

溶媒可溶性低熱膨張ポリイミド (16).

エーテル結合型モノマーの効果

東邦大理 ○市川 真也、横山 直樹、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】 4,4'-Oxydiphthalic Anhydride (s-ODPA) に代わるエーテル基含有テトラカルボン酸二無水物として BPYIBZ 型, または Ar 型を合成した。合成したテトラカルボン酸二無水物モノマーを 50 mol%, そして 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic-3,4:3',4'-dianhydride (s-BPDA) を 50 mol%, ジアミンとして 2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB) 75 mol%, そして 4,4'-Diaminodiphenyl Ether (4,4'-ODA) を 25 mol% で共重合した。BPYIBZ 型 PI は NMP に可溶であり, PI 膜の線熱膨張係数は比較的低い値 29.6 ppm/K を維持することができ, 最大破断伸度が 55.3 % まで向上した。一方 Ar 型 PI も NMP に可溶であったが, 線熱膨張係数は 37.2 ppm/K と増大した。しかし, ガラス転移温度は向上し 298 °C を示した。

【緒言】 スマートフォンやノートパソコンに使われる摺動部や屈曲部用フレキシブルプリント配線基板(FPC)は, 銅回路を形成した後, 通常, 接着剤付ポリイミドフィルムカバー材(CL)を積層することで製造される。近年 FPC は車載用電子デバイスにも採用されるようになり, エンジン周辺の高温環境下においても高い接続信頼性が要求されるようになった。しかしながら, 従来の CL に使用されているエポキシ系接着剤樹脂のガラス転移温度が 150 °C 程度と低く, 高温環境下での使用に懸念があった。一方, FPC の複雑な製造工程を簡略化できる新たな材料も求められている。CL 貼り付け工程に限っても, CL を金型によって打抜加工し, 回路基板へ貼付, そして熱プレスといった工程が必要になる。これらの課題を解決する方法として, スクリーン印刷による液状 CL の塗布製膜に注目が集まっている。この方法は接着剤を介さずに回路基板上に直接 CL を形成できるため, 高温環境下での使用や薄型化に有利である (Fig.1)^{1,2}。本研究では, スクリーン印刷適合性があり, 更に銅回路並の線熱膨張係数 (CTE 20 ± 2 ppm/K) を有し FPC の反りも低減できる従来にない FPC 用 CL の開発を目指した。

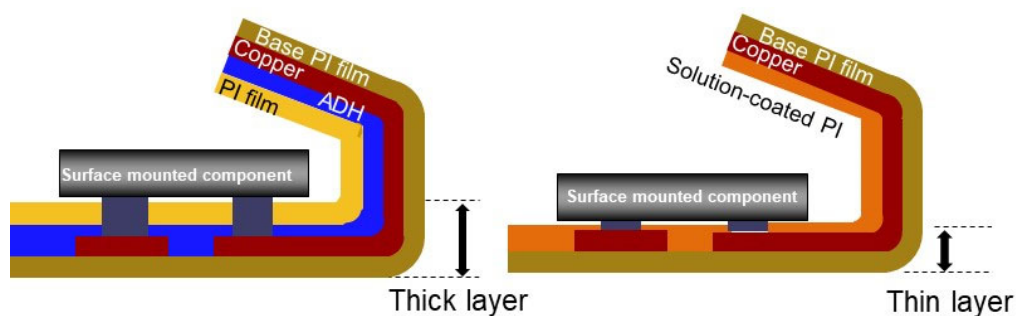


Fig.1 Cross-sectional image of flexible printed circuit boards.

【実験】ポリイミド (PI) は Fig.2 に示した化学イミド化法によって合成した。芳香族ジアミンを脱水した *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) に完全溶解し、全ジアミンと等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物を加えてポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。PAA 溶液を NMP で希釈し、脱水環化試薬として無水酢酸/ピリジン (7/3 v/v) の混合試薬を滴下後、24 時間攪拌し、化学的にイミド化を完結させた。この溶液を多量のメタノールに再沈殿して PI を回収し、洗浄後、減圧乾燥して PI 粉末を得た。この PI 粉末を用いて、様々な有機溶媒に対する定性的溶解性 (1 wt%) について評価した。PI の溶解度 (Solubility) は一定量の NMP に PI 粉末を徐々に加え室温で溶解させ、流動性がなくなった時点溶解度とした。製膜は、PI 粉末を NMP に再溶解させ均一な溶液とし、ガラス基板上にキャスト後、80 °C/1.5 h で乾燥、そして真空中 150 °C/0.5 h, 200 °C/0.5 h, 250 °C/1 h で熱処理をした。PI 膜は温水でガラス基板から剥離した。得られた PI 膜のガラス転移温度 (T_g) は熱機械分析 (TMA) 接線法、窒素および空気下の 5% 重量減少温度 (T_d^5) は熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA), 100~200 °C の平均線熱膨張係数 (CTE) は TMA, アッペ屈折系より複屈折 (Δn), 万能引張試験機から破断伸度 (ϵ_b) と平均破断強度 (σ_b^{ave}) そして平均弾性率 (E^{ave}) を評価した。また、PI 膜の動的粘弾性測定 (DMA) も実施した。

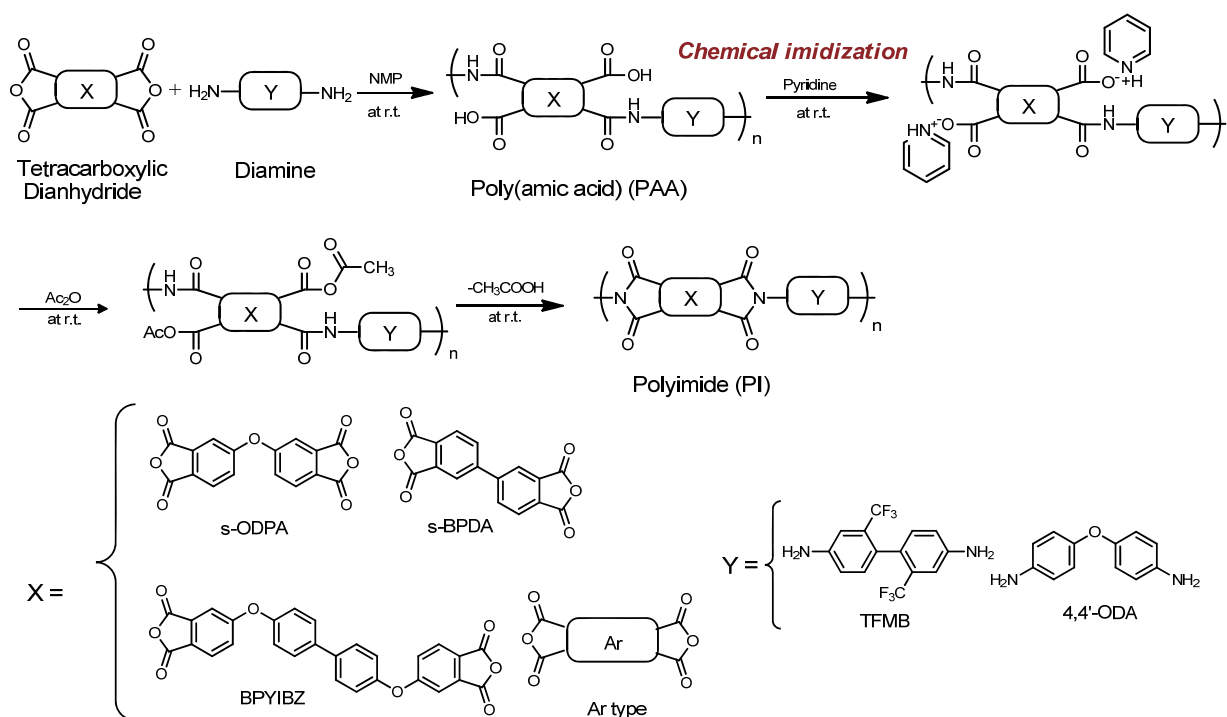


Fig.2 Reaction scheme for the synthesis of PIs and molecular structures of monomers used in this work.

【結果と考察】PI 粉末の 1 wt% 溶解性試験と NMP に対する室温での溶解度試験の結果を Table 1, 膜物性を Table 2 に示す。s-ODPA(50);s-BPDA(50)/TFMB(75);4,4'-ODA(25) 系は、低吸湿溶媒への溶解性が低い、PI 膜の線熱膨張係数 (CTE) は、21.5 ppm/K を示し、銅回路並の値を有していた。しかしながら、最大破断伸度 (ϵ_b) が 22.7% であり、従来の接着剤付 CL

に比べ改善の必要があった。そこで PI の溶媒溶解性と PI 膜靱性改善を期待して、新たなエーテル基含有テトラカルボン酸二無水物モノマーとして BPYIBZ 型、そして Ar 型を合成し、それぞれ s-ODPA から置き換え共重合した。その結果、Table 1 に示すように BPYIBZ および Ar 型から得られた PI 粉末の溶解性は、s-ODPA 系と比較し、同等か、やや低下する傾向を示し、依然としてスクリーン印刷に適した GBL (γ -ブチロラクトン) や Tri-GL (トリエチレングリコールジメチルエーテル) のような適度に沸点が高い低吸湿性溶媒には難溶であった。一方、膜物性に着目すると、エーテル結合の含有率を高めた BPYIBZ 型 PI の CTE は 29.6 ppm/K, Ar 型は 37.2 ppm/K と、s-ODPA よりも増大傾向を示した。そして、複屈折 (Δn) も低下していくことから、BPYIBZ 型と Ar 型は、PI 主鎖の面内配向を低下させる要因ではあるが、当初想定していた急激な CTE 増大は避けられた。特に、BPYIBZ 型 PI は、製膜条件の最適化により CTE を銅箔並に近づけられると考えている。膜靱性は、s-ODPA よりも、BPYIBZ, Ar 型 PI とともに s-ODPA 型 PI の最大破断伸度 22.7%よりも改善し、特に BPYIBZ 型 PI は 55.3% と s-ODPA 型 PI に比べ 2 倍ほどに改善した。また、Ar 型 PI のガラス転移温度 (T_g) は、エーテル結合を含んでいるが 298 °Cと比較的高い値を示した (Fig.3)。これは、Ar 型に導入した置換基により、エーテル結合の主鎖回転が抑制された結果と考えられる。

Table 1 Solubility of X (50);s-BPDA(50)/TFMB(75);4,4'-ODA(25) polyimide powder samples.

X	Solubility @ r.t.	Qualitative solubility (1wt%)							
	NMP (wt%)	DMAc	GBL	Tri-GL	THF	DOX	CPN	CHN	CF
s-ODPA	10.4	++	+	±	±	++	+	—	—
BPYIBZ	7.5	+	+	+	±	+	+	+	—
Ar type	10.3	+	+	—	±	+	±	±	+

(++) Soluble at room temperature, (+) soluble upon heating at established temperature, (—) insoluble. DMAc= *N,N*-dimethylethanamide, GBL = γ -butyrolactone, TriGL = triglyme, THF = tetrahydrofuran, DOX = 1,4-dioxane, CPN = cyclopentanone, CHN = cyclohexanone, CF = chloroform

Table2 Film properties of X(50);s-BPDA(50) / TFMB(75);4,4'-ODA(25) polyimides.

X	$\eta_{red}(PAA)$ (dL/g)	$\eta_{red}(PI)$ (dL/g)	T_g by TMA (°C)	T_d^5 N_2 (°C)	T_d^5 air (°C)	CTE (ppm/K)	Δn	ϵ_b ave/max (%)	σ_b^{ave} (MPa)	E^{ave} (GPa)
s-ODPA	1.57	2.07	276	541	530	21.5	0.0882	13.2/22.7	102	3.03
BPYIBZ	1.35	1.72	267	526	514	29.6	0.0748	46.4/55.3	108	2.63
Ar type	1.65	2.46	298	457	444	37.2	0.0534	17.2/38.7	113	2.56

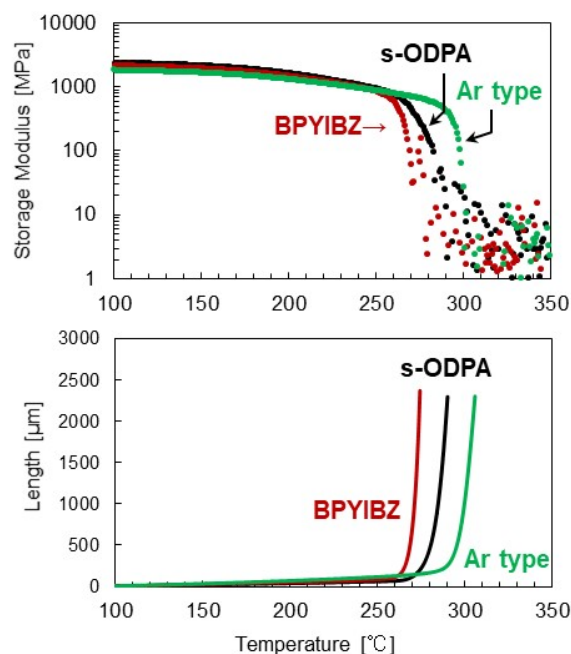


Fig.3 DMA (a) and TMA (b) curves of PI films.

【結論】s-ODPA(50);s-BPDA(50)/TFMB(75);4,4'-ODA(25) 系の CTE は、銅回路並の 21.5 ppm/K を示したが、低吸湿性溶媒に難溶であった。そこで PI の溶媒溶解性と PI 膜の靱性改善を期待して、s-ODPA にかわる新たなエーテル基含有テトラカルボン酸二無水物モノマーBPYIBZ 型、そして Ar 型を合成し、それぞれ s-ODPA から置き換え共重合した。PI 粉末の溶媒溶解性は改善できなかったが、BPYIBZ 型 PI の最大破断伸度は 55.3%を示し、膜靱性の向上がみられた。一方、置換基を導入した Ar 型 PI のガラス転移温度は、エーテル結合を含むのにも関わらず比較的高い 298 °Cを示した。今後、これらの知見を背景に低熱膨張性と高い膜靱性を併せ持つ、優れた溶液加工性を示す PI の開発を進める予定である。

【謝辞】 本検討で素原料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。

【参考文献】

- [1] J. Ishii and T. Akamatsu, *High Perform. Polym.*, **21**, 123-138 (2009).
- [2] J. Ishii, N. Yokoyama and M. Hasegawa, *Prog. Org. Coat.*, **99**, 125-133 (2016).