不活性冷媒中でのポリイミドの劣化挙動[†]

南谷 林太郎* 初田 俊雄**
高橋 研二** 笠井 憲一***

Degradation Behavior of Polyimide in Perfluorocarbon Liquid

by

Rintaro MINAMITANI*, Toshio HATSUDA**, Kenji TAKAHASHI**
and Ken'ichi KASAI***

Perfluorocarbon liquid coolant Fluorinert[®] FC-72 for electronic devices has a high thermal stability and a low chemical reactivity. However, FC-72 has been shown to liquefy some organic materials. Polyimide has been used extensively in electronic devices as an insulator and as a protective coating. In the present study, the degradation behavior of polyimide in FC-72 was investigated by measuring chemical and mechanical properties. It was found that polyimide had no change of chemical properties, such as dissolution of the constituent and swelling degree, and mechanical properties, such as tensile strength and peel strength in dry FC-72. At temperatures below 150°C, the tensile strength of the polyimide did not degrade by thermal oxidation. The swelling ratio and peel strength degraded as the saturation ratio of dissolved water increased. At temperatures above room temperature, the saturation ratio of dissolved water in FC-72 decreased because of the increasing solubility of water. The absorbed water in polyimide decreased because of the decreasing saturation ratio of dissolved water in FC-72. In this case, the water didn't have much influence on the polyimide degradation.

Key words: Perfluorocarbon, Inert coolant, Polyimide, Degradation, Electronic device

1 緒 言

液体パーフルオロカーボン¹⁾は、C-F結合を基本構造にもち、化学的に安定な上、熱伝達性、電気絶縁性に優れた物質である。組成により沸点が50～250°Cの範囲で変化するため、沸点に応じて電子装置の冷却用や電子部品の信頼性試験用の熱媒体として使用され、¹⁾電気電子部品の冷却に非常に有用な液体である。

液体パーフルオロカーボンは化学的に安定で分解し難い物質であるため、接液材料との適合性について検討した例は少ない。Leeは液体中に含まれる微量水分により金属の腐食が促進することを指摘した。²⁾前報では微量水分による腐食のメカニズムを解明し、液体パーフルオロカーボン中での銅の腐食は、液体の水分飽和度と同じ相対湿度での大気腐食と同等の挙動を示すことを明らかにした。³⁾有機材料との適合性については、材料成分の溶出による液体の汚染が指摘されているが、²⁾材料自体の特性劣化について検討した例は少ない。電子装置ではパッケージ、基板など多くの部品に有機材料が使用されている。これらの部品が液体中に浸せきされている場合、接液有機材料の特性劣化は、装置の機能損傷に繋がる恐れがある。

本報告では、有機材料のうち耐熱性の絶縁および保護材料として電子部品で多用されているポリイミドを対象

とした。液体パーフルオロカーボンに浸せきしたポリイミドについて化学的特性および機械的特性を測定し、劣化に及ぼす液体パーフルオロカーボンの影響を明らかにした。

2 実験方法

本研究では、電気電子部品用の熱媒体として広く使用されている液体パーフルオロカーボンのうち、住友3M社製のフロリナートFC-72[®](以下FC-72)を対象に検討した。FC-72は、最も化学結合力の強いC-F結合のみを主鎖とした直鎖状飽和化合物C₆F₁₄である。¹⁾

ポリイミド試料は、カプトン[®]、PIQ[®]、さらに層間絶縁膜としてポリイミドを使用しているプリント基板(20層)を用いた。これらのポリイミドは、溶液製膜法によ

Fig. 1. Synthetic reaction of polyimide.

[†] 原稿受理 平成11年3月25日 Received Mar. 25, 1999

* 正会員 ㈱日立製作所機械研究所 〒300-0013 土浦市神立町, Mech. Eng. Res. Lab., Hitachi Ltd., Kandatsu, Tsuchiura, 300-0013

** ㈱日立製作所機械研究所 〒300-0013 土浦市神立町, Mech. Eng. Res. Lab., Hitachi Ltd., Kandatsu, Tsuchiura, 300-0013

*** 正会員 ㈱日立製作所エンタープライズサーバ事業部 〒259-1392 秦野市堀山下, Enterprise Server Div., Hitachi, Ltd., Horiyamashita, Hadano, 259-1392

り製造される。Fig. 1 に、ポリイミドの生成反応式を示す。酸無水物成分とジアミン成分からなるモノマーを極性溶媒中で重合したポリアミド酸の溶液（市販ワニス）は、基板材料に製膜した後に熱処理を施すと脱水閉環反応によりポリイミドになる。

試料は、ステンレス製オートクレーブ（内容量 25cc）に FC-72 と共に封入し、恒温槽（50, 85, 100, 150°C ± 2°C）に放置した。所定期間後に取出した試料は、室温大気環境中で以下の項目の試験を実施し、FC-72 浸せきによるポリイミドの不可逆的な劣化を評価した。

2・1 溶出試験

15 × 10mm に切断した 25μm 厚のカプトン薄膜を FC-72 中に浸せき、高温放置した。採取した FC-72 について IR 分析を実施し、ポリイミドの溶出特性を評価した。

2・2 膨潤試験

一般に有機材料は吸湿性を有するため、先ずポリイミドの膨潤挙動に及ぼす FC-72 中の水分の影響を調べた。試料としては、Fig. 2 に示すシリコン基板上に 13μm 厚の PIQ 薄膜を成膜したものを用いた。試料は十分乾燥させた後に、Fig. 3 に示すように FC-72 を満たした試験容器のオプティカルフラット上に非製膜面側を向けて浸せきした。オプティカルフラットとシリコン基板間で生じる干渉像の縞次数から試料の反り変形量が測定できる。シリコン基板は膨潤しないため、ポリイミドが膨潤すれば試料の反り変形量は変化する。膨潤率 δ は、バイメタルの熱変形の公式⁴⁾に基づき、熱膨張係数と温度差の積を膨潤率で置き換え、式 (1) により算出した。

Fig. 2. Specimen geometry of the microscopic swelling test.

Fig. 3. Schematic diagram of the microscopic swelling test using an interference fringe pattern measurement system.

$$\delta = \frac{4h[3(1+m)^2 + (1+mn)\{m^2 + (mn)^{-1}\}]}{3\ell^2(1+m)^2} \Delta W \quad (1)$$

$$h = h_s + h_p, \quad m = h_s/h_p, \quad n = E_s/E_p$$

ここで、試験前後での反り変形量の変化分 ΔW 、板の長さ ℓ 、板厚 h 、ヤング率 E である。添字 p はポリイミド薄膜、添字 s はシリコン基板を表す。

次に、Fig. 4 に示す 25μm 厚のカプトン薄膜上に Cu パターン（標点間距離 10mm）を形成した試料を FC-72 中に浸せき、高温放置した。採取した試料について Cu パターンの標点間距離を測定（読取り精度：10μm）し、膨潤特性を評価した。ポリイミドの膨潤率は、試験前後の Cu パターンの標点間距離の比から算出した。

2・3 引張り試験

Fig. 5 に示す 25μm 厚のカプトン薄膜の平板試料を FC-72 中に浸せきし、高温放置した。採取した試料について引張り試験（引張り速度：50mm/min）を実施し、引張り特性を評価した。

2・4 はく離試験

Fig. 6 に示すアルミナ基板（10 × 10 × 1mm）上に 20μm 厚の PIQ 薄膜を形成した試料を FC-72 中に浸せきし、高温放置した。採取した試料についてははく離試験（はく離角度：90°）を実施し、はく離特性を評価した。

2・5 プリント基板試験

Fig. 7 に示すようにプリント基板（基材にガラスクロス入の FRP を使用）の板厚方向に切り出した試料（2 × 2 × 6mm）を十分乾燥させた後に FC-72 中に浸せきし、高温放置した。取り出した試料について重量測定および

Fig. 4. Specimen geometry of the swelling test.

Fig. 5. Specimen geometry of the tensile test.

Fig. 6. Specimen geometry of the peel test.

Fig. 7. Printed circuit board specimen and the geometry of the bending test.

3点曲げ試験（支点間距離：5mm）を実施し，実部品における機械的特性を評価した。

3 実験結果

3・1 溶出試験結果

受入れFC-72にポリイミドを浸せきし，150℃に5880-h放置した後のFC-72についてIR分析を行った。推定される溶出物質の吸収がFC-72の吸収に重なり，溶出物質を同定できなかった。そこで，FC-72の蒸発残渣についてIR分析を行った。Fig. 8に示すように， 2925cm^{-1} 付近にメチル基（ $-\text{CH}_3$ ）およびメチレン基（ $-\text{CH}_2$ ）による弱い吸収が観察された。ポリイミドに特徴的なイミド環のC-N結合による吸収（ 1360cm^{-1} 付近）は観察されなかった。

3・2 膨潤試験結果

Fig. 9に，室温FC-72中に浸せきしたポリイミド薄膜／シリコン基板の反り変形量の変化からポリイミドの膨潤量を算出した結果を示す。比較として，水中および乾燥空气中に放置した試料の結果も併記した。脱水FC-72（吸水シートを共存：水分量2.5ppm以下）中では，試料の反り変形量は変化せず，ポリイミドは膨潤しなかった。水分飽和FC-72（過飽和の水分を共存：水分量12ppm）中では，反り変形量は時間と共に増加して約2-hで飽和状態に達し，膨潤率は0.4%となった。また，乾

Fig. 8. IR chart of an immersed polyimide sheet.

燥空気（シリカゲルを共存：相対湿度20%以下）中では，脱水FC-72中と同様に反り変形量は変化しなかった。水中では，水分飽和FC-72中と同様に反り変形量は時間と共に増加して約1-hで飽和状態に達し，膨潤率は0.4%となった。FC-72中に浸せきしたポリイミドの膨潤は，FC-72自体に依らず，FC-72中の水分量に依存することがわかった。

Fig. 10に，受入れFC-72中に浸せきし，50, 100, 150℃に放置した後のポリイミド試料の膨潤率を示す。試験期間を通して膨潤率は，標点間距離の読取り誤差（ $\pm 0.1\%$ ）の範囲内にあり，経時的な増加は認められなかった。

3・3 引張り試験結果

Fig. 11に，受入れFC-72中に浸せきし，50, 100, 150℃に放置した後のポリイミド試料の引張り強度を示す。比較として，同温度の空气中に放置した試料の結果も併記した。初期値は文献値⁵⁾に比べて高めの値を示した。FC-72に1300-h浸せきした試料の引張り強度はわずかに低下しているが，空気中のデータと同じ傾向を示した。FC-72および空気中でのポリイミドの引張り強度において，浸せき温度による有意差は認められなかった。

3・4 はく離試験結果

Fig. 12に，水分2.5ppm～500ppmのFC-72中に浸せきし，150℃に放置した後のポリイミド試料のはく離強度を示す。ポリイミドのはく離強度は，FC-72中の水分量の増加に伴い低下した。1000-h放置後ののはく離強度は，

Fig. 9. Water dependence on the swelling ratio of polyimide.

Fig. 10. Swelling ratio of the polyimide in FC-72.

Fig. 11. Tensile strength of polyimide in FC-72.

Fig. 12. Water dependence on the peel strength of polyimide.

水分 2.5ppm の FC-72 中では低下していないが、水分 500ppm の FC-72 中ではゼロ近くまで低下した。FC-72 中に浸せきしたポリイミドのはく離強度は、FC-72 自体に依らず、FC-72 中の水分量に依存することがわかった。

3・5 プリント基板試験結果

Fig. 13 に、受入れ FC-72 に浸せきし、50, 100, 150°C に放置した後のプリント基板試料の重量変化および曲げ強度を示す。比較として、室温乾燥空気中（シリカゲルを共存：湿度 20% 以下）に放置した試料の結果も併記した。5760-h 浸せき後の試料の重量は、FC-72 中 50°C で増量、100°C でわずかに減量、乾燥空気中では変化しなかった。FC-72 中 100°C の試料は銅パターンの腐食により全面青黒色に変色したが、FC-72 中 50°C、乾燥空気中の試料では変色は認められなかった。各試料の破壊はポリイミドとガラスクロス界面あるいはポリイミド内部から発生し、曲げ強度は浸せき温度に依らず 53 ~ 54MPa と一定値を示した。

4 考 察

4・1 化学的特性の劣化

ポリイミドからの溶出物質としては、(1) ポリイミド自体、(2) ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸、(3) ポリイミドの添加剤が考えられる。Fig. 1 に示すように、ポリイミドはポリアミド酸溶液の加熱脱水閉環反応により生成される。加熱条件によっては、ポリアミド酸溶液のイミド化が進まずにポリアミド酸が残留することがある。また、水分が共存する条件下では、Fig. 1 の逆反応

(加水分解) が生じ、ポリイミドはポリアミド酸に、さらに酸無水成分とジアミン成分に分解される。これらが FC-72 中に溶出する恐れがある。

ポリイミドを浸せきした FC-72 の蒸発残渣の IR 分析において、ポリイミドに特徴的なイミド環の C-N 結合による吸収 (1360cm^{-1} 付近) およびポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の C=O 結合による吸収 (1690cm^{-1} 付近) は観察されなかった。受入れ FC-72 中に浸せきしたポリイミドは、150°C 環境に放置してもポリイミド自体およびポリイミドの加水分解成分が溶出することはない。溶解性の尺度である溶解パラメータ⁶⁾はポリイミド ($\delta = 17.0$) と FC-72 ($\delta = 5.8$) とで離れた値をとることからも、ポリイミドは FC-72 に溶出し難い材料であると考えられる。

ポリイミドは、脱水 FC-72 中および乾燥空気中で膨潤せず、わずか 15ppm の飽和水分が共存する FC-72 中で水中と同程度に膨潤した。この現象は、ポリイミドが FC-72 自体に依らず、FC-72 中の水分により膨潤し、膨潤率は FC-72 中の水分飽和度（水分溶解量 / 飽和水分溶解量）に依存すると考えれば説明できる。

Fig. 14 に示すように、受入れ FC-72 中には 6ppm 前後 (5 ~ 12ppm) の水分が含まれている。室温での飽和水分溶解量は 15ppm であり、水分飽和度は 40% 前後になる。150°C の飽和水分溶解量は 300ppm 前後であり³⁾、受入れ FC-72 を密閉容器に封じ込めて 150°C に放置した場合、室温で 40% あった水分飽和度は、2% 前後にまで

Fig. 13. Temperature dependence of the printed circuit board bending strength.

Fig. 14. Dissolved water in as recieved FC-72.

低下する。水分飽和度で整理すると、ポリイミドは0.01%前後しか膨潤しないことになる。実際に受入れFC-72中に長期浸せきしたポリイミドでは、膨潤率は $\pm 0.1\%$ の範囲内にあり、経時的に増加しなかった。

4・2 機械的特性の劣化

ポリイミドの引張り強度は、FC-72中と空気中において浸せき温度に依らず同程度の値であったことから、FC-72による劣化促進も熱酸化による劣化もないといえる。水分環境下のポリイミドでは、水との水素結合による“偽架橋”効果のため硬くなり、破断強度が低下することが報告されているが、⁷⁾ 今回の結果からFC-72中では“偽架橋”効果も生じていない。

ポリイミド薄膜／アルミナ基板のはく離強度は、FC-72中の水分がゼロ付近では変化しないが、FC-72中の水分が増加するのに伴い低下した。ポリイミドのはく離強度の低下は、FC-72自体ではなく、FC-72中の水分によって生じ、膨潤挙動と同様に水分飽和度に依存することがわかった。また、水分500ppmのFC-72中に浸せきし、150℃に放置した試料では、はく離強度はゼロ付近まで低下した。FC-72の150℃での飽和水分量は300 ppm前後であり、この環境で水分は過飽和状態にある。プレッシャークッカーテスト (PCT試験) (120℃, 飽和蒸気, 0.5-h) 後に、ポリイミド薄膜／シリコン基板のはく離強度はゼロになることが報告されている。⁸⁾ 水分飽和度で整理すると、過飽和状態の本試験は、PCT試験と同程度に厳しい環境にあるといえる。

プリント基板の重量は、50℃に放置した試料において増量し、100℃の試料においてわずかに減量した。50℃, 100℃の飽和水分溶解量は、各々35ppm, 120ppmである。³⁾ 受入れFC-72を50℃または100℃で密閉容器に封じ込めた場合、室温で40%あった水分飽和度は、50℃では14%に、100℃では5%前後になる。FC-72の水分飽和度とプリント基板の吸水率が平衡に達するまで、FC-72中の水分がプリント基板に移行する。100℃の試料に比べて水分飽和度が大きい50℃の試料では、FC-72中の水分がより多くプリント基板に移行し、試料の重量が増加したものと考えられる。

プリント基板の破壊は、主としてポリイミドとガラスクロス界面で発生しており、ポリイミドのはく離が支配的である。曲げ応力はプリント基板の各層に対して垂直に負荷されており、曲げ試験ははく離試験と同様の傾向を示すものと推定される。上述のように、受入れFC-72を高温環境で使用する場合、室温に比べてFC-72の水分飽和度は低下し、それに伴いプリント基板の吸水率が減少することにより、水分に起因したはく離強度の劣化が抑制されたと考えられる。

4・3 FC-72中での劣化挙動

FC-72中に浸せきしたポリイミドでは、FC-72に起因して溶解、膨潤などの化学的特性が変化することはなく、また破断強度、はく離強度などの機械的特性が低下する

こともない。

FC-72中には微量な水分が含まれており、FC-72中の水分飽和度とポリイミドの吸水率が平衡に達するまで水分はFC-72とポリイミド間を移行する。ポリイミドは、FC-72自体に依らず、FC-72から移行した水分により劣化し、FC-72中の水分飽和度（水分溶解量／飽和水分溶解量）に対応して劣化が促進されることがある。

ポリイミドは、吸着等温線に従い大気中では相対湿度に対応して吸水し、FC-72中では水分飽和度に対応して吸水する。室温で飽和値に近いFC-72でも室温以上の高温環境では、FC-72の飽和水分量が增大するため水分飽和度は低下する。FC-72の水分飽和度と平衡状態にあるポリイミド中の吸水率も低くなることから、ポリイミドの劣化に及ぼす水分の影響は小さくなる。

5 結 論

不活性冷媒として、フッリナートFC-72中でのポリイミドの劣化挙動について調べ、以下の結果を得た。

(1) 150℃以下の環境で、ポリイミドはFC-72に溶解しないことがわかった。また、ポリイミドの膨潤は、FC-72自体ではなく、FC-72中の微量水分に起因することがわかった。

(2) 150℃以下の環境で、ポリイミドの引張り強度は低下せず、ポリイミドは熱酸化しないことがわかった。ポリイミドとアルミナのはく離強度は、FC-72自体ではなく、FC-72中の微量水分に起因することがわかった。

(3) ポリイミドは、FC-72自体に依らず、FC-72から移行した水分により劣化し、FC-72中の水分飽和度（水分溶解量／飽和水分溶解量）に対応して劣化が促進されることがある。

(4) 室温以上の高温環境において、室温に比べてFC-72の水分飽和度は低下し、それに伴いポリイミド中の吸水率も低下することから、ポリイミドの劣化に及ぼす水分の影響は小さくなることがわかった。

最後に、フッリナートに関する情報を提供していただいた住友スリーエム(株)化学製品事業部 技術部長 丸岡国昭氏、本研究全般に対してご協力いただいた元(株)日立製作所 機械研究所 宗本由香氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 3M Product Manual : Fluorinert Electronic Liquids.
- 2) L. H. Lee, Corrosion, **26**, 529 (1970).
- 3) 南谷林太郎, 初田俊雄, 島津ひろみ, 笠井憲一, 材料, **48**, 392 (1999).
- 4) 須藤 一, “残留応力とゆがみ”, p.165 (1988) 内田老鶴圃.
- 5) 小林弘明, プラスチックス, **34**-7, 87 (1983).
- 6) 片山将道, “高分子概論”, p.268 (1978) 日刊工業新聞社.
- 7) B. D. Harper and J. M. Rao, ASME J. Electronic Packaging, **116**, 317 (1994).
- 8) A. Saiki and S. Harada, J. Electrochem. Soc., **129**, 2278 (1982).