

溶媒可溶性低熱膨張ポリイミド (11) .

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】 嵩高い置換基 (-CF₃ 基) を導入したエーテル結合含有ジアミン 6FBAPB(R= -H) と 6F6MBPA(R= -CH₃) は, PMDA;s-BPDA/TFMB 系ポリイミドに共重合することで, NMP に対する溶解性を高め, 銅箔並の低熱膨張性と比較的高い膜韌性を示すフィルムを作製することができた。更に, メチル基を置換した 6F6MBPA は T_g を約 350°C まで高めることができ, 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。

【緒言】 銅張積層板 (CCL) の銅回路形成、そしてカバーレイ (CL) による絶縁保護層形成によって製造されるフレキシブルプリント配線基板 (FPC) は, スマートフォンやデジタルカメラなどの小型電子機器に広く使用されている。近年 FPC は, ハイパワー LED 照明や車載用電子デバイスにも使用されるようになった。しかしながら, このよう

な用途では高温環境下での連続使用が見込まれるため, Fig.1 (a) に示すような CL に使用される接着層 (NBR/エポキシ樹脂など) の劣化を引き起こし, 接続信頼性の点で懸念があった。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となる。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, 韌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 CL 材の開発を目指した。

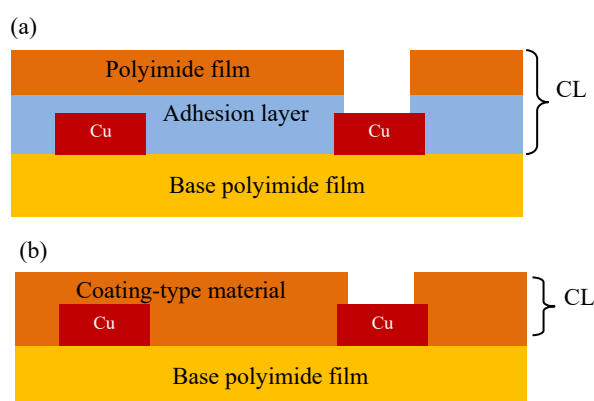


Fig.1 Cross-sectional structures of flexible printed circuit boards (FPCs): (a) Conventional CL, (b) Coating-type CL.

【実験】

改質モノマー6FBAPB, 6F6MBPA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含有ジアミン 6FBAPB(R=-H)と 6F6MBPA(R=-CH₃)を合成した。まず、4,4'-ビフェノールまたは 4,4'-ジヒドロキシ-2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチルビフェニルと 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改質ジアミンモノマー二種類を合成した (収率 6FBAPB 62%, 6F6MBPA 92%)。合成した改質モノマーを再結晶し、FT-IR, ¹H-NMR, 元素分析より同定し、融点より改質モノマーは高純度であることを確認した。

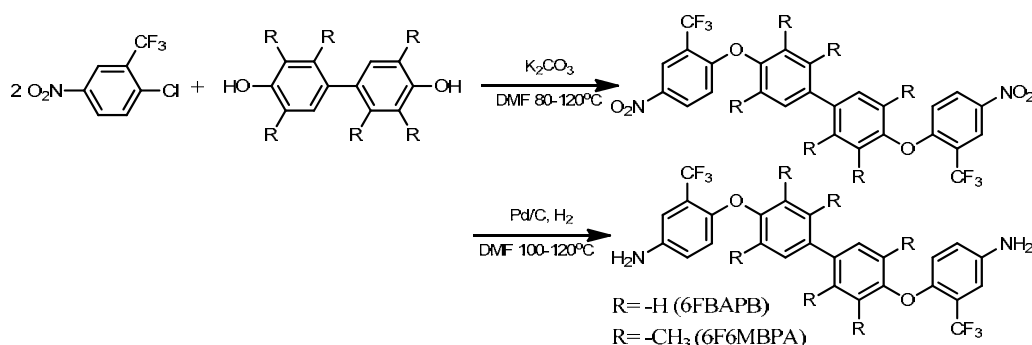


Fig.2 Synthetic route of ether-containing diamines (6FBAPB, 6F6MBPA).

ポリイミド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。

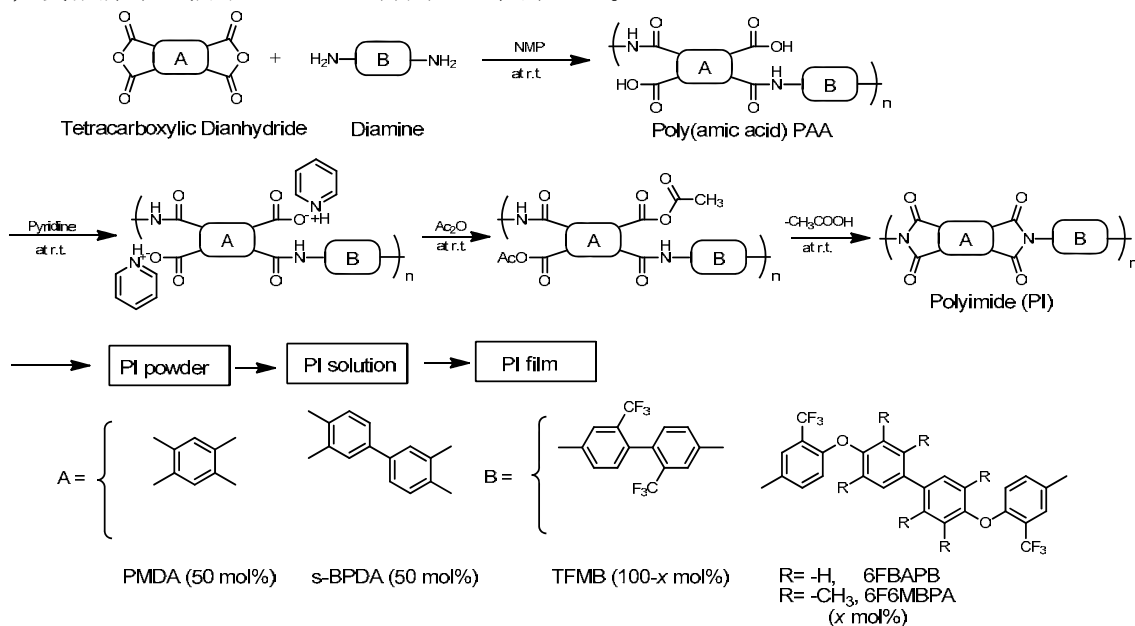


Fig.3 Reaction schemes for polyaddition and imidization of poly(amic acids).

得られた PI 粉末は、NMP 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、PI 溶液をキャスト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。

【結果と考察】

Table1 に重合した PI の膜物性を示す。#1 は、低熱膨張性と溶媒溶解性を高めるために PI 主鎖の化学構造が直線的になるように PMDA (50 mol%) と s-BPDA (50 mol%)、そして嵩高い置換基 (-CF₃ 基) を有する TFMB (100 mol%) を選定した。得られた 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を生じた。PMDA;s-BPDA 系では、その構造が剛直過ぎて TFMB のみでは NMP に溶解させることはできなかった。そこで、溶解性を改善するために Fig.3 に示す -CF₃ 基を導入したエーテル結合含有 6FBAPB(R= -H)、および 6F6MBPA(R= -CH₃) を改質モノマーとして 25 mol% 共重合した。その結果、室温で NMP に溶解させることができ、それらの PI 粉末の NMP に対する溶解度は 8.49 wt% (@r.t.) 以上に高めることができた。一方、線熱膨張係数 (CTE) は、改質モノマーを 25 mol% 導入した場合に銅箔 (20±2 ppm/K) と同等か、それより低い値を示すことが分かった (#2,6)。これは、複屈折 ($\Delta n > 0.09$) が高いことから PI 鎖が面内に配向した結果、低熱膨張性を示したと考えられる。しかしながら、改質モノマーの共重合比を更に増量した場合、複屈折が減少し線熱膨張係数が増加した。改質モノマーの 50 mol% を超える導入率では、配向緩和が優勢となり CTE の上昇を招いたと考えられる。

Table1 Properties of PMDA(50);s-BPDA(50)/TFMB(100-x);Modifier(x) copolymers as a function of modifier content.

No	Modifier x (mol%)	η_{PI} (dL/ g)	Solubility (NMP) (wt%)	T_g (TMA) (°C)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	Δn	CTE (ppm/K)	ϵ_b (ave/max) (%)	σ_b^{ave} (MPa)	E^{ave} (GPa)	
1	R= -H	0	Gelatinous								
2	R= -H	25	3.66	16.8	288	532	0.1181	14.2	16.1 / 54.3	173	4.98
3	R= -H	50	1.90	18.8	291	523	0.0806	30.0	12.0 / 20.6	133	3.86
4	R= -H	75	2.00	18.8	277	528	0.0717	36.0	13.6 / 19.1	111	2.96
5	R= -H	100	2.32	18.8	276	518	0.0523	47.2	28.3 / 66.3	130	2.88
6	R= -CH ₃	25	2.95	8.49	348	476	0.0949	21.3	5.56 / 8.20	98.9	3.01
7	R= -CH ₃	50	1.57	15.8	346	458	0.0584	38.1	9.55 / 22.3	111	2.87

次に改質モノマーの置換基効果について考察する。Fig.4 は、改質モノマー 6FBAPB(R= -H)、および 6F6MBPA(R= -CH₃) を 25 mol%、そして 50 mol% 共重合したときの TMA 曲線を示す。TMA 曲線は、無置換の 6FBAPB よりもメチル基を置換した 6F6MBPA の方が何れの共重合比に対しても高温側にシフトした。その値は、Table1 に示すように T_g として 50°C 以上も高くなり 350°C 近くまでになった。これは、Fig.5 に示すような改質モノマー中のエーテル結合の回転がメチル基とトリフルオロメチル基によって抑制された結果と考えられる。

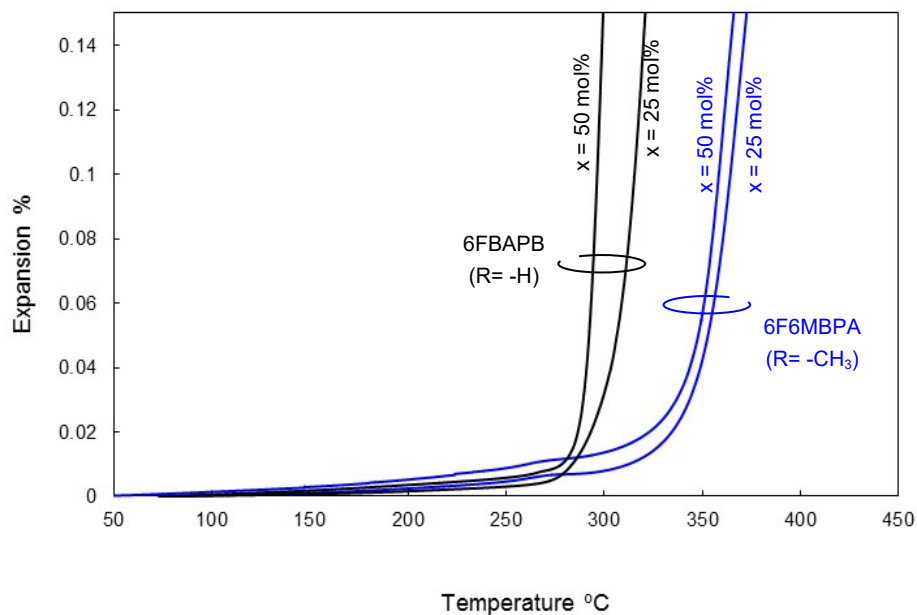


Fig.4 TMA curves of PI (PMDA(50);s-BPDA(50)/TFMB(100-x);Modifier(x)) films.

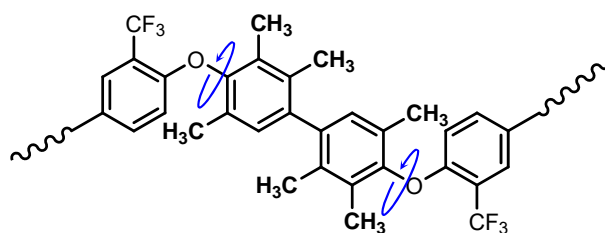


Fig.5 Predicted rotational motions of ether-linked units.

【結論】

低熱膨張性が期待される PMDA(50); s-BPDA(50)/TFMB(100)は、NMP に対する溶解度が低く、可溶性 PI を得ることはできなかった。しかしながら、エーテル結合含有 6FBAPB(R= -H)、および 6F6MBPA(R= -CH₃)を改質モノマーとして TFMB の一部を 25 mol%置き換えた PI は、NMP に対して溶解度を 8.49 wt%以上に高めることができ、線熱膨張係数も 21.3 ppm/K 以下と銅箔並の値にすることができた。

改質モノマーにメチル基を置換した 6F6MBPA(R= -CH₃)は、これらの特性に加えて、ガラス転移温度を 350°C付近まで引き上げる効果があった。その効果は、エーテル結合回りの嵩高い-CF₃ 基と-CH₃ 基により、ポリマー主鎖の回転自由度が低減したためと考えられる。今回開発した溶媒可溶性 PI は、これらの特徴から高温環境下で使用される FPC への応用が期待される。

【謝辞】 本研究の一部は本州化学工業株式会社殿との共同研究により実施された。