

## 高濃度ワニスを与えるポリイミド (6)

東邦大理 進藤 和也、石井 淳一、長谷川 匡俊  
日立電線 本田 祐樹、牛渡 剛真、阿部 富也

【緒言】芳香族ポリイミド(PI)は、優れた電気絶縁性や耐熱性を示すことから、マイクロエレクトロニクス材料や電線被覆材料として用いられている。PI は一般的に、製造時に PI 前駆体であるポリアミド酸(PAA)ワニスを塗布した後、高温脱水処理(熱イミド化)して形成されるが、PAA の水素結合能のためにワニスが極めて高粘度となり、固形分濃度を高くしにくいという問題があった。本研究では、優れた特性を有しながらも加工性の優れた耐熱絶縁材料の開発を試みた。図 1 に示すように従来の溶媒可溶性 PI 系では、 $T_g$  が  $250^{\circ}\text{C}$  以下のものが多く、フッ素を導入せずに  $T_g > 300^{\circ}\text{C}$  と溶液加工性を両立することは容易ではないことがわかる[1]。以前我々は、2,2'-ビフェノール(22BP)とトリメリット酸から誘導されるテトラカルボン酸二無水物 (TA22BP、図 3) と各種ジアミンから得られたポリエステルイミド(PEsI)が極めて高い溶媒溶解性及び優れた熔融流動性を併せ持つことを報告したが、そのガラス転移温度( $T_g$ )は  $250^{\circ}\text{C}$  程度であり、耐熱性の点で更なる改善の余地が残されていた[2]。そこで本研究では、フルオレニル(FL)基を有するカルド型構造及び、大きく捻じれ且つ空間的に込み入った構造に着目し、高濃度 PI ワニスを与える為の極めて高い溶媒溶解性、高  $T_g$ 、低誘電率及び十分な膜韌性を兼ね備えた新規な PI 系の開発を検討した。

要求特性の目標値

1. 使用環境に対する耐熱性  
 $T_g > 300^{\circ}\text{C}$
2. 溶剤の削減による低コスト化  
PI の NMP 溶解度  $> 30 \text{ wt}\%$
3. 優れた誘電特性
4. 低吸湿性  
吸水率  $< 0.5\%$
5. 膜韌性  
破断伸び( $\epsilon_b$ )  $> 50\%$

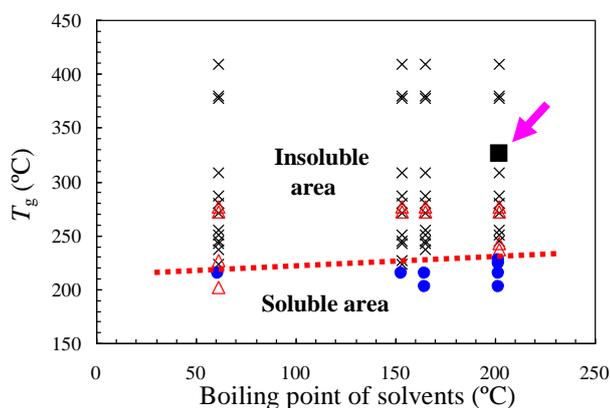


図 1 非プロトン溶媒中の溶解性及び  $T_g$  の関係図  
(●) soluble, (Δ) partially soluble, (×) insoluble.

### 【実験】 1. 2,2'-ビフェノール基含有ジアミンの合成の一例

2,2'-ビフェノールを脱水した THF に溶かし、脱酸剤としてピリジン存在下で、この溶液に 2 倍モル量の 4-ニトロベンゾイルクロリド(4-NBC)の THF 溶液を、シリンジを用いて滴下し、氷浴中で数時間反応させ、更に室温で 24h 反応させた。析出物を水で洗浄してピリジン塩酸塩を除去した後、 $100^{\circ}\text{C}/12\text{h}$  真空乾燥した。次にこの粉末を脱水した DMF に溶かし、Pd/C を触媒として水素雰囲気中  $80^{\circ}\text{C}$  で還元反応を行い、Pd/C を濾別した。その後濾液を水に滴下して沈殿させ、析出物を  $100^{\circ}\text{C}/12\text{h}$  で真空乾燥し、適当な溶媒で再結晶を行い精製した。FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析および示差走査熱量分析(DSC)より、生成物(AB22BP)は極めて高純度である事が示唆された。

### 2. ポリアミド酸(PAA)の重合とその物性評価

図 2 に PI の合成経路を示す。NMP 中、常法にて PI の前駆体である PAA 溶液を得た。

この PAA 溶液に脱水環化試薬を滴下して化学イミド化し、貧溶媒中に滴下して PI を析出させて粉末として単離・乾燥した後、NMP や各種溶媒に対する溶解性を評価した。PI 粉末を NMP に再溶解して安定なワニスとし、これをキャスト、乾燥、熱処理して PI フィルムを得た。 $T_g$ 、機械的特性、吸水率( $W_A$ )、高精度 LCR メータによる誘電率 $\epsilon'$  等を評価した。図 3 に用いたモノマーを示す。

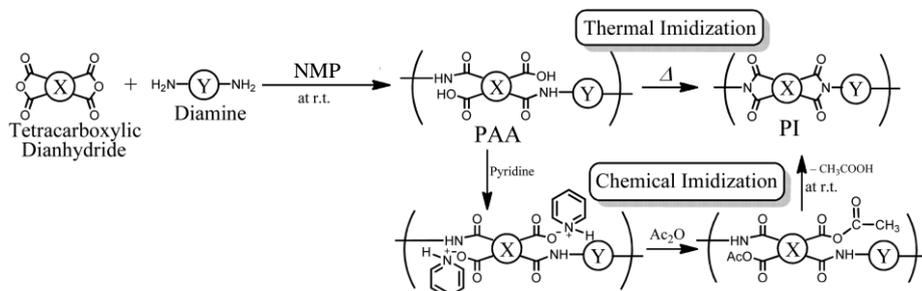


図 2 ポリイミドの合成経路

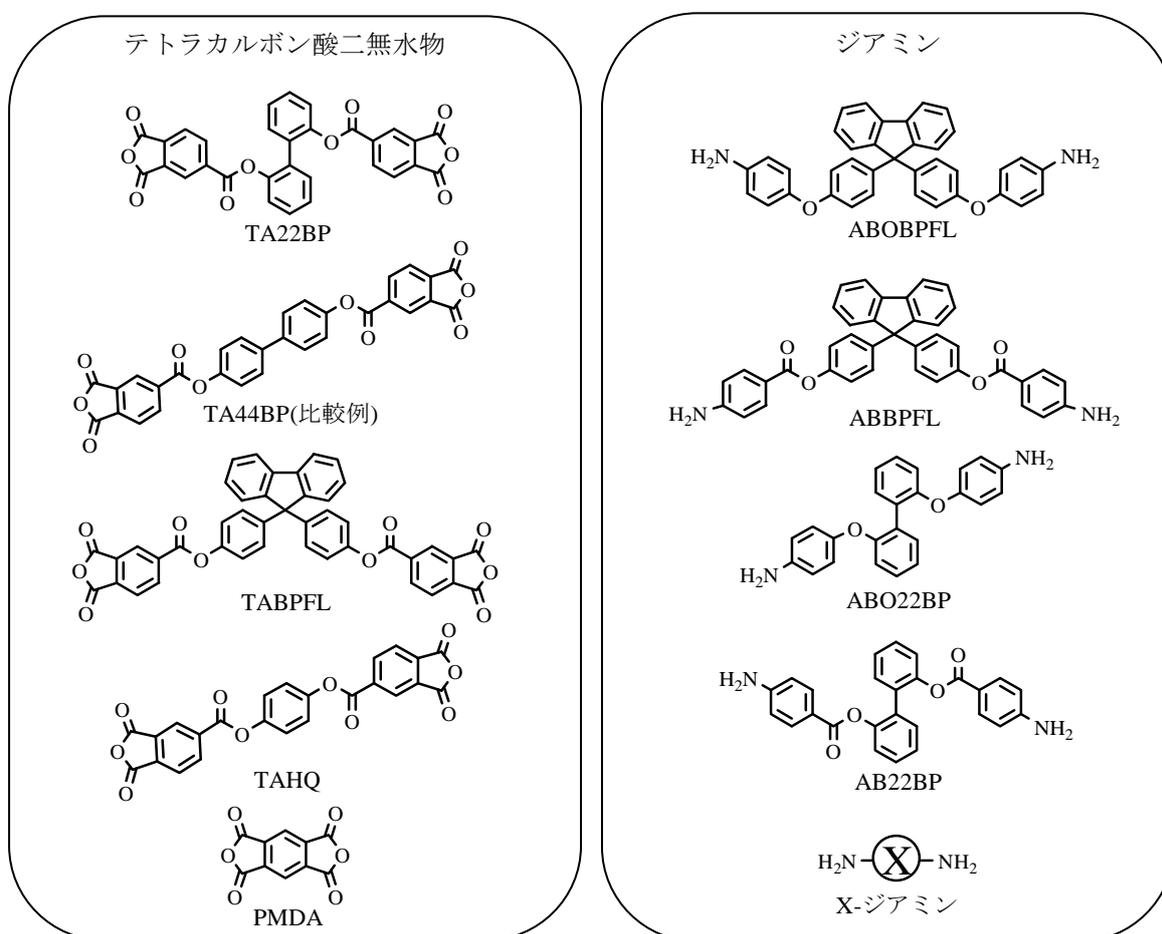


図 3 用いたモノマーの分子構造

## 【結果と考察】

### 1. 分子設計

FL 基や 22BP 基のような大きく折れ曲がり且つ内部回転が抑制されるような構造を導入することで、高い溶媒溶解性と高  $T_g$  を両立できるのではないかと期待される。

## 2. FL 基含有カルド型 PI フィルムの物性

FL 基含有カルド型 PI の膜物性を表 1 に示す。ジアミンに FL 基を有する TA22BP/ABOBPFL 系はその立体構造に由来して優れた NMP 溶解性を示した。しかしながら FL 基を導入しても  $T_g$  が 250°C 程度となり、目標とする  $T_g$  (300°C) には達しなかった。そこでテトラカルボン酸二無水物側にも FL 基を導入したところ、TABPFL/ABOBPFL 系は高い溶解性を維持しながら内部回転抑制効果により 300°C 以上の高  $T_g$  を示した。一方、エステル基含有ジアミンである ABBPFL を用いた系では、溶解性は若干低下したが、更に高い  $T_g$  (343°C) を示した。これらの PI 系では、FL 基の導入により極性の高いイミド基の含有率が低下し、結果として低誘電率や低吸水性にも効果的であった。しかしながら膜韌性は改善の余地が見られた。そこで、ジアミンにエーテル結合を含む ABO22BP 系を用いたが、FL 基含有 PI 系でしばしば見られるように[1]、この系でも膜韌性はあまり改善されなかった。

表 1 FL 基含有 PI フィルムの物性

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	イミド基濃度(wt%)	$\eta_{inh}$ (PI) (dL/g)	Solubility in NMP(wt%)	$T_g$ (°C)	$\epsilon_b$ (%)	$W_A$ (%)	$\epsilon'$ (1MHz)
TA22BP	ABOBPFL	13.6	0.49	32	245	4.9	0.68	3.05
TABPFL	ABOBPFL	11.7	0.77	30	305	7.1	0.24	3.13
TABPFL	ABBPFL	11.2	0.47	26	343	6.5	0.32	3.21
TABPFL	ABO22BP	13.6	1.05	26	257	7.1	-	3.10

## 3. AB22BP 系 PI および X-ジアミン系 PI フィルムの物性

表 2 に AB22BP 系 PI および X-ジアミン系 PI の膜物性を示す。大きく折れ曲がり且つ空間的に込み入った 2,2'-ビフェノール骨格を導入することで、優れた NMP 溶解性が得られた。TABPFL/AB22BP 系では、吸水率や誘電率の低下は見られたが、 $T_g$  が不十分 (268°C) であった。また、TAHQ を用いた系では、膜韌性の改善は見られたが  $T_g$  がかなり低下した。一方、PMDA/AB22BP 系は、 $T_g$  が目標値に近い高  $T_g$  (295°C) と高溶解性を兼ね備えた、優れた物性を示すことがわかった。そこで AB22BP のコンセプトを更に拡張し、より空間的に込み入った構造を有する X-ジアミンを合成してこれを用いたところ、高い NMP 溶解性と耐熱性を兼ね備えた従来にない PI が得られた。この系は破断伸びが 13% 程度であり、フィルムはそれほど脆弱ではないが、更に強靱化する検討が必要である。

表 2 22BP 含有 PI、X-ジアミン系 PI フィルムの膜物性

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	イミド基濃度(wt%)	$\eta_{inh}$ (PI) (dL/g)	Solubility in NMP(wt%)	$T_g$ (°C)	$\epsilon_b$ (%)	$W_A$ (%)	$\epsilon'$ (1MHz)
TABPFL	AB22BP	12.9	0.47	30	268	7.6	0.46	3.05
TAHQ	AB22BP	16.5	0.72	32	207	18.2	0.55	3.28
PMDA	AB22BP	23.1	0.44	30	295	13.0	0.87	3.21
PMDA	X-ジアミン	19.8	0.34	36	326	12.6	0.57	3.18

## 4. 各種溶媒に対する溶解性

本研究で検討した PI の溶解性試験結果を表 3 に示す。これらの PI は様々な汎用有機溶媒に対して室温で優れた溶解性を示した。これは嵩高いフルオレニル基や 22BP 基が結晶化や分子パッキングを大きく乱したことによるものと考えられる。

表 3 PI 粉末の溶解性試験結果 (@1wt%)

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	THF	CPN	DMF	DMAc	NMP	<i>m</i> -cresol	GBL
TA22BP	ABOBPFL	+	++	++	++	++	+	++
TABPFL	ABOBPFL	-	++	++	++	++	+	++
TABPFL	ABBPFL	-	++	++	++	++	+	++
TABPFL	ABO22BP	++	++	++	++	++	++	++
TABPFL	AB22BP	++	++	++	++	++	+	++
TAHQ	AB22BP	-	+	++	++	++	+	++
PMDA	AB22BP	-	-	++	++	++	+	+
PMDA	X-ジアミン	++	++	++	++	++	++	++

++: 室温で溶解, +: 加熱して溶解, ±: 膨潤, -: 不溶

文献上では、一定の溶媒(例えば NMP)に対する溶解度(wt%)のデータは少ないために、図 1 では溶解度の代わりに各種溶媒に対する溶解性の有無と溶媒の沸点をプロットしたが、本研究では NMP に対する溶解度を定量的に求め、 $T_g$  と溶解度の関係を得た(図 4)。直線性の高い TA44BP 系 PI (#1)では、高  $T_g$  を示したが、全く溶解性を示さなかった。一方、本研究室で以前検討した 22BP 系 PI (#2)は、高い NMP 溶解性を示すものの、 $T_g$  は 250°C 程度である。即ち破線で示すような傾向が見られ、ターゲットエリアとして示した高  $T_g$  と高溶解性の両立は容易ではないことがわかる。一方、本研究で検討した PI 系(●)のいくつかはターゲットエリアに近い特性を有していることがわかった。X-ジアミン系(#10)は、 $T_g=326^\circ\text{C}$ 、NMP 溶解度=36 wt%を達成し、ターゲットエリアに入る優れた物性が得られた。

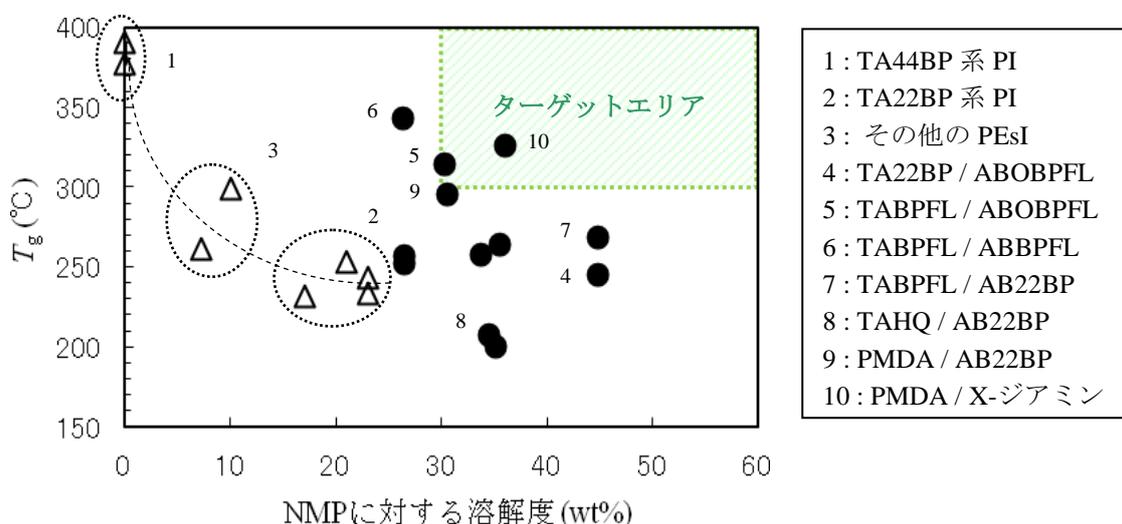


図 4 溶解度- $T_g$  プロット

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, A. Tominaga, *Macromol. Mater. Eng.* **296**, 1002-1017 (2011).  
 [2] 長谷川匡俊, 森田恵介, 小関和徳, 高分子学会予稿集, **54**, 1814 (2005).