

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(17)

様々な置換基を有する新規なエステル基含有ジアミンの使用

東邦大理 日紫喜智昭、長谷川匡俊

【緒言】ポリアミド(PA)は絶縁性・耐熱性・高機械的強度等の特性を併せもち、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)やテープオートメーテッドボンディング(TAB)、チップオンフィルム(COF)用基板材料等の用途に使用されている。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・寸法安定性等が求められている。従来のPIフィルムであるカプトンVの吸水率は2.9%であり、吸湿膨張係数(CHE)も24ppm/RH%と高く、吸湿寸法安定性の面で改善が必要である。我々はこれまでPIの主鎖中に芳香族パラエステル結合を導入し、吸水の原因となるイミド基の含有率を減少させる事でPIの優れた特性を犠牲にする事なく低吸水性を実現してきた。本研究では、様々な置換基を導入したエステル基含有ジアミンを用いてポリエステルイミド(PEsI)を合成し、置換基導入効果及びエステル基の結合順序の異なるジアミンモノマーを用いて異性体効果を調査した。

本研究で設定した各物性の目標値を以下に示す。特にFPC用途では、小さい曲率半径で急激に曲げて狭い空間に実装する場合、FPCの反発力が高いと接着不良等様々な不具合を生じる恐れがあるため、低反発特性即ち、ベースフィルムの低弾性率化も場合によっては重要な課題になる。

目標値	目 $T_g > 300^\circ\text{C}$ CHE $< 8 \text{ ppm/K}$	CTE $= 18 \pm 1 \text{ ppm/K}$ $\epsilon_b > 20\%$	吸水率 $< 0.5\%$ 、 (弾性率 $< 4 \text{ GPa}$)
-----	--	---	---

これらの目標値を全て同時に満たすPEsIの開発を検討した。

【実験】図2に本研究で検討したジアミン($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{X}\cdot\text{NH}_2$)の一例を示す。エステル基含有ジアミンは次のように合成した。まず、ヒドロキノン類と2倍モル量の4-ニトロベンゾイルクロリドからエステル基含有ジニトロ体を合成した。これをDMFに溶解させた後、所定の温度でPd/Cと水素を用いてニトロ基を還元し、更に再結晶により精製して各種エステル基含有ジアミンを得た。これらはFT-IR, $^1\text{H-NMR}$, 元素分析, DSCより高純度である事を確認した。

次に、これらのジアミンを脱水したNMPに溶かし、ジアミンと等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を少しずつ加える事によりPEsI前駆体(PEsAA)を重合した。PEsAA溶液をガラス基板上に流延し、 $80^\circ\text{C}/2\text{h}$ で乾燥させて溶媒を除去した後、真空中で熱イミド化しPEsIフィルムを得た(図1)。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設定温度で熱処理した。得られたPEsIフィルムについて、 T_g , CTE, 5%重量減少温度(T_d^5)、複屈折、吸水率、CHE、破断伸び、難燃性、弾性率等を評価した。

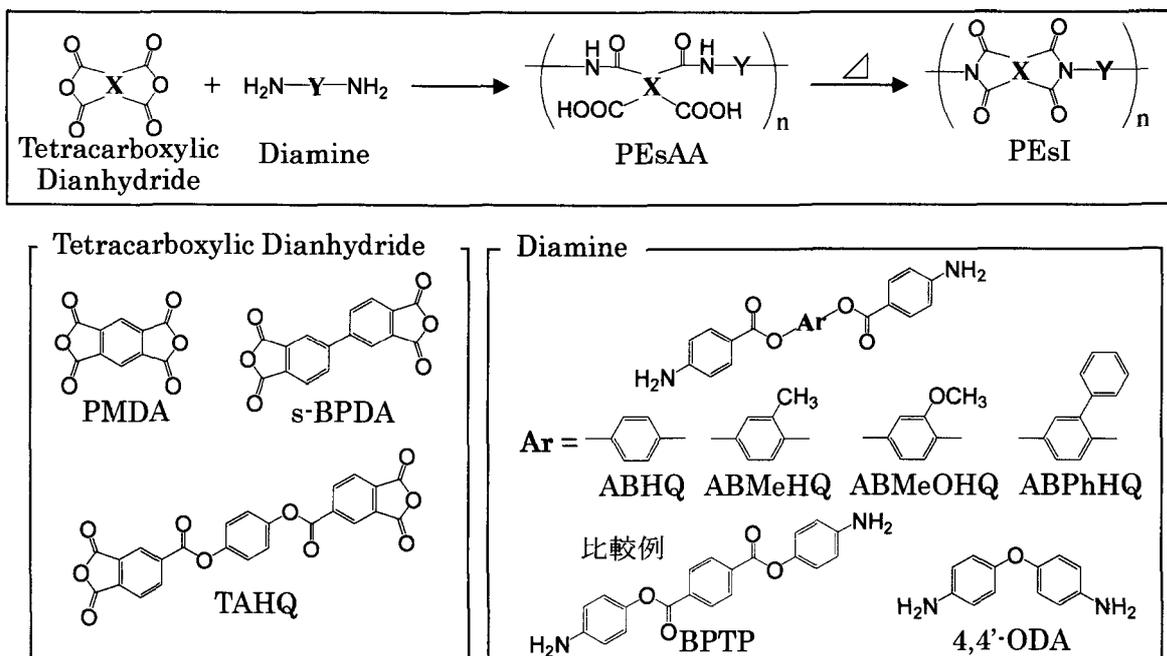


Fig.1 Structures of Tetracarboxylic Dianhydrides and Diamines used.

【結果と考察】これまでの研究結果から、高 T_g 及び低 CTE 特性を得るためには、PI 骨格を剛直に分子設計する事が有効である事がわかっている。そのため、本研究ではテトラカルボン酸二無水物として剛直な骨格構造を導く PMDA、s-BPDA 及び TAHQ を用い、ジアミンとして芳香族パラエステル結合を有するジアミンを合成して使用した。低 CTE 化のためには PEsI 鎖を高度に面内配向させる必要があるが、面内配向は一方で PEsI フィルムの高弾性率化と膜韌性低下をも招いてしまう。即ち低 CTE と高韌性及び低弾性率はトレードオフの関係にあり、両立は容易ではない。そこで、本研究では PEsI フィルムの低 CTE 特性を保持したまま、高韌性化や CCL の低反発化に有利となる低弾性率化をできるかぎり実現するための方策として、エステル基含有ジアミンに様々な置換基を導入し、その効果を調査した。

1. 異性体効果：ABHQ系とBPTP系の比較(エステル結合順序の影響)

本研究で調査した PEsI の膜物性のうち、一例を表1に示す。固有粘度は総じて BPTP 系の方が高く、反応性に違いがみられた。これは、ABHQ 中のカルボニル基が電子吸引基として働き、アミノ基の求核性が低下した事によるものと思われる。 T_g は DMTA 測定によっても検出されなかった。またどちらの系も低 CTE 特性を示した。CTE 値はこの段階で銅箔の値より低くても、屈曲性ジアミンを共重合して合わせこむ事が容易であるため、問題はない。むしろ、CTE は低ければ低いほど屈曲性ジアミンを多く共重合できるため、好ましい。このような超低 CTE 特性は PEsI 骨格が剛直である事に由来して、イミド化の際にポリマー鎖が高度に面内配向した事によるものである。BPTP 系において、固有粘度が極めて高い場合は、CTE は負の値を示した。高分子量体であるほど CTE 低下に有利である事が伺える。吸水率は PMDA/BPTP 系を除き 1%以下であり、カプトン V フィルムの 2.9% に比べ著しく低減する事ができた。これはエステル基の導入により吸水の原因となるイミド基含有率の低下(カプトン V のイミド基含有率は 36wt%、PMDA/ABHQ 系(PMDA/BPTP 系)で 26wt%、s-BPDA/ABHQ 系(s-BPDA/BPTP 系)で 23wt%、TAHQ/ABHQ 系(TAHQ/BPTP 系)で 18wt%)によるものと考えられる。ABHQ 系とその異性体である BPTP 系を比較すると、テトラカルボン酸二無水物成分が同じであるならイミド基含有率は変わらないにも関わらず、総じて ABHQ 系の方が低い吸水率を示した。これは分子パッキングの緻密さや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。破断伸びは s-BPDA 系を除き、ABHQ 系の方が固有粘度値がより低いにも関わらずより高い膜韌性を示した。当初の推測に反し、エステル基の結合順序が PEsI の膜物性にかかなり大きな影響を及ぼす事がわかった。表1の中では TAHQ/ABHQ 系は低 CTE、十分な膜韌性と共に最も低い弾性率を示し、バランスのよい物性を示した。

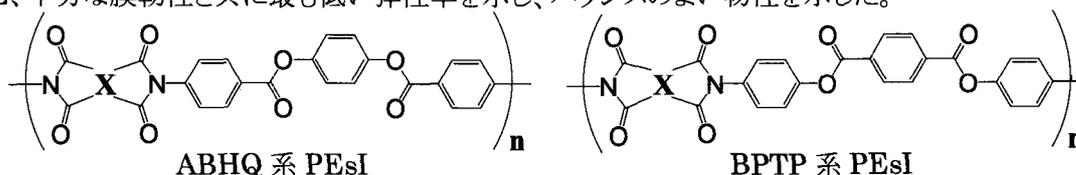


Fig.2 Structures of Poly(ester imide)s derived from ABHQ and BPTP

Table1 Properties of Poly(ester imide)s studied.

Dianhydride	Diamine	$[\eta]$ (dL/g)	T_g ($^{\circ}$ C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)
PMDA	ABHQ	0.57	ND ^a	3.6	0.86	9.8	6.52
s-BPDA		1.72	ND	0.7	0.52	7.4	6.41
TAHQ		1.21	ND	13.2	0.42	20.1	5.61
PMDA	BPTP	9.09	ND	-3.3	1.27	— ^b	—
s-BPDA		1.93	ND	7.5	0.72	13.3	7.70
TAHQ		8.61	ND	-5.4	0.44	4.5	7.37

※a)…ND = not detected(> 450 $^{\circ}$ C)

b)…PEsI フィルムが脆弱なため測定不可

2. エステル基含有ジアミン上への置換基導入の効果

調査した置換基含有 PEsI の膜物性のうち、一例を表 2 に示す。様々な置換基を有するエステル基含有ジアミンは各種テトラカルボン酸二無水物と問題なく重合し、固有粘度 0.92~2.05dL/g の PEsAA が得られた。 T_g は総じて高く、最も低い場合でも $T_g=338^{\circ}$ C であり高い耐熱性を示した。また、 T_g はおおよそ、

置換基なし > -CH₃ > -OCH₃ > Ph と置換基が大きくなる程、低下する傾向が見られた。CTE は TAHQ/ABPhHQ 系を除き全ての系で要求特性を十分に満たす結果が得られた。CTE はフェニル基を導入すると大きくなったが、これはフェニル基のように体積が大きな置換基を導入した事で、熱イミド化時の自発的の面内配向が若干妨害された事によると思われる。吸水率は PMDA/ABMeOHQ 系と PMDA/ABPhHQ 系を除き全ての系で 1%以下と低吸水性を示した。また吸水率は置換基をメチル基からメキシキ基にする事で若干増加する傾向がみられた。これはパッキングの低下によるものであろう。またフェニル置換基にした場合にみられる吸水率の低下は、イミド基含有率の低下によるものであろう。破断伸びは TAHQ/ABHQ(20.1%), TAHQ/ABMeHQ(34.4%), TAHQ/ABPhHQ(22.2%)のように TAHQ を用いた系では比較的高靱性であった。弾性率はおおよそ -CH₃ > 置換基なし = -OCH₃ > Ph となった。フェニル基を導入した系では比較的低い値を示したが、これは嵩高いフェニル基の導入により主鎖の断面積が増加してアスペクト比が低下したためと考えられる。

s-BPDA/ABMeOHQ 系は高 T_g(424℃)、低 CTE 値(5.6ppm/K)、低吸水性(0.41%)、CHE 値(3.1ppm/RH%)を示し、破断伸びは 23.0%、弾性率は 6.01GPa とバランスのよい物性を示した。そこで 4,4'-ODA を共重合する事で破断伸びの更なる改善および弾性率の低減と同時に、銅箔の CTE 値(18 ± 1ppm/K)とのマッチングを試みた。その結果、s-BPDA/ABMeOHQ(70)+4,4'-ODA(30)系では高 T_g(430℃)、銅箔に近い CTE 値(13.5ppm/K)、低吸水性(0.78%)、低吸湿膨張係数(2.5ppm/RH%)、比較的高い破断伸び(27.7%)、且つ低弾性率化(4.01GPa)に成功し、この共重合体はほぼ要求特性を満足した。

Table2 Properties of Poly(ester imide)s studied.

Dianhydride	Diamine	[η] (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	CHE (ppm/RH%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	難燃性
PMDA		1.21	ND	-0.6	0.88	—	12.8	8.00	—
s-BPDA	ABMeHQ	1.16	ND	9.5	0.58	2.3	4.6	6.91	—
TAHQ		1.53	342	15.5	0.23	—	34.4	5.46	—
PMDA		1.57	454	-0.6	1.20	—	6.2	7.68	V-0
s-BPDA	ABMeOHQ	1.36	424	5.6	0.41	3.1	23.0	6.01	NG
TAHQ		2.05	338	16.3	0.73	—	3.1	5.85	NG
PMDA		1.12	ND	3.7	1.10	—	9.3	5.87	—
s-BPDA	ABPhHQ	0.92	371	7.3	0.46	1.0	2.5	4.89	—
TAHQ		1.25	352	25.8	0.34	—	22.2	5.01	—
s-BPDA	ABMeOHQ(70) +4,4'-ODA(30)	1.58	430	13.5	0.78	2.5	27.7	4.01	V-0

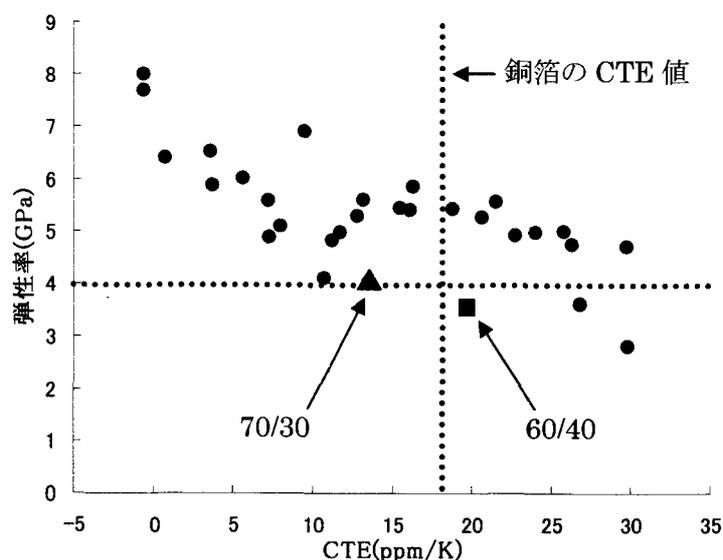


Fig.3 Relationship between CTE and Tensile modulus.

図 4 に本研究で検討した PEsi フィルムについて CTE と弾性率の関係をプロットしたところ、CTE が低いほど高弾性率となる相関がみられた。CTE ≤ 18ppm/K と弾性率 < 4GPa を同時に満足する事は容易ではない事がわかる。しかしながら、表 2 に示した共重合体即ち、s-BPDA/ABMeOHQ(70)+4,4'-ODA(30)系(▲)でほぼ達成する事ができた。ちなみに、共重合組成 60/40 の系もプロットした。