

フレキシブルプリント配線基板用低 CTE ポリイミドの開発 (4)

(東邦大理) [○]中野直哉、石井淳一、長谷川匡俊

【要旨】

本検討ではポリエステルイミド (PEsI) フィルムの 10 GHz における誘電正接 ($\tan\delta$) 低減に有効な分子構造を見出すため様々な PEsI を合成し調査した。検討した全ての PEsI フィルムは銅回路の線熱膨張係数 (CTE) より小さい 10.8 ppm/K 以下であり優れた熱寸法安定性を示した。全 PEsI フィルムの吸水率 W_A は 1.09 wt% 以下、そして $\tan\delta$ は 0.00286 ~ 0.00484 を示し、ピロメリット酸二無水物と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる PI フィルム ($W_A = 2.5$ wt%, $\tan\delta = 0.01136$) より低い値を示した。これらの値はイミド基含有率と相関があり、PEsI の側鎖 (置換基) による影響も確認された。

【緒言】

耐熱性ポリマーの高性能化の要請は、マイクロエレクトロニクス分野において高まってきた。耐熱性ポリマーとして最も信頼性の高い材料の一つにポリイミド (PI) がある。PI は、優れた耐熱性、機械的特性、耐薬品性、そして電気絶縁性を有することから Fig.1 のフレキシブルプリント配線基板 (FPC) に応用されてきた。PI は一般に二種類の二官能性モノマー (ジアミンとテトラカルボン酸二無水物) から有機溶媒に可溶な前駆体を重合後、その前駆体溶液をキャスト製膜し、熱によって脱水閉環することで高品質の PI フィルムに成形できる (二段階合成法)。また PI は、モノマーの組み合わせ次第で、様々な性能を容易に引き出せる点も特徴である。FPC 用 PI には、はんだ実装耐熱性 (260 °C 以上)、銅回路並の低熱膨張性 (CTE = 20 ± 2 ppm/K)、屈曲耐性 (高靱性) 等が求められる。近年では高速大容量通信 (第 5 世代移動通信システム ; 5G) に必要な誘電特性 (3.7 ~ 28 GHz 帯における低誘電率・低誘電正接) も求められるようになった。我々は PI 構造中にエステル結合を含むポリエステルイミド (PEsI) が、従来 PI の優れた特徴を維持しつつ、低吸水性 (W_A) および低誘電正接 ($\tan\delta$) 化に有利であることを報告した[1]。本検討では更なる PEsI の高性能化を目指し、特に $\tan\delta$ 低減に有効な分子構造を見出すため様々な PEsI を合成し調査したので報告する。

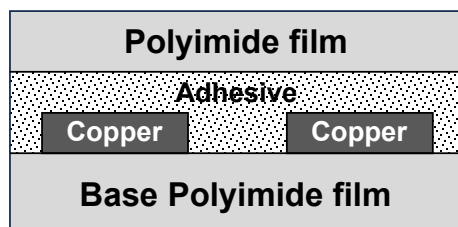


Fig.1 Cross-sectional view of a typical flexible printed circuit board (FPC).

【実験】

Fig.2 に PEsI の重合スキームを示す。エステル基含有芳香族ジアミンを脱水 *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解させ、ジアミンと等モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) を加えて 72 時間攪拌し、ポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。得られた PAA 溶液をガラス基板上に塗布し、強制対流式乾燥機で 80 °C/3 h 乾燥した。その後、真空炉で 250 °C/1 h + 350 °C/1 h 加熱し、熱的にイミド化した。イミド化の完結は FT-IR で確認した。PEsI フィルムは、ガラス基板から剥離し、所定の熱処理によってフィルムの残留歪みを除去した。動的粘弾性測定よりガラス転移温度 (T_g) , 熱機械分析より 100~200 °C の平均線熱膨張係数 (CTE) , 熱重量分析より 5 % 重量減少温度 (T_d^5) , 万能引張試験機より平均引張弾性率 (E_{ave}) , 平均破断強度 ($\sigma_{b, ave}$) , 破断伸度 (ϵ_b) , JIS K7209 に準拠して吸水率 (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フィルムを空洞共振器摂動法 (IEC 62810 準拠) より 10 GHz の比誘電率 (ϵ_r) 及び誘電正接 ($\tan \delta$) を 23 °C $\pm$ 1 °C , 50 %RH $\pm$ 5 %RH 下で測定した ((株)DJK) 。

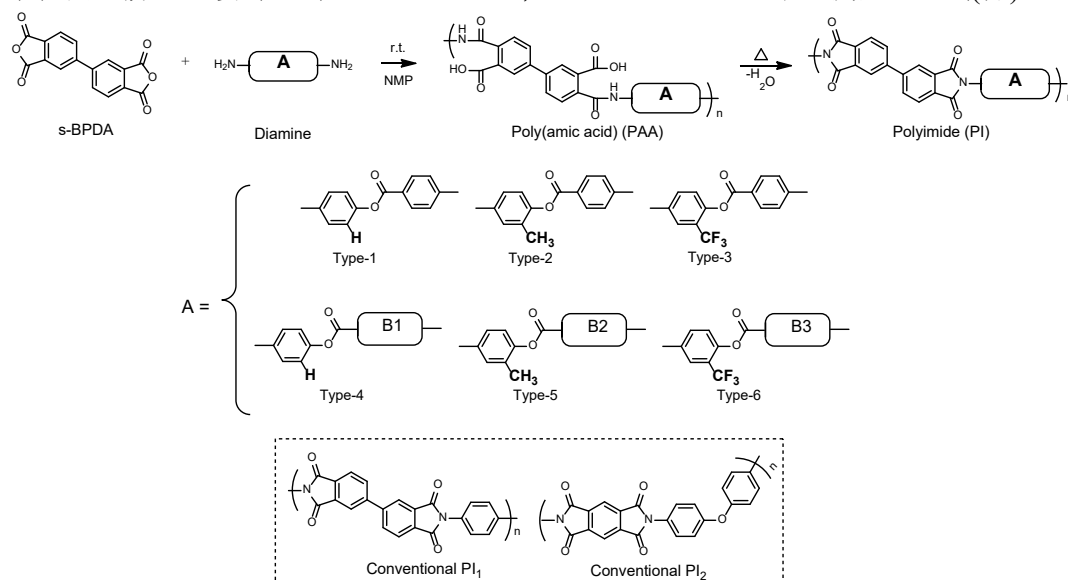


Fig.2 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果と考察】

<PEsI フィルムの熱的・機械的特性>

Table 1 に還元粘度 (η_{red}) と熱・機械的特性を示す。Type 1~6 のエステル基含有芳香族ジアミンは、s-BPDA と重合し、得られたポリアミド酸 (PAA) の還元粘度 η_{red} は 1.01 dL/g 以上を示した。電子吸引性基である $-CF_3$ 基を置換したジアミンは十分な重合反応性を有していた。そして、熱イミド化より得られた全ての PEsI フィルムは、400 °C まで明瞭な T_g が観測されず、線熱膨張係数 CTE は 10.8 ppm/K 以下であり、銅回路の CTE (20 $\pm$ 2 ppm/K) よりも小さく優れた耐熱性と熱寸法安定性を示した。このような低熱膨張性は PEsI の主鎖が剛直・直線構造をとるため、熱イミド化時にフィルム面内方向に主鎖が自己配向したためと考えられる。熱分解温度を示す T_d^5 は Fig.2 の従来型 PI₁ や

PI₂ に比べ低い値を示すが、これはエステル結合に由来すると考えられる。また Type 1～3, そして Type 4～6 の各系列の T_d^5 は、無置換>-CH₃置換>-CF₃置換の順に低下していった。最も低い値を示した-CF₃置換は、その電子吸引性能によりエステル基の結合エネルギー低下を招いたと考えられる。しかし、何れの PEsI もはんだ実装温度 260 °C には十分耐える温度であった。最大破断伸度 ($\epsilon_{b,max}$) は全系で 5.0～11.5 % と低い値であった。これは剛直な PEsI 主鎖により、分子鎖の絡み合いが低下したためと考えられるが、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなど化学構造が屈曲しているモノマーを靱性改質成分として CTE 増加分を考慮しつつ共重合することが可能と考えられる。

Table 1 Thermal and mechanical properties of PEsI films.

Type	η_{red} (PAA) (dL/g)	CTE (ppm/K)	T_d^5 N ₂ (°C)	T_d^5 Air (°C)	E_{ave} (GPa)	$\epsilon_{b(ave/max)}$ (%)	$\sigma_{b,ave}$ (MPa)
1 (-H)	1.60	-1.2	541	533	8.33	3.2 / 5.1	150
2 (-CH ₃)	1.53	1.7	499	463	8.23	4.3 / 8.3	210
3 (-CF ₃)	1.01	3.6	450	442	8.16	3.8 / 5.5	210
4 (-H)	5.77	6.7	518	495	6.14	6.6 / 11.5	170
5 (-CH ₃)	9.87	4.8	468	414	8.10	3.0 / 5.0	170
6 (-CF ₃)	4.02	10.8	416	404	5.98	3.5 / 7.1	130

<PEsI フィルムの吸水率と誘電特性>

Table 2 に PEsI フィルムの吸水率 (W_A) および、10 GHz における誘電特性をまとめた。 W_A は従来型 PI₂ の 2.5 wt% と比較して、0.58～1.09 wt% と低い値となった。Fig.3 に示すように、イミド環含有率 (I.C.) と W_A には相関があり、極性基であるイミド環含有率の低下、そして疎水的な -CF₃ 基の効果によって W_A が

低い値になったと考えられる。尚、イミド環含有率 (I.C.) は、O=C-N-C=O のイミド環式量 (70.03) を PEsI 繰り返し構造の分子量で割り、百分率で表した値である (従来型 PI₁ と PI₂ の I.C. はそれぞれ、38.23, 36.63 %)。

比誘電率 (ϵ_r) は 2.66～3.35 の範囲であり、置換基を有する PEsI が低くなる傾向が見られたものの従来型 PI₂ の 3.17 と比較すると Type 3 を除き同程度の値であった。一方、誘電正接 ($\tan \delta$) は、-CF₃ 基による顕著な低減効果が見られなかったものの、従来型 PI₂ の 0.01136 と比べると、全系において 0.00286～0.00484 と一桁低い値を示した。これは、

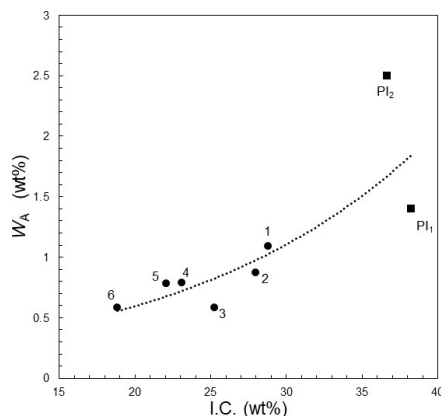


Fig. 3 Correlation of the imide ring content (I.C.) with W_A for PEsI and conventional PI films.

双極子分極を引き起すイミド環の含有率 (I.C.)，そして W_A が従来型 PI に比べ PEsI の方が低いためと考えられる。Fig.4 に示す「I.C.と $\tan \delta$ 」，そして Fig.5 に示す「 W_A と $\tan \delta$ 」の相関性から，フィルム中の極性成分の低減，そして常態下における水分子の吸着を如何に抑制できるかが低 $\tan \delta$ 化を目指すうえで重要になる。

Table 2 Water absorption and dielectric properties of PEsI films.

Type	I.C. (wt%)	W_A (wt%) [Average thickness (μm)]	ϵ_r [10GHz]	$\tan \delta$ [10GHz]	Thickness (μm)
1 (-H)	28.79	1.09 [16]	3.35	0.00456	18
2 (-CH ₃)	27.99	0.87 [14]	3.27	0.00299	11
3 (-CF ₃)	25.26	0.58 [15]	2.66	0.00484	13
4 (-H)	23.09	0.79 [19]	3.32	0.00346	9~10
5 (-CH ₃)	22.07	0.78 [19]	2.95	0.00286	15~16
6 (-CF ₃)	18.86	0.58 [19]	2.98	0.00358	9

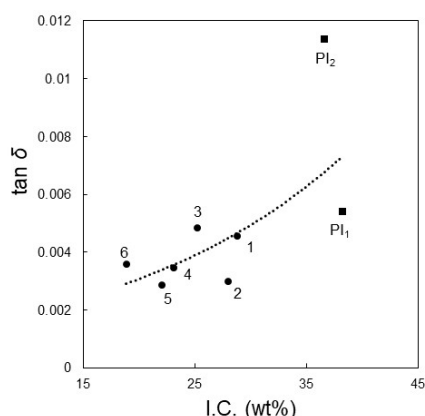


Fig. 4 Correlation of the imide ring content (I.C.) with $\tan \delta$ (@ 10 GHz) for PEsI and conventional PI films.

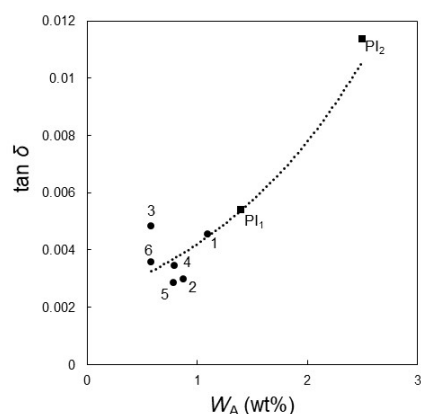


Fig. 5 Relationship between water absorption (W_A) and $\tan \delta$ (@ 10GHz) for PEsI and conventional PI films.

【結論】

本検討で調査した PEsI フィルムは，400 °Cまで明瞭な T_g が観測されず，線熱膨張係数 CTE は 10.8 ppm/K 以下であり，銅回路の CTE (20 ± 2 ppm/K) よりも小さく優れた耐熱性と熱寸法安定性を示した。一方，誘電正接は I.C.の低減，および，その結果生じる低 W_A が $\tan \delta$ を小さくし，これら 2 つの効果を更に高めることで低 $\tan \delta$ 化が期待できることが分かった。

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費 JP21K04697 の助成を受けたものです。

【参考文献】

[1] M. Hasegawa et al., *Polymers*, **12**, 859 (2020).