

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月22日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550212

研究課題名（和文） 高周波対応新規低熱膨張・低吸湿膨張性耐熱絶縁材料

研究課題名（英文） Novel High Frequency-compatible Low-CTE and Low-CHE Heat-resistant Dielectric Materials

研究代表者

長谷川 匡俊（HASEGAWA MASATOSHI）

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：40237988

研究成果の概要（和文）： 現在携帯電話、テレビ、カメラ、パソコン等の様々な電子機器において折り曲げ実装可能なフレキシブルプリント配線基板（FPC）が用いられているが、近年の電子機器の急速な高性能化・軽薄短小化に対応するため、FPC に用いられる耐熱絶縁材料に対しても高寸法安定性や高周波特性等更なる高性能化・多機能化が求められている。本研究を遂行した結果、従来にない優れた特性を有する新規な耐熱絶縁材料が得られた。各種電子機器への適用が期待される。

研究成果の概要（英文）： Flexible printed circuit boards (FPC) are frequently used in various electronic devices such as mobile phones, TVs, cameras, personal computers. Recent trends to lightening, thinning, and miniaturizing for their devices also bring about strong demands toward further improved performances and functionalization of high-temperature polymeric materials used in FPCs, e.g., good dielectric properties at GHz ranges and excellent dimensional stability against thermal cycles and water absorption. The present research project successfully provided novel heat-resistant dielectric materials possessing excellent combined properties. The products obtained in this work are expected to be applied to various electronic devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

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：耐熱性絶縁材料、フレキシブルプリント配線基板

## 1. 研究開始当初の背景

近年、柔軟な耐熱性高分子フィルム上に導体配線を施したフレキシブルプリント配線基板（FPC）が多用され、その生産量は飛躍的な伸びを示している。FPCは小型電子機器内の狭い筐体内でも自在に折り曲げて挿入・実

装可能であり、プリンター、ハードディスク等の可動部材としても不可欠である。現在最も信頼性の高いFPC用耐熱絶縁高分子材料はポリイミドである。電子機器の軽薄短小化に伴って銅配線の間隔がどんどん狭くなり、絶縁基板としてのポリイミドフィルムの寸法安

定性の要求は高まっている。そのような動向から、ポリイミドよりも耐熱性・寸法安定性に劣る接着剤を全く使用しない、2層タイプ銅張積層板 (CCL) が近年主流になりつつある。特に2層CCLではポリイミドと銅箔の線熱膨張係数 (CTE) を完全に一致させることが求められる。さもなければ、CTE値の不一致により発生する熱応力が積層体の反り、膜の剥れ・割れ等の深刻な問題を引き起こしてしまう。従来のポリイミドフィルムでは有機物であるがゆえにそのCTE値は40~80ppm/Kと高く、導体層として主に使用される銅箔のCTE(18ppm/K)に一致させることは分子設計上工夫が必要である。また、従来のポリイミドフィルムは2~3重量%も吸湿して大きな寸法変化をもたらし、実装工程時に電子回路の位置ずれが生じるため、FPC上の電子回路の更なる微細化に対応できない状況にある。従って、次世代のFPC用耐熱絶縁材料として、高い靱性を持ち、高度に制御された低CTE値を有し、且つ低吸水率で低吸湿膨張係数 (CHE) を同時に有する材料が求められている。更に最近、携帯電話やカーナビゲーションシステム等の移動通信機器の飛躍的な技術進歩に伴い、耐熱絶縁材料には上記要求特性に加えて、高周波 (ギガヘルツGHz帯) における誘電特性特に低誘電正接が解決すべき緊急の課題となっている。しかしこれらの要求特性を全て満足する実用的な耐熱絶縁材料は現在知られていない。CHEや低誘電正接の制御因子について十分理解されておらず、分子設計指針も未だ確立されていない。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、GHz帯における優れた電気的特性、特に低誘電正接を有し、銅箔と完全に一致した線熱膨張係数 (18ppm/K)、ハンダ耐熱性 (ガラス転移温度  $T_g > 300^\circ\text{C}$ )、0.3%以下の低吸水率、屈曲に耐える高靱性、FPCの低反発化を目指して4GPaより低い引張弾性率、優れた膜靱性、更に3ppm/RH%以下のCHEを全て満足する、従来にはなかった次世代高周波対応耐熱絶縁高分子材料の分子設計と開発を最終目的とした。これらの特性は独立に達成することは難しい課題ではないが、同時に実現することは現状の技術では極めて困難であった。またこれを実現するために、ポリイミド樹脂の分子構造と誘電正接および吸湿膨張係数の相関関係について系統的に調査し、低誘電正接や低吸湿膨張係数等の制御因子を解明して、学術的にも大きく寄与することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) ポリエステルイミドの分子設計とモノマーの合成・精製

まず低弾性率化を達成するために、剛直且

つアスペクト比の小さな新規エステル基含有モノマーの合成を検討した。ナフタレン環やアントラセン環の導入は重合時、モノマーの溶解性を高めるだけでなくポリエステルイミドの銅箔接着性を高め、低弾性率化・低吸水率化・難燃化に更に有効である。低CTEや低CHE等の要求特性を保持したままで弾性率を低下することを実現するアプローチとして、非対称、剛直で且つアスペクト比の小さな構造単位を有するモノマーを分子設計し、合成工程を検討した。

(2) ポリエステルイミド前駆体の重合とポリエステルイミドの製膜

低CTEと高い膜靱性を同時に実現するためには、新規エステル基含有モノマーと共に、屈曲性モノマーを共重成分として部分的に使用する必要がある。重合により得られるポリエステルイミド前駆体の重合度 (分子量) は固有粘度で管理する。固有粘度はGPC測定に比べ、迅速・簡便で再現性の高い方法であり、オストワルド粘度計等を用いて測定する。重合条件 (溶媒の種類、温度、モノマー濃度、モノマーの添加方法等) を検討し、ポリイミド前駆体の固有粘度値が2.0~5.0 dL/gの範囲になるよう制御した。製膜条件特にイミド化条件は膜物性特にCTE値や膜靱性に時として大きな影響を及ぼすため、系を絞り込んだ後、最適な温度プログラムを探索した。

(3) ポリエステルイミドフィルムの物性評価と分子設計へのフィードバック

得られたポリエステルイミドフィルムの物性評価を行った。交流周波数が10MHzまでの誘電測定は現在所有する高精度LCRメータで実施し、GHz帯における誘電測定は、協力研究機関において空洞共振器法により評価した。また吸水率およびCHEに及ぼすポリエステルイミドの高次構造の影響についても広角X線回折法等により調査した。このようにして従来にない上記特徴を有する耐熱絶縁材料の開発を検討した。

## 4. 研究成果

(1) 誘電特性

従来の市販ポリイミドフィルム (Kapton-H) はGHz帯で大きな誘電正接値を示し、高周波特性は不十分であることがわかっている。本研究ではまずポリイミド骨格へのエステル基導入効果について調査した。ポリエステルイミド (PEsI) の分子構造と誘電特性を図1および表1に示す。

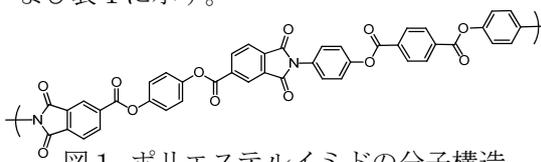


図1 ポリエステルイミドの分子構造

表 1 高周波誘電特性の比較

	$\epsilon_r$ (18.3 GHz)	$\tan \delta$
PEsI	2.81	0.0019
Kapton-H	3.20	0.0085
Vecstar	2.86	0.0025

ポリエステルイミドの誘電正接 ( $\tan \delta$ ) は Kapton-H フィルムのそれと比較して、劇的に減少していることがわかる。また誘電率 ( $\epsilon_r$ ) も低下していることから、ポリイミド骨格にエステル基を導入することで高周波特性に対して顕著な改善効果が見られた。また、高周波特性には優れているが耐熱性には乏しい市販の液晶ポリエステル (LCP, Vecstar) の誘電特性値に近いことから、本研究で得られた新規な樹脂はポリイミドでありながら LCP に類似の優れた電気的特徴を備えていると言える。

(2) 吸水挙動

本研究では図 1 の PEsI 以外にも様々な分子構造の PEsI 系を検討し、構造中のイミド基含有率に対してフィルム試料の吸水率をプロットした (図 2)。

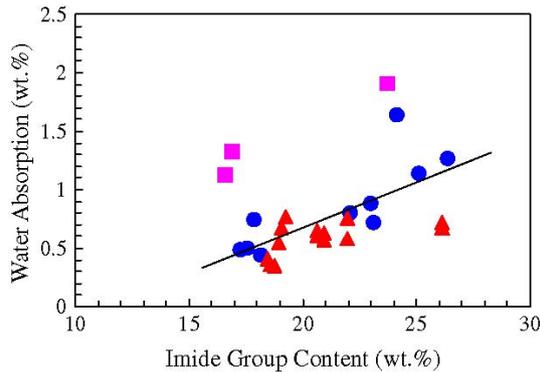


図 2 吸水率の支配因子

その結果、メトキシ基のような高高い置換基を有する場合 (■) を除き、分極率の高いイミド基含有率と吸水率との間に比較的良好な相関関係が見られた。このことから、芳香族エステル基の導入は吸水率増加への悪影響を及ぼさないため、本目的に適したアプローチであることがわかった。また図 2 の結果から、PEsI フィルムの結晶性あるいは分子パッキングの程度も第二の支配因子として吸水性にある程度影響を及ぼすことも判明した。

(3) 熱膨張特性および機械的特性

本研究で検討した様々な分子構造の PEsI 系について、線熱膨張係数 (CTE) に対して引張弾性率 ( $E$ ) および破断伸度 ( $\epsilon_b$ ) をプロットしたものを図 3 に示す。CTE 値の減少に伴い、弾性率は増加する傾向、膜韌性は減少する傾向が見られる。これは低 CTE 化のためには剛直で直線性の高い主鎖骨格しなければならな

いことを反映している。

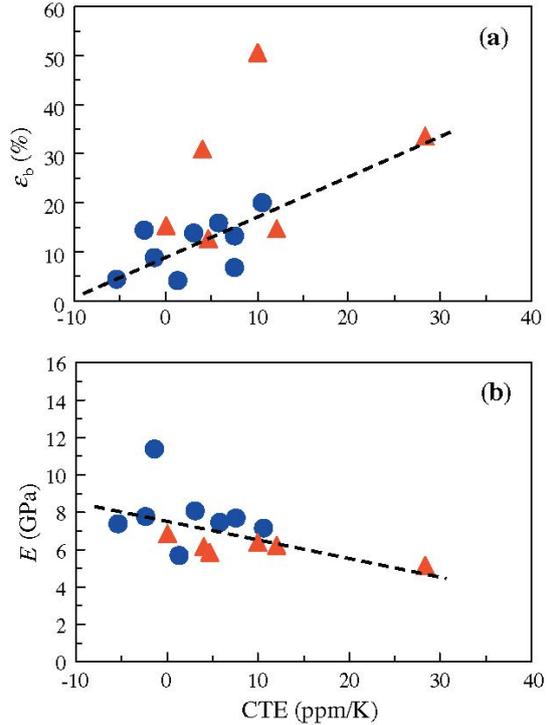


図 3 CTE-弾性率、CTE-破断伸度相関

即ち、低 CTE 化と低弾性率化は原理的に両立困難であると言える。これを打開するためには新たな分子設計を考える必要がある (後述)。

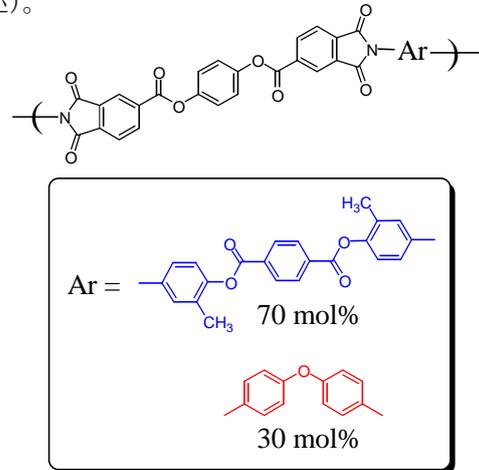


図 4 PEsI 共重合体の分子構造

本研究を更に押し進めた結果、図 4 示す PEsI 共重合体を得た。その膜物性を以下に示す。  
 ガラス転移温度  $T_g = 410 \text{ }^\circ\text{C}$  (◎)  
 線熱膨張係数  $\text{CTE} = 10.0 \text{ ppm/K}$  (◎)  
 吸水率  $W_A = 0.35 \%$  (○)  
 吸湿膨張係数  $\text{CHE} = 3.4 \text{ ppm/RH}\%$  (◎)  
 破断伸度  $\epsilon_b = 50.7 \%$  (○)  
 引張弾性率 ( $E$ )  $= 6.35 \text{ GPa}$  (×)  
 難燃性 UL94, V-0 (×)

このように優れた特性を発現することができたが、弾性率と難燃性の点においては課題が残された。

#### (4) 新たな分子設計方針

前述のように低 CTE 化しようとするとしても弾性率が増加してしまい、低反発仕様の FPC に本材料を適用するには更なる改善が必要となる。そこで本研究では新たな分子設計指針を導入した。検討した PEsI 系の一例外を図 5 に示す。

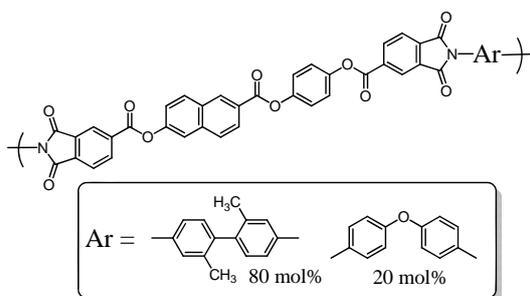


図 5 ナフタレン含有 PEsI 共重合体

これは、ナフタレン基を主鎖中に導入して分子断面積を増加させ、他の特性を犠牲にすることなく、弾性率を低下させようというアイデアに基づくものである。以下に膜物性を示す。

ガラス転移温度 $T_g = 331$ °C	◎
線熱膨張係数 CTE = 16.8 ppm/K	◎
吸水率 $W_A = 0.21$ %	○
吸湿膨張係数 CHE = 3.0 ppm/RH%	◎
破断伸度 $\epsilon_b = 21$ %	○
引張弾性率 $(E) = 3.99$ GPa	○
難燃性 UL94, V-0	◎

期待したように弾性率を大幅に下げること成功した。また、ナフタレン構造単位が難燃性の大幅改善に寄与することも判明した。燃焼試験後の試料を電子顕微鏡観察してところ、微細は発泡痕が見られたことから、ナフタレン基が燃焼時の発泡に関与し、伝熱遮断効果を発現したのではないかと推察される。図 6 に得られたナフタレン基含有 PEsI フィルムの外観を示す。



図 6 ナフタレン含有 PEsI フィルムの外観

非常に良質な耐熱フィルムが得られた。

このように本研究で開発した材料そのものの有用性に加えて、本開発に至る分子設計の考え方についても、将来の新規用途に適した新たな材料開発へ適用可能ではないかと考えられる。

#### (5) 将来展望

本研究で得られた耐熱樹脂は図 6 に見られるように、従来のポリイミドフィルムより着色度が大幅に低いことも 1 つの特徴である。このことは、高圧水銀灯の g 線 (435nm) に対する透過性に優れていることを意味する。現行では、FPC 等に用いる絶縁基板 (ベースフィルム) に開口部を設ける方法として、ドリル、打ち抜き、レーザーによる加工方法が用いられているが、将来電子機器の更なる高性能化・小型化の動向が強まった際、ベースフィルムにも微細加工性の要請が出てくる可能性があり、即ちベースフィルムにも感光性が求められる可能性がある。その観点からも本研究で開発した耐熱絶縁材料は従来のポリイミドより優れていると言える。

#### 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 3 件)

- ① M. Hasegawa, Y. Tanaka, A. Tominaga, “ $\gamma$ -Butyrolactone-processable high-modulus poly(ester imide)s”, *Polym. Int.*, **61**, 466-476 (2012). 査読有
- ② M. Hasegawa, R. Nomura, “Thermal- and solution-processable polyimides based on mellophanic dianhydride. Applications as heat-resistant adhesives for copper-clad laminates”, *React. Funct. Polym.*, **71**, 109-120 (2011). 査読有
- ③ M. Hasegawa, Y. Sakamoto, Y. Tanaka, Y. Kobayashi, “Poly(ester imide)s Possessing Low Coefficients of Thermal Expansion (CTE) and Low Water Absorption (III). Use of bis(4-aminophenyl)terephthalate and effect of substituents”, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1510-1524 (2010). 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 堀 敦史、石井淳一、長谷川匡俊：低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(36) 更なる低弾性率化の方策. 第 60 回高分子討論会(2011, 9) 岡山.
- ② 堀 敦史、石井淳一、長谷川匡俊：低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(34) 更なる低弾性率化の方策. 第 60 回高分子年次大会(2011, 5) 大阪.
- ③ 長谷川匡俊、岡 美幸、秋元泰香：低熱膨

張・低吸水性ポリエステルイミド(33)低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(32)銅箔密着性改善の検討. 第 59 回高分子討論会(2010, 9) 札幌.

④長谷川匡俊、保坂千里、斎藤隆之:低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(32)低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(32)低弾性率化および難燃化の検討. 第 59 回高分子討論会(2010, 9) 札幌.

⑤長谷川匡俊、保坂千里、斎藤隆之、岡 美幸: 低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(31)非対称構造を有する剛直ユニットの導入効果. 第 59 回高分子年次大会(2010, 5) 横浜.

⑥岡 美幸、長谷川匡俊:低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(29)銅箔密着性改善モノマーの使用. 第 18 回ポリマー材料フォーラム(2009.11.27, 船堀).

⑦斎藤隆之、長谷川匡俊:低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(30)リン含有モノマーを用いた難燃性改善の検討. 第 18 回ポリマー材料フォーラム(2009.11.27, 船堀).

⑧岡 美幸、竹内雄太、長谷川匡俊:低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(23)銅箔密着性改善モノマーの使用. 第 58 回高分子討論会(2009, 9) 熊本.

⑨斎藤隆之、長谷川匡俊:低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(24)リン含有モノマーを用いた難燃性改善の検討. 第 58 回高分子討論会(2009, 9) 熊本.

⑩斎藤隆之、下倉 剛、日紫喜智昭、長谷川匡俊:低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(25)ナフタレン環導入の効果. 第 58 回高分子討論会(2009, 9) 熊本.

[図書] (計 1 件)

①長谷川匡俊: 新訂 最新ポリイミドー基礎と応用一、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編、エヌ・ティー・エス、2010, pp 287-304.(分担執筆、応用編第Ⅱ部第1章、“低熱膨張低吸湿膨張性ポリイミド”)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長谷川 匡俊 (HASEGAWA MASATOSHI)  
東邦大学・理学部・教授  
研究者番号: 40237988

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし