

N-フェニル置換メラミン構造を有する可溶性芳香族ポリイミドの合成と性質

岩手大学工学部 三浦香奈子・佐々木佳子・芝崎祐二・大石好行*

*Tel/Fax: 019-621-6930 E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp

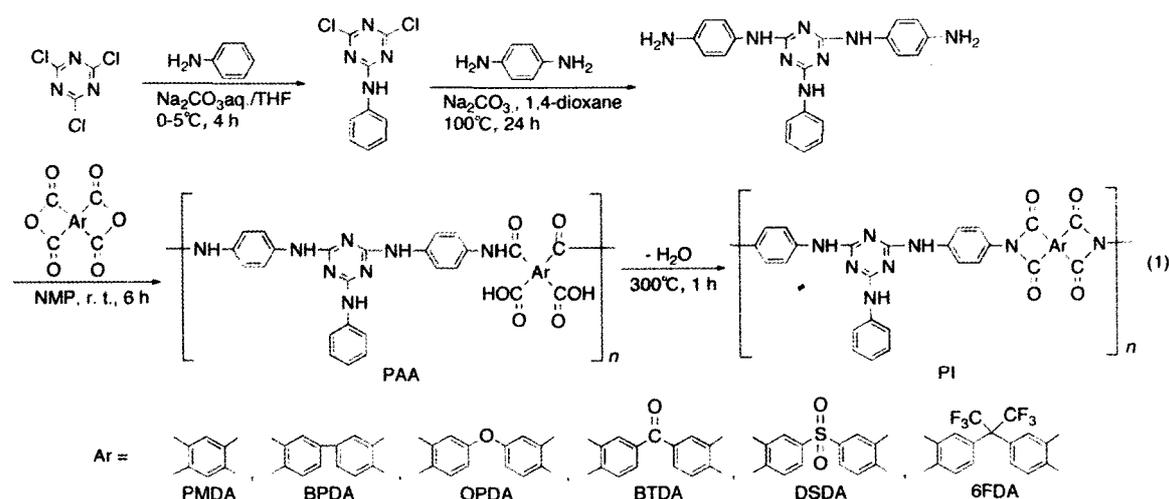
【要旨】 安価な塩化シアヌルを出発原料として2段階の反応により、N-フェニル置換メラミン構造を有する芳香族ジアミン[2,4-ビス(p-アミノアニリノ)-6-アニリノ-1,3,5-トリアジン]を合成し、6種類の芳香族テトラカルボン酸二無水物との重付加により、高分子量のポリアミド酸を得た。これを熱イミド化することにより、黄色から茶色で透明なポリイミドフィルムを作製した。このフィルムは、1,3-ジメチルイミダゾリドン(DMI)やN-メチルピロリドン(NMP)などの非プロトン性極性溶媒に可溶であり、250~320°Cのガラス転移温度と21~61 ppm/°Cの熱膨張係数を有していた。また、銅箔との接着強度は1.3~1.8 kg/cmとなり良好な接着特性を示した。

1. 緒言

芳香族ポリイミドはフレキシブルプリント配線基板として広く利用されている¹⁾。従来のフレキシブルプリント配線基板は銅箔とポリイミドフィルムとをエポキシ樹脂などの接着剤を用いて貼り合わせることによって製造されている。しかし、このような接着剤を用いて製造されたフレキシブルプリント配線基板においては、接着剤の耐熱性が低いために、使用温度が制限されるという問題がある。そこで、接着剤を使用せずにポリイミドと銅箔からなるフレキシブルプリント配線基板が提案されている。この場合、ポリイミドと銅箔の接着性が重要となってくる。

メラミン構造は1,3,5-トリアジン環にアミノ基が結合した構造であり、無機材料や金属材料と水素結合等の分子間相互作用が考えられ、メラミン構造を有するポリイミドは銅箔と良好な接着性を示すと期待される。

そこで、本研究では、有機溶媒可溶性と銅箔に対する接着性に優れた芳香族ポリイミドの開発を目的に、N-フェニル置換メラミン骨格を有する芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物からメラミン含有芳香族ポリイミドを合成し、その特性および銅箔との接着性を明らかにした。



2. 実験

6-アニリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド : 500 mL の三つ口フラスコに、塩化シアヌル

(55.5 g, 0.30 mol)とテトラヒドロフラン(THF, 150 mL)を入れ溶解させた。アニリン(28.3 g, 0.30 mol)をTHF(80 mL)に溶かした溶液を0~5°Cで滴下し、0~5°Cで2時間攪拌した。次に、炭酸ナトリウム(15.9 g, 0.15 mol)を蒸留水(90 mL)に溶かした水溶液を0~5°Cで滴下し、0~5°Cで2時間攪拌した。THF層を食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後THFを留去し、粗生成物を得た。トルエン/ヘキサンで2回再結晶し、得られた淡黄色結晶を80°Cで9時間減圧乾燥した。収量は44.0 g(収率60%)であり、融点は137~138°Cであった。

2,4-ビス(*p*-アミノアニリノ)-6-アニリノ-1,3,5-トリアジン: 300 mLの三口フラスコに、*p*-フェニレンジアミン(34.6 g, 0.32 mol), 炭酸ナトリウム(4.5 g, 0.042 mol)および1,4-ジオキサン(65 mL)を入れ溶解させた。6-アニリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド(10.0 g, 0.042 mol)を1,4-ジオキサン(80 mL)に溶かした溶液を100°Cでゆっくりと滴下し、100°Cで24時間攪拌した。反応混合物を熱水に投入し、沈殿物を熱水で数回洗浄後に回収した。沈殿物を多量の熱アセトンに溶解し、少量の不溶物をろ別し、ろ液からアセトンを留去して粗生成物を得た。1,4-ジオキサン/ヘキサンの混合溶媒から活性炭を用いて2回再結晶し、得られた茶色結晶を190°Cで6時間減圧乾燥した。収量は9.2 g(58%)であり、融点は222~223°Cであった。IR(KBr, cm⁻¹): 3389(N-H), 1618(aromatic C=C), 1578(triazine C=N)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 8.94(s, 1H, NH), 8.63(s, 2H, NH), 7.80(d, 2H, phenyl), 7.33(d, 4H, phenylene), 7.22(t, 2H, phenyl), 6.92(t, 1H, phenyl), 6.51(d, 4H, phenylene), 4.78(s, 4H, NH₂)。¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): 164.1 and 164.0(triazine), 144.1, 140.4, 128.9, 128.2, 122.6, 121.3, 118.8 and 113.7(phenyl and phenylene)。元素分析: 計算値[C₂₁H₂₀N₈] 炭素 65.61%, 水素 5.24%, 窒素 29.15%; 測定値 炭素 65.59%, 水素 5.33%, 窒素 29.09%。

ポリイミドの合成: 三口フラスコに、2,4-ビス(*p*-アミノアニリノ)-6-アニリノ-1,3,5-トリアジン(0.961 g, 2.5 mmol)と*N*-メチルピロリドン(NMP, 8 mL)を入れ溶解させた。PMDA(0.545 g, 2.5 mmol)を室温に加え、窒素雰囲気下で6時間攪拌した。得られたポリアミド酸溶液をガラス板上にキャストし、減圧下に室温, 60°C, 100°C, 200°C, 300°Cで各1時間加熱処理して茶色で透明なポリイミドフィルムを得た。IR(film, cm⁻¹): 1775 and 1720(imide C=O), 1578(triazine C=N), 1500(phenyl C=C), 738(imide)。

ポリイミド-銅箔積層板の剥離試験: ポリアミド酸のNMP溶液を電解銅箔(10 μm, 17 ppm/°C)の粗化処理面に塗布し、120°Cの熱風乾燥炉中で乾燥させた後、窒素雰囲気下で350°Cまで昇温させ1時間熱処理を行い、積層板を作製した。その剥離試験により接着強度を測定した。

3. 結果と考察

芳香族ジアミンの合成

塩化シアヌルの段階的な求核置換反応を利用することにより、メラミン構造を有する芳香族ジアミンを合成した(式1)。まず、塩化シアヌルと等モルのアニリンを炭酸ナトリウムの存在下に0~5°Cで反応させることにより、アニリノ置換トリアジンジクロリドを高収率で得た。次に、アニリノ置換トリアジンジクロリドと過剰の*p*-フェニレンジアミンを炭酸ナトリウムの存在下に100°Cで反応させることにより、目的とする2,4-ビス(*p*-アミノアニリノ)-6-アニリノ-1,3,5-トリアジンを簡便に合成することができた。再結晶の際に活性炭で処理することにより、高純度の芳香族ジアミンを58%で得ることができた。化学構造の確認は、FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR および元素分析により行った。

芳香族ポリイミドの合成

メラミン骨格を有する芳香族ポリイミドの合成法として、トリアジンジクロリド、芳香族テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミンの共重合による方法と、トリアジンジクロリドから誘導したメラミン含有ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物の重合による方法を報告している²⁻⁴⁾。本研究では、トリアジンジクロリドからメラミン含有ジアミンを合成して、通常の2段階法によりポリイミドを合成した(式1)。

N-フェニル置換メラミン含有芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物 (PMDA, BPDA, OPDA, BTDA, DSDA, 6FDA) を用いて, NMP 中室温で重付加させポリアミド酸を合成した。これを段階的に加熱し, 300°Cで熱イミド化することにより, ポリイミドへ転化した。重合結果を表 1 に示す。ポリアミド酸 (PAA) の対数粘度 (η_{inh}) は 0.35~0.66 dL/g であり, ポリイミド (PI) の対数粘度と数平均分子量 (M_n) はそれぞれ 0.64~1.60 dL/g と 36000~117000 であった。PMDA と BTDA からのポリイミドは, GPC の測定溶媒である NMP に一部不溶となったため, 平均分子量を測定することができなかった。メラミン骨格を有する芳香族ジアミンは通常の芳香族ジアミンと同程度の反応性を有しているため, 容易に高分子量のポリイミドが得られた。

ポリイミドの構造の確認は FT-IR により行った。IR スペクトルでは, 1775 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} にイミド基の C=O 伸縮振動のピーク, 1371 cm^{-1} にイミド基の C-N 伸縮振動のピーク, 738 cm^{-1} にイミド基の変角振動のピークが見られ, ポリイミドに転化していることを確認した。

Table 1. Synthesis of polyimides

Dianhydride	PAA		PI		
	η_{inh}^a (dL/g)	η_{inh}^a (dL/g)	$M_n^d/10^3$	$M_w^d/10^3$	M_w/M_n
PMDA	0.38	1.30 ^{b)}	- ^{d)}	-	-
BPDA	0.41	1.10	59,000	117,000	1.97
OPDA	0.35	0.84	45,000	86,000	1.92
BTDA	0.66	1.70	- ^{d)}	-	-
DSDA	0.48	0.64	36,000	76,000	2.11
6FDA	0.54	1.60	117,000	229,000	1.95

a) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

b) In DMI. c) Determined by GPC on the basis of polystyrene calibration in NMP (10 mM LiBr). d) Insoluble.

芳香族ポリイミドの性質

ポリイミドの溶解試験の結果を表 2 に示した。BTDA を除く 5 種類のポリイミドは, DMI, ジメチルアセトアミド (DMAc), NMP などの非プロトン性極性溶媒に溶解し, γ -ブチロラクトン, THF, クロロホルム, アセトンには不溶であった。N-フェニルメラミン骨格はポリイミドの溶解性の向上に有効である。

次に, ポリイミドの熱特性を検討し, 表 3 に示した。ガラス転移温度 (T_g) を示差走査熱量測定 (DSC), 熱機械測定 (TMA), 動的粘弾性測定 (DMA) により測定した。ポリイミドの T_g (DSC) はテトラカルボン酸二無水物の構造に依存して, 257~309°C の値を示した。また, TMA 測定により求めた熱膨張係数 (CTE) は 21~61 ppm/°C となり, 特に剛直な PMDA と BPDA から誘導されたポリイミドの CTE はそれぞれ 21 と 27

Table 2. Solubility of polyimides

Dianhydride	Solvent				
	DMI	DMAc	NMP	THF	CHCl ₃
PMDA	+	±	±	-	-
BPDA	++	++	++	-	-
OPDA	+	+	+	-	-
BTDA	±	±	±	-	-
DSDA	+	+	+	-	-
6FDA	+	++	+	±	-

++, Soluble at room temperature; +, soluble after heating;

±, partially soluble, - : insoluble.

Table 3. Thermal properties of polyimides

Dianhydride	T_g (°C)			CTE (ppm/°C)
	DSC ^{a)}	TMA ^{b)}	DMA ^{c)}	
PMDA	309	319	320	21
BPDA	275	280	268	27
OPDA	257	255	240	61
BTDA	268	263	257	41
DSDA	291	279	268	52
6FDA	297	290	289	55

a) By DSC in nitrogen at a heating rate of 20°C/min.

b) By TMA in nitrogen at a heating rate of 10°C/min.

c) By DMA in nitrogen at a heating rate of 2°C/min.

ppm/°Cと低く、銅箔のCTE（17～19 ppm/°C）に近い値を示した。

熱重量測定(TG)により、ポリイミドの5%重量減少温度(T_{d5})、10%重量減少温度(T_{d10})および窒素中の800°Cにおける残存量を測定し、表4に示した。空気中の T_{d5} は467～492°C、 T_{d10} は490～531°Cであり、また、窒素中の800°Cにおける残存量は52～60%であった。

ポリイミドフィルムの引張試験による機械特性を表5に示す。引張強度が130～150 MPa、破断伸びが3～4%、引張弾性率が5～7 GPaであった。メラミン骨格の分子間水素結合によりポリイミド鎖の凝集構造が形成され、引張強度と弾性率が向上したと考えられる。

さらに、メラミン骨格と金属表面との水素結合や配位結合などの相互作用を考慮すると、ポリイミドと銅箔との強固な接着が期待される。そこで、銅箔上にポリアミド酸を塗布してから段階的に乾燥し350°Cで1時間加熱して積層板を作製した。その剥離強度は1.3～1.8 Kg/cmの剥離強度が得られ、従来のポリイミド(PMDA/ODA)に比べて高い接着強度が得られた(表6)。

Table 4. Thermal properties of polyimides

Dianhydride	T_{d5}^a (°C)		T_{d10}^b (°C)		Char yield ^c (%)
	Air	N ₂	Air	N ₂	
PMDA	492	487	531	509	59.7
BPDA	480	480	526	500	58.4
OPDA	473	473	509	493	57.6
BTDA	473	478	520	503	60.4
DSDA	467	469	490	485	54.5
6FDA	473	477	509	504	52.0

a) 5% weight loss temperature by TG in nitrogen or air at a heating rate of 10 °C/min.

b) 10% weight loss temperature by TG in nitrogen or air at a heating rate of 10 °C/min.

c) By TG at 800 °C in nitrogen.

Table 5. Mechanical properties of polyimides

Dianhydride	T_S^a (MPa)	E_B^b (%)	T_M^c (GPa)
PMDA	152	3.9	7.1
BPDA	134	3.6	5.4
OPDA	139	4.4	5.7
BTDA	143	3.5	6.9
DSDA	133	3.9	5.6
6FDA	131	4.4	5.6

a) T_S : tensile strength b) E_B : elongation at break

c) T_M : tensile modulus

Table 6. Adhesion of polyimides to copper foil

Diamine	Dianhydride	T_g (°C)	CTE(ppm/°C)	Peal strength(kg/cm)
melamine-containing diamine	PMDA	320	21	1.4
	BPDA	280	25	1.3
	OPDA	257	61	1.8
	BTDA	268	41	1.8
ODA	PMDA	-	35	0.3

4. 結論

N-フェニルメラミン骨格を有する芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物から高分子量のポリアミド酸を合成し、熱イミド化により黄色から茶色で透明なポリイミドフィルムを作製した。側鎖にかさ高いアニリノ基が置換されているために、有機溶媒に可溶で高いガラス転移温度を有していた。また、メラミン骨格の分子間水素結合や金属への配位結合などにより、機械特性や銅箔との接着性に優れていた。

【文献】

- 1) 沼倉研史, 最新ポリイミド材料と応用, シーエムシー, 167 (2006).
- 2) 大石好行, 工藤孝廣, ポリイミド最近の進歩 2003, 81 (2003).
- 3) T. Kudo, Y. Oishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 259 (2004).
- 4) Y. Oishi, N. Yoshida, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 341 (2005).