

## ユーピレックスVTの開発とその応用

山口 裕章

宇部興産株式会社次世代事業開発室

Tel. (03)5419-6158, Fax. (03)5419-6275

### 1. 緒言

ポリイミド系材料は、高耐熱絶縁材料として、電気・電子産業分野を中心にその需要はますます拡大基調にある。

宇部興産(株)は、芳香核のカップリング反応によるBPDA（ビフェニルテトラカルボン酸二無水物）の工業的な合成技術を有し<sup>1)</sup>、このBPDAと芳香族ジアミンを極性溶媒中で重合した後、ポリイミドフィルムを代表とした各種ポリイミド素材や加工品を提供している。

BPDA型ポリイミドフィルムの代表的なものに、パラフェニレンジアミン（PDA）をジアミン成分とした「ユーピレックス-S」がある。これは、TAB（Tape Automated Bonding）用ベースフィルムとして高い市場占有率を有している。耐熱性、強度、高い寸法安定性などの諸物性が要求特性に対し、高度にバランスしていることに拠る。以上からBPDA型ポリイミドは、一般には剛直で加工の自由度には劣るというイメージが強い。しかし、これはジアミンをPDAとした場合の特性であり、種々のジアミンを組み合わせることにより、広い範囲で加工特性を付与することができる。

熱可塑ポリイミド（TPI）は、射出成型や押し出し成型が可能な高流動性を持つ素材<sup>2)</sup>から、多層配線板のボンディングシートやLOC（Lead on Chip）テープの接着層として利用できる程度の可塑性を有する材料<sup>3)</sup>、エンボス加工や深絞り加工できる程度の材料等、と熱可塑性のレベルにはかなり幅がある。

本発表では、2種類のBPDA（対称性と非対称性BPDA）を酸成分とし、各種構造の芳香族ジアミンからなるポリイミドの熱可塑特性を紹介する。次いで、これらを利用した実用材料として、熱融着性を有する新規なポリイミドフィルム「ユーピレックス-VT」とこれを用いた銅張り積層板「ユピセル-N」を紹介する<sup>4)</sup>。

### 2. BPDA系熱可塑ポリイミドの特性

一般にポリイミド樹脂が熱可塑性を発現するための条件として、下記の事が言われている。

- ①主鎖が、屈曲構造で柔軟性の有るエーテル結合などで連結されていること。
- ②高分子鎖のパッキングが悪く分子間に働く相互作用が小さいこと。
- ③分子間相互作用の大きいイミド基の割合がポリマー中に少ないこと。
- ④長鎖の柔軟性のあるジアミンを分子中に含有すること。

表-1 に対称性BPDA (3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物: s-BPDA と略称) と非対称性BPDA (2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物: a-BPDA と略称) を酸成分とし、種々の代表的な芳香族ジアミンをアミン成分としたポリイミドの特性を示した。

表-1 各種ポリイミドフィルムと銅箔接着性

酸成分	ジアミン成分	T <sub>g</sub> ℃	結晶性	接着力(90度ピール) T <sub>g</sub> +50℃にて圧着
s-BPDA	PDA	不明瞭	有	*
s-BPDA	ODA	285	有	付着せず
s-BPDA	BAPP	246	無	>1kg/cm
s-BPDA	APB	208	無	>1kg/cm
s-BPDA	TPER	230	有	付着せず
a-BPDA	PDA	420	無	*、熱可塑性は有
a-BPDA	ODA	330	無	~0.5kg/cm
a-BPDA	BAPP	265	無	~0.5kg/cm
a-BPDA	APB	反応性不良		—
a-BPDA	TPER	250	無	>1kg/cm
a-BPDA	BAPS-M	245	無	>1kg/cm

また、図-1 に s-および a-BPDA の分子構造を示す。

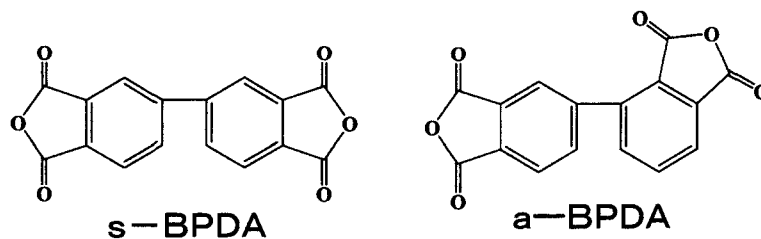


図-1 BPDAの分子構造

表-1 中のジアミン成分については略称のみを記載してあるが、それぞれPDA: パラフェニレンジアミン、ODA: 4, 4'-オキシジアニリン、BAPP: 2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、APB: 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、TPER: 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、BAPS-M: ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホンである。

表-1 では、熱可塑性有無の判断を、ポリイミドフィルムを作成し電解銅箔のマット面に対して過熱圧着した場合の接着力を評価基準としている。表中の\*は圧着温度が高くなりすぎるため接着力としては評価していない。s-BPDAを酸成分として用いた場合、ポリイミドの結晶性が比較的高い(結晶化度として10~20%)PDA, ODA, TPER系では付着性が発現せず、熱可塑性には乏しい。一方BAPP、APBをジアミン成分とした時には十分な接着力が得られる。これらのポリイミドでは結晶性が殆ど認められず、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)以上にて結晶由来の分子間相互作用が小さいため、熱可塑性が発現したものである。一方、a-BPDAを酸成分とした場合、ポリマーの構造は本質的

に規則性が消失し結晶形態を取り得ないため、銅箔接着力は別にしていずれのジアミンを用いた場合でも熱可塑性が発現する。

B P D Aの両異性体を用いて、P D AとO D Aをジアミン成分とした共重合系のポリイミドの研究が長谷川らによって報告されている<sup>5)</sup>。これによると、s - B P D Aのホモポリマーでは熱可塑性は認められないが、少量のa - B P D Aを導入する（10～20モル%）ことで、急激に熱可塑性を獲得してくるとある。これはa - B P D A導入による結晶化の阻害要因が非常に大きいためであり、例えば、表-1中のT P E Rの例で、s - B P D Aのホモポリマーでは付着性を示さないが、これに少量のa - B P D Aの導入で急激に接着力が増大ことと対応する。

熱可塑性ポリイミドの設計指針の4項目は、既に述べている。s - B P D A系でB A P Pをジアミン成分とした場合は、パラリンクジアミンでありながら（一般にパラリンク体は直線性が良好で結晶構造を取りやすい）分子内にイソプロピリデン基というパッキング阻害基が存在するためである。一方A P Bを用いた場合では、メタリンクジアミンとなりこれが結晶化阻害因子となっている。a - B P D A系では、主鎖構造の規則性消失という要因から、いかなる種類のジアミンを組み合わせても熱可塑性が発現する。

従来よりよく知られた熱可塑性ポリイミドである、ウルテム、L A R C - T P I、オーラム等は、メタリンクジアミンやイソプロピリデン基の導入で熱可塑性を確保している。最近では、モノマー成分に構造異性体を用いた場合のポリイミドの各種特性差の発現機構にも興味を持たれるようになってきており、種々発表されている<sup>5)、6)</sup>。分子間の相互作用を小さくするような分子設計を行なうことで、熱可塑性を獲得するようになることが広く認められるようになってきている。しかし、ポリイミドの最も特徴的な特性である、耐熱性や耐溶剤性が低下することは否めず、実用材料として適用する場合には十分に信頼性を確認する必要がある。

宇部興産(株)でのB P D A製造プロセスでは、s - およびa - B P D Aは併産されるため、以前より両者から得られるポリイミドの特性上の違いは意識されていた。特に溶解性の違いが最も明瞭であり機能性のワニス組成物としていくつか上市されている。最近では、a - B P D A系ポリイミドの熱可塑性に焦点が当てられるようになってきており、s - およびa - B P D Aを最適に組合すことにより熱可塑性を利用した各種実用材料を市場展開している。

### 3. ユーピレックス-V T

近年ベアチップ実装が一般化し、接続信頼性向上や薄膜化要求に答えるため、接着剤を用いない銅張積層体（2層C C L、copper clad laminate）によるC O F（chip on flex）基板が広く採用されるようになって来ている。ユーピレックス-V Tは各種金属箔に対して熱融着性を有した表面構造を持ち、特に熱レミネート法による金属箔積層体を形成するための素材フィルムとして開発されたものである。すべてポリイミド成分で構成されており、

熱可塑ポリイミドと非熱可塑ポリイミドの複合体である。CCL用ベースポリイミドフィルムに求められる特性は、銅と同等程度の熱膨張係数（CTE）、寸法安定性、半田プロセス等における耐熱性、接着強度などである。一般に熱融着特性を示す熱可塑性ポリイミド（TPI）はCTEが50ppm/°Cレベルであり、銅箔（17ppm/°C）とは大きく異なり、TPI単層フィルムでは目的とするCCLは得られない。素材フィルムであるユーピレックスVTは、基材層の両面がTPI層でカバーされた3層構成のフィルムである。同時3層流延プロセスを採用することで生産性を確保するとともに、一般にありがちな基材層とTPI層の接着力不足の問題を回避している。基材ポリイミドはTAB用ベースフィルムで信頼性のある、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物（s-BPDA）/パラフェニレンジアミン系を採用し、CTE、寸法安定性、耐熱性等の特性を確保している。

現在の用途例として、銅箔と積層することにより両面2層CCL以外にも、異種金属や厚み構成の異なる金属を積層しヒートシンク付きCCLやHDDサスペンション用の積層体などの用途、SUS箔等を積層した面状発熱体用のベース基板、ユーピレックスVT自体を積層したポリイミド製のボード等が挙げられる。

ユーピレックスVTと、各種素材との圧着はTPI層のポリイミドが十分軟化する300°C程度の温度で可能であり、またその際の圧力はプロセスや基材の種類によっても異なるが、一般的な数値の範囲内にある。もちろんユーピレックスVTは、それ自体ポリイミドフィルムとしての十分な特性を有している。表-2にユーピレックスVTの各種特性を示す。

表-2 ユーピレックスVTの特性

項目	単位	UPILEX- VT		UPILEX- S		Test Method
		25°C	300°C	25°C	300°C	
引張り強度	kg/mm <sup>2</sup>	44	(10)	53	30	ASTM D882
5%伸長時応力	kg/mm <sup>2</sup>	(20)	(4)	26	9	ASTM D882
引張伸率	%	83	(82)	42	67	ASTM D882
引張弾性率	kg/mm <sup>2</sup>	700	(170)	930	380	ASTM D882
絶縁破壊強さ	kv/25μm	6.8		6.8		ASTM D149
誘電率		3.2		3.5		ASTM D150
吸水率	%	1.1		1.2		IPCTM650

ユーピレックスVTと金属箔を積層する場合、膨張係数整合がとれていないと積層体にそりが発生するなどの不具合が生じる。ユーピレックスVTの線膨張係数は20ppm/°C程度に制御しており、銅箔やステンレス箔と同レベルで寸法安定性にも優れる。BPDA系ポリイミドは、一般的にポリイミドとしては低い吸水率であることが特徴的であるが、ユーピレックスVTにおいても飽和吸水率が1%程度であり極めて低いレベルに

ある。また、耐アルカリ性においては、s-BPDAおよびa-BPDAからなるポリイミド間で、やや後者の方が劣る傾向が見えるものの、基本的にはユープレックス-Sとほぼ同等レベルである。

#### 4. ユピセル-N

熱融着ポリイミドフィルム「ユープレックス-VT」を基材フィルムとし、これにラミネート方式で銅箔を積層した無接着剤型ポリイミド銅張積層板が「ユピセル-N」である。本製法で得られる2層CCLの特徴について以下に示す。

- ①接着剤フリーであるため、接着剤に起因する特性低下がなく、ハロゲンも発生しない環境調和型材料である。
- ②銅とポリイミドの接着性が優れ、特に高温時における剥離強度が高い。
- ③ポリイミド層には、業界で定評のある「ユープレックス-S」とほとんど同等の品質を持つ「ユープレックス-VT」を用いているため信頼性が高い。
- ④ポリイミド層の厚さが均一であり、ばらつきが小さい。
- ⑤フィルム特性に由来して、寸法安定性、耐屈曲性、半田耐熱性に優れる。
- ⑥レーザー加工性に優れる。
- ⑦薄い銅箔での2層品が作成可能である。

これらの特性の一部を実例を交え紹介する。

図-2に各種CCLの熱間ピール強度の比較を行なった。図に示すように本材料は250°C近くにおいても高い値を維持している。鉛フリー化に伴い半田処理温度が高温になるにつれて本材料の優位性が増すものと考えられる。また、化学的に安定なフィルムの性質を反映して、酸、アルカリ溶液に対してピール強度はほとんど低下しない。

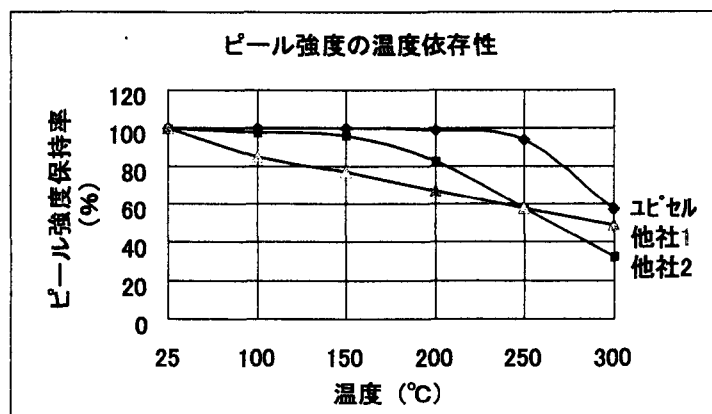


図-2 各種CCLの熱間ピール強度

図-3に、85°C、85%の加湿条件での層間絶縁特性を示した。比較のため、コーティング法にて製造された2層品の評価結果も示す。1000時間以上の処理後においても一定の絶縁特性を保持している。これは接着剤フリーであることとラミネート法による積層であることに起因するものであり、信頼性の高い材料である。コーティング法のCCL

では、初期段階から除々に絶縁性が低下する傾向が伺え、比較的早い段階で絶縁破壊現象が見られた。銅箔に塩基性溶媒のポリアミック酸溶液をコーティングし、イミド化することで2層材とする場合、熱処理中に銅イオンがマイグレーションすることが報告されている<sup>7)</sup>。この影響で、やや絶縁の信頼性が低下していると考えられる。

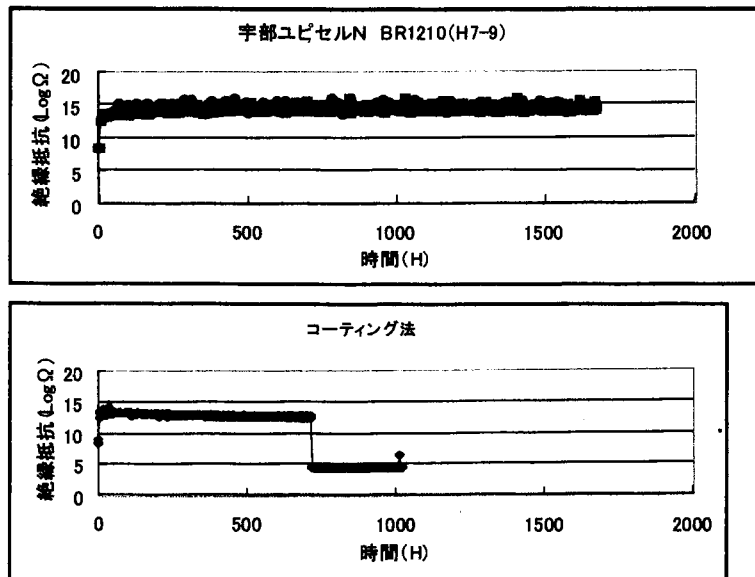


図-3. CCLの電気抵抗測定 (85°C/85%RH/DC50V)

レーザー加工を行なうと、加工条件によっては、接着剤付きあるいは無接着剤型CCLのフィルム部分にクラックが入ったり、ビアホール壁面が凹凸になったりすることがある。図-4にユピセルNのビアホール加工例を示したが、絶縁材料の耐熱性や耐溶剤性のレベルに大きな差異がないため、非常にきれいな形状を保持することが分かる。

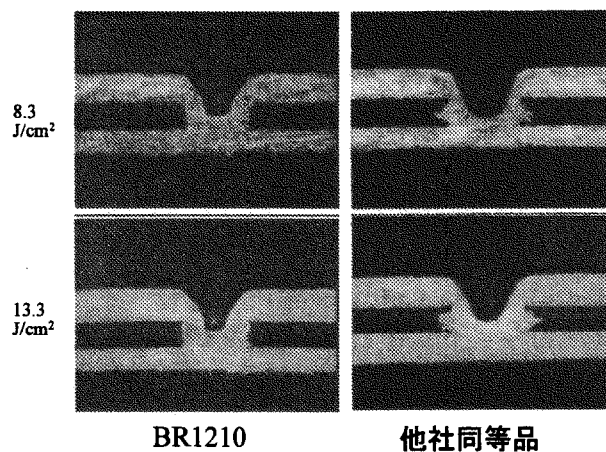


図-4. ユピセルNのビアホール加工例 (レーザー加工)

以上、BPDA系熱可塑ポリイミドを応用展開した製品としてラミネート法による2層

CCL「ユピセル-N」を紹介し、この素材の持つ特性のうち際立った特徴について具体的に例をあげて説明した。現在、市場評価が進行中でバランスの取れた、信頼性の高い回路形成用材料として認知されつつある。今後の発展が大いに期待される。

## 5. 結語

s-BPDAとa-BPDAは分子構造上は、結合個所が一箇所異なるだけである。両者を出発原料として、各種の異性体関係にあるポリイミド得ることができるが、得られるポリイミドの特性は大幅に異なったものになる。すなわち、前者は結晶性のより剛直なポリマーとなりやすく、後者は非結晶性のより柔軟なものとなる。両者の組合せを最適化することにより、相当広い範囲でポリイミドの性能や特性をコントロールすることが可能となり、分子設計や製品設計の自由度が広く取れる。

本発表では、2種類のBPDAを出発原料としたポリイミドを回路形成用素材に適用した例を述べた。宇部興産ではこの例以外にも、a-BPDAベースのポリイミドの熱可塑性特性を利用した実用材料として、ポリイミド粉末の圧縮成型体「ユピモール-SA」、ポリイミド系接着剤「ユピタイト」などを市場展開している。

従来からの不溶不融タイプのポリイミドと熱可塑性ポリイミドとを高度に複合化することで新たな機能や価値を創出し、今後の電気・電子産業を中心とした分野での進化に大きく貢献できることを期待する。

## 6. 参考文献

- 1) A. Shiotani and H. Itatani, *J. Mol. Catalysis*, 1986, *34*, 57.
- 2) 山谷典正、プラスチック、1994, *Vol.45, No.2*, p82. 岡本光恭、工業材料、1997, *Vol.45, No.4* p76. 等
- 3) 「躍進するポリイミドの最新動向II」、住ベテックノリサーチ、2000.
- 4) 石井拓洋、コンバーテック、1996年9月号。桜井弘之、エレクトロニクス実装技術、2000, *Vol.16, No.8*, p53.
- 5) M. Hasegawa, N. Sensui, Y. Shindo, and R. Yokota, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1996, *9*, p367. M. Hasegawa, N. Sensui, Y. Shindo, and R. Yokota, *Macromolecules*, 1999, *32*, p387.
- 6) Y. Tong, W. Huang, J. Luo, and M. Ding, *J. Polym. Sci. Part-A*, 1999, *37*, p1245.
- 7) 三木規彦、高原淳、梶山千里、高分子論文集、2000, *57*, p223.