

ベンゾアゾール環を含むポリイミド (5) 低熱膨張特性と熱可塑性を同時に発現するための検討

東邦大理 大久保直人、石井淳一、長谷川匡俊

[緒言] 全芳香族ポリイミド(PI)は、高分子の中でも最高レベルの耐熱性、耐薬品性および難燃性を併せ持つことから、フレキシブルプリント配線基板 (FPC) 用ベースフィルム、多層基板、半導体素子の保護膜等、携帯電話やノートパソコンなどに代表される多くの電子デバイスに利用されている。しかしながら、分極したイミド基の存在による強い分子間力のために、溶液加工性や熱可塑性 (熱加工性) が不十分である。その解決策として、PI の主鎖に屈曲構造を導入することや、側鎖に嵩高い置換基を導入することが有効である。一方、近年低熱膨張係数 (CTE) を示す PI が求められるようになってきた。低 CTE を発現させるには、主鎖骨格を剛直で直線性の高い構造にする必要がある。更に最近、低線熱膨張特性と熱可塑性を合わせ持つ PI が求められるようになってきたが、分子設計上これらの特性はトレード・オフの関係にあると考えられており、そのような材料を開発することは非常に難しく、未だに知られていない。熱可塑性を表す1つの指標として、T_gにおける貯蔵弾性率 (E') の減少の程度を CTE に対してプロットすると、ほとんどの PI 系で図1に示すような相関が見られることから、低 CTE (<20ppm/K) で高熱可塑性 (ターゲットエリア) を示す PI の開発はやはり容易ではないことがわかる。そこで本研究では、PI 主鎖中に剛直でしかもイミド基のような極性基を含まないベンゾオキサゾール環を導入し、イミド基濃度を低下させて分子間力を弱めることで、高耐熱性や低 CTE を維持したまま熱可塑性を有する新規な耐熱材料の開発を試みた。

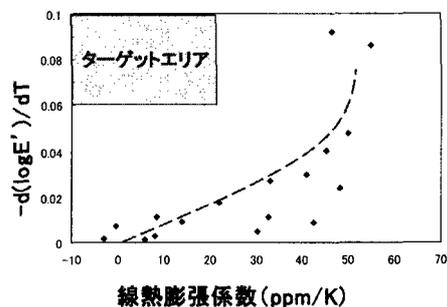


図1 一般的なPI系のCTEと熱可塑性の相関

[実験] 1. モノマー合成

新規なベンゾオキサゾール(BO)基含有ジアミン (OBABO) を図2に示す経路で合成した。まず 4,4'-Oxybisbenzoic Acid を塩化チオニルで塩素化体(OBC)とし、これと2倍モル量の 2-Amino-5-nitrophenol を GBL 中、200°Cで還流することでジニトロ体を得た。これを水素雰囲気中、Pd/C を触媒として還元した後、再結晶して精製した。FT-IR、¹H-NMR および元素分析より分子構造を確認し、DSCによるシャープな融解曲線より、高純度の目的物が得られたことがわかった。本研究で用いたその他の BO 基含有ジアミン、汎用ジアミンおよび汎用テトラカルボン酸二無水物を図3に示す。ADPEBO はアミノフェノールである ADPE と 4-nitrobenzoyl chloride より合成し、精製した。2A4ABO は 2-Amino-5-nitrophenol と 4-nitrobenzoyl chloride から合成し、精製した。

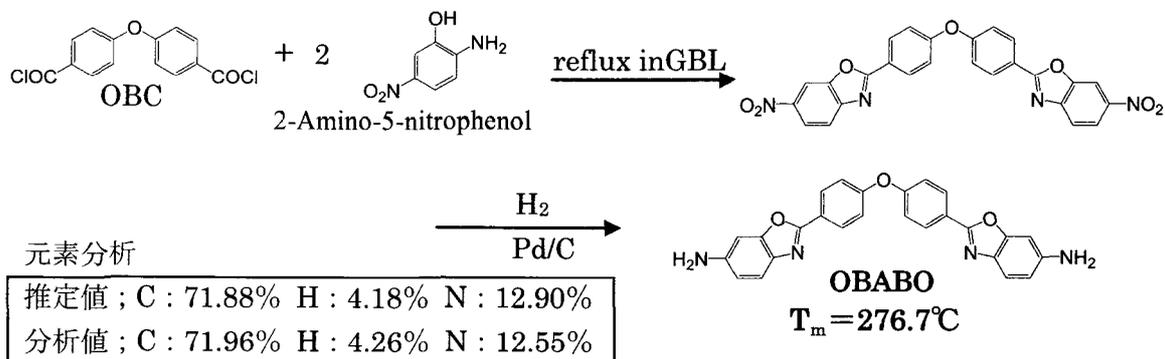


図2 BO 基含有ジアミン (OBABO) の合成経路

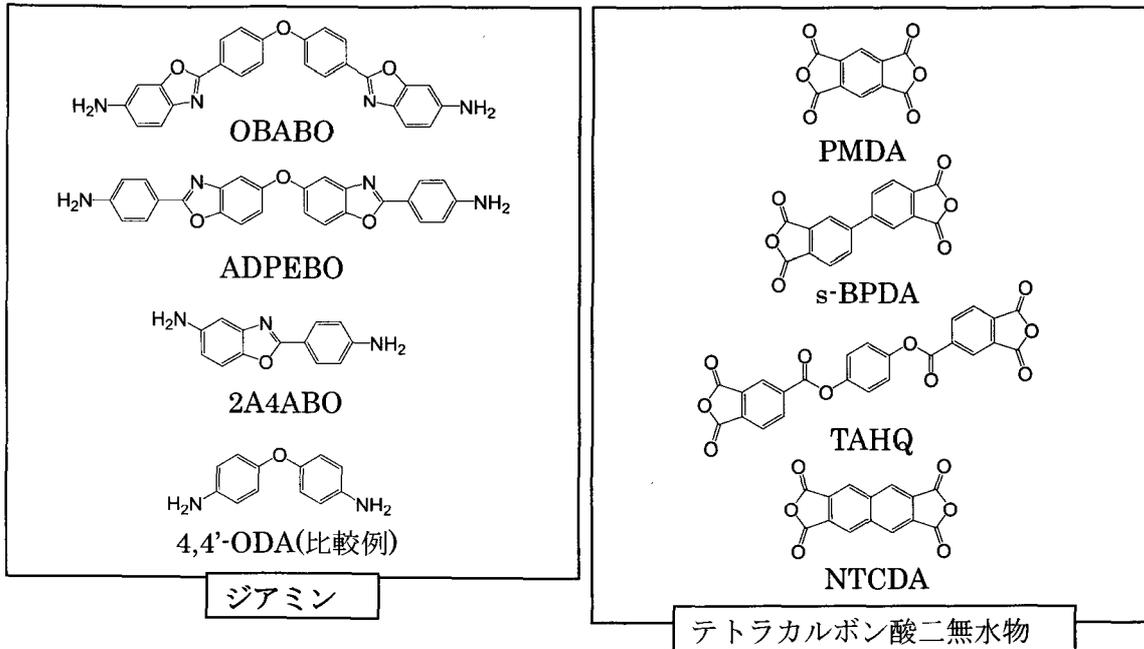


図3 本研究で用いたモノマー

2. 重合、製膜および物性評価

よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒 (DMAc または NMP) に完全に溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、室温で 24 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 0.5 wt%、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、80 °C/2h 乾燥した後、真空中 250 °C/1h+350 °C/1h の条件で熱イミド化した。さらに残留ひずみを除去するため、基板からはがして所定の温

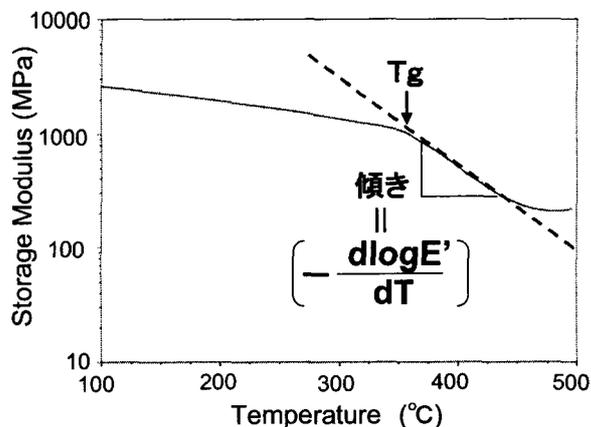


図4 非熱可塑性 PI フィルムの動的粘弾性曲線

度で熱処理を加えた。得られた PI フィルムについてガラス転移温度 (T_g)、CTE、機械的性質、吸水率、5%熱重量減少温度 (T_d^5) 等を評価した。樹脂の熱可塑性は、しばしば熔融粘度や、ゴム状平坦領域における貯蔵弾性率によって表されるが、本研究では、 T_g における E' の減少の程度 ($-d\log E'/dT$) を熱可塑性の指標とした (図4)。

[結果と考察] 1. 2A4ABO 系 PI

2A4ABO は各種テトラカルボン酸二無水物と十分な重合反応性を示し、 $\eta_{red}=1.04\sim 3.01$ dL/g の PAA が得られた。

表1 PMDA/2A4ABO 系 PI の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	T_d^5 Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基濃度 (wt%)
2A4ABO	1.04	364	-0.31	>550	2.48	23.7	7.48	34.4
2A4ABO(70) + 4,4'-ODA(30)	1.76	364	5.36	—	—	—	—	35.0
4,4'-ODA	1.10	358	42.5	532	2.85	86.1	2.02	36.6

表 2 s-BPDA/2A4ABO 系 PI の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基濃度 (wt%)
2A4ABO	1.76	368	8.53	>550	1.27	33.8	7.70	29.0
2A4ABO(70) + 4,4'-ODA(30)	2.21	272	32.1	—	—	—	—	29.4
4,4'-ODA	6.97	260	50.0	545	1.27	98.0	2.88	30.6

表 3 TAHQ/2A4ABO 系 PI の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基濃度 (wt%)
2A4ABO	3.01	*346	14.0	489	0.60	12.3	7.90	21.6
2A4ABO(70) + 4,4'-ODA(30)	4.47	*361	22.3	—	—	—	—	21.9
4,4'-ODA	8.98	*363	56.8	458	0.57	44.7	2.60	22.5

*TMA 曲線から算出

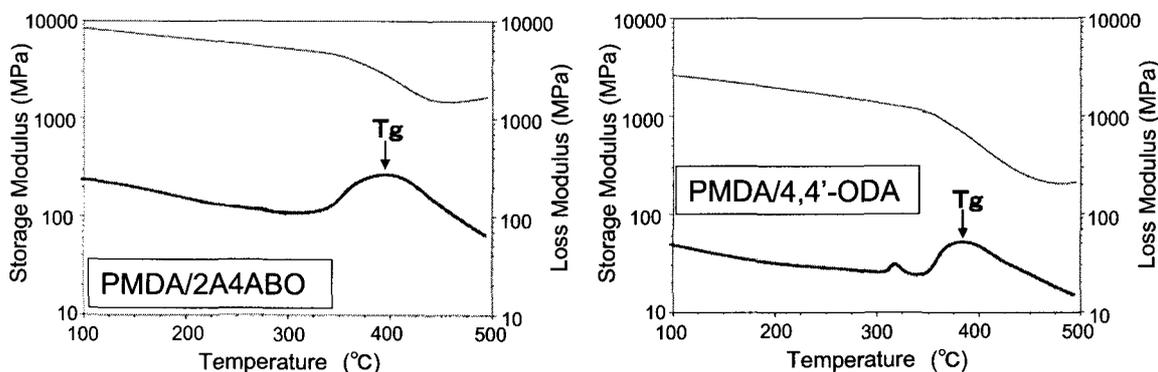


図 5 PI フィルムの動的粘弾性曲線

比較例として汎用ポリイミドである PMDA/4,4'-ODA 系を選択した。この系は高い耐熱性を持つが、エーテル結合を含んでいるため CTE は 42.5ppm/K と低熱膨張特性 (< 20ppm/K) を示さない。また動的粘弾性曲線 (図 5) で見られるように、Tg を越えた後に貯蔵弾性率の急激な低下が見られず、熱可塑性も示さない。これは、PMDA/4,4'-ODA 系におけるイミド基濃度が高く (36.6wt%)、強い分子間力により Tg を越えても分子運動が束縛されているためだと考えられる。

一方、エーテル結合を全く含まない剛直な PMDA/2A4ABO 系では、350°C 以上の高い Tg を示し、極めて高い引張弾性率 (7.48GPa) や極めて低い CTE (-0.31ppm/K) を有していたが、熱可塑性は全く示さなかった (図 5)。この系に対して 4,4'-ODA を 30 mol% 共重合したところ、低 CTE は維持していたが、熱可塑性はほとんど改善されなかった。これは、ホモ PMDA/4,4'-ODA 系は、元々熱可塑性に乏しいためである。また、s-BPDA/2A4ABO 系 PI および TAHQ/2A4ABO 系 PI 共に低熱膨張特性 (< 20ppm/K) は示すものの、熱可塑性は全く示さなかった。そこで、これら二つの系へ 4,4'-ODA を共重合することで低熱膨張特性 (< 20ppm/K) と高い熱可塑性を両立すること検討した。s-BPDA/4,4'-ODA 系 PI および TAHQ/4,4'-ODA 系 PI は共に高い CTE (> 50ppm/K) を示すが、両者とも熱可塑性である。そこで 2A4ABO(70);4,4'-ODA(30) の共重合体の特性を調べることにした。しかしながら、二つの系ともに熱可塑性はそれほど改善されなかった。これ

らの結果から、剛直な 2A4ABO と屈曲性の 4,4'-ODA を共重合するアプローチでは、目標とする低 CTE と高熱可塑性の両立を達成することは困難であると判断した。次のアプローチとして、一つの分子構造中にエーテル結合とオキサゾール基を共に導入した OBABO と ADPEBO モノマーより得られる PI 系について検討した。

表 5 OBABO 系 PI の膜物性

テトラカルボン酸二無水物	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基濃度 (wt%)
PMDA	2.54	351	20.3	548	2.07	60.3	3.66	22.7
s-BPDA	6.52	281	33.0	533	1.15	60.6	4.10	20.2
TAHQ	5.40	*365	20.2	469	1.09	26.5	3.85	16.3

表 6 ADPEBO 系 PI の膜物性

テトラカルボン酸二無水物	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基濃度 (wt%)
PMDA	1.42	340	26.6	547	2.12	46.4	2.76	22.7
s-BPDA	1.45	256	32.7	>550	1.00	68.0	3.39	20.2
TAHQ	1.80	*370	27.1	483	0.87	12.8	3.51	16.3

*TMA 曲線から算出

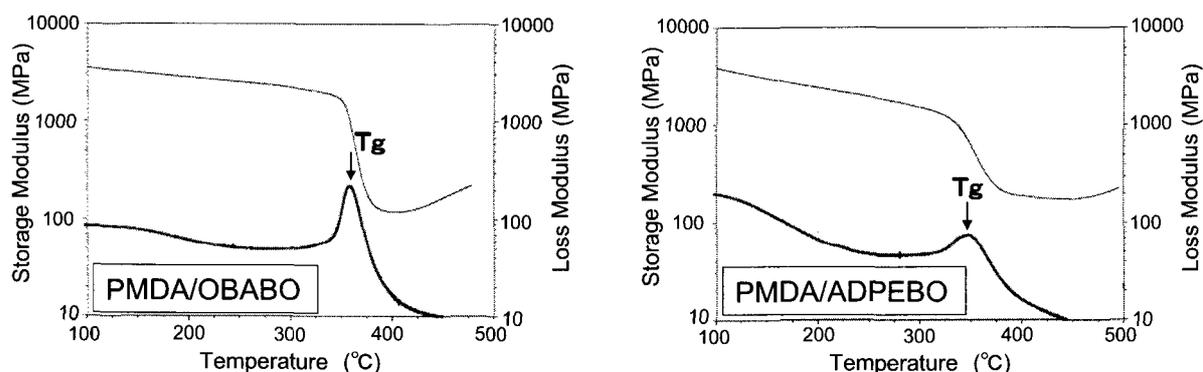


図 6 PI フィルムの動的粘弾性曲線

本研究において開発した PMDA/OBABO 系 PI では、高い Tg を示し、エーテル結合を含んでいるにもかかわらず意外にも低熱膨張性 (CTE=20.3ppm/K)であった。また、十分な膜韌性 (>60%) も有している。この低 CTE 特性は、BO 基の剛直な構造に基づく面内配向の寄与によるものと考えられる。更にこの系は動的粘弾性曲線 (図 6) において、Tg を越えたところで貯蔵弾性率の急激な減少が見られ、比較的熱可塑性が高いことも確認された。これは BO 基の分子間相互作用がイミド基よりも弱いことに起因すると考えられる。

一方、OBABO の異性体である PMDA/ADPEBO 系 PI では、同様に低 CTE 値を示したが、動的粘弾性曲線 (図 6) を見る限り、PMDA/OBABO 系 PI のような貯蔵弾性率の急激な低下は見られず、熱可塑性がより低かった。詳細な議論はここでは割愛するが、この結果は、BO 基の結合様式が熱可塑性に対して重要な役割を演じていることを意味している。

一方、TAHQ/OBABO系PIフィルムは高Tg(365°C)、低CTE(20.2 ppm/K)、十分な膜靱性(破断伸び26.5%)を示したが、予想に反して熱可塑性は乏しかった。これは、TAHQの長く剛直な分子構造により、屈曲成分であるエーテル結合の含有率(寄与)が低下したためではないかと考えられる。

表7 NTCDA系PIの膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基 濃度 (wt%)
OBABO	2.01	362	15.3	>550	1.76	66.7	3.58	21.0
4,4'-ODA	4.04	ND	29.9(20.0)*	>550	1.93	64.4	2.63	32.4

*200°C/1h+330°C/1hでイミド化

以前我々はNTCDA/4,4'-ODA系PIフィルムが比較的低いCTE(20.0ppm/K)を示すことを報告した[1]。そこで更に低CTEかすることを期待して、NTCDAを用いた。NTCDA/4,4'-ODA系とは異なり、NTCDA/OBABO系では、図7に見られるように熱可塑性を損なうことなく低いCTE(15.3ppm/K)を達成することができた。

本研究で有望であったPMDA/OBABO系PIとNTCDA/OBABO系PIの二つをプロットすると(図8)、一般的なPIのプロットから大きく外れ、ターゲットエリアに近い物性を示すことがわかった。これは、剛直かつ極性基を含まないBO基をPI分子鎖中に導入した効果であると考えられる。

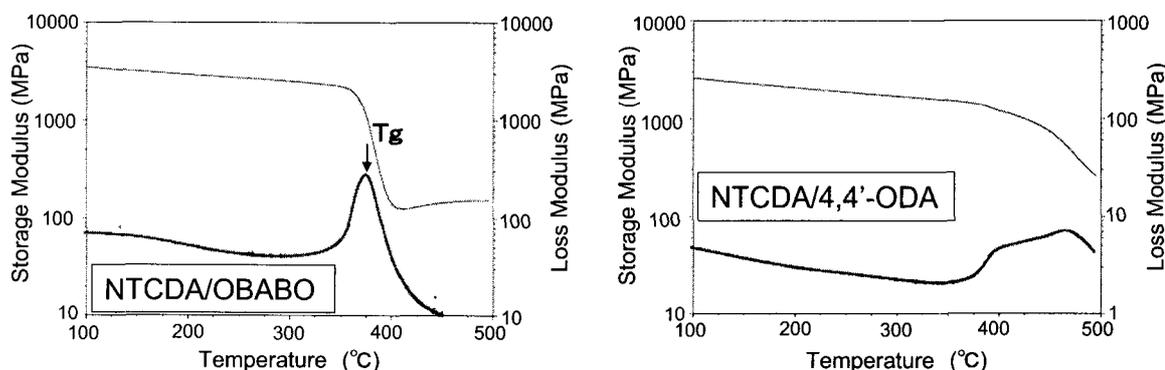


図7 PIフィルムの動的粘弾性曲線

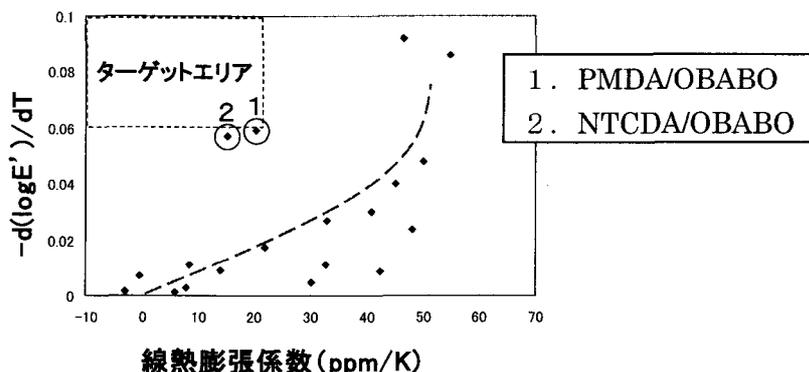


図8 BO基含有PIのCTEと動的粘弾性曲線の傾きのプロット

<参考文献>

[1] M.Hasegawa, S.Horii, *Polym. J.*, **39**, 610 (2007).