

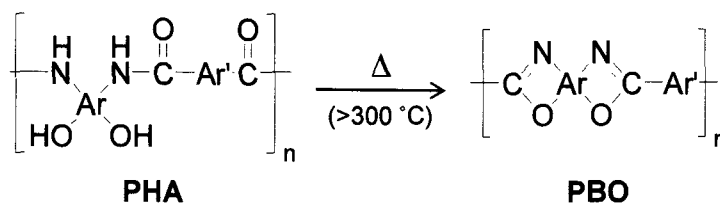
ポリベンゾオキサゾール前駆体の閉環反応における可塑剤の影響

豊橋技科大工 白井友貴・慎 重龍・河内岳大・竹市 力

【緒言】

ポリベンゾオキサゾール (PBO) は耐熱性、絶縁性、耐水性に優れた高分子材料である¹。その優れた特性からマイクロエレクトロニクス分野では保護膜や絶縁膜として、吸湿性が高いポリイミドの代替材料として利用されている。しかし、一般的な用途への展開はほとんどなされていない。PBO は前駆体であるポリヒドロキシアミド (PHA) の熱閉環反応 (オキサゾール化反応) により合成されるが、その熱処理には 300 °C 以上の高温が必要である (Scheme 1)。この高温熱処理が製造プロセスによっては適用できないため、PBO の用途展開が制限される原因の一つとなっている。この熱処理を低温化することができれば、PBO の適用範囲の拡大が可能となる。

これまでに、スルホン酸基を有する光酸発生剤などの酸触媒により熱処理温度が低下することが報告されている^{2,3}。オキサゾール化反応に高温が必要な理由は、PBO のガラス転移温度 (T_g) が高温であるためである。オキサゾール化の進行に伴い T_g は高温側にシフトし、最終的には 300 °C 以上の温度を要する。そこで、 T_g を下げる働きを有する「可塑剤」を添加することにより、低温オキサゾール化が達成できるのではないかと考えた。本研究は、種々の「可塑剤」を前駆体に添加し、オキサゾール化反応に及ぼす影響について調べた。



Scheme 1. Synthesis of polybenzoxazole (PBO).

【実験】

PBO 前駆体の γ -ブチロラクトン (γ -BL) 溶液に、種々の可塑剤を前駆体に対して 1~20 wt% 加え、KBr 板上にキャストし、50 °C で 16 時間乾燥後、100 °C から 50 °C ごとに 350 °C まで各 1 時間の熱処理を行った。各段階での IR 測定を行い、オキサゾール化反応を追跡した。可塑剤としては、ポリエチレングリコール (PEG, $M_n = 600$)、リン酸トリメチル、フタル酸ジオクチル (DOP) を用いた。

Influence of Plasticizers on the Cyclization of Polybenzoxazole Precursor

Yuki SHIRAI, Zhonglong Shen, Takehiro KAWAUCHI, and Tsutomu TAKEICHI

Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho,
Toyohashi 441-8580, Japan

Tel: +81-532-44-6815, Fax: +81-532-48-5833, E-mail: takeichi@tutms.tut.ac.jp

【結果と考察】

(i) PBO 前駆体単独フィルムのオキサゾール化

Figure 1 に可塑剤を添加していない PBO 前駆体単独フィルムの各熱処理段階における IR スペクトルを示す。200 °C での熱処理後から見られる 1051 cm^{-1} の吸収はオキサゾール環エーテルの伸縮振動であり、オキサゾール化反応の進行と共に強度が増加している。一方、 1650 cm^{-1} に見られる吸収は前駆体のアミドに由来する吸収で、反応の進行に伴いその強度が減少している。このアミドの吸収強度 (Abs_1) を、 1490 cm^{-1} に見られる芳香環の吸収強度 (Abs_0) で規格化し、350 °C 熱処理後における反応率を 100 % として各熱処理温度でのオキサゾール化率を算出した (Figure 2)。その結果、PBO 前駆体単独では、200 °C の熱処理後ではほとんどオキサゾール化反応が起こっておらず、250 °C 熱処理後に急激に反応が進行していることがわかった。また、300 °C 及び 350 °C のスペクトルでは変化が見られず、300 °C の熱処理でオキサゾール化反応が終了していることが確認できた。

(ii) 可塑剤入り PBO 前駆体フィルムのオキサゾール化

種々の可塑剤を PBO に対して 20 wt% 添加した際のオキサゾール化率のプロットを Figure 2 に示す。PBO 前駆体単体に比べ、可塑剤を添加したものの方が、200 °C 熱処理後のオキサゾール化率が高くなっている。また、オキサゾール化反応終了温度についても PBO 前駆体単体が 300 °C であるのに対し、PEG 及び DOP を添加した場合には 250 °C と低温になっている。種々の可塑剤を添加することにより、PBO 前駆体のオキサゾール化反応がより低温で進行することがわかった。

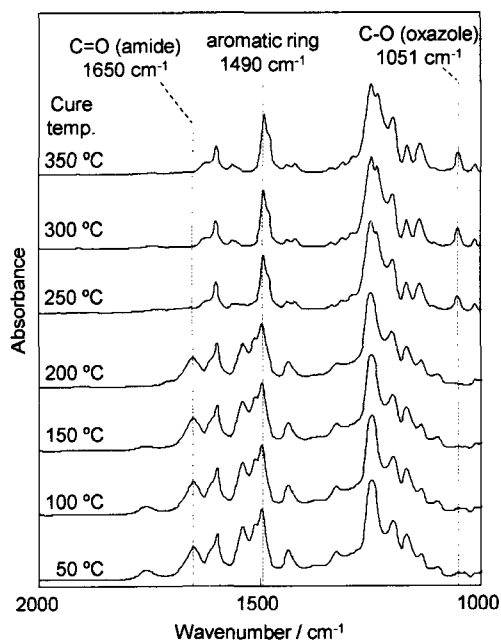


Figure 1. IR spectra of PBO precursor after each cure stages.

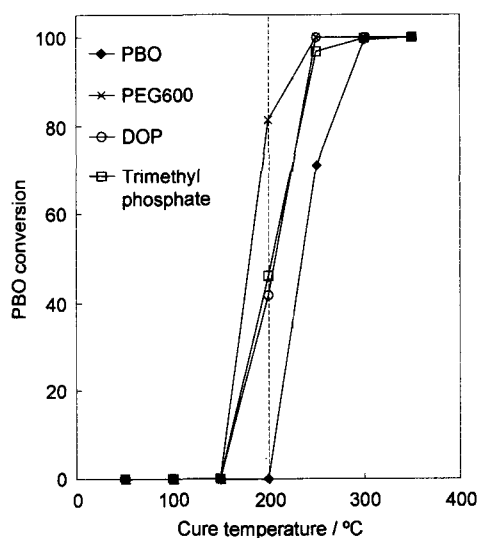


Figure 2. Influence of plasticizers on PBO conversion at each cure stages. The plasticizer content was 20 wt%.

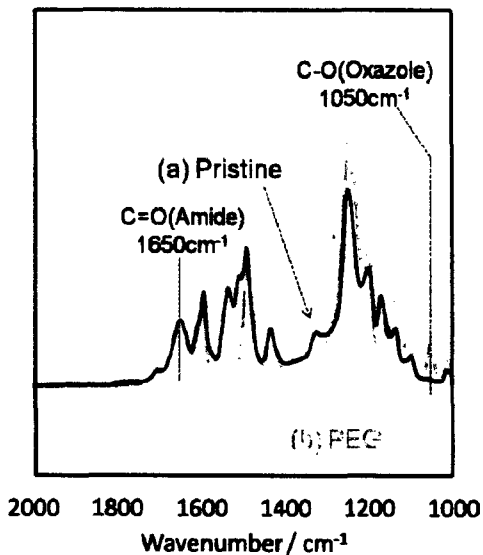


Figure 3. IR spectra of PBO precursor (a) and in the presence of PEG (b) after 200 °C curing.

低温化効果が最も大きかったPEGを20 wt%添加したフィルムの200 °C熱処理終了時でのIRスペクトルをFigure 3に示す。同じ熱処理温度でのPBO前駆体単独フィルムと比較すると、PEGを添加することで1650 cm⁻¹のアミドの吸収が明らかに減少し、オキサゾール環エーテルの吸収(1051 cm⁻¹)が増加している。このことから、可塑剤であるPEGを添加することにより、オキサゾール化反応が低温で進行していることが明瞭に観察できる (Figure 3)。

次に、PEGの添加量がオキサゾール化率に及ぼす影響について調べた (Figure 4)。その結果、添加量5 wt%でもオキサゾール化反応の低温化に寄与することがわかった。また、PEG添加量10及び20 wt%では、250 °Cでオキサゾール化反応が終了していた。

なお、PEGを10 wt%添加し、250 °Cまで熱処理したPBOフィルムの熱重量分析(TGA)では、250~450 °CにPEGの熱分解による重量減少が観測され、フィルム中にPEGが残存していることがわかった (Figure 5)。

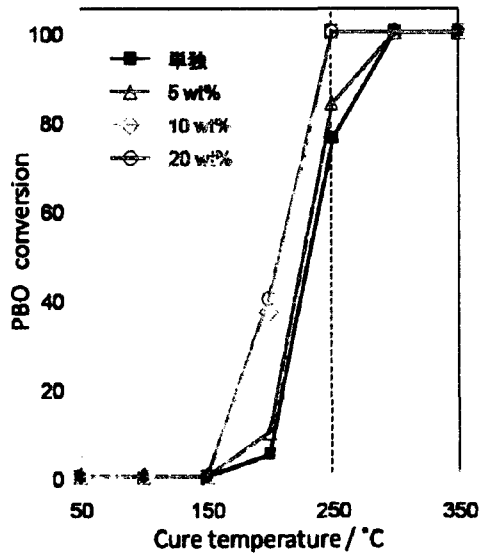


Figure 4. Influence of the PEG content on PBO conversion at each cure stages.

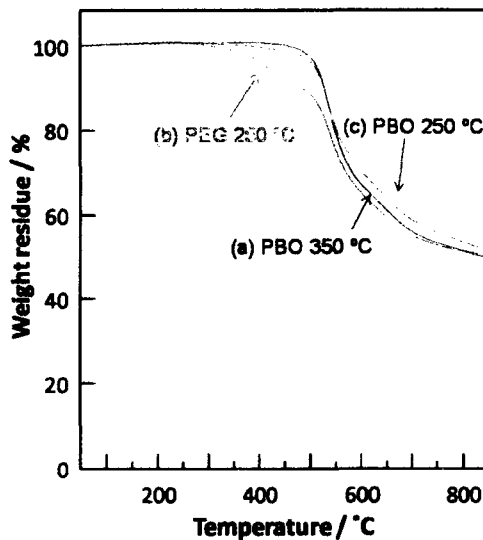


Figure 5. TGA curves of PBO films cured at 350 (a) and 250 °C, PBP films cured at 250 °C in the presence of PEG (10 wt%).

(iv) PEG 添加 PBO フィルムの力学特性

PEG を 10 wt% 添加し、250 °C まで熱処理したフィルムと、PBO 単独で 250 °C まで、および 350 °C まで熱処理したフィルムの引張試験を行った (Figure 6)。PEG を添加せずに、250 °C までしか熱処理しなかったフィルム (c) (オキサゾール化率: 76%) では、弾性率 1.8 GPa、破断強度 72 MPa、伸び 31% となり、オキサゾール化が不十分なため、力学特性が低下していた。350 °C 熱処理 PBO 単独フィルム (a) は、弾性率 2.6 GPa、破断強度 88 MPa、伸び 42% であった。一方、PEG 添加フィルム (b) では、低温での熱処理に関わらず、弾性率 2.6 GPa、破断強度 80 MPa、伸び 46% と、単独フィルムと同程度の引張特性を有していることが確認できた。以上の結果から、フィルム中に PEG が残存するものの、PEG の添加により、250 °C でオキサゾール化が終了し、350 °C で熱処理した PBO 単独フィルムと同程度の力学特性を有するフィルムを得られることが確認できた。

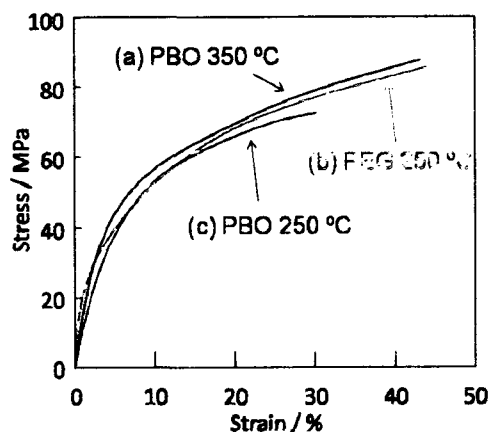


Figure 6. Stress- Strain curves of PBO (a), in the presence of PEG (b) and PBO precursor (c)

【結論】

PBO 前駆体に可塑剤を添加することで、オキサゾール化完了温度を低温化することに成功した。可塑剤として PEG を PBO に対して 10 wt% 添加することで、熱処理温度を 50 °C 低温化できる。

【参考文献】

- [1] 今井淑夫, 横田力男, “最新ポリイミド～基礎と応用～”, 株式会社エヌ・ティー・エス, 584 (2002).
- [2] T.-K. Kim, K.-Y. Choi, K.-S. Lee, D.-W. Park, and M.-Y. Jin, *Polym. Bull.*, **44**, 55 (2000).
- [3] F. Toyokawa, K. Fukukawa, Y. Shibasaki, M. Ueda, *Chem. Lett.*, **33**, 1342 (2004).