

# 低線熱膨張係数・低吸湿膨張係数を有するポリエステルイミド Low-CTE and Low-CHE Poly(ester imide)s

東邦大学理学部 長谷川 匡俊 (Masatoshi Hasegawa)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi, Chiba 274-8510  
TEL & FAX: +81-47-472-4960, E-mail: [mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp](mailto:mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp)

**Abstract:** Polyimides (PIs) are utilized as dielectric substrates in the flexible printed circuit (FPC), tape-automated bonding (TAB), and chip-on-film (COF). Some low-CTE polyimides are commercialized as a substrate in the adhesive-free flexible copper clad laminates (FCCL). However, current commercial PI films have a drawback, namely, relatively high extents of water absorption. In this work, we show novel poly(ester imide)s (PEsI) suitable for FCCL, which possesses a low linear coefficient of thermal expansion (CTE), high toughness, and low water absorption, simultaneously. PEsI derived from THAQ and APAB (see Fig. 1 for their structures) achieved both a considerably low CTE (3.3 ppm/K) and much lower water absorption (0.70 %) than one of the most familiar commercial PI, Kapton H (2.5 %) although the PEsI film was not so tough (elongation at break = 11 %) probably owing to its stiff/linear chain structure. Copolymerization with 4,4'-oxydianiline (ODA, 30 mol %) gave a balanced properties, i.e., a low CTE (15 ppm/K) close to the value of copper foil (17 ppm/K), low water absorption (0.70 %), and significantly improved film toughness (elongation at break = 36.0 %). A good correlation was observed between the imide content in the structures and water absorption. The effects of substituents and imide content on the film properties are also discussed in this paper. We finally obtained novel PEsI systems possessing an extremely low water absorption (0.16 %) and a considerably low coefficient of humidity expansion (CHE) (1.3 ppm/RH%) in addition to low CTE, high T<sub>g</sub>, and high toughness.

## 1. はじめに

近年、フレキシブルプリント配線基板(FPC)、テープオートメーテッドボンディング(TAB)、チップオンフィルム(COF)に使用する耐熱絶縁材料としてポリイミドの需要が飛躍的に増加している。その中でも最も需要の多い FPC について焦点を当てる。FPC 用の原反(銅張積層板、FCCL)の構成として、ポリイミド(PI)フィルムと銅箔とをアクリル系やエポキシ系接着剤を用いて貼り付ける3層タイプと、銅箔にポリアミド酸(PAA)を塗布し、乾燥・イミド化することで直接積層するか、またはPIフィルムに Ni-Cr シード層をスパッタにより形成後、銅メッキする2層タイプ、および接着層として熱可塑性PIを用いる擬似2層タイプが知られている。電子機器の軽薄短小化に伴う高密度配線化を可能にするためには絶縁基板としてのPIフィルムの寸法安定性が極めて重要である。この観点から耐熱性の劣る接着剤を使用しない2層FCCLの重要性が高まってきている。ここで問題にしているポリイミドの寸法安定性は、熱サイクルだけでなく吸湿に対しても要求される。従来のPIでは2%程度、多いものでは3%近くも吸湿する。PIの吸湿による寸法変化に伴う回路の位置ずれは、ほんの僅かでも高密度配線や多層配線にとって深刻な問題であ

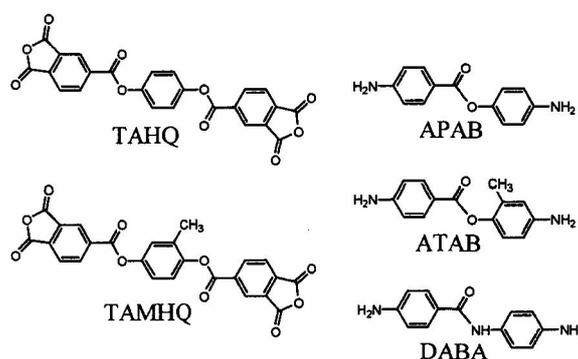


Fig.1 Structures of ester-containing monomers.

る。更に急激な発泡によりハンダ不良を引き起こすなど様々な工程で深刻な問題を生ずる危険があるため、できるだけ吸水率が低いものが望ましい。本研究において我々は低線熱膨張係数(CTE)、高T<sub>g</sub>、低吸水性、低吸湿膨張係数(CHE)を同時に満足する耐熱絶縁材料を開発したので、膜物性について報告する。2層FCCLでは銅箔とPIフィルムとの間の密着性や難燃性も重要な課題であるが、ここでは議論しない。

## 2. 実験

ジアミン(和歌山精化工業(株)玉置晃弘博士よりご提供)を脱水した溶媒(DMAc もしくは NMP)に完全に溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を除々に加え、室温で24~72時間攪拌し、粘稠なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。ポリアミド酸の固有粘度は 0.5wt%、30℃でオストワルド粘度計を用いて求めた。PAA 溶液をガラス基板上に流延し、60℃/2h で乾燥した後、所定の温度で熱イミド化した。残留歪を除くため基板からPIフィルムを剥がして更に所定の温度で熱処理した。得られたPIフィルムについてT<sub>g</sub>、CTE、5%熱重量減少温度(T<sub>d</sub><sup>5</sup>)、引張特性、誘電率、吸水率、CHE 等を評価した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 分子設計

ポリイミドを低吸水性化するには高分極率のイミド基含有率を下げるのが有効である。従って芳香族基含有率のより高い即ち分子量がより大きいモノマーを用いればよい。しかしながらフェニレンエーテル基のような屈曲性の高い構造単位を導入すると、イミド化時に面内配向が誘発されにくく、通常低 CTE 化は困難である。低 CTE を発現するには、基本的に剛直で直線的なPI骨格に設計することが望ましく、剛直ユニットの典型であるパラフェニレン基、パラビフェニレン基、更にパラターフェニレン基のような構造単位をPI主鎖中に導入すれば低吸水性と低 CTE を両立できると期待される。しかしながら主鎖骨格が剛直すぎると PAA 重合時のゲル化等の製造工程上のトラブルや、膜靱性の急激な低下等の重大な問題がしばしば生じる。パラ芳香族アミド基もエノール型における二重結合性由来して剛直な構造単位として振舞い、PI主鎖中に導入することで、低 CTE 発現に大きく寄与することが知られており、パラアミド基含有ポリイミドは実際にFCCL用低CTE耐熱絶縁材料として工業的に用いられている。結晶性を高めることによっても、吸水率をある程度下げることが可能であるが、従来型の低 CTE ポリイミドでは低吸水性化には限界がある。

我々は、サーモトロピック液晶ポリエステルにおいてメソゲンとして振舞うパラ芳香族エステル基もイミド化誘起面内配向に有利に働き、それと同時に低吸水性化にも有効であるのではないかと考え、まず図1に示すようなエステル基含有テトラカルボン酸二無水物とエステル基含有ジアミンから得られるポリエステルイミド(PEsI)について検討した。

### 3-2. パラ芳香族エステル結合を含むテトラカルボン酸二無水物から得られるPI系【1】

まず、我々が以前検討した TAHQ (図1)と汎用の剛直なジアミンから得られる PEsI についてレビューする。ジアミン成分として p-フェニレンジアミン(PDA)を用いた場合、前駆体の固有粘度およびポリエステルイミドの膜物性を表1に示す。前駆体の固有粘度は 5.19dL/g と極めて高く、TAHQ の重合反応性は十分高いことがわかる。350℃でイミド化して得られたポリエステルイミド膜は薄い黄色に着色していたが、クリアーで、可撓性のある良質の膜であった。動的粘弾性(DMTA)測定(測定範囲:室温~450℃、測定周波数0.1Hz)からは明瞭なガラス転移は検出されなかった(ND)。即ちこれは熱サイクルに対する高い寸法安定性を示唆している。この結果は広角X線回折パターンが示

**Table 1** Properties of PEsi films derived from TAHQ and various diamines.

ジアミン	[ $\eta$ ] (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	破断伸 び(%)	弾性率 (GPa)	$\Delta n$	$\epsilon_{cal}$	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> N <sub>2</sub> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> air (°C)
PDA	5.19	ND	3.2	1.6	5.4	8.86	0.219	3.22	481	463
ODA	1.10	320	51.2	0.6	67.2	2.94	0.101	3.16	462	434
CHDA	1.14	ND	12.7	—	4.1	5.60	0.135	3.04	471	428
TFMB	2.93	360	31.5	0.7	27.6	5.78	0.135	2.99	487	479

すように、このポリエステルイミドが結晶性であることが一因である。

明瞭なガラス転移を観測する目的でフレキシブルなジアミン 4,4'-Oxydianiline (ODA)を用いたところ、TAHQ/ODA 系では320°CにTgが観測された。一方、TAHQ 中の2つのエステル基をエーテル結合に変えたもの(HQDA/ODA 系)ではTgは245°Cであった。この結果はTAHQ 中のエステル基の周りの内部回転が意外に抑制されていることを示唆している。

驚いたことに TAHQ/PDA フィルムは CTE=3.2 ppm/K とシリコン基板に匹敵する、極めて低い CTE 値を示した。この結果は、極めて大きな複屈折値  $\Delta n = n_{in} - n_{out}$  (=0.219) が示唆しているように、高度な面内配向によるものである(通常、芳香族ポリイミド系において  $\Delta n > 0.1$  だと、相当面内配向していると推定される)。この超低 CTE 値は銅箔上にPI層を直接を形成する場合、低すぎてむしろ不都合(反りの原因として)であるように思われるかもしれないが、絶縁膜の CTE が銅のそれより低い場合は、屈曲性のモノマーを適当量共重合すれば CTE 値を精密に制御して銅箔の値に完全に一致させることが可能であり、しかも膜靱性も同時に改善されるのでむしろ好都合である。PEsi(TAHQ/PDA)膜は通常のポリイミドフィルムでは達成できない極めて高い弾性率(8.9 GPa)を示した。これも高度な面内配向によるものである。5%重量減少温度から評価された熱安定性も FPC 用途として問題なく高いものであった。吸水率は目論みどおり1.6%と、比較的低い値が得られた。

先に述べたように吸水率低下のポイントとして高分極性のイミド基の含有率を如何に抑えるかが重要である。アセトンは水溶性だが、酢酸メチルは非水溶性であることから、直感的にはイミドカルボニル基よりエステル基の方が低吸水性であることが期待される。繰り返し単位の分子量に対するイミド基( $O=C-N-C=O$ )の分子量の割合を重量%で表したものをイミド基含有率と定義すれば、PMDA/ODA では36.6wt%と、非常に高いのに対し、TAHQ/ODA では22.5wt%と、かなり低いイミド基含有率となる。実際に PMDA/ODA 系では吸水率2%以上、TAHQ/ODA 膜では吸水率0.6%であった。これは前者と比べ、後者では繰り返し単位当り、エステル基とベンゼン環が2つずつ追加されて、繰り返し単位の分子量が増加し結果としてイミド基含有率が減少したことによる。このように TAHQ の使用は吸水率低下のために非常に有効である。

その他の剛直なジアミンである、2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB) および trans-1,4-cyclohexanediamine (CHDA) を用いて同様に膜物性を評価した(表1)。これらも TAHQ/PDA 程ではないが比較的低い CTE 値を示した。これら2つのポリエステルイミドの特徴は高透明性と低誘電率である。特に TAHQ/CHDA 系ではほぼ透明なフィルムが得られた。これはジアミン成分として脂環式ジアミンを用いたため、分子内および分子間電荷移動相互作用が阻害されたためである。TAHQ/TFMB 系では平均屈折率( $n_{av}$ )から見積もられた誘電率( $\epsilon_{cal} = 1.1 \times n_{av}^2$ )は2.99であった。

低 CTE 化にはポリイミドの構造因子即ち主鎖骨格ができるだけ直線的で剛直であることが重要であることを先に述べたが、これは TAHQ 系にも当てはまる。エステル結合では、カルボニル基で主鎖が一旦折れ曲がった状態になるが、隣接するエーテル結合で主鎖に沿ったベクトルを直線に近い形へ戻している。即ちエステル結合はクランクシャフト状である。従って TAHQ のようにエステル

基に結合する芳香環の結合位置が全てパラ位であれば、全体的にかなり直線的な構造をとることができ、自発的の面内配向に有利になる。このような状況は 3,4'-ODA にも見られる。3,4'-ODA は 4,4'-ODA よりもより直線性の高いコンフォメーションをとることが可能である。実際に PMDA/3,4'-ODA フィルムの弾性率(5GPa)は PMDA/4,4'-ODA フィルム(3GPa)よりも高く、この結果はより直線的なコンフォメーションをとれる前者の方がより高く面内配向していることによるものであると解釈できる。

代表的な屈曲性のジアミンである 4,4'-ODA を用いたポリエステルイミドについて、同様に膜物性を評価した(表1)。TAHQ/ODA 系では屈曲性のエーテル結合を含んでいるため、TAHQ/PDA 系とは異なり、320℃近辺にガラス転移が観測された。s-BPDA/ODA 系の T<sub>g</sub>(280℃)と比較すると、TAHQ 部位のエステル結合が意外に剛直か(内部回転が妨げられているか)がわかる。ODA 部位の折れ曲がり構造を反映して、CTE は51ppm/K と、通常ポリイミド系によく見られる平凡な値であった。この系の特徴は膜韌性であり、引張試験により70%近い破断伸びを示した。従って PDA と ODA を適当な比率で共重合することで、CTE、膜韌性、吸水率のバランスを保持したポリエステルイミドが得られると期待される。

そこでとりあえず PDA70mol%、ODA30mol%の組成で共重合を行い、膜物性を評価したところ、CTE=11.7ppm/K、破断伸び=35%、吸水率1.0%、ヤング率6GPa、T<sub>g</sub>=検出不能(by DMTA)と、FPC 用基板として非常にバランスのとれた物性を有するポリエステルイミドを得ることができた。共重合組成をより詳細に検討すれば銅の CTE とマッチングさせることは容易である。

### 3-3. パラ芳香族エステル結合を含むジアミンから得られるPI系【1】

次にエステル基含有ジアミン(APAB)からなるポリイミドについて検討した結果について述べる。低CTE 特性を狙うためにテトラカルボン酸二無水物として、剛直な PMDA および s-BPDA を用いた。得られたポリエステルイミドの膜物性を表2に示す。高い固有粘度値は、APAB ジアミンの重合反応性に全く問題がないことを示している。ポリアミド酸およびポリイミドとも全て可撓性のある良質なフィルムが得られた。非常に興味深いことに PMDA/APAB、s-BPDA/APAB 共にシリコン基板に匹敵する極めて低いCTE 値を示した。詳しいデータは省略するが DABA 系の結果と比較しても、APAB 系の低CTE 特性は全く見劣りしなかった。0.17~0.18という極めて高い複屈折値はこれらの APAB 系の高度な面内配向を伺わせる。また T<sub>g</sub> は全て検出不能(by DMTA)であった。これらの結果もパラ芳香族エステル結合が剛直で直線的であり、目論みどおりイミド化誘起面内配向に有利に働くと結論付けられる。

Table 2 Properties of PEI films derived from APAB and rigid structures of dianhydrides.

ジアミン	[η] (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	破断伸 び(%)	弾性率 (GPa)	Δn	ε <sub>cal</sub>	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> N <sub>2</sub> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> air (°C)
PMDA	1.14	ND	2.0	1.6	6.4	7.69	0.172	3.28	531	501
s-BPDA	2.30	ND	3.4	0.7	6.0	7.59	0.183	3.28	534	525

APAB 系のその他の物性として機械的強度や熱安定性は対応する DABA 系と遜色無く、優れた結果を示した。一方、APAB 系と DABA 系の決定的な違いはフィルムの着色度と吸水率である。ここでは透過率曲線は省略するが、DABA 系の方が明らかに強く着色している。これは原料である DABA ジアミン固有の着色と共に、DABA 系ポリイミドにおけるより強い分子内・分子間電荷移動相互作用によるものである。予想通り吸水率の差は歴然としている。APAB 系は吸水率0.7~1.6%と低吸水率を示したのに対し、DABA 系では2.3~3.4%であり、前者に比べて1.6~1.8%も高い値であった。

表2に示したAPAB系ポリエステルイミドの膜物性の内、破断伸びのみFPC基板用途として物足りない値であった。詳細なデータは割愛するが、これらの系ではODAを共重合することで、膜韌性は大幅に改善され、更に銅箔に近いCTE、低吸水率も達成することが可能であった。

### 3-4. 酸二無水物とジアミン成分両方にエステル結合を有するPI系【1】

表3にテトラカルボン酸二無水物側、ジアミン側共にエステル基を導入したTAHQ/APAB系の膜物性を示す。超低CTE(3.3ppm/K)と共にT<sub>g</sub>は検出不能であった。また低イミド基含有率(21.5wt%)を反映して、低吸水率(0.75%)を示した。しかしながら骨格が剛直すぎるためか破断伸びは11%に留まった。膜韌性を改善するためODAとの共重合を行い、銅箔に近いCTE(15ppm/K)、低吸水率(0.70%)、十分高い破断伸び(36%)、T<sub>g</sub>=395℃と、バランスの優れた物性を達成した。

Table 3 Film Properties of TAHQ/APAB and TAHQ/APAB70; ODA30 copolymer systems.

	T <sub>g</sub> (°C)	CTE (ppm/K)	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> (N <sub>2</sub> ) (°C)	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> (air) (°C)	ε <sub>cal</sub>	ε 1MHz/10MHz	tan δ 1MHz/10MHz	吸水率 (%)	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)
PEsI	ND	3.3	471	452	3.26	3.23/3.17	0.0249/0.110	0.75	7.07	10.6
Copolymer	395	14.8	487	485	3.20	-----	-----	0.70	6.28	35.8

ε = 誘電率実測値(インピーダンスアナライザ―又は高精度LCRメーターで測定)、tan δ = 誘電正接

### 3-5. 置換基およびイミド基含有率の効果

次のアプローチとしてAPAB上に1つのメチル置換基を導入したATAB(図1)を使用して、同様な組成(TAHQ/ATAB70; ODA30)のポリエステルイミド共重合体フィルムを作製して膜物性を評価したところ、上記のように優れた膜物性を保持したまま、膜韌性を更に改善(破断伸び=46%)することが可能であった。その詳細なデータは割愛する。この結果は、メチル置換基の導入が結晶性を適度に低下させたことでポリマー鎖同士の絡み合いが増加したことによるのではないかと推測される。3環のエステル基含有ジアミン(図3)を用いた場合においても同様な置換基効果が見られ、メチル基のような比較的小さい置換基の導入により、面内配向を妨害することなく、膜韌性のみ改善される効果が認められた。

図2は我々が検討したPEsI系について、イミド基含有率に対して吸水率をプロットしたものである。多少ばらついてはいるが、イミド基含有率が低下するにつれて吸水率が減少する傾向が見られる。

吸水率とCHEとの相関については現在検討中であるが、低CHE化のためにはやはり低吸水率設計が基本である。我々は芳香環およびエステル結合を更に増加した新規な置換基含有ジアミン(図3)を用いることで次世代FCCL用途として優れた要求特性を保持したまま、従来のポリエステルイミドと比較して1桁近く低い吸水率(0.35%)を達成した。更にTAHQに対してパラ芳香族エステル基を更に導入したもの例えば、4環型酸二無水物および5環型酸二無水物を

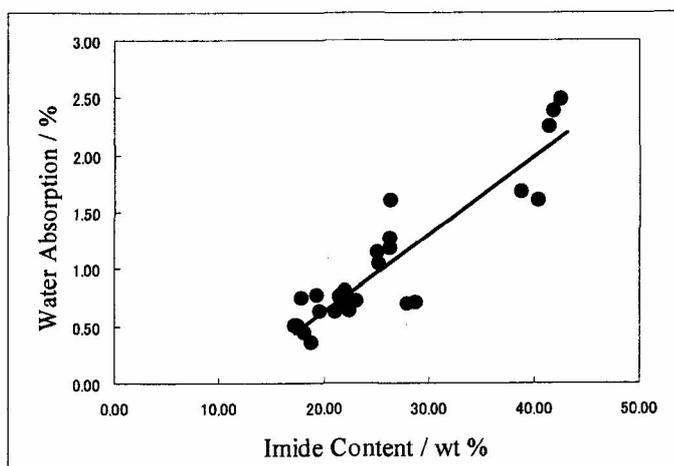


Fig.2 Relationship between the imide content and the water absorption of the PEsI films examined.

合成し、イミド基含有率が更に減少した PEI 系について検討した。その詳細な膜物性についてはここでは割愛するが、フッ素化モノマーを一切使用していないにもかかわらずポリイミド系としては極めて低い吸水率(0.16%)を達成した。我々が現在開発中の PEI 膜の中で CHE のチャンピオンデータは 1.3ppm/RH% である。Kapton H フィルムでは CHE=20ppm/RH% であったことと比較すれば、本研究で開発された PEI 膜が如何に低 CHE であるかが明らかである。

高周波特性(低誘電正接等)に優れたポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートが 3 層 FPC の基材として用いられている。最近液晶ポリエステルも検討されている。また液晶ポリエステルをインフレーション加工等で面内等方的に高延伸することで低 CTE 化が可能である。しかしながら液晶ポリエステルは一般に溶媒溶解性が乏しく、ポリエステルイミド前駆体とは異なりワニスや銅箔に直接塗付することは困難である。塗布できたとしても、加熱乾燥工程だけでは面内配向を飛躍的に高めることはそれほど期待できない。そう考えると、ポリエステルイミド系のもう一つの重要な利点即ち「優れた製膜加工性」にあらためて気付かされる。ポリエステルイミド前駆体の高い溶解性はカルボキシル基の存在とそのパラ/メタランダム配置によるものである。

### 3-6. ポジ型感光性ポリイミドシステムへの応用[2]

近年、ポリイミド前駆体膜中に疎水性ジアゾナフトキノン(DNQ)系感光剤(溶解阻止剤)を分散させたポジ型感光性ポリイミドシステムが検討されている。これは、紫外線照射により DNQ が親塩基性のインデンカルボン酸に変化し、アルカリ水溶液に対する露光部/未露光部間の溶解度差が生ずることを利用してポジ型パターンを形成するものであるが、通常のポリイミド前駆体ではカルボキシル基の存在によりアルカリ溶解性が高すぎて鮮明な微細パターンを形成することが困難であった。我々はポリエステルイミドの低吸水性言い換えると、前駆体のアルカリ現像液に対する多少の溶解抑制効果を期待して、ポリエステルイミド前駆体/DNQ をパターン露光し、2.38wt% TMAH 水溶液で現像、イミド化して線幅 10 μm 程度のポジ型パターン形成が可能であることを報告した。

### 3-7. 究極の低吸水性・低 CHE 耐熱絶縁材料を目指して

上記のようにエステル基導入は明らかに吸水率および CHE 低下に寄与している。しかしながらエステル基含有率を過度に増加すれば、ポリイミド最大の特長である耐熱性、前駆体の溶解性(溶液キャスト製膜性)、重合反応性(重合時に沈殿しないこと)等の悪化が懸念される。現在筆者らはこれを如何に克服し、要求膜物性を犠牲にすることなく吸水率や CHE をどこまで低下できるのか挑戦中である。

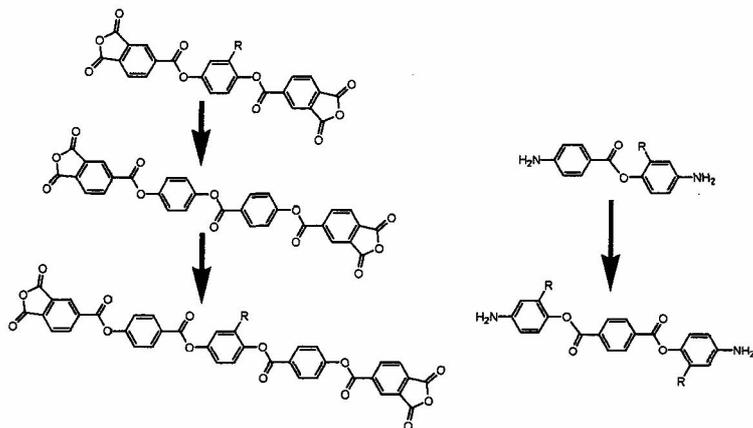


Fig.3 An approach for decreasing water absorption of PEI films.

#### [参考文献]

- (1) M. Hasegawa, K. Koseki, *High Perform. Polym.*, **18**, 697 (2006).
- (2) M. Hasegawa, Y. Tanaka, K. Koseki, A. Tominaga, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 285 (2006).