

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(48). 高周波誘電特性に及ぼす エステル基含有テトラカルボン酸二無水物構造の効果

東邦大理 福田 太郎、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】ポリイミド(PI)は、優れた電気絶縁信頼性、短期耐熱性(ガラス転移温度: T_g)や長期耐熱性(熱分解温度: T_d)、難燃性、耐薬品性、機械的特性、デバイス製造工程での熱サイクルに対する寸法安定性(低線熱膨張係数:低CTE)などの優れた特性を兼ね備えている。最近、5G 高速通信用 FPC への応用に向けて、ポリイミドフィルムの従来の特性を維持しながら、吸水・吸湿に対する寸法安定性を改善し、高周波数帯域(≥ 3.6 GHz)での誘電特性、特に誘電正接 $[\tan \delta, \text{Dissipation factor (DF)}]$ をできるだけ低減することが求められているが、これらの特性を全て満たす耐熱材料は知られていない。そこで本研究では、元来 PI が持つ優れた特性を犠牲にすることなく、低 DF 化を目指して、新規な耐熱材料:変性ポリイミドの開発を検討した。

【緒言】最高ランクの耐熱性を有するポリイミド(PI)は、優れた電気絶縁信頼性、極めて高い短期耐熱性(ガラス転移温度: T_g)や長期耐熱性(熱分解温度: T_d)、最高ランクの難燃性、耐薬品性、優れた機械的特性を兼ね備えていることから、様々なデバイスの電気絶縁用途に用いられている。PI 製品としては、ロールフィルムの他にもペーパー、銅箔との積層体、絶縁被覆付マグネットワイヤ、チューブ、繊維、ワニス、粉末(またはナノ粒子)、スポンジ状発泡体、熱成型(焼結)体、炭素繊維含浸プレプリグ等様々な形態のものが市販されている。そのうち最も需要の多いものは、roll-to-roll 方式で連続生産される非熱可塑性 PI フィルムであり、最も需要の大きな用途は、繰り返しの曲げ・展開可能で、複雑な形状に折り曲げて実装することが

できる柔軟な回路基板:フレキシブルプリント配線基板(FPC)用耐熱絶縁基板である。近年 FPC は、自動車用電装部品、モバイル端末、ハードディスク、高周波アンテナ、送受信モジュール、ロボット分野、医療機器など様々な用途に使用されており、最も一般的に用いられている FPC 用電気絶縁 PI フィルムは Kapton-H タイプ(PMDA/4,4'-ODA 型)である。この汎用 PI フィルムは、優れた複合的特性を有しており、FPC に求められる特性をほぼ十分に満足しているが、近年、絶縁基板にはデバイス製造時に繰り返される昇温-降温工程(温度サイクル)の間できるだけ寸法変化を抑えること:熱寸法安定性(即ち低熱膨張性)が重視されるようになり、この点で言えば、PMDA/4,4'-ODA 系 PI フィルムは改善の余地がある。熱寸法安定性が改善された市販の低熱膨張性 PI フィルムとして、Kapton EN や Upilex-S フィルム等が知られており、これらも近年 FPC に多く用いられている。しかしながら、これらの現行の PI フィルムでは、構造中に高含有率で含まれる高分極性のイミド基の存在に起因して、絶縁フィルムが吸水・吸湿して大きな寸法変化が

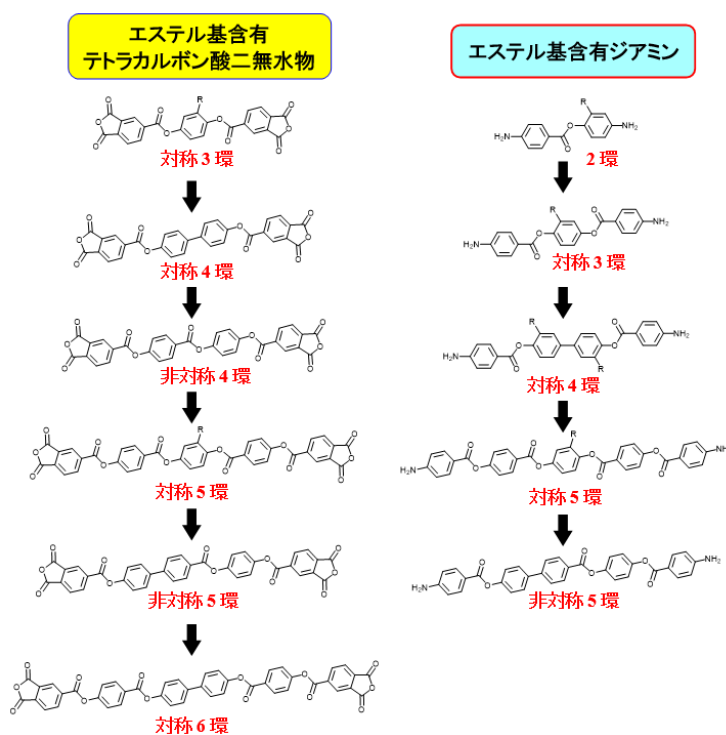


Fig.1. A series of ester-containing monomers that we have systematically synthesized.

起こることが指摘されており、吸湿・吸水寸法安定性の確保も重要な課題となっている。また最近、高速・大容量・低遅延・同時多接続が可能となる新しい通信規格 5G への移行に伴い、例えば移動体通信機器等におけるアンテナ・イン・パッケージとメイン基板を接続する FPC 部品では絶縁層の低誘電正接化が不可欠になっている。しかしながら、従来の PI フィルムでは構造中に高い含有率で存在する高分極性のイミド基(永久双極子)が配向分極の原因となるために、高周波数帯域(動作周波数 ≥ 3.6 GHz)でしばしば高い誘電正接($\tan \delta$: DF)を示す。この観点から、上記の特殊な FPC 部品では、高周波数帯域で高 T_g 、低 CTE および低 DF を兼ね備えた耐熱樹脂が求められている。しかしながら、そのような複合的特性を同時に満たす材料を得ることは容易ではない。

この問題を解決するための限られたアプローチとして我々はこれまで、従来の PI フィルムが元来有する優れた特性を維持しながら、低吸水性と低 CHE を改善するため、変性 PI (MPI) : ポリエステルイミド (PEsI) を検討してきた[1-6]。本研究では、どの程度達成レベルまで到達しているか我々の検討結果について紹介する。

【実験】一連のエステル基含有モノマーを合成・精製し、FT-IR、 ^1H -NMR、元素分析、DSC よりこれらの分子構造と高純度を確認した。脱水した NMP 中、テトラカルボン酸二無水物とジアミンより常法にて PEsI 前駆体(ポリアミド酸:PAA)を重合した。PAA 溶液の還元粘度(η_{red})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 で乾燥し、基板上 250°C + 300°C で各1時間真空中で熱イミド化し、残留応力を除くため、基板からはがして更に 330°C または 350°C で1時間真空中で熱処理(場合によっては熱条件を微調整)した。得られた PEsI フィルムの各種物性を評価した。

【結果と考察】1. これまでの検討

図1に我々のモノマー開発の変遷の一例を示す。これらは低 CTE の発現を狙い、共通してエステル連結基を介して芳香環をパラ結合で長手方向に連結・延長した構造を有する。このアプローチでは、増環するにつれて PAA の溶媒和の基点となるカルボキシ基の含有率が減少することになるため、場合によっては PAA 重合時に深刻な問題:ゲル化が生じることが懸念されたが、テトラカルボン酸二無水物として6環のものを用いても、PAA のゲル化は見られず、均一性を維持したまま高重合度の PAA が得られた。

図2(a)に一例として対称型エステル基含有テトラカルボン酸二無水物モノマーの全芳香環数(N_{Ar})増加に伴う、PEsI フィルム[ジアミンは *p*-Phenylenediamine (*p*-PDA) に固定]の吸水率(W_A)および CTE の変化

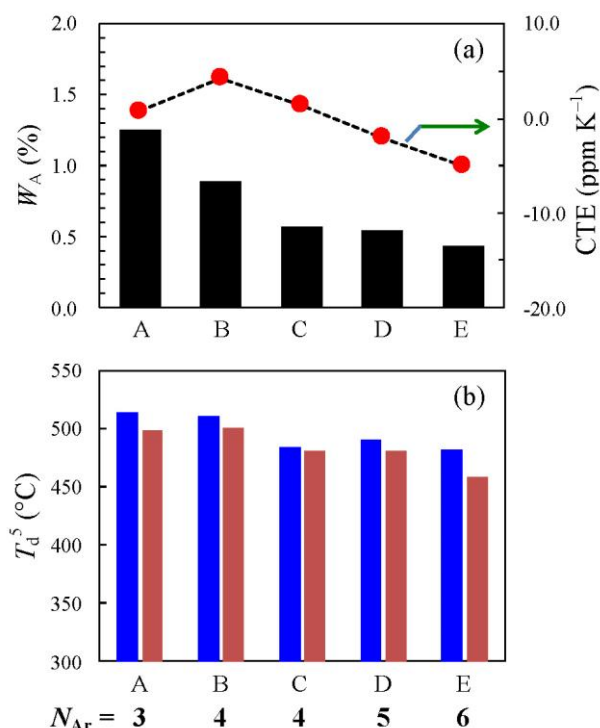


Fig.2. Effects of the longitudinal structural extension of ester-containing tetracarboxylic dianhydrides on the properties of the *p*-PDA-based PEsI films: (a) water uptake (W_A) and CTE and (b) 5% weight loss temperatures (left bars: N₂, right bars: air atmosphere).

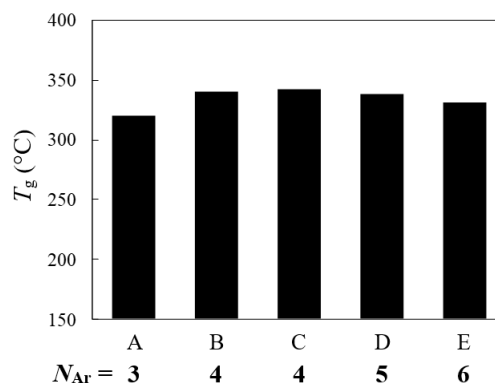


Fig.3. Effect of the longitudinal structural extension of ester-containing tetracarboxylic dianhydrides on the T_g of the 4,4'-ODA-based PEsI films.

を示す。増環と共に吸水率の顕著な減少が見られる。これは増環によりモル分極の大きなイミド基の含有率が相対的に減少したためと考えられる。また、当初懸念していた増環による低 CTE 特性の悪化は見られず、むしろ CTE が徐々に下がっていく好ましい傾向が見られた。一方、図2(b)に見られるように、増環に伴い、5%重量減少温度(T_d^5)は窒素および空気雰囲気中共に徐々に減少する傾向が見られた。これは増環と共に連結基であるエステル基の含有率が増加したためであり、エステル基はイミド基より結合エネルギーが低いことによるものである[7]。しかしながら、6環まで増環した場合であっても、まだ十分高い熱安定性(窒素中、 $T_d^5=482^\circ\text{C}$)を保持していた[4]。

図3にテトラカルボン酸二無水物の増環に伴う、PEsI フィルムの T_g の変化を示す。ここでは、DMA で明瞭な T_g を観測しやすくするため、ジアミンは屈曲構造の 4,4'-Oxydianiline (4,4'-ODA) に固定してある。当初、増環により、PI の強い分子間力の起源であるイミド基の含有率が減少することになるため、物理的耐熱性(T_g)が大きく低下することが懸念されたが、全てパラで連結する限り、テトラカルボン酸二無水物を6環まで増環しても、 T_g の目立った減少は見られず、PEsI フィルムは依然として 330°C 以上の高い T_g を保持していた[4]。

2. 更なる増環アプローチ

本研究では、高 T_g 、低 CTE を犠牲にすることなく、更に吸水率や DF を低減するために、更に増環されたテトラカルボン酸二無水物を分子設計し、合成・精製し、まずはこれと汎用のジアミン(*p*-PDA、4,4'-ODA)を組み合わせて PEsI フィルムを作製した。表1に得られた PEsI フィルムの物性を示す。また、この表には比較例として、汎用 PI 系(s-BPDA/*p*-PDA, PMDA/4,4'-ODA)の膜物性も示した。7環型(#2)および8環型(#3)の新規テトラカルボン酸二無水物と *p*-PDA より得られる PEsI フィルムは、主鎖の剛直性を反映してやや脆弱ではあったが、極めて高い T_g を維持しながら、s-BPDA/*p*-PDA (#1)よりもずっと低い吸水率および DF 値を有しており、且つ超低 CTE を示した。一方、屈曲構造を有する 4,4'-ODA を用いた系(#5, #6)では、*p*-PDA 系に比べて CTE は増加したが、膜靱性が幾分改善され、低吸水率を保持したまま、DF 値が更に低下した。ジアミン側にもエステル基を含むものを用い、8環型テトラカルボン酸二無水物と組み合わせると(#7)、非常に高い T_g (366°C)、超低 CTE (6.8 ppm/K)、低吸水率 (0.24%) を保持したまま、極めて低い DF 値 (0.00128, #4 のおよそ 1/10) を有する従来にない耐熱フィルムを得ることができた。

表 1 新規なエステル基含有テトラカルボン酸二無水物より得られた PEsI および汎用 PI 系の膜物性

No.	Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g ($^\circ\text{C}$)	CTE (ppm/K)	W_A (%)	ε_b (%)	ε_r @10GHz	$\tan \delta$ @10GHz
1	s-BPDA (比較例)	<i>p</i> -PDA	2.83	370	10.3	1.15	35	3.36	0.00538
2	7 環型		1.95	373	1.9	0.21	6.3	2.97	0.00347
3	8 環型		1.24	409	3.8	0.26	3.7	3.20	0.00246
4	PMDA (比較例)	4,4'-ODA	1.10	409	42.8	1.70	84	3.17	0.01136
5	7 環型		1.34	331	27.2	0.26	6.2	3.50	0.00189
6	8 環型		0.86	346	58.3	0.27	12	3.36	0.00170
7	8 環型	エステル型	1.97	366	6.8	0.24	3.7	3.16	0.00128

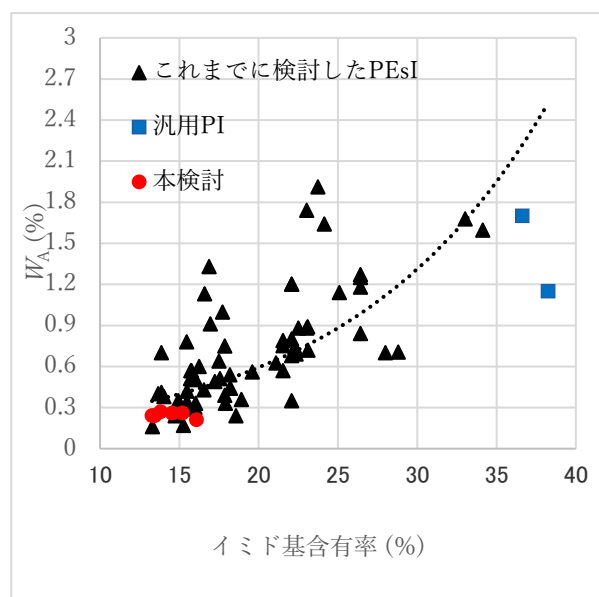


Fig.4. Impact of imide content on water uptake of PEsI and PI films.

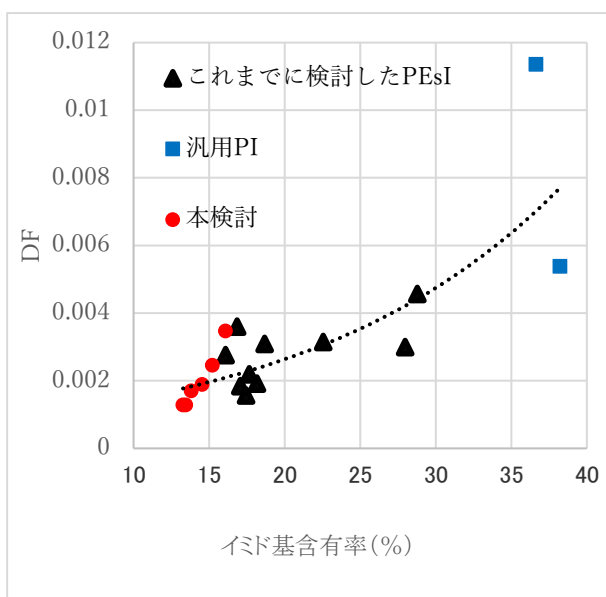


Fig.5. Impact of imide content on DF of PEsI and PI films.

図4にこれまで検討してきた PEsI、汎用 PI フィルムおよび新規7環型および8環型エステル基含有テトラカルボン酸二無水物を用いて得られた新規 PEsI 系フィルム(表1)の吸水率と繰り返し単位中のイミド基含有率(wt%)の関係を示す。高分極性のイミド基の含有率の減少と共にフィルムの吸水率が減少する傾向が見られる。本研究で得られた新規 PEsI 系(●)はこの中でも最も低いイミド基含有率を持つことを反映して、最も低い吸水率を示した。イミド基含有率の減少は一方で、エステル連結基含有率の増加を意味する。これより、エステル連結基はイミド基とは異なり、フィルムの吸水挙動にあまり関与していないことが示唆される。また図5に示すように、DF 値もイミド基含有率の減少と共に低下する傾向が見られた。この結果から、低吸水率を目指す分子設計は、低 DF 化にも有効であると言える。しかし実際には、低吸水率化に効果のある構造単位の導入は、逆に DF の増加に寄与する例も存在することから、DF 制御は誘電率の制御よりも複雑であり、制御因子のより十分な理解が必要である。

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Koseki, *High. Perform. Polym.*, **18**, 697 (2006).
- [2] M. Hasegawa, Y. Tsujimura, K. Koseki, T. Miyazaki, *Polym. J.*, **40**, 56 (2008).
- [3] M. Hasegawa, Y. Sakamoto, Y. Tanaka, Y. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1510 (2010).
- [4] M. Hasegawa, T. Saito, Y. Tsujimura, *Polym. Adv. Technol.*, **31**, 389 (2020).
- [5] M. Hasegawa, T. Hishiki, *Polymers*, **12**, 859 (2020).
- [6] M. Hasegawa, A. Hori, C. Hosaka, J. Ishii, *Polym. Int.*, **71**, 1164 (2022).
- [7] M. Hasegawa, Y. Hoshino, N. Katsura, J. Ishii, *Polymer*, **111**, 91 (2017).