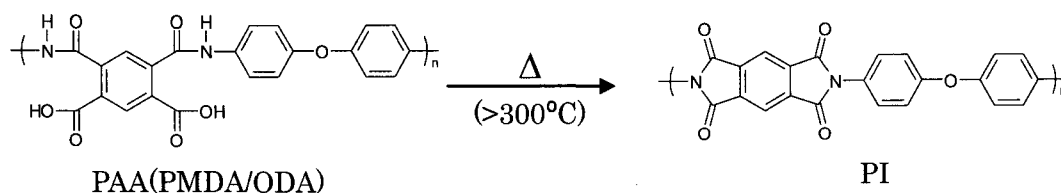


ポリアミド酸のイミド化における可塑剤の影響

豊橋技科大工 常盤慎吾・慎 重龍・河内岳大・竹市 力

【緒言】 芳香族ポリアミド (PI) は芳香族環がイミド環で連結した主鎖骨格を有し、耐熱性、力学特性、電気絶縁性に優れた高分子材料である。その優れた特性からマイクロエレクトロニクス分野ではバッファークコートや絶縁膜として利用されている。PI は前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の熱閉環反応 (イミド化反応) により合成されるが、その熱処理には 300°C 以上の高温が必要である (Scheme 1)。この高温熱処理が製造プロセスによっては適用できないため、PI の用途展開が制限される原因の一つとなっている。これまでに、水酸基やカルボキシル基を有する芳香族化合物の酸触媒により熱処理温度が低下することが報告されているが¹、これらの化合物が有する官能基と高分子鎖との相互作用が非常に強いいため、ポリマー中に残留してしまう問題があった。そこで本研究では、熱処理温度の低下に寄与し、ポリマー中に残存しない添加剤の開発を目指した。ポリアミド酸のイミド化反応に高温が必要な理由は、ポリマーのガラス転移温度 (T_g) 以上加熱しなければ反応が進行しない為である。イミド化の進行に伴い T_g はさらに高温側にシフトし、最終的には 300°C 以上の温度を要する。そこで本研究では、 T_g を下げる働きを有する「可塑剤」によるイミド化温度の低温化を目指した。



Scheme 1. Synthesis of polyimide.

【実験】 PAA(PMDA/ODA)の NMP 溶液に、種々の可塑剤をポリマーに対して 1~20wt% 加え、KBr 板上にキャストし、50°C で 16 時間減圧乾燥したのち 100°C から 350°C まで 50°C きざみで各 1 時間の熱処理を行った。各段階での IR 測定を行い、反応を追跡した。可塑剤としては、ポリエチレングリコール (PEG, $M_n = 600$)、リン酸トリフェニル、フタル酸ジフェニルを用いた。

Influence of plasticizers on imidization of poly(amide acid). Shingo Tokiwa, Zhonglong Shen, Takehiro Kawauchi and Tsutomu Takeichi* (School of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580) Tel: +81-532-44-6815, E-mail: takeichi@tutms.tut.ac.jp

【結果】 Figure 1 に可塑剤を添加しない PAA(PMDA/ODA)単独フィルム各熱処理段階における IR スペクトルを示す。100°Cでの熱処理後から見られる 1780cm⁻¹の吸収はイミド環カルボニルの伸縮振動であり、イミド化反応の進行と共に強度が増加している。一方、1650cm⁻¹に見られる吸収は前駆体のアミドに由来する吸収で、反応の進行に伴いその強度が減少している。イミド環カルボニルの吸収強度を、1500cm⁻¹に見られる芳香環の吸収で規格化し、各熱処理温度でのイミド化率を算出した (Figure 2)。PAA 単独では 300°C の熱処理によってイミド化が完了していた。

可塑剤を PAA に対して 20wt% 添加した際のイミド化率のプロットを Figure 2 に示す。PAA 単独に比べ、可塑剤を添加したもののほうが、150°C 熱処理後の反応率が大幅に高くなっている。また、イミド化完了温度についても PAA 単独が 300°C であるのに対し、全ての可塑剤において 200°C とより低温になっている。可塑剤を添加することにより PAA のイミド化反応がより低温で進行することがわかった。

150°C 熱処理終了時での PAA 単独と PEG を添加したフィルムの IR スペクトルを比較すると、PEG を添加することでアミドの吸収が明らかに減少しており、イミドカルボニルの吸収が増加していることから、イミド化がより進行していることが明瞭に観察できる (Figure 3)。

次に、低温化効果が最も大きかった PEG について添加量がイミド化率に及ぼす影響について調べた (Figure 4)。1wt% と、少量の添加でも低温化に寄与することがわかった。また、1wt% 以上添加することで、イミド化反応が 200°C で終了していた。

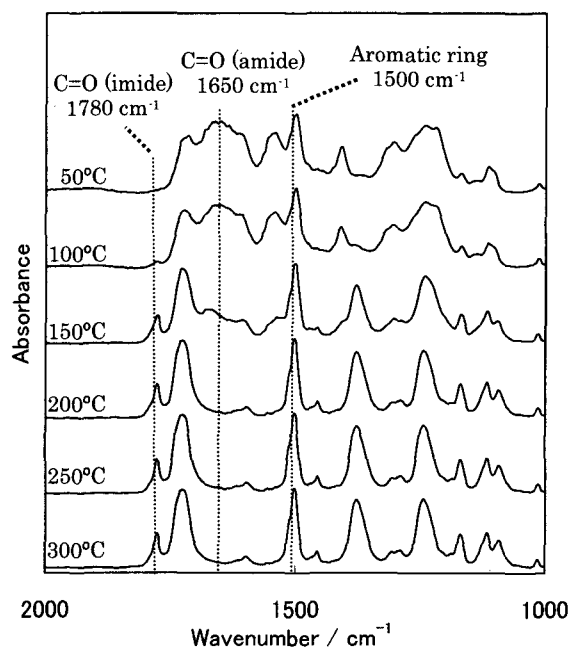


Figure 1. IR spectra of PI precursor after each cure stages.

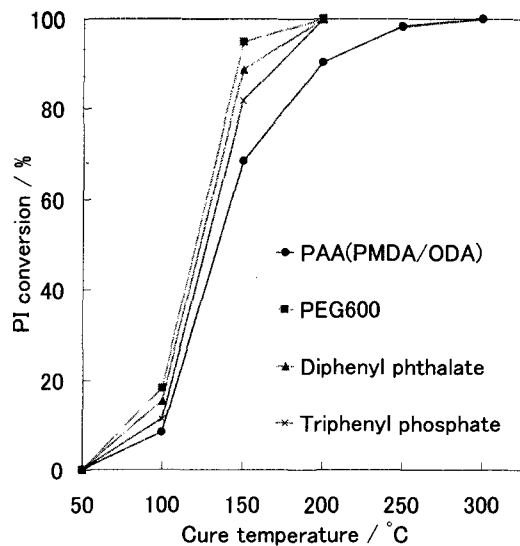


Figure 2. Influence of plasticizers on PI conversion at each cure stages. The plasticizer content was 20wt%.

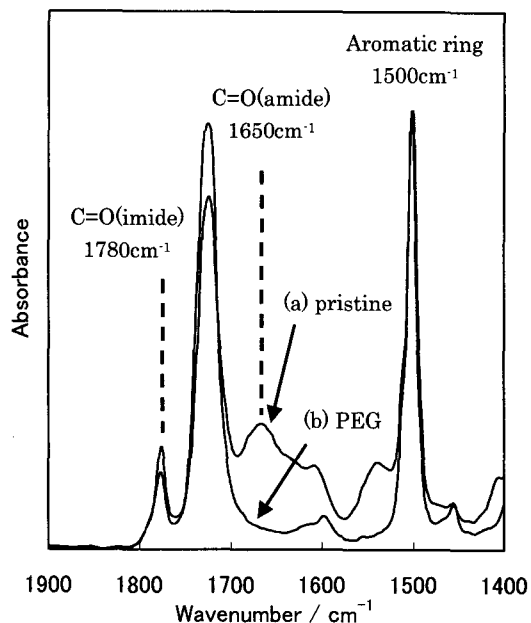


Figure 3. IR spectra of PI precursor (a) in the presence of PEG (b) after 150 °C.

PEG は PI よりも化学的耐熱性が低く、熱処理中に熱分解する可能性がある。そこで、IR スペクトルよりフィルム中に残存している PEG の量を算出したところ、残存率は初期添加量に依存していた (Figure 5)。PEG を 1% 添加した場合、200°C でイミド化が完了し、250°C 熱処理後で添加した PEG をフィルム中から除去できていることがわかった。

【結論】 PI 前駆体に可塑剤を添加することで、イミド化完了温度を低温化することに成功した。可塑剤として PEG を PI に対して 1% 添加することで、熱処理温度を 100°C 低温化できる。また、添加した PEG は熱処理の進行に伴い熱分解し、PI フィルム中より除去可能であった。

【参考文献】

1. M. Oba, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 651 (1996)

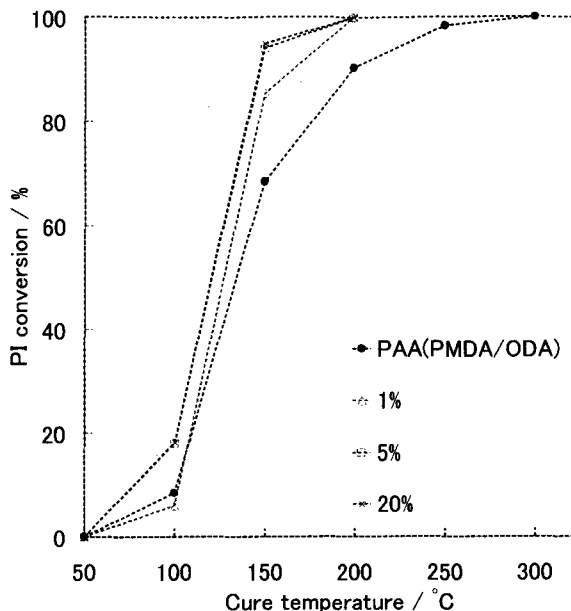


Figure 4. Influence of PEG content on PI conversion at each cure stages.

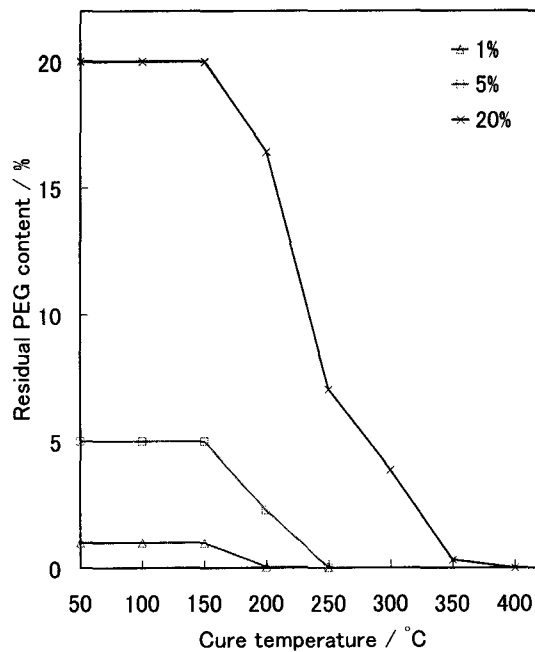


Figure 5. Residual PEG content in PI film after each cure stages.