

## 新規なトリカルボン酸から誘導されたテトラカルボン酸二無水物より 得られる変性ポリイミド(2)

東邦大理 伊藤 拓也、石井 淳一、長谷川 匡俊

**【要旨】**我々はこれまで、エステル連結基を介し、パラ位で芳香環を繋げて長手方向に延長したモノマーより得られるポリエステルイミド(PEsI)を検討してきた。PEsIは高  $T_g$  および超低 CTE を維持しながら、低吸水性および低誘電正接を発現し、モノマーの芳香環数を増環することで、これらの特性を更に改善することができる。本研究では、エステル基含有テトラカルボン酸二無水物を合成する際、トリメイト酸無水物誘導体の代わりに、新規な芳香族トリカルボン酸無水物(2,3,6-ナフタレントリカルボン酸無水物誘導体)を用いて、エステル基含有テトラカルボン酸二無水物を合成し、これより得られる PEsI のフィルム特性を評価した。

**【緒言】**フレキシブルプリント配線基板(FPC)は繰り返しの曲げ・展開、複雑に折り曲げて実装可能な柔軟な回路基板であり、近年、自動車用電装部品、モバイル端末、ハードディスク、高周波アンテナ、送受信モジュール、ロボット分野、医療機器など様々な用途に使用されている。現行

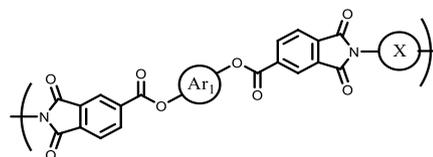


図1 PEsIの基本構造

の FPC 用絶縁基板として、優れた電気絶縁信頼性、超耐熱性(ハンダ耐熱性)、耐薬品性、優れた機械的特性、最高ランクの難燃性を兼ね備えた PMDA/4,4'-ODA 系等の全芳香族 PI フィルムが使用されている。近年、絶縁基板にはデバイス製造時の複数の温度サイクルに対する寸法安定性(低熱膨張性)が重視されるようになり、この点で言えば、PMDA/4,4'-ODA 系 PI フィルムは改善の余地がある。熱寸法安定性が改善された市販の低熱膨張性 PI フィルムとして、Kapton EN や Upilex-S フィルムがあり、これらも FPC に近年多く用いられている。しかしながら、これらの現行の PI フィルムでは、構造中に高含有率で含まれる高分極性のイミド基の存在に絶縁フィルムが吸水・吸湿して大きな寸法変化が起こることが指摘されており、吸湿寸法安定性の確保も重要な課題となっている。また最近、高速・大容量・低遅延・同時多接続が可能となる新しい通信規格 5G への移行に伴い、例えば移動体通

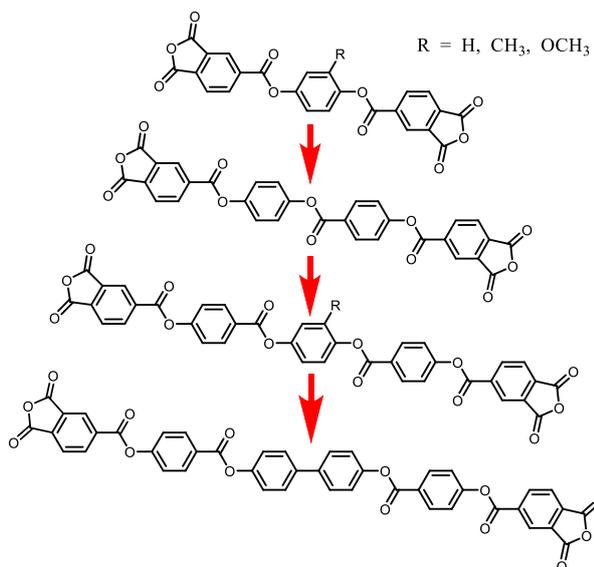


図2 本研究室で検討してきたエステル基含有テトラカルボン酸二無水物の変遷(例)

信機器等におけるメイン基板とアンテナ・イン・パッケージを接続する FPC 部品では絶縁層の低誘電正接化が不可欠になっている。しかしながら、従来の PI フィルムでは構造中に高い含有率で存在する高分極性のイミド基(永久双極子)が配向分極の原因となるために、高周波数帯(動作周波数 > 3.6 GHz)で誘電正接が高くなる。この観点から、上記の FPC 部品では、高周波数帯域で低誘電正接を有する耐熱樹脂が求められている。我々の研究グループはこれまで図1に示す基本構造を有する変性ポリイミド:ポリエステルイミド(PEsI)を検討してきた。エステル基を介して芳香環を長手方向にパラで連結したモノマー[テトラカルボン酸二無水物(TCDA)およびジアミン]を合成・精製し、これを用いることで特性の悪化(重付加反応時のゲル化、 $T_g$ の低下およびCTEの増加、フィルムの脆弱化)を避けながら、低吸水性化、低誘電正接化できることを明らかにしてきた[1-6]。一例として、エステル基含有 TCDA 開発の変遷を図2に示す。これらは、まずエステル基含有ビスフェノールを合成しておき、これとトリメリット酸無水物誘導体を反応させて合成することができる。しかしながら、中間体であるビスフェノールが4環を越えるあたりから、急激に溶解度が低下し、TCDAの合成が難しくなる傾向がある。そこで本研究では、トリメリット酸無水物誘導体の代わりに、2,3,6-ナフタレントリカルボン酸無水物(2,3,6-NTA)を用いて、エステル基含有 TCDA を増環する方法を検討した。

**【実験】**本研究のキープロダクトである 2,3,6-NTA は、3,4-ジメチル安息香酸を臭素化し、無水マレイン酸と Diels-Alder 反応させて合成した(図3)。これを塩化チオニルで塩素化し、各種ジオールとのエステル化反応を経て新規なエステル基含有テトラカルボン酸二無水物(図3)を合成・精製し、 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )、FT-IR、元素分析、TG-DTA より分子構造と純度を確認した。このモノマーと汎用ジアミンを NMP 中で等モル重付加反応させ、均一で粘稠なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。この PAA 溶液をガラス基板上に塗布、 $80^\circ\text{C}/3\text{h}$  乾燥後、真空中  $250^\circ\text{C}/1\text{h}$ 、 $350^\circ\text{C}/1\text{h}$  で熱イミド化を行なった(図4)。更にこれをガラス基板から剥離後、所定の温度で熱処理して残留歪みを除去し、膜物性を評価した。

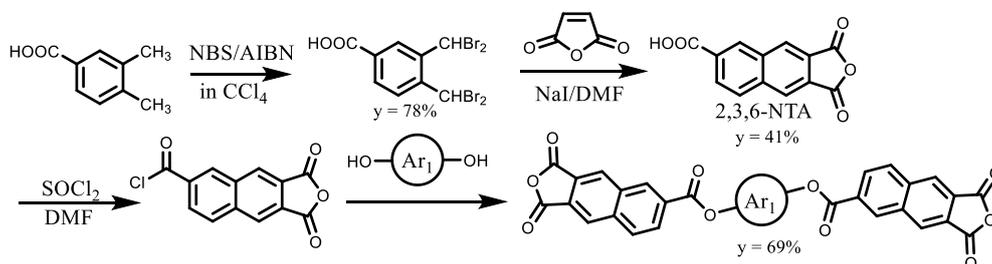
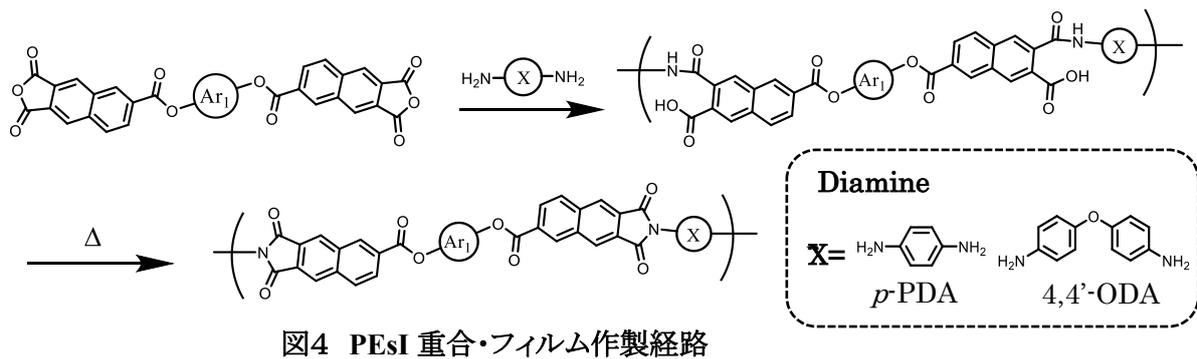


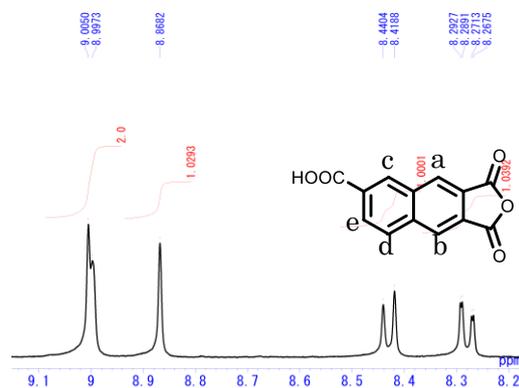
図3 2,3,6-NTA から得られる新規エステル基含有テトラカルボン酸二無水物の合成経路



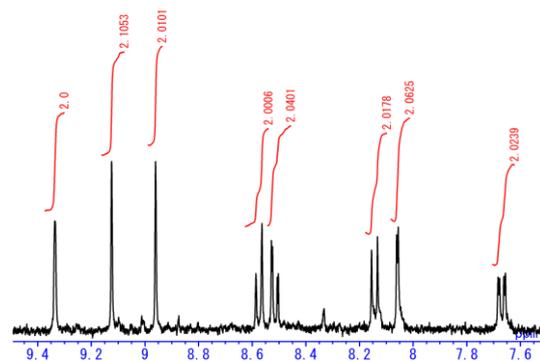
**【結果と考察】**

**1. モノマー合成**

図3の合成経路に従って、まず、3,4-ジメチル安息香酸の臭素化を行った。NBS、AIBN および NaI の仕込み量、反応温度および反応時間を検討し、高収率で高純度のブロモ体を得た。次にこのブロモ体と無水マレイン酸を DMF 中で 150°C/4 h N<sub>2</sub> 雰囲気下で Diels-Alder 反応させた後、再結晶により高純度の 2,3,6-NTA を得た。図5に <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。次いで得られた 2,3,6-NTA を DMF を触媒として塩化チオニルで塩素化を行った。ついでこの塩素化物と各種ビスフェノールより、新規エステル基含有 TCDA を合成した(図3)。本研究では、プロトタイプ(高純度化の余地があるもの)の TCDA を後述の重付加反応に使用したが、洗浄方法を検討することで、収率は下がるが、高純度の TCDA が得られた図6にその <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。



**図5 2,3,6-NTA の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル**



**図6 新規エステル基含有 TCDA の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル**

**2. PEsI 前駆体の重合、熱イミド化・フィルム作製および膜物性**

表1に 2,3,6-NTA より誘導されたエステル基含有 TCDA を用いて得られた PEsI のフィルム物性の一例を示す。本研究ではプロトタイプの TCDA を用いたためか、十分に高い還元粘度の PAA が得られなかったが、剛直なジアミン(*p*-PDA)を用いた場合であっても、フィルム形成能には問題

なく可撓性のある自立フィルムが得られた。ジアミンに 4,4'-ODA を用いた系では、恐らく分子量の問題により、高靱性を示さなかったが、 $T_g$ は 390°Cと非常に高く、s-BPDA/4,4'-ODA 系 ( $T_g = 270^\circ\text{C}$ ) と比べるとずっと高い値であった。また、屈曲性ジアミンを用いたにもかかわらず比較的低い CTE 値 (32.9 ppm/K) を示した。これは s-BPDA/4,4'-ODA 系 (CTE = 56 ppm/K) に比べるとずっと低い値であった。これらの結果は、使用したエステル基含有 TCDA の剛直性を反映した結果であると考えられる。吸水率は比較的低い値 (1.3%) であった。また、空洞共振器法で測定した 10 GHz、50%RH、23°Cでの誘電正接は、同条件で測定した PMDA/4,4'-ODA フィルムのおよそ 1/2 程度の値であった。

一方、ジアミンを剛直な *p*-PDA に変更すると、主鎖構造の直線性・剛直性を反映して、DMA で検出できない程  $T_g$ が不明瞭となり、広い温度範囲で優れた熱寸法安定性を示した。また、CTE 値は s-BPDA/*p*-PDA 系 (CTE = 12 ppm/K) に近いレベルまで下がった。更に吸水率は 4,4'-ODA 系より更に減少した値 (0.8%) であった。このように、2,3,6-NTA より誘導されたエステル基含有 TCDA は、本目的に適していることがわかった。

表1 2,3,6-NTA より誘導されたエステル基含有 TCDA より得られた新規 PEsI の膜物性の例

Diamine	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5$ (N <sub>2</sub> ) (°C)	破断伸び av / max(%)	$W_A$ (%)
4,4'-ODA	0.45	390	32.9	414	1.6 / 2.3	1.3
<i>p</i> -PDA	0.67	ND	14.3	464	1.0 / 1.6	0.8

#### 【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Koseki, *High. Perform. Polym.*, **18**, 697 (2006).
- [2] M. Hasegawa, Y. Tsujimura, K. Koseki, T. Miyazaki, *Polym. J.*, **40**, 56 (2008).
- [3] M. Hasegawa, Y. Sakamoto, Y. Tanaka, Y. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1510 (2010).
- [4] M. Hasegawa, T. Saito, Y. Tsujimura, *Polym. Adv. Technol.*, **31**, 389 (2020).
- [5] M. Hasegawa, T. Hishiki, *Polymers*, **12**, 859 (2020).
- [6] M. Hasegawa, A. Hori, C. Hosaka, J. Ishii, *Polym. Int.*, **71**, 1164 (2022).