

## 低線熱膨張・熱可塑性ポリイミド(9)

東邦大理 金木 貴之、石井 淳一、長谷川 匡俊

【緒言】全芳香族ポリイミド(PI)は、高分子の中でも最高レベルの耐熱性、耐薬品性および難燃性を併せ持つことから、フレキシブルプリント配線基板(FPC)用耐熱絶縁材料・半導体素子の保護膜・集積回路の層間絶縁膜等、携帯電話・ノートパソコンなどに代表される多くの電子デバイスに利用されている。しかし、分極したイミド基による強い分子間力のために、溶液加工性や熱加工性(熱可塑性)が不十分である。その解決策として、PI主鎖に屈曲構造を導入すること、また側鎖に嵩高い置換基を導入することが有効である。近年、電子基板の多層化の動きが活発化するに伴い(図1)、低線熱膨張特性(低CTE)と熱可塑性を合わせ持つPI絶縁材料が求められるようになってきた。低CTEを発現するには、PI鎖を剛直で直線性の高い構造にする必要があるが、それにより通常熱可塑性は失われる。即ちこの2つの特性(低CTEと熱可塑性)はトレード・オフの関係にあるため、これらを同時に満たす材料は未だ知られていない。そこで本研究では、PI主鎖中に、剛直でしかもイミド基ほど分極していないベンゾオキサゾール(BO)環を導入し、イミド基濃度を低下させて分子間力を弱めることで、高い耐熱性や低いCTEを維持したまま優れた熱可塑性を有する新規な耐熱材料の開発を試みた。

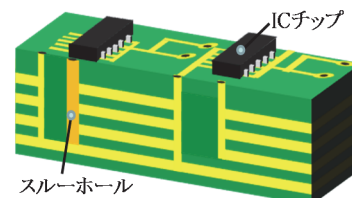


図1 多層基板の模式図

【実験】図2に示す経路で2種類のBO基含有ジアミンを合成し、よく精製した。FT-IR、<sup>1</sup>H-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を確認した。これと各種テトラカルボン酸二無水物より、BO基含有ポリイミドを得た。具体的には、よく脱水したアミド系溶媒にBO基含有ジアミンを溶解させ、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、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸(PAA)を得た。十分に粘度が上がり、均一になったPAA溶液をガラス基板上に流延し、80℃で3h、乾燥させた。その後所定の温度条件で熱イミド化し、残留歪みを除去するための熱処理を行った。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)、5%熱重量減少温度( $T_d^5$ )、吸水率( $W_A$ )等の物性評価を行った。

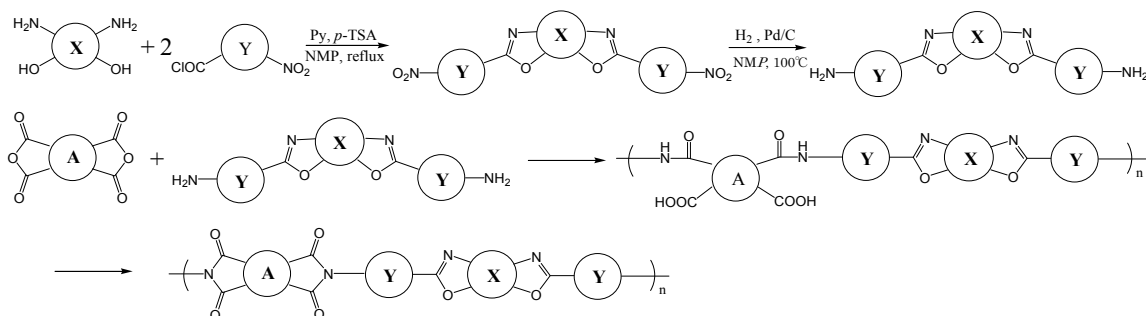


図2 BO基含有ジアミンおよびPIの合成経路

また動的粘弾性(DMA)は TA instruments 製 Q800 を用いて測定した。熱可塑性の指標として、溶融粘度が挙げられるが、非熱可塑性樹脂には適用不可であり、熱可塑性樹脂に対しても溶融粘度測定は試料作製の手間を要する。溶融粘度の代わりに本研究では熱可塑性の指標として、動的粘弾性曲線における  $T_g$  付近での貯蔵弾性率減少の傾き ( $-d \log E' / dT$ ) を用いた(図3)。このパラメータは非熱可塑性から高熱可塑性まで広範囲の材料に対して容易に適用することができ、様々な材料の中から候補となる有望な材料を選び出すという目的には非常に適している。経験的にはこのパラメータが 0.1 を超えると相当熱可塑性があることがわかっている。本研究では  $-d \log E' / dT > 0.3$  および  $CTE < 18$  ppm/K を同時に満たすことを目標とした。

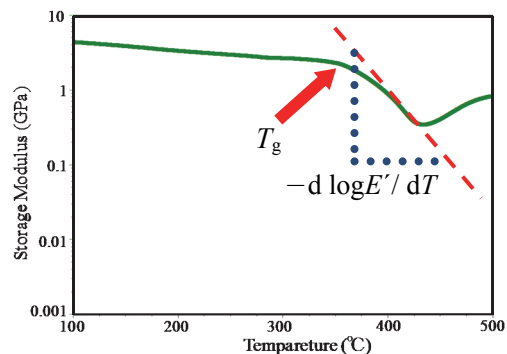


図3 熱可塑性の評価

**【結果と考察】 1. s-BPDA 系 BO 基含有 PI**

表1に s-BPDA 系 BO 基含有 PI の膜物性を示す。s-BPDA/*p*-PDA 系(#1)は剛直な主鎖骨格を有するため極めて低い CTE (10.3 ppm/K) を示したが、図4の DMA 曲線からわかるように、 $E'$ の低下は非常に小さく( $-d \log E' / dT = 0.012$ )、熱可塑性は殆ど見られなかった。一方 s-BPDA/BO-1 系 PI(#2)は高い熱可塑性を示した ( $-d \log E' / dT = 0.41$ )が、高い CTE (43.3 ppm/K) を示した。そこで *p*-PDA (50 mol%)、

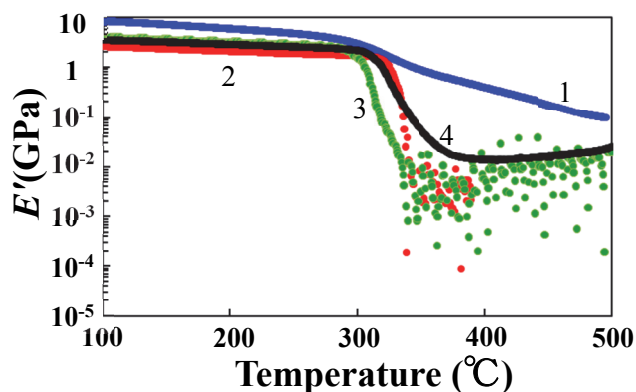


図4 s-BPDA 系 BO 基含有 PI の DMA 曲線

BO-1 (50 mol%) の組成で共重合(#3)したところ良好な熱可塑性 ( $-d \log E' / dT = 0.25$ ) を維持したまま、CTE も幾分低下した (34.3 ppm/K)。しかしながら目標の CTE には届かなかったため、更に *p*-PDA を 70 mol% まで増やしたところ(#4)、CTE は 23.5 ppm/K に低下した。しかしこのアプローチは、図4の DMA 曲線からわかるように、熱可塑性の悪化 ( $-d \log E' / dT = 0.05$ ) を招いた。このように既存のモノマーを用いて BO 基含有ジアミンと共重合する方法では、高熱可塑性と低 CTE 特性の間のトレード・オフの関係から容易には抜け出すことができず、限界があるようである。

表1 s-BPDA 系 BO 基含有 PI の膜物性

No.	Diamine (mol%)	$\eta_{inh}$ (PAA) (dL/g)	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$-d \log E' / dT$	$\epsilon_b^{max}$ (%)	$W_A$ (%)
1	<i>p</i> -PDA (100)	2.63	ND	10.3	0.012	35	1.15
2	BO-1 (100)	0.59	326	43.3	0.41	—	—
3	<i>p</i> -PDA (50) BO-1 (50)	0.82	303	34.3	0.25	—	—
4	<i>p</i> -PDA (70) BO-1 (30)	1.15	311	23.5	0.05	—	—

## 2. PMDA 系 BO 基含有 PI

次に、既存のモノマーを用いて改質するのはあきらめ、また s-BPDA の代わりに PMDA を用いて更に検討を進めた。表2に PMDA 系 BO 基含有 PI の膜物性を示す。PMDA/ BO-2 系 (#5) は、低い CTE (0.76 ppm/K) を示したが、図5の DMA 曲線からわかるように熱可塑性は全く示さなかった ( $-d \log E'/dT=0.023$ )。一方 PMDA/ BO-1 系 (#6) は優れた熱可塑性を示したが、やや高い CTE (35.5 ppm/K) を示した。そこで BO-1 を 70 mol%、BO-2 を 30 mol% の組成で共重合 (#7) したところ、低 CTE (16.4 ppm/K) と良好な熱可塑性 ( $-d \log E'/dT=0.32$ ) を両立することができた。

表2 PMDA 系 BO 基含有 PI の膜物性

No.	Diamine (mol%)	$\eta_{inh}(PAA)$ (dL/g)	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$-d \log E'/dT$	$\epsilon_b^{max}$ (%)	$W_A$ (%)
5	BO-2 (100)	1.26	362	2.4	0.023	—	1.50
6	BO-1 (100)	0.97	369	35.5	0.68	—	1.56
7	BO-1 (70) BO-2 (30)	0.71	378	16.4	0.32	37	1.57

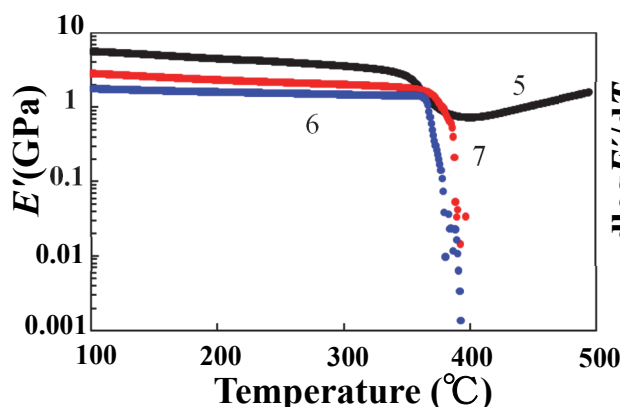


図5 PMDA 系 BO 基含有 PI の DMA 曲線

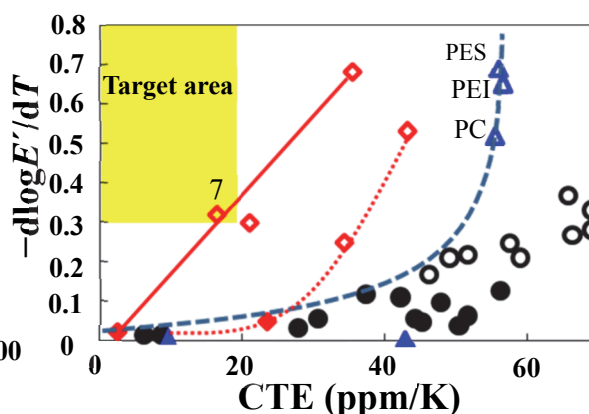


図6 CTE-熱可塑性ダイアグラム

図6に CTE-熱可塑性ダイアグラム及び低 CTE-高熱可塑性限界曲線(点線)を示す。従来のエンジニアリングプラスチック( $\Delta$ : PES、PC、PEI)は優れた熱可塑性を示すが、低熱膨張特性は全く示さない。一方、従来の PI 系では、s-BPDA/p-PDA 系のように CTE を下げるために主鎖骨格を剛直・直線的な構造にすると、熱可塑性は失われる傾向が見られ、低 CTE と高熱可塑性の両立にはある限界値(図6、破線)があるように思われる。PMDA/BO-1 (70): BO-2(30)共重合系は、低 CTE (16.4 ppm/K) と良好な熱可塑性 ( $-d \log E'/dT=0.32$ ) を両立し、従来に無い優れた特徴を有する耐熱絶縁材料が得られた。