

# シリコン含有ポリイミドの特性と応用

古川信之

新日本製鐵株式会社 先端技術研究所 化学研究部  
神奈川県川崎市井田1618番地 〒211 (TEL 044(777)4111)

## 1. はじめに

今日、ポリイミドは、電気・電子産業に於いて、電気絶縁エナメル、電気絶縁フィルム、パッシベーション膜、ジャンクションコート用材料さらには、プリント回路基板用材料として利用され、今後、益々利用分野が拡大するものと期待されている。一方、シリコン系材料は、シリコンオイル、シリコン樹脂あるいはシランカップリング剤や各種樹脂添加剤として、既に様々な分野で利用されている。近年、シリコン構造をポリイミド鎖に導入したシリコン含有ポリイミドが開発されている。これらは、ポリイミドに密着性や可とう性を付与することが可能で、電気的特性にも優れているため、実用材料として注目されている<sup>1)~14)</sup>。

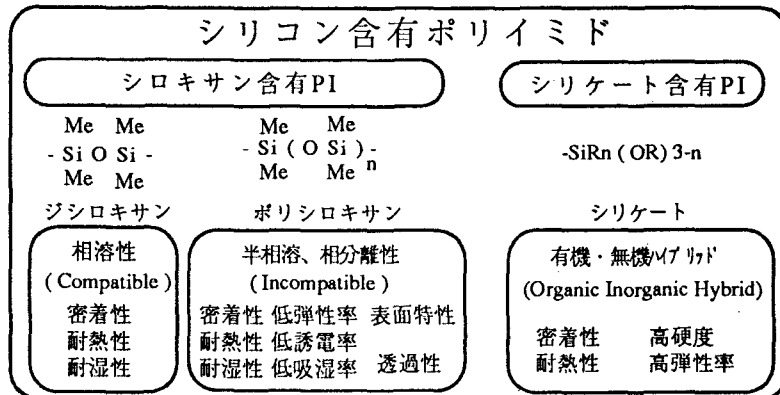


図-1. シリコン含有ポリイミドの分類と期待される特性

我々は、ポリジメチルシロキサン構造を有するジアミン化合物を、シリコン含有モノマーとして用いた、種々の熱可塑性シロキサン含有ポリイミドを開発し、その熱的・機械的特性、耐湿特性、接着特性、電気的特性及び表面特性を明らかにしてきた(表-1)<sup>2~5)</sup>。

表-1. ポリシロキサン含有ポリイミドの代表的特性値

基本特性	芳香族ポリイミド	シリコン含有ポリイミド
引張弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	250~400	30~250
比誘電率 (1MHz)	3.3~3.5	2.7~3.3
吸湿率 (wt%)	2.0~3.0	<1.0
有機溶剤への溶解性	Poor	Good
熱分解開始温度 (°C)	~500	400~500
ガラス転移温度 (°C)	~350	<350
接着特性		
Film	Poor	Good
Varnish	Poor	Excellent

これらの材料は、シロキサン鎖長が長い程、明確な相分離構造を有し、その特性は、芳香族成分の構造、ポリジメチルシロキサン鎖長及び含有量により大きく変化する<sup>11)</sup>。

本稿では、これらの基本特性および本材料を基に我々が開発した、プリント回路基板用接着フィルム、半導体用コーティング剤等の応用技術について概説するとともに<sup>10)</sup>、耐薬品性向上を目的に開発した、ポリシロキサン鎖に架橋反応性を有する新規シロキサン含有ポリイミド材料の反応性および基本特性についても紹介する<sup>13)</sup>。

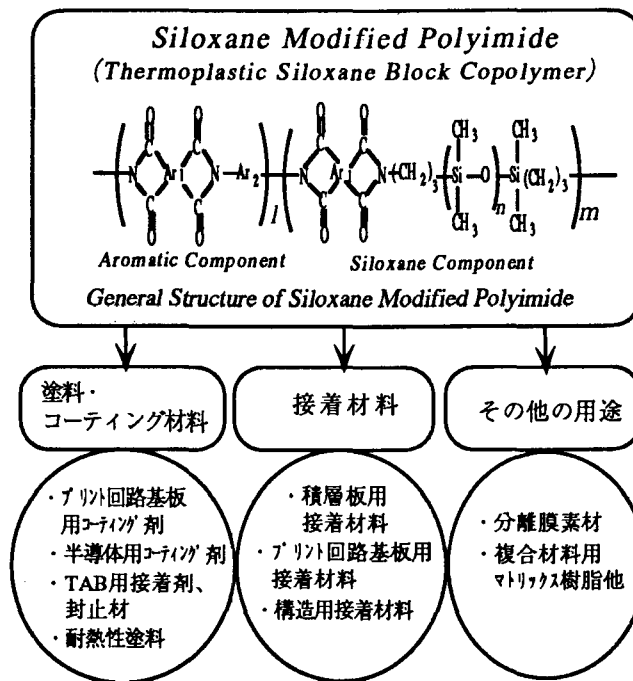


図-2. シリコン含有ポリイミドの応用分野

## 2. 合成方法および動的粘弾性特性

我々の開発した、熱可塑性シロキサン含有ポリイミドは、有機溶剤可溶性であり、溶液イミド化反応により合成される(図-3)。合成したポリマーの動的粘弾性の測定結果を図-4 および図-5 に示す。

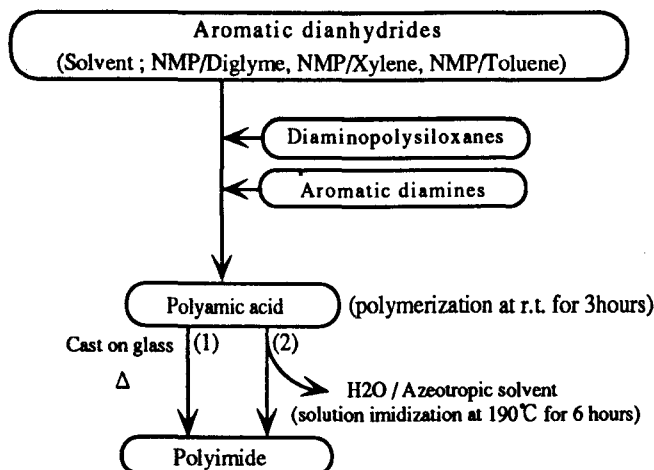


図-3. シロキサン含有ポリイミドの合成方法

これらのブロックポリアイミドは、いずれもシロキサン成分に起因するガラス転移温度 ( $T_g2$ ) と芳香族成分に由来するガラス転移温度 ( $T_g1$ ) を有し、シロキサン含有量の増加に伴い  $T_g1$  は、徐々に低下する。また、シロキサン長が短いほど  $T_g1$  の低下が大きく、芳香族成分とシロキサン成分の相溶性が高くなることを示している。

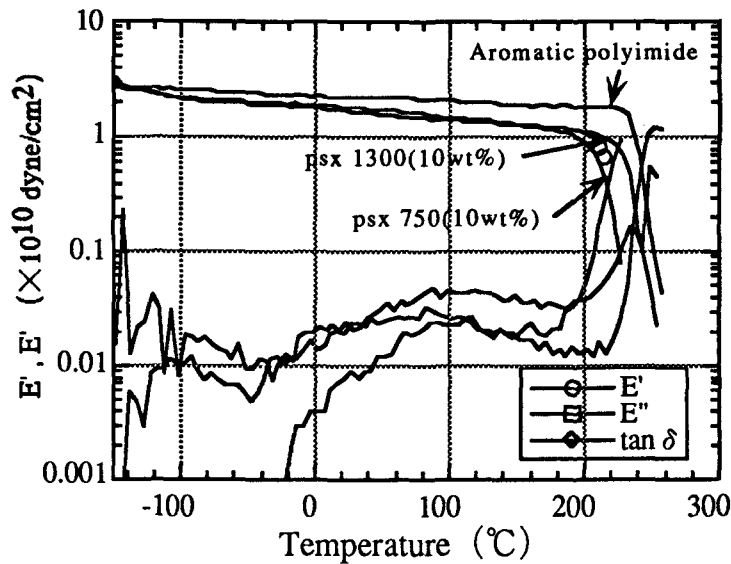


図-4. シロキサン含有ポリアイミドの動的粘弾性特性 (シロキサン分子量の影響) .

これらの結果から、シロキサン鎖が短いほど芳香族ポリアイミド成分との相溶性が高くなり、 $T_g2$  は高温側へ、 $T_g1$  は低温側へシフトすることが分かる。また、これらは、破断面分析や表面の形状分析結果から、マイクロ相分離構造を有していることが明らかとなっている。

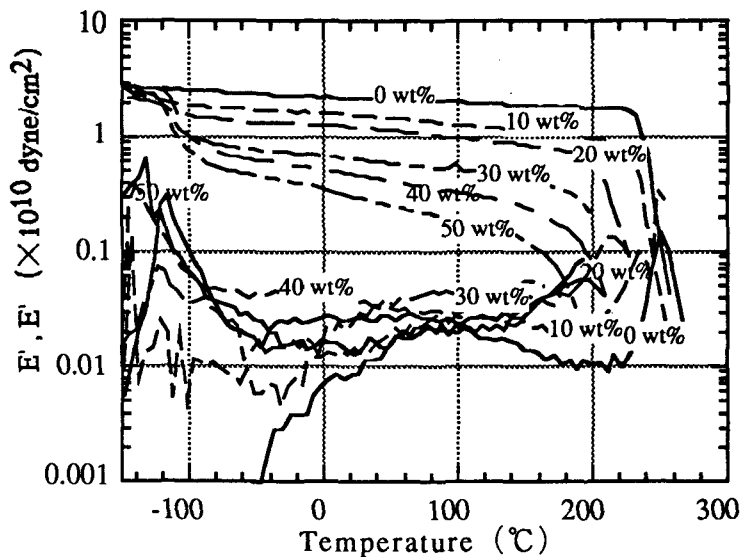


図-5. シロキサン含有ポリアイミドの動的粘弾性特性 (シロキサン分子量の影響) .

### 3. 吸湿、透湿特性および表面特性

シロキサン含有ポリイミドのシロキサン含有率と吸湿率および透湿率の関係を表-2に示した。シロキサン構造の導入により、吸湿率は大きく低下する。これに対し、透湿率は、徐々に大きくなる。導入するジメチルシロキサン含有量および分子量の変化による、自由体積増加や相構造変化が影響していると考えられる。また、表面の接触角変化を図-7に、XPS分析結果を図-8に示した。この結果は、ジメチルシロキサン成分がフィルム表面へ偏析していることを示している。

表-2. シロキサン含有ポリイミドの吸湿率及び透湿率.

Siloxane content (wt%)	psx (Mw)	Moisture sorption (wt%)	1) WVPC
0	—	0.6	0.4
10	750	< 0.1	0.6
20	750	< 0.1	0.9
30	750	< 0.1	2.2

1) Water Vapor Permeability Coefficient (  $\times 10^{10}$  (g/cm/cm<sup>2</sup>.sec.cmHg) ).

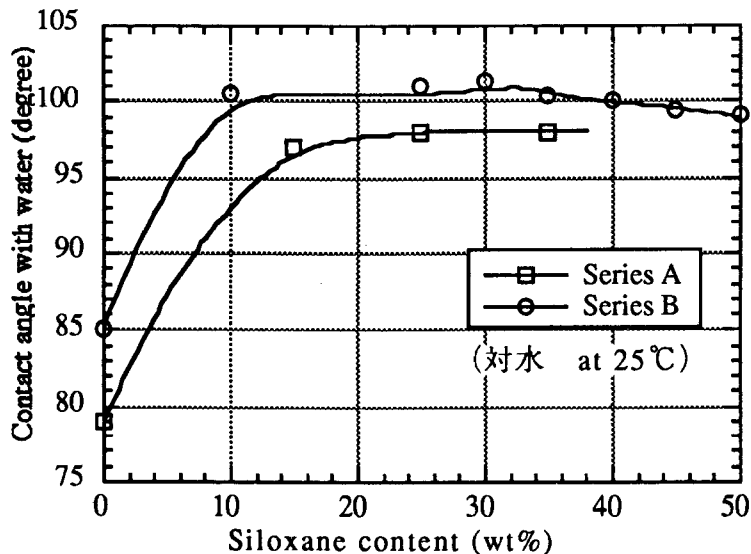


図-7. シロキサン含有ポリイミドのフィルム表面の接触角.

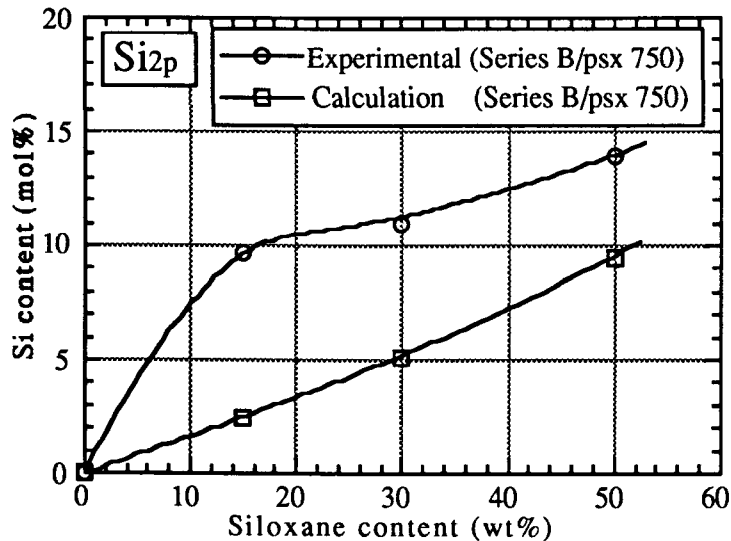


図-8. フィルム表面におけるシリコン濃度のXPS分析結果.

4. 密着特性および応力緩和特性<sup>3)</sup>

シロキサン成分を10重量%含有したポリイミドのシリコンウェーハに対する密着性試験結果を表-3に示す。シロキサンの平均鎖長  $-(SiO)_n-$  が、 $n=15$ 以下では、優れた密着性能を有していることが分かった。

また、平均鎖長  $n=15$  のジアミノシロキサンを導入したポリイミドを合成し、その特性（弾性率、熱膨張係数）と残留応力の関係について検討した（図-9）。その結果、シロキサン含有ポリイミドの弾性率が低いもの程、残留歪が小さいことが分かった。これは、シロキサン成分導入による低弾性率化が、応力緩和性向上に大きく寄与していることを示している（図-10）。

表-3. シリコンウェーハに対するシロキサン含有ポリイミドの密着性（シロキサン鎖長の効果）。

Monomer components	Initial adherence on silicon wafer <sup>1)</sup>
BTDA (100) /BAPP (100)	F
BTDA (100) /BAPP (90) /GAPD (10)	P
BTDA (100) /BAPP (90) /psx 750 (10)	P
BTDA (100) /BAPP (90) /psx 950 (10)	P
BTDA (100) /BAPP (90) /psx 1300 (10)	P
BTDA (100) /BAPP (90) /psx 2500 (10)	F
BTDA (100) /BAPP (90) /psx 4400 (10)	F

1) Measured by Scotch Tape test based on JIS K 5400.  
P; Passed tape pull test., F; Failed tape pull test.

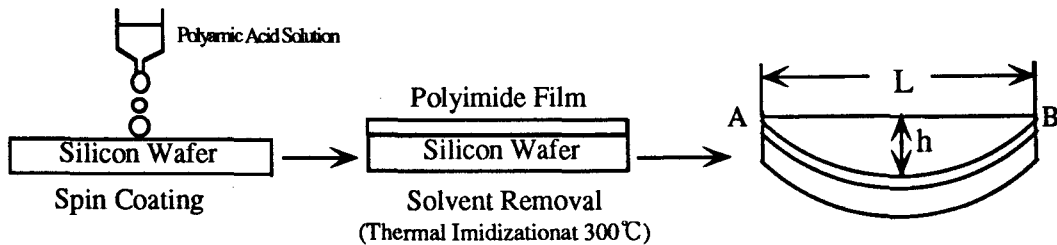


図-9. ポリイミドのコーティングプロセスと残留歪。

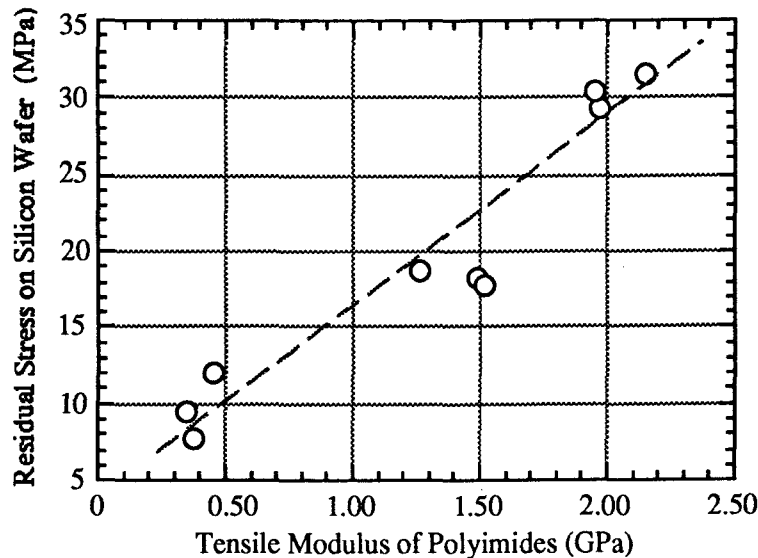


図-10. シロキサン含有ポリイミドの弾性率と残留応力の関係。

5. せん断接着特性

シロキサン含有ポリイミドを用いて、そのフィルム接着材料としての初期せん断接着強度および恒温恒湿条件下処理後のせん断接着強度特性を検討した。その結果を、図-11~図-12および表-4~表-5に示した<sup>12)</sup>。

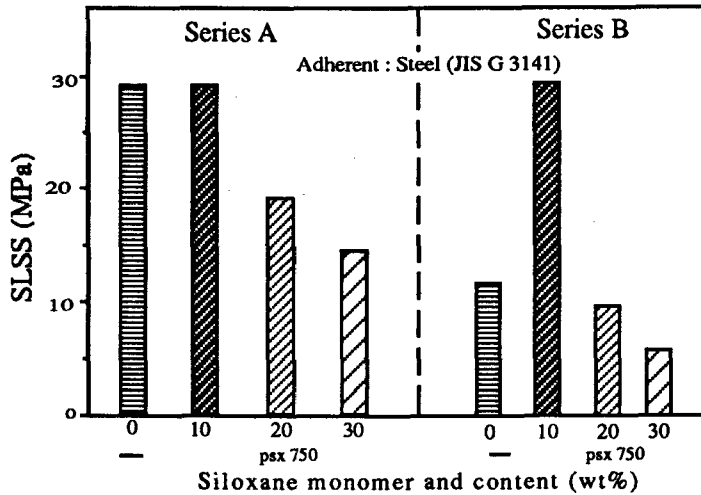


図-11. シロキサン含有率と初期せん断接着強度の関係

表-4. シロキサン含有率と接着試験片の破壊モード.

Siloxane Content (wt%)	psx750			
	0	10	20	30
Failure Mode <sup>1)</sup>	C	C	C/A	C/A

<sup>1)</sup> Failure mode; A = Adhesive, C = Cohesive, C/A = Mixed Mode.

これらの結果から、シロキサン含有率10重量%のフィルム接着剤は、良好な初期せん断接着強度のみならず優れた耐湿耐久性を有していることが明らかとなった。初期せん断強度の向上は、良好な樹脂強度を有し、流動特性、応力緩和性が向上することに起因している。また、恒温恒湿条件処理後のせん断接着強度特性については、吸湿率および透湿率とも低く(表-2)、接着剤(樹脂)層および接着界面ともに安定化され、耐湿耐久性が向上するものと考えられる。

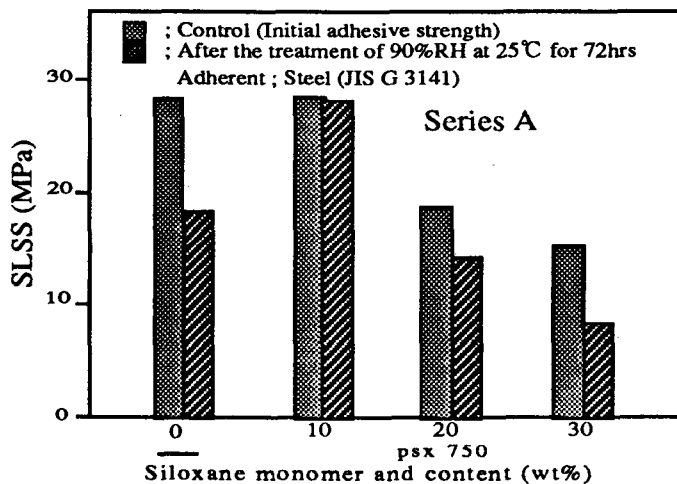


図12. シロキサン含有ポリイミドの接着耐久性.

表-5. 試験片の破壊モード解析結果 (吸湿処理後)

Siloxane Content (wt%)	psx750			
	0	10	20	30
1) Failure Mode	C	C	C/A	A

1) Failure mode; A = Adhesive, C = Cohesive, C/A = Mixed Mode.

### 6. 架橋反応性シロキサン含有ポリイミド<sup>13)</sup>

シロキサン含有ポリイミドの多くは有機溶剤可溶性で、これまで紹介したように優れた接着・密着特性、機械的特性、電気的特性を有している。我々は、新たに、ソフトセグメント鎖であるシロキサン鎖に、架橋反応性基を有するシロキサン含有ポリイミドを開発した。その合成方法および架橋反応性を図-13に、架橋反応後の基本特性を表-6に示した。

ソフトセグメントであるシロキサン鎖の架橋により、耐薬品性が大幅に向上することが明らかとなった。また、シロキサン含有量30重量%までは、その機械的特性に大きな変化はみられないが、含有率50重量%においては、弾性率が大きくなる。これは、これらの相構造が異なることに起因している。

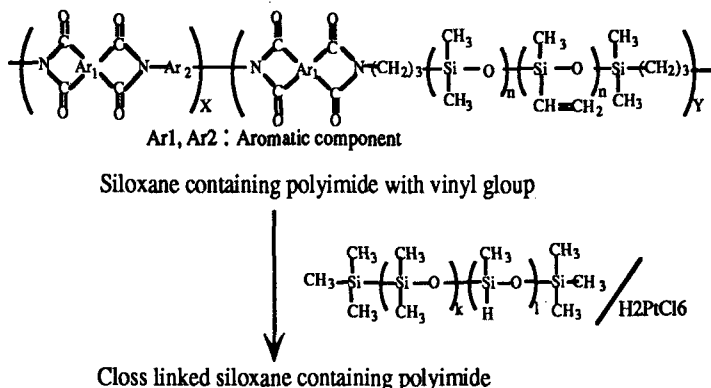


図-13. 架橋性シロキサン含有ポリイミドの反応経路.

表-6. 架橋性シロキサン含有ポリイミドの硬化後の基本特性.

Vinyl siloxane content (wt%)	Vi2-psx800 10		Vi2-psx800 30		Vi2-psx800 50		
	Hardner 1) (mol%)	0	2.0	0	2.0	0	2.0
Tensile modulus 2) (GPa)	2.73	2.67	1.37	1.47	0.35	0.76	
Glass transition temperature 3) (°C)	192	192	148	152	98	100	
Thermal expansion coefficient 3) (ppm/°C)	182	175	271	123	3350	111	
Solvent solubility	NMP	S	SW	S	IS	S	IS
	THF	S	IS	S	IS	S	IS
	CHCl3	S	IS	S	IS	S	IS

1) Hydroxymethylpolysiloxane (H-psx)  $\text{CH}_3\text{---}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{---O}]_n\text{---CH}_2\text{OH}$

2) Measured by Autograph 2000A (cross head speed 3 mm/min.).

3) Determined by TMA measurement (10°C/min., under N2).





## 7.2. プリント回路基板への応用

ポリイミドは、フレキシブルプリント基板（FPC）用のフィルムあるいは、リジッド基板（RPC）用のマトリックスレジンとして広く利用されている。今日、回路基板の分野では、軽量化、小型化あるいは高速化を目的に、高密度化技術や多層化技術が進展してきている。我々は、シロキサン含有ポリイミドの優れた接着特性、耐湿特性および電気的特性に着目し、プリント基板多層化用接着フィルムを開発した。その使用方法を図-15に、基本特性を表-9に示した。

### Requirement feature for the adhesive film

- Excellent processability
- High heat resistance
- Excellent insulation
- High humidity stability
- Excellent reliability

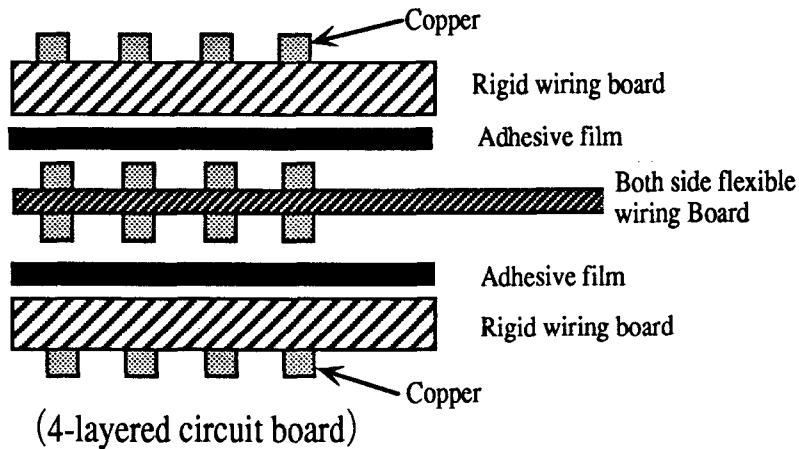


図-15. プリント基板用耐熱接着フィルムを用いた多層化方法.

表-9. プリント基板用耐熱接着フィルムの基本特性.

Properties	Test conditions	SPI type (SPB050A)	Conventional type	
			Epoxy type	Acrylic type
Adhesion <sup>1)</sup> (Kg/cm)	Copper	1.0	1.0	1.0
	KAPTON <sup>TM</sup>	2.0	2.0	2.0
Solder resistance (°C)	After 105 °C, 1hr	350	320	280
	After 23 °C, 50%RH 15hrs	280	260	240
Line-to-line insulation resistance (Ω)	23 °C, 50%RH, 15hrs	1.2 X 10 <sup>13</sup>	1.0 X 10 <sup>13</sup>	9.7 X 10 <sup>12</sup>
	121 °C, 85%RH, 300hrs	8.9 X 10 <sup>12</sup>	No detect	No detect
Dielectric constant	1MHz	<3.2	4.5	5.5

1) Adhesion test condition ; 180 °C, 50 kgf/cm<sup>2</sup>, 60 min.  
P eel strength at 25 °C.

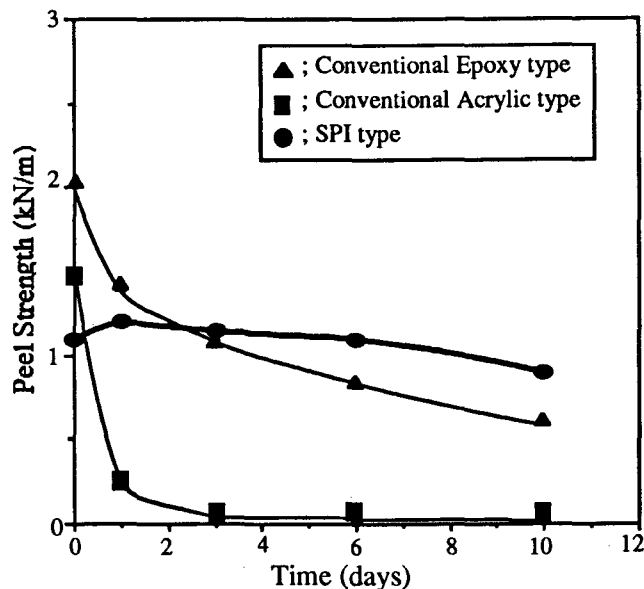


図-16. 耐熱接着フィルム (SPB050A) のピール強度特性.

開発した接着フィルムは、高温下でも高い接着強度を示し (図-16)、電気特性に於いても優れた特性を有している (図-17)。

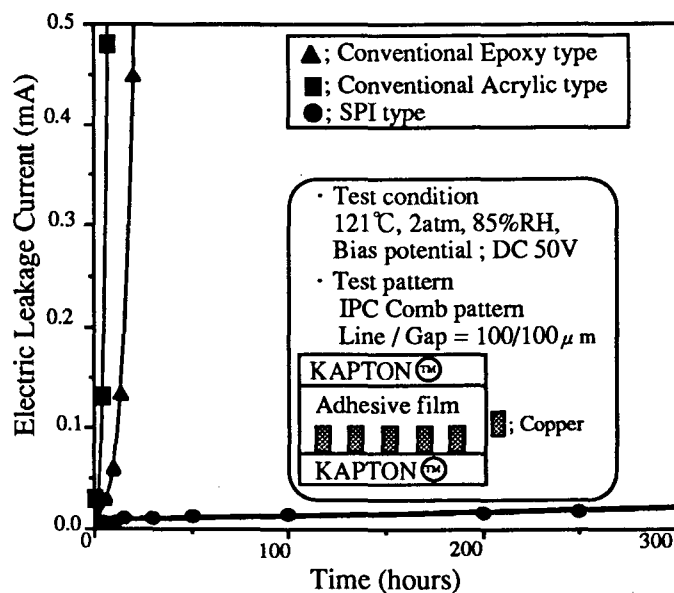


図-17. 耐熱接着フィルム (SPB050A) の信頼性 (リーク電流特性) .

また、今回紹介した材料は、優れた接着特性とプロセスビリティを有しているため、FPC用銅張積層板をはじめとする各種積層板を製造する際の耐熱・耐久性接着材料 (フィルム、ワニス) としても有用である (図-18)。



図-18. 耐熱接着フィルムを用いたFPC用銅張積層板.

## 8. おわりに

シリコン含有ポリイミドの中で、シロキサン含有ポリイミドは、導入されるシロキサンの構造や導入量により、機械的特性、電気的特性、表面特性を制御することが可能である。これらの一部は、電気・電子周辺材料として既に利用され、近年、分離膜素材としての応用も検討されている<sup>14)</sup>。

今後、これらと熱硬化性樹脂、金属あるいは無機化合物との複合化等により、その応用範囲が益々広がっていくことが予想される。また、今後の研究開発による新たな機能付与により、機能性接着材料、機能性コーティング材料あるいは、精密成型材料としての新たな展開も期待される。

## 参考文献

- (1) R. H. Bott, J. D. Summers, C. A. Arnold, L. T. Taylor, T. C. Ward and J. E. McGrath, *J. Adhesion*, Vol. 23, p 67 (1987).
- (2) Y. Yamada and N. Furukawa, *IUPC International Polymer Conference Preprints* (1988).
- (3) Y. Yamada and N. Furukawa, *1st Pacific Polymer Conference Preprints*, Vol.1, p 201 (1989).
- (4) Y. Yamada, N. Furukawa and M. Furukawa, *U. S. Patent 5,094,919* (1992).
- (5) Y. Yamada, N. Furukawa and M. Furukawa, *Japanese Patent 0282860* (1990)
- (6) T. H. Yoon, C. A. Arnold and J.E. McGrath, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 153, p211 (1989).
- (7) T. H. Yoon, C. A. Arnold and J.E. McGrath, *35th International SAMPE Symposium*, April, p82 (1990).
- (8) T.H.Yoon, A. Arnold and J.E. McGrath, *J. Adhesion*, Vol. 39., p15 (1992).
- (9) J. M. Kaltenecker and T. C. Ward, *J. Adhesion*, Vol. 42, p113 (1993).
- (10) N. Furukawa and M. Yuasa, *32th Annual Meeting of the Adhesion Society of Japan Preprints*, p 99 (1994).
- (11) N. Furukawa and M. Yuasa, *International Adhesion Symposium in Japan Preprints*, p 59 (1994).
- (12) N. Furukawa and Y. Yamada, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, Vol. 31, No.10, p 50 (1994).
- (13) N. Furukawa and M. Yuasa, *Japanese Patent 07268098* (1995).
- (14) Y. Yamada and N. Furukawa, *Proceedings of Advances in Polyimide Science and Technology*, Oct. 30., P482 (1991).