

# 透明ポリイミドの開発とその応用展開

三井化学(株) 新材料開発センター

○ 福川健一・岡崎真喜・坂田佳広・浦上達宣・山下渉・玉井正司

## Abstract

Highly transparent polyimide having a low coefficient of temperature expansion (CTE) comparable to copper was developed by polymer design regarding to careful monomer selection and multi-block co-polyimide structure. This rational concept enabled us to demonstrate a new potential application such as transparent flexible copper clad laminate (FCCL). Comparing with a co-polyimide analogue (random co-polyimide), the multi-block co-polyimide showing superior functionality of lower CTE and higher mechanical strength will open a new window for broad material developments.

## 要旨

透明ポリイミド開発群の中から一例として、フレキシブル透明回路を可能にする高透明・低CTEを有するポリイミドについて報告する。モノマー種の選定、および、マルチブロック共重合体となるよう、ポリマー高次構造の構築までの精密な分子設計を行い、銅箔とのCTE符合を達成した。また、この透明ポリイミドを用いて、フレキシブル透明回路の試作にも成功し、従来の有色系ポリイミドに替わる新しいFCCL用途の展開を示すことができた。

## 1. 緒言

近年、透明ポリイミドは、ディスプレイ、太陽電池、光学センサー、フレキシブルプリント基板(FPC)などの電子・光学材料としての応用が注目されている。[1-3] 従来の全芳香族系ポリイミドは優れた耐熱性、機械物性、絶縁性を有しており、FPC分野で幅広く使用されているが、その濃い着色のために、デバイスの中では人の目に触れない内部部品として扱われることがほとんどである。我々は透明なフレキシブル銅張積層板(FCCL; Flexible Copper Clad Laminate)を造ることを目的に、透明ポリイミドの開発を行った。従来の有色FCCLにはない新しいメリットとして、基材が透明ポリイミドとなることで部分透明性が付与でき、デバイス設計の自由度や、デザイン性が増す。また、銅箔部分は従来どおり、優れた回路パターン形成性と高い導電性が担保できる。着色の要因は、主にポリイミド主骨格が示す強い電荷移動(CT; Charge-Transfer)錯体の形成に因るものである。したがって、着色低減の方策として、このCT錯体形成を抑制させることが有効である。一般的な手法の一つに、脂肪族骨格の導入、とりわけ高耐熱性付与の観点から脂環式骨格の導入がある。[4]

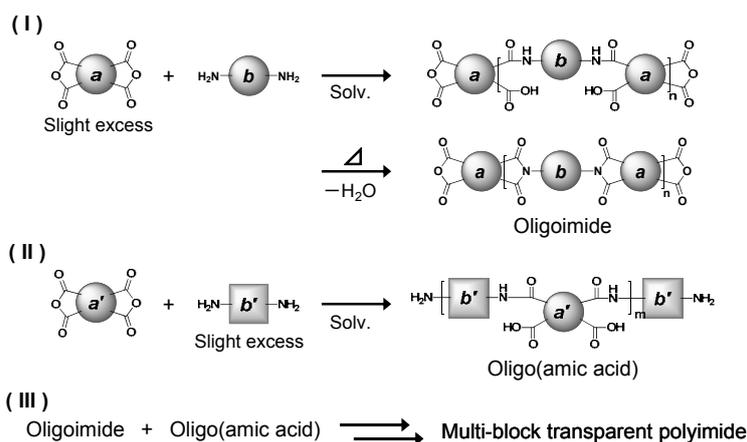
本稿では、透明ポリイミドの合成と、これより得られたフィルムの熱物性、光学物性、機械物性について報告する。また、合成法の違いによる上記物性各種の違いについても議論する。一般に、複数のモノマーから重縮合反応で合成される共重合体は、すべてのモノマーが同時に反応して得られるランダム共重合体を指す場合が多い。本研究では、2種のオリゴマーを予め合成し、これらオリゴマー同士の反応で最終的にマルチブロック共重合体を得ることに特徴がある。そこで、マルチブロック共重合体とモノマー組成比が同じランダム共重合体との物性比較についても考察する。

## 2. 実験

### 2-1. 合成および透明ポリイミドフィルム化

透明ポリイミドは、いわゆるマルチブロック共重合体の構造となっている。すなわち、4種類のモノマーから2種類の異なるオリゴマーを合成し、続いてこれら2種類のオリゴマー同士の反応より最終ポリマー（透明ポリイミド前駆体）を合成した。テトラカルボン酸二無水物 $a$ とジアミン $b$ を、モノマー仕込比 $a/b=0.9/1.0$ で溶媒NMP（N-メチルピロリドン）中で反応させて得られたオリゴマー溶液（OA；オリゴアミック酸）と、テトラカルボン酸二無水物 $a'$ とジアミン $b'$ をモノマー仕込比 $a'/b'=1.0/0.8$ で溶媒NMP中で反応させて得られたアミック酸溶液を、さらに共沸溶媒キシレンを加えて $180^{\circ}\text{C}$ にて共沸脱水反応によるイミド化を行って得られたオリゴマー溶液（OI；オリゴイミド）を合成した。OAとOIは、それぞれアミン末端と酸無水物末端となるようにモノマー仕込比を調整している。次に、これら各オリゴマーの末端基数が等量となるように、OAとOIを溶液のまま混ぜてアミン末端と酸無水物末端が反応するようにして、透明ポリイミド前駆体としてのマルチブロック共重合体を合成した。

得られたポリマー溶液は、取り出し・精製を行うことなく、直接ガラス板上に流延し、イナートオープン（窒素雰囲気下）で $260^{\circ}\text{C}$ まで段階的に昇温させ、さらに $260^{\circ}\text{C}$ で2時間保持して、フィルム化を完了させた。



Scheme 1. Synthesis of multi-block co-polyimide derived from aromatic dianhydrides ( $a$ ,  $a'$ ) and aliphatic diamines ( $b$ ,  $b'$ ).

### 2-2. 測定

フィルムの透過率(450nm)は MultiSpec-1500(島津製作所製)を用いて測定した。ヘイズは、ヘイズメーターTC-HIIDPK(NDK製)を用いて膜厚20umtのフィルムを測定した。ガラス転移温度( $T_g$ )と熱線膨張率(CTE)は、TMA-50(島津製作所製)を用いて、エア中、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、荷重 $14\text{g}/\text{mm}^2$ の条件で測定した。引張試験は30mm x 5mm ダンベル状試験片を用いて、引張試験機EZ-S(島津製作所製)にて30mm/minの速度で実施した。

## 3. 結果と考察

本開発目的のFPC用途において、重要となる物性は(1)可視光域の高い透明性、(2)銅箔との熱膨張性の符合である。要件(1)を満たすように、芳香族系のテトラカルボン酸二無水物( $a$ ,  $a'$ )と脂肪族系のジアミン( $b$ ,  $b'$ )を組み合わせ半芳香族ポリイミドの分子設計を行った。また、要件(2)は銅箔の熱膨張率が $17\text{ppm}/\text{K}$ であることが前提となるため、ポリイミドの熱膨張率がこれを満たすように、比較的剛直な構造を有するジアミン( $b'$ )を用いてい

る。

マルチブロック共重合体(A)の合成は、式1にしたがって行った。オリゴマーOIは、可溶性を示すような比較的柔軟な骨格を選び、末端を酸無水物とさせるため、テトラカルボン酸二無水物aが過剰となるようモノマー仕込み比を決定し、加熱温度180°Cで脱水縮合反応によるイミド化までを行った。一方、OAはジアミンb'を過剰に仕込み、アミン末端としたアミック酸オリゴマーとしている。次に、OI・OAそれぞれの末端基数が化学量論的に等量となるようオリゴマー仕込み比を決定した。それぞれのオリゴマー溶液を混ぜ合わせたところ、速やかに粘度増大を確認し、末端基同士の反応により、分子量増大が起きたことを確認した。

OIはすでにイミド化されているため、モノマーレベルの交換反応が難しくなっていると推察される。ゆえに、OI-OA間で交換・ランダム化は抑制され、マルチブロック型の共重合体が形成されていると考えられた。また、一般的に、極性の大きく異なる2種のオリゴマー(すなわち、イミド構造 vs. アミック酸構造)の混合では相溶性が心配される。しかし、本開発で得られた最終ポリマー溶液では、無色透明性を保持しており、オリゴマー末端基同士の反応により、相分離が抑制されていることが示された。

上記マルチブロック共重合体(A)と比較するために、モノマー組成比が同一となるように、仕込み比を決定して、ランダム共重合体(B)を合成した。各ポリマー溶液をガラス板上にキャストし、フィルムキュア(窒素気流中、260°C)を行い、高い無色透明性を有するポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルム物性を表1にまとめている。

**Table 1.** Characterization of co-polyimide films.

Co-polyimide film <sup>a)</sup>	Transmittance <sup>b)</sup> @450nm [%]	Haze <sup>c)</sup> [%]	$T_g$ <sup>d)</sup> [°C]	CTE <sup>d)</sup> [ppm/K]	$\sigma$ <sup>e)</sup> [MPa]	$\epsilon$ <sup>e)</sup> [%]
(A) Multi-block type	81	0.6	286	16	210	18
(B) Random type	81	0.9	289	24	160	21

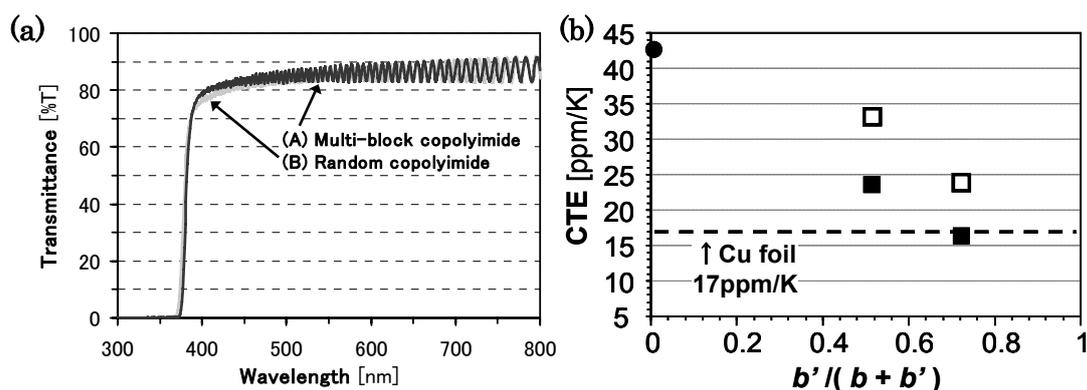
<sup>a)</sup> Each monomer composition (**a**, **a'**, **b**, **b'**) was equal between polyimide film (A) and (B).

<sup>b)</sup> Measured by UV-vis spectrometer and recalculated film thickness as 20  $\mu\text{m}$ .

<sup>c)</sup> Measured by hazemeter.

<sup>d)</sup> Determined by TMA at heating rate of 5 °C/min under air.

<sup>e)</sup> Tensile strength ( $\sigma$ ) and elongation at break ( $\epsilon$ ) were measured at an extension rate of 30 mm/min.



**Figure 1.** (a) UV-vis spectra of co-polyimide films consisting of: (A) multi-block copolyimide, (B) random copolyimide analogue. All the film thickness was unified as 20  $\mu\text{m}$ . (b) Effect of diamine  $b'$  contents on CTE of copolyimide film in comparison of multi-block co-polyimides (■) and random co-polyimides (□) with the same monomer composition. Closed circle (●) represents homopolymer derived from monomer **a** and **b**.

光学物性では、波長450nmにおける高い光線透過率(図1(a)参照)、および低いヘイズ(<1%)が示され、両フィルムとも透明フィルムとしての有用性が示された。一方、熱物性について、T<sub>g</sub>は(A)で286°C、(B)で289°Cとわずかな差であり、両者ともに半田リフロー耐熱性を有することを確認した。注目すべき点は、マルチブロック共重合体(A)の方が、ランダム共重合体(B)よりも、CTEが低くなっており、(A)は銅箔17ppm/Kと同等であることが示されたことである。(B)は24ppm/Kとなり、銅箔と貼り合わせた場合に、熱膨張率のミスマッチが原因で、積層材のカーリングや寸法安定性不良などの不具合が発生することが懸念される。モノマー仕込み比を変えて、同様にマルチブロック共重合体とランダム共重合体を合成し、CTEを比較した結果を図1(b)に示す。横軸に剛直性モノマーb'比率をとってみると、b'増大に伴いCTEが減少しており、さらに、同一組成間では、ブロック共重合体の方がCTEを効果的に低減させていることが明らかとなり、ポリマー高次構造の違いが物性に影響を及ぼしていることが示唆された。

最後に、銅箔同等のCTEを有するブロック共重合体(A)を用いて、回路パターンを試作した。銅箔基材に、透明ポリイミド溶液を塗工し、所定時間の乾燥・イミド化を施した後、一般的な銅エッチング操作を実施した。図2は両面に回路を形成させたFCCLである。銅細線は残るが、このような部分透明の回路であっても、背景を透かして投影させるのに十分な場合もあり、新しいアプリケーションの可能性を示すことができた。

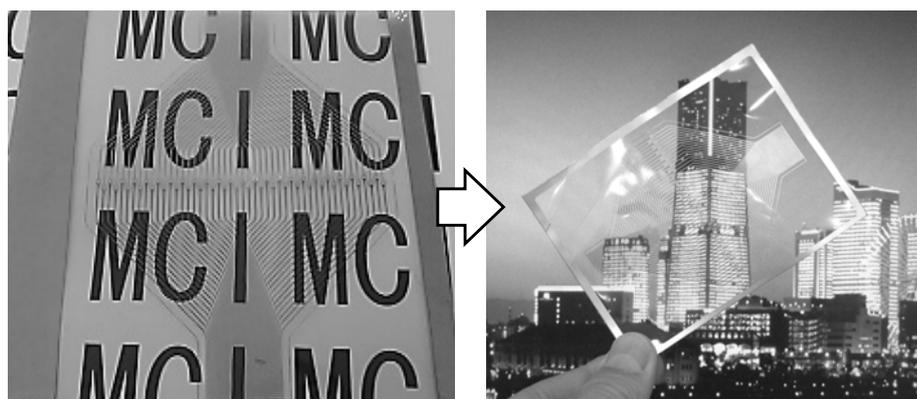


Figure 2. Sample of transparent FCCL. Cu line width is 0.2 mm.

#### 4. 結論

ポリイミド無色透明化の分子設計に加え、ポリマー高次構造も同時に制御することによって、可視光領域の高い透過率とともに、低CTE性を両立させることができた。これにより、銅箔とのCTEマッチングが可能となり、フレキシブル透明回路の試作にも成功した。従来の有色系ポリイミドに替わる新しいFCCL用途の可能性を示すことができた。

#### 5. 参考文献

- [1] A. S. Mathews, I. Kim and C.-S. Ha, *Macromol. Res.*, **15** (2007) 114.
- [2] M. Hasegawa and J. Nakano, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22** (2009) 411.
- [3] M.-C. Choi, J.-C. Hwang, C. Kim, S. Ando and C.-S. Ha, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48** (2010) 1806.
- [4] T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32** (1999) 4933.