

## ポリイミドの Z 方向熱膨張制御(5) 熱架橋性モノマーの効果

東邦大理 徳永 涼子, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

**【要旨】**XY 平面方向に低熱膨張性を示すポリイミドは Z 方向に大きく膨張することが知られている。本研究では熱架橋反応性モノマーを用いて、XY 方向低熱膨張性を維持したまま Z 方向の熱膨張制御を試みた。

**【緒言】**近年、電子デバイスの大容量化、高速化、小型化に伴い電子基板を三次元的に構成する多層基板の開発が進んでいる(図1)。多層基板では導電層(銅)と絶縁層[ポリイミド(PI)フィルム]との層内(XY 方向)線熱膨張係数(CTE =  $\alpha_{XY}$ )の違いにより、層間接着不良、クラック発生、回路断線等の不具合が生じる恐れがあることが指摘されており、PI 絶縁層を低熱膨張化して導電層との CTE ミスマッチを解消することでこの問題を解決する検討が行なわれている。

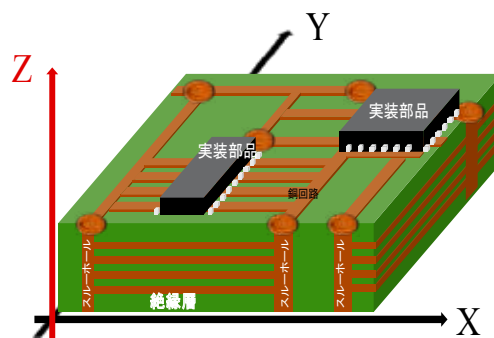


図1 多層基板の概略図。

近年、多層基板の層数が更に増加するにつれて XY 方向に加え、Z(膜厚)方向熱膨張制御の要望も高まりつつある。しかし典型的例として PMDA/TFMB 系 PI に見られるように、極めて低い  $\alpha_{XY}$  を示す PI フィルムでは膜厚方向へは非常に大きな熱膨張を示す場合が多く、低  $\alpha_{XY}$  を維持しながら膜厚方向熱膨張係数 ( $\alpha_Z$ ) も抑制するのは容易ではない。そこで本研究では元来低  $\alpha_{XY}$  を示す PI 系に対してある熱架橋反応性モノマーを共重合し、主鎖の高度な面内配向を維持したまま熱架橋反応を行うことで上記問題を解決することを試みた[1]。

**【実験】**熱架橋性官能基 X を有するジアミン(X-diamine)を合成し、FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR および元素分析より分子構造を確認した。一例として PMDA 系 PI フィルムの作製経路を図2に示す。まずジアミンを脱水した溶媒(NMP)に溶解し、ジアミンと等モルの PMDA 粉末を加え、室温で3日間攪拌し、ポリアミド酸(PAA)を重合した。この溶液をガラス基板上に塗布、80°Cで3時間熱風乾燥、真空中所定の温度条件で熱イミド化後、熱処理して熱架橋を行った。架橋反応は別途作製した薄膜試料の FT-IR スペクトルより追跡した。ガラス基板からこの PI フィルム(膜厚 20~30  $\mu\text{m}$  程度)を剥離後、所定の温度で熱処理して残留歪みを除去し、 $\alpha_{XY}$  および  $\alpha_Z$  を評価した。

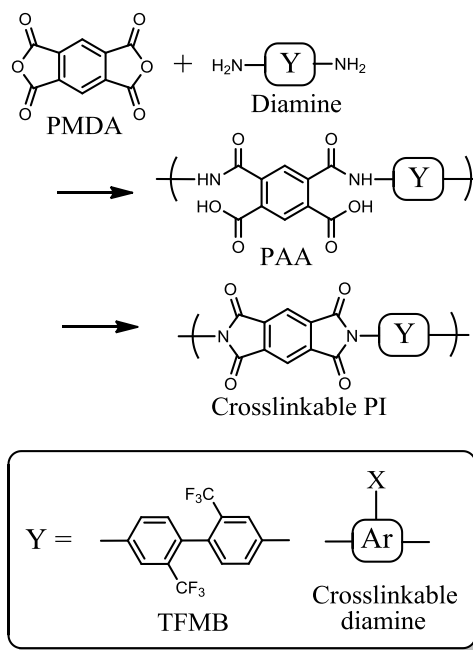


図2 ポリイミドの合成スキーム

【結果と考察】PI フィルムをシリコンウエハの上に乘せ、ホットステージ(メラー・トレド社製 FP90/82)の中にセットし、これと膜厚を正確に測定することができる干渉式薄膜測定装置(フィルメトリクス社製)を組み合わせることで  $\alpha_z$  を求めた(図3)。フィルムの反射率を求めるために必要な XY 方向の屈折率( $n_m$ )は予めアッペ屈折計(アタゴ社製 4T)を用いて求め、膜厚測定プログラムに入力した。100~200°Cの間 20°Cステップで屈折率を変化させながら膜厚を測定し、各温度で膜厚を求めた。

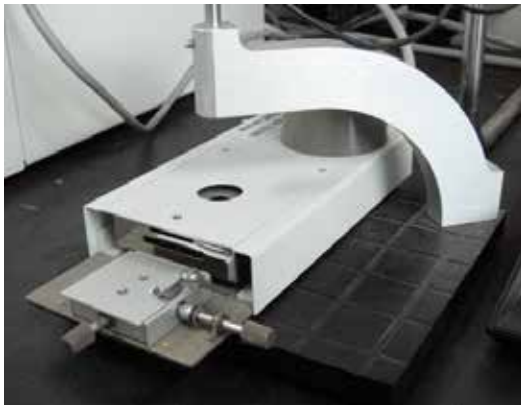


図3 ホットステージ付き干渉式薄膜測定装置

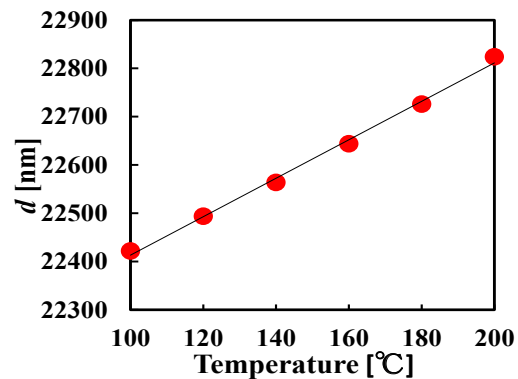


図4 昇温に伴う膜厚の増加

得られた結果を図4に示す。グラフの傾きから  $\alpha_z$  を求め、体熱膨張係数  $\beta$  を計算した。まず s-BPDA/4,4'-ODA 系について検討した。このPIフィルムは低い複屈折  $\Delta n_{th}$  ( $=n_{XY} - n_z$ ) を示すことから、この系では主鎖がほとんど面内配向していないと考えられる。このため、 $\alpha_{XY} \approx \alpha_z$  となるか又は  $\alpha_z$  が  $\alpha_{XY}$  より少しだけ大きな値になると予想される。実際に、本方法で求めた  $\alpha_z$  は 61 ppm/K であり、TMA 測定より得られた  $\alpha_{XY}$  は 53 ppm/K であった。一方 s-BPDA/p-PDA 系市販ポリイミドフィルム(Upilex-S)を用い本方法で測定した  $\alpha_z$  は 110 ppm/K であった。この値は、ディラトメーターによる体膨張係数  $\beta$  の実測値と、TMA による  $\alpha_{XY}$  より見積もられた  $\alpha_z$  の文献値(104 ppm/K) [2] や赤外干渉法により得られた値(119 ppm/K) [3] と近い値であった。これらの結果より本方法の妥当性が確認された。

負の  $\alpha_{XY}$  値を示すことが知られている PMDA/TFMB 系 PI フィルムは、163 ppm/K と非常に高い  $\alpha_z$  を示した。この結果は、棒状構造の PI 主鎖が極めて高度に面内配向した結果、膜厚方向熱膨張は主に、結合エネルギーの低い分子間力に支配されているためであろう[4]。PMDA/TFMB 系にモノマー(X: X-diamine または X-free diamine)をそれぞれ X mol%を共重合した系(イミド化温度:350°C)の  $\beta$  を図5に示す。X-diamine の含有率を増加するにつれて、明らかに  $\beta$  が減少し、X-diamine=80 mol%では 115 ppm/K まで減少した。これは、別途薄膜試料を用いた FT-IR スペクトル追跡(@室温)からも支持されるように、熱架橋反応の進行によるものである。一方、架橋基を含まないジアミン(X-free diamine)を共重合した比較系では、共重合組成によらずほぼ一定の  $\beta$  を示した。図6に X-diamine=80 mol%の DMA 曲線を示す。比較系では  $T_g$  以上で貯蔵弾性率が大きく低下しているのに対して、X-diamine を含む系では貯蔵弾性率の低下が抑えられ、明瞭なガラス転移が消失した。この結果からも X-diamine が高い密度で熱架橋を引き起こし、

高温での分子運動や熱膨張を抑制する効果があることがわかった。

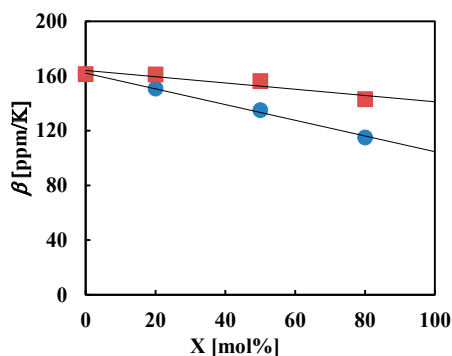


図5  $\beta$  に対する PMDA/TFMB 共重合組成の効果。モノマー：  
(●) X-diamine, (■) X-free diamine.

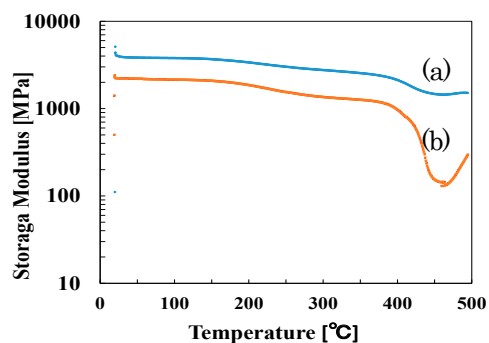


図6 PMDA/TFMB に 80 mol%モノマーを共重合した系の DMA 曲線。モノマー：  
(a) X-diamine, (b) X-free diamine.

本研究結果のまとめを図7に示す。従来のポリアミドは低  $\alpha_{XY}$  を示すと  $\alpha_Z$  が上昇し、高  $\alpha_{XY}$  を示すと  $\alpha_Z$  が低減するため結果として、体膨張係数  $\beta$  は PI 構造にあまり大きく依存せず大体一定の値を示す (PMDA/TFMB 系で  $\beta = 163$  ppm/K、s-BPDA/4,4'-ODA 系で  $\beta = 167$  ppm/K)。架橋基を含まない共重合系 (PMDA/TFMB; X-free diamine) でも  $\beta = 160$  ppm/K 近辺であった。これに対して、熱架橋反応性ジアミンである X-diamine を共重合した系では架橋基含有量の増加に伴い、 $\alpha_{XY}$  が若干増加してしまったものの、 $\beta$  は明らかに低減した。

この結果は分子間の熱架橋による効果であると考えられる。多層基板への応用を考慮して、現在、 $\alpha_{XY}$  は銅箔並み (約 18 ppm/K) に抑制しながら、 $\beta$  を更に低減することができる、新規な熱架橋反応性モノマーを検討中である。

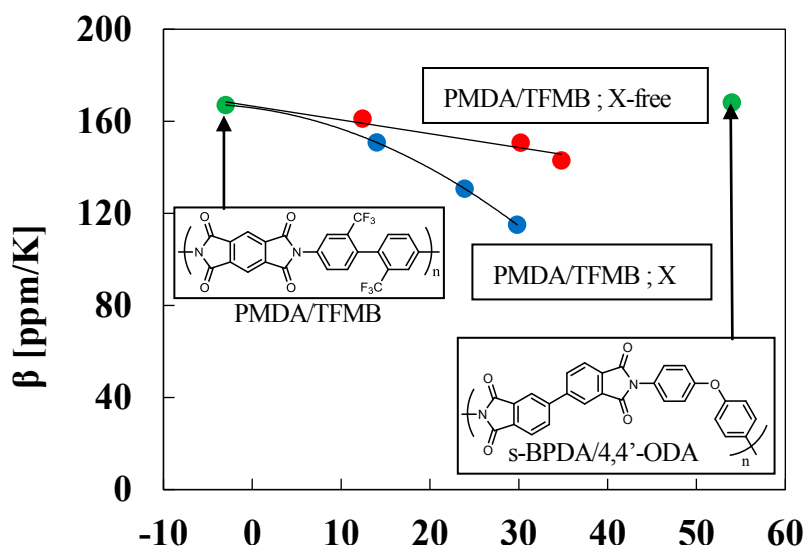


図7 体膨張係数  $\beta$  と XY-CTE の関係

- 【参考文献】 [1] M. Hasegawa et al., *Polym. Prepr. Jpn.*, **61**, 1241 (2012); **63**, 6161 (2014).  
[2] M.T.Pottiger et al., *J. Polym. Polym. Sci., Part B*, **32**, 825–837 (1994).  
[3] K.Sekiguchi et al., *Polym. Prepr. Jpn.*, **58**, 3009-3010 (2009).  
[4] J. Ishii, M. Hasegawa et al., *Eur. Polym. J.*, **46**, 681–693 (2010).