

## 技術報告

## 高機能ポリイミドの開発

## Development of High Performance Polyimides

王 宏 遠\*  
Hongyuan WANG

## 抄 録

高耐熱樹脂ポリイミドに、透明性、放熱性、伸縮性など高機能性を付与した。透明ポリイミドを透明ディスプレイ、放熱ポリイミドを小型機器・車載に、伸縮性ポリイミドをストレッチャブル用途への展開をできると想定し、様々な機能付与の検討を行った。

## Abstract

We have developed various high-performance polyimides by incorporating functionalities such as transparency, heat dissipation, and stretchable polyimide into heat-resistant polyimide resin. Transparent polyimide is targeted for transparent displays and VR glasses, heat-dissipating polyimide for small devices and automotive applications, and stretchable polyimide for stretchable applications.

## 1. はじめに

## 1.1 ポリイミドについて

ポリイミド (PI) の構造は酸二無水物とジアミンからポリアミック酸を重合し、それから脱水閉環を経てイミド基が形成される。ポリイミドは熱分解に強いイミド基を含有することと、芳香族構造が用いられることが多いため、ほかの高分子材料と比べ、一般的に耐熱性が高い。

## 1.2 高機能ポリイミドの開発背景

ポリイミドは、その原料モノマーである酸二無水物とジアミンの主鎖及び側鎖に様々な官能基を導入できるため、機能性を付与しやすい高分子材料である。そのため、ポリイミドは広い領域に使われている。今回は、ポリイミドに透明性、放熱性、伸縮性などの特性をそれぞれ付与した新しい開発品について紹介する。

## 2. 透明ポリイミド及び透明ポリイミド銅張積層板

## 2.1 開発背景

近年、透明ディスプレイなどの需要が増えてきており、視認性が要求されるようになった。その中でも特に、割れることなく、軽量で、フレキシブルな透明材料が注目されるようになってきた。表 1 に各種透明材料の特徴の比較を

示した。

透明性においては、ガラスが優れているが、プラスチックのポリイミドとポリエチレンテレフタレート (PET) と比べて重く、数十  $\mu\text{m}$  まで薄く作ることは簡単ではない。一方、透明 PET は、透明且つ軽量ではあるが、200℃以上の耐熱対応には厳しい。また、繰り返し折り曲げ後、結晶構造が形成され、折れ目は白濁になる欠点がある。

汎用のポリイミドは、分子内及び分子間に電荷移動 (CT) 錯体が形成され、可視光領域の光を吸収するため、フィルムが黄色～茶褐色に着色している。よって、透明性発現に向けて CT 錯体形成を抑制するためには、屈曲基または、脂環構造など導入したポリイミドが各社より提案されている<sup>2)</sup>。キャストニング製膜法を用いたポリイミドであれば、数  $\mu\text{m}$  の薄膜フィルムが作成可能であり、更に、その構造によっては熱分解温度が 300℃以上の高耐熱性を有する。その上、ポリイミドは一次構造及び高次構造が安定するの

表 1 各種透明材料の比較  
Comparison of various transparent materials

	Transparency	Weight	Thinness	Flexibility	Heat resistance
PI	△～○	◎	◎	○	○
PET	○	◎	△	△	×
Glass	◎	×	×	×	◎

\* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 総合研究所 機能樹脂材料開発センター テーマリーダー・研究員 工学博士 千葉県木更津市築地 1 〒292-0835

で、繰り返し折り曲げ特性も優れていて変色しにくい。これらの特徴から、ポリイミドの透明用途への展開が期待されており、各社の研究開発が行われている。

## 2.2 透明 PI-CCL の設計特徴

日鉄ケミカル&マテリアル(株)の透明ポリイミド-銅張積層板(透明 PI-CCL)はポリイミド/銅箔の積層から構成される。独自のポリイミド設計を行い、ポリイミド分子鎖の側鎖に大きい官能基を導入することで透明性を向上させながらも、寸法変化率を小さくするために、主鎖に剛直性分子を導入して熱膨張係数を銅箔と同等レベルに調整し 25ppm/K 以下に制御した。更に、酸二無水物とジアミンは脂環または脂肪族を使わずに全芳香環構造を用いることにより、透明でありながら、熱分解温度が 450℃ 以上となるように制御した<sup>3)</sup>。

透明ポリイミドフィルムとして表面状態が非常に重要であり、凹凸があると光の散乱が生じ部分的に濁度が大きくなり視認性に悪影響を与える。そのため、透明 PI-CCL は平滑性の高い無粗化銅箔を用いた。通常、無粗化銅箔との積層は接着性が低下するが、接着性を向上させるために、透明ポリイミドは複数層から構成され、銅箔と接触するポリイミド層の組成にエーテル基などの屈曲基を導入した<sup>4)</sup>。

CCL の製造方法として、キャストリング法を採用しており、透明ポリイミド前駆体ワニスに銅箔に塗布して、加熱乾燥にて溶剤を除去した後 300℃ 以上の高温でポリアミック酸からポリイミドに硬化させて片面 CCL を形成した。更に、片面 CCL ポリイミドの上にラミネートにて銅箔を貼り合わせて、両面 CCL を得た。透明ポリイミドと通常ポリイミド(日鉄ケミカル&マテリアル M 品番)のフィルム写真を図 1 に、透明 CCL ロールの外観写真は図 2 に、透明 CCL (片面・両面)の層構成は図 3 に示した。

## 2.3 透明 PI-CCL の特性

透明 PI-CCL の物性を表 2 に示した。光学特性の指標となる全光線透過率が高く、黄色度、ヘイズ(濁度)がいず

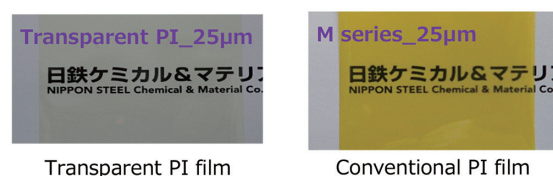


図 1 日鉄ケミカル&マテリアル透明 PI フィルムと通常 PI の外観写真  
Photos of our PI film and conventional PI film

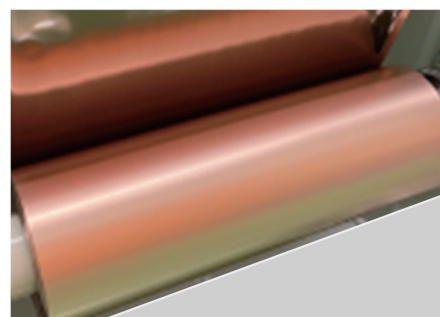


図 2 透明 CCL のロール外観(幅 540mm)  
Appearance of transparent CCL roll (540 mm wide)

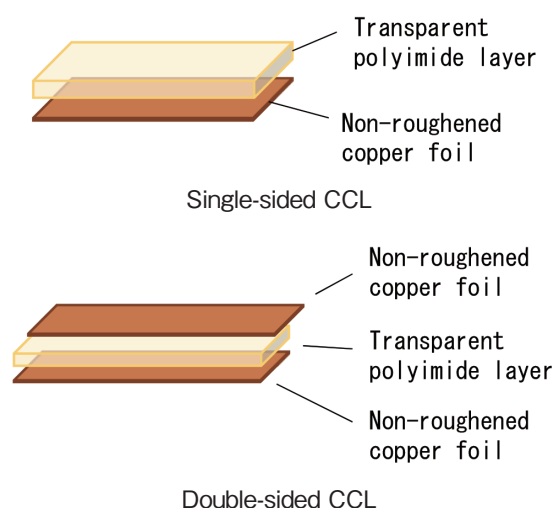


図 3 透明 CCL の構成  
Composition of Nippon Steel Chemical & Material transparent CCL

表 2 透明 CCL の特性  
Properties of transparent PI-CCL

		Transparent PI-CCL		Conventional (M series)
		Single sided	Double sided	
Copper foil	Thickness (μm)	18	18	18
	Thickness (μm)	25	25	25
Polyimide	Total transmittance (%)	86	86	68
	Yellow index	14	14	>50
	HAZE value (%)	1.8	2.3	74
	Coefficient of thermal expansion (ppm/K)	24	21	<25
	Flammability (VTM-0)	○ test in lab	○ test in lab	○
1 mm 180° PI/Cu peel strength (kN/m)	Cast side	0.7	0.7	>1.0
	Laminate side	—	1.4	>1.0

表 3 透明 PI-CCL の特性比較  
Comparison of various transparent PI-CCL

	NSCM*	PI-A	PI-B
CCL formation method	Casting	Laminate	Spattering
HAZE value (%)	<2.5	>7.0	<2.5
PI/Cu peel strength	○	△	△

\* Nippon Steel Chemical & Material

れも低く、透明性を示しながら、熱膨張係数、ピール強度、難燃性などの性能が通常の M 品番と同等レベルである。

他社材との比較を表 3 に示した。他社材料 PI-A は、透明ポリイミドフィルムを用いて、接着剤を介し、ラミネート法にて作製した透明 PI-CCL である。接着剤を使用しているため、ヘイズが比較的に大きい。

一方、他社材料 PI-B は、透明ポリイミドフィルムの上に、スパッタ法にて金属層を形成し CCL を作製する。本製法では、一般的には銅箔とポリイミドフィルムの密着性制御に課題が残る。

## 2.4 透明 PI-CCL の用途提案

日鉄ケミカル&マテリアルの透明 PI-CCL 開発品の耐熱性試験前後の光透過率の測定結果を図 4 に示した。250℃と 300℃で 30 分加熱前後において、光透過率及び色などの変化が見られなかった。従来のフレキシブル CCL と同様の高温プロセスへの適用が期待できる。

透明 CCL に対し、銅箔を所定のマスクで回路加工することができる。透明 CCL 回路加工品の写真を図 5 に示した。図 5 (a) はラインが 1mm に形成された透明回路加工品の様子を示した。フィルムを通し、下の白紙の模様がクリアに見える。

一方、透明 CCL の視認性を確認するために模擬透明ディスプレイを作成した。その効果を図 5 (b) に示した。

図 5 (b) の中の数字はライン (配線幅) を指す。透明回路加工品をパソコン画面に貼り付けると、50 $\mu$ m 以下の配線は 1m 先からはほぼ見えなくなる。100 $\mu$ m の配線でも 3～5m 先から見えづらくなる。このことから、透明ディスプレイへの適用可能性が示唆される。同様に車載のフロント、アンテナ、スマートグラスへの適用可能性も期待される。今後電子デバイスの技術の進化に合わせ、透明ポリイミド及び透明 PI-CCL の市場を開拓していく。

## 3. 放熱ポリイミドの開発

### 3.1 開発背景

スマートフォン、パソコンの小型電子機器や車載に使われている電子部品などの電子デバイスは、小型化、高集積化に対する要求が年々高まってきている。IC チップなどの発熱源からの熱を如何に速やかに逃がし、発熱部品の温度を下げるかが電子機器に対しても使用者の安全に対しても極めて重要である。一般的に、高分子材料は絶縁体である

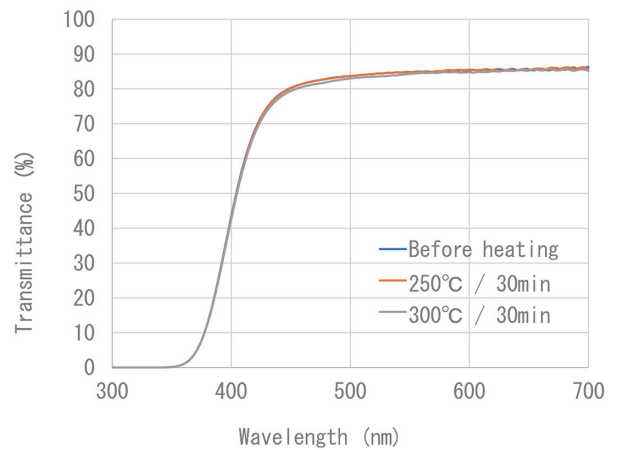
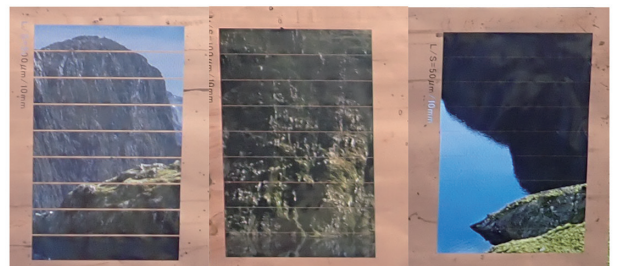


図 4 光透過率の波長依存性  
Wavelength dependence of transmittance



(a) The back is a white paper

Line 500  $\mu$ m 100  $\mu$ m 50  $\mu$ m



(b) The back is a computer screen (The shooting distance: 1 meter)

図 5 透明 CCL 回路加工品  
Transparent CCL circuit products

ため、金属と比べて熱伝導性が著しく低くなる。

物質内の熱エネルギーの移動は、主にフォノンの伝播によって行われる。我々はフォノン速度を上げるためにポリイミドの骨格に剛直構造を導入し、製膜時に分子鎖を配向させる手法を検討しポリイミドの熱伝導率を向上させた。また、高熱伝導性フィラーを充填させることでポリイミドの熱伝導率を更に向上させた。このようにポリイミド自体の熱伝導率向上技術と熱伝導フィラーの配合技術の併用により、高温接着性を発現しながら熱伝導率が通常 PI の 5 倍以上を達した放熱ポリイミドを開発した。

### 3.2 ポリイミドの熱伝導率と耐熱性

ポリイミドのガラス転移温度 (Tg) と厚み方向熱伝導率 ( $\lambda_z$ ) の相関図は図 6 に示した。ポリイミドの一次分子構造によって耐熱性の一つの指標である Tg が大きく異なる。

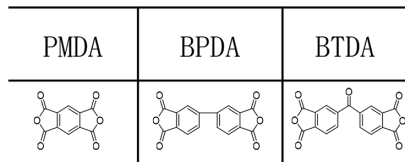
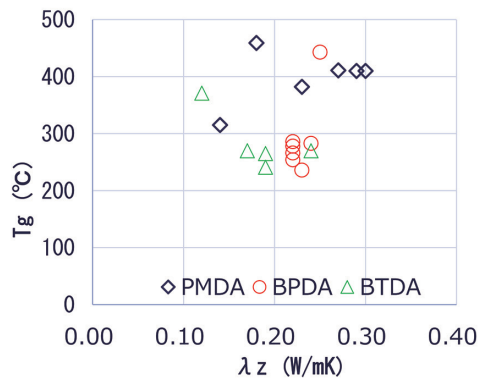


図6 ポリイミドのガラス転移温度と熱伝導率の相関  
Correlation between the glass transition temperature and thermal conductivity of polyimide

剛直酸無水物 PMDA から得られるポリイミド (◇) が比較的高 Tg を示した。それに対し、屈曲酸無水物 BTDA から得られるポリイミド (△) 及びビフェニル酸無水物 BPDA から得られるポリイミド (○) は一部のものを除き低 Tg を示した。

厚み方向熱伝導率 ( $\lambda_z$ ) もポリイミドの一次分子構造によって 0.10 ~ 0.30 W/mK の範囲で違いが見られた。フォノン速度の向上に有利に働く芳香環を含有する剛直骨格を主鎖とする骨格は高 Tg・高  $\lambda_z$  を示した。

芳香環を含有するポリイミドは面内に芳香環が並べる面内配向性があるため、熱伝導率においても異方性が見られた。今回開発した放熱ポリイミドは面方向熱伝導率が厚み方向熱伝導率より大きい。現在、用途に応じた放熱ポリイミド樹脂を提案している。

### 3.3 ポリイミドのフィラー添加

熱伝導フィラーを添加すると、ポリイミドの熱伝導率が向上することを確認した。窒化アルミ (AlN)、アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、窒化ホウ素 (BN) の添加結果率を図 7 に示した。

フィラーの熱伝導率は通常、窒化アルミ > 窒化ホウ素 > アルミナの順である。ポリイミドの熱伝導率の向上効果はフィラーの含有量、サイズ、形状 (球状、鱗片状等) による影響を受け、用途、ニーズに応じた設計が重要である<sup>5)</sup>。

### 3.4 熱伝導ポリイミドの物性

放熱 PI-CCL 開発品の特性を表 4 に示した。銅箔との接着性を有し、高い耐熱性を維持した上、熱伝導率が通常ポリイミドの 5 倍程度向上していることを確認した。

続いて、放熱 PI-CCL の接着性の加熱試験結果を図 8 に

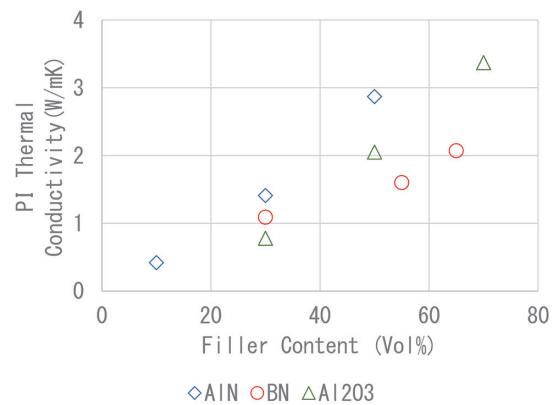


図7 フィラー含有量とポリイミドの熱伝導率の相関  
Correlation between filler content and the thermal conductivity of polyimide

表4 日鉄ケミカル&マテリアル放熱 CCL の特性  
Properties of thermal conductive PI-CCL

Typical properties		Thermal conductive PI-CCL	Conventional CCL (M series)
PI thickness (μm)		20	20
Copper thickness (μm)		35	35
PI thermal conductivity (W/mK)	Depth direction ( $\lambda_z$ )	1.1	0.2
	Surface direction ( $\lambda_{xy}$ )	2.1	0.6
1 mm 180° peel strength (kN/m)		1.2	>1.0
Temperature of thermal decomposition at 5% weight loss (°C)		>500	>500

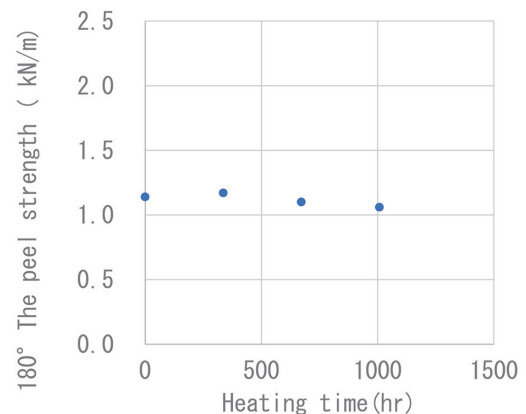


図8 放熱 PI-CCL の接着性の加熱試験 (150°C)  
Heating test for the adhesion of thermal conductive PI-CCL (150°C)

示した。150°C で 1000hr 経過後、180° 1mm ピール強度が 1.0kN/m 以上に保持したままで接着性の低下が見られず、優れた長期耐熱性を保有することを確認した。

以上のことから、車載、工場などからの排熱の再利用、スマートフォンなどの放熱用途の適用を期待している。

#### 4. 伸縮性ポリイミド

ディスプレイのフレキシブル機能の進化に伴って、折り畳み・巻き取り等の様々な展開がなされており、更に、人の動きに追従できるウェアラブルデバイス向けの材料も近年増えてきている。以上のことから材料の柔軟性と軽薄性に優れる伸縮材料のニーズが急速に高まってきている。

我々はポリイミドの分子構造にゴムのような柔らかいセグメントと通常ポリイミド並みの弾性領域セグメントを導入して、柔らかいセグメントで高い伸度を発現させ、弾性セグメントで伸びた後で元に復元させる力をもたらし高伸度ポリイミドを開発した。引っ張る前後の外観様子を図9に示した。ストレッチャブルなどの用途に展開可能性があると想定している。

伸縮ポリイミド開発品の物性を表5に示した。一般的にポリイミドフィルムの破断伸度は殆どの場合、100%以下が多いのに対し、今回の開発品は破断伸度が350%を超えた。

また、引張応力も従来品の1/10以下になって、ゴムに近い柔らかさが見られた。伸ばした後の復元率は現状80～90%までとなっており、現在改善を進めている。一方、熱分解温度が通常のポリイミドと同様に400℃以上を有する。耐熱性が要求される伸縮用途に向け新しい材料として期待できる。

#### 5. おわりに

日鉄ケミカル&マテリアル 総合研究所では、当研究所が保有する高分子の設計技術と合成技術を生かし、ポリイミドに透明性・放熱性・伸縮性・低誘電性などの高機能性を付与し、新規ポリイミドを開発するとともに、ポリイミド

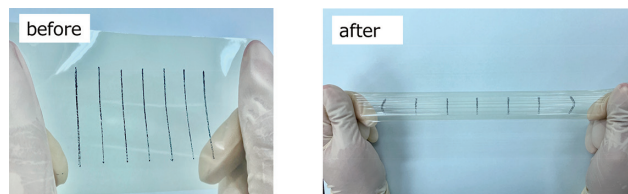


図9 伸縮性PIフィルムの外観  
Appearance of stretchable PI film

表5 日鉄ケミカル&マテリアル伸縮性PIフィルムの特性  
Properties of stretchable polyimide film

	Stretchable PI #1	Stretchable PI #2	Conventional PI-CCL (M series)
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	35	25	25
Tensile strength (MPa)	26	40	370
Elongation (%)	462	350	59
Water absorption rate (wt%)	0.1	0.1	1.1
Temperature of thermal decomposition at 5% weight loss ( $^{\circ}\text{C}$ )	455	447	>450 $^{\circ}\text{C}$

の新たな市場を開拓していく。

#### 参考文献

- 1) ポリイミドの高機能設計と応用技術. 第2版. 東京, 技術情報協会, 2023, 566p
- 2) JSR TECHNICAL REVIEW. No.122, 13-18 (2015)
- 3) 特許第5166233号, 2008年12月26日
- 4) 特許第7222089号, 2019年6月12日
- 5) 特許第5665846号, 2020年3月10日



王 宏遠 Hongyuan WANG  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
総合研究所 機能樹脂材料開発センター  
テーマリーダー・研究員 工学博士  
千葉県木更津市築地1 〒292-0835