

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド (37) 更なる低弾性率化の方策

東邦大理 堀 敦史、石井 淳一、長谷川 匡俊

[緒言] 我々はこれまでに次世代 FPC ベースフィルム材料として有益な、低熱膨張係数 (CTE)、低吸湿膨張係数 (CHE)、高 T_g 、高靱性、難燃性を同時に有するポリエステルイミド (PEsI) の開発を検討してきた[1-3]。FPC を折り曲げて実装する場合、しばしば低反発性が求められるが、その方策としてベースフィルムの弾性率を下げるか、あるいは、銅箔を薄くすることが有効である。しかしながら、銅箔に近い低 CTE を保持しながら弾性率を下げることは原理的に極めて難しく、低 CTE・低弾性率 PI 系はこれまで知られていない。そこで本研究では、上記高性能 PEsI に対して更に低弾性率特性を付与することを目的として非対称構造を有する新規な PEsI の開発を試みた。ナフチル基および非対称構造を有するテトラカルボン酸二無水物を合成し、各種ジアミンから得られる PEsI フィルム特性を評価した。

[分子設計] 低弾性率化するための分子設計として、主鎖分子断面積 S を増加させるためナフタレン環を導入した。また、非対称構造の導入により結晶化が防がれ、低弾性率化に有利になるのではないかと期待される。

[実験] 1. 非対称モノマーの合成
新規テトラカルボン酸二無水物、TANAHQ を図 1 に示す経路で合成し、適当な溶媒で再結晶して精製した。FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、DSC および元素分析より高純度の目的物が得られたことが確認された。

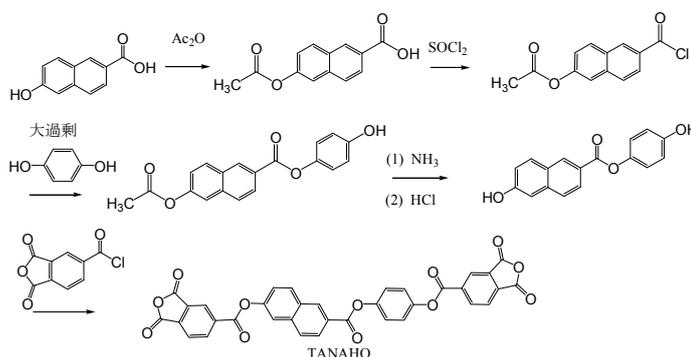


図 1 TANAHQ の合成経路

2. PEsI 前駆体の重合と膜物性

図 2 に使用したジアミンを示す。よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒 (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

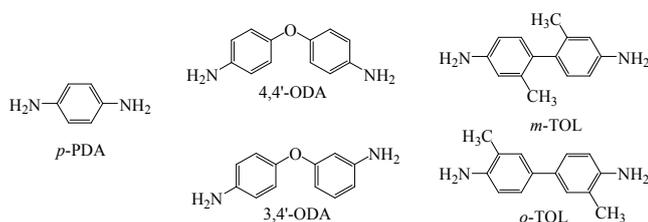


図 2 使用したジアミンの分子構造

し、粘稠なポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。PAA 溶液の還元粘度は 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/3h 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、PEsI フィルム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)、線熱膨張計数 (CTE)、吸水率 (w_A)、機械的特性、難燃性等を評価した。以下に要求特性の目標値を示す。

要求特性の目標値

- ・高耐熱性 $T_g > 300^\circ\text{C}$
- ・低熱膨張特性 $\text{CTE} < 18 \text{ ppm/K}$
- ・高靱性 $\epsilon_b > 20 \%$
- ・低吸湿膨張特性 吸水率 $< 0.5 \%$ 、 $\text{CHE} < 10 \text{ ppm/RH}\%$
- ・低弾性率 $E < 4 \text{ GPa}$

[結果と考察] 1. 低 CTE と低弾性率を実現するための検討

表 1 に PEsi の膜物性を示す。TANAHQ/*p*-PDA 系では、主鎖構造の剛直性と高度な面内配向を反映し、劇的に低 CTE 化(-0.3 ppm/K)したが、非常に高い弾性率(7.00 GPa)を示した。一方、TANAHQ/*4,4'*-ODA 系では、屈曲性のエーテル結合を含むにも関わらず比較的低い CTE(33.4 ppm/K)が得られ、弾性率も 2.52 GPa まで下げることができた。また、TANAHQ/*3,4'*-ODA 系は、エーテル構造を含むにも関わらず、低 CTE(15.8 ppm/K)を示した。TANAHQ/*m*-TOL 系は、比較的 low CTE(16.9 ppm/K)と比較的 low 弾性率(4.32 GPa)を示したが、構造異性体の *o*-TOL を用いると、弾性率が増加し、本目的には不利であった。これらの結果から、低 CTE を示す *p*-PDA 系と低弾性率を示す *4,4'*-ODA 系の共重合により、低 CTE と低弾性率の両立の可能性を検討した。

表 1 TANAHQ 系ホモ PEsi の膜物性

テトラカルボン 酸二無水物	ジアミン	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g ($^\circ\text{C}$)	CTE (ppm/K)	W_A (%)	ϵ_b (%)	E (GPa)	UL-94 V-0
TANAHQ	<i>p</i> -PDA	3.17	412	-0.3	0.96	3.4	7.00	-
	<i>4,4'</i> -ODA	0.52	304	33.4	0.17	51.5	2.52	passed
	<i>3,4'</i> -ODA	1.89	360	15.8	-	10.4	4.71	-
	<i>m</i> -TOL	1.85	342	16.9	0.21	4.1	4.32	-
	<i>o</i> -TOL	1.77	406	6.73	0.40	6.3	6.23	-

表 2 に TANAHQ/*p*-PDA(X);*4,4'*-ODA(100-X)系ランダム共重合体の膜物性を示す。*p*-PDA 含有率が増加するにつれて CTE が低下し、弾性率が増加する傾向がみられたが、この共重合系では共重合組成を最適化しても低 CTE ($< 18 \text{ ppm/K}$) と低弾性率 ($< 4 \text{ GPa}$) の両立は困難であることが示唆された。従って *p*-PDA 以外の剛直ジアミンと *4,4'*-ODA の共重合系を検討することにした。

表 2 TANAHQ/*p*-PDA(X);*4,4'*-ODA(100-X)系ランダム共重合体の膜物性

テトラカルボン 酸二無水物	ジアミン (mol%)	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g ($^\circ\text{C}$)	CTE (ppm/K)	W_A (%)	ϵ_b (%)	E (GPa)
TANAHQ	<i>p</i> -PDA	3.17	412	-0.3	0.96	3.4	7.00
	<i>p</i> -PDA (70) <i>4,4'</i> -ODA (30)	2.67	404	6.6	0.63	6.1	5.74
	<i>p</i> -PDA (50) <i>4,4'</i> -ODA (50)	2.44	381	15.8	0.40	7.2	4.70
	<i>p</i> -PDA (30) <i>4,4'</i> -ODA (70)	2.52	351	24.7	0.23	15.4	4.54
	<i>4,4'</i> -ODA	0.52	304	33.4	0.17	51.5	2.52

表3に*p*-PDA以外の剛直ジアミン成分を用いた共重合系の膜物性を示す。3,4'-ODAを用いた場合、4,4'-ODAを50mol%共重合したにも関わらず弾性率の低下分は意外に小さかった(4.71 GPa⇒4.06 GPa)。一方、*m*-TOLを用いた場合は、低いCTEを保持しながら(16.9 ppm/K⇒16.9 ppm/K)、目標とする弾性率値にまで下げることが可能であった(4.32GPa⇒3.99 GPa)。これは図3のWAXDパターンから推測されるように、*m*-TOLを用いることで弾性率増加の一因である結晶化が抑制されたことが一因であると考えられる。

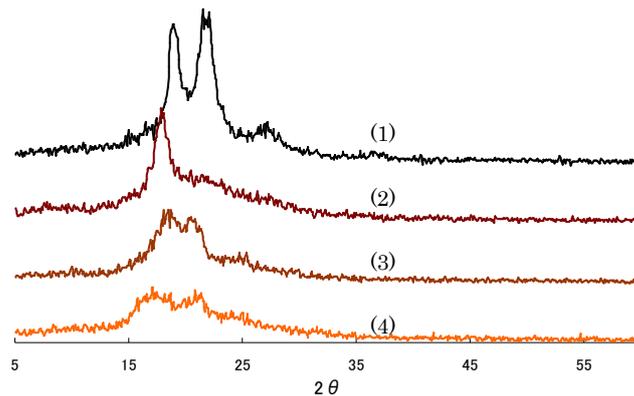


図3 TANAHQ系PEsi膜のWAXDパターン(反射モード)
 (1) 3,4'-ODA(50);4,4'-ODA(50)系 (2) 4,4'-ODA系
 (3) *m*-TOL(80);4,4'-ODA(20)系 (4) *m*-TOL系

表3 TANAHQ系ランダム共重合体の膜物性

テトラカルボン酸二無水物	ジアミン (mol%)	$[\eta]_{PAA}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	W_A (%)	ϵ_b (%)	E (GPa)	UL94 V-0
TANAHQ	3,4'-ODA(50) 4,4'-ODA(50)	1.34	328	18.6	0.35	38.1	4.06	-
	<i>m</i> -TOL(80) 4,4'-ODA(20)	3.39	331	16.9	0.27	20.5	3.99	passed

図4に従来のポリイミド系と本研究で得られたPEsi系について、CTEと弾性率の関係をプロットしてみた。どちらもCTEの減少に伴い弾性率が増加する傾向が見られたが、本研究で得られたTANAHQ系PEsiの方がCTE-E曲線が下側にシフトしていることから低弾性率化には有利であることが分かった。これはナフタレン骨格と非対称構造を導入した効果によるものと思われる。TANAHQ/*m*-TOL(80);4,4'-ODA(20)共重合系は、高い T_g (331 °C)、低い吸水率(0.27 %)を示し且つ、銅箔に近い低CTE (16.9 ppm/K)と目標とする低弾性率 (3.99 GPa)を満たしていた。しかし、膜靱性の点で改善の余地がみられた。

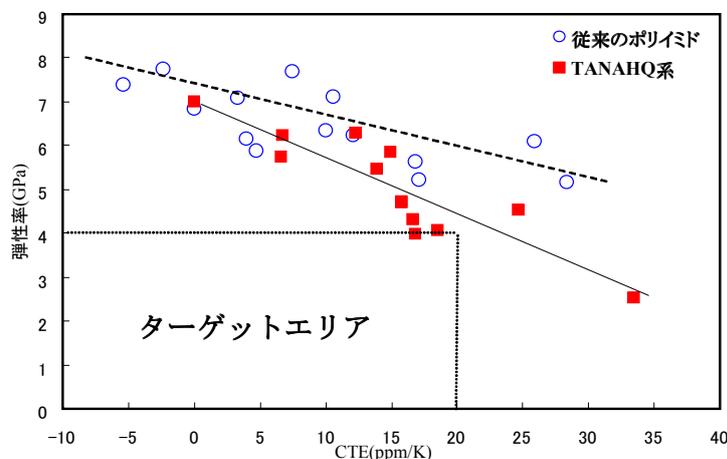


図4 従来ポリイミドとTANAHQ系PEsiのCTE-弾性率相関

2. 難燃性の評価

ポリイミドフィルムは元々優れた難燃性を有している。しかし、我々がこれまで検討した PEsI 系フィルムでは、骨格構造の設計変更により最高レベルの難燃性(UL-94, V-0)を必ずしも満足しない場合があった [4]。図 5 に検討した PEsI 系の構造と難燃性の関係を示す。PEsI 構造中のエステル基含有率が約 14wt%を越えると難燃性が低下する傾向がみられる。本研究で開発した TANAHQ 系 PEsI の難燃性評価の結果を表 1、3 及び図 5 に示す。TANAHQ 系 PEsI はエステル基やメチル基含有率が共に高い場合 (●) であっても V-0 を達成した。これまでビフェニレン基が難燃性に有利であることがわかっていたが、本研究の結果より、2,6-ナフタレンユニットの導入も難燃性の改善に有利であることがわかった。図 6 にフィルムの、燃焼部分の表面と断面の SEM 写真を示す。細かい発泡跡がみられることから、TANAHQ 系 PEsI の優れた難燃性は発泡に伴う断熱効果によるものと考えられる。

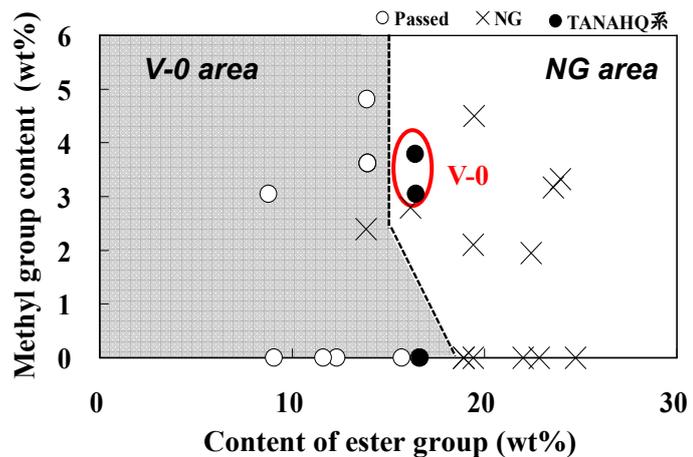
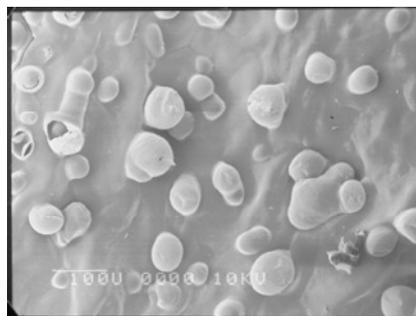
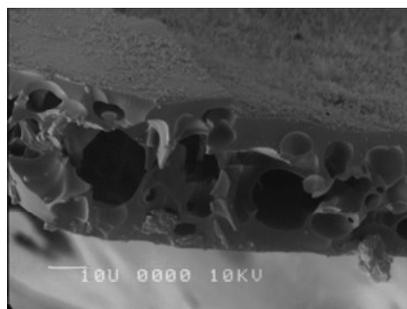


図 5 PEsI の化学組成と難燃性の関係



(a)



(b)

図 6 TANAHQ/m-TOL 系 PEsI フィルムの燃焼部分の SEM 写真 (a)表面, (b)断面

[参考文献]

- [1] M. Hasegawa, K. Koseki, *High Perform. Polym.*, **18**, 697 (2006).
- [2] M. Hasegawa, Y. Tsujimura, K. Koseki, T. Miyazaki, *Polym. J.*, **40**, 56 (2008).
- [3] M. Hasegawa, Y. Sakamoto, Y. Tanaka, Y. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1510 (2010).
- [4] J. Ishii, H. Yokotsuka, T. Saito, M. Hasegawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24**, 287 (2011).