電子部品におけるポリエステル系高分子の高次構造制御による寸法安定化について

今泉 豊博，大谷 修

リレーやスイッチなどの機構デバイスでは、機械的／電気的特性が優れることからポリエステル系高分子の成型品が使用されている。一方で、ポリエステル系高分子の成型品は、熱が加わることで寸法変化が生じるため、成型品寸法の熱的安定化が重要である。本稿では、成型品寸法を制御する因子として、高分子の結晶サイズ粗大化が効果的であることを見出した。ポリエステル内の高分子は、相転移を起こす温度以上で熱処理を行うことで、結晶サイズが粗大化し、成型品の形状変化を抑制することができる。寸法変化や結晶サイズの変化は線膨張量やX線回折により明らかにした。

Dimensional Stabilization by Controlling the Higher-order Structure of Polyester Polymers in Electronic Components

IMAIZUMI Toyohiro and OTANI Osamu

In mechanical devices such as relays and switches, polyester-based polymer molded products are used because of their excellent mechanical/electrical characteristics. On the other hand, it is important to control the dimensions of the molded product because the dimensions of the polyester-based polymer molded product change due to the application of heat. In this paper, we have found that coarsening of polymer crystal sizes is effective as a factor that controls the dimensions of molded products. By heat-treating the polymer in the polyester at a temperature higher than the temperature at which the phase transition occurs, the crystal size becomes coarse and the shape change of the molded product can be suppressed. Changes in dimensions and crystal size were clarified by the amount of linear expansion and X-ray diffraction.

1. まえがき

近年、機構デバイスなどの電子部品は超小型・超薄膜化が求められている。それに従い、射出成型品各部において精密な寸法精度が要求される。ガラスフィラー入りのポリエステル系高分子は優れた機械的および電気的特性を有し、かつ成形性や難燃性が良好なため、小型の電子部品の成型品として幅広く使用されている。弊社でも、リレーやスイッチなどの機構デバイスの部材に使用している[1)]。

一方で、樹脂材料は熱変化による膨張・収縮が金属材料に対して大きいため、小型の機構デバイスの成型品は変形すると特性に影響を与える可能性がある[2)]。従来、この成型品の寸法安定性については、製造現場での成形条件の調整や、部品寸法に合わせた製品特性の調整などで品質を安定させていた。

Contact : *IMAIZUMI Toyohiro* toyohiro.imaizumi@omron.com

我々は、成型品の寸法安定性について、高分子物性と高分子構造学の観点からアプローチした。高分子の特性は、高分子中に含まれる分子構造とともに、高次構造とよばれる結晶サイズに依存するところが大きい。一般的には、結晶サイズが粗大化すると、熱的安定性が向上する[3)]。仮説として、高次構造である結晶サイズが増加すると、熱的特性が向上し、寸法安定性に寄与するとした。

本研究では、ポリエステル系高分子の結晶サイズを粗大化する手法として事前の熱処理を考案した。具体的には熱処理前後の線膨張量測定とX線回折から、高次構造がもたらす熱的性質の違いを明らかにした。結論として、事前に熱処理を行うことでポリエステル系高分子の結晶サイズを粗大化させ、寸法安定性を向上させることができることを見出したのでここで報告する。

2. 検証内容

2.1 成型品の準備

ガラスフィラー入りのポリエステル系高分子を用いた成型品は、部品形状と材料物性の比較を行うため、図 1 に示す形状の部品寸法測定用の成型品と、図 2 に示す材料物性評価用に平板（60mm×60mm×0.75mmt）から切削した試験片（3mm×20mm×0.75mmt）の 2 種類を準備した。成型品および平板は射出成型機を用いて成形した。また、材料物性評価用の試験片は、熱の影響を極力抑えるため、上記に述べたサイズに常温で切削加工を行った。

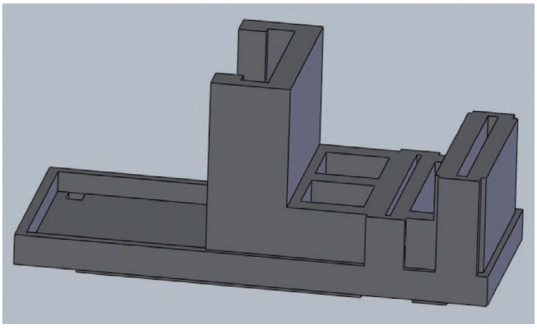

図 1　成型品（部品寸法測定用）

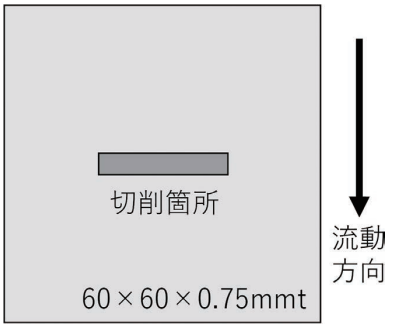

図 2　材料物性評価用試験片

2.2 測定

成型品（部品寸法測定用）の測定で用いた試料は、表 1 に示す熱処理条件での前処理を行った後に、さらに加熱処理を加えた。処理した試料は常温に冷却し、図 3 に示す測定箇所の寸法を前処理後/加熱処理後で測定し、その変化量を算出した。

表 1　成型品（部品寸法測定用）の熱処理条件

	前処理条件		加熱処理条件	
	温度	時間	温度	時間
成型品 1	前処理なし	前処理なし	120°C	30 min
成型品 2	140°C	30 min	120°C	30 min

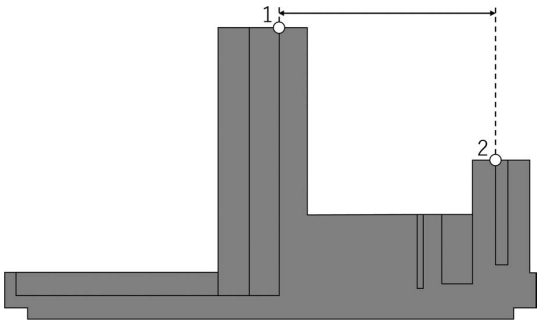

図 3　成型品（部品寸法測定用）の寸法測定箇所を表わした断面図（点 12 間）

材料物性評価用として、熱処理条件が異なる試験片を準備した（表 2）。材料物性評価は線膨張量測定（TMA）および X 線回折測定（XRD）を行った。

表 2　材料物性評価用試験片の熱処理条件

	熱処理有無	熱処理条件	
		温度	時間
試験片 A	なし	—	—
試験片 B	あり	140°C	30min

線膨張測定（TMA）は SII 製 SS6100 を用いた。測定条件は引張モードで25℃から200℃まで加熱をしながら寸法の変化を測定した。熱処理の影響を比較するため、同一試料を同じ条件で 2 回測定を行った。

X 線回折は BRUKER AXS 製 DS DISCOVER を用いた。線源は CuKa＝1.5418 を用いて、2θ＝5～60° の回折角範囲で測定した。ポリエステル系高分子材料の結晶サイズについては、以下の式(1)より算出した[4)]。

$$結晶子サイズ\ [nm] = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta_e^2 - \beta_0^2}\cos\theta} \qquad (1)$$

ここで、各係数は、λ：X線波長（＝0.154nm）、β_e：回折ピークの半値幅、β_0：半値幅の補正値（＝0.13°）、K：Scherrer 定数（＝0.9）である。

3. 結果と考察

3.1 結果

3.1.1 成型品（部品寸法測定用）の寸法測定結果

表 1 の試料に対し、加熱前後の寸法変化量の結果を図 4 に示す。図 4 から熱処理（前処理）を行っていない“成型品 1”において寸法が減少した。これは成型品が変形（寸法変化）したこと示す。また、前処理を行った“成型品 2”では寸法変化がほとんどないことが判る。この結果から、

前処理によって、寸法の変化を抑制できることが判った。以降、熱処理（前処理）による寸法変化の制御について記述する。

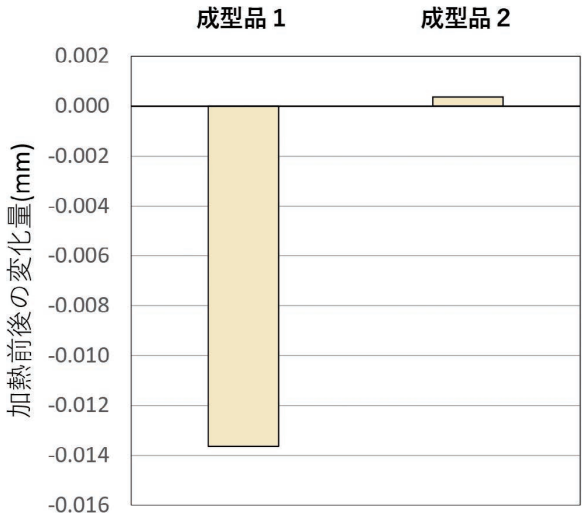

図４　成型品（部品寸法測定用）の加熱前後の寸法変化量

3.1.2 線膨張測定結果

前節の成型品（部品寸法測定用）で使用したポリエステル系高分子が熱処理によって起こす変化を試験片で確認する。表２に示す試験片Ａに対し、25℃から200℃まで加熱しながら線膨張量の測定を行った後、室温に戻す。これを１プロセスとし、このプロセスを２回行った。その結果を図５に示す。

図５から、２回の加熱全てで温度の上昇に伴い、線膨張量が増加する傾向が確認された。また、65℃から100℃付近で、１回目の加熱と２回目で線膨張量の傾向が異なり、１回目の加熱では、膨張量の傾きが小さくなった。

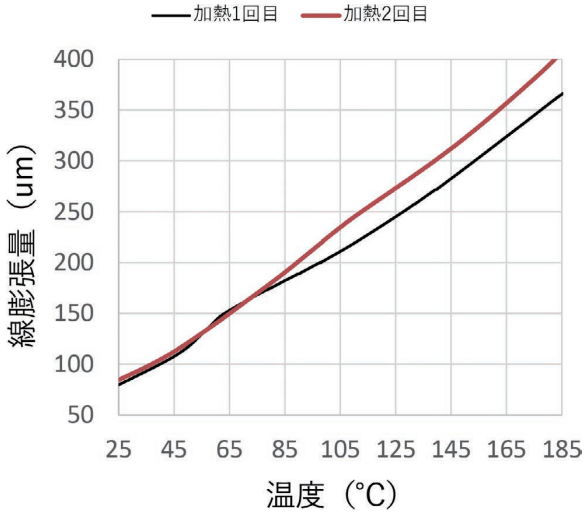

図５　試験片Ａ（熱処理なし）の線膨張測定結果

次に熱処理による履歴が線膨張量に与える影響を確認するため、試験片Ｂに対して試験片Ａと同様の評価を行った。その結果を図６に示す。図６に見られるように、熱処理温度である140℃付近まで線膨張量が全く同じ挙動を示すことが分かった。その後、線膨張量の傾向が異なった。

具体的な挙動変化を確認するため、図５（熱処理なし）と図６（熱処理あり）の１回目の線膨張量の傾きをプロットした結果を図７に示す。図７では、試験片Ａ（熱処理なし）はポリエステル系高分子のガラス転移点を示す60℃付近（55℃）のピーク（相転移ピーク）が観測され、試験片Ｂはガラス転移点付近の相転移ピークが観測できなかった。

以上の傾向から、熱処理を行うことで、ガラス転移点での相転移を抑制できることが判った。これにより、成型品の寸法変化の挙動を材料物性として再現することができた。

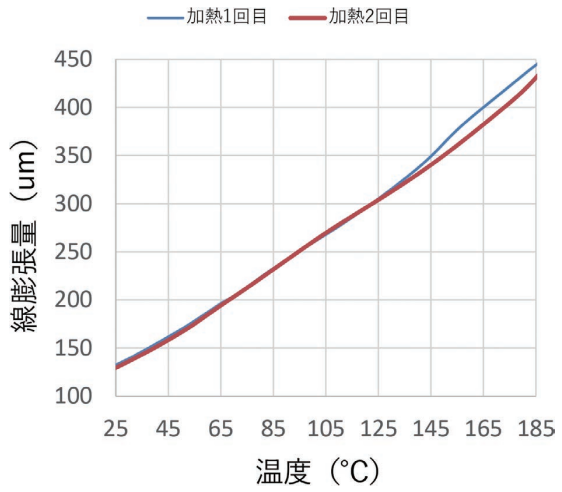

図６　試験片Ｂ（140℃熱処理）の線膨張測定結果

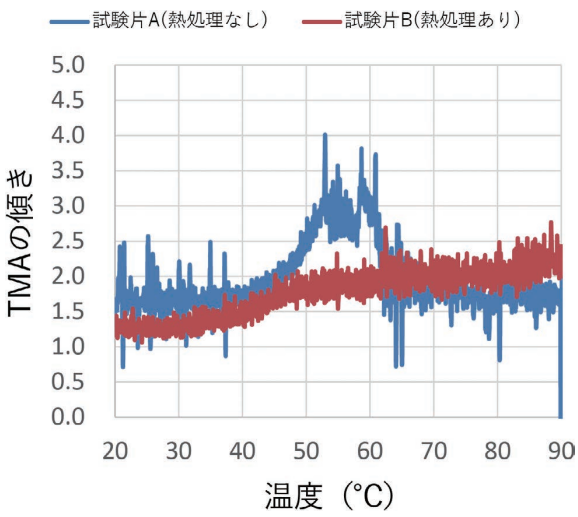

図７　試験片の線膨張の傾き

3.1.3 X 線回折測定結果

前節におけるガラス転移点の相転移が抑制される要因を明確にするため、X 線回折を実施した。図 8 に熱処理条件が異なる試料（表2に示す熱処理なし（試験片A）、熱処理あり 140℃（試験片B））のX線回折パターンを示す。ポリエステル系高分子のα結晶に由来するピークが 2θ=15~25° 付近に確認された。なお、鋭角なピークはガラスフィラーや添加剤に由来するピークである。

今回、ポリエステルの特徴なピークである 17.3° 付近の（010）面をもとに議論していく[4]。このピークは、熱処理を行うことで、このピークがシャープになり、半値幅[5] が 0.940 から 0.858 に減少した。

さらにこの半値幅をもとに式 1 を用いて、結晶サイズを計算した。結晶サイズは熱処理前が 8.5nm、熱処理後が 9.6nm となった。従って、熱処理によって 10%程度結晶サイズが粗大化した。つまり、ポリエステル系高分子は熱処理によって結晶サイズが粗大化するため、成型品自体の寸法が変化することが示された。

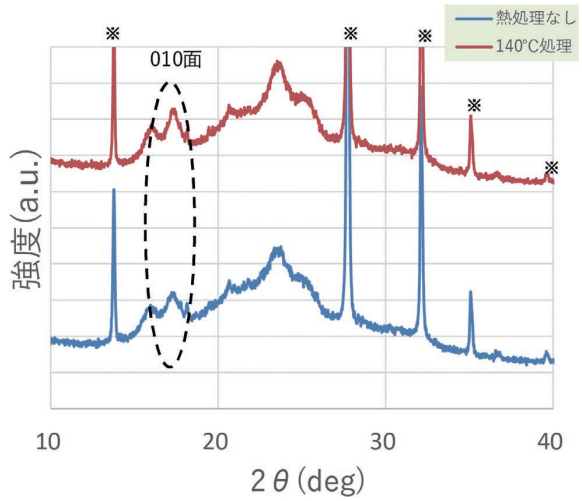

図 8　試験片の X 線回折測定結果
（注意：※はポリエステルに含まれるガラスフィラーや添加剤に由来するピーク）

3.2 考察

熱を加える際、熱処理（前処理）を行うことで、1 回目と 2 回目の線膨張量が同じ傾向であるのに対し、熱処理（前処理）を行わないと線膨張量の傾向が変化した。これは X 線回折の結晶サイズの粗大化で説明することができる。加熱によって結晶サイズが粗大化することで高分子間の自由体積が減少し、密度が高くなることで線膨張量の傾きが減少する。熱処理（前処理）の実施により、その後の加熱による結晶サイズの変化は生じないため、線膨張量の傾向が変化しない。一方、熱処理（前処理）がない状態で加熱すると結晶サイズが粗大化し、線膨張量の変化が生じた。この結果から、成型品の熱処理（前処理）有無による寸法変化の違いが結晶サイズ粗大化による線膨張量の変化に起因すると特定することができた。高次構造レベルで解釈をすると、熱処理により、ポリエステル系高分子の結晶化サイズが粗大化し、ガラス転移点の影響を受けなくなる。そのため、寸法変化を伴わない可逆的な変化をする。

4. むすび

リレーやスイッチなどの機構デバイスで使用されるポリエステル系高分子の成型品は、熱が加わることで寸法変化が生じるため、成型品寸法の熱的安定化が重要である。本稿では、成型品（部品寸法測定用）部品の加熱による寸法変化の挙動から熱処理（前処理）による寸法安定化の可能性を見出し、その原因追及を行った。線膨張量測定やX線回折を用いてポリエステル系高分子の高次構造解析技術を用いて寸法変化と高次構造解析との関係を明確にした。具体的には熱処理前後の線膨張量測定とX線回折から、高次構造がもたらす熱的性質の違いを明らかにした。結論として、ポリエステル系高分子は高温にさらされることで結晶サイズが粗大化する。事前に熱処理を行うことでポリエステル系高分子の結晶サイズが粗大化することで、高温域での寸法変化が安定し、製品品質の向上が期待できる。今後は、他の結晶性樹脂に技術展開することで、他製品の品質向上に努める。

参考文献

1）山尾忍．熱可塑性樹脂の基礎．エレクトロニクス実装学会誌．2004, Vol.7, No.2, p.186-193.
2）早田和也，横手康浩，竹ヶ原郁夫．異方性材料を用いた樹脂部品の熱変形予測技術．OMRON TECHNICS．2020, Vol.52, No.1, p.92-98.
3）松下裕秀．高分子の構造と物性．初版，講談社，2013, 560p, 978-4-06-154380-5.
4）プラスチック成形加工学会．プラスチック成形品の高次構造解析入門．初版，日刊工業新聞社，2006, 192p., 978-4-52-605604-8.
5）コニカミノルタジャパン株式会社．“測定波長間隔・半値幅”．仕様表から読み取れる大切なこと。-3. 2011．https://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/color/section4/05-3.html, 2022,（参照 2022-02-25）.

執筆者紹介

今泉 豊博　IMAIZUMI Toyohiro
デバイス＆モジュールソリューションズカンパニー
技術統括部　材料技術グループ
専門：高分子化学

大谷 修　OTANI Osamu
デバイス＆モジュールソリューションズカンパニー
技術統括部　材料技術グループ
専門：高分子化学、有機光化学、有機合成化学
博士（工学）

本文に掲載の商品の名称は、各社が商標としている場合があります。