

# 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24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、熱特性、及び透湿度などを検証した。その結果、ポリイミド樹脂とある種の熱硬化性樹脂を複合することにより、ガラス転移温度が向上すること、また透湿を抑制する効果があることがわかった。

## 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、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原料、及び溶剤等は、市販品の試薬をそのまま用いた。

### 2.2 ポリイミド／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3時間の攪拌を続け、ポリアミック酸溶液として得た。次に、共沸溶媒としてキシレンを添加し、系外へ水を連続的に留去させながら180℃にて5時間加熱イミド化した。その後、200℃にてキシレンを完全に留去させてポリイミド溶液を得た。

ポリイミド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、ポリイミド／熱硬化性樹脂複合ワニスとして得た。

### 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 $\mu$ 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／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とした。

【透湿度】JIS Z0208“防湿包装材料の透湿度試験方法”に基づき、カップ法により行った。測定条件は、吸着

剤：塩化カルシウム、温度：25±0.5℃、相対湿度90±2%、試料直径：60mm、測定時間：24hとした。

### 3. 結果と考察

図1に得られたポリイミド樹脂フィルムの例を示す。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1 ポリイミド/熱硬化性樹脂複合フィルム

図2にポリイミド/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 δ)の温度依存性を、表1にガラス転移温度( $T_g$ )を示す。ポリイミド(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。

PI単体と比較して、熱硬化性樹脂を複合化すると $T_g$ は向上したが、複合化率を23.1%まで上昇すると $T_g$ は低下に転じた。これは、PI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PI単体よりも $T_g$ の低い熱硬化性樹脂側に引きずられた結果と考えられる。

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450℃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。

ポリイミド/熱硬化性樹脂複合フィルム複合材の透

湿度は、表2のとおり、熱硬化性樹脂の複合化率の上昇にともない低下した。これは、熱硬化性樹脂を複合化することにより、フィルム形成分子の自由体積が減少したためと推測される。

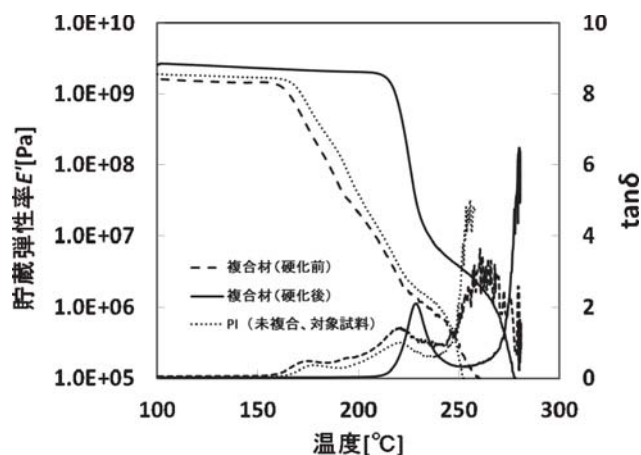


図2 ポリイミド/熱硬化性樹脂複合フィルムの動的粘弾性測定結果

表1 ポリイミド/熱硬化性樹脂複合フィルムのガラス転移温度

試作 No.	熱硬化性樹脂複合化率[wt%]	$T_g$ [°C]
1	0 (対照)	220
2	9.1 (硬化前)	221
3	9.1 (硬化後)	229
4	16.7 (硬化後)	229
5	23.1 (硬化後)	226
参考	熱硬化性樹脂単体(硬化後)	211

表2 ポリイミド/熱硬化性樹脂複合フィルムの透湿度

試作 No.	熱硬化性樹脂複合化率[wt%]	透湿度 [g/m <sup>2</sup> ・24h]
1	0 (対照)	40.01
3	9.1	36.16
4	16.7	27.48
5	23.1	16.07

### 4 結言

1)今回試作したフィルムは、脆性の高い熱硬化性樹脂

を複合化しても、成形性、可とう性ともに良好であった。

- 2) 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、ガラス転移温度が上昇した。
- 3) ポリイミド/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450℃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。
- 4) 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、透湿度が抑制された。

#### 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)