

# 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

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。本年度はポリイミド樹脂に複合するポリベンゾオキサジン合成した。またポリベンゾオキサジンとポリイミド樹脂を複合化し、その複合効果を検証した。その結果、芳香族系ポリベンゾオキサジンにおいて、前駆体をオリゴマーにすることで、単独でのフィルム化が可能であり、かつ耐熱性と可とう性を両立することがわかった。また、ポリイミド樹脂にポリベンゾオキサジンを複合化することにより、耐熱性改善に効果が高いことがわかった。

## 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、ポリイミド樹脂は前駆体のポリアミド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<sup>[1][2]</sup>。近年は特に、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、用途が限定されてしまう場合もある。

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の開発を目指した。とくに、これまでの研究において、ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂を複合化することにより樹脂組成物の耐熱性改善に効果が高いことを見出している。本研究では、ベース樹脂とするポリイミド樹脂と複合する熱硬化性樹脂、とくに高耐熱性と可とう性を両立するポリベンゾオキサジンを得ることを目的として、オリゴマー型ベンゾオキサジンの合成を試みた。オリゴマー型ポリベンゾオキサジンについては、構造接着を目的としたエポキシ樹脂との複合効果等について報告<sup>[3]</sup>

もあり、ポリイミド樹脂との複合効果も期待される。そこで、合成したオリゴマー型ベンゾオキサジンとポリイミド樹脂を複合化し、その耐熱性に及ぼす効果を調べた。さらに、開発した樹脂組成物を用いて県内企業と共同でフレキシブル銅張積層板を試作した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料及び試薬

本研究において使用したベンゾオキサジン（ポリベンゾオキサジンの前駆体）やポリアミド酸（ポリイミドの前駆体）の原料、及び溶媒類は全て市販品を精製、そのまま使用した。図1にベンゾオキサジンの合成に使用したモノマーの構造と略号を示す。

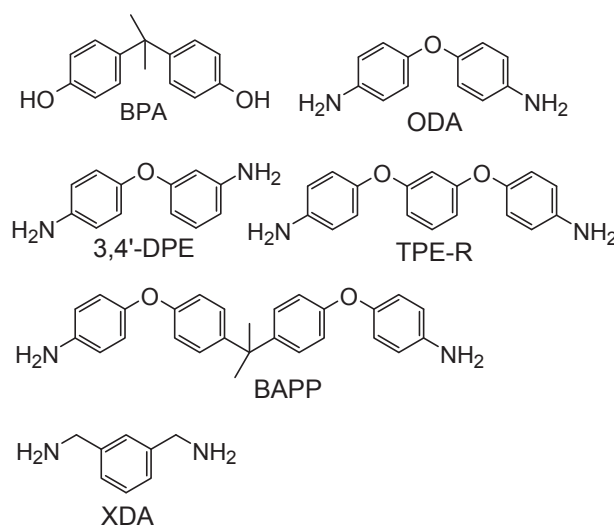


図1 モノマーの構造と略号

## 2.2 ベンゾオキサジン（ポリベンゾオキサジン前駆体）の合成

300mL 容セパラブルフラスコにビスフェノールとジアミンを仕込み、メタノールに完全に溶解させた。パラホルムアルデヒドを添加し、還流下で所定時間攪拌した。

次いで、反応液を 1500mL の純水に投入し激しく攪拌した。これを濾別することにより、白色粉体を得た。この粉体をイソプロピルアルコールで計 3 回洗浄と濾過を繰り返した。得られた粉体を 60℃ で定温乾燥、次いで真空乾燥することにより、ベンゾオキサジン（ポリベンゾオキサジン前駆体）を白色から淡褐色の粉体として得た。本合成系の反応を図 2 に示す。

生成物は赤外分光分析、及び 1H-NMR により、ベンゾオキサジン環が生成していることを確認した。また GPC 分析（後述）より未反応モノマーが残存していないことを確認した。

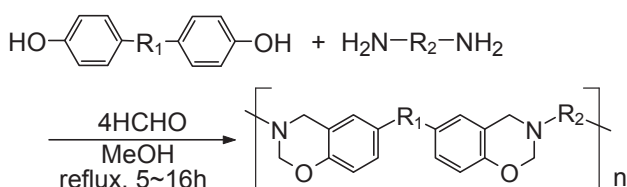


図 2 本合成系の反応式

## 2.3 ポリベンゾオキサジンフィルムの作製

2.2 節で得たベンゾオキサジンを N-メチルピロリドン (NMP) の 25% 溶液とした。予め攪拌脱泡した溶液を、離型フィルムを貼付したガラス板上に均一に塗布した。塗布厚さは、硬化後のフィルムの厚さが 100 μm 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 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、金枠に固定して加熱処理した。加熱処理は、140℃ にて 1 時間、170℃ にて 1 時間、200℃ にて 1 時間、さらに 240℃ にて 1 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、ポリベンゾオキサジンフィルムを得た。

## 2.4 ポリベンゾオキサジンとポリイミドの複合化

2.2 節で得たベンゾオキサジンとポリアミド酸の所定量を混合し NMP 溶液とした。以降、2.3 節と同様の操作と熱処理を行い、ポリベンゾオキサジン/ポリイミド複合フィルムを得た。なお、ポリアミド酸は NMP 溶媒中で常法により合成したものを使用した。

原料にはテトラカルボン酸二無水物としてオキシジフタル酸二無水物を、芳香族ジアミンとして 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 (BAPS-M)、及び 3,3'-ジヒドロキシベンゼン (HAB) を 75%、20%、5% のモル濃度で混合したものを使用した。

## 2.5 測定と分析

【分子量、及び分子量分布】ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により分析した。分子量は標準ポリスチレンを使用した検量線から換算して算出した。分析条件は以下のとおりとした。カラム: Shodex LF604×3 本、検出器: 紫外可視分光光度検出器、測定波長: 254nm、移動相: THF、カラム槽温度: 40℃、移動相流量: 0.6mL/min

【重量減少温度 ( $T_{d5}$ 、 $T_{d10}$ )、及び 540℃ 残渣率 ( $RW_{540}$ )】熱重量示差熱同時測定により測定した。測定条件は、30mL/min の窒素気流下、昇温速度 10℃/min とした。初期から 5%、及び 10% の重量が減少した温度をそれぞれ 5% 重量減少温度、10% 重量減少温度とした。また、初期重量に対する 540℃ 時点における重量の割合を 540℃ 残渣率とした。

【線熱膨張率 ( $CTE$ )】ポリベンゾオキサジンフィルムから長さ 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を行い、熱膨張曲線から平均線熱膨張率 ( $CTE$ 、50℃～200℃) を求めた。なお、測定に際しては、一旦加熱昇温させた後、常温まで冷却し、再度加熱昇温した。平均熱膨張率 ( $CTE$ ) は、2 回目の昇温時の TMA カーブを採用した。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 ( $T_g$ )】ポリベンゾオキサジンフィルムから長さ 50mm×幅 5mm の短冊状試験片を切出した。チャック間距離 20mm にて動的粘弾性測定を行い、得られた損失正接 ( $\tan \delta$ ) のピーク温度をガラス転移温度 ( $T_g$ ) とした。測定条件は 30mL/min の窒素気流下、印加周波数 0.1Hz、昇温速度 5℃/min とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ベンゾオキサジンの合成と硬化フィルムの特性

ベンゾオキサジン合成反応の初期段階において若干の不溶物が生成したが、反応が進行するとともに完全に消失した。これは、ホルムアルデヒドとジアミンによるトリアジンオリゴマーの生成によるものと推測さ

れる。いったん生成したトリアジンオリゴマーは熱的に不安定であるために、時間の経過とともに分解し、反応系内にホルムアルデヒド、及びジアミンとして取り込まれて消失したものと考えられる。オリゴマー型ベンゾオキサジンの合成においては、ゲル生成とその除去が課題となっているが、本合成系においては、全ての合成系でゲルが生じることはなかった。得られたベンゾオキサジンはNMPなどの極性溶媒に対して易溶性を示した。

ベンゾオキサジン硬化物（ポリベンゾオキサジン）のフィルムはいずれも図3に示すように可とう性に富んだ褐色透明フィルムとして得られた。フィルム厚さは100 $\mu$ m程度であった。従来のモノマー型ベンゾオキサジンは脆性が高く、一般的にフィルム化が困難である。たとえフィルム化することができたとしても、非常に脆いために、折り曲げたり、丸めたりすることはできなかった。一方、本研究で得られたオリゴマー型ベンゾオキサジンは、フィルム化することが可能で、かつ容易に折り曲げることができた。

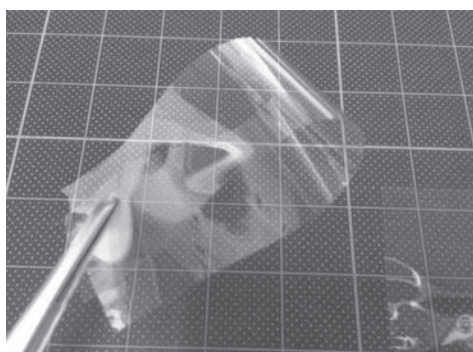


図3 ポリベンゾオキサジンフィルム

表1にベンゾキサジン、及びその硬化物の特性を示す。今回合成したベンゾオキサジンは、分子量は2800から6000弱の高分子量体であった。

$T_{d5}$ と $T_{d10}$ は4環系ジアミンであるBAPPを用いたポリベンゾオキサジンが最も高かった。単環系の脂肪族アミンXDAを用いたポリベンゾオキサジンは、 $T_{d5}$ 、 $T_{d10}$ 、及び $RW_{540}$ の何れにおいても最も低い値を示し、化学的耐熱性に乏しいという結果になった。一方、CTEはXDAを用いた系が最も小さく、常温から200 $^{\circ}$ C程度の共有結合の切断（熱分解）をとともなわない温度域においては熱安定性に優れていると考えられる。

表1 ポリベンゾオキサジンの特性

Sample	Mw	$T_{d5}$ [ $^{\circ}$ C]	$T_{d10}$ [ $^{\circ}$ C]	$RW_{540}$ [%]	CTE [ppm/K]
BPA / XDA	2813	262	287	32.2	20.7
BPA / 3,4-DPE	5927	327	350	67.0	26.8
BPA / ODA	4266	325	342	58.0	41.0
BPA / TPE-R	4928	325	352	45.2	69.8
BPA / BAPP	3108	353	383	46.0	39.7

図4にジアミン類を種々変化させたポリベンゾオキサジン硬化物の熱重量減少曲線を示す。 $RW_{540}$ を比較すると、ODA(2環体)>TPE-R(3環体)>BAPP(4環体)の順に高くなった。脂肪族ジアミンのXDAは最も低い値を示した。架橋点間距離が短いものほど化学的耐熱性が高い傾向にあった。このことから、ポリベンゾオキサジンの化学的耐熱性は架橋密度と相関があると考えられる。また、2環系ジアミン同士の比較では、3,4'-DPE>ODAとなった。これは、p-p体よりもp-m体の方が分子鎖のパッキング度が高いためと考えられる。

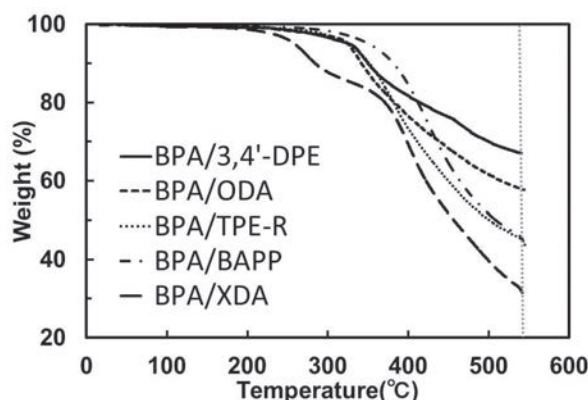


図4 硬化物の熱重量減少曲線  
(BPA/TPE-R系ポリベンゾオキサジン)

図5にBPA/TPE-R系ベンゾオキサジンの熱処理温度と貯蔵弾性率( $E'$ )の関係を示す。熱処理温度が高いものほど硬化が進行し、 $E'$ の転移域が高温側にシフトした。140 $^{\circ}$ Cで熱処理したものは、100 $^{\circ}$ C付近で急激に $E'$ が低下し、ベンゾオキサジン単体でのフィルム接着剤としての可能性を示唆するものであった。

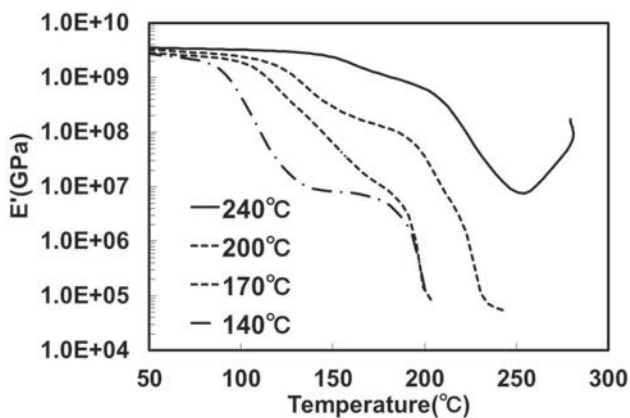


図5 熱処理温度と貯蔵弾性率の関係  
(BPA/TPE-R系ポリベンゾオキサジン)

図6にBPA/TPE-R系ポリベンゾオキサジンの熱処理温度と損失正接 ( $\tan \delta$ ) の関係を示す。硬化温度が低いものは、100°Cから150°C付近にかけて未硬化部に由来する  $T_g$  が観測された。今回加熱硬化条件(1時間)では240°Cにおいても160°C付近に若干の未硬化部に由来する  $T_g$  が観測された。なお、硬化部の  $T_g$  は251°Cだった。

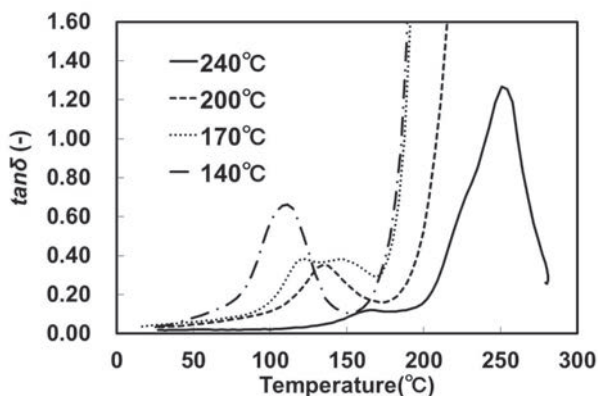


図6 熱処理温度と損失正接の関係  
(BPA/TPE-R系ポリベンゾオキサジン)

### 3.2 ポリベンゾオキサジンとポリイミドの複合化

ポリイミドに対して、ベンゾオキサジンを0%から20%まで添加して複合化フィルムを作製した。ベンゾオキサジンには前節で得たBPA/TPE-R系ベンゾオキサジンを用いた。複合化フィルムの特性を表2に示す。ポリイミド単体の  $T_g$  は182°Cであるが、ポリベンゾオキサジンとの複合により、これが229°Cまで向上した。成形性についても、高濃度、高粘度であるがゆえに成形性に難点があったポリアミド酸に、オリゴマー型ベンゾオキサジンを混合溶解することにより、粘度の低下が実現し、フィルム成形性が向上した。ポリイミド

フィルムの成形にあたっては、環境負荷軽減のために有機溶剤の使用を抑える傾向にある。すなわち、前駆体であるポリアミド酸の溶液濃度を高く設定する傾向にある。高濃度であっても作業性、成形性を低下させることのないオリゴマー型ベンゾオキサジンとの複合は好適と思われる。

表2 複合化フィルムの特性

No.	ベンゾ オキサジン 複合化率	$T_g$ [°C]	成形性
1	0%	182	×~△
2	10%	215	△~○
3	15%	228	○
4	20%	229	○

### 3.3 フレキシブル銅張積層板の試作

試作したフレキシブル銅張積層板を図7に示す。試作品の樹脂層表面にピンホールが発生した。このピンホールは、ポリベンゾオキサジンの添加率が高いほど生じる頻度が高いことから、ポリベンゾオキサジンに起因するものと推測された。硬化過程に生じる副生ガスに起因すると考えられる。また、このピンホールは硬化温度を下げると低減することを確認した。このような課題が残っているが、可とう性と密着性に優れたフィルムを得ることができた。今後、ピンホール対策のための改良検討を進めていきたい。

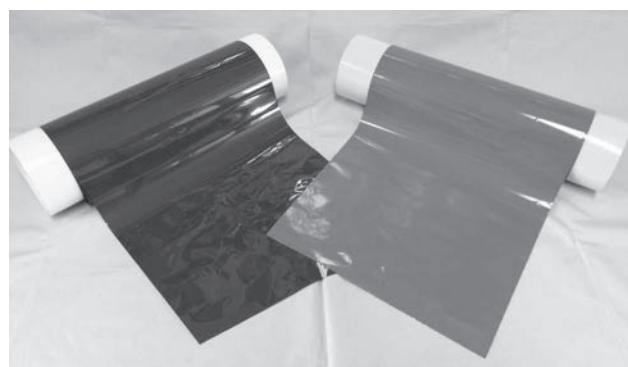


図7 フレキシブル銅張積層板

## 4. 結 言

- 1) オリゴマー型ベンゾオキサジンの合成過程ではホルムアルデヒド源に粒状のパラホルムアルデヒドを用いることにより、ゲル生成を抑制することができた。
- 2) オリゴマー型ベンゾオキサジンのフィルム成形能は良好であり、可とう性に富んだ硬化物を得た。

- 3) 2環系芳香族ジアミン (3,4'-DPE、ODA) を用いたポリベンゾオキサジンは、540℃残渣率が高かった。難燃性向上が期待できる。
- 4) 5% 及び 10% 重量減少温度は、脂肪族ジアミン (XDA) よりも、芳香族ジアミンを用いた系の方が高かった。
- 5) 半硬化状態 (140℃加熱) のフィルムは、常温において良好なハンドリング性を有す一方で、100～150℃付近で軟化することがわかった。
- 6) オリゴマー型ベンゾオキサジンを熱可塑性ポリイミドと複合化するとワニス粘度が低下することがわかった。また、ガラス転移温度の向上に寄与することがわかった。
- 7) フレキシブル銅張積層板を試作した。密着性、可とう性等に十分な実用特性を有することを確認した。その一方で、ピンホールの発生について解決すべき課題が明らかになった。

#### 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).
- [3] 市瀬英明, 池田まゆみ, 大塚瑞希, 里見暢子, 古川信之, 竹市力, 構造接着研究シンポジウム講演要旨集, 1, 24 (2016).