

新規エステル基含有ジアミンより得られる変性ポリイミド(2) 低 CTE と熱ラミネート性の両立を目指した検討

東邦大理 皆川京佑, 石井淳一, 長谷川匡俊, 三輪崇夫
ウインゴテクノロジー 五島敏之, ウィンモーソー

【要旨】

本研究では、トレード・オフの関係にある低熱膨張特性と熱可塑性(熱ラミネート性)を同時に発現する変性ポリイミド(MPI)の開発を検討した。キーモノマーとして、嵩高い置換基を有するエステル基含有ジアミンを用いた。

【緒言】

スマートフォンなどの電子機器の内部にはフレキシブルプリント配線基板(FPC)が用いられている。近年、電子機器の小型化・薄型化に伴い、FPC 部品も高性能化・小型化・薄型化が求められている。FPC の原反材である銅張積層板(CCL)には片面材と両面材があり、多層化の観点から、両面 CCL が重要になってきている。両面 CCL を製造する際、従来の製法では接着剤を用いる必要があった。従来エポキシ樹脂/NBR系などの強力な接着剤が用いられてきたが、近年電子回路の高精細化により位置ずれの許容制限が厳しくなっており、高度な寸法安定性や残留応力・反りの低減が求められている。この観点から、汎用接着剤の代わりに、溶液加工性および熱可塑性を有するPI接着剤を用いた両面疑似2層 CCL や、キャスト法やメッキ法により銅箔に直接PIを積層する片面2層 CCL の需要が高まっている。

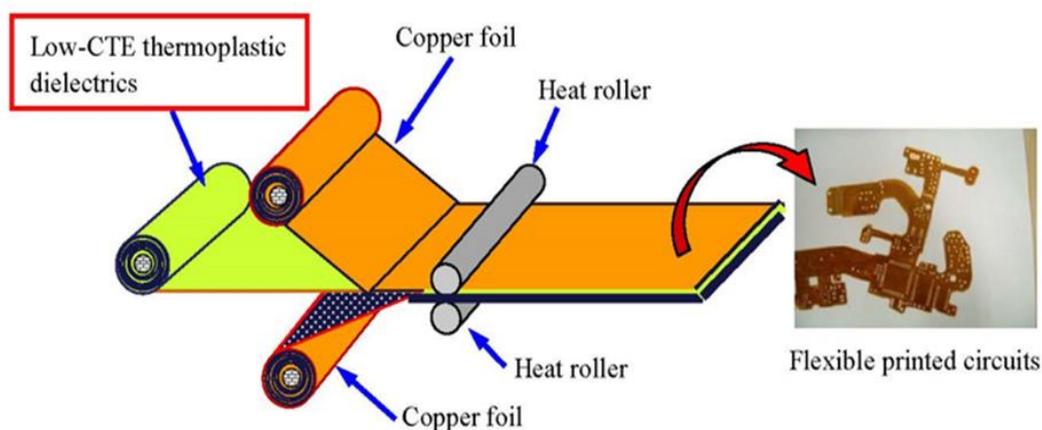


図1 接着剤を用いない両面 CCL の製造方法

もし低熱膨張性と熱可塑性を兼ね備えたPIベースフィルム材料が得られたならば、図1のようにベースフィルムと銅箔を単に熱ラミネートするだけで、接着層を一切設けることなく簡便に熱寸法安定性に優れた両面 CCL を得ることが可能になる。しかしながら、PIの低熱膨張性と高熱可塑性は分子設計上トレード・オフの関係にあり、これらを両立することは原理的に極めて難しい。これは、低熱膨

張性発現には主鎖の剛直・直線構造が必須であり、一方高熱可塑性発現には主鎖が屈曲した構造であることが必須であるという事情によるものである。

我々は以前主鎖にベンズイミドユニットよりも、分子間力が低いと推定されるベンゾオキサゾール(BO)環を有する PI 用モノマーを用いて得られるポリベンゾオキサゾールイミド(PBOI)を検討した。その結果、ある限定された化学組成で、熱可塑性と低熱膨張性の両立が実現可能になった[1]。本研究では、この検討の延長として、PBOI の代わりに嵩高い置換基を有するポリエステルイミド(PEsI)系を検討した。

【実験】

図2に本研究で検討したモノマーの構造と重合反応スキームを示す。テトラカルボン酸二無水物(TCDA)とエステル基含有ジアミンを用い、常法によりポリイミド前駆体:ポリアミド酸(PAA)を重合した。テトラカルボン酸二無水物には、*s*-BPDA とエステルを含む TA-44BP(図2)を用いた。得られたPAA 溶液をガラス基板上に塗布し、80°C/3h で乾燥後、250°C/1h+350°C/1h で熱イミド化し、ガラス基板上から剥離後、所定の温度で熱処理して PEsI フィルムを作製し、 T_g 、線熱膨張係数(CTE)、熱可塑性 index、5%重量減少温度(T_d^5)、機械的特性等を評価した。エステル基含有ジアミンは置換基 X を変えたもの(無し、メチル基、メキシ基、フェニル基)を用いて、置換基効果も調査した。

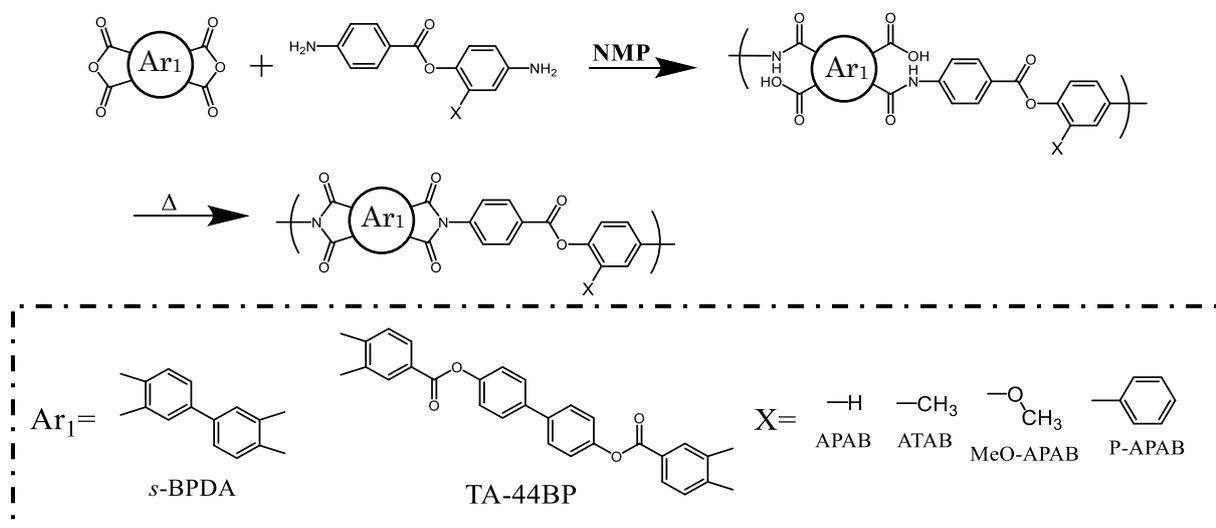


図2 重合スキームおよびモノマーの構造

【結果と考察】

以前我々は、DMA の貯蔵弾性率 E' が T_g を越えたところでどの程度急激に低下するかを表わす指標: $-d \log E'/dT$ が広範囲の PI フィルムの熱可塑性を表わすパラメータとして有用であることを明らかにした[1]。本研究では、P-APAB 等を用いた熱可塑性 PEsI 系(#4、#8)の DMA 曲線を測定して $-d \log E'/dT$ 値を決定しようとしたところ、DMA の E' 曲線が2段階で複雑に低下する現象がみられ、 $-d \log E'/dT$ 値は、実情(実際の熱融着性)を必ずしも適正に反映していないことがわかった。そこで本研究では、本 PEsI 系にも適用しうる新たな熱可塑性 index として、TMA 測定により T_g を越えたと

ころでどの程度急激に試験片が伸びるかを表わす指標即ち、 T_g 以上の最大線熱膨張係数を求めてみた。代表的な熱可塑性ポリエーテルイミド(PEI)である ULTEM1000 は、非常に高い熱可塑性

No.	Diamine	TCDA	T_g (TMA) [°C]	CTE ($T < T_g$) [ppm/K]	CTE ($T > T_g$) [10^3 ppm/K]	ϵ_b [%] (ave/max)	E [GPa]	σ_b [GPa]	$T_d^5(N_2)$ [°C]
1	APAB	s-BPDA	ND	1.1	0.011	2.3/3.7	8.15	0.14	523
2	ATAB		ND	6.5	0.033	2.2/2.7	9.32	0.15	500
3	MeO-APAB		343	13.3	1.6	1.7/2.7	4.21	0.04	441
4	P-APAB		373	7.5	22.1	4.6/6.8	9.02	0.25	497
5	APAB	TA-44BP	429	16.3	1.8	4.7/6.2	4.06	0.10	468
6	ATAB		407	11.3	14.2	4.3/6.0	4.74	0.11	437
7	MeO-APAB		351	20.2	3.8	2.2/2.6	4.50	0.06	406
8	P-APAB		334	12.6	50.2	4.8/7.3	4.64	0.11	448

index (2×10^4 ppm/K)を示したことから、この値を本研究における要求特性の基準とした。即ち、新熱可塑性 index $> 2 \times 10^4$ ppm/K の熱可塑性および CTE ($@T < T_g$) < 20 ppm/K の低熱膨張性を併せ持つ新規耐熱材料の開発を目標として設定した。

本研究で検討した PEI 系の膜物性(一例)を表1に示す。置換基 X を大きくすることで、これらの物性が単調に増加または減少するといった単純な傾向は見られなかった。また、ガラス状態温度領域 ($@T < T_g$) における CTE と上記の新熱可塑性 index との関係を図3にプロットした。従来の PI 系 (●, ○) では、低 CTE ($@T < T_g$) を示す系は、熱可塑性に乏しく、熱可塑性が高いものは低 CTE ($@T < T_g$) を示さないことがわかる。このように低 CTE と高熱可塑性を両立することは非常に困難であり、図3中の点線は上限曲線を表わしている。この上限曲線を越える要求特性を有する PI 系を得ることはこれまで困難であった。

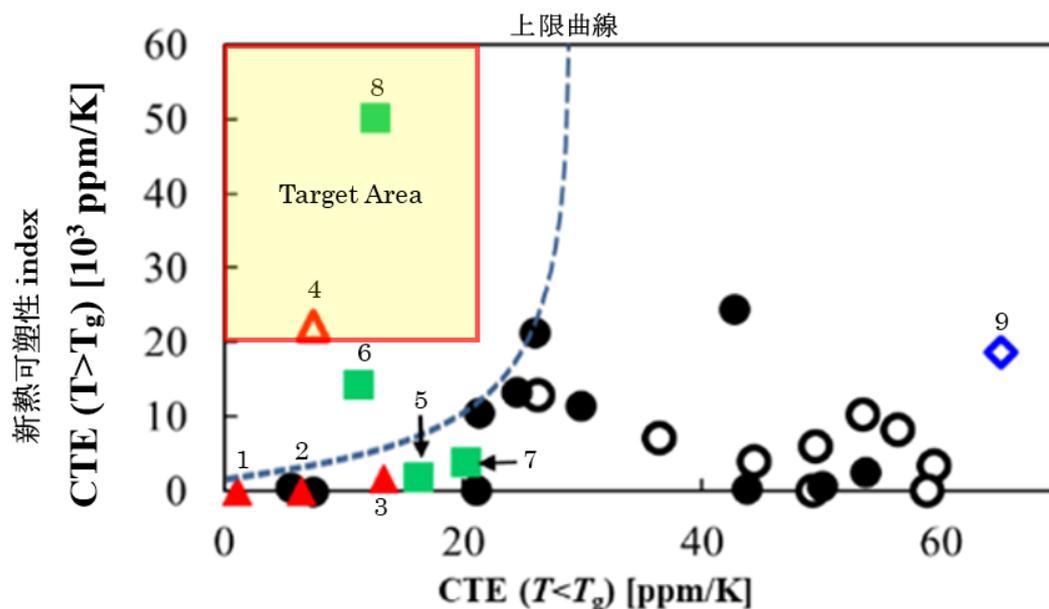


図3 新熱可塑性 index と CTE の関係 (○: ゴム状平坦領域無し、●: あり)

図4に熱可塑性に及ぼす置換基 X の大きさによる影響をプロットした。置換基 X を無し、メチル基、そしてメキシ基まで大きくしても熱可塑性はあまり改善されなかったが、フェニル基に変更すると、突然優れた熱可塑性が発現した。

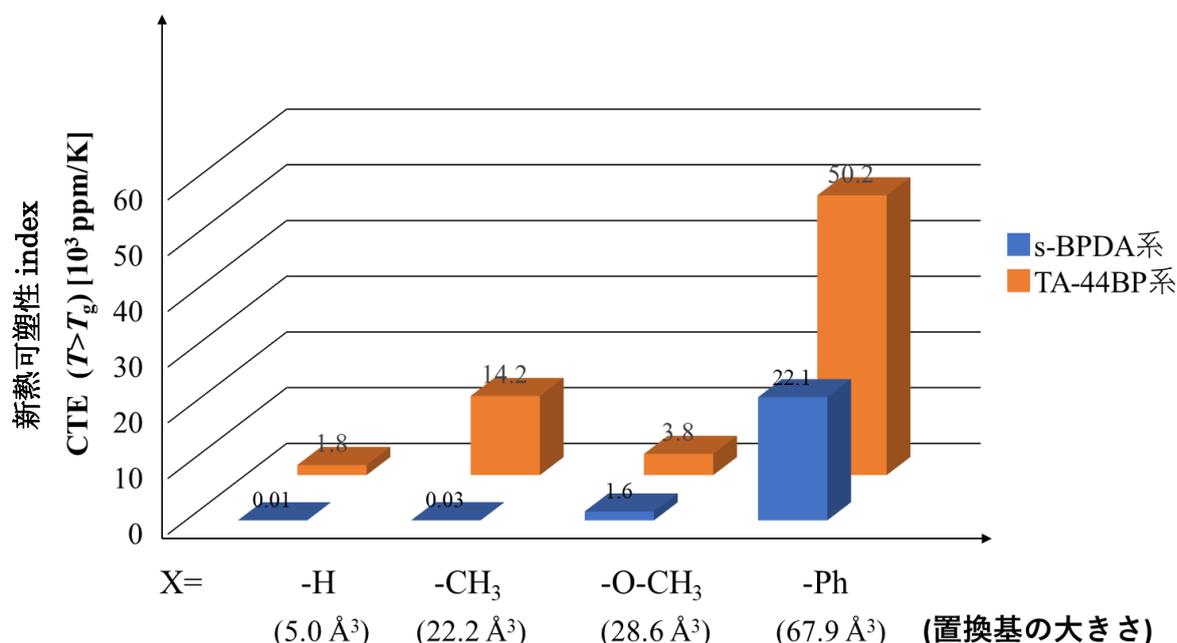


図4 熱可塑性 index と置換基の大きさの関係

これら置換基の異なる PEsI 類縁体の結果を図3にプロットした。一例として TCDA に TA44BP を用いた系の結果を以下に述べる。ジアミンに置換基の無い APAB を組み合わせた系(#5)は、比較的低い CTE(16.3ppm/K)を示した。また非常に高い T_g (429°C)を有していたが、殆ど熱可塑性を示さなかった(図3, #5, ■)。また、メチル基を含む ATAB を用いた系(#6)は、APAB 系(#5)よりやや低い CTEを示した。また、十分とは言えないがやや改善された熱可塑性を有していた(図3, #6, ■)。この結果より、置換基 X を大きくすると、熱可塑性が更に改善されることが期待されたが、メチル基よりもファンデルワールス体積が大きいメキシ基を含む MeO-APAB 系(#7)では、期待に反して熱可塑性は殆ど改善されなかった(図3, #7, ■)。

一方、メチル基やメキシ基に比べてずっと嵩高いフェニル置換基を有する P-APAB を用いた系(#8)は高 T_g (334°C)を示し、且つ低 CTE(12.6 ppm/K)を保持したまま、優れた熱可塑性[新熱可塑性 index, $CTE(T > T_g) = 5.0 \times 10^4$ ppm/K]を有していた(図3, #8, ■)。この値は代表的な熱可塑性 PI である ULTEM1000(図3, #9, ◇)の値[熱可塑性 index = 1.9×10^4 ppm/K]に匹敵またはそれ以上であった。現在、本 PEsI フィルムと電解銅箔(M 面)との熱ラミネート性を剥離試験より評価を行っている。

【参考文献】

[1] M. Hasegawa, T. Kaneki, M. Tsukui, N. Okubo, J. Ishii, *Polymer*, **99**, 292 (2016).