

特殊モノマーを用いたポリイミドの機能改善効果

(東邦大理) ○石井 淳一, 林 史弥, 渡辺 亮祐, 長谷川 匡俊

【要旨】本報ではディスプレイ用ガラス代替プラスチック基板, フレキシブルプリント配線基板用絶縁保護膜, そして半導体用バッファコート材に用いられるポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールの高機能化を目指し「溶液加工性 (溶媒溶解性)」と「低熱膨張性」の両立に焦点をあて, 特殊モノマーによる改質を検討したので報告する。

【緒言】ポリイミド (PI) やポリベンゾオキサゾール (PBO) フィルムは, 一般に二種類の二官能性モノマーを組み合わせる有機溶媒に可溶な前駆体を重合し, その前駆体溶液をキャスト製膜した後, 熱によって脱水閉環し得られる (二段階合成法)。その PI や PBO フィルムは, 高耐熱性や優れた電氣的・機械的特性から高い信頼性をもって様々な電子機器に利用されてきた。これまで多くの PI や PBO が合成されてきた背景の一つに, 化学メーカーによって多数のモノマーが開発 (製品化) されてきた経緯がある。私たちは, これらのモノマー開発の恩恵を受け, 目的別にモノマーを組み合わせることで容易にポリマーの改質が可能になり, 学術的にも産業的にも利用価値の高い多様なポリマーが合成できるようになった。このように, 機能性ポリマーの開発は, モノマーの分子設計や合成技術が支えている。当研究室では, 日々進化する電子デバイスに対応するため従来の PI や PBO の更なる高機能化を目指してきた。例えば, 次世代ディスプレイでは, しなやかに曲がるデザインが提案され, 「Bendable, Rollable, Foldable」といったフレキシブルディスプレイの研究開発が活発化し, ガラス基板に替る透明プラスチック基板の開発が望まれている。その要求性能は「無色透明性; 400 nm の高い光透過率 (T_{400}), 低黄色度 (YI) 」, 更に「低熱膨張性 (CTE) 」 「高いガラス転移温度 (T_g) 」 「高い熱分解温度; 窒素雰囲気中の 5%重量減少温度 ($T_d^{5(N_2)}$) 」 「高靱性」 「高硬度」 「低複屈折 (Δn_{th}) 」 など, 複合的特性が求められる。一方, 製造面からは「優れた加工性」 (溶媒溶解性や熱可塑性など) も必要とされる。しかしながら, 「高 T_g , 低 CTE」と「溶媒溶解性」, 「低 CTE (面内)」と「低 Δn_{th} 」といったような特徴を樹脂単体で両立させることは難しい。私たちは, このような課題を機能性モノマーによって解決を試みている。本報では, 溶液加工性 (溶媒溶解性) と低熱膨張性 (低 CTE) の両立に加え, ガラス代替プラスチック基板材料, フレキシブルプリント配線基板用カバー材料, そして半導体用バッファコート材料に求められる個々の要求も考慮した材料設計について紹介する。

【1. ディスプレイ用ガラス代替プラスチック基板】

図 1 に示した二つの構造は無色透明 PI として知られている。全芳香族 PI (6FDA/TFMB) は, 低吸湿溶媒に可溶であり溶液加工性に優れ, 無色透明な高耐熱フィルム ($T_{400} > 80\%$, $YI < 2.0$, $T_g > 320$ °C, $T_d^{5(N_2)} > 520$ °C) が得られるが, 線熱膨張係数 (CTE > 60 ppm/K) が高い欠点がある。一方, 半脂

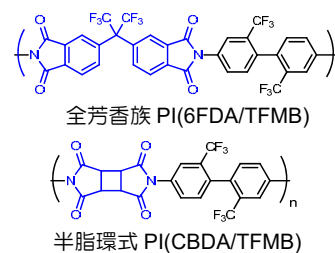


図 1 透明 PI の化学構造

環式 PI (CBDA/TFMB) は比較的低い CTE (= 20.7 ppm/K) を示し, 高 T_g で透明なフィルム ($T_g=356$ °C, $T_{400}=83\%$) が得られるが, PI が非プロトン性アミド溶媒などに難溶であり, $T_d^{5(N_2)}$ も 459 °C と低い弱点がある[1]。このように脂環式 PI は加工性や耐熱性に若干の不安があるため, 全芳香族 PI による検討を進めた。我々は入手が容易で多くの素原料が上市されているジオール類と, 無水トリメリット酸クロリドから図 2 (a) のスキームによって誘導されるエステル結合含有テトラカルボン酸二無水物と, ジアミンとして 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB) から得られるポリエステルイミド (PEsI ; 図 2 (b)) について検討してきた[2][3]。その中からビフェニル-4,4'-ジオール (4,4'-BP) とビフェニレン骨格に-CH₃ 基が導入された 3 種のジオール (本州化学工業製) から誘導されるモノマーに注目し, -CH₃ 基の効果について調べた。

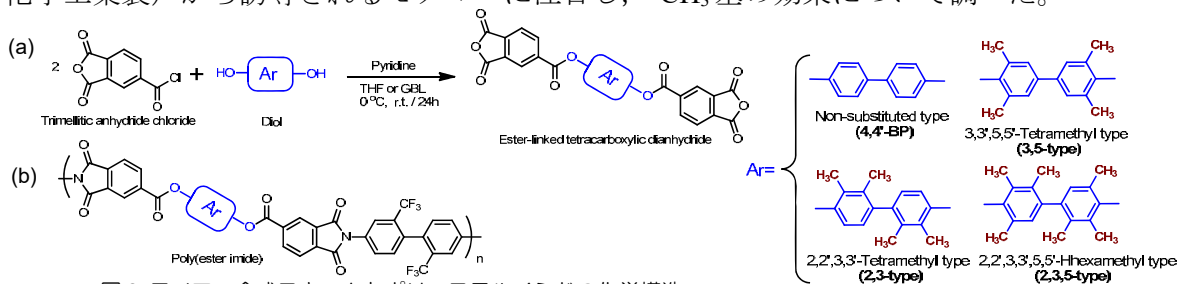


図 2 モノマー合成スキームとポリエステルイミドの化学構造

(a) テトラカルボン酸二無水物の合成スキーム, (b) TFMB 系ポリエステルイミドの化学構造

PEsI は常法によりポリアミド酸 (PAA) を重合した後, 4,4'-BP 系のみ PAA 溶液をガラス基板上でキャスト製膜後, 真空下で熱イミド化し PEsI フィルムにした (二段階合成法)。その他の PEsI は PAA 溶液に化学イミド化剤 (無水酢酸/ピリジン) を投入し室温でイミド化して貧溶媒中で PEsI を析出/洗浄/回収した後, 乾燥して PEsI 粉末を得た (化学イミド化法)。尚, PAA および PEsI の還元粘度 $[\eta]$ は全て 1.0 dL/g を超えており合成したテトラカルボン酸二無水物は十分な重合反応性を有していた。PEsI 粉末の溶媒溶解性は表 1 に示すように-CH₃ 基の導入によって向上し, 置換位置が 2,3 位よりも 3,5 位の方が優れ, シクロペンタノン (CPN) に室温で溶解できるようになる[3]。フィルム化は, その PEsI 溶液をキャスト製膜し, 真空下で熱処理をして得た。何れの PEsI フィルムも基板から剥離し T_g を超えない温度で熱処理をして歪みを除去した。このようにして得られた PEsI フィルムの透明性と T_g は-CH₃ 基の置換位置が 2,3 位よりも 3,5 位, そして更に置換基数を増やした 2,3,5-type が優れ, CTE も 21.7 ppm/K と比較的低い値を示した[3]。これらの効果は, 図 3 のように低熱膨張性に必要なポリマー主鎖の直線性が維持されることと, -CH₃ 基の立体障害によって生じたビフェニレンの捻じれが共役長と CT 性を低下させ, 透明性が高まり, ポリマー鎖の凝集も抑制され溶媒溶解性が向上したと考えられる。今回紹介した PEsI の複屈折 Δn_{th} は 0.070 以上と高いため[3], 低 Δn_{th} 用途への利用には制約があるものの, このような特徴をもつ全芳香族透明 PEsI は, ガラス代替材の候補の一つになり得る。

表 1 TFMB 系 PI または PEsI 粉末の CPN 溶解条件とフィルム物性

	PI 粉末 10wt% CPN 溶解条件	T_{400} (%)	YI	Haze (%)	CTE (ppm/K)	T_g (°C)
PI(6FDA/TFMB)	室温溶解	83.5	1.9	1.0	63.5	324
	Ar = 4,4'-BP 化学イミド化不可	21.5*	14.5*	3.0*	32.9*	340*
PEsI [3]	Ar = 2,3-type 加熱溶解	49.4	14.1	4.6	15.5	215
	Ar = 3,5-type 室温溶解	51.1	9.0	7.3	26.7	261
	Ar = 2,3,5-type 室温溶解(11wt%)	71.5	3.2	1.15	21.7	294

*PAA フィルムからの熱イミド化 PI フィルム

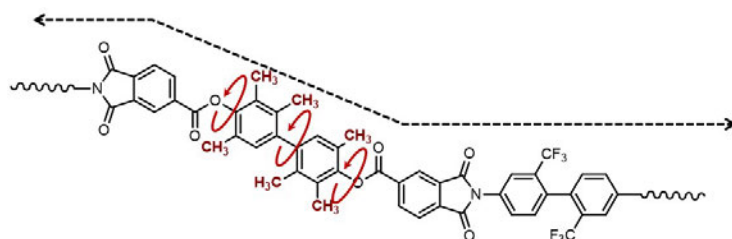


図3 ポリエステルイミドの伸びきり主鎖の構造とメチル基の立体障害

【2. フレキシブルプリント配線基板用カバー材】

スマートフォンなどに使用されているフレキシブルプリント配線基板（FPC）は、その用途が拡大し、車載用デバイスにも広く利用されるようになった。しかしながら、高温環境下で使用される車載用 FPC は、回路の絶縁保護に用いられる接着剤付カバー（CL）材の接着剤劣化による接続信頼性の低下に懸念があった。一方、FPC の製造工程を簡略化できる新たな材料開発も望まれている。FPC の製造工程は多段階にわたり、CL 貼り付け工程に限っても、穴あけ加工・貼付・熱プレスといった工程が必要になる。これら二つの課題を解決する方法として、印刷技術（スクリーン印刷）による CL の塗布製膜が注目されている。この方法は回路基板上に絶縁保護膜を直接形成できるため高温環境下での連続使用にも有利である。しかしながら、従来の塗布型 CL 材はエポキシ・アクリレート等の材料で構成され、長期耐熱性や難燃性に問題があった。そこで、ガラス代替材で検討した PEI の分子設計をもとに、高温環境下に耐え、印刷技術によって直接回路上に CL を製膜でき、更に銅回路と線熱膨張係数（CTE = 20±2 ppm/K）を一致させることで寸法安定性も同時に満たす塗布型 PI カバー材の開発を目指した。

ガラス代替材では PEI に着目し、ジオール類から合成されるエステル結合含有テトラカルボン酸二無水物の -CH₃ 基置換の効果について調査したが、FPC 用 CL 材では同様のジオールを用いて図 4 (a) に示すエーテル結合含有ジアミンに誘導して検討を進めた。

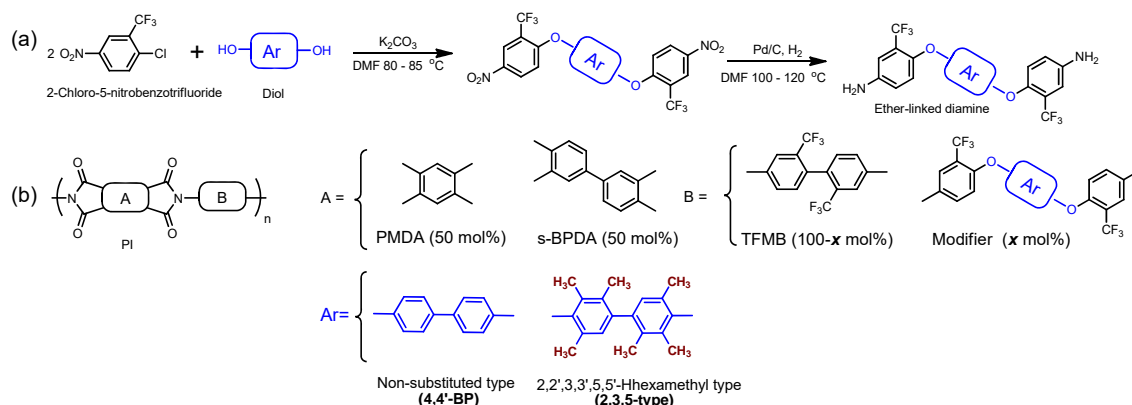


図4 モノマー合成スキームとポリイミドの化学構造
(a) ジアミンの合成スキーム, (b) ポリイミドの化学構造

PI は、低熱膨張性を発現させるために PI 主鎖が直線的になるようにテトラカルボン酸二無水物モノマーとして安価なピロメリット酸二無水物（PMDA）と 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）を、そして溶媒溶解性を高める嵩高い -CF₃ 基を有するジアミンモノマーTFMB を選定した。PI は、ガラス代替材と同様の方法で

PAA 溶液から化学イミド化し、得られた PI 粉末を溶媒 *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) に再溶解してから PI フィルムを得た。しかし、PMDA (50 mol%) s-BPDA (50 mol%) ; TFMB (100 mol%) の組み合わせは、化学イミド化中にゲル化したため NMP に可溶性 PI は合成できなかった[4]。そこで、溶解性改質モノマーとして図 4 (a) のジアミン二種類を合成し、TFMB の一部を改質ジアミンモノマー (Ar = 4,4'-BP または 2,3,5-type) におきかえ共重合したところ、化学イミド化が可能になり、各組成の PI 粉末の NMP に対する溶解度 (室温) も 8.49 wt% 以上になった (表 2)。また、表 2 より、CTE は改質モノマーを 25 mol% 導入すれば、PI 主鎖の面内配向 (高い複屈折 $\Delta n_{th} > 0.090$) が緩和せず銅箔並の値を実現でき、適度な弾性率 (E) と靱性 (破断伸度 ϵ_b) を兼ね備えることができた。また、ビフェニレン骨格への -CH₃ 基の導入は、 T_g を 50°C 以上引き上げる効果があった。これは、図 5 に示すように -CH₃ 基の立体的な効果によって、エーテル結合の回転自由度が低減された結果であり、高温環境下における連続使用が見込まれる車載用 FPC にとって有利な特性と考えられる。

表 2 PMDA(50); s-BPDA(50)/TFMB(100-x);改質モノマー(x)の PI 粉末溶解度とフィルムの物性

改質モノマー Ar	x (mol%)	$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	PI 粉末の NMP 溶解度@r.t. (wt%)	T_g byTMA (°C)	E (GPa)	Δn_{th}	CTE (ppm/K)	ϵ_b (ave/max)
4,4'-BP	25	3.66	16.8	288	4.98	0.1181	14.2	16.1 / 54.3
	50	1.90	18.8	291	3.86	0.0806	30.0	12.0 / 20.6
2,3,5-type	25	2.95	8.49	348	3.01	0.0949	21.3	5.5 / 8.2
	50	1.57	15.8	346	2.87	0.0584	38.1	9.5 / 22.3

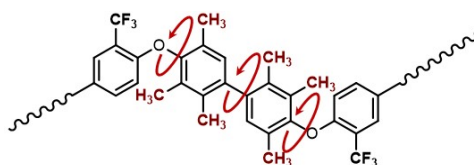


図 5 エーテル結合の回転自由度の低減

【3. 半導体用バッファコート材】

半導体素子は、外部からのストレスや汚染から素子を保護するためにバッファコート材が使われている。従来のバッファコート材は、アルカリ現像可能な感光性 PBO または PI が用いられている。近年、半導体素子の高密度化が進み基板となるシリコンウェハーが薄くなりつつある。シリコンウェハーの薄化に伴い、線熱膨張係数が高い従来の PBO では、シリコンウェハー (CTE < 3 ppm/K) との熱膨張差の違いで生じる歪によって素子への悪影響が懸念されていた。そこで、本研究では PBO の低熱膨張化を目指した。

これまで述べてきた溶媒溶解性 PEsI や PI と異なり、バッファコート材用の PBO は、前駆体であるポリヒドロキシアミド (PHA) 膜のアルカリ溶解性を活かした加工 (フォトリソグラフィ) があるため、PBO を溶媒に可溶化する必要はない。したがって、従来の PI のように溶媒溶解性前駆体 (PAA) を経由する二段階合成法で容易に得られる低熱膨張性 PI フィルム s-BPDA/*p*-PDA (CTE = 5-10 ppm/K) と同様の分子設計が、PBO にも適用できると思われる (図 6 (a) (b))。しかしながら、PI (s-BPDA/*p*-PDA) の類似構造で低熱膨張性が期待できる PBO (*p*-HAB/TPC) の場合、NMP 中でシリル化した 3,3'-ジヒドロキシベンジジン (*p*-HAB) とテレフタロイルジクロリド (TPC) を反

応させると、直ちに沈殿・ゲル化が生じ、均一な PHA 溶液が得られない (図 6 (b))。つまり、低熱膨張性 PBO の前駆体 PHA は NMP に対する溶解性が極めて低く、二段階合成法においても分子設計の自由度はそれほど高くない。

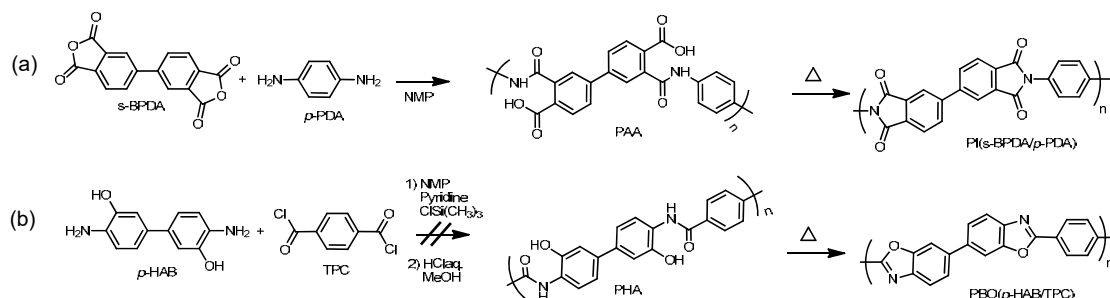


図 6 低熱膨張性骨格の化学構造
(a) PI, (b) PBO

したがって、本検討では、低熱膨張性が期待される PBO の前駆体 (PHA) の溶媒溶解性を如何に実現するかがポイントになる。2,2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (6FAP) と 4,4'-オキシビス (ベンゾイルクロリド) (OBC) から重合される PHA は、ヘキサフルオロイソプロピリデンおよびエーテル結合によって、分子鎖間の凝集 (水素結合) を弱めるので非アミド系溶媒 γ -ブチロラクトン (GBL) にも優れた溶解性を示す。しかし、これらの構造は同時に PBO 主鎖の直線性も損なうため高い熱膨張係数を示してしまう (図 7 (c))。そこで、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA) から合成され、主鎖が屈曲する PI の低熱膨張化に関する事例を参考にした。図 7 (a) (b) は PMDA または 2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (2,3,6,7-NTDA) からなる PAA 溶液を基板の上にキャストし熱イミド化した PI フィルムの CTE を示す[5]。主鎖が屈曲するエーテル結合を含むにもかかわらず、実験室レベルの製膜方法 (二段階合成法) であっても図 7 (b) の構造であれば 20.0 ppm/K の低熱膨張性を発現できる[5]。この効果は、繰り返し単位中に屈曲構造があっても、直線的な構造の占有率を高めれば、低熱膨張化が可能であることを示している。

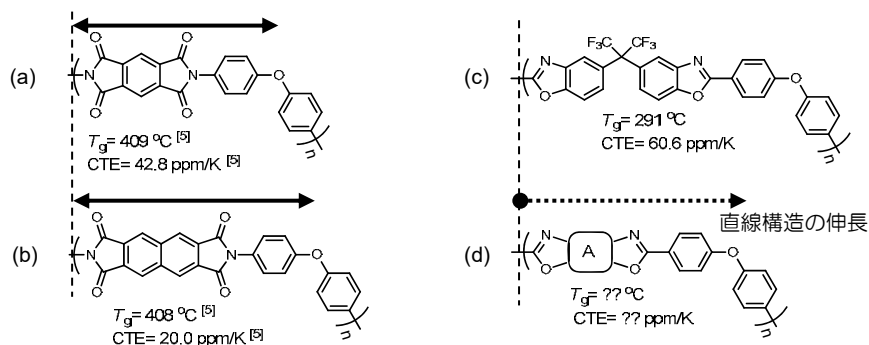


図 7 PI および PBO の化学構造
(a) PI(PMDA/4,4'-ODA), (b) PI(2,3,6,7-NTDA/4,4'-ODA), (c) PBO(6FAP/OBC), (d) 本検討の PBO

これらの背景から、図 7 (d) に示すように PBO 主鎖の直線構造が伸長できるビス (*o*-アミノフェノール) モノマー M-1 と M-2 を合成した (図 8)。M-1 は直線構造に有利な素原料 *trans*-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸ジクロリド (イハラニッケイ化学工業製) を用いてアミド結合によって伸長し、M-2 は M-1 より直線性を更に高めた構造を特徴とする。また、アミノ基がヒドロキシ基に対して *o* 位に置換されているため、PHA 主鎖が重合とともに伸長していくと屈曲した構造になり、凝集が抑制される効果も期待

できる。これらの M-1 (または M-2) と OBC を用いた PHA 重合はゲル化せず、更に得られた PHA 粉末の NMP に対する溶解度も高く、その溶液は均一であった。また、NMP 溶液から製膜した PHA フィルムの i 線透過率 (T_{365}) は、6FAP 系に比べ悪化したが、PBO フィルムの T_g は著しく向上し、CTE も 30.8 ppm/K まで低下させることができた。これらのことから、PBO においても、モノマーの直線構造の伸長が低熱膨張化に有効であることが分かった。しかしながら、PHA の i 線透過率の低下は感光性を付与するうえで好ましくない。着色の一要因として、ビス (o -アミノフェノール) の酸化が考えられる。この課題は、モノマー合成時の条件を最適化することで着色の低減が可能であり、更なる低熱膨張化の新規モノマー検討とともに改善を進めている。

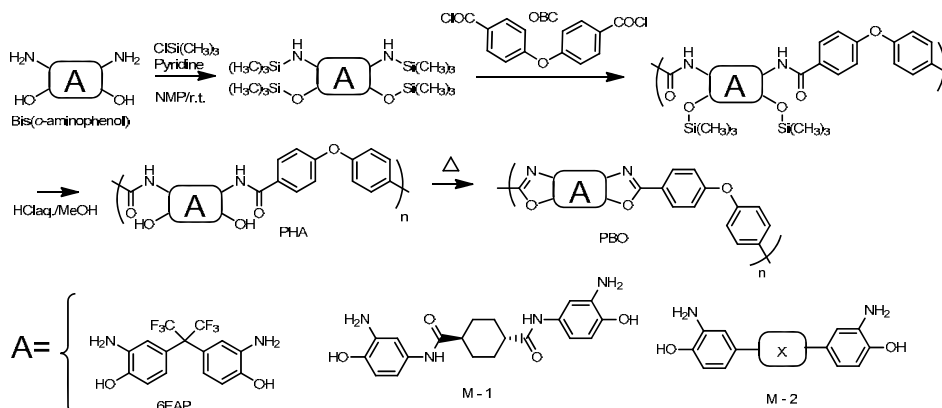


図 8 ビス (o -アミノフェノール) と OBC を用いた PHA 重合および PBO の合成スキーム

表 3 OBC 系 PHA の還元粘度, NMP に対する溶解度, および PHA および PBO の膜物性

Bis(o -aminophenol)	PHA			PBO	
	$[\eta]_{\text{PHA}}$ (dL/g)	NMP@r.t. 溶解度(wt%)	T_{365} (膜厚) (%)	T_g by TMA ($^{\circ}\text{C}$)	CTE (ppm/K)
6FAP	2.1	27.0	37.3 (18 μm)	291	60.6
M-1	0.97	27.6	4.0 (17 μm)	376	41.0
M-2	1.6	23.8	24.4 (18 μm)	357	30.8

【まとめ】PI および PBO の「溶液加工性 (溶媒溶解性)」と「低熱膨張性」の両立について検討した。低熱膨張性はポリマーの繰り返し単位中の直線性構造の占有率を高め、溶媒溶解性にはポリマー主鎖への側鎖 (置換基) や屈曲構造の適切な導入によって凝集を抑制する。これらの分子設計を更に発展させることによって、従来の PI および PBO の高性能化が実現できると考えられる。

【謝辞】本研究の一部は本州化学工業株式会社殿との共同研究により実施された。素原料提供をして頂いたイハラニッケイ化学工業株式会社殿に深謝する。

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, M. Horiuchi, K. Kumakura and J. Koyama, *Polym. Int.*, **63**, 486–500 (2014).
- [2] M. Hasegawa, T. Ishigami and J. Ishii, *Polymer*, **74**, 1–15 (2015).
- [3] M. Hasegawa, T. Hirai, T. Ishigami, S. Takahashi and J. Ishii, *Polym. Int.*, **67**, 431–444 (2018).
- [4] J. Ishii, N. Yokoyama and M. Hasegawa, *Prog. Org. Coat.*, **99**, 125–133 (2016).
- [5] M. Hasegawa and S. Horii, *Polym. J.*, **39**, 610–621 (2007).