

低熱膨張・熱可塑性ポリイミド (3)

東邦大理 小林尚貴、石井淳一、長谷川匡俊

[緒言] ポリイミド(PI)は、フレキシブルプリント配線基板(FPC)、多層基板、Tape-automated bonding (TAB)、Chip-on-film(COF)用基板材料等に広く利用されている。近年、多層基板において低熱膨張性と熱可塑性(熱加工性)を同時に有する PI が求められている。しかしながら、低線熱膨張係数(CTE)を示すポリイミド系は、その剛直な骨格構造のため、通常は殆ど熱可塑性を示さず[1]、逆に高い熱可塑性を示す PI 系は低 CTE を示さない[2]。これらの特性を同時に実現することは、分子設計上極めて困難である。そこで本研究では、直線性が高くしかも嵩高い構造単位をポリイミド主鎖中に導入することで、低 CTE と熱可塑性を併せ持つ新規な耐熱材料の開発を検討した。

[実験] 1. テトラカルボン酸二無水物 本研究では、嵩高い構造を有するモノマーとして図 1 に示すアントリル基含有モノマーやフェニル基含有テトラカルボン酸二無水物を合成し、精製した。FT-IR、¹H-NMR、元素分析及びDSCより高純度のモノマーが得られたことが確認された。

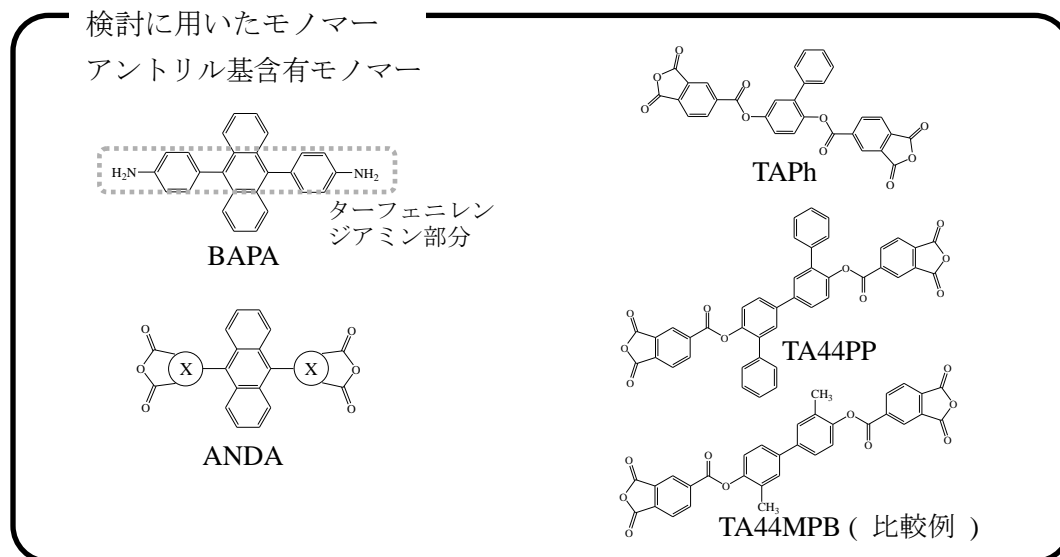


図 1 使用したモノマー

2. 重合、製膜および膜物性評価

よく乾燥したジアミンを脱水した 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徐々に加え、室温で 24 時間以上攪拌し、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸(PAA)溶液を得た。PAA の還元粘度は 0.5 wt%、30°C 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、80°C/3h 乾燥した後、真空中 250°C/1h+350°C/1h の条件で熱イミド化した。さらに残留ひずみを処理するため、基板から剥がして所定の温度条件で熱処理を加えた。得られた PI フィルムについてガラス転移温度(T_g)、線熱膨張係数(CTE)、機械的特性、吸水

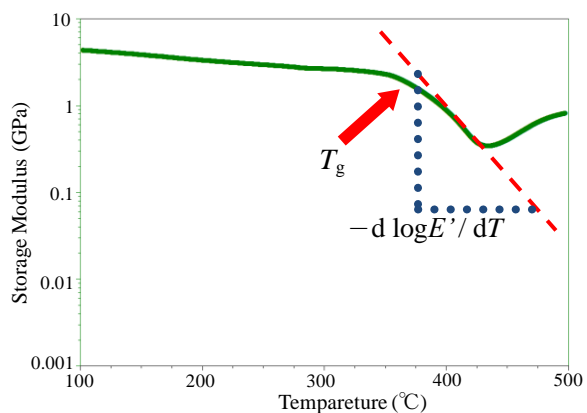


図 2 熱可塑性の評価

率、5 %重量減少温度(T_d^5)等を測定した。動的粘弾性(DMA)は、TA instruments 製 Q80 を用いて測定した。熱可塑性はしばしば熔融粘度やゴム状平坦領域における貯蔵弾性率(E')によって表わされるが、本研究では熱可塑性の指標として、DMA 曲線における T_g 付近での貯蔵弾性率(E')減少の傾き: $-d \log E' / dT$ に着目した (図 2)。本研究では $-d \log E' / dT > 0.1$ 及び $CTE < 20$ ppm/K を同時に達成することを目標とした。

[結果と考察] 1. アントリル基含有ジアミン(BAPA)系 PI

表 1 に BAPA 系 PI の膜物性を示す。s-BPDA/BAPA 系は極めて低い CTE(6.0 ppm/K)を示したが、図 3 の DMA 曲線からわかるように、 T_g での E' 減少は非常に小さく($-d \log E' / dT = 0.001$)、熱可塑性はほとんど見られなかった。BAPA 中のアントリル基は確かに嵩高いが、ターフェニレン基からなるため(図 1)、ジアミンとして用いると剛直すぎると思われる。一方、ODPA/BAPA 系(図 4)では、 $-d \log E' / dT = 0.040$ であり、幾分熱可塑性を示したが、CTE は 45.2 ppm/K となり、低 CTE 特性は示さなかった。これは、エーテル結合によって主鎖が大きく折れ曲がっており、熱イミド化時の面内配向が妨げられたためだと考えられる。

表 1 アントリル基含有ジアミン(BAPA)系 PI の膜物性

| テトラカルボン酸 二無水物 | $[\eta]_{PAA}$ (dL/g) | T_g (°C) | CTE (ppm/K) | 弾性率 (GPa) | 吸水率 (%) | $-d \log E' / dT$ |
|------------------|--------------------------|---------------|----------------|--------------|------------|-------------------|
| s-BPDA/BAPA | 2.44 | 355 | 6.0 | 8.58 | 1.5 | 0.001 |
| ODPA/BAPA | 1.35 | 367 | 45.2 | 1.91 | 1.4 | 0.040 |

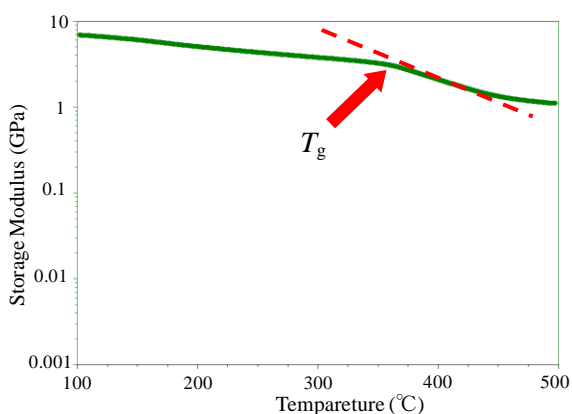


図 3 s-BPDA/BAPA 系 PI の DMA 曲線

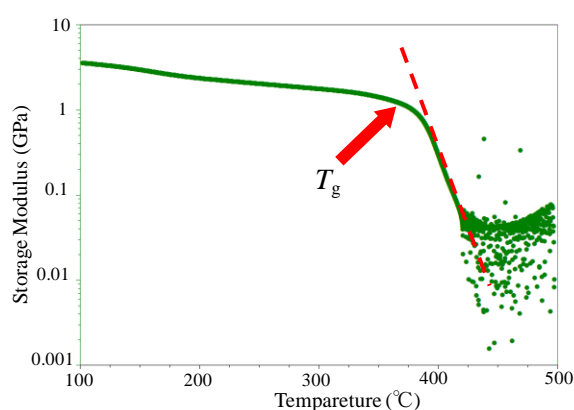


図 4 ODPA/BAPA 系 PI の DMA 曲線

2. TA44PP 系 PI 及び TA44MPB 系 PI

表 2 に、TA44PP/*p*-PDA 系 PI 及び TA44MPB/*p*-PDA 系 PI の膜物性を示す。どちらの系も低 CTE 特性を有していたが、図 5 及び 6 の DMA 曲線からわかるように、熱可塑性は目標値に達していなかった。TA44PP/*p*-PDA 系ではポリエステルイミド系でしばしば見られる副ガラス転移(sub- T_g)が見られた。TA44PP/TFMB 系は極めて高い熱可塑性($-d \log E' / dT = 0.119$)を示したが、低 CTE 特性は示さなかった。

表 2 TA44PP 系 PI 及び TA44MPB 系 PI の膜物性

| テトラカルボン酸 二無水物 | $[\eta]_{PAA}$ (dL/g) | T_g (°C) | CTE (ppm/K) | $T_d^5(N_2)$ (°C) | 吸水率 (%) | $-d \log E' / dT$ |
|------------------------|--------------------------|-------------------|----------------|----------------------|------------|-------------------|
| TA44PP/ <i>p</i> -PDA | 1.57 | 347 | 21.7 | 481 | 0.7 | 0.030 |
| TA44PP/TFMB | 0.64 | 197 ¹⁾ | 52.5 | 482 | 0.0 | 0.119 |
| TA44MPB/ <i>p</i> -PDA | 1.65 | 386 | 6.7 | 454 | 1.1 | 0.021 |

¹⁾TMA(静荷重)曲線の屈曲点より決定

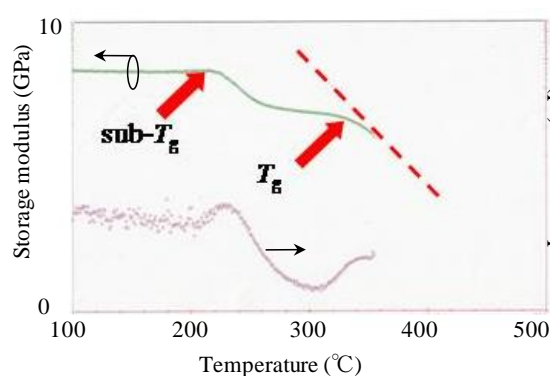


図5 TA44PP/p-PDA 系 PI の DMA 曲線

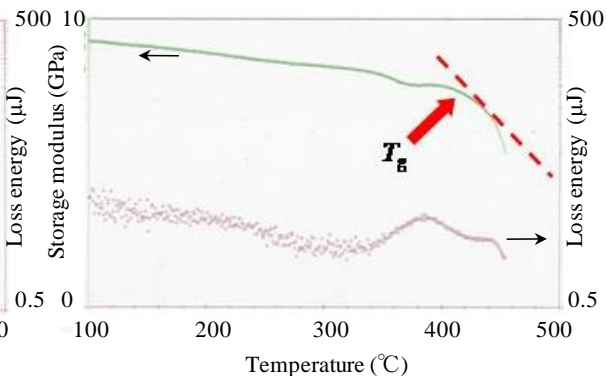


図6 TA44MPB/p-PDA 系 PI の DMA 曲線

3. TAPh 系 PI

表3にTAPh系PIの膜物性を示す。TAPh/p-PDA系は、低いCTE(19.2 ppm/K)を示した。更に、貯蔵弾性率の減少の傾きも急峻であり、熱可塑性が高いと言える。しかし、図7のDMA曲線より、TAPh/p-PDA系は、250°C付近に主分散並に強い副ガラス転移が現れるため耐熱性の観点では問題がある。一方、TAPh/TFMB系は、32.3 ppm/kと大きなCTEを示した。これは、フェニル置換基とトリフルオロメチル基の嵩高い構造により、分子鎖間のパッキングがルーズになったため面内配向が抑制されたためと考えられる。また、図8のDMA曲線において、TAPh/TFMB系は顕著なsub- T_g を示した。

表3 TAPh系PIの膜物性

| ジアミン | $[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g) | T_g (°C) | CTE (ppm/K) | 弾性率 (GPa) | $T_d^5(\text{N}_2)$ (°C) | $-d \log E' / dT$ |
|------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------|-------------------|
| TAPh/p-PDA | 4.09 | 335 ¹⁾ , 300 ²⁾ | 19.2 | 7.4 | 471 | 0.049 |
| TAPh/TFMB | 1.56 | 352 ¹⁾ , 254 ²⁾ | 32.3 | 4.7 | 472 | 0.145 |

¹⁾ E'' のピーク ²⁾TMA(静荷重)曲線の屈曲点より決定

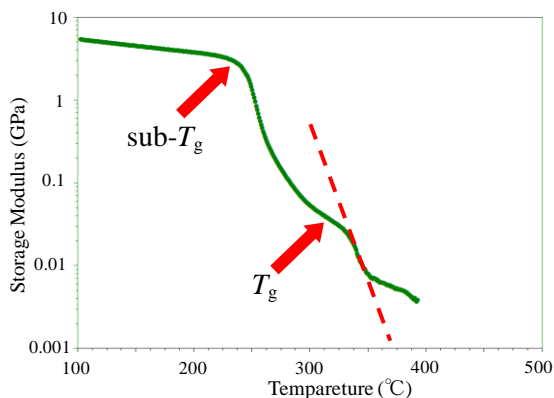


図7 TAPh/p-PDA 系 PI の DMA 曲線

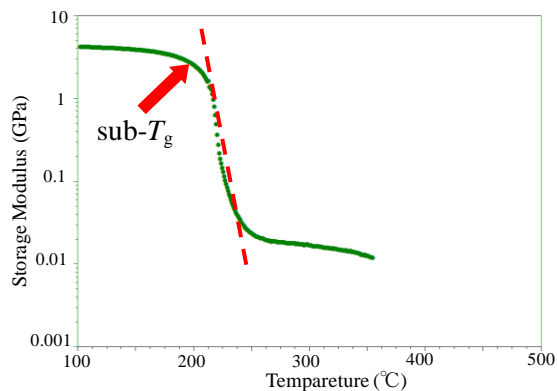


図8 TAPh/TFMB 系 PI の DMA 曲線

4. アントリル基含有テトラカルボン酸二無水物系 ANDA

PMDA/TFMB系は、 -4.4 ppm/Kと負のCTEを示し、図9からわかるように熱可塑性はほとんど示さない($-d \log E' / dT = 0.001$)。一方、本研究で開発したANDA/TFMB系は、低CTE特性(17.7 ppm/K)と比較的高い熱可塑性($-d \log E' / dT = 0.072$)を同時に有していた。トリフルオロメチル基の嵩高い構造とアントリル基の嵩高+剛直構造の組み合わせが低CTEと熱可塑性の両立を可能にしたものと思われる。

表 4 PMDA/TFMB 系 PI 及び ANDA /TFMB 系 PI の膜物性

| 系 | $[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g) | T_g ($^{\circ}\text{C}$) | CTE (ppm/K) | 弾性率 (GPa) | $-d \log E' / dT$ |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------|-------------------|
| ANANDA/TFMB | 1.26 | 351 | 17.7 | 4.78 | 0.072 |
| PMDA/TFMB(比較例) | 1.06 | 432 | -4.0 | — | 0.001 |

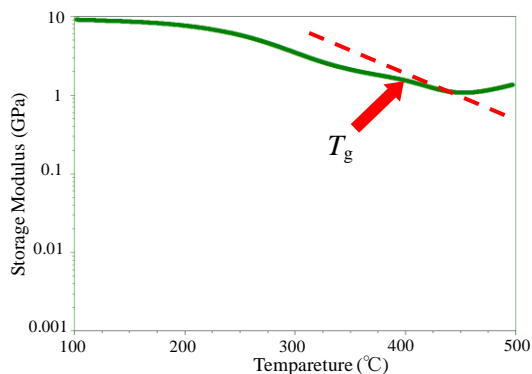


図 9 PMDA/TFMB 系 PI の DMA 曲線

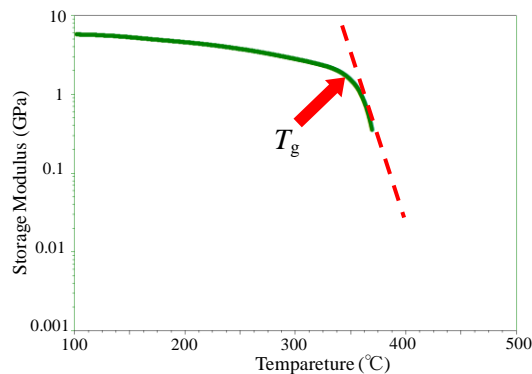


図 10 ANDA /TFMB 系 PI の DMA 曲線

図 11 に CTE と熱可塑性の相関を示す。一般的な PI 系では、低 CTE 化しようとする熱可塑性は犠牲にならざるを得ないという傾向が見られる。TAPh 系 PI では、CTE vs $-d \log E' / dT$ 曲線が大きく上側にシフトしており、一般的な PI 系より熱可塑性に有利であると言える。本研究で開発した ANDA /TFMB 系 PI はターゲットエリアに、最も近い物性を有していたが、CTE、熱可塑性共に更なる改善の余地が見られた。現在、TFMB を用いないアプローチについても検討中である。

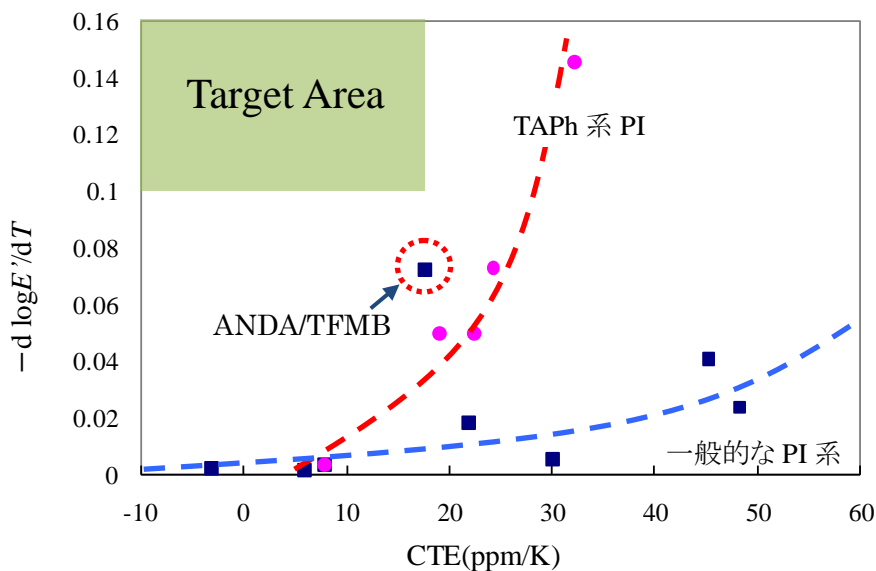


図 11 CTE と熱可塑性の相関

<参考文献>

- [1]M. Hasegawa, Y. Sakamoto, *Eur. Polym. J.*, **46**,1510 (2011).
- [2]M. Hasegawa, R. Nomura, Y. Kobayashi, *React. Funct. Polym.*,**71**,109 (2011).