

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド[IV]

東邦大理 小関和徳、千原昌代、長谷川匡俊

【緒言】近年、ノート型 PC や携帯電話等の小型電子機器の限られた空間での 3 次元配線や省スペース配線のため、屈曲部の配線に優れたフレキシブルプリント配線基板(FPC)の重要性が増加している。半導体の高密度・高集積化の動きと連動して FPC ベースポリマーへの寸法安定性、耐熱性、電気特性、機械特性等の要求がいつそう厳しくなっている。現在 FPC 用耐熱絶縁材料としてポリイミドが用いられているが、現行のポリイミドでは吸湿性の面で十分ではない。本研究では低熱膨張係数および低吸水性を同時に有するポリエステルイミド (PEsi) がいくつか得られたので報告する。

【実験】

1. モノマー合成

ハイドロキノンとトリメリット酸無水物クロリド(TMAC)とをピリジンで脱酸剤として用い、室温で 24h 反応させた(Fig.1)。ピリジン塩酸塩を除去した後、適当な溶媒で再結晶し、最後に 180°C/24h 真空中で加熱閉環処理して、エステル基含有テトラカルボン酸二無水物(TAHQ)を得た。またその他のエステル基含有酸二無水物も同様に合成した。

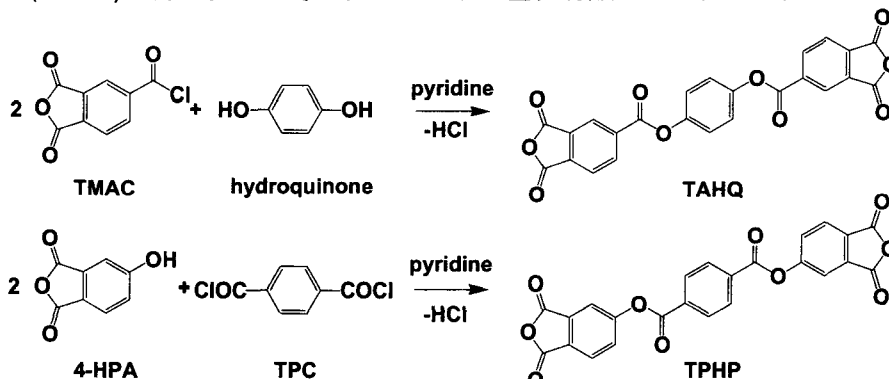


Fig.1 Synthesis of ester-containing dianhydride monomers

2. ポリエステルイミド前駆体の重合、イミド化、および膜物性評価

よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒(DMAcもしくはNMP)に完全に溶かした後、等モル量の酸二無水物粉末を除々に加え、室温で 48 時間以上攪拌し、粘稠なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。PAA溶液の固有粘度は 0.5wt%、30°Cでオストワルド粘度計を用いて求めた。PAA溶液をガラス基板上に流延し、60°C/2h乾燥した後、所定の温度で熱イミド化した。さらに基板からはがして所定の温度で熱処理を加えた。得られたPEsiフィルムについてガラス転移温度(T_g)、線熱膨張係数(CTE)、5%熱重量減少温度(T_d^5)、機械的特性、吸水率等を測定した。

【結果と考察】

1. エステル基含有酸二無水物(TAHQ、TPHP)を用いたPEsi膜物性

膜物性を調査したPEsiの一例をTable.1にまとめる。TAHQおよびTPHPは各種ジアミンと高い重合反応性を示し、固有粘度が 1.0~5.0dL/gの高重合体を与えた。TAHQ/ODAとTPHP/ODA系の T_g について比較すると、後者の方が40°C以上も T_g が高い。今のところこの理由ははっきりしない。また、CTEについてはTAHQ/PDAが 3.2ppm/Kと極めて低い値を示したのに対して、TPHP/PDAでは24.1ppm/Kと、尚低いものの予想より高い値を示した。またODA系では逆にTPHPを用いた時の方が低CTE値を示した。面内配向の程度を反映する複屈折もCTE値の大小関係に対応する結果になっており、当初の推測に反し、エステル

結合の順序により膜物性に大きな差異が見られた。なお、誘電率や吸水率については酸二無水物による大きな差異は見られなかった。TAHQ/ODAは破断伸び67.2%と高い靱性を示したのに対し、TPHP/ODAははるかに脆弱であった。これは後者の方が結晶性が高く、ポリマー鎖の絡み合いの程度が低いことが原因ではないかと考えている。

Table1 Properties of Poly(ester imide) films derived from TAHQ and TPHP.

Dianhydride (X)	Diamine (Y)	$[\eta]$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	Δn	$K_{RI}^{b)}$	Water ^{c)} Absorption (%)	Elongation (%)
TAHQ	p-PDA	5.2	ND ^{a)}	3.2	0.22	3.22	1.6	5.4
	ODA	1.1	320	51.2	0.10	3.16	0.6	67.2
TPHP	p-PDA	2.0	390	24.1	0.17	3.21	0.8	4.4
	ODA	2.6	362	35.8	0.14	3.16	0.4	5.2

a) ND = not detected

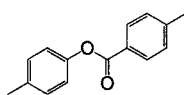
b) $K_{RI} = 1.1 \times n_{av}^2$

c) 23°Cで水中に24時間浸漬前後の重量変化(JIS K 7209)

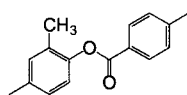
2. エステル基およびアミド基含有ジアミンを用いたPI膜物性の比較

ジアミン成分にp-エステル結合を含むAPAB、ATAB系では、DABA系同様高い重合反応性を示すとともに、0.8~6.8ppm/Kと極めて低いCTE値を示した。このようにパラエステル結合はパラフェニレンやパラアミド結合同様、剛直な構造として振る舞い、熱イミド化時の自発的面内配向にとって有利に働くことがわかった。剛直な骨格を反映して T_g はほとんどの系で検出されなかった。吸水率について比較すると酸二無水物がPMDA>s-BPDA>TAHQの順序で低下し、イミド基濃度と関係があることがわかる。またジアミン成分について比較すると、アミド結合を有する系では高い吸水率を示し、DABA>>APAB>ATABというような結果が得られた。この中でTAHQ/ATABはCTE=6.8ppm/K、吸水率0.6%、破断伸び10.6%と最もバランスのとれた物性を示した。

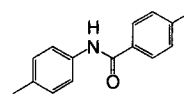
Diamine=
(Y)



APAB



ATAB



DABA

Table2 Properties of PEsi films derived from APAB, ATAB, and DABA.

Dianhydride (X)	Diamine (Y)	$[\eta]$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	K_{RI}	Water Absorption (%)	Elongation (%)
PMDA	APAB	1.1	ND	2.0	3.29	1.6	4.5
	ATAB	2.2	ND	0.8	3.24	1.7	6.4
	DABA	7.2	ND	0.2	3.17	3.4	12.3
s-BPDA	APAB	2.3	ND	3.4	3.28	0.7	5.0
	ATAB	2.0	ND	6.5	3.27	0.7	6.0
	DABA	3.2	ND	1.6	3.28	2.3	12.7
TAHQ	APAB	2.8	ND	3.3	3.26	0.8	10.0
	ATAB	2.1	360	6.8	3.17	0.6	10.6
	DABA	2.4	ND	6.0	3.27	2.1	7.4

3. 銅のCTE(=18ppm/K)とマッチングさせたPEI膜物性

Kapton Hフィルム等の芳香族ポリイミドの吸水率は2~3%であるのに対し、本研究で開発したPEIフィルムでは多くが0.7%程度と低い値を示した。得られたPEIフィルムについて、吸水率とイミド基濃度の関係をプロットしたところある相関がみられた(Fig.2)。PEI主鎖中のエステル基導入率をさらに高めることにより、分極率の大きなイミド基濃度を下げ、より低吸水性が実現可能であることが示唆される。剛直な構造を有するTAHQやAPABおよびATABに対して屈曲性のODAを適当量共重合する

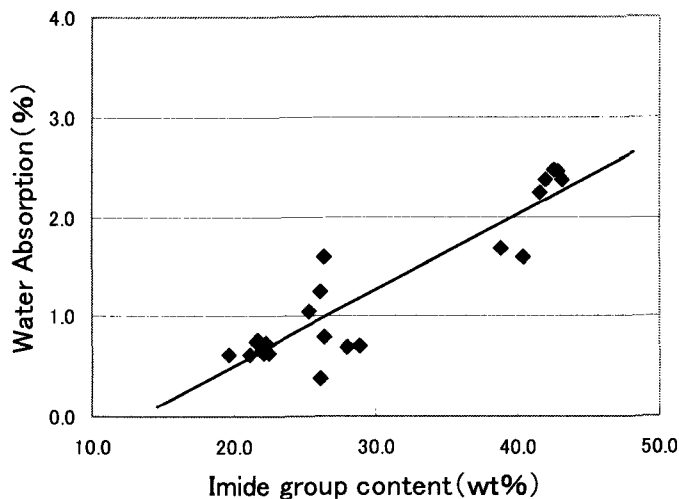


Fig.2 Relationship between Imide group content and Water absorption.

ことで容易に銅基板のCTE値に合わせることが可能であるばかりでなく、高い T_g を維持したまま、膜靱性が大幅に改善される。例えばTAHQ/ATABでは破断伸びが10.6%(Table2)であったのに対し、ODAを30%用いると46.0%へと飛躍的に膜靱性が改善された。さらに低吸水性(0.7~0.8%)も同時に満たすため、FCCL用ポリイミドとして優れている。

Dianhydride	Diamine(%)	$[\eta]$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	T_d (N ₂) (°C)	K_{RI}	Elongation (%)	Water Absorption (%)
TAHQ	APAB60 ODA 40	1.5	380	19.4	475	3.18	37.3	0.7
TAHQ	ATAB70 ODA 30	1.8	384	17.1	484	3.19	46.0	0.8

4. 脂環構造を有するPEI

これまで、高い透明性を示すためのポリイミドのモノマーとして、脂環式ジアミンや脂環式酸二無水物の使用が有効であると報告されている。しかし、脂環式ジアミンを使用すると重合初期段階に塩形成し、しばしば重合が妨げられる。また、脂環式酸二無水物では反応性が高いものは非常に限られており、しばしば高重合体を得られないという欠点があった。本研究ではPIに

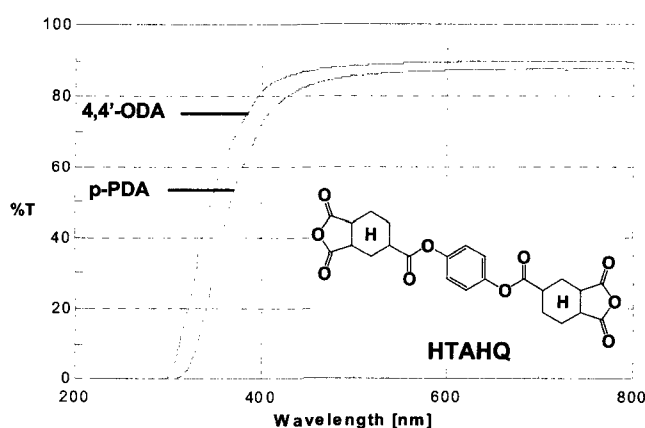


Fig.3 Transmittance spectra of HTAHQ-based PEI films.

高透明性・高加工性を付与できる可能性を持つ新規な半脂環酸二無水物を合成した。得られたPAAの固有粘度は1.3~2.3dL/gであり、HTAHQが高い重合反応性を有していることがわかった。得られたPEIフィルムはPDAのような剛直ジアミンを用いた場合でもNMP等の

有機溶媒に高い溶解度を示すと共に T_g 以上での高温流動性があり、加工性に優れていることがわかった。得られたPEslフィルムの透過率をFig.3に示す。HTAHQ/ODAでは透過率が80%(at 400nm)を超え、非常に透明性に優れていることがわかる。高透明性・高 T_g も兼ね備えていることから、HTAHQ系PEslフィルムはフレキシブル液晶ディスプレイ用プラスチック基板等の用途が期待できる。

Table4 The properties of HTAHQ-based PEsl films

Dianhydride (X)	Diamine (Y)	[η] (dL/g)	T_g ($^{\circ}$ C)	CTE (ppm/K)	$Td^{\circ}(N_2)$ ($^{\circ}$ C)	K_{RI}	Transmittance at 400nm	Cut off (nm)
HTAHQ	p-PDA	1.3	253	70.1	424	2.83	72.1	312
	ODA	2.3	225	76.4	428	2.83	81.3	301

【結論】

- ・ エステル結合の順序が T_g 、CTE、 Δn 、韌性等の膜物性に大きな影響を及ぼすことがわかった。これは恐らく、結晶性の違いによるものであると考えられる。
- ・ パラエステル結合が熱イミド化誘起面内配向に寄与することがわかった。
- ・ エステル基含有ジアミンであるAPAB系PEslと、アミド基含有ジアミンであるDABA系PIとを比較すると、吸水性、誘電率および透明性の面でエステル結合が優れていることが示された。また、酸二無水物で比較すると、PMDA>s-BPDA>TAHQの順序で吸水率が低くなった。
- ・ 吸水率とイミド基濃度に相関関係がみられた。
- ・ HTAHQは高い重合反応性を示した。また、得られたPEslフィルムは既存の脂環酸二無水物を用いた時と同等の高透明性を示した。また、NMP等の有機溶媒へ可溶性と高温での熔融流動性を示し、加工性の優れたPEslフィルムを得た。

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Koseki, *High Perform. Polym.*, in press.
- [2] Y. Tong, D. Dong, M. Ding, *J. Appl. Polym. Mater.*, **18**, 449 (2001).
- [3] D. F. Loncrini, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **4**, 1531 (1966).
- [4] 今井淑夫, 横田力男, *最新ポリイミド～基礎と応用～* NTS, 2002.