

RECENT TOPICS ON THERMOPLASTIC POLYIMIDES

*古谷浩行、永野広作
鐘淵化学工業株式会社
電材事業部 電子材料開発研究グループ
滋賀県大津市比叡辻2丁目1-1

【要旨】

ポリアミドイミドの開発に続く熱可塑性ポリイミドの研究状況を概観する。各社から発表されている熱可塑性ポリイミドの化学構造の紹介と熱可塑性化手法の分類を試みた。さらに、最近幾つかのグループによる熱可塑性の指針となる体系的研究の一端を、特に化学組成と熱可塑性の構造相関について紹介する。その後、弊社の熱可塑性ポリイミド材料群である「カネカ PIXEOシリーズ」の製品ラインアップと、その使い方的一端をダイアタッチ用途を例に取り、紹介した。最後に、熱可塑性ポリイミドの今後の技術開発の方向について、特に、熱可塑性の発現構造相関の基礎的研究と低ε材料の開発が重要であることを話題提供した。

1. ポリイミド材料の定義と熱可塑性ポリイミドの分類

ポリイミドは一般的に、酸二無水物とジアミン成分との重縮合によって得られる。非熱可塑性ポリイミドは図1に示した構造のフィルムとして、1965年に米国DuPont社により「カプトン(KAPTON)」の商品名で開発上市された。

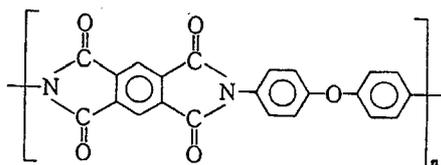


図1 カプトンの化学構造

イミド基に起因してガラス転移温度が非常に高く、プラスチックフィルムでは最高の耐熱性を有すると共に、液体窒素以下の極低温から500℃近い高温まで優れた機械的特性を持っており、高信頼性フィルム材料として広く使われている。

ポリイミドの種類は、その構造と熱的特性により、表1に示すように、

①直鎖型

1-1)直鎖非熱可塑性型

線状高分子でありながら、融点や軟化点を示さない。圧縮成型法、溶液キャスト法により成形。当社のAPICALおよびDuPont社のKAPTON、そして、宇部興産社のUP ILEX等がこのタイプである。

*)代表連絡先、e-mail; hiroyuki.furutani@kaneka.co.jp

1-2)直鎖熱可塑性型

線状高分子であり、融点や軟化点を示す。射出成形/押出成形が可能である。ダイアタッチテープ材料およびLOCテープ、あるいは、2層CCL用の接着層に用いられるポリイミドがこの分類である。

②熱硬化性型ポリイミド

分子内に橋かけ可能な官能基を持たせたもの。硬化反応性モノマーまたはそれを予備重合させたオリゴマーを型に入れて、加圧下に一定時間加熱し、3次元橋かけ硬化する。

の、大きく3種類に分類できる。

表1 ポリイミド材料の熱的特性からの分類⁴⁾

		分子構造	
		線状 2次元 直鎖構造	網状 3次元 架橋構造
高 温 加 熱 挙 動	不 融	非熱可塑性ポリイミド 縮合硬化反応 硬化前分子量 大 代表商品 「カプトン」 「ベスベル」	熱硬化性ポリイミド 付加硬化反応 硬化前分子量 小 代表商品 「ケルイミド」 「キネル」
	可 融	熱可塑性ポリイミド (無硬化) 代表商品 「オーラム」 「トーロン」 「ウルテム」	(な し)

2. 最近の熱可塑性ポリイミド材料の開発トレンド

熱可塑性ポリイミドの基本構造は、当初開発されたアモコ社の熱可塑性ポリアミドイミド「トーロン」やGE社「ULTEM」などに見られるように、従来の非熱可塑性ポリイミドの分子構造内に熱可塑性セグメントを導入することにより、熱可塑性を発現している。

今までに知られている構造として、以下の3タイプがある。

1) アミド基を導入(ポリアミドイミドエーテル)

日立化成社:ハイマル

2) ジアミンにシリコーンジアミンを採用

住友デュレツ社:オキシム、

エイブルスティック社:エイブルロック

宇部興産社:?

3) 熱可塑性セグメントを保有する酸二無水物あるいはジアミンを共重合

三井東圧社:レグルス

DuPont社:KAPTON KJ

カネカ:PIXEO(ピクシオ)

3. 熱可塑性ポリイミドの最近の分子設計手法

上述のように、熱可塑性ポリイミドは各社より種々紹介されているが、その物性と構造の相関について、最近、系統的な研究結果が報告されている。大阪工研のグループ⁴⁾は、ジアミン成分の構造と熱的特性に相関があり、芳香族残基が長くなるほどTgを低下できることを報告している。一方、三井化学のグループ⁴⁾は、図2に示したような系統的な合成実験の検討により、ポリイミドの熱可塑性の発現の必要十分条件を、ジアミンの鎖長の影響のみならず、その置換部位と熱的特性の関係を、さらに、酸成分の影響についても加えて検討を加え、精力的に報告してきている。

Diamine		Acid anhydride				
		PhDA	BPDA	BTDA	ODPA	HODA
Amino group	Number of amino group					
p-position						
m-position						
	ALBUMIN					
	Non-flam					
	Flamdy					

Acid anhydride	Tg				
	PhDA	BPDA	BTDA	ODPA	HODA
X					
-SO ₂ -	270	249	237	223	208
-	271	242	230	208	203
-I-	248	230	215	200	191
-C ₆ H ₄ -	247	220	206	191	184
-C ₆ H ₃ -	233	210	210	181	176
-S-	217	206	197	174	172

表2 熱可塑性ポリイミドの構造相関の研究例(玉井ら、三井化学)⁴⁾

これによると、長鎖ジアミンの選択とアミノ基のメタ置換性が熱可塑性の発現因子であると報告している。また、極々最近では、シリコーンジアミンによる変性の構造相関なども報告されるようになってきた。

また、このような構造相関については、最近になり報告例が増えてきている状況であり、実際の材料開発とともに、基礎的な検討もますます重要性を増すものと考えている。

4. 熱可塑性ポリイミドの応用例

熱可塑性ポリイミドで、今までに知られている応用例について下記に記す。

- ・LOCテープ
- ・ダイアタッチテープ
- ・ヒートスプレッダー
- ・CSPなど新規パッケージ材料
- ・MCMなどの半導体実装材料
- ・2層FCCL用基材
- ・押出・射出成型

上述のような用途で、熱可塑性ポリイミドは、一般的に、異種の被着体どうしを接着あるいは融着する用途に利用されていることが分かる。それは、熱可塑性ポリイミドが加圧加熱下での加工が可能であることより、接着特性に注目され検討が開始されたものである。特に、最近になって、耐熱性が求められる種々の用途へ熱可塑性ポリイミド接着剤が求められるようになってきており、各社その開発にしをぎをけずっているところである。

5. 接着特性

熱可塑性ポリイミドは、各接着剤のT_gと加工上の制限によりある程度の制約を受ける。つまり、各加工条件でどのくらいの加工時間・加工圧力が設定可能かにより、加工温度を設定することができる。

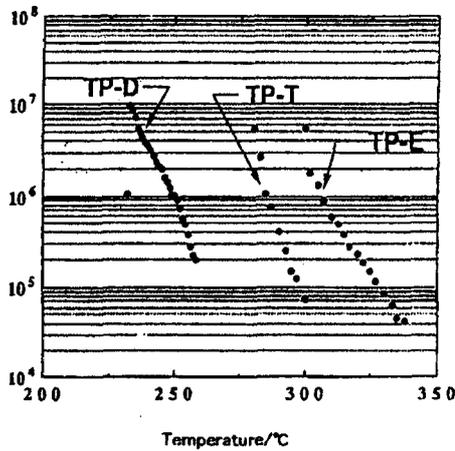


図2 カネカPIXEOの熔融粘度挙動

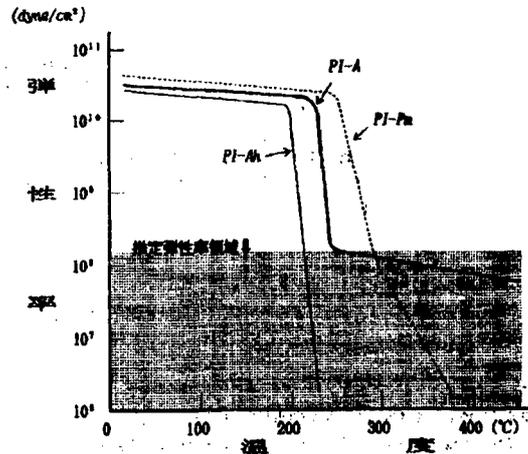


図3 三井化学レグルスの粘弾性挙動⁶⁾

図2にカネカPIXEOシリーズの熔融粘度特性を示した。T_g+70~100℃程度の温度域から明確な融解を示しており、この温度域での熱融着が容易に可能であることを示している。後述のようにPIXEOはT_gの違ったグレードを各種準備しており、ユーザーの用途に合わせて選択いただくことが可能である。一方、三井化学は、図3に示すような粘弾性挙動から熱可塑性ポリイミドの特性が評価できると報告している。T_g以上の温度域での弾性率の変化挙動が、つまり、10⁸dyne/cm²以下のゴム領域に達した後の弾性率の保持率、あるいは、その後の弾性率の低下挙動が、熱可塑性ポリイミドの接着特性に特に重要であると述べている。

今後、ますます、熱可塑性ポリイミド接着材料の重要性が高まると予測される中で、こうした接着特性と化学構造とを明らかにしていく基礎的な研究が活発に報告されることを期待したい。

6. 弊社の熱可塑性ポリイミド(PIXEOシリーズ)のラインナップ

ここからは、弊社の開発した非常にユニークで、かつ、顧客先で有用な特性を示すことが期待できる熱可塑性ポリイミド材料:カネカ PIXEOシリーズを具体的に紹介しながら、応用分野の紹介をしていきたいと考える。

弊社の熱可塑性ポリイミドは、上記した分子設計の手法を併合して、かつ、独自の組成を組み合わせることにより、

- 1)ガラス転移温度(T_g)が150°Cから300°Cまでの各種を取り揃えることが出来る、
- 2)独自の分子設計手法によって低吸水性と低誘電率を達成している、

という特長を有している。

当社のPIXEOは、T_gが151°C(TP-D)、190°C(TP-T)、223°C(TP-E)3種類の接着温度の違うグレードを紹介している。

その各グレードの性能の詳細は、表3に紹介したが、TP-Eは、LOC用接着テープ用途、TP-TはLOC用(加工温度低下タイプ)、新規パッケージ用途および2層FCCL用基材用途、TP-Dはダイアタッチ用途にそれぞれ適したグレードとして、応用例を設定している。

さらに、PIXEOには、T_gに依存せずに低温接着性を満足するために、BP-Sグレードも開発品として市場に紹介している。これは、熱可塑性成分と他成分のブレンドにより、特性発現を可能としたものである。

表3 カネカPIXEO TPシリーズの代表特性の一覧表

Items	Units	KANEKA PIXEO™ Grades			Conditions	Methods	
		TP-D	TP-T	TP-E			
T _g	°C	151	190	225		DMA	
T _d	°C	460	490	500	in N ₂	TGA	
CTE	ppm	51	51	49	20 to 100°C 100°C to T _g	TMA	
		78	70	65			
Thermal Conductivity	cal/cms°C	6×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴			
Water Absorption	%	0.5	0.3	0.4		ASTM D570	
Ionic Impurities	mg/l	0.2	0.2	0.2	Sample10g Water100g PCT-96/121	ICP ICP Ion chromato.	
		Na ⁺	0.1	0.2			0.1
		K ⁺	0.1	0.1			0.1
	Cl ⁻						
Tensile Strength	MPa	93	102	121	20°C	ASTM D882	
Tensile Modulus	GPa	2.1	2.2	2.3	20°C	ASTM D882	
Elongation at a break	%	62	83	60	20°C	ASTM D882	
Volume Resistivity	Ω-cm	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	20°C	ASTM D257	
ε	-	2.9	2.9	2.9	20°C, 1MHz	IPC-TM-650	
tan δ	-	0.008	0.008	0.008	20°C, 1MHz	IPC-TM-650	

それぞれは、個別のニーズを聴取しながら、適切なグレードを紹介させていただいているものである。PIXEOは、表3に示した単層フィルム(TPタイプ)はもちろんのこと、図5に示すような耐熱性の基材に積層したフィルムあるいはテープ(BPタイプ)の両方の形態で提供することが出来る。



図5 カネカPIXEO BPタイプの3層構造の説明図

7. PIXEOの応用例の紹介

熱可塑性ポリイミドには上述のような様々な用途への応用が期待されている。PIXEOについても同様の分野についても紹介しているが、今発表では、その1、2例について、紹介したい。

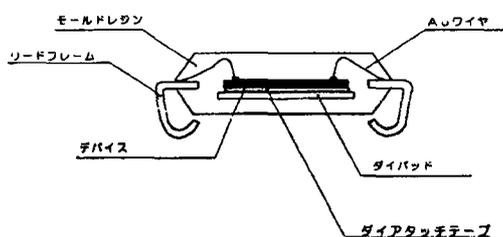


図6 ダイアタッチテープを使用するパッケージ例

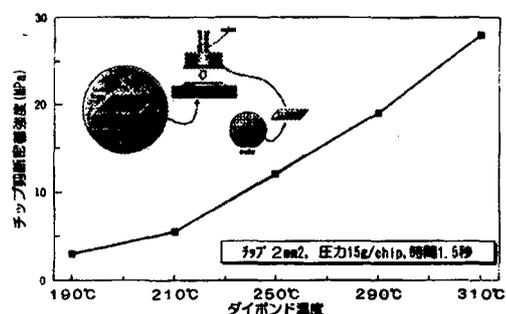


図7 カネカPIXEO TP-Dのダイアタッチ用途への応用例

ダイアタッチテープは、従来使用されていた液状エポキシ系接着剤でなく、チップとリードフレームを直接接着するために、耐熱性の良いドライタイプの接着テープとして開発が意図されてきたものである。熱可塑性ポリイミドは、その要求を十分満足していることが広く認知されている。カネカPIXEO TP-Dは、この用途に適切な加工温度を発現するTg150°Cに設定されている。特に、半導体実装工程に要求される1.5秒という非常にタイムサイクルに於いても、250°C以上で良好な接着特性が発現できることが、図7からおわかり頂けると思う。

8. 熱可塑性ポリイミドフィルムの今後の技術開発トレンド

ここ数年ますます、耐熱性、信頼性の高さから、熱可塑性ポリイミドの使用分野が増え
てきている。今後ますます増加する熱可塑性ポリイミド材料の多種多様な要求特性に
迅速に対応できるように、熱可塑性あるいは接着特性の発現機構とその構造相関に
対する基礎的な系統的な研究報告が引き続きなされることを期待する。また、特に、半
導体実装分野では、低誘電率特性(ϵ)を有する接着剤の開発がユーザーから期待さ
れる可能性が高いことを、最後に、付け加えておきたい。

9. 参考文献

- 1)高林ほか:第34回日本接着学会講演要旨集,(1),1996,81p.
- 2)畑中ほか:電子材料,1995,9月号,84p.
- 3)毛利:繊維と工業,1994,50(3),96p.
- 4)住ベテクノリサーチ編,「躍進するポリイミドの最新動向」,1997.
- 5)Y.OKUGAWA:IEEE 1994,570p.
- 6)レグルス技術資料、三井東圧化学(株)TPI開発室(1993・6)

January/30/2001.