

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550174

研究課題名（和文） セミIPN型耐熱性分子複合材料の開発と応用

研究課題名（英文） Development and Application of Heat-resistance Molecular Level Composites with semi-IPN Structure

研究代表者

古川 信之 (FURUKAWA NOBUYUKI)

佐世保工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：00413873

研究成果の概要（和文）：近年、ポリイミドは様々な目的で耐熱性、電気的特性および耐久性に優れているため絶縁材料や接着フィルム等に広く用いられている。本研究では、フェノール性ヒドロキシ基を有する熱可塑性ポリイミドとベンゾオキサジンからなる新規な分子複合材料を開発し、その組成と様々な特性の関係について研究を行った。ポリイミド構造中のヒドロキシ基は、ベンゾオキサジンの開環重合を促進させる触媒として機能させる目的で導入した。分子複合材料は、可とう性を有し、高い耐熱性を示した。また、せん断接着強度および剥離強度の評価を行い、工業的接着剤として良好な接着特性を有していることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）： Recently, polyimides have been widely used for insulators and adhesive films because of the heat resistance, electric properties and durability. In this research, new class of molecular level composites composed of an thermoplastic aromatic polyimide with phenolic hydroxy group and benzoxazines were developed, and relationship between the composition and various properties were studied. The hydroxyl in the polyimide chain group was introduced as catalysis for ring opening polymerization of benzoxazines. The molecular level composites exhibited flexible and high heat resistance. In addition, the lap shear bond strength and peel strength of composite films were evaluated and the composites have good adhesive properties for industrial application.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、有機工業材料

キーワード：接着剤、耐熱有機材料

1. 研究開始当初の背景

今日、電気・電子部材用樹脂材料の高性能化が強く望まれており、プリント回路基板用（特に車載用）接着材料、フィルム材料、コーティング材料、半導体関連材料（特に封止材料）をはじめとする実用材料としての応用

技術を社会へ提供し、実用化を最終目標として推進した。特に、熱可塑性ポリイミドとベンゾオキサジン系熱硬化性樹脂からなる、セミIPN型耐熱材料に焦点を当て開発を行った。

2. 研究の目的

本研究では、従来の研究を体系的に発展させ、新材料技術を確立するため、新規な高靱性ベンゾオキサジンの開発とともに、ベンゾオキサジン構造とその架橋反応物の耐熱性および機械的特性、耐湿耐久性等について、新規な材料技術として体系的化すること、さらに、有用な分子複合材料技術を社会へ提供することを目的とする。また、この分子複合化は、これにより従来材料の高性能化を達成することが可能で、新規高性能分子複合材料の創製技術でもある。今日、電気・電子部材用樹脂材料の高性能化が強く望まれており、プリント回路基板用（特に車載用）接着材料、フィルム材料、コーティング材料、半導体関連材料（特に封止材料）をはじめとする実用材料としての応用技術を社会へ提供し、実用化を最終目標として推進する。

3. 研究の方法

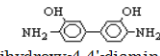
本研究では、熱可塑性ポリイミドとベンゾオキサジン系熱硬化性樹脂からなる、セミIPN型耐熱接着材料を中心に研究を実施した。これは、オキシジフタル酸無水物系熱可塑性ポリイミド鎖中に、フェノール性水酸基およびスルホン酸基を導入したポリイミド材料と、耐熱性ベンゾオキサジン系熱硬化性樹脂を主成分とする複合材料で、ポリイミド鎖中に導入された官能基が、熱硬化性樹脂の反応触媒として機能する新規な複合材料である。これらは温和な熱圧着条件で、250℃以下の温度で、15MPa以下の圧力で、強固な接着強度（剥離強度；1.2Nm以上）を得ることができる。また、ベンゾオキサジンは、開環重合後の構造中に、三級アミン構造とフェノール性水酸基を有している。この構造は、それぞれエポキシ樹脂の熱硬化反応において、硬化促進触媒、硬化反応剤としての役割を果たす。このため、ベンゾオキサジン樹脂とエポキシ樹脂の分子レベルでの複合化は、相互に反応し合っ、新規IPNを形成することが予想される。このベンゾオキサジン樹脂とエポキシ樹脂の相互的反応によりエポキシ樹脂の耐熱性向上、電気的および熱的特性向上へ繋がる可能性があり、高性能半導体封止材やフリップチップ用や多層プリント基板用接着剤への応用が期待できる。

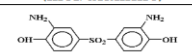
4. 研究成果

(1) セミIPN型分子複合材料の組成と耐熱特性

新規複合材料の組成を表1に示す。新規分子複合材料の動的粘弾性測定(DMA)を行い、複合材料中のBXZの架橋反応前後におけるガラス転移温度を求めた。同一組成の複合材料であっても、複合材料中のBXZの架橋反応により、ガラス転移温度が大幅に変化すること

表1. 新規複合材料組成表

No.	HAB導入率 (mol/diamine)	BXZ添加量 (wt%/PI)
 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminophenyl		
1	0	10.0
2	5	0.0
3		2.5
4		5.0
5		10.0
6		20.0
7		30.0
8	20	10.0

No.	HABS導入率 (mol/diamine)	BXZ添加量 (wt%/PI)
 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxy diphenyl sulfone		
9	5	10.0
10		20.0
11		30.0
12	20	10.0
13		20.0
14	50	10.0

が明らかになった。この傾向は、No. 5, 9に限らず、作成した全ての複合材料に見られた。

BXZは、平均分子量の低下から、ポリイミド溶液に対して可塑剤として働くと思われる。可塑剤を添加した場合のガラス転移温度は次の式で表される。

$$T_g = T1\phi_1 + T2\phi_2$$

T1は可塑剤単体のTg、T2はポリイミドのTg、その体積分率が ϕ_1 、 ϕ_2 である。この式に、BXZ、ポリイミドのそれを代入すると、以下のようになる。

$$T_g = (187 \times 0.91) + (199.5 \times 99.09) = 199.38$$

250℃熱処理後の複合材料のガラス転移温度が、上式で求めた温度よりも高温側であることから、分子複合材料中のBXZの架橋反応により、BXZの三次元網目構造とポリイミド直鎖とのsemi-IPN構造がある程度形成され、ポリイミドのマイクロブラウン運動が抑制されたと考えられる。また、両分子複合材料のガラス転移温度が独立して観測されたため、複合させたポリイミドとBXZは、相溶性が高いと思われる。

(2) ポリイミド鎖への官能基(-OH)の導入効果

表2. HAB導入率によるガラス転移温度 (Tg) の変化

No.	HAB導入率 (wt%/diamine)	Tg1 ¹⁾ (°C)	Tg2 ²⁾ (°C)	ΔTg(°C)
1	0	175.2	225.8	50.6
2	5	174.7	236	61.3
8	20	203.5	245.7	42.2

- 1) BXZ架橋前、損失弾性率 E'' のピーク
2) BXZ架橋後、損失弾性率 E'' のピーク

BXZ の架橋反応は、酸・塩基によって促進される。新規分子複合材料中のポリイミドの側鎖に水酸基 (-OH) を導入し、導入率の違いによるガラス転移温度の変化を以下に示した (表 2, 3)。HAB (-OH) が存在す

表3. HABS導入率によるガラス転移温度 (Tg) の変化

No.	HABS導入率 (wt%/diamine)	Tg1 ¹⁾ (°C)	Tg2 ²⁾ (°C)
9	5	224.3	232.9
14	50	230.4	260

- 1) BXZ架橋後、損失弾性率 E'' のピーク
2) BXZ架橋後、tan-δ のピーク

ることで、分子複合材料中でも BXZ の架橋反応は促進され、その効果は、HAB 導入率に依存するところが大きいことが明らかになった。通常、高分子量のポリイミドに、低分子量の BXZ モノマーを添加すると、それ自身が可塑剤の働きをし、分子間相互作用を低下させ、ポリイミド単体のガラス転移温度よりも複合材料のそれは低下する。複合化に用いたポリイミドのガラス転移温度は約 200°C であり、No. 1, No. 2 の複合材料は可塑剤効果により、ガラス転移温度は 200°C よりも低い値を示した。しかし、No. 8 の複合材料 (250°C) は、この複合材料は他の二つと比べると、BXZ 架橋反応前のガラス転移温度が高い値を示している。このことから、HAB 導入率が高い場合、180°C の温度でも、架橋反応が進行する可能性が示唆された。

(3) BXZ 添加率とガラス転移温度の関係

BXZ 添加率を変え、それによる複合材料のガラス転移温度変化を 図 1, 表 4 に示した。10, 20, 30wt%/PI の複合材料も、BXZ の架橋反応によりガラス転移温度は上昇したが、その最大は 236°C で、それ以上の BXZ 添加率では、ガラス転移温度の上昇は見られなかった。BXZ30wt%以上の含有率の複合材料は、ガラス転移温度は BXZ 添加率に依存せず、添加量が 30wt%/PI 未満の複合材料では、そのガラス転移温度は上昇する結果が得られた。

表4. BXZ添加率によるガラス転移温度の変化

No.	BXZ添加率 (wt%/PI)	Tg1 ¹⁾ (°C)	Tg2 ²⁾ (°C)	ΔTg(°C)
2	0.0	191.5	199.5	8.0
3	2.5	168.3	220.5	52.2
4	5.0	-	220.0	-
5	10.0	174.7	236.0	61.3
6	20.0	115.0	230.9	115.9
7	30.0	191.5	230.6	39.1

- 1) BXZ架橋反応前の損失弾性率 E'' のピーク
2) BXZ架橋反応後の損失弾性率 E'' のピーク

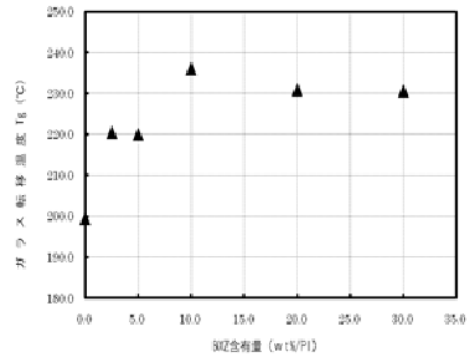


図 1. BXZ 添加率とガラス転移温度の関係

(4) セミ I P N 型複合材料の接着強度

T 字剥離 (剥離試験 JIS K 6854-3)、せん断接着 (JIS K 6850) による接着強度試験を行い、複合材料中の BXZ 含有率と接着強度の評価を行った。剥離試験およびせん断接着試験の測定方法、およびその結果を以下に示した (表 5, 表 6)。

表 5. セミ I P N 型複合材料の剥離接着強度

No.	圧着温度 ¹⁾	接着強度 (剥離) (N/m)
2	250	950.0
5	220	446.0
6	205	318.0

1) Tg + 50 (°C)

表 6. セミ I P N 型複合材料のせん断接着強度

No.	圧着温度 ¹⁾	接着強度 ²⁾ (せん断) (N)
2	250	5586
5	220	2821
6	205	3233

1) Tg + 50 (°C)

2) 測定値の算術平均 (n=3)

せん断接着強度、剥離強度ともに No. 2 の材料が高い値を示した。今後、複合材料の成形条件や圧着熱条件等について詳細な検討が必要であるが、複合組成を変えることにより、幅広い接着領域を持つホットメルト型のフィルム状接着材料としての用途も期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

①Preparation of high molecular weight polybenzoxazine prepolymers containing siloxane unites and properties of their thermosets, Tsutomu Takeichi Takuya Kano, Tarek Agag, Takehiro Kawaguch, Nobuyuki Furukawa, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry, Vol. 48 (24), p5945-5952 (2010) (査読有)

[学会発表] (計3件)

①芳香族系ポリトロキエーテルおよび耐熱性ポリマーの開発、古川信之、伊豆美樹、竹市力、2012. 08. 09、豊橋技術科学大学、高専連携教育研究プロジェクト発表会

②イミド構造を有する新規ベンゾオキサジンおよび分子複合材の開発、浅田昌也、古川信之、竹市力、2012. 08. 09、豊橋技術科学大学、高専連携教育研究プロジェクト発表会

③イミド構造を有する新規ベンゾオキサジンおよび分子複合材の開発、浅田昌也、古川信之、市瀬英明、竹市力、2011. 06. 17、愛知工業大学、第49回日本接着学会年次大会

[図書] (計6件)

①電子部品の接着材料技術 徹底解説、古川信之、Electronic Journal Archives, No. 283, p1-130、(株)電子ジャーナル (2012)

②Epoxy Resin and Phenol-Formaldehyde Resins, T. Takeichi and N. Furukawa, Polymer Science: A Comprehensive reference, 2nd Ed., Vol. 5, pp723-751 (2012)

③新訂 最新ポリイミドー基礎と応用ー (分担執筆)、シロキサンプロックポリイミド、古川信之、和田幸裕、横田力男他編、(株)エヌ・ティー・エス、p305-313 (2010)

④産業を支えるスーパーエンジニアリングプラスチックーポリイミドとは何か?ー、古川信之、Material Stage, No. 6, p7-12(2010)

⑤剥離トラブル/接着・密着性の対策・向上 (分担執筆)、ポリイミド材料の接着性制御、古川信之、サイエンス&テクノロジー(株)編、1st Ed., Chap. 1, p 67-91 (2010)

⑥産業を支えるスーパーエンジニアリングプラスチックーポリイミドとは何か?ー 古川信之、Material Stage, No. 6, p7-12(2010)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sasebo.ac.jp/research/system/view/viewdata.cgi?n=furuka+bio>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 信之 (FURUKAWA NOBUYUKI)
佐世保工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：00413873

(2) 研究分担者

竹市 力 (TAKEICHI TSUTOMU)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90126938

(H22～H24)

城野 祐生 (JOHONO YUUKI)

佐世保工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：80353233

(H24)