

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月11日現在

機関番号：32661

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750260

研究課題名（和文）新規耐熱性絶縁保護膜用超低弾性率難燃ポリイミド

研究課題名（英文）Novel ultra-low-modulus flame retardant polyimides for cover layer materials

## 研究代表者

石井 淳一（ISHII JUNICHI）

東邦大学・理学部・講師

研究者番号：30585930

研究成果の概要（和文）：本研究において、フレキシブルプリント配線基板（FPC）用カバーレイ材（絶縁保護膜）として感光性および非感光性の超低弾性率ポリイミド（PI）の2つを開発した。感光性ポリイミドのキャストフィルムは、FPCにとって好ましくないカーリング現象を回避するのに十分低い弾性率0.28 GPaを示し、最高レベルの難燃性（UL-94, VTM-0）、半田リフロー適合性、感度の高い感光特性も示した。また、非感光性の印刷可能な超低弾性率コポリイミドも開発し、そのコポリイミドは、0.015 GPaと極めて低い弾性率、銅との強い接着力（2.3 kgf/cm）を示した。

研究成果の概要（英文）：Two types of ultra-low-modulus polyimides (PIs) with/without photosensitivity were developed as novel cover layer materials for applications to flexible printed circuit boards (FPC) in this work. Our photosensitive PI cast film exhibited an extremely low tensile modulus of 0.28 GPa, which is low enough for avoiding an undesirable FPC curling phenomenon, in addition to the highest level of non-flammability (UL-94, VTM-0), compatibility to the solder reflow process, good photosensitivity for fine pattern formation. We also developed novel screen-printable ultra-low-modulus copolyimides systems without photosensitivity. The copolyimides displayed an extremely low modulus of 0.015 GPa and an excellent adhesion strength with copper foil (2.3 kgf/cm).

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,200,000	360,000	1,560,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ポリイミド、絶縁保護膜、低弾性率、難燃性、接着力、モルフォロジー、感光性、ポジ型

## 1. 研究開始当初の背景

近年、タブレット端末に代表されるような情報端末は、小型・薄型・多機能化が進んでいる。これらの傾向は、情報端末を構成する基板に対して、今まで以上の高集積化・高密度化への要請となり、新たな技術課題が生じている。狭い筐体内の限られた空間に複雑に折

り曲げざるを得ないフレキシブルプリント配線基板（FPC）の「高い反発力」の問題がその一例である。「反発力」の低減には、デバイスを構成する高分子材料の低弾性率化が有効である。低弾性率化の分子設計は容易で、柔軟な構造単位を高分子鎖へ導入すれば達成できる。しかしながら、低弾性率化すると樹脂の燃焼性が著しく高まり、電子デバイス

で要求される難燃性を満足できない。つまり、「低弾性率化」と「難燃性」は、極めて両立困難な二律背反の関係にあり、事実、弾性率 0.5 GPa 以下の樹脂単体で両立させた報告例は殆どない。更に低弾性率樹脂 (0.1 GPa 未満) においては、接着性・難燃性に関する制御因子が十分に理解されておらず、分子設計指針も未だ確立途上にある。

## 2. 研究の目的

本研究では、極めて両立困難な「低弾性率化」と「難燃性」を併せ持つ新規なポリイミドの開発を目指す。そして、無鉛半田実装温度 260 °C 以上に耐える耐熱性、実装基板との優れた密着性 (1 kgf/cm 以上)、低反発特性に加え、実装基板上に積層しても反りが生じず、残存歪によるクラックが発生し難い超低弾性率 (0.1 GPa 未満)、ハロゲン系難燃剤を使用せずとも樹脂単体で難燃規格 (UL-94, V-0) を満たす不燃性とを全て同時に満たす、これまでにない次世代の耐熱性絶縁保護膜の開発を最終目標とする。一方、これらの性能を実現する為に、化学構造と弾性率・難燃性・接着性との関係について系統的に調査し、制御因子を特定する。更に、高分子の一次構造とモルフォロジーが諸特性に与える効果について解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究は次のようなプロセスで遂行した。

(1) 要求特性を満たすにはどのような骨格構造のポリマーであるべきか (ポリマー分子設計)。

(2) 重合反応性の観点も踏まえモノマーはどのような分子構造であるべきか (モノマー分子設計)。

(3) モノマーの合成プロセスの確立 (高反応収率、高純度化)。原材料の供給元も考慮し、将来の量産化も踏まえて合成スキームを構築していく。

(4) ポリイミド重合条件の検討 (高分子量化の重合プロセスの確立)。

(5) ポリイミド膜物性評価および実用特性評価

(6) 新たな分子設計 (1)、(2) へのフィードバック

(7) 「研究目的」の項目で記載した、メカニズム解明および物性制御因子の特定以上、(1) ~ (7) のプロセスに従い、研究を実行する。

## 4. 研究成果

本研究から得られた 3 つの成果について記載する。

### (1) 低弾性率化と難燃性の両立

低弾性率化に有効な柔軟成分としてポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート (平均分子量 1332 g/mol) をモノマーとして使用し、難燃効果の高いリン含有芳香族ジアミンとを共重合して柔軟成分の導入率にともなう弾性率と難燃性の関係を図 1 にまとめた。長鎖アルキレン鎖を有するポリイミドは、柔軟成分  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_m-$  が 33.5 wt% 以上で過渡的な目標値 (弾性率 < 1 GPa) を達成できたが、難燃性は NG であった。また、図 2 の熱分解測定 (熱重量変化) 結果が示すように、ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエートを 20 mol% ( $x = 0.2$ ) 共重合した組成では、窒素雰囲気下で 200 °C 付近から重量減少が始まり、無鉛半田実装に必要な温度 260 °C よりも低い値となった。このように燃焼しやすい長鎖アルキレン鎖を含むポリイミドをベースポリマーとする限り、リン含有モノマーを用いても、低弾性率と難燃性を同時に実現することは極めて困難であることが分かった。

そこで、新たな柔軟成分として結合エネルギーの高いシロキサン結合を有するポリイミドを重合し、難燃性の改善を試みた。ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート (平均分子量 1332 g/mol) と比較するために分子量の大きいジアミノシロキサン (平均分子量 1290 g/mol) を使用し、柔軟成分の導入率に対する弾性率と難燃性の関係を図 1 に併記した。ジアミノシロキサン由来の柔軟成分  $(-\text{CH}_2)_3-(\text{SiR}_2\text{O})_n-(\text{CH}_2)_3-$  とポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート由来の柔軟成分  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_m-$  とを比較すると、ジアミノシロキサンは長鎖アルキレン鎖よりも少ない量で低弾性率化できることが分かった。過渡的な目標値に近い弾性率 (1.25 GPa) を示した時のジアミノシロキサン柔軟成分含有率は 18.3 wt% であり、より少ない柔軟成分の導入率で低弾性率化を実現できた。更に難燃性も最高レベルの V-0 を示した。以上の検討から低弾性率化と難燃性の両立には、シロキサンとリン含有モノマーの組み合わせが効果的であることが分かった。

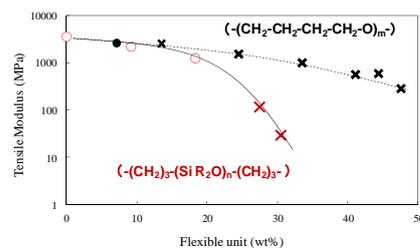


図 1 柔軟成分の導入率と弾性率の関係、および難燃性の評価結果  
 黒ラベル: テトラメチレンオキシドユニット  
 赤ラベル: シロキサンユニット  
 ○難燃 (V-0) 試験クリア、×難燃試験 NG

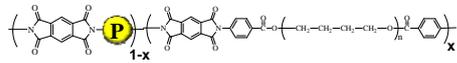
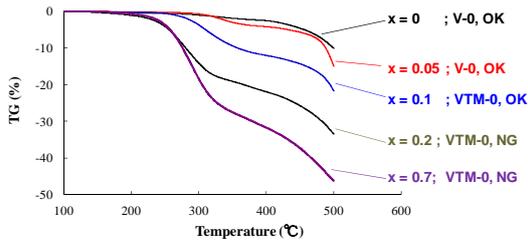


図2 ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエートの各導入率 ( $x=0\sim 0.7$ ) から得られたポリイミドの構造と熱重量変化曲線

## (2) 低弾性率化と接着強度向上

FPC 用途の絶縁保護膜として重要な特性の1つとして銅回路との強い接着力がある。接着力を評価する方法として剥離試験（ピール試験）があり、銅表面と絶縁保護膜であるカバーレイ材とのピール試験によって接着力を評価できる。一般的に表面が平滑な金属表面と疎水的な高分子との間の接着は難しい。特に低弾性率化を目指す本研究では、その傾向は更に強まり、高い接着力を得ることは困難になる。そこで、ポリイミドのモルフォロジーに着目した。その構造とは相分離構造であり、図3に示すようなジアミノシロキサンから成るソフトセグメントと芳香族成分からなるハードセグメントのそれぞれの分子量を制御することで、意図的に相分離構造を誘発させた。

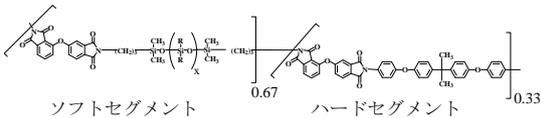


図3 ソフトセグメントとハードセグメントから成るブロック共重合体

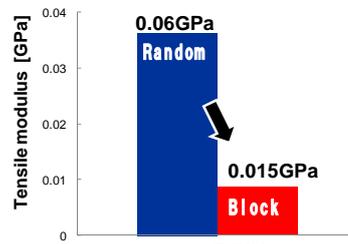
ソフトセグメントとハードセグメントの共重合組成比をそれぞれ 67 mol%、33 mol%としてランダム共重合した場合とブロック共重合した場合の弾性率と銅表面との接着力を評価し、表1にまとめた。ブロック共重合（弾性率  $E = 0.015$  GPa）は、同組成比のランダム共重合体（ $E = 0.06$  GPa）に比べて弾性率が 1/4 に低下した（図4（a））。これは、シロキサンから成るソフトセグメント（数平均分子量  $M_n = 4290$ ）と芳香族ジアミンから成るハードセグメント（ $M_n = 2040$ ）が微細な海-島相分離構造を形成し、ソフトセグメントからなる連続相（海）の特徴（低弾性率成分）が顕著に反映された結果と考えられる。更に興味深いことに、銅箔表面（平滑面）との接着

力もランダムに比べブロックの方が 2.3 倍も高く、2.3 kgf/cm を実現できた（図4（b））。この劇的な効果もまた、海-島相分離構造が深く関与していると考えられる。尚、この海島構造はフィルム断面の走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析によって相分離構造を推定した。以上のことから「海」を構成する連続相の化学構造が弾性率と接着強度に大きな影響を与えることが分かった。

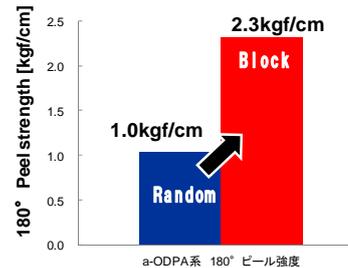
表1 ブロック共重合およびランダム共重合の数平均分子量と物性値

	$M_n$			$E$ (GPa)	Peel strength (kgf/cm)
	Soft segment	Hard segment	Copoly imide		
Block	4290	2040	11000	0.015	2.3
Random	—	—	12200	0.060	1.0

数平均分子量  $M_n$  は GPC 測定によって標準ポリスチレン分子量より算出



(a) 弾性率



(b) ピール強度

図4 ランダム共重合とブロック共重合の弾性率 (a) と、銅表面との接着力 (b)

## (3) 微細加工性（感光性）

低弾性率ポリイミドの微細加工を可能にするため感光特性を付与した。低弾性率ポリイミド（弾性率 0.28 GPa）中にフェノール性水酸基を導入しアルカリに対する溶解性を高め、感光剤としてジアゾナフトキノン（DNQ）を配合することでポジ型の感光性ポリイミド（PSPi）を開発した。

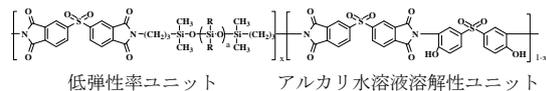


図5 アルカリ水溶液可溶性低弾性率ポリイミド

一般に感光性樹脂を形成するマトリックスポリマーの透明性は、感光性樹脂の高感度化

および厚膜化の観点から非常に重要な特性である。図6は低弾性率ポリイミドフィルム(10  $\mu\text{m}$ 厚)の透過率曲線である。露光に使用される超高圧水銀ランプの  $g$ - (436 nm)、 $h$ - (405 nm)、 $i$ - (365nm) 線での透過率は、それぞれ  $T_{436}=88.8\%$ 、 $T_{405}=79.1\%$ 、 $T_{365}=59.4\%$  であり、優れた透明性を示す。よって効率的に感光剤 DNQ を光反応させることができる。一般に、従来の全芳香族ポリイミドフィルムは、非常に強く着色している。これは分子内および分子間で電荷移動(CT)相互作用によって引き起こされている。今回重合した低弾性率ポリイミドは非共役性シロキサンユニットの導入によって CT 相互作用が効率良く抑制されている結果  $i$ -線透過率が高まっていると考えられる。

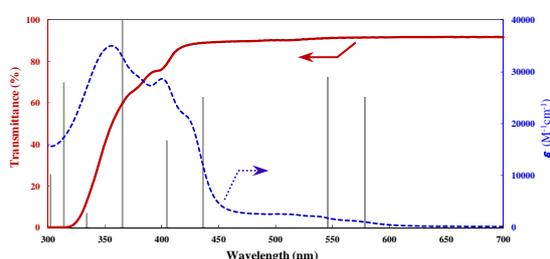


図6 低弾性率ポリイミド膜の透過率曲線、感光剤 DNQ の NMP 溶液の吸収スペクトル、超高圧水銀ランプの輝線分布

また、このポリイミドフィルムは主鎖中に存在するフェノール性水酸基によって 3 wt%水酸化ナトリウム水溶液に優れた溶解性を示した。感光剤 DNQ は、このポリイミドの持つアルカリ溶解性を抑制する働きがある。しかしながら、光を照射することで DNQ は Wolff 転移を経由してケテン、そして水の存在下でインデンカルボン酸まで変化し、本来有していた樹脂のアルカリ溶解性よりも更に高められる。この溶解速度差を利用してレリーフパターンが形成出来る。図7は、シロキサン含有低弾性率ポリイミドへ DNQ を溶解させて製膜した 21  $\mu\text{m}$  厚感光性ポリイミドフィルムの感度曲線を示す。感度を完全に溶解した時の露光量と定義すると、 $435 \text{ mJcm}^{-1}$  (@ 365nm) と厚膜でありながら比較的高い感度を示した。この結果はポリイミド自身の高い透明性とフェノール性水酸基の存在による適度なアルカリ溶解性が寄与している為と考えられる。また、解像度の指標となるレリーフパターンはライン&スペースで 100/100  $\mu\text{m}$ 、ホールパターン  $\phi 100 \mu\text{m}$  まで開口可能であった。

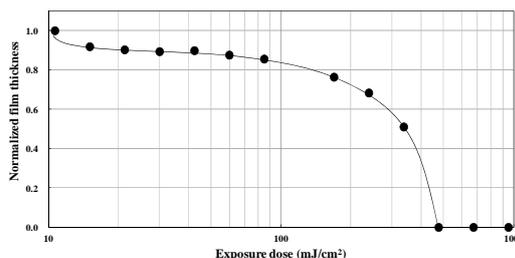


図7 感光性低弾性率ポリイミドの感度曲線

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

① Junichi Ishii、Hideyuki Yokotsuka、Takayuki Saito、Masatoshi Hasegawa、Strategy for Improvement of Non-flammability in Functional Polyimides、*J. Photopolym. Sci. Technol.*、査読有、24巻、2011、287-291

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/photopolymer/24/3/24\\_3\\_287/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/photopolymer/24/3/24_3_287/_article)

〔学会発表〕(計6件)

① 石井淳一、回路基板用ポリイミドの変遷と開発動向、第20回日本ポリイミド・先端芳香環高分子研究会、2012年12月07日、宇宙機構宇宙科学研究所(神奈川県)

② 石井淳一、Strategy for Improvement of Non-flammability in Functional Polyimides、2012 Asia-Pacific Polyimides and High Performance Polymers Symposium、2012年11月21日、National Taiwan University(台湾、台北)

③ 石井淳一、Ultra-low-modulus Polyimides and Their Applications to Cover Layer Materials in Flexible Printed Circuit Boards、SAMPE TECH 2012、2012年10月25日、Charleston Convention Center(アメリカ、チャールストン)

④ 石井淳一、超低弾性率ポリイミド(4) 燐含有モノマーによる難燃性改善の検討、第60回高分子討論会、2011年9月28日、岡山大学(岡山県)

⑤ 石井淳一、機能性ポリイミドの難燃性とその改善策、第28回国際フォトポリマーコンファレンス、2011年6月22日、千葉大学(千葉県)

⑥ 石井淳一、超低弾性率ポリイミド(3) 難燃性改善の検討、第60回高分子年次大会、2011年5月26日、大阪国際会議場(大阪府)

〔その他〕

ホームページ等

<http://gyoseki.toho-u.ac.jp/thuhp/KgApp?kozac=26011300&year=2011&kozafst=1>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 淳一 (ISHII JUNICHI)

東邦大学・理学部・講師

研究者番号：30585930

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし