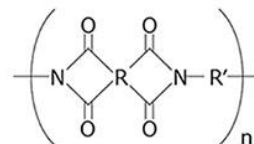


新規ジアミン化合物(PHBAAB)を使用した機能性ポリイミドの無限の可能性について

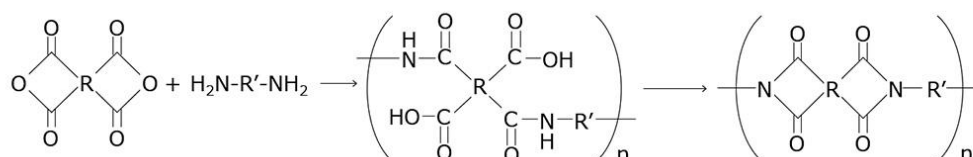
ウィンゴテクノロジー(株) ○ウィンモソー、五島敏之

1. 緒言

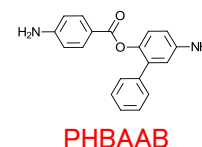
ポリイミド (英: polyimide) とは、繰り返し単位にイミド結合を含む高分子の総称であり、通常は芳香族化合物が直接イミド結合で連結された芳香族ポリイミドを指す。芳香族ポリイミドは芳香族と芳香族がイミド結合を介して共役構造を持つために剛直で強固な分子構造を持つうえ、イミド結合が強い分子間力を持つことにより、すべての高分子中で最高レベルの高い熱的、機械的、化学的性質を有する。工業的に実用化されたのは 1965 年、米国のデュポン社がポリイミドフィルムの商品名カプトン(英語版)を上市したのが最初である。ポリイミドは-196℃から 300℃の温度範囲で物性変化が少なく、耐熱性、機械特性、電気絶縁性、耐薬品性等に優れているため、航空宇宙から自動車、民生機器まで広く使用されている。



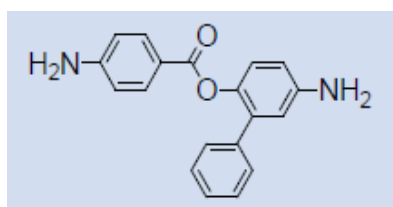
一般的な製造法としては、ジアミンとカルボン酸二無水物から有機溶媒に対する溶解性の高いポリアミック酸(ポリアミド酸)を生成し、このポリアミック酸を高温加熱することによりイミド化(脱水・環化)させることでポリイミドが得られる。



当社は、ポリイミド樹脂の原料として、液晶メソゲンとして用いられることで知られる剛直構造の安息香酸フェニルエステル構造を有する 4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート(BAAB)に着目し、出発原料として 2-フェニルフェノールと安息香酸を用いることにより、BAAB の芳香族基がフェニル基を導入させ、剛直と溶解性を向上させたジアミン化合物(PHBAAB)を新たに開発し、熱可塑性と低熱膨張性を両立する世界で初めての芳香族ポリイミドを作製することに成功した。現在、PHBAAB を活用した各種ポリイミド樹脂の開発・商品化を行っている。今回は、弊社が開発した各用途向けのポリイミド設計開発について紹介する。



2. 新ジアミン PHBAAB について【特許 第 6240798 号】



名称: (5-アミノ-2-ビフェニル)-4-アミノベンゾエート

英名: (5-Amino-2-biphenyl)-4-aminobenzoate

CAS No. 2152614-82-7

分子量: 304.35



Infinite Possibilities of Functional Polyimide Using Novel Diamine Compounds (PHBAAB)
Win Maw Soe[○], Toshiyuki GOSHIMA Wingo Technology Co., Ltd., ORIC 115, 5303 Haga, Kita-ku,
Okayama 701-1221, Japan), Tel: +81-86-286-8161, E-mail: soewinmaw@wingotech.co.jp

新ジアミン PHBAAB の特長について説明する。図1に示すように PHBAAB は、エステル基を介し2個のフェニレン基が直線上に位置しており、アミノ基間の距離が長い。図2に PHBAAB の NMR チャートを示す。図からアミノ基 Pka j : 2.4 ± 0.1 、 i : 4.3 ± 0.1 が推定される。反応性が異なる 2個のアミノ基を有することで塩基性度は、安息香酸ユニット(j 、 e)の方が弱いと考えられる。図3には他のジアミン 4,4'-ODA、4-BAABとの塩基性について説明する。

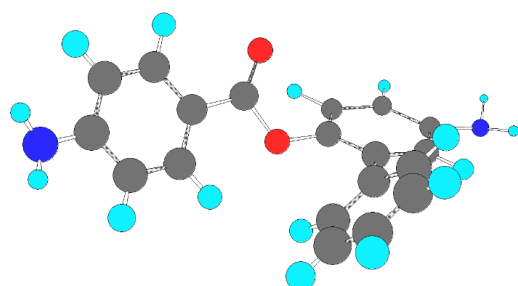


図1 新ジアミン PHBAAB の構造

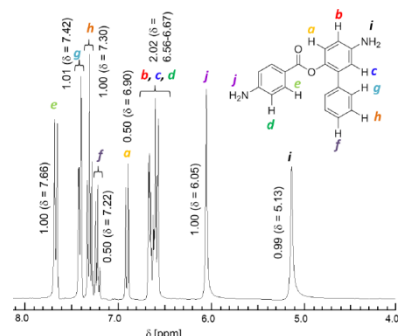


図2 新ジアミン PHBAAB の NMR チャート

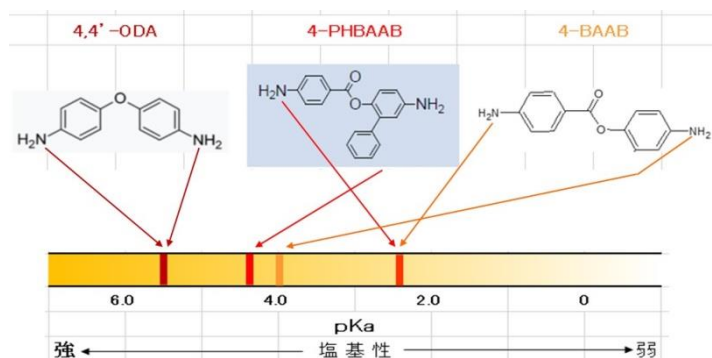


図3 PHBAAB の塩基性

アミノ基の塩基性(反応性)は、4,4'-ODA よりも弱い。ビフェニル側のアミノ基は、R(共鳴)効果により、さらに反応性が低下する可能性もある。

3. 当社新ジアミン PHBAAB の物性について

当社にて開発した新規ジアミンPHBAABの物性について表1に示す。

表1 新ジアミン PHBAAB の性状・物性

	4,4'-ODA	PHBAAB	4-BAAB	測定法
分子構造				
CAS番号	101-80-4	2152614-82-7	20610-77-9	
分子量	200.24	304.34	228.25	
外観	白色粉末	白色粉末	白色粉末	
純度	(>99%) *	>99.8%	>99.5%	液体クロマトグラフィー法
融点	188~192°C	150.8~152.5°C	179~183°C	JIS K0064
沸点	190°C/0.1mmHg	—	—	JIS K0064
引火点	219°C			JIS K 7193
蒸気圧	10mmHg(240°C)			JIS K 2258-2
大気中重量変化	0.17%	0.07%	0.08%	秤量法(21~24°C、湿度:60~74%、6日間)
比重(真密度)				JIS Z 8807
屈折率				JIS K 0062

次に、図4に新ジアミン PHBAAB の熱特性の値を示す。PHBAAB の熱分解温度が0.1%重量減少で339.8℃であり、高い耐熱性を示す。

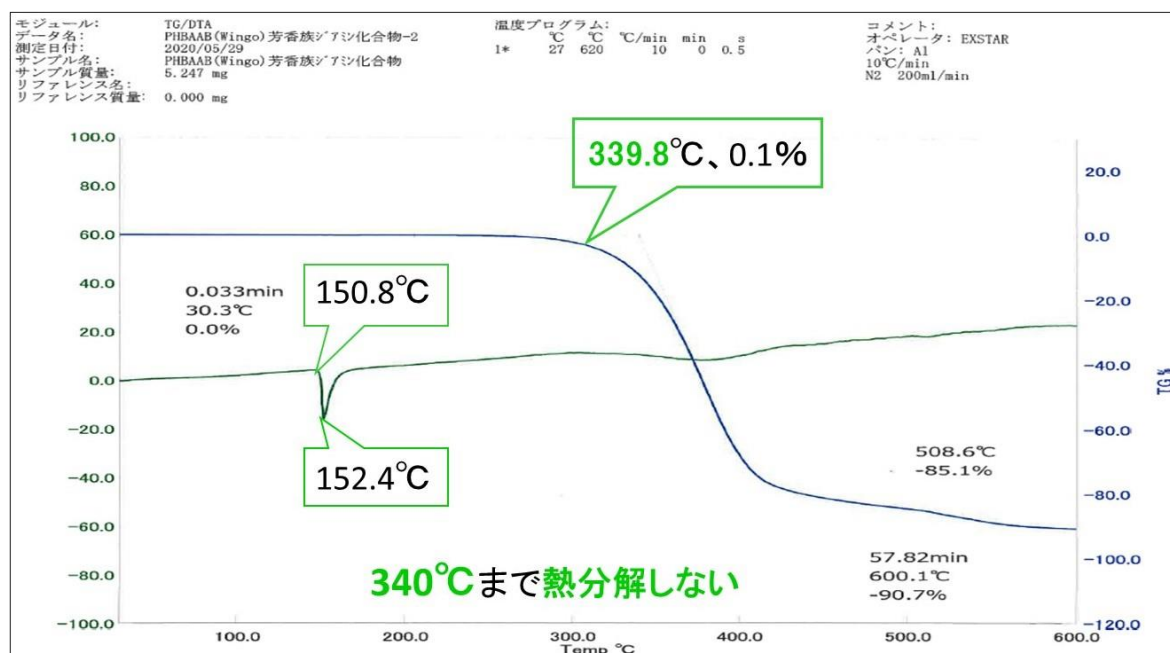


図4 新ジアミン PHBAAB の熱特性(TG, DSC)

4. 当社新ジアミン PHBAAB を使用した新規ポリイミドについて

図5, 6 及び 7 に各酸無水物と新ジアミン PHBAAB を合成した新規ポリイミド構造を示す。

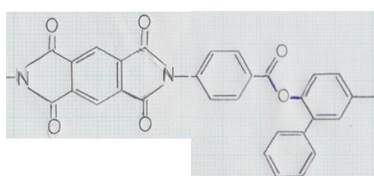


図5 PMDA - PHBAAB

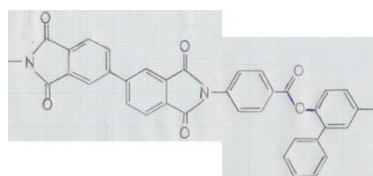


図6 BPDA-PHBAAB

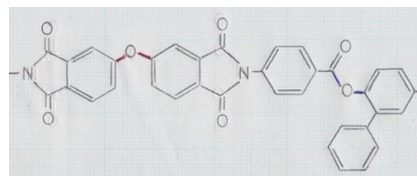


図7 ODPA-PHBAAB

PMDA: ピロメリット酸無水物

BPDA: 3,3',4,4'ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ODPA: 4,4'-オキシジフタル酸無水物

又、表2に各酸無水物と新ジアミン PHBAAB を使用した、新規ポリイミド樹脂の機械特性を示す。

表2 新ジアミン PHBAAB を使用した新規ポリイミド の 機械的性質一覧表

項目	単位	PMDA- PHBAAB	BPDA- PHBAAB	ODPA- PHBAAB	PMDA- 4,4'-ODA	測定法
フィルム*1厚み	μm	20	20	20	20	JIS K 7130
引張強度	MPa	260	225	198	92	JIS K 7161
引張伸び	%	5.4	2.4	4.4	12.2	JIS K 7161
引張弾性率	GPa	9.2	8.9	7.1	2.4	JIS K 7161
3%伸び強度	MPa	—	—	—	(120~135)*2	JIS K 7161
静摩擦係数	—	—	—	—	(0.41)*2	JIS K 7125
動摩擦係数	—	—	—	—	(0.34)*2	JIS K 7125
密度	g/cm ³	—	—	—	(1.45)*2	アルキメデス法
*1フィルム調製法	ポリアミド酸/NMP17%溶液(溶液粘度: 60~300Poise)、ガラス板上にスピンコーター塗布、イミド化処理: 100°C*30min、200°C*30min、300°C*30min、350°C*30min、熱水浸漬剥離					
	*2市販二軸延伸フィルム[Kapton®]カタログ値					

表 2 の結果から PHBAAB を使用した新規ポリイミドは PMDA/PHBAAB 系、BPDA/PHBAAB 系、ODPA/PHBAAB 系は、従来 4,4'-ODA/PMDA 系ポリイミドに比べて、強度・弾性率が大きく、破断伸びは 4～10%程度である。

表 3 に各酸無水物と新ジアミン PHBAAB を使用した、新規ポリイミド樹脂の機械特性を示す。新ジアミン PHBAAB を使用した新規ポリイミド PMDA/PHBAAB 系、BPDA/PHBAAB 系は、従来ポリイミド PMDA/ODA より、CTE:2～9ppm/Kと比較的低い CTE を示し、ODPA/PHBAAB 系は CTE:42ppm/Kと比較的大きい。

表3 新ジアミン PHBAAB を使用した新規ポリイミドの熱的性質一覧表

項目	単位	PMDA- PHBAAB	BPDA- PHBAAB	ODPA- PHBAAB	PMDA- 4,4'-ODA	測定法
フィルム*1厚み	μm	20	20	20	20	JIS K 7130
ガラス転移温度	℃	335	360	373	370～384	熱重量分析
熔融温度	℃	—	370	411	—	熱重量分析
5%熱重量減少温度	℃	521	517	506	568	J熱重量分析
熱膨張係数[100～250℃] ワニスグレード相当品 フィルムグレード相当品	ppm/℃	0.9*2 -1.9*3	9.0	42	31.8*4、32.9*5 (13～16)*6	JIS K 7197
熱収縮率	%	—	—	—	(0.01)*6	JIS K 7130
比熱	—	—	—	—	(1.1)*6	表差熱量分析
熱導電率	W/m・K	—	—	—	(0.18)*6	JIS K 7161
*1フィルム調製法	ポリアミド酸/NMP17%溶液(溶液粘度:60～300Poise)、ガラス板上にスピンコーター塗布、イミド化処理:100℃*30min、200℃*30min、300℃*30min、350℃*30min、熱水浸漬剥離 溶液粘度:63Poise*2、188Poise*3、72Poise*4、72Poise*5(別ロット) *6市販二軸延伸フィルム[Kapton®]カタログ値					

各酸無水物と新規ジアミン PHBAAB を合成し、これを用いた新規ポリイミド樹脂の電気特性結果を以下表 5 に示す。新規ジアミン PHBAAB を用いた新規ポリイミドは PMDA/PHBAAB 系(Dk:3.42、Df:0.007)、BPDA/PHBAAB 系(Dk3.4、Df:0.003)、ODPA/PHBAAB 系(Dk:3.33、Df:0.004)と従来系ポリイミド PMDA/ODA 系(Dk:3.55、Df:0.015)より比較的に低いので高速通信用基板向け材料として期待できる。

表4 新規ジアミン PHBAAB を使用した新規ポリイミドの電機特性一覧表

項目	単位	PMDA- PHBAAB	BPDA- PHBAAB	ODPA- PHBAAB	PMDA- 4,4'-ODA	測定法
フィルム*1厚み	μm	20	20	20	20	JIS K 7130
誘電率*2	1 kHz	—	—	—	(3.3)*3	JIS C 2151
	1 MHz	—	—	—	(3.2)*3	
	5.1 GHz	3.31	3.43	3.29	3.61	
	19.8 GHz	3.42	3.44	3.39	3.55	
誘電正接*2	1 kHz	—	—	—	(0.0027)*3	JIS C 2151
	1 MHz	—	—	—	(0.007)*2	
	5.1 GHz	0.006	0.002	0.003	0.012	
	19.8 GHz	0.007	0.003	0.004	0.015	
体積抵抗率	Ω・cm	1*10 ¹⁷	1*10 ¹⁷	1*10 ¹⁷	(1*10 ¹⁷)*3	JIS C 2151
表面抵抗率	Ω	1*10 ¹⁶	1*10 ¹⁶	1*10 ¹⁶	(1*10 ¹⁶)*3	ASTMD-1868
絶縁破壊電圧	V	300	320	290	(380～400)*3	JIS C 2151
*1フィルム調製法	ポリアミド酸/NMP17%溶液(溶液粘度:60～300Poise)、ガラス板上にスピンコーター塗布、イミド化処理:100℃*30min、200℃*30min、300℃*30min、350℃*30min、熱水浸漬剥離					
*2測定条件	20～21℃、湿度:24～28% *3市販二軸延伸フィルム[Kapton®]カタログ値					

5. 透明性ポリイミドの設計について

新規ジアミン PHBAAB は低 CTE、高弾性、高強度を出せる事で、透明性についても検討を行った。フレキシブルカバーウィンドウ向け透明性フィルムの構造とスペックを図 8 に示す。高透明性を要求されているので酸無水物としてシクロブタン型脂環式テトラカルボン酸二無水物 (CBDA) は透明性、寸法安定性に有利であるので CBDA/PHBAAB 系のモデル合成を行った。CBDA/PHBAAB 系は通常の 2 段階法 (PAA 重合・キャスト+熱イミド) により、PI フィルムを作成した。図 9 に CBDA/PHBAAB 系 P の構造及びフィルムの特性を示す。

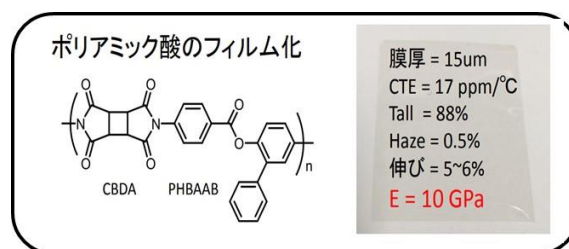
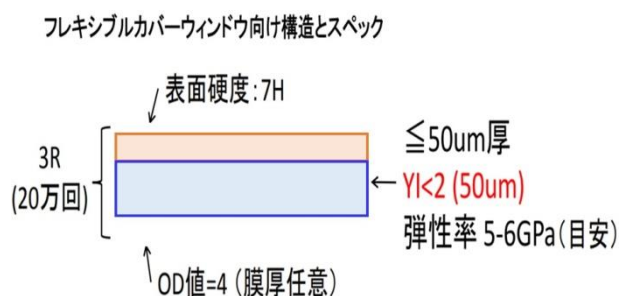


図 8 カバーウィンドウ向け透明 PI の構造とスペック

図 9 CBDA 系 PI 構造及びフィルムの特性

しかしながら、CBDA/PHBAAB 系 PI は溶媒溶解性に乏しく、分子量上昇難いので、安定な PI ワニスを得ることが難しい。一方、低 CTE と高弾性を示す CBDA/PHBAAB 系 PI フィルムは高靱性にはなりにくい ($\epsilon b < 10\%$)。当社は CBDA/PHBAAB 系 PI の伸びと YI 値改善の目的として、その他のモノマー (酸無水物とジアミン) を共重合し、低温乾燥と完全イミド化が完結した可溶性ポリイミドの設計に取り込んだ。図 10 に当社が設計したカバーウィンドウ向け透明 PI の模式図である。

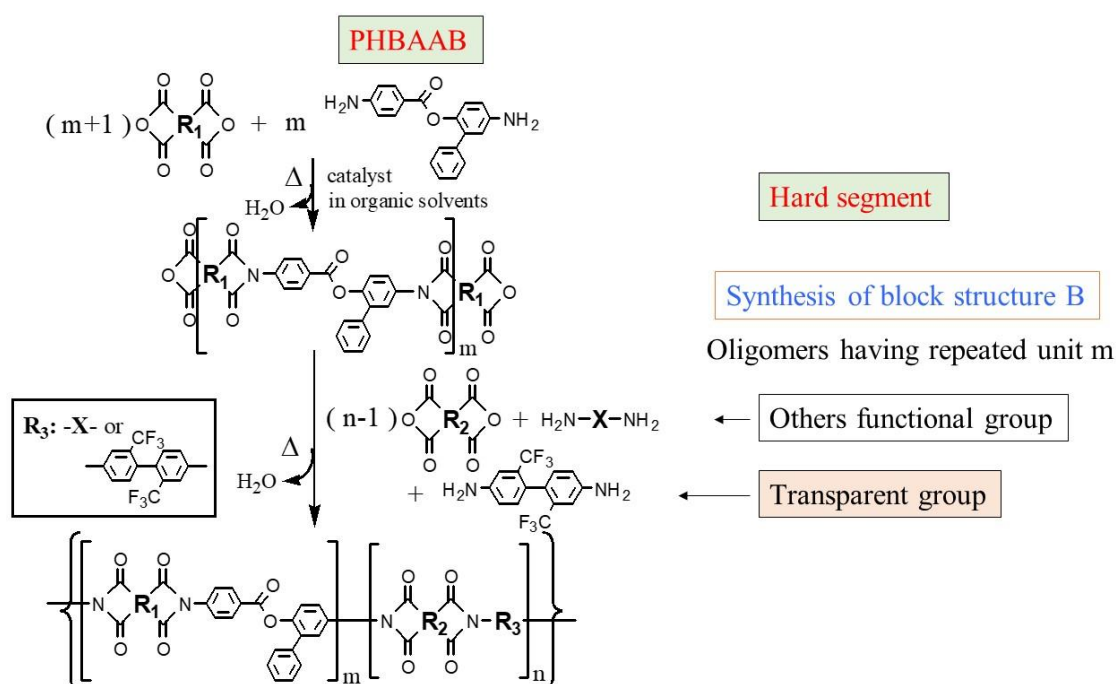


図 10 当社が設計した透明性PIの模式図

当社の透明性 PI に使用するモノマー（酸無水物及びジアミン）を図 11 に示す。

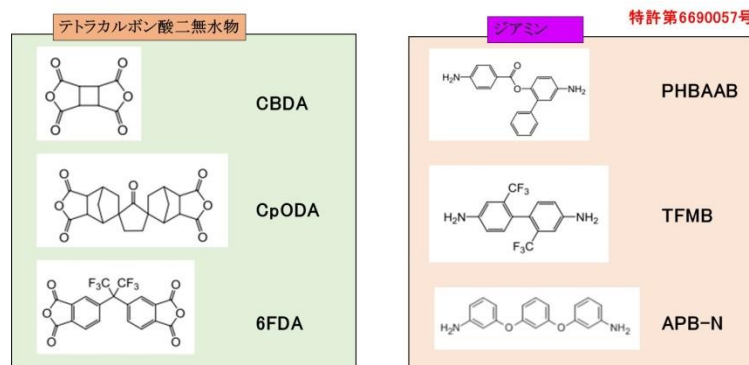


図 11 透明性 PI に使用するモノマー

合成法としては窒素導入管、攪拌装置を備えた1000mlセパラブルフラスコに所定溶剤GBLに1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)又はノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5,5'',6,6''-テトラカルボン酸二無水物(CpODA)と当社ジアミン(5-アミノ-2-ビフェニル)-4-アミノベンゾエート(PHBAAB)を投入し、窒素雰囲気下、180℃で、途中トルエンを系外にのぞきながら2時間反応させ一段目の合成を行う。次に4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物6FDA、ジアミンとして2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-N)を投入し、窒素雰囲気下、180℃で、途中トルエンを系外にのぞきながら6時間反応させることにより、25重量%のポリイミド溶液を得た。

これまで検討してきた系の一例として、BAAB の芳香族基がフェニル基を導入させ、剛直と溶解性両立の構造的特徴を有する新規ジアミン(PHBAAB)を用いて、テトラカルボン酸二無水物成分を最適化検討した結果、均一状態を保持したまま完全イミド完結した溶媒可溶が可能となり、十分フレキシブ($\epsilon_b^{\max} > 30\%$)で目視上濁りのない無着色(T400=89.6%、YI=2.36、CTE=24ppm/K)のキャストフィルムが得られた。表5新規ジアミン PHBAAB、ジアミン(TFMB、APB-N)と酸無水物(CBDA、CpODA、6FDA)を配合最適したポリイミドの物性一覧表を示す。

表5に各モノマーの配合最適したポリイミドの特性一覧表

特性	項目	単位	WGv-260X X:						
			1	2	5	6	7	8	9
ワニス	固形分濃度	wt%	15.3	15.3	17.5	15.3	15.5	15.8	15.6
	分子 量	Mw	104000	71000	54100	104300	118800	37600	85900
		Mn	27200	16100	11800	29800	9900	6700	29000
		Mw/Mn	3.82	4.43	4.57	3.50	12.00	5.59	2.96
光学 特性	粘度	mPa·s	115500	61000	10200	166500		3000	6500
	膜厚	um	12	13	12	14	13	13	14
	Tall	%	89.4	89.1	88.8	88.6	85.8	88.9	90.3
	Haze	%	0.48	0.27	0.34	0.37	0.33	0.34	0.30
	YI	—	1.64	1.85	1.73	2.45	9.63	3.98	0.91
	膜厚	um	50	49	50	52	50	45	54
	Tall	%	88.1	79.3	87.2	87.5	80.2	84.7	89.6
	Haze	%	0.51	12.04	0.57	0.37	0.53	0.43	0.2
機械 特性	YI	—	4.68	17.86	6.6	6.28	26.11	14.45	2.36
	膜厚	um	50	49	50	52	50	45	54
	弾性率	GPa	4.2	4.4	5.3	4.4	4.5	4.7	4.0
	引張強度	MPa	218	173	186	179	239	169	151
	引張伸び	%	44	37	12	24	37	10	16
	CTE	ppm	31	22	28	22	19	27	24