

低熱膨張・熱可塑性ポリイミド(6)

東邦大理 小林尚貴、石井淳一、長谷川匡俊

[緒言] ポリイミド(PI)は、フレキシブルプリント配線基板(FPC)用回路基板材料等に広く利用されている。現行の多層基板(図1)では絶縁層の線熱膨張係数(CTE)が高く、層数が増加するにつれて熱応力による様々な不具合が生ずるリスクが高まる。低CTEを示すPI樹脂を絶縁層に適用すれば、そのような懸念は原理的には払拭されるが、低熱膨張性PIは例外なく剛直な骨格構造を有し殆ど熱可塑性を示さないため[1]、層間接着剤(大抵高CTE)がどうしても必要になる。一方、それ自体が接着剤として働く熱可塑性PI系は逆に低CTEを示さない[2]。このように低CTEと熱可塑性を同時に実現することは、分子設計上極めて困難である。そこで本研究では、直線性が高くしかも嵩高い構造単位をポリイミド主鎖中に導入することで、低CTEと熱可塑性を併せ持つ新規な耐熱材料の開発を検討した。

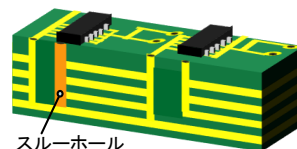


図1 多層基板の模式図

[実験] 1. 使用したモノマー 本研究では、嵩高・直線状構造を有するモノマーとして図2に示すアントリル基を含むジアミン及びテトラカルボン酸二無水物や置換基としてフェニル基やtert-ブチル基を有するテトラカルボン酸二無水物を合成しよく精製した。FT-IR、¹H-NMR、元素分析及びDSCより高純度のモノマーが得られたことが確認された。

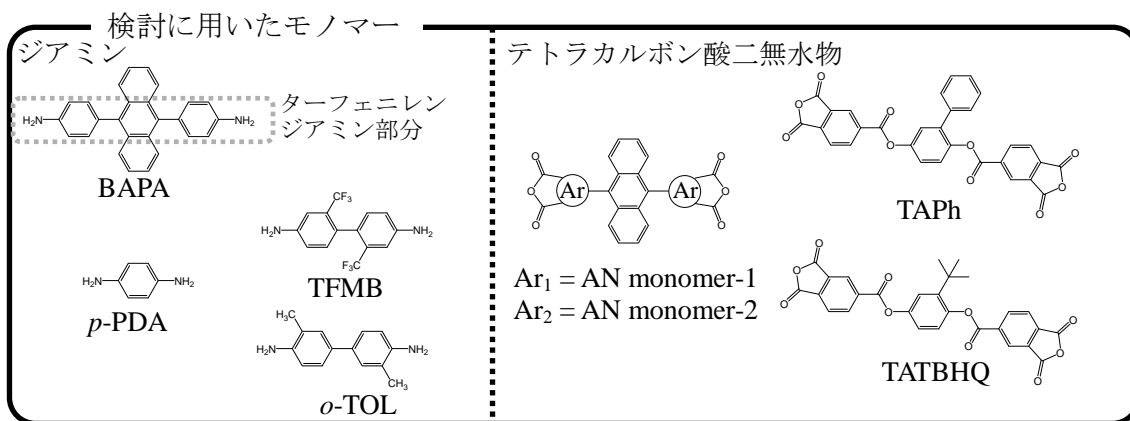


図2 使用したモノマー

2. 重合、製膜および膜物性評価 よく乾燥したジアミンを脱水したNMPに溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、室温で24時間以上攪拌し、ポリアミド酸(PAA)溶液を得た。PAAの固有粘度は0.5wt%、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乾燥した後、真空中250°C/1h+350°C/1hの条件で熱イミド化した。更に残留ひずみを除去するため、フィルムを基板から剥がして所定の温度で熱処理し、ガラス転移温度(T_g)、CTE、機械的特性、吸水率、5%重量減少温度(T_d^5)等を測定した。また動的粘弾性(DMA)は、TA instruments製Q800を用いて測定した。熱可塑性を反映するパラメータとして熔融粘度や貯蔵弾性率(E')の最低値(E'_{min})が挙げられるが、これらは熱可塑性の大小広範な系で常に測定できるわけではない。そこで本研究では、熱可塑性の指標として、 T_g を越えた直後の E' 低下の急峻さ: $-d \log E' / dT$ に着目した(図3)。 $-d \log E' / dT$ と熔融粘度との間の関係を図4に示す。

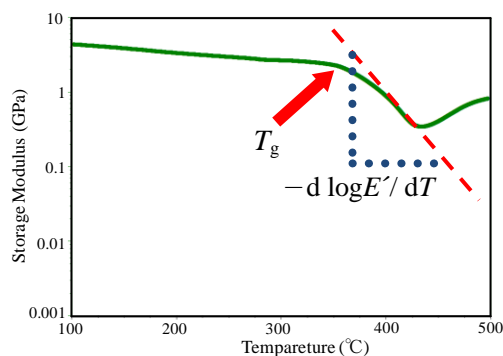


図3 熱可塑性の評価

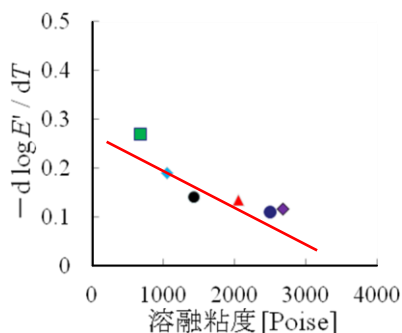


図4 溶融粘度と $-d \log E' / dT$ の相関図

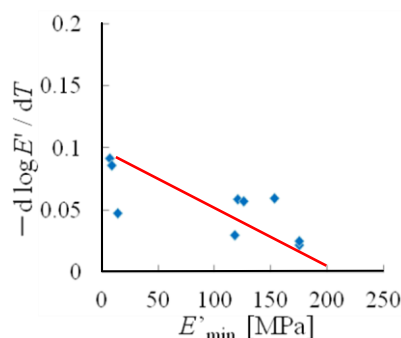


図5 E'_{\min} と $-d \log E' / dT$ の相関図

溶融粘度が低い程 E' の低下がより急峻となる良い相関が見られる。また E'_{\min} と $-d \log E' / dT$ との間にもある程度相関が見られる(図5)。このように、 $-d \log E' / dT$ 値は熱可塑性のよい指標としてもよさそうである。本研究で目指す $-d \log E' / dT$ 値は高い程好ましいが、経験的には大体 $-d \log E' / dT > 0.1 \sim 0.15$ を目標に設定した。この条件では DMA 測定後、フィルム試料が治具に相当強く融着しているという経験則に基づいている。これに加え本研究では、 $CTE < 20$ ppm/K も同時に満足することを目標とした。

[結果と考察] 1. アントリル基含有ジアミン(BAPA)系 PI

表1に BAPA 系 PI の膜物性を示す。s-BPDA/BAPA 系は極めて低い CTE (6.0 ppm/K) を示したが、図6の DMA 曲線からわかるように、 T_g での E' 低下は非常に小さく ($-d \log E' / dT = 0.001$)、熱可塑性は殆ど見られなかった。BAPA 中のアントリル基は確かに嵩高いが、*p*-ターフェニレン構造単位(図2)が剛直すぎて、嵩高効果が希釈されてしまったためではないかと思われる。一方、ODPA/BAPA 系(図7)では、 $-d \log E' / dT = 0.040$ であり、幾分熱可塑性を示したが、CTEは45.2 ppm/Kとなり、低 CTE 特性は示さなかった。これは、エーテル結合によって主鎖が大きく折れ曲がっており、熱イミド化時の面内配向が妨げられたためだと考えられる。

表1 アントリル基含有ジアミン(BAPA)系 PI の膜物性

テトラカルボン酸 二無水物	$[\eta]_{PAA}$ (dL/g)	T_g ($^{\circ}C$)	CTE (ppm/K)	弾性率 (GPa)	吸水率 (%)	$-d \log E' / dT$
s-BPDA	2.44	355	6.0	8.58	1.5	0.001
ODPA	1.35	367	45.2	1.91	1.4	0.040

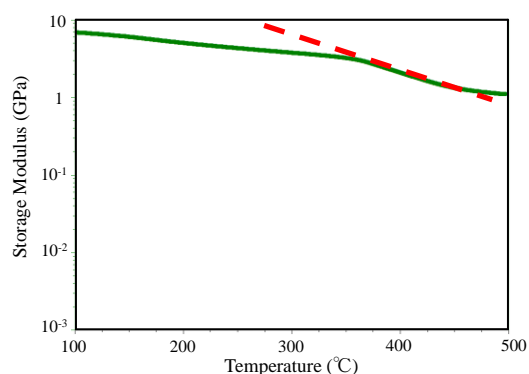


図6 s-BPDA/BAPA 系 PI の DMA 曲線

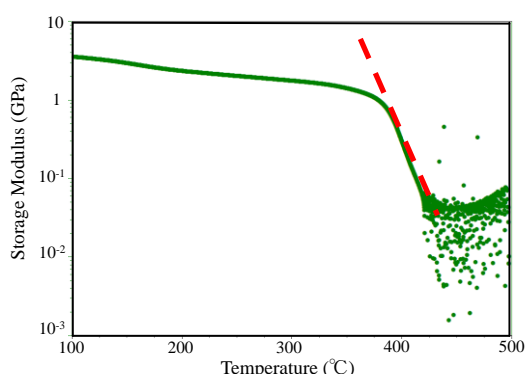


図7 ODPA/BAPA 系 PI の DMA 曲線

2. アントリル基含有テトラカルボン酸二無水物系 ANDA

AN monomer-1/TFMB 系は、20.6 ppm/K と比較的低い CTE を示したが熱可塑性はほとん

ど示さなかった(図8、 $-d \log E'/dT = 0.005$)。一方、本研究で開発した AN monomer-2/TFMB 系は、低 CTE 特性(17.7 ppm/K)と比較的高い熱可塑性($-d \log E'/dT = 0.072$)を同時に有していた(図9)。トリフルオロメチル基の嵩高い構造とアントリル基の嵩高+剛直構造の組み合わせが低 CTE と比較的高い熱可塑性の両立を可能にしたものと思われる。

表 2 AN monomers/TFMB 系 PI の膜物性

テトラカルボン酸二 無水物	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	CTE (ppm/K)	弾性率 (GPa)	$-d \log E'/dT$
AN monomer-1	0.4	344	20.6	—	0.005
AN monomer-2	1.26	358	17.7	4.9	0.072

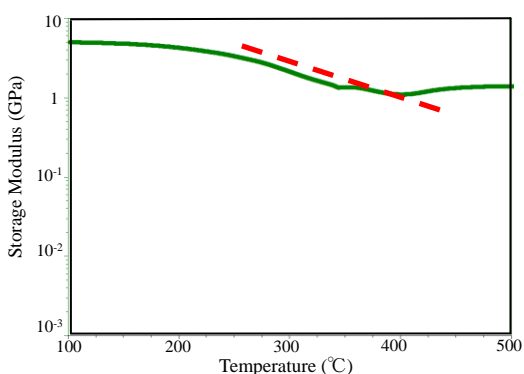


図 8 AN monomer 1 系 PI の DMA 曲線

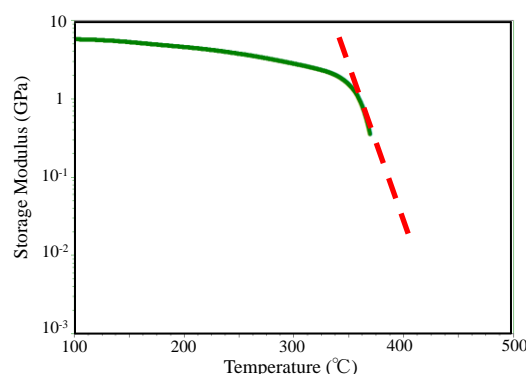


図 9 AN monomer 2 系 PI の DMA 曲線

3. TAPh 系 PI

表3に TAPh 系 PI の膜物性を示す。TAPh/*p*-PDA 系は、比較的低い CTE(19.2 ppm/K)を示した。更に E' は T_g でかなり急激に低下しており、高熱可塑性である。しかし、図10の DMA 曲線より、TAPh/*p*-PDA 系は、250 $^{\circ}\text{C}$ 付近に主分散並に強い副ガラス転移が現れるため耐熱性の観点では問題がある。一方ジアミン成分を *p*-PDA から *o*-TOL に変更すると、22.6 ppm/k と CTE が僅かに増加したが比較的低い値を維持していた。図11の DMA 曲線からわかるように、250 $^{\circ}\text{C}$ 付近の副ガラス転移は依然として見られるものの、転移は明らかに弱くなった。

表 3 TAPh 系 PI の膜物性

ジアミン	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	CTE (ppm/K)	弾性率 (GPa)	$T_d^5(\text{N}_2)$ ($^{\circ}\text{C}$)	$-d \log E'/dT$
<i>p</i> -PDA	4.1	¹⁾ 301	19.2	7.4	471	0.141
<i>o</i> -TOL	7.4	²⁾ 372	22.6	8.3	466	0.057

¹⁾ TMA(静荷重)曲線の屈曲点 ²⁾ E'' のピークより決定

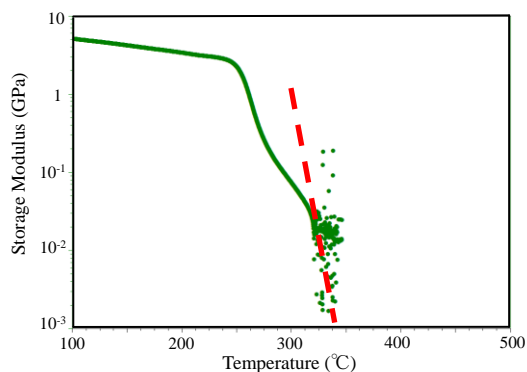


図 10 TAPh/*p*-PDA 系 PI の DMA 曲線

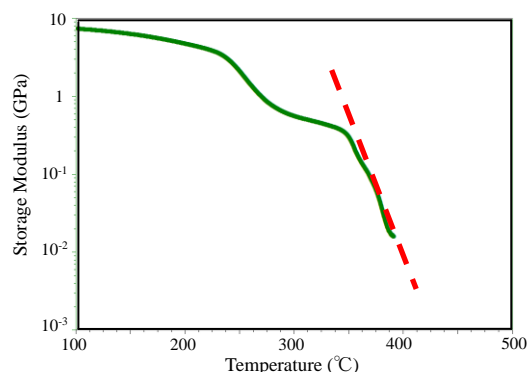


図 11 TAPh/*o*-TOL 系 PI の DMA 曲線

3. TATBHQ 系 PI

表4に TATBHQ 系 PI の膜物性を示す。TATBHQ/*p*-PDA 系は低 CTE (17.0 ppm/K) を示し、図12より比較的高い熱可塑性も有していた ($-d \log E'/dT = 0.065$)。ジアミン成分を *p*-PDA から *o*-TOL に変更することで、低熱膨張性 (CTE = 16.0 ppm/K) と高熱可塑性 ($-d \log E'/dT = 0.163$) を両立することが可能となった (図13)。直線性の高いビフェニル骨格の効果と、*tert*-ブチル基の嵩高い構造が分子鎖のパッキングをルーズにする効果が相まって、低 CTE と熱可塑性の両立が可能となった。

表 4 TATBHQ 系 PI の膜物性

ジアミン	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	弾性率 (GPa)	$T_d^{5}(\text{N}_2)$ (°C)	$-d \log E'/dT$
<i>p</i> -PDA	1.7	372	17.0	4.5	450	0.065
<i>o</i> -TOL	1.5	338	16.0	9.0	465	0.163

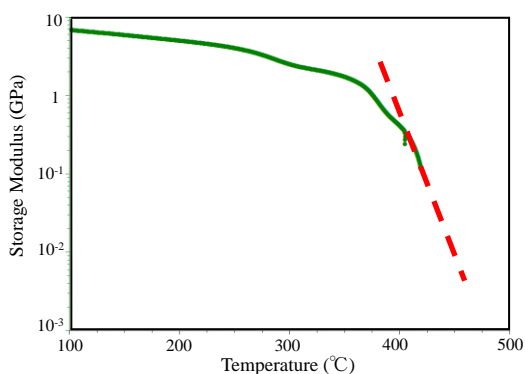


図 12 TATBHQ/*p*-PDA 系 PI の DMA 曲線

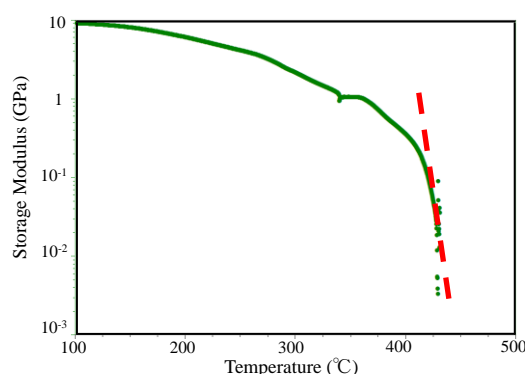


図 13 TATBHQ/*o*-TOL 系 PI の DMA 曲線

図14に CTE—熱可塑性ダイアグラムを示す。一般的な PI 系では、低 CTE 化しようとするとも犠牲にならざるを得ず、この関係から逸脱した物性を得ることは非常に困難であったが、本研究では低熱膨張特性と高い熱可塑性を同時に有する系が得られた。特に、TATBHQ/*o*-TOL 系は CTE = 16.0 ppm/K および $-d \log E'/dT = 0.163$ を示し、目標特性を満たしていた。

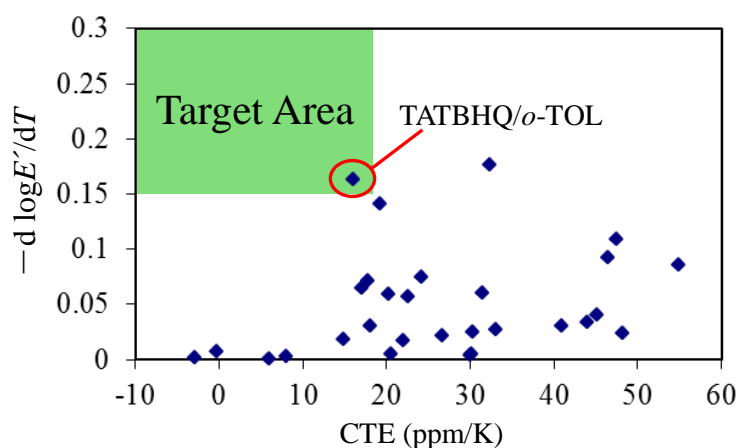


図 14 CTE—熱可塑性ダイアグラム

<参考文献>

- [1] M. Hasegawa, Y. Sakamoto, Y. Tanaka, Y. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1510 (2011).
- [2] M. Hasegawa, R. Nomura, *React. Funct. Polym.*, **71**, 109 (2011).