

溶媒可溶性低熱膨張ポリイミド（19） エーテル結合型モノマーの効果

（東邦大理）[○]市川真也，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用の塗布型カバー材として溶媒可溶性ポリイミド (PI) を検討した。エーテル基含有テトラカルボン酸二無水物としてフェニレン 3 環からなる無置換型 (HQPZ) とトリメチル置換型 (TMHQPZ) を合成し，s-BPDA，TFMB，4,4'-ODA と共重合した結果，HQPZ および TMHQPZ 系は NMP に 6.2 wt%以上，TMHQPZ 系は 10.3 wt%以上のトリグライム溶解度を示した。それらの溶液から製膜した PI フィルムの線熱膨張係数は 20.8～27.4 ppm/K， T_g は 270～297 °C，そして最大破断伸度は 48.8～108.5 %と高い膜靱性を有し，バランスのとれた熱・機械特性を示した。

【緒言】

スマートフォンやノートパソコンに使用される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，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/NBR 系接着剤のガラス転移温度が 150 °C程度と低く，そのような高温環境下における連続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，液状 CL のスクリーン印刷法が注目されている。この方法は接着剤を介さずに回路基板上に直接，CL 層を形成できるため，高温環境下での使用や薄型化に有利である (Fig.1)。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) を有する熱寸法安定性の優れた FPC 用 CL の開発を目指した。

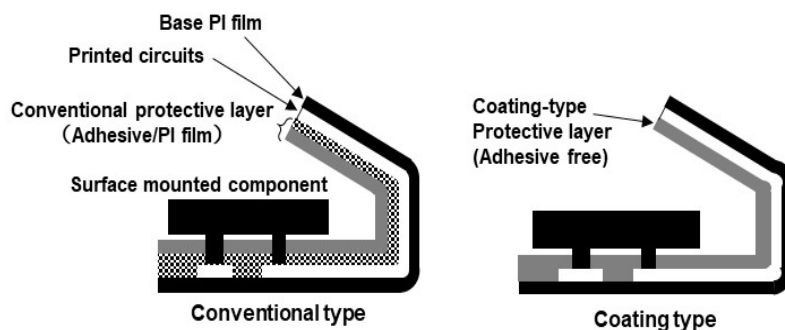


Fig.1 Cross-sectional images of FPCs.

【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 *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、室温で 72 時間攪拌することで共重合ポリアミド酸 (co-PAA) 溶液を得た。co-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、室温で 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共重合 PI (co-PI) を回収し、洗浄後、減圧乾燥して co-PI 粉末を得た。この co-PI 粉末を用いて、様々な有機溶媒に対する定性的溶解性 (粉末 1 wt%濃度で評価) と、一部の溶媒では室温における溶解度 (溶媒に粉末を加えていき、均一状態で流動性が消失した時点溶解度とした) を評価した。製膜は、co-PI 粉末を溶媒に溶解して適度な粘度に調整した後、ガラス基板上にキャスト後、60~80 °Cで 1.5~3.5 h 乾燥、続けて真空中 150 °C/0.5 h + 200 °C/0.5 h + 250 °C/1 h で熱処理をした。その co-PI 膜はガラス基板から剥離し、所定の温度で熱処理して膜の残留歪みを除去した。得られた co-PI 膜のガラス転移温度 (T_g)、5 %重量減少温度 (T_d^5)、100~200 °Cの平均線熱膨張係数 (CTE)、面内屈折率 (n_{in})、面外屈折率 (n_{out})、複屈折 ($\Delta n = n_{in} - n_{out}$)、破断伸度 (ϵ_b)、平均破断強度 ($\sigma_{b, ave}$)、平均弾性率 (E_{ave})、JIS K7209 を参考にして吸水率 (W_A)、そして 23 °C $\pm$ 1 °C、50 %RH $\pm$ 5 %RH $\times$ 24 h 以上で状態調節した膜を空洞共振摂動法 (IEC 62810 準拠) より 10 GHz の誘電率 (ϵ_r) 及び誘電正接 ($\tan\delta$) を 23 °C $\pm$ 1 °C、50 %RH $\pm$ 5 %RH で測定した ((株)DJK)。難燃性は UL-94, V 規格に準じ 5 本の試験片 (膜厚 16~28 μ m) で評価をした。

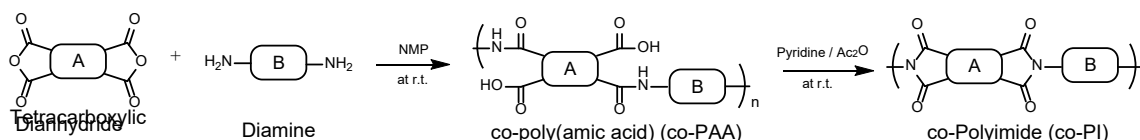


Fig.2 Polymerization scheme.

【結果と考察】

<co-PI 粉末の溶媒溶解性>

Fig.3 に示す汎用テトラカルボン酸二無水物 s-ODPA を用いた s-ODPA(50);s-BPDA(50)/TFMB(75);4,4'-ODA(25)は NMP に可溶であったが、低吸湿溶媒のトリグリム (Tri-GL) には難溶であった (Table 1)。しかし、NMP 溶液から製膜された PI フィルムの線熱膨張係数は、銅回路並の 23.7 ppm/K を示した (Table 2)。一方、破断伸度 ($\epsilon_{b,max} = 13.8\%$) は低く、溶媒溶解性ととも改善が必要であった。そこで 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モノマーとしてフェニレン 3 環からなる無置換型 (HQPZ) とトリメチル置換型 (TMHQPZ) を合成し、s-ODPA から置き換えて重合した (Fig.3)。

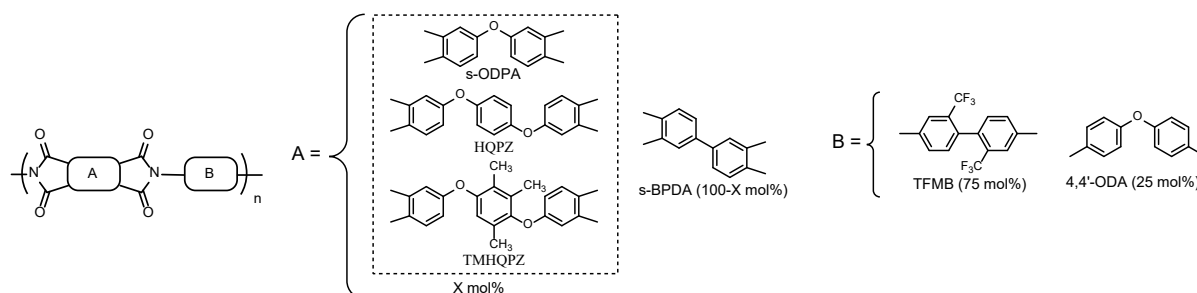


Fig.3 Molecular structures of monomers used in this work.

得られた co-PI 粉末の 1 wt%溶解性試験と NMP および Tri-GL に対する室温での溶解度の結果を Table 1 に示す。HQPZ 系の溶解性と NMP に対する溶解度は s-ODPA 系に比べ低下してしまった。HQPZ は重合反応性が高いためか大きな還元粘度 ($[\eta_{\text{red}}]_{\text{PI}}$) 4.35 dL/g を示しており、増大した分子量が溶解度の低下を招いた恐れがある。HQPZ にメチル基を 3 つ置換した TMHQPZ 系も大きな $[\eta_{\text{red}}]_{\text{PI}}$ (4.24 dL/g 以上) を示したが、TriGL や CHN といった低吸湿性溶媒に対する溶解性が向上し、スクリーン印刷に適した TriGL に対しても室温で 10 wt%以上の溶解度を示した。嵩高いメチル基を 3 つ置換したことで PI 主鎖の凝集力が低下し、溶解性が向上したと考える

Table 1 Qualitative solubility of powder samples based on s-BPDA(100-x):A(x) / TFMB(75):4,4'-ODA(25).

A (x mol%) [$[\eta_{\text{red}}]_{\text{PI}}$ dL/g]	NMP (Solubility@r.t.)	DMAc	GBL	Tri-GL (Solubility@r.t.)	THF	CPN	CHN
s-ODPA (50) [2.67]	++ (13.4 wt%)	++	+	±	-	+	-
HQPZ (50) [4.35]	++ (6.2 wt%)	+	+	-	-	-	-
TMHQPZ (50) [4.24]	++ (12.6 wt%)	++	+	++ (11.2 wt%)	+	+	+
TMHQPZ (48) [6.04]	++ (11.7 wt%)	++	+	++ (10.3 wt%)	-	+	+

(++) Soluble at room temperature, (+) soluble upon heating at established temperature, (±) deformed or swelled, (-) insoluble. GBL = γ -butyrolactone, Tri-GL = triglyme, THF = tetrahydrofuran, CPN = cyclopentanone, CHN = cyclohexanone.

<co-PI フィルムの膜物性>

s-ODPA および HQPZ 系 co-PI の NMP 溶液は、乾燥温度 80 °C/1.5 h でキャストし、TMHQPZ (50 mol%) 系 co-PI の Tri-GL 溶液は 60 °C/2 h + 70 °C/1.5 h で乾燥した。乾燥後、それぞれ真空中 150 °C/0.5 h + 200 °C/0.5 h + 250 °C/1 h で同一の熱処理をした。残留歪みを除去した co-PI フィルムの熱的・光学的特性を Table 2 に示す。s-ODPA 系の CTE は 23.7 ppm/K を示し、銅回路の線熱膨張係数 (20 ± 2 ppm/K) とほぼ同じ値が得られた。低 CTE は直線的な分子構造である s-BPDA (50 mol%) と TFMB (75 mol%) によって主鎖の面内配向が促進され、低 CTE を示したと考えられる。HQPZ 系の CTE は、比較的低い値 (27.4 ppm/K) を維持することができたが、ガラス転移温度は 270 °C に低下してしまった。エーテル結合含有率が高いために s-ODPA 系と比較して耐熱性が低下してしまったと考える。TMHQPZ 系の CTE は、20.8~25.5 ppm/K を維持でき、さらに

ガラス転移温度は 297 °C を示して高い耐熱性が得られた。これは嵩高いメチル基を導入したことでエーテル結合に対する内部回転が抑制され、無置換型の HQPZ 系より耐熱性が向上したと考えられる。

Table 2 Thermal and optical properties of s-BPDA(100-*x*):A(*x*) / TFMB(75):4,4'-ODA(25).

A (<i>x</i> mol%)	Redissolution solvent	<i>T</i> _g (DMA) (°C)	CTE (ppm/K)	<i>T</i> _d ⁵ N ₂ /air (°C)	Δn	n_{in}/n_{out} $n_{ave}^{(c)}$	$\epsilon_{cal}^{(d)}$
s-ODPA (50)	NMP	285	23.7	550 / 536	0.0894	1.6840 / 1.5946 1.6542	3.01
HQPZ (50)	NMP	270	27.4	546 / 527	0.0833	1.6835 / 1.6002 1.6557	3.02
TMHQPZ (50)	TriGL	297	25.5	472 / 468	0.0704	1.6636 / 1.5932 1.6401	2.96
TMHQPZ (48)	TriGL ^(a)	297 ^(b)	20.8 ^(b)	479 ^(b) / 467 ^(b)	0.0875 ^(b)	1.6688 ^(b) / 1.5813 ^(b) 1.6396	2.96 ^(b)

^(a) TriGL solution was filtered through a glass filter (3G-1). ^(b) Drying conditions were 80°C/1.5h. ^(c) $n_{ave} = (2n_{in} + n_{out})/3$, ^(d) $\epsilon_{cal} = 1.1(n_{ave})^2$

co-PI フィルムの機械特性および誘電特性を Table 3 に示す。HQPZ 系では最大破断伸度が 108.5 % まで向上し、膜靱性が大幅に改善された。平均弾性率は 3 GPa 台を維持した。TMHQPZ 系の最大破断伸度は 48.8~70.5 % であり、平均弾性率は約 4 GPa と比較的高く CL 材として適度な機械特性を有していた。

吸水率 W_A は全系で 0.71 wt% 以下と、ピロメリット酸二無水物と 4,4'-ODA 組成からなる汎用 PI フィルムの 2.5 wt% より低く良好であった。そして、HQPZ (50 mol%)、および TMHQPZ (50 mol%) 系の 10 GHz における誘電正接 ($\tan\delta$) は 0.00761~0.00838 と汎用 PI の 0.01136 に比べてやや小さい値を示した。TMHQPZ (50 mol%) 系の燃焼試験 (UL-94, V 試験) では、試験片 5 本全て V-0 を達成した。

Table 3 Mechanical and dielectric properties of s-BPDA(100-*x*):A(*x*) / TFMB(75):4,4'-ODA(25).

A (<i>x</i> mol%)	ϵ_b (ave/max) (%)	$\sigma_{b,ave}$ (MPa)	E_{ave} (GPa)	W_A (wt%)	ϵ_r (10 GHz)	$\tan \delta$ (10 GHz)
s-ODPA (50)	6.7 / 13.8	108	3.43	0.67	No data	No data
HQPZ (50)	71.2 / 108.5	176	3.75	0.71	2.70	0.00838
TMHQPZ (50)	35.5 / 70.5	166	4.03	0.47 ^(a)	2.74	0.00761
TMHQPZ (48)	17.3 / 48.8	151	3.99	0.46	No data	No data

^(a) Data for co-PI films formed from NMP solution.

【結論】

フェニレン 3 環からなるトリメチル置換型エーテル基含有テトラカルボン酸二無水物 TMHQPZ は、TFMB および 4,4'-ODA と高い反応性を有し、co-PI 還元粘度として 4.24 dL/g 以上の値を示した。そして、低吸湿溶媒である Tri-GL に 10.3 wt% 以上溶解でき、その溶液から得られる co-PI 膜の線熱膨張係数は 20.8~25.5 ppm/K、ガラス転移温度 297 °C、最大破断伸度 48.8~70.5%、吸水率 0.47 wt% 以下と、バランスのとれた特性を示した。TMHQPZ は、s-ODPA に代わる改質モノマーとして有効であった。