

ポリイミド樹脂の高機能化とフィルム基板への応用

工業材料科 主任研究員 市瀬 英明

ポリイミド樹脂は、プリンタブル・エレクトロニクス分野において、有望な材料として期待されており、フレキシブルプリント配線板などに広く適応されている。しかし、接着、またはコーティングされる相手材料（おもに金属）との熱膨張率の違いから、接合面における剥離や製品の変形が危惧されている。このようなことから、ポリイミド樹脂には「高耐熱・低熱膨張性」と「可とう性」（柔軟で良好な折り曲げ特性）、が求められている。本研究では、このような業界要望に即したポリイミド樹脂を開発する。最終的に、県内企業と共同でフレキシブル銅張積層板を試作し、密着試験等の実証評価を行う。平成25年度は、ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂の分子複合材料を合成検討し、ガラス転移温度、熱膨張係数などの熱特性、及び密着性などを検証した。その結果、ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂を複合することにより、ガラス転移温度や熱膨張係数などの熱特性の向上を確認した。また、この分子複合材料を用いて、銅張積層板を試作した。製造現場でのハンドリング性やピンホールが発生などに課題は残るものの、密着性に優れたフィルムを得ることができた。

1. 緒言

ポリイミド樹脂は、卓越した耐熱性、耐薬品性に加えて優れた機械強度、電気特性を有するため、エレクトロニクス、各種産業用機械、航空宇宙などの分野において高性能部材として広範に用いられている。とくに、主鎖に剛直な芳香複素環を有する耐熱性高分子の多くが、不溶・不融のために加工が難しいなかで、ポリイミド樹脂は前駆体のポリアミック酸が有機溶剤に高濃度で溶解し、容易にフィルム化が可能であることから、高性能膜材料、フィルム材料として活用されている^{1) 2)}。近年はとりわけ、プリンタブル・エレクトロニクス分野において期待が高まっており、フレキシブルプリント配線板などに広く適応されている。携帯電話やタブレット端末等における高密度実装分野での高度な特性要求に合わせてフィルム材料としての性能向上が図られるとともに、その適応範囲も広がってきている。しかし、接着、またはコーティングされる相手材料（主に金属）との熱膨張率の違いから、接合面における剥離や製品の変形が危惧されている。

そこで、本研究では、業界ニーズの高い「高耐熱・低熱膨張性」と「可とう性」（柔軟で良好な折り曲げ特性）を両立する新規なポリイミド樹脂系材料の開発を目指した。今回は、ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂の分子複合材料を合成検討し、ガラス転移温度、熱膨張係数などの熱特性、及び密着性などを検証した。

また、この分子複合材料を用いて、銅張積層板を試作し、実用特性の検証を行った。

2. 実験方法

2.1 試料及び試薬

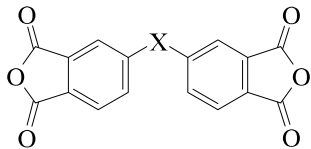
本研究において、ポリイミド樹脂原料のテトラカルボン酸二無水物は市販品をそのまま使用した。ジアミン類も市販品をそのまま使用し、4,4'-オキシジアニリン（以下 ODA）、ビス[4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン（以下 BAPSM）、及び3,3'-ジヒドロキシベンゼン（以下 HAB）を単独、又は任意の割合で混合してポリイミド樹脂原料とした。複合化に用いた熱硬化性樹脂や各種溶剤類も精製や蒸留をすることなく市販品をそのまま使用した。図1に、本研究で使用したおもな原料の構造と名称、及び略号を示す。

2.2 ポリアミック酸／熱硬化性樹脂複合体ワニスの調製

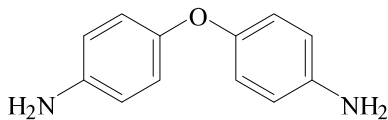
300mL 容セパラブルフラスコに所定量のジアミン、及びN-メチルピロリドン（NMP）を仕込んだ。NMP量は、得られるポリアミック酸の濃度が20%になるように調整した。常温で攪拌し、ジアミンを完全に溶解させた後、内温が30℃を超えないよう、所定量のテトラカルボン酸二無水物を少量ずつ添加

した。窒素雰囲気下で 24 時間の攪拌を続け、ポリアミック酸溶液を得た。

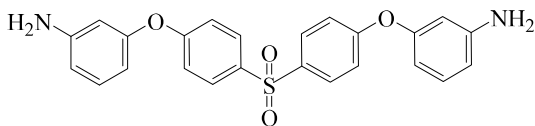
ポリアミック酸溶液をポリカップに秤量し、熱硬化性樹脂の所定量を添加し、完全に溶解させた。その後、この混合溶液を攪拌脱泡ミキサーで十分に混合・脱泡することにより、ポリアミック酸/熱硬化性樹脂複合ワニスとして得た。



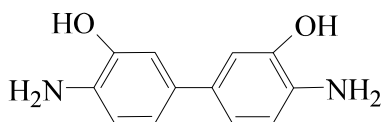
テトラカルボン酸二無水物



4,4'-オキシジアニリン
(ODA)



ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン
(BAPSM)



3,3'-ジヒドロキシベンゼン
(HAB)

図1 使用した原料の構造と名称、及び略号

2.3 ポリイミド/熱硬化性樹脂複合フィルムの作製

前節で得たワニスを、離型フィルムを貼付したガラス板上に塗布した。塗布厚さは、硬化後のフィルムの厚さが 20~30 μm になるように調整した。塗布後、送風乾燥機を用いて 80℃にて約 2 時間、乾燥した。その後、フィルムを離型フィルムから剥がし、金枠に固定して窒素雰囲気下にて加熱処理した。加熱処理は、100℃×1 時間、150℃×1 時間、200℃

×1 時間、250℃×1 時間、及び 300℃×2 時間と段階的に温度を上げながら実施した。放冷後、金枠から外して、ポリイミド/熱硬化性樹脂複合フィルムとして得た。

2.4 測定と分析

【動的粘弾性】動的粘弾性測定機(エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製、EXSTAR DMS6100)により行った。得られた損失正接 ($\tan \delta$) のピーク温度をガラス転移温度 (T_g) とした。

【線熱膨張係数 (CTE)】得られたポリイミド樹脂/熱硬化性樹脂複合フィルムから長さ 13mm×幅 5mm の短冊状試験片を切出した。チャック間距離 10mm にて引張モードの熱機械測定(島津製作所製、TMA-60)を行い、熱膨張曲線から平均線熱膨張率 (CTE、50℃~200℃) を求めた。なお、試験に際しては、一旦加熱昇温させた後、常温まで冷却し、さらにそれを加熱昇温した。平均線熱膨張率 (CTE) は、2 回目の昇温時の 50℃から 200℃における熱膨張率の平均として算出した。測定条件は、30mL/min の窒素気流下、初期荷重 10mN、昇温速度 5℃/min とした。

【密着性】銅張積層板を作製した後、この試作品から JIS C6471 の「6.5 引きはがし強さ」に従って、サンプルを作製し、5mm 幅の金属箔部分を、180 度の剥離角度、50mm/分の条件で剥離し、その剥離の程度を評価した。

3. 結果と考察

図 2 に合成したポリイミド樹脂/熱硬化性樹脂の NMP ワニスを示す。また図 3 に試作したポリイミド樹脂/熱硬化性樹脂フィルムを示す。今回試作したフィルムはいずれも淡褐色透明で可とう性に優れるものだった。一般に硬直な熱硬化性樹脂を複合すると、脆性が増し、フィルム成形性を悪化させることが多い。しかし、本実験系において、いずれのフィルムの成膜性は良好だった。

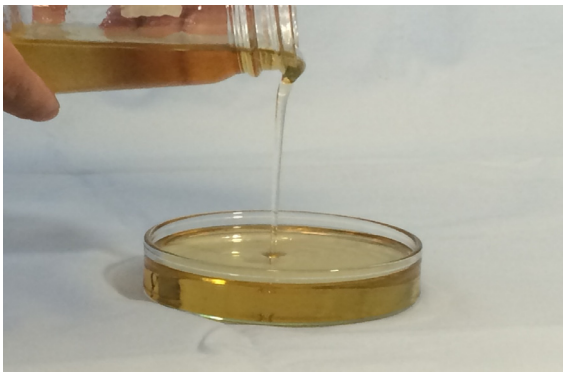


図2 ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合ワニス



図3 ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルム

図4にポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの貯蔵弾性率(E')、及び損失正接($\tan \delta$)の温度依存性の一例を示す。ポリイミド樹脂 (PI) 単体と比較して、複合材硬化前では貯蔵弾性率 E' が若干低温側にシフトした。これは低分子量成分である未硬化の熱硬化性樹脂の存在により可塑化されたことに起因すると考えられる。また、硬化後については、PI 単体と比較して T_g は向上した。これはPI 溶液中で熱硬化性樹脂が硬化し、三次元ネットワークを形成したためと推測される。

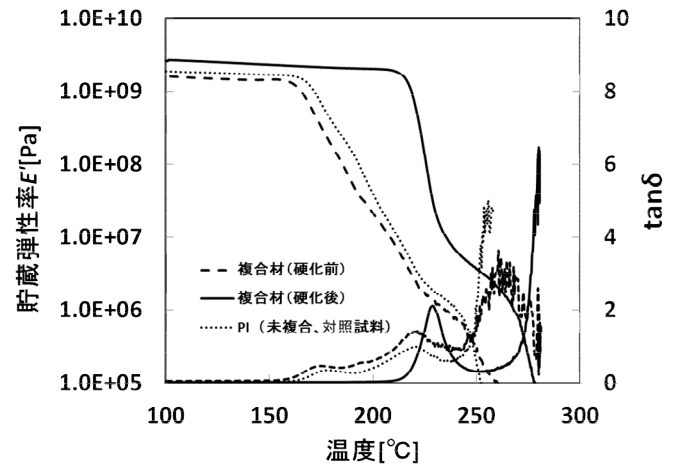


図4 ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの動的粘弾性測定結果

表1、及び表2に試作したポリイミド樹脂(単体)の熱特性、密着、及びハンドリング性等の特性を示す。表2における○は実用上良好なレベル、×は実用に値しないレベル、△はその間のレベルを意味する。ジアミンがODAベースのポリイミド樹脂に対し、BAPSM配合率を上げるにつれて T_g が低下し、CTEが上昇する傾向があった。HABの配合率は熱特性には大きく影響しないことがわかった。また、密着性、ハンドリング性はBAPSM配合率を上げるにより、向上することがわかった。HABは密着性、ハンドリング性に大きく影響しないように思われたが、配合率を10%以上にするとハンドリング性が急激に低下することがわかった。

表1 ポリイミド樹脂の熱特性

BAPSM 導入率	HAB 導入率	T_g [°C]	CTE [ppm]
0%	0%	>350	16
10%	0%	328	27
20%	0%	304	31
20%	5%	305	33
20%	10%	312	28
30%	0%	287	42
100%	0%	219	69

表 2 ポリイミド樹脂の密着性、ハンドリング性

BAPSM 導入率	HAB 導入率	密着性	ハンド リング性	透明性
0%	0%	×	××	××
10%	0%	△	×	×
20%	0%	△	×～△	△
20%	5%	△	×～△	△
20%	10%	△	×	×
30%	0%	△	△	△
100%	0%	○	○	○

表 3、及び表 4 に試作したポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの熱特性、密着性、及びハンドリング性等の特性を示す。表 4 おける○は実用上良好なレベル、×は実用に値しないレベル、△はその間のレベルを意味する。ベースとしたポリイミド樹脂は、ODA ベースのジアミンに BAPSM を 20%、及び HAB を 0～10% 配合したものとした。それぞれのポリイミド樹脂に対し、熱硬化性樹脂を 0～20% 添加し、複合フィルムとした。HAB 添加率 0% のポリイミド樹脂では、熱硬化性樹脂と複合化すると、 T_g の低下、及び CTE の上昇がみられた。しかし、ポリイミド樹脂に HAB を添加すると、熱特性の低下が抑制されることがわかった。ポリイミド樹脂の分子鎖と、熱硬化性樹脂の分子鎖の間に HAB が介在することにより、ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂が分子複合化し、三次元ネットワーク構造の形成に寄与したのではないかとと思われる。しかし、熱硬化性樹脂の添加率を 20% にすると急激に熱特性が低下した。これは、熱硬化性樹脂の局在化によるものと考えられる。ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂のネットワーク形成（分子複合）が十分に進行していないため、または過剰な熱硬化性樹脂が分子複合に関与できず、全体としてポリイミド樹脂よりも T_g の低い熱硬化性樹脂側に引きずられたためと考えられる。本実験系では、熱硬化性樹脂の添加率は 15% 程度が限界と思われた。密着性は、HAB 構造を導入したポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂を複合化することにより向上することがわかった。ハンドリング性も同

様の傾向にあった。

表 3 ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの熱特性

ベース ポリイミド樹脂		熱硬化 性樹脂 複合化 率	T_g [°C]	CTE [ppm]
BAPSM 導入率	HAB 導入率			
20%	0%	0%	304	31
20%	0%	10%	295	46
20%	5%	0%	305	33
20%	5%	10%	307	35
20%	5%	15%	313	30
20%	5%	20%	298	48
20%	10%	0%	312	28
20%	10%	10%	316	32

表 4 ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの密着性、ハンドリング性

ベース ポリイミド樹脂		熱硬化 性樹脂 複合化 率	密着性	ハンド リング性
BAPSM 導入率	HAB 導入率			
20%	0%	0%	△	×～△
20%	0%	10%	△	○
20%	5%	0%	△	×～△
20%	5%	10%	○	×～△
20%	5%	15%	○	△
20%	5%	20%	○	○
20%	10%	0%	△	×
20%	10%	10%	△	△

なお、今回試作したフィルムの化学的耐熱性は、熱重量分析の結果より、いずれの複合化フィルムも 5% 重量減少温度が 400°C を超えていた。このことから、鉛フリーハンダリフロー工程等で求められる耐熱性は十分有していると判断できる。

試作したフレキシブル銅張積層板を図 5 に示す。

試作の結果、ワニスの粘度が高いため、製造現場でのハンドリング性に改善の余地があることがわかった。また、試作品の樹脂層側にピンホールが発生した。このピンホールは、熱硬化性樹脂の添加率が高いほど生じる頻度が高いことから、熱硬化性樹脂に起因するものと推測された。熱硬化性樹脂の硬化過程に生じる副生ガスに起因すると思われた。これらの課題があったものの、密着性に優れたフィルムを得ることができた。

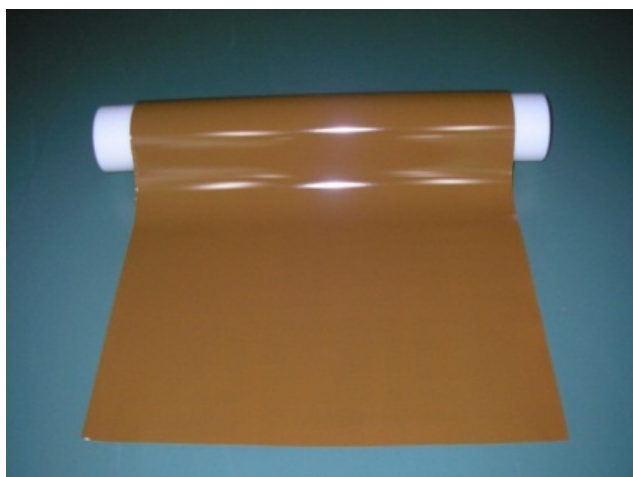


図5 フレキシブル銅張積層板

4. 結 言

- 1) ポリイミド樹脂に熱硬化性樹脂を複合化することにより、熱特性を低下させることなく、密着性を向上させることができた。
- 2) ポリイミド樹脂／熱硬化性樹脂複合フィルムの5%重量減少温度はいずれも400℃を超えており、エレクトロニクス分野において求められる十分な耐熱性を有していた。
- 3) フレキシブル銅張積層板を試作した。密着性、可とう性等に十分な実用特性を有することを確認した。その一方で、ハンドリング性、ピンホールの発生について解決すべき課題が明らかになった。

参考文献

- [1] 横田力男, 安藤慎治ら: “最新ポリイミド”, エヌ・ティー・エス (2010).
- [2] 古川信之: 接着, 49, pp.15・26 (2005).