

有機溶媒可溶性低熱膨張ポリイミド(15). 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 ○林正樹, 石井淳一, 長谷川匡俊

【要旨】

フレキシブルプリント配線基板 (FPC) 用の液状 PI カバー材を検討した。本研究で合成したエーテル結合含有ジアミン 6F6MBPA とテトラカルボン酸二無水物にメチル基が置換された TA-6MBP から重合した PI は、ガラス転移温度の低下を引き起さず、シクロペンタノンや酢酸エチルなどの低吸湿溶媒に溶解し、優れた溶液加工性を示した。

【緒言】

フレキシブルプリント配線基板 (FPC) は、スマートフォンなどのモバイル機器に広く使用されている。

FPC は、Fig.1 に示すように、

ベースポリイミド (PI) フィルム上に銅回路を形成し、穴あけ加工された接着剤付 PI フィルム (カバー材ポリイミド; CL-PI) を貼り合わせて製造される。近年、FPC は車載用電子デバイスにも多く利用されるようになった。しかしながら、高温環境下で使用される車載用 FPC は、接着剤付 CL-PI の接着剤劣化による接続信頼性の低下に懸念があった。また、FPC の製造工程を簡略化できる新たな材料開発も望まれている。FPC の製造工程は多段階にわたり、CL-PI 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。これら二つの課題を解決する方法として、印刷技術 (スクリーン印刷) による CL-PI の塗布製膜が注目されている。この方法は回路基板上の必要部にのみ CL-PI を直接形成できるため、製造工程の簡略化ができる。加えて、接着剤を介さないため、FPC の薄型化、高温環境下での連続使用にも有利である。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 CL-PI を製膜できる溶媒可溶性ポリイミドに着目し、更に銅回路と線熱膨張係数 (CTE=18~22 ppm/K) を一致させることで寸法安定性も同時に満たす塗布型 CL-PI の開発を目指した。

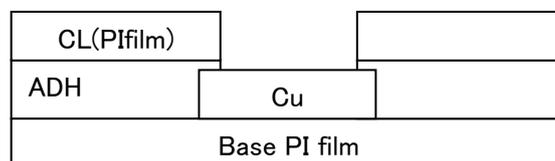


Fig.1 Cross-sectional image of flexible printed circuit boards.

【実験】

ジアミン 6F6MBPA は Fig.2 のスキームにしたがって合成した。2-クロロ-5-ニトロベンゾトリフルオリド、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を DMF に溶解させ K₂CO₃ を加えて N₂ 下、85 °C で 2.5 h 攪拌し、ジニトロ体を合成した (収率 96 %)。得られたジニトロ体を DMF に溶解させ 130 °C で H₂ バブリング下 Pd/C 触媒によって還

元して目的物であるジアミン 6F6MBPA を合成し、DMF と水の混合溶媒より再結晶して精製した（収率 90%）。¹H NMR、FT-IR、元素分析によって目的物であることを確認した。

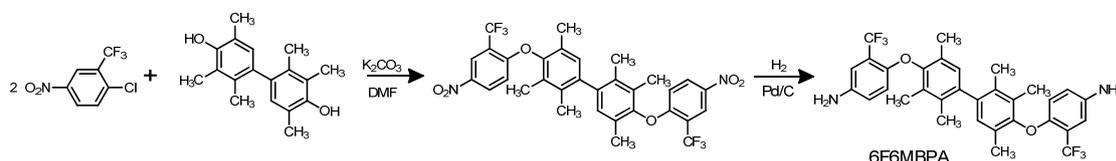


Fig. 2 Reaction scheme of ether-containing diamine (6F6MBPA).

ポリイミド (PI) の重合は Fig.3 の経路にしたがって合成した。ジアミンを脱水 *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) に完全溶解し、ジアミンと等モルのテトラカルボン酸二無水物を室温で加えて攪拌し、PI 前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を重合した。得られた PAA 溶液に無水酢酸/ピリジン (7/3 v/v) を加え、室温で 24 時間攪拌し化学的にイミド化させ、PI 溶液を得た。得られた PI 溶液を多量のメタノールに滴下して PI を析出させ、洗浄後に減圧乾燥し PI 粉末を得た。イミド化の完結は ¹H NMR で確認し、分子量を反映する還元粘度 (η_{PI}) はオストワルド粘度計によって NMP 0.5 wt% 溶液 (30 °C) で測定した。得られた PI 粉末を NMP に再溶解させ、ガラス基板上に流延し、熱風乾燥機を用いて空気下 80 °C/3 h で乾燥させた。続いて真空下所定の温度で熱処理した後、ガラス基板から剥離し PI フィルムを得た。製膜時の歪みは、基板から剥離した PI フィルムを配向緩和が起こらない条件で真空下熱処理をすることで除去した。得られた PI フィルムの複屈折 (Δn)、熱機械分析 (TMA) の接線法よりガラス転移温度 (T_g)、そして 100~200 °C の平均線熱膨張係数 (CTE) を測定した。また、5% 重量減少温度 (T_d^5)、破断伸度 (ϵ_b) を評価した。PI フィルムの周波数 10 GHz の比誘電率 (D_k)、誘電正接 (D_f) は、23 °C ± 1 °C、50 %RH ± 5 %Rh に調湿した環境に PI フィルムを 24 時間保持し、同環境下で IEC 62810 に準拠 (空洞共振器摂動法) して、PNA ネットワークアナライザ N5222B (キーサイト・テクノロジー(株)製) を用いて株式会社 DJK にて測定した。

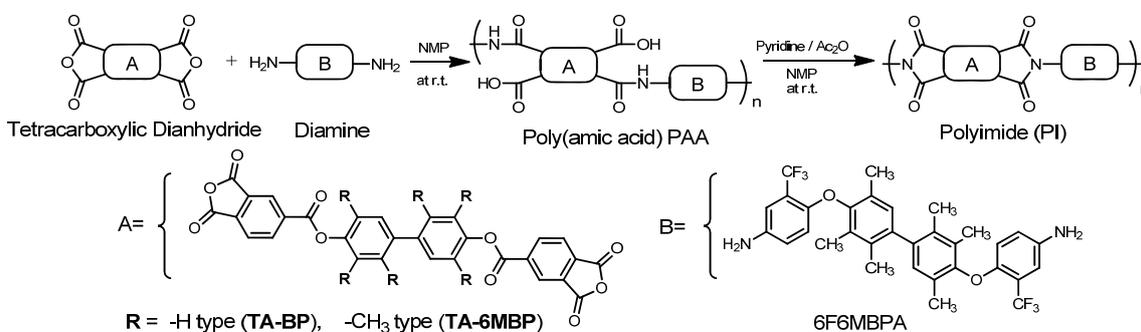


Fig.3 Reaction scheme for the synthesis of PIs and molecular structures of monomers used in this work.

【結果と考察】

検討した系は化学イミド化適合性があり、PI の還元粘度 (η_{PI}) は 1.73 dL/g 以上を有し、モノマーの高い重合反応性も確認できた。Table 1 に得られた PI 粉末の有機溶媒に対する溶解性をまとめた。定性的溶解性は 1 mL の溶媒に 10 mg の PI 粉末を入れ、室温で溶解は「++」、加熱時溶解は「+」不溶な場合は「-」として評価した。溶解度は一定量の NMP に PI 粉末を徐々に加え室温で溶解させ、白濁した時点（または流動性が消失した時点）を溶解度とした。2 系の PI 粉末（TA-BP 系、TA-6MBP 系）は、アミド溶媒に高い溶解性を示し NMP に対しては 30 wt%以上の溶解度、CPN についても 23wt%以上の高い溶解度を示した。また、定性的溶解性では TA-6MBP 系が低吸湿性溶媒である GBL、Tri-GL、酢酸エチルにも可溶であった。これらの結果はジアミン 6F6MBPA の溶解促進効果とテトラカルボン酸二無水物に置換した-CH₃基の効果が加わったためと考えられ、優れた溶媒溶解性が確認できた。

Table 1 Solubility of 6F6MBPA-based polyimide powder samples.

A	NMP (Solubility@r.t.)	DMAc	DMF	GBL	Tri-GL	CPN (Solubility@r.t.)	DOX	EtAc
TA-BP (R = -H)	++ (30.1 wt%)	++	++	+	+	++ (23 wt%<)	++	-
TA-6MBP (R = -CH ₃)	++ (30.6 wt%)	++	++	++	++	++ (26 wt%<)	++	++

DMAc; *N,N*-Dimethylacetamide, DMF; *N,N*-Dimethylformamide, GBL; γ -Butyrolactone, Tri-GL; Triethylene glycol dimethyl ether, CPN; Cyclopentanone, DOX; 1,4-Dioxane, EtAc; Ethyl Acetate

Table 2 に PI の膜物性を示す。ガラス転移温度 (T_g) は、TA-BP 系 PI (300 °C) よりも TA-6MBP 系 PI (321 °C) の方が高い値を示した。これは、テトラカルボン酸二無水物にメチル基が 6 つ置換されていることから主鎖の回転が抑制されたためと考えられる。10 GHz における比誘電率 (D_k) は 2.71, 2.47 と低く、誘電正接 (D_f) はジフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物 (*s*-BPDA) と 1,4-フェニレンジアミン (*p*-PDA) から合成した PI 膜の 0.00538 と同程度かやや低い値であった。CTE は 40 ppm/K 台であり、銅回路の線熱膨張係数 (CTE=20 ±2 ppm/K) の 2 倍以上高い値であった。しかし、Table 1 に示したように、高い溶媒溶解性を有していたことから、可溶性 PI には使用し難かった低熱膨張化が期待できる *s*-BPDA や *p*-PDA との共重合による改質が可能ではないかと考えている。

Table 2 Film properties of 6F6MBPA-based PIs.

A	η_{PI} (dL/g)	T_g byTM A (°C)	$T_d^{5(N_2)}$ (°C)	CTE (ppm/K)	Δn	ϵ_b (ave / max) (%)	D_k D_f (10 GHz)
TA-BP (R = -H)	1.73	300	413	42.4	0.0320	15 / 27	2.71 0.00577
TA-6MBP (R = -CH ₃)	3.71	321	418	45.7	0.0504	8 / 12	2.47 0.00402

【結論】

ジアミン 6F6MBPA により、TA-BP 系、TA-6MBP 系 PI は、溶媒に高い溶解性を示し NMP に対しては 30 wt%以上、CPN についても 23wt%以上の高い溶解度を示した。定性的溶解性では TA-6MBP 系が低吸湿性溶媒である GBL、Tri-GL、酢酸エチルにも可溶であった。しかしながら、CTE が 42.4 または 45.7 ppm/K と高く、溶液加工性と低 CTE 化の両立には課題が残る結果であった。

【謝辞】 本検討で用いたテトラカルボン酸二無水物（TA-BP および TA-6MBP）を提供して下さった本州化学工業株式会社殿に深謝いたします。