

トリメリット酸無水物から誘導されるポリエステルイミド(4) 低熱膨張特性

東邦大理 小関 和徳・長谷川 匡俊

【緒言】

本研究ではエステル基を有する新しいタイプの PI について検討した。ポリエステルイミド(PEsI)合成の出発原料としてトリメリット酸無水物(TMAAn)とジオールを選択した。これは TMAAn が安価であること、多種多様なジオールが入手可能でありジオールをうまく選択することによって高熱加工性、可溶性、低熱膨張特性のほか、高発光性や感光性などの機能を付与できる可能性があるためである。本研究では低 CTE 特性・高透明性・低吸水性を発現する PEsI について合成条件およびフィルム特性を検討した。

【実験】

1. モノマー合成

ハイドロキノンとトリメリット酸無水物クロリド(TMAn)とをピリジンで脱酸剤として用い、室温で 24h 反応させた(Fig.1)。ピリジン塩酸塩を除去した後、適当な溶媒で再結晶し、最後に 180°C/24h 真空中で加熱閉環処理して、エステル基含有テトラカルボン酸二無水物(TAHQ)を得た。

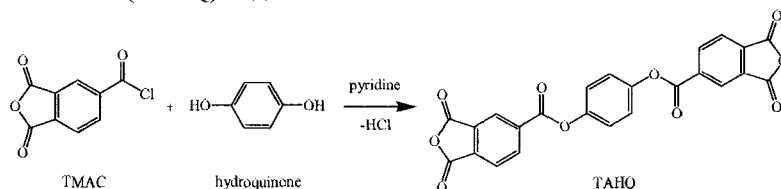


Fig.1 Synthesis of ester-containing dianhydride monomer

2. ポリエステルイミド合成

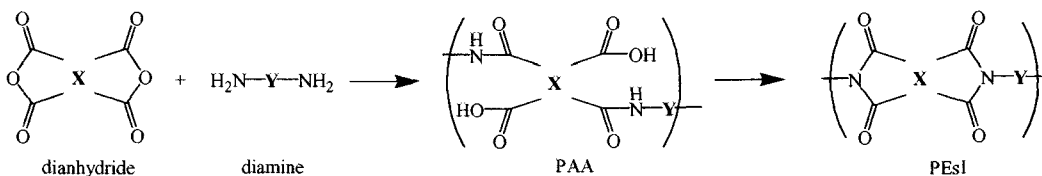


Fig.2 Synthetic route of Poly(ester imide)s

よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒(DMAcもしくはNMP)に完全に溶かした後、等モル量の酸二無水物粉末を除々に加え、室温で 48 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 0.5wt%、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、60°C/2h乾燥した後、所定の温度で熱イミド化した。さらに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)、線熱膨張係数(CTE)、5%熱重量減少温度(T_d^5)、機械的特性、吸水率等を測定した。

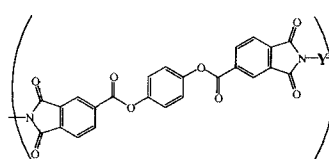
【結果と考察】

1. エステル基含有酸二無水物(TAHQ)を用いたPEsI膜物性

パラエステル結合を主鎖に有する TAHQ と剛直性ジアミンである p-PDA および trans-1,4'-cyclohexanediamine(CHDA)からなる PEsI 系は低熱膨張特性を示し、なおかつ高弾性率を示した。また、これらの剛直な PEsI 系の DMTA 曲線(室温~450°C)では弾性率の低下が見られず、明瞭なガラス転移点が見出されなかった。これは高温時の寸法安定性に非常に優れていることを示している。面内配高度の指標である複屈折(Δn)は総じて大きな値を示し、パラエステル結合が熱イミド化時の自発的配向に有利に働くことがわかった。通常の PI の吸水率が 3%前後であるのに対し、全ての

フィルムで吸水率 1.6%以下を示した。これらエステル基を有する PEsi 系は高い分極率を有するイミド基の濃度を減少させることによって低吸水性を発現させ、なおかつ PI の特性を損なわずに高 T_g・低熱膨張特性をあわせもつ新しい材料であると期待できる。

Table 1 Properties of TAHQ-derived Poly(ester imide)s films.



diamine (Y)	η_{inh} (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	T _d ⁵ (air) (°C)
p-PDA	5.19	ND ^a	3.2	480.7	463.2
4,4'-ODA	1.10	>320	51.2	462.2	433.5
CHDA	1.14	ND ^a	12.7	471.3	427.6
TFMB	2.93	>360	31.5	486.5	478.6

n _{in}	n _{out}	Δn	K _{RI} ^b	Water ^c absorption (%)	Elongation (%)	Young's modulus (GPa)	Strength (GPa)
1.784	1.565	0.219	3.22	1.6	5.4	8.86	0.224
1.729	1.629	0.101	3.16	0.6	67.2	2.94	0.236
1.707	1.572	0.135	3.04	-	4.1	5.60	0.177
1.694	1.559	0.135	2.99	0.7	27.6	5.78	0.204

a) ND = not detected

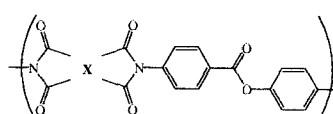
b) $K_{RI} = 1.1 \times n_{av}^2$

c) 水中 23°C で 24 時間浸漬後の重量変化。(JIS K 7209)

2. エステル基およびアミド基含有ジアミンを用いた PEsi 膜物性の比較

APAB 系および DABA 系 PEsi のどちらも明瞭なガラス転移点は検出されず、ほぼ同程度の極めて低い CTE を示した。エステル基を有する APAB 系の吸水率が 1%以下であるのに対し、分極率の大きなアミド基を有する DABA 系は 2.1~3.4%と高い吸水率を示した。また、APAB 系 PEsi フィルムの透明性は DABA 系よりも明らかに向上することがわかった。このように APAB 系 PEsi の有用性が確認された。

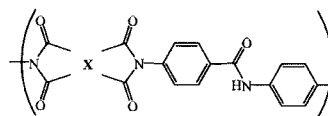
Table 2 Properties of APAB-derived Poly (ester imide)s films.



Dianhydride (X)	η_{inh} (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	T _d ⁵ (air) (°C)
PMDA	1.14	ND	2.0	530.9	500.8
s-BPDA	2.30	ND	3.4	534.4	525.2
TAHQ	2.81	ND	3.3	470.6	452.3

n _{in}	n _{out}	Δn	K _{RI}	Water absorption (%)	Elongation (%)	Young's modulus (GPa)	Strength (GPa)
1.786	1.613	0.172	3.285	-	6.4	7.69	0.270
1.788	1.605	0.183	3.281	0.7	6.0	7.59	0.250
1.787	1.588	0.199	3.258	0.8	10.6	7.07	0.224

Table 3 Properties of DABA-derived Poly (amide imide)s films.



Dianhydride (X)	η_{inh} (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	$T_d^5(air)$ (°C)
PMDA	7.16	ND	0.2	522.4	488.5
s-BPDA	3.18	ND	1.6	539.9	507.4
TAHQ	2.37	ND	6.0	480.1	470.3

n_{in}	n_{out}	Δn	K_{RI}	Water absorption (%)	Elongation (%)	Young's modulus (GPa)	Strength (GPa)
1.743	1.605	0.138	3.169	3.4	12.3	9.72	0.289
1.787	1.607	0.180	3.282	2.3	12.7	9.80	0.336
1.788	1.592	0.196	3.265	2.1	7.4	8.30	0.253

3. 銅のCTE(=18ppm/K)とマッチングさせたPEsI膜物性

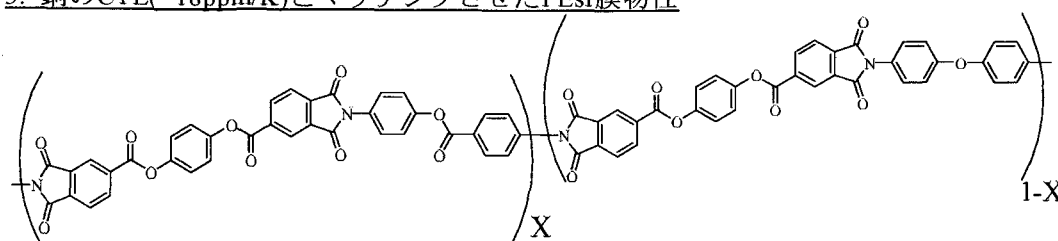


Table 4 Properties of Copoly (ester imide)s film.

η_{inh} (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	$T_d^5(air)$ (°C)
1.08	395	14.8	486.8	484.8

X=0.7

n_{in}	n_{out}	Δn	K_{RI}	Water absorption (%)	Elongation (%)	Young's modulus (GPa)	Strength (GPa)
1.763	1.593	0.170	3.204	0.7	35.8	6.28	0.295

パラエステル結合を有する PEsI が低熱膨張および低吸水性を示すことが上記の結果より明らかになった。そこで、電子材料の配線に用いられている銅(CTE=18ppm/K)とのマッチングを試みた。4,4'-ODA と組み合わせることにより(X=0.7)、低吸水性・低熱膨張性とともなう靱性が向上し、更に高弾性率も示すことがわかった。通常、高弾性フィルムは靱性が十分でない場合が多いが、この PEsI 共重合体はバランスのよい特性を示した。

【結論】

- 本研究の結果より、パラエステル結合はパラアミド結合と同様に剛直性を有することがわかった。また、低 CTE を示した PEsI 系は面内配向度の指標である複屈折(Δn)が総じて大きな値を示し、パラエステル結合が自発的配向に有利に働くことがわかった。
- エステル基含有ジアミンである APAB 系 PEsI と、アミド基含有ジアミンである DABA 系 PI とを比較すると、透明性、吸水性の面ですべてエステル結合の優位性が示された。
- 銅 (CTE=18ppm/K) とマッチングさせた PEsI は、低熱膨張特性・低吸水性をあわせもつとともに、十分な靱性があり透明性にも優れた良質なフィルムを与えた。

【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~ NTS,(2002)