

氏名 古谷 浩行

授与した学位 博士

専攻分野の名称 工学

学位授与番号 博乙第3603号

学位授与の日付 平成13年 3月25日

学位授与の要件 博士の学位論文提出者

(学位規則第4条第2項該当)

学位論文の題目 Synthesis and Characterization of Novel Polyimide Thermosets  
(新規なポリイミド熱硬化性樹脂の合成と応用)

論文審査委員 教授 坪井貞夫 教授 山下祐彦 教授 高田十志和

### 学位論文内容の要旨

全芳香族ポリイミドはその高い耐熱性、力学強度や低い誘電特性により、電気・電子材料として広く利用されている。しかしながら、分子鎖の剛直性に起因した不溶・不融性のため成型加工性に乏しいことが欠点とされている。

この問題に対し、従来から鎖延長が可能な熱反応性末端基を持った有機溶媒可溶なオリゴマーを合成し、オリゴマー溶液をキャスト後加熱により鎖延長あるいは架橋構造を造ることで熱硬化性樹脂とすることが試みられてきた。一方、ポリイミドを電気・電子材料として利用する場合、低吸水性とさらなる低誘電率が望まれるが、これらをすべて解決する手段は、多くの研究努力にもかかわらず十分なものが得られていなかった。

本論文では、新規なイミドオリゴマーを提供しこれらの問題を解決する為に、まず、そのイミドオリゴマーの出発原料類の合成を検討した。イミドオリゴマーの溶解性を向上させるために、モノマーにかさ高いイソプロピリデン構造を導入し、また、吸水率を下げるために、エステル基によるイミド環の電子分極を押さえることが可能なエステル結合型酸二無水物(ESDA)を分子設計し、モノマーとした。次に、高活性な反応性末端基としてアリーロプロパルギルエーテル構造を有する4-アミノフェニルプロパルギルエーテル(4-APE)を合成した。

次に、この新規なモノマー及び反応性末端基原料を用いて、アリーロプロパルギルエーテル末端を有するエステルイミドオリゴマーを収率よく合成出来ることを示した。これらのオリゴマーはテトラヒドロフランなどにも可溶で高溶解性であることがわかった。さらに、鎖延長あるいは熱架橋開始温度も従来の反応性末端基に比べて低く、かつ、反応熱量も大きく高効率な鎖延長あるいは架橋構造形成が認められた。また、本研究で得た樹脂成型物は、従来の成型樹脂に比べ、低吸水性と低誘電率を同時に有することが示された。

最後に、工業的な応用として、本研究で得られたエステルイミドオリゴマーを用いてガラス布強化銅貼積層板を作製した。この積層板は高い耐熱性を維持したままで、かつ、低誘電特性と低吸水性を持ち合わせた工業的に価値のある材料であることが示された。

## 論文審査結果の要旨

全芳香族ポリイミドは、優れた耐熱性、力学強度並びに低誘電特性により、電気・電子材料として広く利用されている。しかしながら、分子鎖の剛直性に起因する不溶・不融性のため成型加工性に乏しいことと不完全なイミド化のため吸水性が難点とされていた。

本論文では、これらの問題を解決するため、鎖延長が可能な熱反応性末端基を持った有機溶媒可溶なオリゴマーを合成し、成型後加熱により熱硬化性ポリイミドを調製する方法について検討した。まず、ポリイミドオリゴマーの溶解性向上とポリイミドの吸水率ならびに誘電率低下が同時に期待できるエステル結合型酸二無水物モノマーを分子軌道計算を用いて分子設計した。また、高活性な反応性末端基としてアリールプロパルギルエーテル構造の導入を試み、工業的にも有用な合成ルートを見出した。これらの新規なモノマー及び反応性末端基原料を用いて、エステルイミドオリゴマーを合成し、ガラス布強化銅貼積層板を作製した。その特性は高い耐熱性を維持したままで、低い誘電特性と低い吸水特性を示し、得られたポリイミドがプリント配線板用樹脂として、非常に有用なことを明らかにしている。

以上、本論文の内容について審査した結果、分子軌道計算などを取り入れた分子設計により、従来にない優れた特性を持つポリイミド熱硬化性樹脂の作製に成功しており、工学的にも学術的にも寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士の学位論文に値するものと認められる。