

# 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  
佐世保工業高等専門学校 教授 古川 信之

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。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23年度は、ポリイミドのベース樹脂を合成検討し、併せて、ナノシリカとの複合を試みた。ポリイミド樹脂とナノシリカを複合することで、線熱膨張係数の低下が確認された。しかし、ナノシリカ複合率20%以上では、フィルムが急激に脆化することを確認した。

## 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<sup>[1],[2]</sup>。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、当業界ニーズの高い「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を開発する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料及び試薬

本研究において使用したポリイミド樹脂原料、および溶剤等は、市販品の試薬をそのまま用いた。ポリイミド樹脂／シリカ複合フィルムの作成におけるシリカ原料には、コロイダルシリカDMAC-ST（平均シリカ粒径: 10～20nm、N,N-ジメチルアセトアミド分散液、固形分濃度: 20wt%、日産化学(株)製）を用いた。なお、使用したポリイミド樹脂原料の名称と本文中で使用する略号を以下に示す。

＜テトラカルボン酸二無水物＞

・4,4'-オキシジフタル酸無水物（以下ODPAM）

＜ジアミン＞

・4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下ODA）

・3,3'-[スルホニルビス(p-フェニレンオキシ)]ジアニリン（以下BAPSM）

### 2.2 ポリアミック酸(ポリイミド樹脂前駆体)の合成、およびポリアミック酸／シリカ複合ワニスの調製

300mL容セパラブルフラスコに所定量のジアミン、および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、所定量の二酸無水物を少量ずつ添加した。窒素雰囲気下で16時間の攪拌を続け、ポリアミック酸溶液として得た。

ポリアミック酸溶液をポリカップに秤量し、DMAC-STの所定量を添加した。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／シリカ複合ワニスとして得た。

### 2.3 ポリイミド樹脂／シリカ複合フィルムの作製

前節で得たポリアミック酸／シリカ複合ワニスを、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 $\mu$ m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。加熱条件は、100℃×1時間→150℃×1時間→200℃×1時間→250℃×1時間→300℃×2時間とした。放冷後、金枠から外して、ポリイミド樹脂／シリ

カ複合フィルムとして得た。

## 2.4 測定と分析

【線熱膨張率(CTE)】得られたポリイミド樹脂/シリカ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を用いた)を行い、熱膨張曲線から平均線熱膨張率(CTE、50℃～200℃)を求めた。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。

【ガラス転移温度(Tg)】前項の熱機械測定において得られた熱膨張曲線の変曲点をガラス転移温度とした。

【可とう性】得られたポリイミド樹脂/シリカ複合フィルムを90°折り曲げ、再び広げたときの状態を目視で判定した。ヒビ、割れが生じることなく、元の状態に広げることができたものを○、ヒビ、割れが生じたものを△、完全に割れたものを×と判定した。

## 3. 結果と考察

図1にポリイミド樹脂フィルムの例を示す。シリカ含有率0%では淡褐色透明を呈した。この透明度は、シリカと複合することにより低下し、淡褐色のままであるが、不透明になる傾向にあった。シリカ含有率20wt%以上では、急激にフィルムが脆化し、フィルム硬化工程において離型できなかった。このため、シリカ含有率15wt%までの試料において特性を評価した。

表1にODPAM/ODA系ポリイミド樹脂をマトリクスとしたポリイミド樹脂/シリカ複合フィルムの特性を、表2にODPAM/BAPSM系ポリイミド樹脂をマトリクスとしたポリイミド樹脂/シリカ複合フィルムの特性を示す。いずれの系においても、シリカ含有率の増加とともに、CTEが抑制されることが確認できた。その一方で、Tgはシリカ含有率によって顕著な変化は見られず、ほぼ一定だった。また、可とう性については、シリカ含有率の増加に従って低下する傾向にあったが、ODPAM/BAPSM系ポリイミド樹脂をマトリクスに用いた場合は、その可とう性の低下が幾分抑制されることがわかった。

今回の複合方法では、CTEがシリカ含有率の増加とともに低下することが確認できたが、Tgはほぼ一定の結果となった。これは、複合化したシリカがポリイミド樹脂の分子運動を束縛するまでに至っていないことを示唆している。より高い複合効果を発現させるためには、複合方法に検討の余地があると考えられる。



図1 ポリイミド樹脂フィルム(一例)

表1 ポリイミド樹脂/シリカ複合フィルムの特性  
(ODPAM/ODA系ポリイミド樹脂)

試作No.	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub> 含有率 [wt %]	0	2	5	10	15
CTE [ppm]	112	86	84	72	62
Tg [°C]	223	231	228	225	225
可とう性	○	○	○	△	×

表2 ポリイミド樹脂/シリカ複合フィルムの特性  
(ODPAM/BAPSM系ポリイミド樹脂)

試作No.	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub> 含有率 [wt %]	0	2	5	10	15
CTE [ppm]	64	62	56	48	56
Tg [°C]	231	230	233	238	231
可とう性	○	○	○	○	△

## 4. 結言

- 1) ポリイミド樹脂とナノシリカを複合することで、線熱膨張係数の低下が確認された。
- 2) ナノシリカ複合率20wt%以上では、フィルムが急激に脆化することを確認した。
- 3) より高い複合効果を得るためには、複合方法に検討の余地あると考えられる。

## 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)