

溶媒可溶性低熱膨張ポリイミド (24).

非対称ジアミンモノマーの効果

東邦大理 ○落合 凌大, 石井淳一, 長谷川匡俊

【要旨】 本研究ではスクリーン印刷適合性を有するフレキシブルプリント配線基板用塗布型カバー材として溶媒可溶性ポリイミド (PI) の検討を行った。*tert*-Bu 基含有非対称ジアミンモノマーを合成し 4 種の剛直な化学構造を有するテトラカルボン酸二無水物と重合した。得られた PI 粉末は低吸湿溶媒シクロペンタノンに対して 21.6 wt%以上の溶解度を示し、その溶液より製膜した PI フィルムの T_g は 303~392 °C, 線熱膨張係数 35.8~47.5 ppm/K, 最大破断伸度 11~25%, 吸水率 0.16~0.51%を示した。

【緒言】 電子機器等を使用されるフレキシブルプリント配線基板 (FPC) には絶縁保護層として接着剤付カバー材 (CL) が使用される。近年 FPC は車載用電子デバイスにまで採用されるようになり、高温環境下での接続信頼性が求められている。しかしながら、従来の CL 材に使用されているエポキシ/NBR 系接着剤は、ガラス転移温度が 150 °C 程度と低く、高温環境下における長期使用に懸念があった。一方で煩雑な FPC 製造工程を簡略化したいとの要望も高まっている。これらを解決する方法としてスクリーン印刷によるカバー層の塗布製膜に注目が集まっている。この方法は銅回路に直接 CL を形成でき、耐熱性や薄型化、作業工程の簡略化に期待ができる。本検討ではカバー材を形成する樹脂として耐熱性や寸法安定性に優れるポリイミド (PI) に注目した。一般的に低熱膨張性 PI は成形性に乏しいため、溶液加工できるポリアミド酸 (PAA) を製膜後、300 °C 以上の高温で熱イミド化し PI フィルムにする必要がある。もし回路基板上に PAA 溶液をスクリーン印刷法で製膜すれば熱イミド化による銅回路の酸化が懸念される。そこで、既にイミド化が完結し溶媒に可溶性 PI (溶媒可溶性 PI) であれば、PAA より低温での加工が可能になる (Fig.1)。本検討では、スクリーン印刷適合性があり、銅回路並の線熱膨張係数 (CTE 20 ± 2 ppm/K) を有することで優れた熱寸法安定性も示す新規塗布型 PI カバー材の開発を目指した。

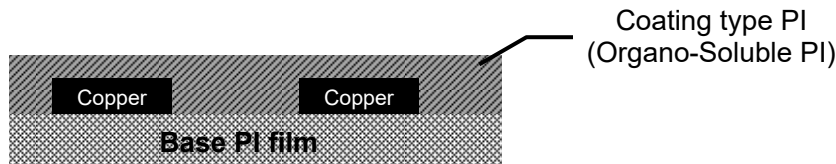


Fig.1 Cross-sectional image of FPC.

【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。先行文献^[1]により開発された *tert*-Bu 基含有芳香族ジアミンを合成し、脱水 *N*-メチル-2-ピロ

リドン（NMP）に完全溶解して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常法によりポリアミド酸（PAA）溶液を得た。その溶液を NMP で希釈し、脱水環化試薬（無水酢酸/ピリジン（7/3 v/v））を加えて 24 h 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 PI を回収・洗浄・減圧乾燥し 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%）と、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の溶解度とした）を評価した。製膜は PI 粉末を NMP，またはシクロペンタノン（CPN）に再溶解させ均一な溶液とし，ガラス基板上に流延して，その後 NMP 溶液は 60～80 °C / 1～3 h，CPN 溶液は 40 °C / 3 h で乾燥した。続けて真空中 150 °C/0.5 h + 200 °C/0.5 h + 250 °C/1 h 加熱し溶媒を完全に除去して PI 膜を得た。得られた 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），平均破断伸び（ $\epsilon_{b,ave}$ ），破断強度（ $\sigma_{b,ave}$ ），弾性率（ E_{ave} ），そして JIS K7209 に準拠し吸水率（ W_A ）を評価した。

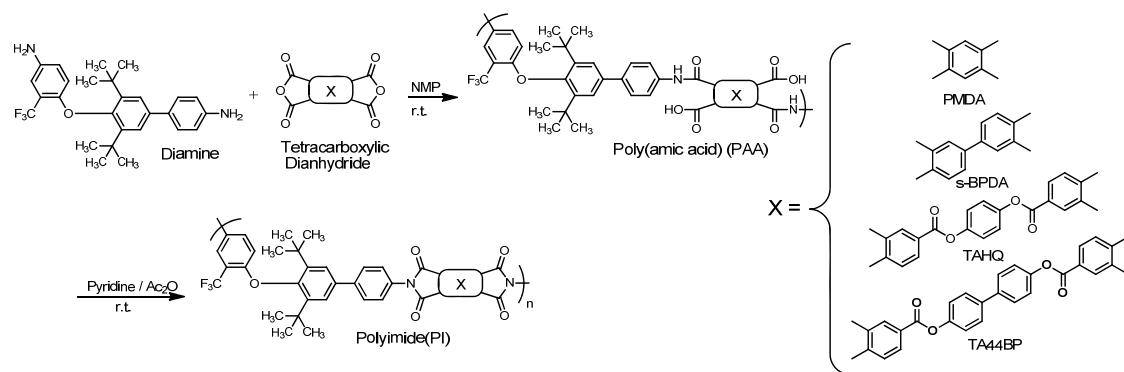


Fig.2 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果と考察】

<PI 粉末の溶媒溶解性>

得られた PAA および PI の還元粘度（ η_{red} ; 0.5 wt%NMP 溶液@30 °C）と各種有機溶媒に対する PI 粉末の定性的溶解性（1 wt%），そして NMP，CPN に対する室温での溶解度試験の結果を Table 1 に示す。合成した PAA および PI の還元粘度は 0.63～2.06 dL/g であり，PMDA を用いた系を除き 1.00 dL/g 以上の還元粘度を示したことから合成したジアミンが十分な重合反応性を有することがわかった。また，これらの PI 粉末は様々な有機溶媒に可溶であった。いずれの系でも低吸湿溶媒 CPN に対する溶解度は 21.6 wt% 以上と高い値を示し，テトラカルボン酸二無水物を 1 環（PMDA）から 4 環（TA44BP）まで増環し主鎖の剛直性を向上させても優れた溶液特性を維持した。通常，今回のようにフェニレン基を *p*-位で伸長した PI は低熱膨張性に有利になるが，一方で分子鎖間相互作用が強くなり強固に凝集して有機溶媒への溶解性を著しく低下させてしまう。しかし，本検討のジアミンを用いることで優れた溶解性を示した。これは嵩高い側鎖（-CF₃

や *tert*-Bu 基) によって主鎖の凝集力が弱まったことや非対称モノマーによる主鎖連鎖様式の乱れによって引き起こされたためと考えられる。

Table1 Qualitative solubility of PI powder samples.

Tetracarboxylic Dianhydride (X)	η_{red} PAA/PI (dL/g)	NMP (Solubility@r.t.)	DMAc	DMF	DMSO	GBL	TriGL	<i>m</i> -CL
PMDA	0.65 / 0.63	++ (25.6 wt%)	++	++	+	++	+	++
s-BPDA	1.83 / 2.06	++ (16.1 wt%)	++	+	+	+	+	++
TAHQ	1.19 / 1.13	++ (21.6 wt%)	++	+	+	+	+	++
TA44BP	1.95 / 1.00	++ (20.9 wt%)	++	+	+	+	±	++

Tetracarboxylic Dianhydride (X)	THF	DOX	CPN (Solubility@r.t.)	CHN	EtAc	AC	CF
PMDA	++	++	++ (27.1 wt%)	++	±	±	++
s-BPDA	++	++	++ (21.6 wt%)	++	±	±	++
TAHQ	++	++	++ (28.3 wt%)	++	±	±	++
TA44BP	++	++	++ (25.5 wt%)	++	±	±	++

(++) Soluble at room temperature, (+) soluble upon heating at established temperature, (±) deformed or swelled, (-) insoluble.
GBL = γ -butyrolactone, TriGL = triglyme, *m*-CL = *m*-cresol, THF = tetrahydrofuran, DOX = 1,4-dioxane, CPN = cyclopentanone, CHN = cyclohexanone, EtAc = ethyl acetate, AC = acetone, CF = chloroform.

<PI フィルムの物性>

NMP 溶液の流延において「s-BPDA 系と TA44BP 系 PI」はガラス基板上 80 °C / 1 h で、そして「PMDA 系と TAHQ 系 PI」はガラス基板上 60 °C / 3 h で乾燥して表面タックが無い状態にした。CPN 溶液からの流延ではいずれの系もガラス基板上 40 °C / 3 h で乾燥した。キャスト溶媒に関係なく全てのガラス基板上で乾燥させたフィルムは 150 °C / 0.5 h + 200 °C / 0.5 h + 250 °C / 1 h 真空下で加熱して完全に溶媒を除去した。

得られた PI フィルムの膜物性を Table 2 に示す。PI フィルムの CTE は 35.8~47.5 ppm/K 程度であり、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) と 4,4'-オキシジアニリンから重合した PAA フィルムの二段階法(熱イミド化)より得られる汎用 PI と同程度であった。傾向として CPN 溶液でキャスト製膜したフィルムは NMP 溶液から製膜したフィルムよりも CTE が低い値を示し、TA44BP から得られた PI フィルムでは CTE が 35.8 ppm/K まで低減した。剛直な構造を有する PI の溶液から製膜されたフィルムは、キャスト溶媒の揮発速度によって CTE が変化すると報告されている^[2,3]。この報告では溶媒揮発過程で PI 主鎖が凝集構造を形成して、塗膜の厚み減少に伴いその凝集体が面内に配向し、フィルム面内の熱膨張率が低減するというメカニズムが提案されている。CPN の沸点は 130 °C 程で揮発しやすい溶媒である。本実験では 40 °C / 3 h と低温で長時間乾燥し

たことで PI 主鎖の面内配向が促進され、NMP キャスト溶媒よりも CTE が低減したと考えられる。今後は直線的なジアミンモノマーと共重合し更なる溶媒溶解性と低熱膨張性の両立を試みる。

その他の物性として 5%重量減少温度 (T_d^5) は窒素雰囲気下では 444~496 °C, 空気中では 394~423 °C と *tert*-Bu 基が原因で低い値を示したが, ガラス転移温度 (T_g) は PMDA 系では明瞭な T_g が確認できず, s-BPDA 系では 382~392 °C と非常に高い値を示した。TAHQ 及び TA44BP 系のようなテトラカルボン酸二無水物と重合した系でも 300 °C 以上の高い T_g を示し FPC 接合時のほとんど実装温度 (260 °C) に耐える温度であった。一般に主鎖中のエーテル基の存在は T_g を低下させるが, フェノキシ環の回転運動を抑制する嵩高い *tert*-Bu や -CF₃ 基によって高 T_g を示したと考えられる。最大破断伸度 ($\epsilon_{b,max}$) は 11~25% であり, 比較的高い靱性を有していた。これはエーテル結合の存在により PI 主鎖の絡み合いが増した効果とみなせる。PI フィルムの吸水率 (W_A) は 0.16~0.51 wt% と低く, PI が疎水的な特徴を有することが確かめられた。

Table 2 Film properties of PIs.

Tetracarboxylic Dianhydride (X)	Cast Solvent	T_g by TMA (°C)	T_d^5 N ₂ /air (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b ave/max (%)	$\sigma_{b, ave}$ (MPa)	E_{ave} (GPa)	W_A (wt%)
PMDA	NMP	N.D.	459 / 394	44.0	8.0 / 11.5	74	2.60	0.51
	CPN	N.D.	476 / 423	42.3	13.7 / 25.2	58	2.01	0.49
s-BPDA	NMP	392	496 / 417	42.4	11.5 / 20.2	75	2.08	0.44
	CPN	382	No data	37.6	15.6 / 20.2	100	2.68	No data
TAHQ	NMP	338	449 / 418	47.5	13.2 / 18.8	74	2.38	0.39
	CPN	303	444 / 406	40.6	8.6 / 12.3	74	2.58	0.31
TA44BP	NMP	333	457 / 425	41.3	10.9 / 16.1	92	2.50	0.35
	CPN	307	464 / 396	35.8	9.5 / 15.2	94	2.43	0.16

【結論】

tert-Bu 基含有非対称型ジアミンモノマーを用いて得られた PI 粉末は, いずれも低吸湿溶媒 CPN に 21.6 wt% 以上の高い固形分濃度で溶解した。また, それらより得られる PI フィルムは 303 °C 以上の高いガラス転移温度を示し, 線熱膨張係数は 35.8 ~ 47.5 ppm/K, 最大破断伸度は 11 ~ 25 %, 吸水率は 0.16 ~ 0.51 % と優れた特性を有していた。

【参考文献】

- [1] Y. T. Chern, and M. H. Ju, *Macromolecules*, **42**, 169-179 (2009).
- [2] M. Hasegawa et al., *polymer*, **55**, 4693-4708 (2014).
- [3] M. Hasegawa et al., *polymer*, **74**, 1-15 (2015).