

4-ヒドロキシフタル酸無水物から誘導されるポリエステルイミド (4)

東邦大理 ○日紫喜智昭、長谷川匡俊

【緒言】 ポリイミド(PI)は耐熱耐寒性・高機械的強度等の特性を併せもち、主にフィルム材料として電気・電子分野において、フレキシブルプリント配線基板(FPC)やハードディスク(HDD)用回路付サスペンション等の用途に使用されている。IC実装技術の高度化や回路配線の高密度化を更に進めるために、上記用途に用いるPIには、高度な電氣的信頼性・耐熱性・寸法安定性等が求められている。我々はこれまでトリメリット酸(TMA)から誘導されるエステル基含有テトラカルボン酸二無水物を用いて様々なポリエステルイミド(PEsI)を合成し、これらの膜物性について評価してきたが、本研究ではTMAの代わりに 4-ヒドロキシフタル酸無水物(4-HPA)を出発原料としてエステル基の結合様式の異なる、新規な異性体モノマーに着目し、これを用いて得られるポリエステルイミドの膜物性に対する異性体効果について調査した。また低線熱膨張係数(CTE)、高 T_g 、低吸水性、アルカリエッチング特性を併せ持つ新規なHDDサスペンション用耐熱絶縁材料の開発を検討した。

【実験】

1. モノマー合成

まず、図1に示す各種ジカルボン酸を塩化チオニル/DMF で塩素化し、ジカルボン酸ジクロリドに変換した。これと2倍モル量の 4-HPA とをピリジンの存在下、室温で 24h 反応させた。ピリジン塩酸塩を除去した後、適当な溶媒で再結晶し、高温で真空乾燥して、エステル基含有テトラカルボン酸二無水物を合成した。

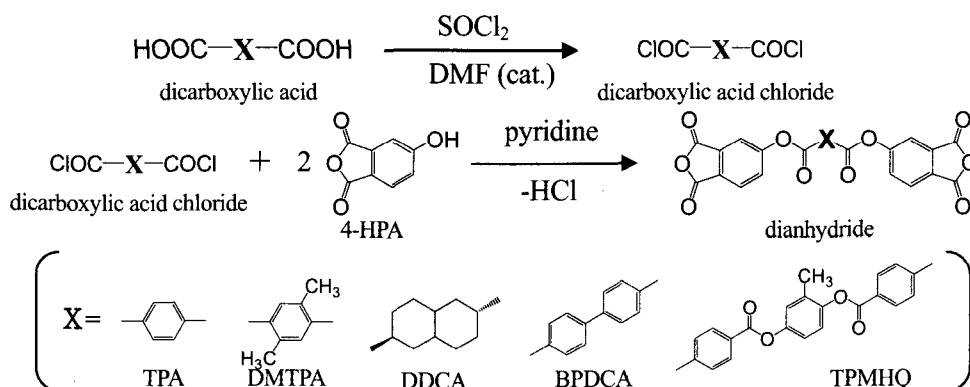


Fig.1 Synthetic route of ester-containing dianhydrides.

2. ポリエステルイミド重合

各種ジアミンを脱水したNMPに溶かし、これに上記テトラカルボン酸二無水物粉末を少しずつ加えることによりポリエステルイミド前駆体(PEsAA)を重合した。PEsAA溶液をガラス基板上に流延し、80°C/2hで乾燥させて溶媒を除去した後、真空中で熱イミド化した(図2)。さらに残留応力を取り除くため、膜を基板から剥がしてから所定の温度で熱処理した。得られたPEsIフィルムについて、CTE、 T_g 、熱重量減少温度(T_d^5)、複屈折、破断伸び、弾性率、吸水率を評価した。

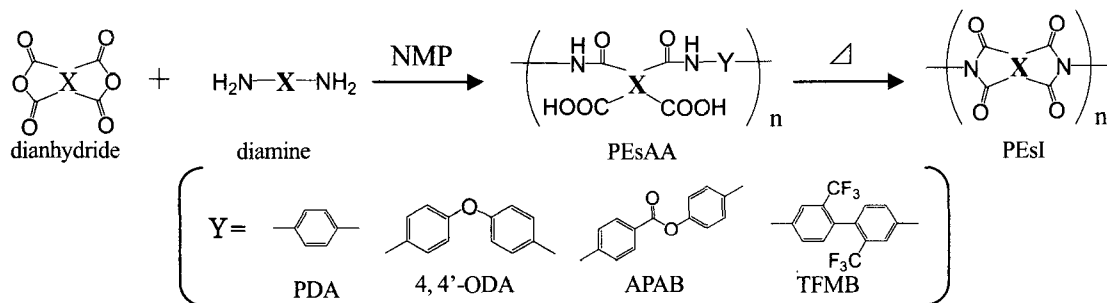


Fig.2 Polymerization of poly(ester imide)s

【結果と考察】

1. 異性体効果

(a) BPHP系とTA44BP系の比較

調査したPEsIの膜物性の一例を表1に示す。TA44BPは各種ジアミンと高い重合反応性を示し、固有粘度が1.06~3.39dL/gの高重合体を与えた。一方、BPHPの重合反応性はTA44BPより明らかに低く固有粘度0.44~0.50dL/gの範囲であった。CTEについて比較してみるとTA44BP/PDAでは4.0ppm/K、TA44BP/APABでは13.2ppm/Kと極めて低いCTE値を示したのに対し、BPHP/PDAでは28.1ppm/K、BPHP/APABでは26.9ppm/Kと対応するTA44BP系PEsIに比べ高いCTE値を示した。T_gに関してもTA44BP系PEsIに比べ、BPHP系PEsIは劣る結果となった。機械的性質についてはTA44BP系PEsIの方がBPHP系PEsIよりも総じて高弾性率を示した。当初の推測に反し、エステル基の結合順序により膜物性に関して意外に大きな差異が見られた。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。

Table 1 Properties of BPHP and TA44BP-derived Poly(ester imide) films.

sample No.	dianhydride	diamine (Y)	η_{inh} (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)
1	BPHP	PDA	0.44	386	28.1
2	BPHP	APAB	0.50	359	26.9
3	TA44BP	PDA	3.39	ND ^a	4.0
4	TA44BP	APAB	1.06	391	13.2

sample No.	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	T _d ⁵ (air) (°C)	Δn	ϵ_{cal}	Water absorption (%)	Elongation (%)	Young's modulus (GPa)	Strength (GPa)
1	487	472	0.1273	3.19	0.81	6.3	5.06	0.154
2	485	481	0.1532	3.16	0.41	10.5	5.12	0.178
3	494	490	0.1202	3.02	0.78	3.5	6.68	0.179
4	472	455	0.0845	3.10	0.42	14.9	6.00	0.228

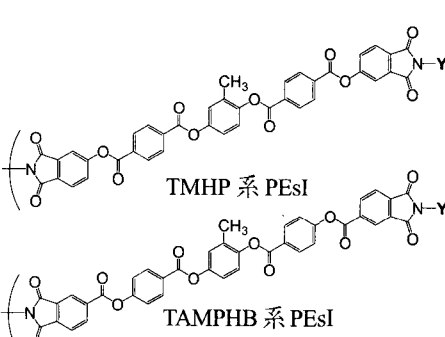
a) ND = not detected

b) 水中23°Cで24時間浸漬後の重量変化。(JIS K 7209)

(b) TMHP系とTAMPHB系の比較

調査したPEsIの膜物性の一例を表2に示す。TAMPHBは各種ジアミンと高い重合反応性を示し、固有粘度が1.40~4.50dL/gの高重合体を与えた。一方、TMHPの重合反応性はTAMPHBより明らかに低く固有粘度0.52~0.83dL/gの範囲であった。CTEについて比較してみるとTAMPHB系PEsIでは剛直な構造を持つジアミンを用いれば、要求特性を満足する低CTE特性が得られたのに対し、TMHP系PEsIでは銅箔のCTE値(17.7ppm/K)より高い値(27ppm/K)となった。T_gについてもTAMPHB系PEsIに比べ、TMHP系PEsIは総じて劣る結果となった。また、TAMPHB系PEsIの方が良い破断伸びの値を示した。吸水率については剛直な構造を持つジアミンを用いた場合、TMHP系PEsIの方が低吸水率となった。これは結晶化度等のモルフォロジーの違いによる可能性がある。このように膜物性に対するエステル基の結合順序の効果は前述の(a)の結果と同様であった。

Table 2 Properties of TMHP and TAMPHB-derived Poly(ester imide) films.



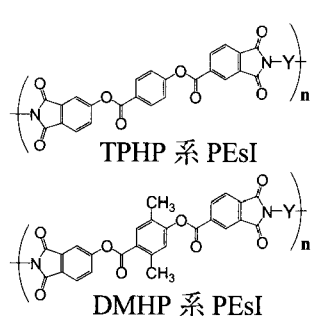
sample No.	dianhydride	diamine (Y)	η_{inh} (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)
5	TMHP	APAB	0.52	283	27.1
6	TMHP	4,4'-ODA	0.74	314	80.5
7	TMHP	PDA(70)+4,4'-ODA(30)	0.83	333	27.3
8	TAMPHB	APAB	1.77	354	11.8
9	TAMPHB	4,4'-ODA	1.40	325	72.6
10	TAMPHB	PDA(70)+4,4'-ODA(30)	4.50	347	17.5

sample No.	$T_d^{5(N_2)}$ (°C)	$T_d^{5(air)}$ (°C)	Δn	ϵ_{cal}	Water absorption (%)	Elongation (%)	Young's modulus (GPa)	Strength (GPa)
5	465	423	ND	ND	0.19	4.2	4.66	0.119
6	457	420	0.0765	2.94	0.52	31.2	3.16	0.107
7	461	414	ND	ND	0.17	3.5	4.45	0.090
8	470	447	0.148	3.17	0.34	11.0	5.47	0.180
9	469	438	0.112	3.12	0.30	51.5	2.84	0.222
10	462	429	0.175	3.17	0.36	38.4	4.82	0.200

2. 置換基の効果：TPHP系とDMHP系の比較

調査した PEI の膜物性の一例を表 3 に示す。TPHP および DMHP は各種ジアミンと高い重合反応性を示し、固有粘度が 1.36~2.60dL/g の高重合体を与えた。同じジアミンで比較すると、TPHP は DMHP に比べ総じて高重合体が得られた。CTE については TPHP 系 PEI は総じて DMHP 系 PEI よりも低い CTE 値を示した。機械的特性については TPHP 系、DMHP 系共に破断伸びの値が低く、ジアミンに屈曲成分(4,4'-ODA)を用いても膜韌性は全く改善されなかった。吸水率については TPHP/TFMB が 1.2%だったのに対して DMHP/TFMB は 0.09%であった。これは結晶化度の違いによる影響だと思われる。

Table 3 Properties of TPHP and DMHP-derived Poly(ester imide) films.



sample No.	dianhydride	diamine (Y)	η_{inh} (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)
11	TPHP	APAB	1.83	349	2.6
12	TPHP	TFMB	1.66	330	25.0
13	TPHP	4,4'-ODA	2.60	362	35.8
14	DMHP	APAB	1.65	>344	13.7
15	DMHP	TFMB	1.36	>277	32.8
16	DMHP	4,4'-ODA	2.26	>326	56.6

sample No.	$T_d^{5(N_2)}$ (°C)	$T_d^{5(air)}$ (°C)	Δn	ϵ_{cal}	Water absorption (%)	Elongation (%)	Young's modulus (GPa)	Strength (GPa)
11	483	477	ND	ND	0.1	7.90	4.27	0.179
12	494	481	0.150	3.00	1.2	3.40	3.86	0.0945
13	467	460	0.137	3.16	0.4	5.16	4.67	0.147
14	432	411	ND	ND	0.51	4.12	5.81	0.740
15	433	422	ND	ND	0.09	2.24	5.25	0.100
16	422	411	0.033	3.03	0.28	3.06	2.75	0.070