

## パーフルオロアルキレン鎖を有する熱硬化ポリイミドの合成と特性

(岩手大院総理工) 遠藤由樹・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

### 【要旨】

パーフルオロアルキレン基を有するジアミン、テトラカルボン酸二無水物、末端架橋剤としてフェニルエチニルフタル酸無水物を用いて繰り返し単位数 4 のイミドオリゴマーを合成し、ホットプレスを用いて熱架橋を行うことで熱硬化含フッ素ポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムは、230℃付近のガラス転移温度、500℃付近の高い熱分解温度および 10 GHz において低誘電率 (2.6)、低誘電正接 (0.003) を示した。

### 1. 緒言

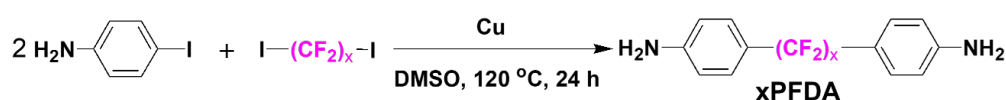
ポリイミドは高い耐熱性や機械特性を有するために、電気電子部品における絶縁材料などに利用されており、近年では高周波領域を使用した第 5 世代移動通信システム (5G) などの絶縁材料への応用が期待されている。熱硬化性ポリイミドの一つである熱硬化型イミドオリゴマーは、末端架橋部位であるフェニルエチニル基が加熱硬化条件下で、鎖延長反応ならびに環形成反応を行うことにより、架橋構造を形成することが知られており、耐熱性の熱硬化ポリイミドが開発されている<sup>1)</sup>。我々は、パーフルオロアルキレン鎖を含有するジアミンと種々のテトラカルボン酸二無水物からポリイミドの合成を行い、5%重量減少温度が 500℃以上の高い熱分解温度、高い溶解性、10 GHz の高周波帯において低い誘電率 (2.39~2.57) および低い誘電正接 (0.002) を有するポリイミドであることを明らかにした<sup>2)</sup>。

本研究では、パーフルオロアルキレン基を含有するジアミン、テトラカルボン酸二無水物および末端架橋剤であるフェニルエチニルフタル酸無水物を用いて、繰り返し単位数 4 のイミドオリゴマーを合成した後、ホットプレスを用いて熱硬化含フッ素ポリイミドフィルムの作製を行った。また、得られたポリイミドフィルムの熱特性ならびに高周波帯における誘電特性を評価することを目的とした。

### 2. 実験

#### パーフルオロアルキレン含有ジアミンの合成 (xPFDA : x = 6, 8)

含フッ素ジアミン (6PFDA、8PFDA) は銅触媒を用いるウルマンカップリング反応により簡便に合成した (Scheme 1)。

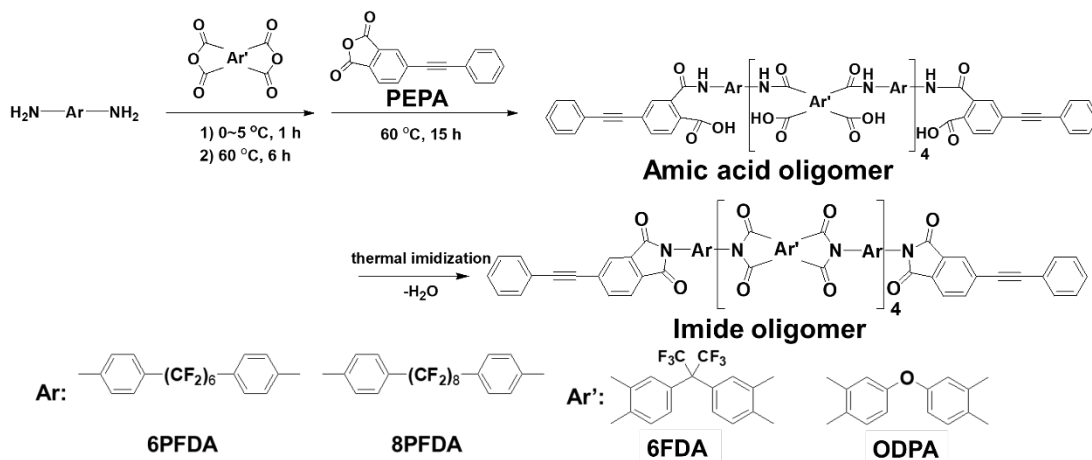


**Scheme 1.** Synthesis of fluorine-containing diamines (xPFDA : x = 6, 8).

4-ヨードアニリン、パーフルオロアルキレンジアイオダイド、触媒として銅粉を用い、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中 120℃で 24 時間反応させ、生成物をヘキサンにより再結晶を行うことで精製した。再結晶後の収率は 60~65% であり、6PFDA と 8PFDA の融点はそれぞれ 79℃と 86℃であった。

含フッ素イミドオリゴマーの合成

含フッ素イミドオリゴマーの合成反応式を下記に示す (Scheme 2)。

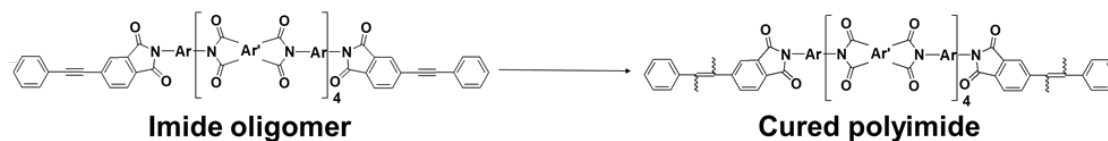


Scheme 2. Synthesis of fluorine-containing imide oligomers.

繰り返し単位数が4になるように、含フッ素ジアミン (6PFDA, 8PFDA : 2.5 mmol) とテトラカルボン酸二無水物 (6FDA, ODPDA : 2.0 mmol) を NMP (20 wt%) に加え、氷浴下 0~5°C で 1 時間反応させ、60°C で 6 時間反応させた。その後、末端架橋剤であるフェニルエチニルフタル酸無水物 (PEPA : 1.0 mmol) を加え 60°C で 15 時間攪拌させることで、末端架橋型アミド酸オリゴマーの溶液を得た。その溶液をガラス板上に流延させ、80°C、100°C、150°C、200°C、250°C で各 1 時間ずつ減圧下で加熱を行うことにより含フッ素イミドオリゴマーの粉末を得た。FT-IR により、イミド結合に由来する 1785、1727、1370、745 cm<sup>-1</sup> の吸収を確認した。

熱硬化含フッ素ポリイミドフィルムの作製

イミドオリゴマー粉末からホットプレスを用いて熱硬化ポリイミドフィルムを作製した (Scheme 3, Figure 1)。



Scheme 3. Preparation of cured polyimides.

ポリイミドフィルム (ユーピレックス 75S) を型として、イミドオリゴマーの粉末を 250°C で 20 分加熱して熔融させた後に、3 MPa まで圧力をかけたところで脱気を行った。その後、250°C、5 MPa で 5 分、250°C、10 MPa で 10 分加熱した。13 MPa に加圧して 370°C まで 3°C/min で昇温し、370°C で 1 時間加熱硬化させることで、熱硬化ポリイミドフィルムを作製した。

3. 結果と考察

含フッ素イミドオリゴマーの合成結果を Table 1 に示す。得られた各種イミドオリゴ

マーの数平均分子量 ( $M_n$ ) は 4,100~4,900、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 2.3~4.0 であった。数平均分子量が計算値とほぼ一致していることから、繰り返し単位数は 4 に制御されていると考えられる。また、イミドオリゴマーの FT-IR スペクトルには、 $2210\text{ cm}^{-1}$  付近にフェニルエチニル基由来のピークが観測されたことより、末端架橋基が導入されていることを確認した。6FDA 系イミドオリゴマーは NMP、DMAc、DMI、 $\gamma$ -ブチロラクトン、THF、クロロホルムに可溶で、高い溶解性を示した。一方、8PFDA-ODPA 系イミドオリゴマーは溶媒に不溶であり、半結晶性であるためと考えられる。

熱硬化前のイミドオリゴマーの熱特性の結果を Table 2 に示す。TGA 測定の結果から、空気中および窒素中の 5%重量減少温度は ( $T_{d5}$ ) は  $500^\circ\text{C}$  付近であり、高い熱分解温度を有していた。これはパーフルオロアルキレン基の C-F 結合の結合エネルギーが大きいことに起因している。DSC 測定の結果から、 $450^\circ\text{C}$  までの 1 回目の昇温過程におけるガラス転移温度 ( $T_g$ ) は  $106\sim 171^\circ\text{C}$  となり、分子間力の低いパーフルオロアルキレン基の影響により、低い  $T_g$  の値になったと考えられる。パーフルオロアルキレン鎖長を長くしたり、テトラカルボン酸二無水物を 6FDA から ODPA に変更することで、さらに  $T_g$  が低下した。また、すべてのイミドオリゴマーにおいて、 $350\sim$

$400^\circ\text{C}$  に末端のフェニルエチニル基の架橋反応に由来する発熱ピークが観測された。2 回目の昇温過程では、 $T_g$  は  $188\sim 219^\circ\text{C}$  に上昇し、 $350\sim 400^\circ\text{C}$  の発熱ピークは観測されなかった。1 回目の昇温過程において、フェニルエチニル基の架橋反応が進行したためである。

次に、イミドオリゴマーをホットプレスにより  $370^\circ\text{C}$  で 1 時間熱硬化を行い、熱硬化ポリイミドフィルムの作製を行なった。得られたフィルムは茶色から褐色であり、6FDA 系硬化フィルムは透明であるが、ODPA 系硬化フィルムは不透明となった。X 線回折の結果から、ODPA 系硬化フィルムは半結晶性であり不透明になったと考えられる。

得られた熱硬化ポリイミドフィルムの熱特性の結果を Table 3 に示す。TGA 測定の結果より、5%重量減少温度 ( $T_{d5}$ ) は、空気中および窒素中において  $500^\circ\text{C}$  付近であり

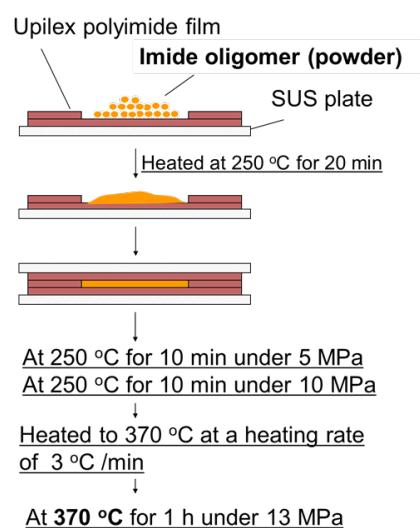


Figure 1. Preparation of cured polyimide films.

Table 1 Synthesis of imide oligomers<sup>a)</sup>

Diamine	Dianhydride	Imide oligomer		
		$M_n \times 10^{-3}$		$M_w/M_n$
		Calcd.	Found	
6PFDA	6FDA	4.5	4.7	2.4
	ODPA	4.0	4.1	4.0
8PFDA	6FDA	5.0	4.9	2.3
	ODPA	4.5	<sup>b)</sup>	<sup>b)</sup>

a) Polymerization at  $60^\circ\text{C}$  for 18 h in NMP. b) Insoluble.

Table 2 Thermal properties of imide oligomers

Diamine	Dianhydride	$T_{d5}$ <sup>a)</sup> ( $^\circ\text{C}$ )		$T_g$ <sup>b)</sup> ( $^\circ\text{C}$ )	
		in air	in $\text{N}_2$	1st heating	2nd heating
6PFDA	6FDA	522	526	171	213
	ODPA	504	523	118	196
8PFDA	6FDA	520	529	156	219
	ODPA	526	537	106	188

<sup>a)</sup> 5% and 10% weight loss temperatures by TGA in air or  $\text{N}_2$  at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . <sup>b)</sup> By DSC in  $\text{N}_2$  at a heating rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

高い熱分解温度を示した。また、DMA測定によるガラス転

**Table 3** Thermal properties of polyimides

Diamine	Dianhydride	$T_{d5}^a$ (°C)		$T_g^b$ (°C)			CTE <sup>c)</sup> (ppm/°C)
		in air	in N <sub>2</sub>	DSC	DMA	TMA	
6PFDA	6FDA	498	514	237	234	227	73
	ODPA	494	508	206	218	210	70
8PFDA	6FDA	496	515	229	225	228	82
	ODPA	519	530	193	193	205	112

<sup>a)</sup> 5% and 10% weight loss temperatures by TGA in air or N<sub>2</sub> at a heating rate of 10 °C/min. <sup>b)</sup> By DSC, TMA, and DMA in N<sub>2</sub> at a heating rate of 20 °C/min, 10 °C/min, and 2 °C/min, respectively. <sup>c)</sup> Measured from 100 °C to 150 °C by TMA.

移温度 ( $T_g$ ) は 193~234°Cであった。6PFDA-6FDA 系硬化フィルムの  $T_g$  は 234°Cであり、8PFDA-6FDA 系硬化フィルムの  $T_g$  は 229°Cと低い値を示した。これはパーフルオロアルキレン鎖が長くなると分子間力が小さくなるためである。また、ODPA 系硬化フィルムはエーテル結合を有するために、6FDA 系硬化フィルムより低い  $T_g$  を示した。

含フッ素硬化ポリイミドフィルムの高周波帯における誘電特性の結果を Table 4 に示す。誘電特性については空洞共振器を用いて 10 GHz (TM

**Table 4** Dielectric properties of cured polyimides

Diamine	Dianhydride	$D_k$	$D_f$
		(10 GHz) <sup>a)</sup>	(10 GHz) <sup>a)</sup>
6PFDA	6FDA	2.63	0.0033
	ODPA	2.87	0.0037
8PFDA	6FDA	2.58	0.0027
	ODPA	2.77	0.0024

<sup>a)</sup> Measured by cavity resonator (10 GHz TM mode).

モード) で測定を行った。誘電率 ( $D_k$ ) は 2.58~2.87 であり、低い誘電率を示した。パーフルオロアルキレン鎖長を長くしたり、テトラカルボン酸二無水物を ODPA から 6FDA に変更することで、誘電率が低下することがわかる。これは分極率の小さなフッ素原子の含有量が多いことやヘキサフルオロイソピリデン基のかさ高さに起因していると考察できる。また、誘電正接 ( $D_f$ ) は 0.002~0.004 と低い値を示した。

#### 4. 結論

パーフルオロアルキレン基を有するジアミン (6PFDA、8PFDA)、テトラカルボン酸二無水物 (6FDA) および末端架橋剤であるフェニルエチニルフタル酸無水物 (PEPA) を用いて、繰り返し単位数 4 の熱硬化性含フッ素イミドオリゴマーを合成した。得られたイミドオリゴマーは 156~171°Cの低いガラス転移温度と 350~400°Cに熱硬化温度を示した。また、イミドオリゴマーは有機溶媒に高い溶解性を示した。この熱硬化性イミドオリゴマーを 370°Cで熱硬化させることにより、熱硬化含フッ素ポリイミドフィルムを作製した。熱硬化フィルムのガラス転移温度は 225~234°Cとなり、500°C付近の高い熱分解温度を示した。また、高周波帯 (10GHz) において低い誘電率 (2.6) と低い誘電正接 (0.003) を示した。以上のことから、パーフルオロアルキレン基を有する熱硬化ポリイミドフィルムは高耐熱性で低誘電特性を示すことが明らかとなった。

#### 5. 参考文献

- 1) 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, 新訂最新ポリイミドー基礎と応用一, NTS, pp.222-229 (2010).
- 2) 遠藤由樹, 塚本 匡, 芝崎祐二, 大石好行, 第 69 回高分子討論会, 3R05 (2020).