

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（5） 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
ウィンゴーテクノロジー 五島敏之，ウィンモーソー

【要旨】

本研究では、キーマノマーとして、嵩高い置換基を有するエステル基含有ジアミンを用い、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。

【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。非熱可塑性の PI フィルム（ベースフィルム）と銅箔を積層した FPC の原反材：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り、エポキシ樹脂／NBR 系等の強力な接着剤が用いられてきた。しかし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り、これに伴って高度な寸法安定性や残留応力・反りの低減が求められるようになり、上記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ポリイミド（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

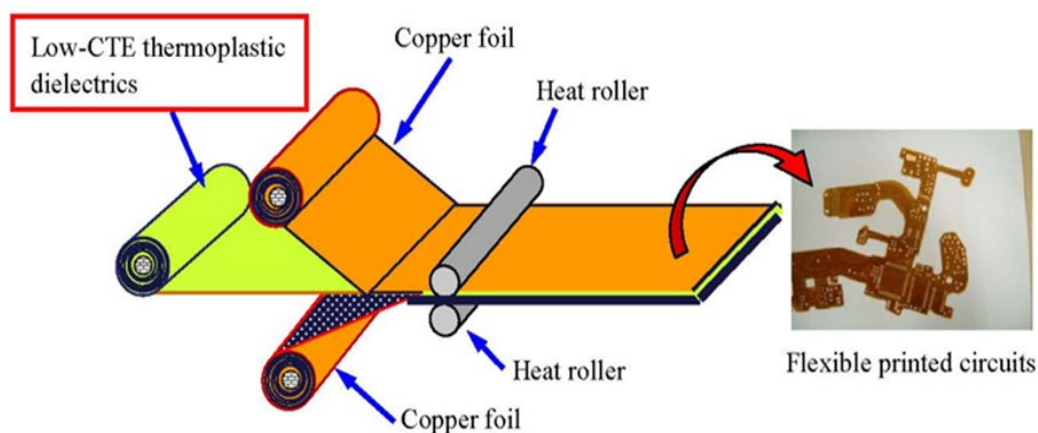


図1 接着剤を用いない両面 CCL の製造方法

に直接 PI を積層する片面 2 層 CCL の需要が高まっている。

もし低熱膨張性と熱可塑性を兼ね備えた PI ベースフィルム材が入手可能になれば、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 の低熱膨張性と熱ラミネート性（高温で液状化する程の超熱可塑性は不要、熱プレスで密着できる程度の必要最小限の熱可塑性で十分）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という相反する

分子設計方針によるものである。

我々は以前その候補材料として、ベンズイミド基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) 基を主鎖中に含む変性 PI : 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のみ、目標レベルの熱可塑性と低熱膨張性を同時達成可能であった [1]。本研究では、極めて限定された構造の PBOI 系に代わる候補材料として、嵩高いフェニル基を有する新規エステル基含有ジアミンを用いて得られるポリエステルイミド (PEsI) 系に着目した。

【実験】

図2に本研究で用い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 : *s*-BPDA およびエステル基含有 TA-44BP) と異なる置換基 X (=H、メチル基、メトキシ基、フェニル基) を持つエステル基含有ジアミンより常法にてポリイミド前駆体：ポリアミド酸 (PAA) を重合した。得られた PAA 溶液をガラス基板上に塗布し、熱風乾燥器中 80℃/3h で乾燥後、真空中 250℃/1h+350℃/1h で熱イミド化し、ガラス基板上からフィルムを剥離後、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、誘電正接 (@10 GHz, 50%RH, 23℃) 等を評価した。

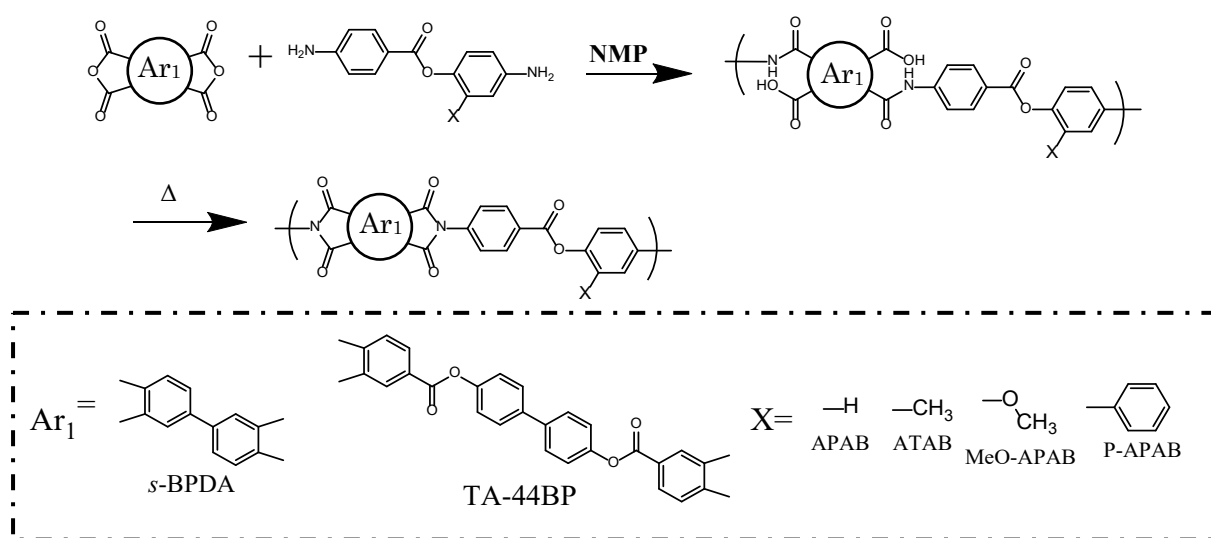


図2 重合スキームおよびモノマーの構造

【結果と考察】

以前我々は、DMA の昇温過程で貯蔵弾性率 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 フィルムについて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]。しかしながら、P-APAB (X = phenyl 基) を用いた PEsI 系 (#4、#8) には、この評価方法は必ずしも適していないことがわかった。即ちこれらの系では、DMA の昇温過程で E' 曲線が2段階で複雑に低下することで、決定された $-d \log E'/dT$ 値が実情 (実際の熱融着性) を必ずしも適正に反映しないという問題が生じた。本研究で我々は、そのような PEsI 系にも適用しうる新たな熱可塑性 index として、TMA の昇温過程で 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 以上での

表 1 各種ポリイミドの膜物性

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	1.1	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

最大線熱膨張係数) が適していることを見出した。本研究では、代表的な熱可塑性ポリエーテルイミド (ULTEM1000) が示した非常に高い熱可塑性 index (2×10^4 ppm/K) を基準にし、新熱可塑性 index $> 2 \times 10^4$ ppm/K で且つ CTE ($@T < T_g$) < 20 ppm/K を併せ持つ耐熱材料の開発を本研究のゴールとした。本研究で検討した PEsI 系の膜物性を表 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、逆に熱可塑性が高いものは低 CTE ($@T < T_g$) を示さない強い傾向が見て取れる。図 3 中の点線は容易に越えることができない特性限界 (上限曲線) を表わしている。この上限曲線を越え、ターゲットエリアに入る要求特性を満足する耐熱材料を得ることは、極めて限られた組成の PBOI 系[1]を除き、これまで非常に困難であった。

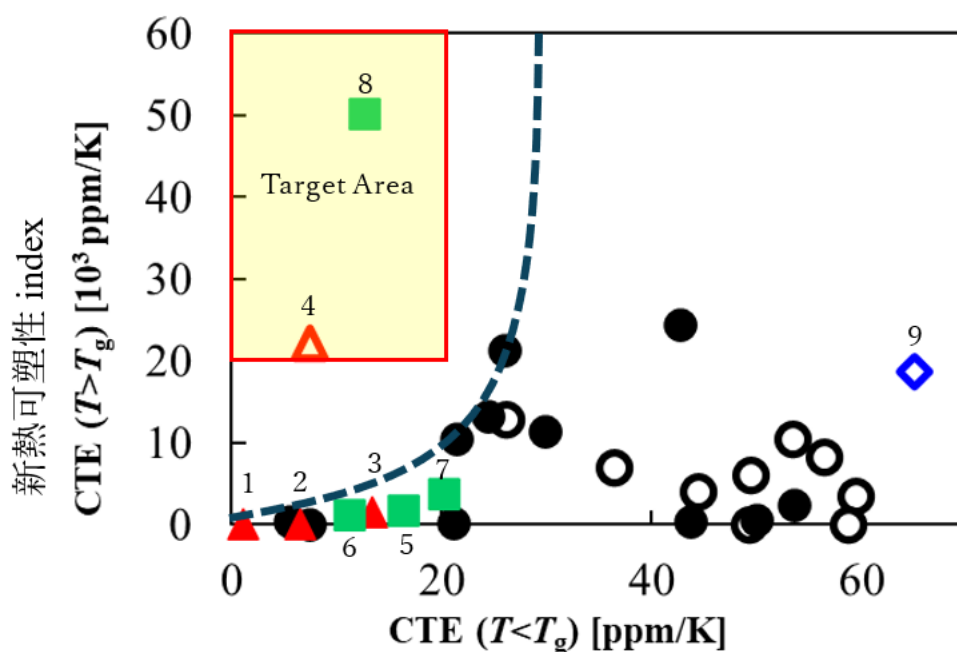


図3 新熱可塑性 index と CTE の関係 (○: ゴム状平坦領域無し、●: あり)

図4に熱可塑性に及ぼす APAB 上の置換基 X の大きさによる影響を示す。置換基 X=H (APAB)、メチル基 (ATAB)、メトキシ基 (MeO-APAB) までは、置換基 X のファンデルワールス体積が増加しても熱可塑性の顕著な変化は見られなかったが、フェニル基 (P-APAB) に変更すると、s-BPDA 系、TA-44BP 系どちらの系列においても突如優れた熱可塑性が発現した。

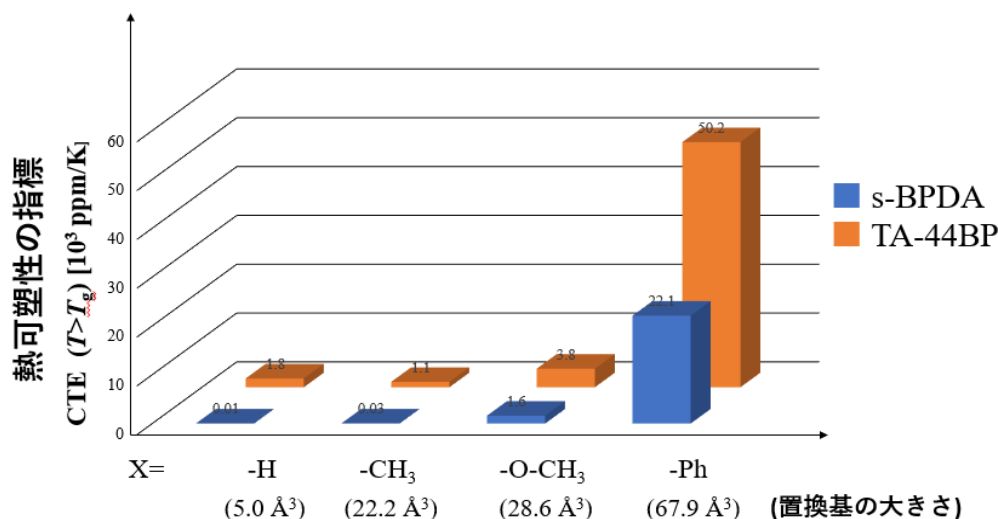


図4 熱可塑性 index と置換基の大きさの関係

置換基の異なる PEsI について、CTE と新熱可塑性 index の関係を図3にプロットした。一例として TCDA に TA-44BP を用いた系の結果を以下に述べる。ジアミンに APAB (置換基 X=H) を用いた系 (#5) は比較的低い CTE (16.3ppm/K) および非常に高い T_g (429°C) を有していたが、熱ラミネート可能な熱可塑性は示さなかった (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 (11.3ppm/K) を示した。また、メチル基を導入しても熱可塑性に大きな変化はなかった (図3, #6, ■)。更に置換基 X を大きくすると、熱可塑性が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トキシ基を導入した MeO-APAB (#7) を用いても、熱可塑性は殆ど改善されなかった (図3, #7, ■)。

一方、メチル基やメト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 (#8) を用いると、PEsI フィルムは高 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 [非常に高い新熱可塑性 index, $CTE (T > T_g) = 5.0 \times 10^4 \text{ ppm/K}$] を発現した (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 = $1.9 \times 10^4 \text{ ppm/K}$) と同等かそれ以上であった。

また、PEsI フィルム (#8) 両面を電解銅箔 (M 面側) でサンドイッチし、プレス圧 18.6 MPa、400°C で 1 分間ホットプレス後、90°剥離試験を実施したところ、実用的に十分な密着力 (11.2 N/cm) が観測された。より低温での熱ラミネート性や熱ラミネート後の膜物性について調査中である。

【参考文献】

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