

# 低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(41) 更なる低弾性率化の方策

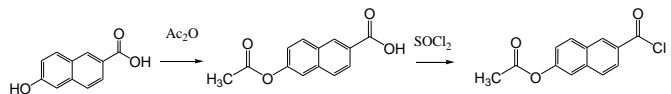
東邦大理 堀 敦史、石井 淳一、長谷川 匡俊

**[緒言]** 我々はこれまでにフレキシブルプリント配線基板 (FPC) 用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 CHE で且つ低弾性率を有する 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、非対称構造を有するテトラカルボン酸二無水物と各種ジアミンから得られる PEsI 系について検討した。



(大洋工業 HP より)

**[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、且つ結晶化を妨げるため、ナフタレン環含む非対称な剛直構造単位を導入方針をとり、そのための新規なモノマーの合成を行った。



## **[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 は図 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。

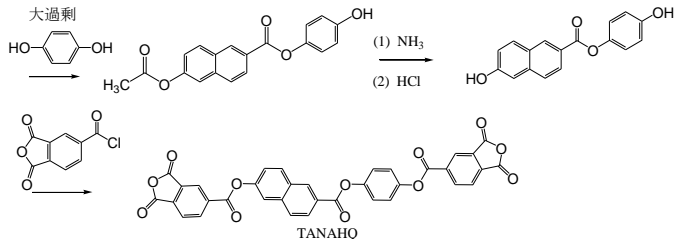


図 1 TANAHQ の合成経路

## **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した。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。

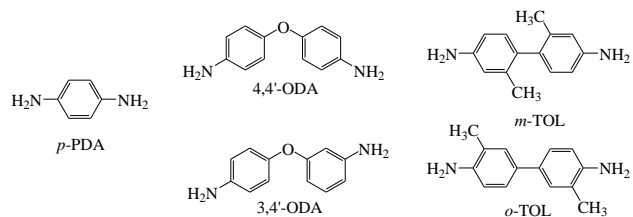


図 2 使用したジアミンの分子構造

### 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  $W_A < 0.5 \%$ 、 $\text{CHE} < 10 \text{ ppm/RH}\%$
- ・低弾性率  $E < 4 \text{ GPa}$
- ・難燃性 UL-94, V-0

### [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 ( $-0.3 \text{ ppm/K}$ ) したが、非常に高い弾性率 ( $7.00 \text{ GPa}$ ) 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 ( $33.4 \text{ ppm/K}$ ) が得られ、弾性率も  $2.52 \text{ GPa}$  まで低下した。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 ( $15.8 \text{ ppm/K}$ ) を示した。TANAHQ/*m*-TOL 系は、比較的低い CTE ( $16.9 \text{ ppm/K}$ ) と比較的低い弾性率 ( $4.32 \text{ GPa}$ ) 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)	$W_A$ (%)	$\epsilon_b$ (%)	$E$ (GPa)	UL-94 V-0
TANAHQ	<i>p</i> -PDA	3.17	412	-0.3	0.96	3.4	7.00	passed
	4,4'-ODA	0.52	304	33.4	0.17	51.5	2.52	passed
	3,4'-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	passed
	<i>o</i> -TOL	1.77	406	6.73	0.40	6.3	6.23	-

その結果を図 3 に示す。*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。

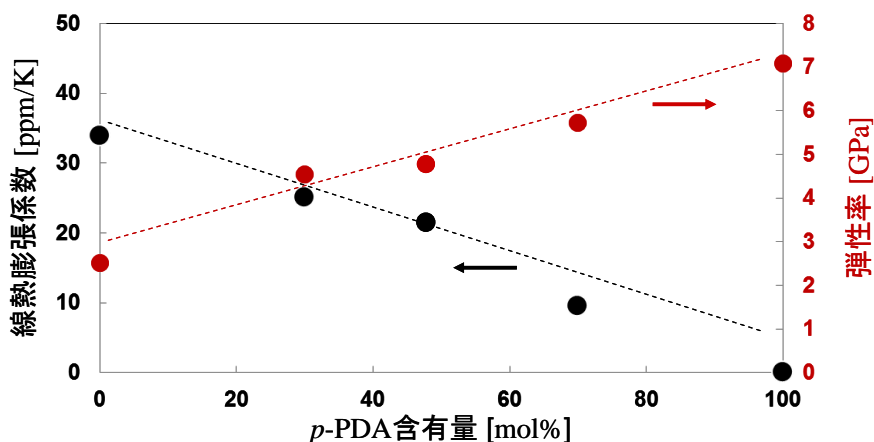


図 3 CTE と弾性率の *p*-PDA 含有量依存性

表2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4の

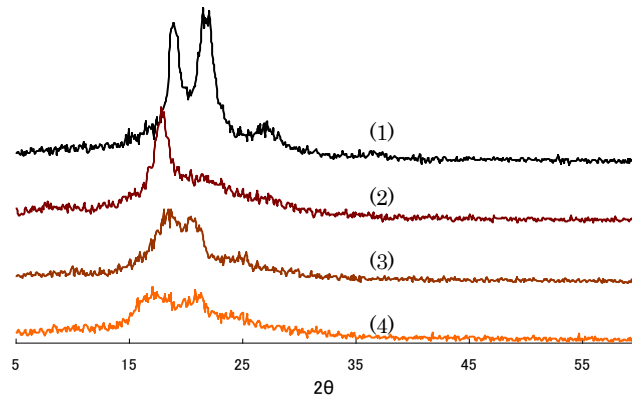


図4 TANAHQ系 PEsi膜のWAXDパターン(反射モード)  
 (1) 3,4'-ODA(50);4,4'-ODA(50)系 (2) 4,4'-ODA系  
 (3) *m*-TOL(80);4,4'-ODA(20)系 (4) *m*-TOL系

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。

表2 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%)	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$W_A$ (%)	$\epsilon_b$ (%)	$E$ (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5に従来のPI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た。どちらの系も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の方が従来のPI系よりもCTE-E曲線が下側にシフトしていることから、前者の方が低弾性率化には有利であることがわかった。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。しかしながら膜靱性の点で改善の余地が見られた。

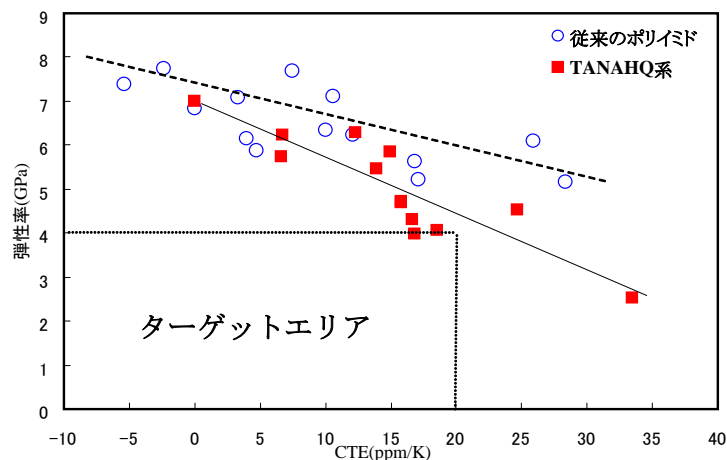


図5 従来のPI系とTANAHQ系PEsiにおけるCTEと弾性率の関係

## 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 6 に PEsI 系の化学組成と難燃性の関係を示す。メチル基よりもむしろエステル基を PI 構造中へ導入した方が難燃性にとっては不利であり、エステル基含有率が約 14wt%を越えると難燃性が著しく低下する傾向が見られる。一方、本研究で得られた TANAHQ 系 PEsI では、エステル基やメチル基含有率が共に高い場合(●)であっても最高レベルの難燃性(UL-94, 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はすでにわかっていたが、本研究の結果から、2,6-ナフタレン構造単位の導入も難燃性の改善に有効であることがわかった。図 7 に難燃性試験後の試験片燃焼部表面および断面の SEM 写真を示す。細かい発泡跡と炭化層が見られることから、TANAHQ 系 PEsI の優れた難燃性は発泡に伴う断熱効果と炭化層形成による酸素遮断効果によるものと考えられる。

### [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).

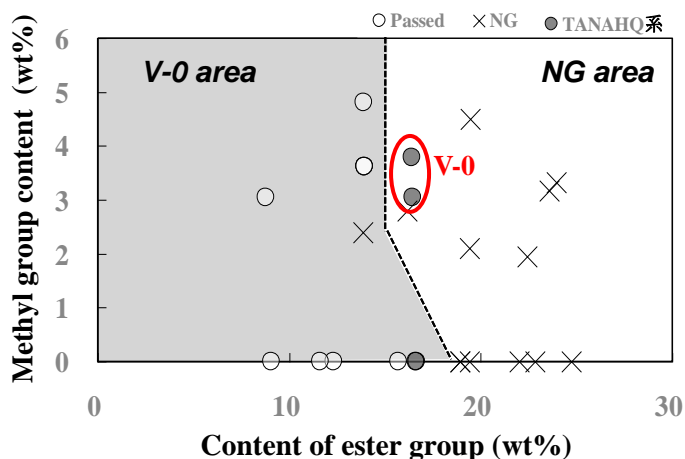
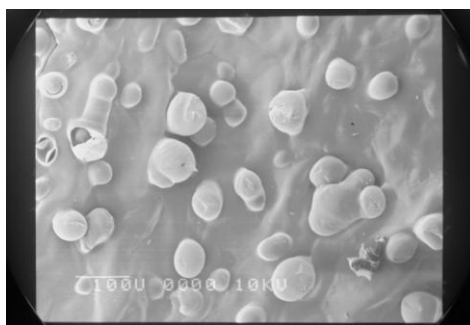


図 6 PEsI の化学組成と難燃性の関係



(a)



(b)

図 7 TANAHQ/m-TOL 系 PEsI フィルムの燃焼部分の SEM 写真 (a)表面, (b)断面