

# 側鎖にビニルエーテル基を有する感光性ポリイミドの合成とその光反応

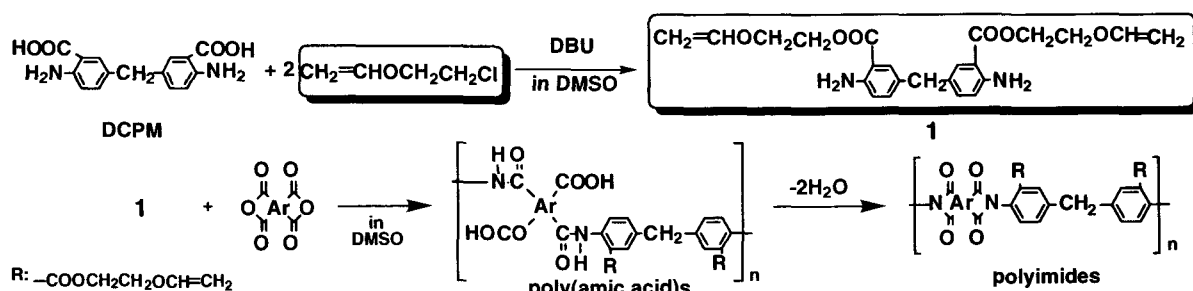
神奈川大工 ○東條 仁・亀山 敦・西久保忠臣

## 1. 緒言

芳香族ポリイミドは絶縁性、耐熱性などにおいて優れた特性を有することから、多くのさまざまな産業分野で利用されている高性能エンジニアリングプラスチックである。また最近では、電子エレクトロニクス産業において、回路作成材料や、相間絶縁膜などとして、感光性ポリイミドが注目を集めている。感光性ポリイミドの感光基としてはこれまでアクリロイル基やメタクリロイル基などのラジカル重合性基、またはエポキシ基[1]、ビニルエーテル基[2]などのカチオン重合性基を導入しているものが報告されている。しかしながら、これまでに実用化されている感光性ポリイミドの多くはラジカル重合性であるが、ラジカル重合は酸素などによる重合阻害を受けるので、感光基として問題があることも報告されている[3]。一方、カチオン重合性基を導入した感光性ポリイミドは酸素の影響を受けないなどの利点があることから、最近ではカチオン重合型感光性ポリイミドが注目されている。

一方、これまで当研究室では、ポリメタクリル酸とアルキルハライド類とのエステル化反応は、優れた酸受容試薬として知られる1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (DBU) を用いることにより、温和な条件下定量的に進行し、高分子反応、および低分子反応に利用できることを報告している[4]-[6]。

そこで本研究では、カチオン重合性が優れると考えられるビニルエーテル基に着目して、側鎖にビニルエーテル基を有する感光性ポリイミドの合成、およびその光カチオン重合について検討を行った。



Scheme 1

## 2. 3. 結果と考察

### 2-1. 感光性ジアミンモノマーの合成

まず始めに4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルメタン (DCPM) と過剰量の2-クロロエチルビニルエーテルとの反応をDBU存在下、70℃、48時間、DMSO中で行った。その結果、対応するジアミンモノマーが、アミノ基を保護することなく定量的に得られた。得られた化合物のIRスペクトルから、カルボキシル基に起因する3500

**Table 1** Synthesis of **1** by the reaction of DCPM with CEVE<sup>a)</sup>

Run	Temp. [°C]	Time [h]	Yield [%]
1	r.t.	24	4
2	50	24	72
3	70	24	85
4	70	48	88
5	70	72	49
6	90	24	54

a) The reaction was carried out with DCPM (1.5 mmol) and 2-chloroethyl vinyl ether (3.6 mmol) using DBU (3 mmol) in DMSO (3.0 ml).

から、DCPMと2-クロロエチルビニルエーテルとの反応はDBUを用いることにより、温和な条件下、化学選択的にエステル化が進行し、目的とする感光性ジアミンモノマーが得られるということが明らかとなった。次に、この反応を種々の条件下で検討した(表1)。その結果、この反応は室温ではほとんど進行せず(Run 1)、反応温度を上昇させることにより、得られるジアミンモノマーの収率は向上した(Run 2, 3)。反応条件が、70℃、48時間の時もっとも高収率で、対応するジアミンモノマーが得られた(Run 4)。しかしながら、反応温度を90℃にまで上昇させると、エステル-アミド交換反応などの副反応により収率は低下した。

## 2-2. ポリアミド酸の合成

次に得られたジアミンモノマー (**1**) とテトラカルボン酸二無水物との重付加反応について検討を行った。まず、**1**と6FDAとの重付加反応を室温8時間DMSO中で行った。その結果、得られたポリマーは一般有機溶媒に不溶性であった。そこで、この反応のモデル反応として、**1**と無水フタル酸の反応を行った。モデル反応生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図1に示した。図1から、副反応により生成したと考えられる

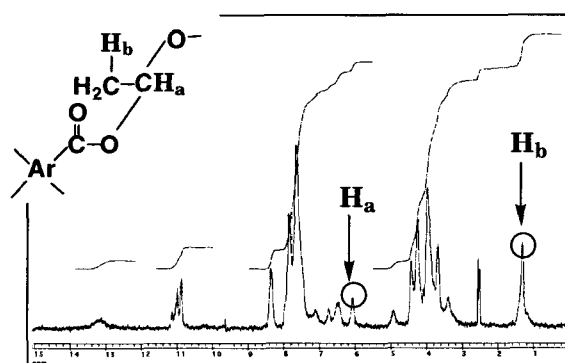


Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR of model reaction products

るメチンプロトンH<sub>a</sub>のシグナルと、メチルプロトンH<sub>b</sub>のシグナルが、積分強度1:3で確認できた。同様なシグナルが、**1**と6FDAとの反応生成物中に観測できたことから、この反応においては、重合の際に生成するカルボキシル基と、側鎖ビニル基との間で、架橋反応が進行し、不溶化の原因になっていると考えられる。そこで、重合により生成するカルボキシル基をトリエチルアミンで、ブロックすることにより、架橋反応を抑制し、可溶性のポリアミド酸を定量的収率で合成した。

## 2-2. ポリイミドの合成

次に、合成したポリアミド酸のイミド化について検討を行った。まず、ポリアミド

と1690 cm<sup>-1</sup>の吸収は全く見られず、エステル結合のカルボニルに起因する1692 cm<sup>-1</sup>、そしてC-O-Cに起因する1194 cm<sup>-1</sup>の吸収が新たに観測された。

また<sup>1</sup>H-NMRスペクトルからは、ビニル基、アミノ基が存在していることが確認された。また、生成物の元素分析値は、計算値とよく一致した。これらの結果

酸に対して、無水酢酸/ピリジンを脱水試薬として用いた化学イミド化を行った。しかしながら、得られたポリマーは、イミド化は進行しているものの、重合時と同様に架橋反応が進行して一般有機溶媒に不溶性となった。そこで、ピリジンよりもさらに塩基性が強いDBUをイミド化系中に存在させ、室温、5時間でイミド化を行った結果、クロロホルム、DMSO、DMF、などに可溶性ポリイミドが得られた。この結果から、種々の主鎖骨格で、側鎖にビニルエーテル基を有するポリイミドの合成を行った。DBUをイミド化部位に対し、1.2当量添加し、無水酢酸を用いた化学脱水により、定量的環化率、かつ可溶性のポリイミドを合成した(表II)。

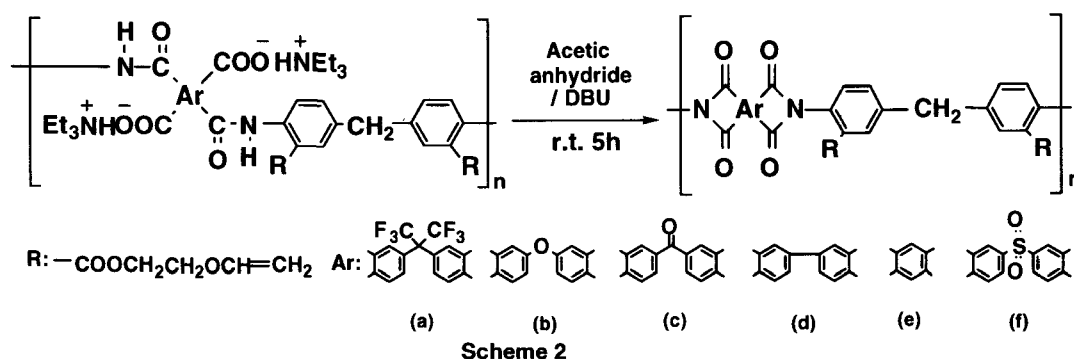


Table II Synthesis of various polyimides<sup>a)</sup>

Polymer	Yield [g] <sup>c)</sup>	D.I. [%] <sup>d)</sup>	Mn [x10 <sup>4</sup> ] <sup>e)</sup>	Tg [°C] <sup>f)</sup>
a	0.142	94	1.16	140
b	0.153	94	1.16	162
c <sup>b)</sup>	0.155	94	1.30	163
d <sup>b)</sup>	0.168	93	1.63	167
e	0.149	93	0.89	183
f	0.135	92	1.27	163

a) The reaction was carried out with poly(amic acids) (0.2 g) in acetic anhydride (10 equivalent for the carboxylate) and DBU (1.2 equivalent for the carboxylate) at r. t. for 5h. b) The reaction was carried out in DMSO. c) Insoluble parts in methyl alcohol. d) Degree of imidization determined by <sup>1</sup>H-NMR. e) Estimated by GPC based on polystyrene standards. f) Determined by DSC (10°C/min in N<sub>2</sub>).

### 2-3. ポリイミドの光反応

次に、合成した種々のポリイミドの光カチオン重合について検討を行った。まず、1と6FDAから合成したポリイミド(a)を用いて、種々の光酸発生剤をそれぞれ5mol%添加したポリマーフィルムに、250 W超高压水銀灯を用いて、光照射を行った(照度: 15.4 mW/cm<sup>2</sup>) (図2)。反応は、ポリマー側鎖ビニル基のC=C二重結合の1620 cm<sup>-1</sup>の吸収をFT-IRにより、定時測定して反応追跡した。その結果、図2に示すように今回用いた種々の光酸発生剤はいずれも、側鎖ビニル基のカチオン重合を容易に開始させ、その効果はDPSPがもっともよく、続いて、MDBZ-PF<sub>6</sub>、DMAZ-PF<sub>6</sub>、CBI-PF<sub>6</sub>の順に効果があった。DPSP 5mol%を添加した場合、側鎖ビニル基のカチオン重合はもっともよく進行し、約40分で、転化率は50%に達した。また、どの光酸発生剤を用いた場合でも、ポリマーフィルムはいずれも不溶化しており、側鎖ビニル基のカチオ

ン重合が進行し、架橋構造を形成していることが示唆された。

これらの結果から、DBUを用いることにより、ジアミノジカルボン酸化合物から、アミノ基を保護することなく化学選択的にエステル化反応が進行し、対応する感光性ジアミンモノマーを合成できるということが明らかとなった。また、このモノマーを用いたポリイミドの合成においては、塩基を用いて生成するカルボン酸の部分をブロックすることにより、副反応なく対応する感光性ポリイミドが得られることが明らかとなった。このポリイミドは種々の光酸発生剤を添加し、フィルムを形成した後、光照射を行うことにより、容易に側鎖ビニル基のカチオン重合が進行するということが判明した。

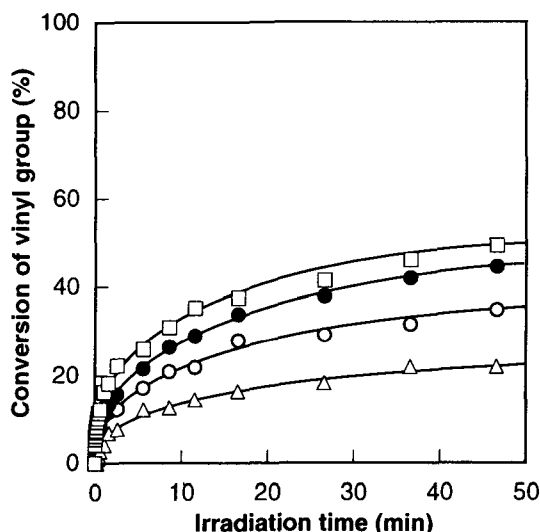


Figure 2. The reaction of 6FDA type polyimides with various photo acid generator (5mol%).

- : Bis-[4-(diphenylsulfonio)phenyl]sulfide-bis(hexafluorophosphate) (DPSP)
- : 4-Morpholino-2,5-dibutoxybenzediazonium hexafluorophosphate (MDBZ-PF<sub>6</sub>)
- : 4-(N,N-Dimethylamino)benzediazonium hexafluorophosphate (DMAZ-PF<sub>6</sub>)
- △: ( $\eta$ -Cyclopentadiene)( $\eta$ -1-isopropylbenzene) iron(II) hexafluorophosphate (CBI-PF<sub>6</sub>)

## 参考文献

- [1] H. S. Yu, T. Yamashita, and K. Horie, *Macromolecules*, **29**, 114 (1996).
- [2] I. Suzuki, J. Sugiyama, M. Ueda, H. Okunoyama, and M. Kakuta, *Polymer Preprints, Japan*, **42**, 2, 484 (1993).
- [3] RadTech Japan Ed., "*Ultraviolet and Electron Beam Curable Materials*", CMC, Tokyo, 1992.
- [4] T. Shimokawa and T. Nishikubo, *Kobunshi Ronbunshu* **44**, 641 (1987).
- [5] T. Nishikubo, T. Iizawa, A. Takahashi, and T. Shimokawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 105 (1990).
- [6] T. Nishikubo, A. Kameyama, Y. Yamada, and Y. Yoshida, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 3531 (1996).