

溶媒可溶性低熱膨張ポリイミド（8）.

フレキシブルプリント配線基板用カバー材への応用

（東邦大理） ○林 史弥, 横山 直樹, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】本研究では嵩高い置換基 (-CF₃ 基) を導入したエーテル結合型ジアミン 6FBAPB を改質モノマーとすることで, NMP に対する溶解性, 銅箔並の低熱膨張性, 比較的高い膜靱性を示すポリイミド (PI) を合成することに成功した。この PI は, フレキシブルプリント配線基板 (FPC) 用の塗布型カバー (CL) 材としての応用が期待される。

【緒言】フレキシブルプリント配線基板 (FPC) は, 銅張積層板 (CCL) から銅回路を作製し, その回路の絶縁のためにカバー層 (CL) が設けられている。FPC は, スマートフォンなどの小型電子機器に広く使用され, 近年では車載用電子デバイスにも利用されるようになった。しかしながら, 高温環境下で使われる車載用 FPC は, Fig.1 (a)

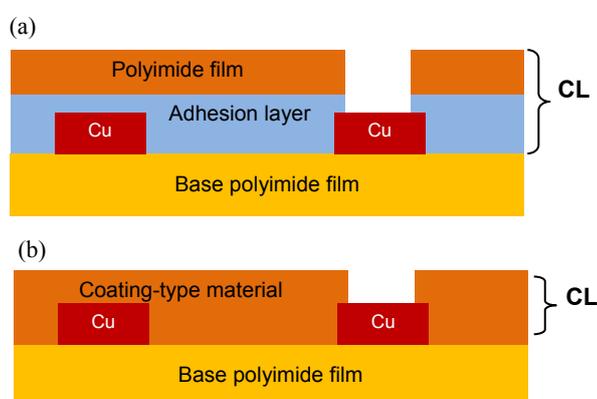


Fig.1 Cross-sectional structures of flexible printed circuit boards (FPCs): (a) Conventional CL, (b) Coating-type CL.

に示すような従来の CL に用いられている接着層 (NBR/エポキシ樹脂など) の劣化が懸念され, CL の長期耐熱性の向上が望まれていた。一方, FPC の製造工程を簡略化できる新たな材料開発も強く望まれている。FPC の製造工程は複雑であり, CL 貼り付け工程に限っても, 穴あけ加工・貼付・熱プレスといった工程が必要になる。この課題を解決する方法として印刷技術による CL の塗布製膜が注目されている。この方法は回路基板上に絶縁保護膜を直接形成でき, また接着層を介さないため FPC の薄型化にも有利である (Fig.1 (b))。しかしながら, 従来の塗布型 CL はエポキシ・アクリレート等の材料で構成され, 耐熱性, 靱性に乏しく難燃性も得難い欠点があった。そこで本研究では, 高温環境下に耐え, 印刷技術によって直接回路上に絶縁膜が製膜できる溶媒可溶性ポリイミド (PI) に着目し, 更に銅回路との線熱膨張係数 (CTE=18~20 ppm/K) を一致せることにより寸法安定性をも同時に満たす新規塗布型ポリイミド CL 材の開発を目指した。

【実験】

溶解促進モノマー6FBAPB の合成

PI の溶解性を高めるため Fig.2 のスキームに従い, 嵩高い置換基 (-CF₃ 基) を導入したエーテル結合型ジアミン (6FBAPB) を合成した。まず, 4,4'-ビフェノールと 1-クロロ

-4-ニトロ-2-(トリフルオロメチル)ベンゼンからジニトロ体を合成し、Pd/C 触媒によってニトロ基を還元してジアミノ体 6FBAPB を合成した。合成したモノマーをエタノール/水混合溶液から再結晶して精製した。合成した 6FBAPB は FT-IR, ¹H-NMR, 元素分析および融点 (DSC ; 152.7°C) 測定により, 生成物 (6FBAPB) の同定および高純度であることを確認した。

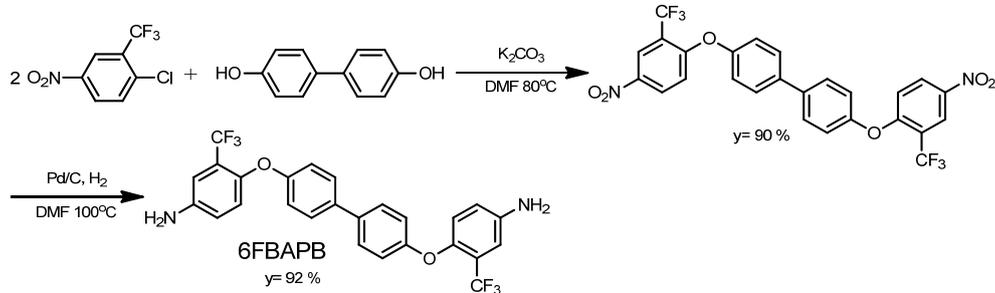


Fig.2 Synthetic route of ether-containing diamine (6FBAPB).

ポリイミド (PI) の重合および膜物性評価

PI は Fig.3 に示した経路によって合成した。まず, 脱水した *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) にジアミンを完全溶解させ, 全ジアミンの物質質量と等量のテトラカルボン酸二無水物を加え室温で数日間攪拌し, PI の前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。この PAA 溶液に脱水環化試薬である無水酢酸/ピリジン (7/3) を加え化学イミド化後, 貧溶媒中に滴下して PI を析出させ乾燥した。得られた PI 粉末を各種溶媒 (NMP やトリエチレングリコールジメチルエーテル; TriGL) に室温で溶解させて溶解度を評価した。フィルムの作製は, 製膜に適した濃度に希釈後, ガラス基板上に流延・乾燥し, 真空下所定の温度で乾燥し, フィルムの残留歪みを除くために基板から剥離し熱処理をした。得られた PI フィルムは, ガラス転移温度 (T_g), 線熱膨張係数 (CTE), 5%重量減少温度 (T_d^5), 複屈折 (Δn), 破断伸度 (ϵ_b), 平均破断強度 (σ_b^{ave}) と平均弾性率 (E^{ave}) を評価した。

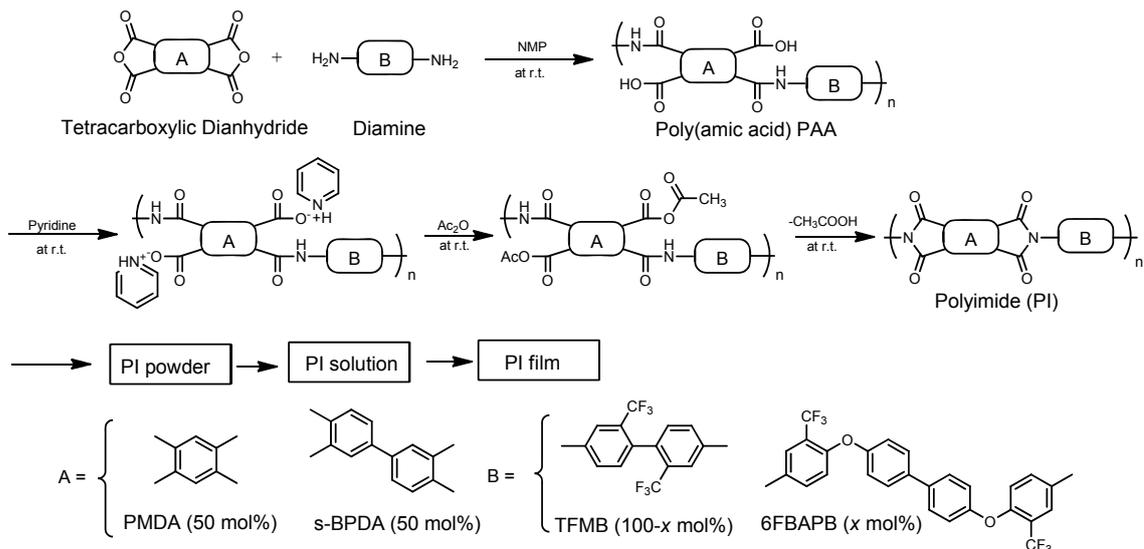


Fig.3 Reaction schemes for polyaddition and imidization of poly(amic acid)s.

【結果と考察】 Table1 に重合した PI の膜物性を示す。#1 の組成は, 剛直/直線構造のモノマーとして PMDA (50 mol%) と s-BPDA (50 mol%), そして直線的で側鎖に嵩高

い置換基 (-CF₃ 基) を持つ TFMB (100 mol%) を選定し, 低熱膨張性と溶媒溶解性の両立を期待した。これらのモノマーから重合した PAA 溶液に脱水環化試薬を入れたところ, 化学イミド化中にゲル化し脱水環化反応を完結できなかつた。PMDA/s-BPDA 系では, その構造が剛直過ぎて TFMB の -CF₃ 基のみでは PI 鎖の凝集を抑制できず, NMP に溶解させることはできなかつた。そこで, 溶解性を改善するためにエーテル結合型ジアミン 6FBAPB を溶解促進モノマーとして 25 mol% 共重合した。その結果, N-メチル-2-ピロリドンに 16.8 wt%, そして低吸湿性溶媒トリエチレングリコールジメチルエーテル (TriGL) に 4.4 wt% の濃度で溶解させることができた。その溶液から得られた PI フィルムの線熱膨張係数は, 18.1 ppm/K (銅箔並の膨張率), そして, ガラス転移温度は 290 °C を示した。一般に主鎖の回転自由度を高めるエーテル結合の導入は, 溶解度を向上させるが, 一方でガラス転移温度の低下と線熱膨張係数の上昇を招く。しかし, Fig.4 に示すように 6FBAPB は嵩高い -CF₃ 基によってエーテル結合の回転を一部制限するため, 6FBAPB は適切な共重合度比であれば, ガラス転移温度の著しい低下や配向緩和の助長を防ぎ, 溶媒溶解性と低熱膨張性の両立が可能になったと考えられる。

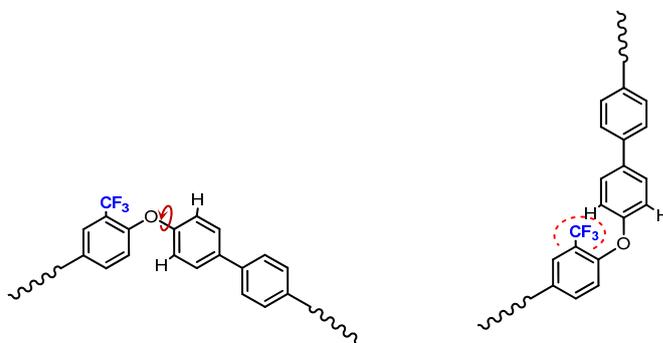


Fig.4 Predicted rotational motions of 6FBAPB.

また, このモノマーの使用は比較的高い靱性 (破断伸度) も示した。これはエーテル結合により高分子鎖の絡み合いが増したためと考えられ, 6FBAPB は靱性を高める効果もあると考えられる。

Table1 Properties of PMDA;s-BPDA/TFMB;6FBAPB copolymers as a function of 6FBAPB content.

No.	6FBAPB (mol%)	η_{PI} (dL/g)	Solubility (wt%)	T_g (DMA) (°C)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	Δn	CTE (ppm/K)	ϵ_b (ave/max) (%)	σ_b^{ave} (MPa)	E^{ave} (GPa)
1	0		Gelatinous							
2	25	3.66	NMP(16.8)	309	532	0.1181	14.2	16.1 / 54.3	173	4.98
3			TriGL(4.4)	290	507	0.1158	18.1	9.03 / 23.1	121	3.38
4	50	1.90	NMP(18.8)	292	523	0.0806	30.0	12.0 / 20.6	133	3.86
5	75	2.00	NMP(18.8)	283	528	0.0717	36.0	13.6 / 19.1	111	2.96
6	100	2.32	NMP(18.8)	275	518	0.0523	47.2	28.3 / 66.3	130	2.88

【結論】 PMDA; s-BPDA/TFMB;6FBAPB 系ポリイミドは, アミド系溶媒 (NMP) に対して最大で 18.8 wt% 溶解可能であった。その溶液から得られる PI フィルムは比較的高い靱性 (最大破断伸度 19.1% 以上) を有し, 6FBAPB を 25 mol% 共重合した系では, 低 CTE 18.1 ppm/K を示し, その値は銅箔と同等の値であった。これらの特徴を有する PI は, フレキシブルプリント配線基板用の塗布型カバー材としての応用が期待される。