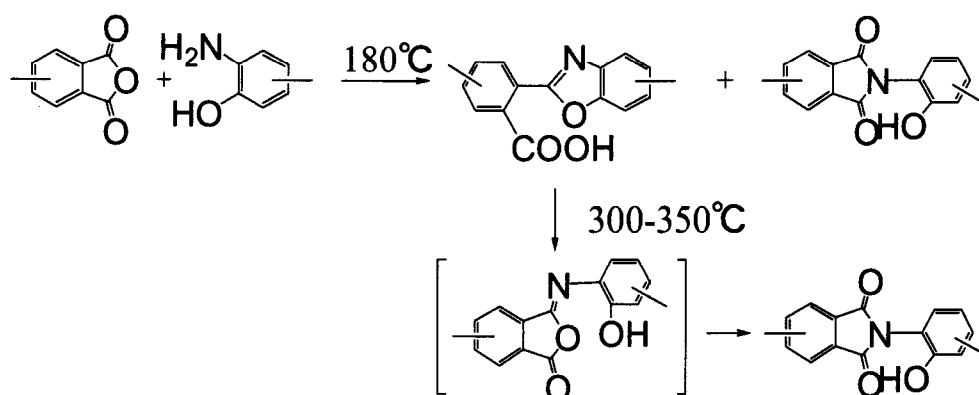
2-5 ポジ型感光性ポリイミドについて

高分子化合物は光により架橋反応、重合、解重合反応をすることが知られている。特に、カルボニル基を含むポリマーは光反応によりNorrish反応を行い、カルボニル基の解離または主鎖切断の両方の反応が起こることが知られている。

溶剤可溶のポリイミド中にナフトキノンジアジドを添加し光照射を行った後、エタノールアミン含有の現像液で処理すると高解像度のポジ型画像が得られる。つまり、すべてのポリイミド溶液はポジ型画像を形成する⁸⁾。現像液は、エタノールアミン：NMP：水=1：1：1の溶液を標準として利用できる。この現像が起こるのは光照射によりイミド結合が開裂し、溶解しやすい低分子量のポリイミドが現像液に溶出するためである。これは、神奈川県産業技術総合研究所の木村皓一主任研究官によって証明された。

オルト位に水酸基を持つジアミンと酸ジ無水物から得られた溶剤可溶のポリイミドは高解像度のポジ型レジストの特性を示すという報告がある⁹⁾。水酸基を持つポリイミドが高解像度のポジ型画像を形成するという説明の根拠はない。酸無水物と3,3'-ジヒドロキシベンジジンとを反応させ

て得られる化合物はポリイミドではない。ベンゾオキサゾール基とイミド基を含む縮合物である。



ベンゾオキサゾール基が光照射によって効率よくポジ型画像を形成させる⁹⁾。この重縮合物は、赤外吸収スペクトルで 1785cm^{-1} (イミド基の吸収)、 1720cm^{-1} (カルボニル基の吸収)、 1651cm^{-1} (オキサゾール基の吸収) を顕著に示す。また、このサンプルを $300\sim 350^\circ\text{C}$ に加熱すると 1784cm^{-1} (イミド基の吸収)、 1712cm^{-1} (カルボニル基の吸収) を示すが、 1651cm^{-1} (オキサゾール基の吸収) は消失する。

ベンゾオキサゾール基とイミド基をもつ縮合物は前記木村皓一主任研究官の TMA 測定によって伸縮を繰り返すフィルムであることが確認された。

2-6 クロスリンク-ポリイミドコンプレックスの開発

近年、直鎖状高分子と分子構造が大きく異なったポリイミドのデンドリマー、デンドロン、多分岐ポリマーなどが注目を集めている。これらは主にポリアミック酸経由のポリイミドである。また、低誘電率ポリイミドの必要性からフッ素含有ポリイミド、シロキサン含有ポリイミド、空気を内在するポリイミドやフラーレンを内在させたポリイミドが試作されている。ある半導体メーカーとの情報交換から、空気やフラーレンを内在させる方法は実用上好ましくないことが分かった。そこで、三次元的な広がりを持った新たなポリイミドの開発が急務となった。その中でテトラアミン含有の架橋ポリイミドに着目した。テトラアミンとしては、 N,N' -ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-1,3-フェニレンジアミン、 N,N' -ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,7-ジアミノ-9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン及び N,N' -ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)ピペラジンをを用いた。その結果、残念ながら、 N,N' -ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)ピペラジン以外のテトラアミンを用いた架橋ポリイミドでは反応中にゲルが析出した。これは、テトラアミンの構造が剛直すぎたためと考えられる。ここで生成したゲルは溶媒に難溶であるため実用上不向きである。一方、 N,N' -ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)ピペラジンをを用いた場合には興味ある特徴的な性質を示した。以下に例を示す。

(a) (II + 4BPDA + 4mDADE)(4ODPA + 2mTPE)

(b) (2ODPA + mDADE)(BPDA + 2FDA) + (II + 4BPDA + 4mDADE)(4ODPA + 2Siloxane)

(c) (II + 4BPDA + 4FDA)(4BPDA + 2Siloxane)

(その中で、mDADE は 3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、mTPE は 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、FDA は 9,9-(4-アミノフェニル)フルオレン、Siloxane はジアミノポ

リシロキサン化合物をそれぞれ示している。)

(a)の架橋ポリイミドは180℃で溶解し流動性のある溶液であるが、室温にするとゲル状となる(擬似ゲル)。一方、(b)は直鎖状ポリイミド溶液中で架橋ポリイミドの合成を行ったものであるが、このポリイミドコンプレックスは室温でも流動性のある溶液であった。(c)は、低誘電率をもった架橋ポリイミドであるが、誘電率の値はおよそ2.0であった。また、いずれのポリイミドも優れた耐熱性をもち、5%分解温度はいずれも460℃以上であった。これらのことからクロスリンク-ポリイミドコンプレックスは、優れた耐熱性、電気特性を有することが示され、電子機器分野等に広く利用することができることが分かった。

3. 結論

従来型ポリイミド-Upilexの開発、溶剤可溶ポリイミド、ブロック共重合ポリイミド及びクロスリンク-ポリイミドコンプレックスと一連のポリイミド製品を開発してきた。これらの研究開発は必要に応じて展開されてきたが、それぞれの開発の鍵となる発見や発明によって、それらの開発が新発展し推進されてきた。

Upilexは酸化カップリング触媒の開発によるBPDAの製造法の確立が前提であった。触媒とポリイミドの分離を必要としないポリイミドの合成プロセスは2成分系の触媒の開発及びそれに基づく逐次反応プロセスによってブロック共重合ポリイミドが展開された。低誘電率ポリイミドの開発の必要からテトラアミンであるN,N'-ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)ピペラジンの利用によるクロスリンクブロック共重合ポリイミドの合成を行い、その擬似ゲル状化合物は直鎖状ポリイミド溶液中で合成することによって溶剤可溶のクロスリンク-ポリイミドコンプレックスとして利用できることが分かった。

これら一連の溶剤可溶ポリイミドは製造効率、保存安定性が良く、分子量測定が可能のため再現性良く製造できる利点がある。現在、多種多用のTailor madeのポリイミドを合成、試験評価し用途に応じたポリイミドの供給を行っている。

ポリイミドは高耐熱性、高絶縁性から微細加工まで広く利用されているが、特に近年では電子材料の軽薄短小化と高密度化によって新たな特性が要求されている。

1. 低誘電率、低誘電正接 (高周波領域、高密度で特に要求)
2. 寸法安定性 (高密度記録で特に要求)
3. 接着性、密着性
4. 耐湿性
5. 透明性
6. 加工性の改善
7. 低温処理 (多層板では350℃のヒートサイクルは不適)
8. Tailor madeによる顧客の要求の多様化

これらのポリイミドの持つ課題、要求特性を解決するには、これら一連の溶剤可溶ポリイミドの利用によって可能であろう。

4. 参考文献

- 1) 板谷博, 石油学会誌 15 p7-12
H.Itatani, H.yoshimoto, *J. Org. Chem.*, 38, 76 (1973).
- 2) A.Shiotani, M.yoshikio, H.itatani, *J. mol. Catalyst*, 19, 23 (1983).
A.Shiotani, H.itatani, T.Inogaki, *J. mol. Catalyst*, 34, 57 (1986).
- 3) 温故知新, 中東幸男 (凸版出版) 平成 12 年
ポリイミド樹脂 Upilex の開発 (宇部興産)
- 4) H.Itatani USP 4568715
- 5) H.Itatani USP 5202411
- 6) W.H.Miiller USP 4927736
- 7) H.Itatani USP 5502141
- 8) H.Itatani USP 6627377 B1
- 9) H.Itatani EP 1262509 A1