

ポリイミド原料用ナフタレンテトラカルボン酸二無水物

2,3,6,7-Naphthalenetetracarboxylic Acid Dianhydride as a Monomer for Polyimide

森 浩章 MORI Hiroaki JFE ケミカル 精密化学品部 課長
中尾 浩章 NAKAO Hiroaki JFE ケミカル 精密化学品部

要旨

JFE ケミカルは、芳香族カルボン酸塩のカルボキシル基変換反応(ヘンケル反応)を応用した 2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸(NTC)二無水物の工業的製法を開発してきた。JFE ケミカルは、触媒化合物のアニオン部が反応成績に及ぼす影響について調べ、また、実験結果に基づいて反応機構を推定し、ヘンケル反応にはカルボン酸の触媒金属塩が関与していることを示した。次いで、亜鉛化合物を使用したヘンケル反応について検討した。ZnI₂ を触媒とするヘンケル反応の最適化により、NTC 収率は 25% に向上した。これは従来使用されていたカドミウム触媒の反応成績と同等である。以上の成果をもとに、毒性の強いカドミウムを使用しない NTC 二無水物の新プロセスを確立した。また、50 l 反応器を使ったサンプル供給体制を構築した。さらに、NTC 二無水物由来の種々のポリイミドを合成して諸物性を調べ、当該ポリイミドから調製されるフィルムが、近年の高性能化にともなうプリント配線基板用フィルムに対する要求特性の高弾性率、低熱膨張係数、電氣的信頼性を備えていることを示した。

Abstract:

JFE Chemical has developed the thermal transformation of aromatic carboxylates to industrially produce 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic acid (NTC) dianhydride. The metal ion-catalyzed transformation was investigated on the influence of the anion moiety. The probable mechanism of the reaction is the formation of the metal salt of the carboxylic acid as an intermediate of the transformation. Further, the catalytic activity of the zinc compounds is examined in detail on the transformation of disodium naphthalenedicarboxylate. By optimizing ZnI₂-catalyzed transformation NTC yield improved to about 25%, that is almost equal to that by the cadmium catalyst with high toxicity. Based on this result, a new process for NTC dianhydride is developed. Polyimides derived from NTC dianhydride are synthesized. Those polyimide films showed high modulus of elasticity, low thermal expansion coefficient and electrical reliability. They satisfy the required properties of printed circuits with high performance.

1. はじめに

JFE ケミカルでは、ナフトエ酸などのナフタレンカルボン酸ナトリウム塩にカルボキシル基転位反応(以下、ヘンケル反応)を適用することにより、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸(NTC)二無水物が生成することを見い出している^{1,2)}。JFE ケミカルは、毒性の強いカドミウム化合物に代えて、亜鉛化合物を使ったヘンケル反応による NTC 二無水物の製造の検討と確立をし、合わせて反応機構を推定したので、以下に詳述する。

一方、近年のデジタル家電の普及と高性能化にともない、有機高分子の中で最高の耐熱性を有するポリイミドはその

良好な熱特性、機械特性、電気特性を利用し、基板材料としての地位を不動のものにしている。最近ではその基板材料も次世代型へ転換しており、その構成原料による改良も盛んである。ポリイミドは酸二無水物とジアミンを原料とするが、特に種類の少ない酸二無水物においては、高性能を発揮する原料がポリイミドメーカー各社から所望されている。JFE ケミカルが開発を進める NTC 二無水物は、剛直な多環芳香族骨格を有し、高性能化改質材料として期待できる。そこで、NTC 二無水物由来のポリイミド樹脂と汎用型ポリイミドの諸物性を測定比較して、いかなる高性能改質としての機能を有するかについても調査したので以下に詳述する。

2. NTC 二無水物の製造法の開発

2.1 NTC 二無水物の合成方法 および反応生成物の分析

ヘンケル反応は、芳香族カルボン酸のアルカリ金属塩をカドミウム化合物の存在下、CO₂雰囲気中で400~500°Cに熱処理することにより、カルボキシル基が分子間転位して熱的に安定な芳香族カルボン酸が生成する反応である。

ヘンケル反応を利用したNTC二無水物の合成は、以下のようにして実施した。所定の温度で乾燥したカルボン酸アルカリ塩、触媒の亜鉛またはカドミウム化合物、および助触媒のNaIをオートクレーブに充填し、次いで反応器内を二酸化炭素雰囲気に置換し、所定の温度で所定時間の熱処理を行った。反応終了後、取り出された内容物は、高速液体クロマトグラフィーで分析し、カルボン酸の生成物組成および収率を算出した。なお、NTC二無水物の収率は、仕込みのカルボン酸塩より得られるNTC二無水物の理論量に対して、生成したNTC二無水物の百分率として以下のように定義した。

$$Y = nP_{\text{NTC}}/P_{\text{NCAs}} \times 100$$

Y: NTC 二無水物の収率(%)

P_{NTC} : NTC 二無水物の生成量(mol)

P_{NCAs} : ナフタレンカルボン酸類の仕込み量(mol)

n: 原料ナフタレンカルボン酸のカルボキシル基数

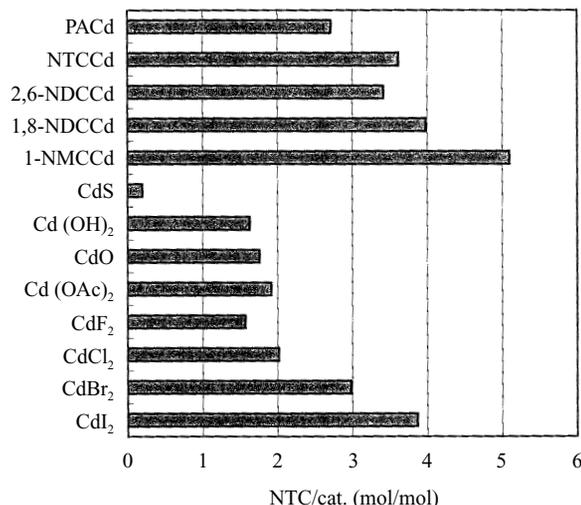
2.2 反応の結果と考察

2.2.1 カドミウム化合物を触媒とする ヘンケル転位反応

上述したように、ヘンケル反応の工業的製法においては、毒性が低く環境負荷の小さい亜鉛化合物を触媒として使用することが不可避的である。しかしながら、その活性はカドミウム化合物に比して著しく低く、このままでは工業的製法にかなうものではない。そこで、亜鉛化合物触媒のヘンケル反応を構築するに際し、カドミウム触媒のヘンケル反応の詳細を検討するとともに、当該反応の機構を推定した。

カドミウム化合物触媒は、それらのアニオン部の相違が反応成績に影響を及ぼすことが知られている。多くの芳香族カルボン酸塩についてカドミウム化合物の触媒活性が調べられており、それによれば活性の序列は、 $\text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{CO}_3^{2-} \sim \text{O}^{2-} \sim \text{ベンゼンカルボン酸塩} > \text{カドミウム金属}$ である³⁾。それに対して、NTC二無水物の合成の際の触媒活性についても同様に調べた。

Fig. 1 に1,8-ナフタル酸ジナトリウム(1,8-NDCNa₂)のヘ



The reactions were carried out at 430°C for 3 h in the presence of 75 wt% of NaI and 5 wt% of the catalyst on disodium 1,8-naphthalate. The initial pressure of CO₂ was 3 MPa.

PACd: Phthalic acid cadmium salt

NTCCd: 2,3,6,7-Naphthalenetetracarboxylic acid cadmium salt

NDCCd: Naphthalenedicarboxylic acid cadmium salt

1-NMCCd: 1-Naphthalic acid cadmium salt

Fig. 1 Catalytic activity of various cadmium compounds on the Henkel Reaction of disodium 1,8-Naphthalate

ンケル転位反応における種々のカドミウム化合物のアニオン部と触媒活性の関係を示した。無機カドミウム塩を比較すると、活性はハロゲン化物 $> \text{AcO}^- > \text{O}^{2-} > \text{OH}^-$ の順で低下し、硫化物の活性が最も低かった。ハロゲン化物の中では、 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ の順となり、多くの芳香族カルボン酸塩のヘンケル転位反応について報告されている活性列³⁾に沿った結果となった。調べられたカドミウム化合物の中でも、芳香族カルボン酸カドミウム塩を触媒とするNTC二無水物の収率は約30%であり、ハロゲン化物と同等以上の触媒活性を有した。以上のことから亜鉛化合物の場合にも、アニオン部に何をを選ぶかが触媒選定のポイントであることが示唆された。

2.2.2 反応機構の推定

カドミウム化合物の存在下で、カルボキシル基がいかなる機構で分子間を移動していくのかについての推定を与えるために、以下の検討を行った。

まず、カドミウム化合物が系に存在しない場合、NaIなどの助触媒が存在してもカルボキシル基転位反応は起こらなかった。これは、基質であるナフタレンカルボン酸塩とカドミウム化合物との間に何らかの相互作用があるためと考えられる。これを確認するために触媒としてCdCl₂、助触媒としてKIを使用し、1,8-ナフタル酸ジナトリウム(1,8-NDCNa₂)のヘンケル転位反応を行った。当該反応物を熱水で抽出して得られた固形物からNaClの生成が確認できたことから、1,8-NDCNa₂とCdCl₂の間で複分解が起こったことが示唆される。このことから反応の過程で1,8-ナフタル酸カドミウム(1,8-NDCCd)が生成し、これがカルボキシル基転位反応の中間体となっていると考えられる。実際

に、ナフタレンカルボン酸カドミウムを出発原料とした場合、NTCのカドミウム塩(NTCCd₂)の生成が認められた。この際、NaIの存否が大きく反応に寄与していた。すなわち、Naが存在しない場合には、NTCカドミウム塩(NTCCd₂)が熱的に不安定であるために、生成しても大部分がただちに分解してしまうが、Naが存在している場合

は、生成したNTCCd₂とNaIとの間でメタル交換が起こり、NTCはNa塩(NTCNa₄)となって熱的に安定化すると考えられる。

なお、NTC収率を向上させるべく種々の反応条件を探索したが、いずれの場合も収率は30%にとどまった。この原因を解明するために、反応物のX線回折を測定した(Fig. 2)。その結果、NTCNa₄およびNDCNa₂自体の回折パターンに対し、反応物のそれは異なるパターンを示した。この反応物の結晶構造は、NTCNa₄とNDCNa₂の各水溶液を混合することによって合成することができるNTCNa₄/NDCNa₂ = 1/2(分子比)の複塩のそれと一致することが、X線回折パターンから認められた(Fig. 2)。以上のことから、反応は一旦生成したNTCNa₄とNDCNa₂から複塩(TD₂)を形成しながら進行し、最終的にはTD₂のみになったところで平衡組成に達していると考えられる。以上のことから推定される反応機構をFig. 3に示す。なお、同反応機構によれば、NTCNa₄ 1分子を生成するために必要な原料2,6-NDCNa₂は、理論上4分子ということが分かる。

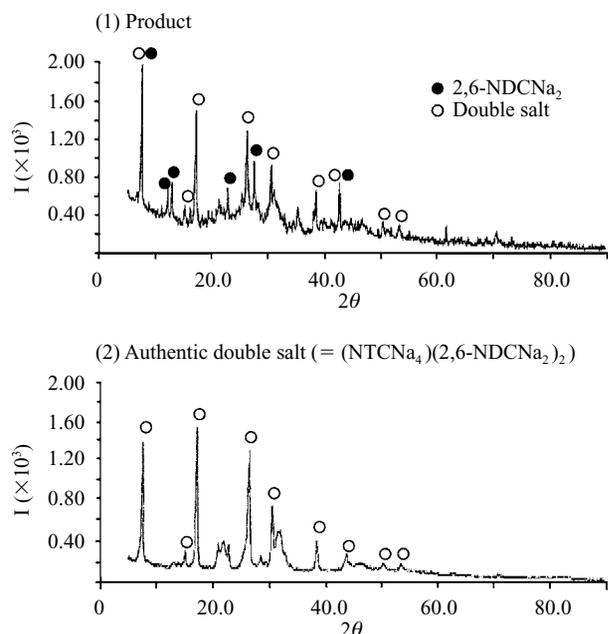


Fig. 2 XRD of the typical Henkel Reaction product (1) and double salt consisted of 2,3,6,7-NTC and 2,6-NDCNa (2)

2.2.3 亜鉛化合物を触媒とするヘンケル転位反応

カドミウム化合物触媒のヘンケル反応の検討をベースに、亜鉛化合物を代替触媒とすべく2,6-NDCNa₂を出発原料とするヘンケル反応の検討を行った。亜鉛化合物としてZnO、ZnCl₂を使用した場合は、NTCの生成が全く認められず、ZnI₂の場合においても収率0.5%にとどまった。

以上のように、カルボン酸ナトリウム塩を原料とするへ

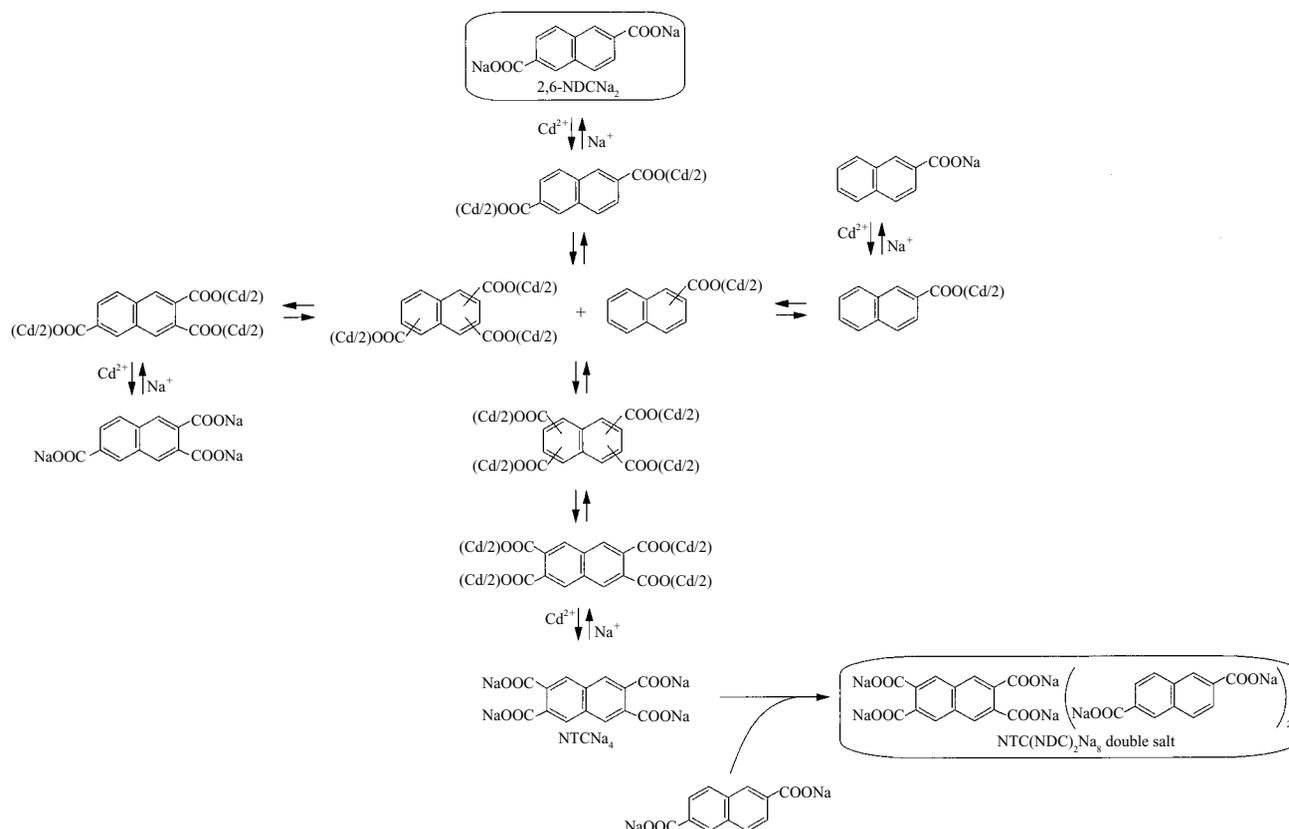
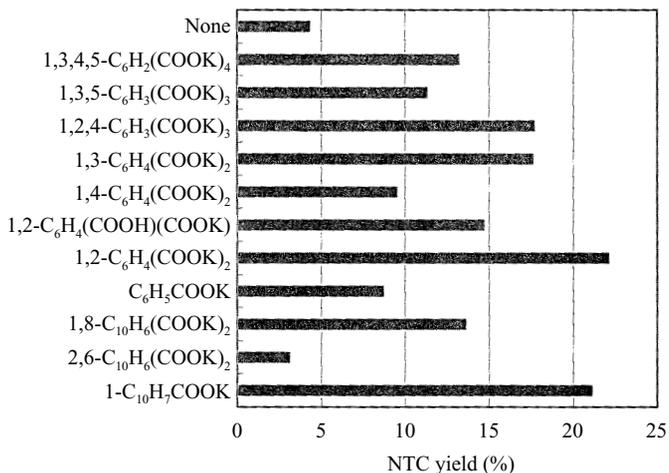


Fig. 3 Proposed mechanism of the Henkel Reaction of naphthalenecarboxylic acid sodium salt



The reactions were carried out at 450°C for 3 h in the presence of equimolar potassium salt, 75 wt% of NaI and 5 wt% of the catalyst on 2,6-NDCNa₂. The initial pressure of CO₂ was 3 MPa.

Fig. 4 Influence of various carboxylic acid potassium salts added on ZnI₂-catalyzed Henkel Reaction of disodium 2,6-Naphthalenedicarboxylate

ンケル反応において、亜鉛化合物触媒の活性が低いのに対し、1,8-ナフタル酸ジカリウム塩(1,8-NDCK₂)から2,6-NDCK₂への転位やフタル酸ジカリウムからテレフタル酸ジカリウムへの転位など、カルボン酸カリウムを出発原料にする例が数多いことに着目し⁴⁻⁷⁾、以下に示す反応を実施した。すなわち、原料にカルボン酸カリウム塩を共存させればカルボン酸亜鉛塩が生成し、亜鉛化合物触媒下でNTCが合成できると考え、2,6-NDCNa₂に各種カルボン酸カリウム塩を共存させて反応を試みた。その結果をFig. 4に示す。カリウム塩共存の効果は大きく、特にフタル酸ジカリウムと1-ナフトエ酸カリウムを共存させた場合のNTC収率は25%に達し、カドミウム触媒下の反応成績と同等であった。

亜鉛化合物触媒のヘンケル反応において、カルボン酸カリウムの添加が反応を促進した理由について以下のように推定した。カドミウム触媒の場合に推定した反応機構を亜鉛の場合に当てはめると、まず、カルボン酸アルカリ塩と亜鉛の置換が起こり、生成したカルボン酸亜鉛が実際の転位にかかわるはずである。ところが、カルボン酸ナトリウム塩しか存在しない場合は、カルボン酸亜鉛が生成しないと考えられる。そこで、カリウム塩が共存すると、転位反応が劇的に促進されたことから、カリウム塩は亜鉛化合物との複分解により、カルボン酸亜鉛塩を容易に生成する役割を担っていると考えられる。

以上のように、カルボン酸ナトリウムとカリウム塩が共存する原料に亜鉛化合物を触媒として適用することにより、NTCの工業的製法を開発することができた。

2.2.4 高純度 NTC 取得のための分離精製法の検討

2.2.2 項で述べたヘンケル反応は、NTCNa₂/NDCNa₂で示される分子比 1/2 で構成される複塩(TD₂)になったところで平衡組成に達する。したがって、カルボン酸ベースの

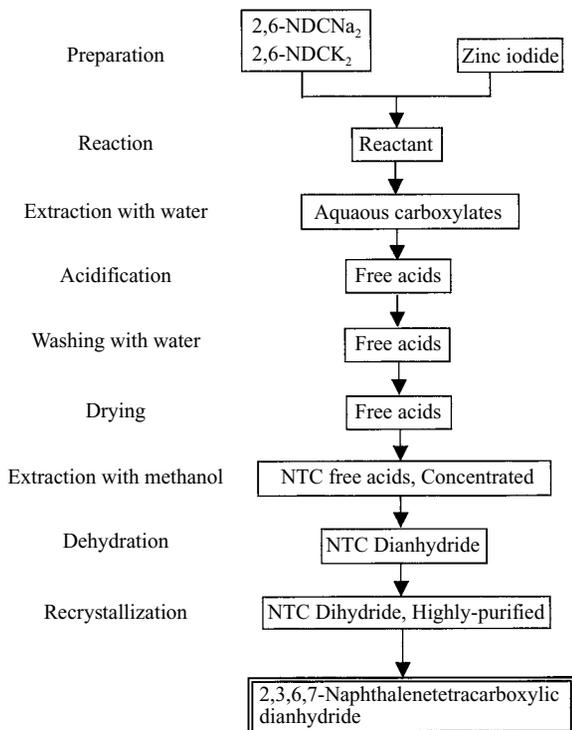


Fig. 5 Schematic diagram of NTCDA production

生成物組成で、NTCNa₄は約40 mass%にすぎない。残り55~60 mass%は2,6-NDCNa₂で構成されており、このような低組成物から最終的にNTC二無水物として99%以上に純度を向上させる必要がある。従前の精製方法では、カルボン酸を一旦エステルに誘導した後に再結晶を繰り返して所定の純度を確保し、その後、再度加水分解してカルボン酸に戻すという、煩雑な操作を余儀なくされていた⁸⁾。そこで、遊離カルボン酸のままNTCの純度を上げる方法を考案した。2,6-NDCを溶解する効果的な溶媒がないことに着目し、NTCを良好に溶解する溶媒を用いて選択的にNTCを抽出するというものである。この目的に適切な溶媒を探索したところ、CH₃OHが効果的な溶媒であることを突き止めた。NTCを30%含有するカルボン酸混合物をCH₃OHに分散させることにより、NTCが選択的にCH₃OHに抽出され、該抽出液から98%純度のNTCが収率95%(対酸混合物)で取得できる。つまり、メタノールに溶解し、ろ過によりろ液を回収するという簡便な操作で一定の目的を達成することができる。

NTC製造工程をFig. 5に示す。2,6-NDCNa₂と2,6-NDCK₂の混合塩とよう化亜鉛の組成物のヘンケル転位反応からメタノール抽出法を経て、目的とするNTCDAを99.9%以上の純度で取得できるプロセスを確立した。

以上のとおり、亜鉛触媒による反応条件の最適化に加えて、精製工程においても工業化可能な方法を開発することができた。

2.2.5 50 lオートクレーブによる製造

上述した小試をスケールアップして検証するため、およ

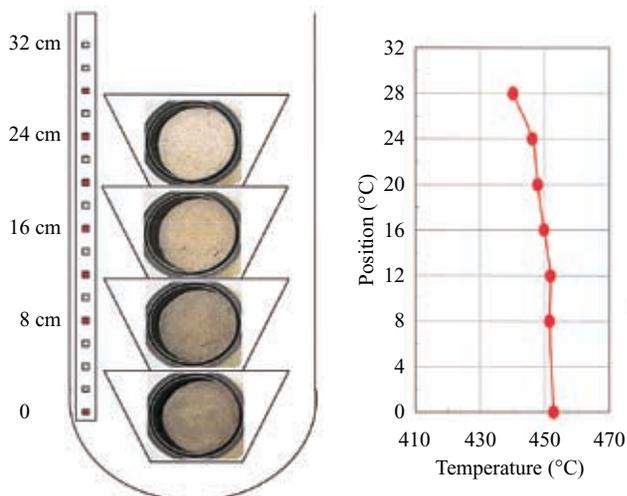


Fig.6 NTC Production using 50 l autoclave (1) product appearance, (2) temperature distribution

び、お客様のサンプル評価に供するために、JFEケミカル笠岡工場内に50 lオートクレーブを設置した。反応は最適温度から10°C以内に制御することが望ましかったため、外部ヒーターからの局部加熱、および温度勾配を極力抑えるべくFig. 6に示すようなトレイに原料組成物を仕込んだものを反応器内に積み重ねて反応を行った。反応は、小試の結果を良好に再現しており、本設備により1 kg/dのNTCDA生産が可能となった。本設備で製造したNTCDAをお客様に提供し、また後述するポリイミドの物性評価に供している。

3. NTC ポリイミドの特性と利用

次世代型電子基板材料としてポリイミドフィルムに要求される特性は下記のとおりである⁹⁾。

- (1) 高弾性で薄くできる。
- (2) 線熱膨張係数および湿度膨張係数が小さく、ばらつきが少ない。
- (3) ICボンディング、実装時のハンダリフロー耐熱性を持つ。
- (4) 高温・高湿度下での絶縁信頼性が高い。

現在、酸二無水物としてピロメリット酸(PMDA)とビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)を用いたポリイミドが電子基板材料として主流である。しかしながら、これらのポリイミドフィルムは次世代型に要求される上記の性能を十分満足しきれていない。一方、JFEケミカルが開発を進めるNTC二無水物は、剛直な多環芳香族骨格を有し、高性能化改質材料として期待できる。本章では、カルボン酸二無水物としてNTC二無水物を使用したポリイミドフィルムの物性を測定し、それをPMDAおよびBPDAを用いたポリイミドフィルムと比較して、NTC二無水物の利用がいかなる高性能化改質へ寄与するものかを検討した結果について述べる。

Table 1 Dianhydrides used for polyimide films

Formula	Chemical name	Abbreviation
	Pyromellitic dianhydride	PMDA
	Biphenyl tetracarboxylic dianhydride	BPDA
	2,3,6,7-Naphthalentetracarboxylic acid dianhydride	NTCDA

ポリイミドフィルムの試作に使用した酸二無水物の構造式と略号をTable 1に示す。なお、ジアミン成分としては4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)を使用した。

3.1 NTC ポリイミドの合成と評価

3.1.1 ポリアミド酸の合成方法

窒素ガス導入管、塩化カルシウム管、温度計、試料投入口および攪拌翼を装備した500 mlのセパラブルフラスコに、固形分濃度が15 mass%になる量の脱水N,N-ジメチルアセトアミド(水分50 ppm以下)と事前にアルコール精製したODA0.07 molを入れ、常温にて溶解させた。次いでODAと等モルの酸無水物を温度を見ながら少量ずつ投入し、窒素気流中で攪拌しながら3 h反応させ、ポリアミド酸を得た。このポリアミド酸を80°Cで熱処理を行い、所定の固有粘度に調整した。

3.1.2 ポリイミドフィルムの調整方法

3.1.1項で述べた方法で得たポリアミド酸溶液を水平に保ったガラス板上に均一に塗布し、真空乾燥器で60~150°Cに順次加熱して溶媒を留去した。

溶媒留去後のフィルムをガラス板に付着したまま恒温槽で、(1)150°C, 30 min (2)200°C, 60 min (3)300°C, 10 minと順に熱処理を行いイミド化した。次いで、このフィルムをガラス板からはがし、ステンレス製の枠に固定した後、恒温槽で300°C, 60 min熱処理を行い、イミド化を完結させるとともにフィルムの強度向上を図った。

3.1.3 ポリイミドフィルムの物性測定方法

(1) 熱分析

- 5%熱重量減少温度(T1) : TGA-50 ((株)島津製作所)を用い、30~1000°C, Δ10°C/min(N₂雰囲気)で測定
- ガラス転移温度(T2) : DSC-50 ((株)島津製作所)を用い、30~500°C, Δ20°C/min(N₂雰囲気)で測定
- 線熱膨張係数(CTE) : TMA-50 ((株)島津製作所)を用い、50~200°C, Δ10°C/min(N₂雰囲気)で測定

(2) 引張試験

JIS C 2318 に準じて測定

(3) 耐水性試験

吸湿率：室温，湿度 50%，24 h 保管

吸水率：室温，水浸漬，24 h 保管

(4) 電気特性

JIS C 6471 に準じて測定

3.2 実験結果および考察

3.2.1 熱特性と機械的特性

Table 2, 3 に熱重量分析および引張試験の結果を示す。NTC 二無水物を用いたポリイミドフィルムは、PMDA や BPDA を用いた汎用ポリイミドフィルムと比較して、熱重量変化温度やガラス転移温度が高く、線熱膨張係数(CTE)が小さい高弾性率を有するポリイミドフィルムであることが分かる。

このことは、NTC 二無水物が、PMDA や BPDA と比較して、より剛直な分子構造を有することと関係している。また、このような剛直構造を有するポリイミドは面内配向しやすく、CTE も低くなることが知られている⁹⁾。そこで、

Table 2 Thermogravimetric analysis and coefficient of linear thermal expansion of polyimide films

Polyimide	T1 ^{a)} (°C)	T2 ^{b)} (°C)	CTE ^{c)} (ppm/°C)
PMDA/ODA	576	400<	24.6
BPDA/ODA	530	300	28.5
NTCDA/ODA	592	400<	17.0

a) Temperature at which 5% weight loss was measured

b) Glass transition point

c) Coefficient of linear thermal expansion

Table 3 Tensile properties of polyimide films

Polyimide	Tenacity (MPa)	Elongation (%)	Modulus of elasticity (GPa)
PMDA/ODA	98.8	14.1	4.0
BPDA/ODA	100.5	16.4	3.9
NTCDA/ODA	84.6	8.5	6.0

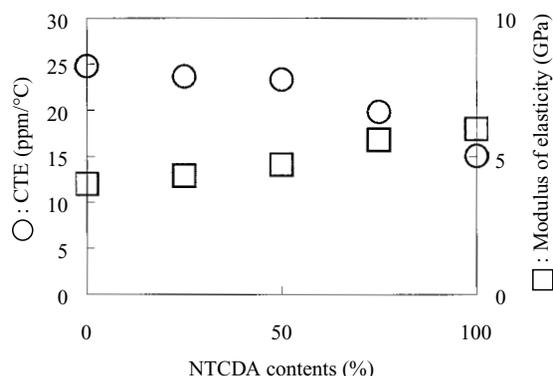


Fig.7 The relation of NTCDA content, CTE, and modulus of elasticity

PMDA と ODA から構成されるポリイミドにおいて、PMDA の一部を NTC 二無水物で段階的に置き換えた場合の CTE および弾性率の変化を調べた(Fig. 7)。その結果、NTC 二無水物の含有量が高くなるにしたがい、CTE は低下し、弾性率が上昇した。このことは、イミド構造の剛直性および面内配向度が高いことを裏付けるものである。これより、NTC 二無水物は高耐熱性で低膨張率化、高弾性率化を発揮する材料であることが分かった。

3.2.2 吸水性

ポリイミドフィルムの弱点の一つに吸水性が大きいことがある。これはイミド環のカルボニル基の極性が大きいためである¹⁰⁾。湿度環境下での良好な機械的物性、電気的信頼性を得るにはこの吸水性の低減が必要である。各種ポリイミドフィルムの吸水性試験結果および表面エネルギー値を Table 4 に示す。NTC 二無水物の吸水性は PMDA や BPDA に比べて小さな値を示した。これは構成するポリイミド骨格のイミド基濃度やエーテル結合などの極性基が PMDA や BPDA に比べて少なくなり、表面エネルギーが小さくなることで水分の影響を受けにくいためと推測される¹⁰⁾。つまり、NTC 二無水物を原料として用いることでポリイミドの弱点である吸水性を改善できることが分かった。

3.2.3 電気特性

絶縁破壊電圧、体積抵抗率、誘電率の測定結果を Table 5 に示す。NTC 二無水物を用いたポリイミドフィルムは、各項目とも PMDA および BPDA を使用したポリイミドフィルムと同等の値を示し、実用上問題ないことが分かった。

3.2.4 原料としての保存安定性

酸二無水物は、保存環境によって大気中の水分と反応し、部分的に開環反応を起こし劣化する場合がある⁹⁾。劣化した酸二無水物は原料仕込みにおいて、ジアミンに対して過少となり、反応が不十分となるため、ポリイミド合成原料

Table 4 Hygroscopic and water content, surface energy of polyimide films

Polyimide	Hygroscopic content (%/50%RH)	Water content (%)	Surface energy (mJ/m ²)
PMDA/ODA	1.3	2.7	66.9
BPDA/ODA	0.9	1.3	31.1
NTCDA/ODA	0.7	1.2	29.1

Table 5 Electrical properties of polyimide films

Polyimide	Dielectric breakdown voltage (kV/mm)	Volume resistivity (×10 ¹⁶ Ωcm)	Dielectric constant (1 kHz)
PMDA/ODA	173.0	3.1	3.2
BPDA/ODA	172.0	3.0	3.2
NTCDA/ODA	110.0	5.0	3.1

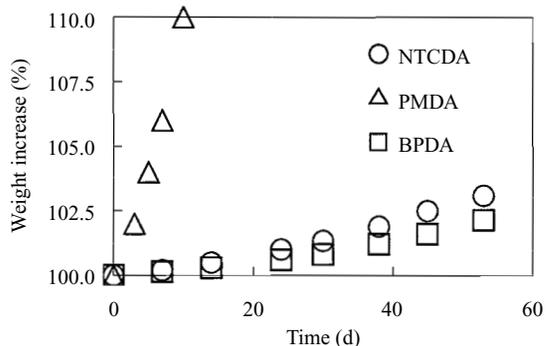


Fig. 8 Hygroscopicity of tetracarboxylic dianhydrides

として使用できない。中でも、PMDAは非常に反応性に富む反面、その保存安定性は低く、保管には十分な防湿対策を要する。そこで、NTC二無水物についても保存安定性を把握するため、室温飽和湿度中でNTC二無水物を含む3種類の酸二無水物を数日間放置し、その吸湿性を確認した結果をFig. 8に示す。吸湿された水分は、全量カルボン酸開環反応に用いられたと考えるとNTC二無水物の保存安定性および反応性は、BPDAと同程度であることが分かる。つまり、NTC二無水物は保存安定性と反応性の双方に優れた原料であることが分かった。

3.2.5 前駆体としての保存安定性

ポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、容易に加水分解性するため、保存安定性が低いという弱点を有しており、市場では、その改善を所望されている⁹⁾。各種ポリアミック酸を80°Cにて熱処理した場合の加水分解性を調べた結果をFig. 9に示す¹⁰⁾。通常、ポリアミック酸は、熱処

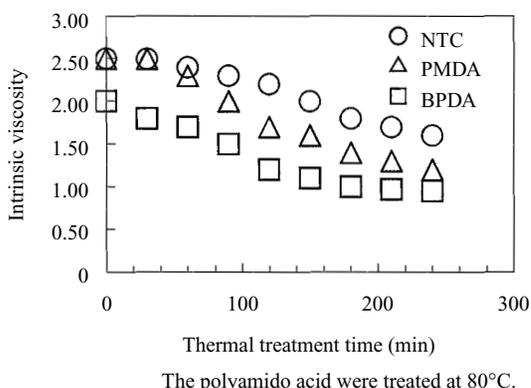


Fig. 9 The temperature dependence of intrinsic viscosity

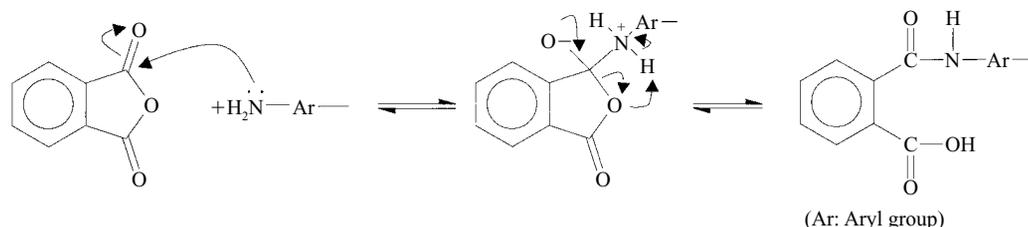


Fig. 10 The reaction mechanism of dianhydrides and diamin

理を行うことで加水分解反応が促進され、一定の固有粘度で安定化する。これはFig. 10に示すようにポリアミック酸の生成反応が平衡反応であることに起因する。NTC二無水物を用いたポリアミック酸は、PMDAやBPDAを用いたポリアミック酸と比較して固有粘度の低下が遅く、耐加水分解性が高いことが分かった。これは、NTC二無水物が保存安定性という課題を克服できる可能性を持つことを示している。

3.3 NTC二無水物の高性能改質機能

次世代電子基板へ適用されるポリイミドへの要求特性は、本章の冒頭で述べたとおりである。NTC二無水物を使用したポリイミドは、耐熱性、低線熱膨張係数、高弾性率、ならびに、耐湿性に優れる。さらに原料や樹脂前駆体であるポリアミック酸段階での安定性も高い。このことから、NTC二無水物が次世代電子基板材料の要求特性を満足しうる高性能改質材料として有望であることが示された。

4. おわりに

NTC二無水物の製造および利用可能性について以下にまとめる。

- (1) ヘンケル反応について詳細に検討し、カルボンカドミウム塩が中間体として生成し、また生成物は2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸塩と2,6-ナフタレンジカルボン酸塩の複塩で安定化する機構を提唱した。
- (2) カルボン酸ナトリウムとカリウム塩を共存させた原料に亜鉛化合物を触媒とするヘンケル反応により、NTC二無水物収率25%を達成し、有害なカドミウムを使用しない製造プロセスを確立した。
- (3) 50 lオートクレーブによるサンプルワークの体制を整え、お客様への100 g~kgオーダーのサンプル提供を容易とした。
- (4) NTC二無水物を利用したポリイミドが、高耐熱性、低線熱膨張係数など次世代電子基板材料に要求される特性を備えた有望な材料であることを示した。

参考文献

- 1) 日本銅管. 2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸アルカリ塩の製造方法.

- 特開平 2-69433. 1990-03-08.
- 2) 板垣正紀ほか. 第 69 回触媒討論会. 触媒学会. 2B1. 1992.
 - 3) Mitamura, S. et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. vol. 62, 1989, p. 786.
 - 4) Raecke, B. et al. German Patent. 936036. 1955.
 - 5) Henkel & Cie. French Patent. 11840051. 1959.
 - 6) 千葉耕司. 工業化学雑誌. vol. 69, no. 7, 1966, p. 1294.
 - 7) 古山昌三. 触媒. vol. 62, no. 4, 1967, p. 238.
 - 8) 日本鋼管. テトラカルボン酸の分離・精製法. 特開平 4-89453. 1992-03-23.
 - 9) 今井淑夫, 横田力男. 最新ポリイミド基礎と応用.
 - 10) 住ベテクノリサーチ. 躍進するポリイミドの最新動向Ⅲ.



森 浩章



中尾 浩章