

耐熱性高分子の機能化とフィルム材料への応用

工業材料科 主任研究員 市瀬 英明

ポリイミド樹脂フィルムをはじめとしたプラスチックフィルムは、プリンタブル・エレクトロニクス分野において、有望な材料として期待されている。しかし、接着、またはコーティングされる相手材料（主に金属）との熱膨張率の違いから、接合面における剥離や製品の変形が問題になっている。このようなことから、プラスチックフィルムには「高耐熱・低熱膨張性」と「可とう性」（柔軟で良好な折り曲げ特性）の両立が求められている。本研究では、このような業界要望に即したプラスチックフィルム資材を開発する。最終的に、県内企業と共同でフレキシブル銅張積層板などを試作し、密着試験等の実証評価を行う。平成26年度は、ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂の複合材料を調製し、熱物性等の基礎特性を評価した。その結果、ポリイミド樹脂に熱硬化性樹脂を複合することにより、線熱膨張の抑制が確認された。

1. 緒言

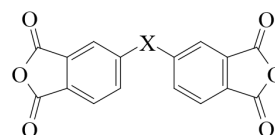
ポリイミド樹脂は、卓越した耐熱性、耐薬品性に加えて優れた機械強度、電気特性を有するため、エレクトロニクス、各種産業用機械、航空宇宙などの分野において高性能部材として広範に用いられている。とくに、主鎖に剛直な芳香複素環を有する耐熱性高分子の多くが、不溶・不融のために加工が難しいなかで、ポリイミド樹脂は前駆体のポリアミック酸が有機溶剤に高濃度で溶解し、容易にフィルム化が可能であることから、高性能膜材料、フィルム材料として活用されている⁽¹⁾⁻⁽²⁾。近年はとりわけ、プリンタブル・エレクトロニクス分野において期待が高まっている。しかし、接着、またはコーティングされる相手材料（主に金属）との熱膨張率の違いから、接合面における剥離や製品の変形が課題になっている。また、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などと比較して接着特性が十分でない場合もあり、用途が限定されている。そこで、本研究では、接着用途を対象として、業界ニーズの高い「高耐熱・低熱膨張性」と「可とう性」（柔軟で良好な折り曲げ特性）を両立する新規なポリイミド樹脂系のプラスチックフィルム資材を開発する。

2. 実験方法

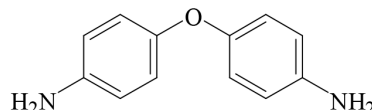
2.1 試料及び試薬

本研究において、ポリイミド樹脂原料のテトラカルボン酸二無水物は市販品をそのまま使用した。ジアミン類も市販品をそのまま使用し、4,4'-オキシジアニリン（以下ODA）、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン（以下BAPSM）、及び3,3'-ジヒドロキシベンゼン（以下HAB）を単独、又は任意の割合で混合してポリイミド樹脂原料とした。複合化に用いた熱硬化性

樹脂や各種溶剤類も精製や蒸留をすることなく市販品をそのまま使用した。図1に、本研究で使用したおもな原料の構造と名称、及び略号を示す。

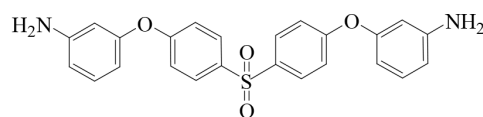


テトラカルボン酸二無水物



4,4'-オキシジアニリン

(ODA)



ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン

(BAPSM)

図1 使用した原料の構造と名称、及び略号

2.2 ポリアミック酸（ポリイミド樹脂前駆体）の合成、及びポリアミック酸／熱硬化性樹脂複合ワニスの調製

300mL容セパラブルフラスコに所定量のジアミン、及びN-メチルピロリドン（NMP）を仕込んだ。NMP量は、得られるポリアミック酸の濃度が20%になるように調整した。常温で攪拌し、ジアミンを完全に溶解させた後、液温が30℃を超えないよう、所定量のテトラ

カルボン酸二無水物を少量ずつ添加した。窒素雰囲気下で24時間の攪拌を続け、ポリアミック酸溶液を得た。

ポリアミック酸溶液をポリカップに秤量し、熱硬化性樹脂の所定量を添加し、完全に溶解させた。その後、この混合溶液を攪拌脱泡ミキサーで十分に混合・脱泡することにより、ポリアミック酸／熱硬化性樹脂複合ワニスとして得た。

2.3 ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの作製

前節で得たワニスを、離型フィルムを貼付したガラス板上に塗布した。塗布厚さは、硬化後のフィルムの厚さが20～30μmになるように調整した。塗布後、送風乾燥機を用いて80℃にて約2時間乾燥した。その後、フィルムを離型フィルムから剥がし、金枠に固定して窒素雰囲気下にて加熱処理した。加熱処理は、100℃、1時間、150℃、1時間、200℃、1時間、及び250℃、2時間と段階的に温度を上げながら実施した。放冷後、金枠から外して、ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムを得た。

2.4 測定と分析

【線熱膨張率(CTE)】得られたポリイミド樹脂／熱

硬化性樹脂複合フィルムから長さ13mm×幅5mmの短冊状試験片を切出した。チャック間距離10mmにて引張モードの熱機械測定(島津製作所製、TMA-60を用いた)を行い、熱膨張曲線から平均線熱膨張率(CTE、50℃～200℃)を求めた。測定条件は、30mL/minの窒素気流下、初期荷重10mN、昇温速度5℃/minとした。

【ガラス転移温度(Tg)】前項の熱機械測定において得られた熱膨張曲線の変曲点をガラス転移温度とした。

【可とう性】得られたポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合材料フィルムを90°折り曲げ、再び広げたときの状態を目視で判定した。ヒビ、割れが生じることなく、元の状態に広げることができたものを○、ヒビ、割れが生じたものを△、完全に割れたものを×と判定した。

3. 結果と考察

図2に得られたポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの例を示す。熱硬化性樹脂の複合化率0%では淡褐色透明を呈した。この透明度は、熱硬化性樹脂と複合することにより低下した。熱硬化性樹脂含有率

20wt%以上では、一部のものを除いて、急激にフィルムが脆化し、フィルム硬化工程において離型できなかった。このため、熱硬化性樹脂含有率15wt%までの試料において特性を評価した。

表1にODPAM/ODA系ポリイミド樹脂をマトリクスとしたポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの特性を、表2にODPAM/BAPSM系ポリイミド樹脂をマトリクスとしたポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの特性を示す。いずれの系においても、熱硬化性樹脂含有率の増加とともに、CTEが抑制されることが確認できた。その一方で、Tgは熱硬化性樹脂含有率によって顕著な変化は見られず、ほぼ一定だった。また、可とう性については、熱硬化性樹脂含有率の増加に従って低下する傾向にあったが、ODPAM/BAPSM系ポリイミド樹脂をマトリクスに用いた場合は、その可とう性の低下が幾分抑制されることがわかった。

今回の複合方法では、CTEが熱硬化性樹脂含有率の増加とともに低下することが確認できたが、Tgはほぼ一定の結果となった。これは、複合化した熱硬化性樹脂がポリイミド樹脂の分子運動を束縛するまでに至っていないことを示唆している。より高い複合効果を発現させるためには、複合方法を検討する必要がある。

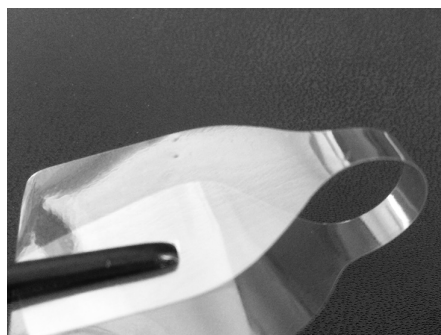


図2 ポリイミド樹脂フィルム(一例)

表1 ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合材料フィルムの特性 (ODPAM/ODA系ポリイミド樹脂)

試料 No.	1	2	3	4	5
熱硬化性樹脂含有率 [wt %]	0	2	5	10	15
CTE [ppm]	112	105	95	88	74
Tg [°C]	223	227	228	227	222

可とう性	○	○	△	△	△
------	---	---	---	---	---

表2 ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合材料フィルムの特性 (ODPAM/BAPSM系ポリイミド樹脂)

試料 No.	1	2	3	4	5
熱硬化性樹脂 含有率 [wt %]	0	2	5	10	15
CTE [ppm]	82	76	64	61	48
Tg [°C]	231	229	232	232	229
可とう性	○	○	○	△	△

4. 結 言

- 1)ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂を複合することで、線熱膨張係数の低下が確認された。
- 2)熱硬化性樹脂複合率20wt%以上では、フィルムが急激に脆化することを確認した。
- 3)より高い複合効果を得るためには、複合方法に検討の余地あると考えられる。

参考文献

- [1] 横田力男, 安藤慎治ら: “最新ポリイミド”, エヌ・ティー・エス (2010)
- [2] 古川信之: 接着, 49, pp.15-26 (2005)