

溶媒可溶性低 CTE ポリイミド、 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 ○横山 直樹、石井 淳一、長谷川 匡俊

【緒言】銅張積層板（CCL）の銅回路形成、そしてカバーレイ（CL）による絶縁保護層形成によって製造されるフレキシブルプリント配線基板（FPC）は、携帯電話やデジタルカメラなどの小型電子機器に広く使用されている。近年 FPC は、ハイパワー LED 照明や車載用電子デバイスなどにも使用されるようになった。しかしながら、このような高温環境下での連続使用は、Fig.1 (a) に示すような CL に使用される接着層（NBR/エポキシ樹脂など）の劣化を引き起こし、接続信頼性の点で懸念があった。一方、FPC の製造工程を簡略化できる新たな材料開発も強く望まれている。FPC の製造工程は複雑であり、CL 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となる。この課題を解決する方法として印刷技術による CL の塗布製膜が注目されている。この方法は回路基板上に絶縁保護膜を直接形成でき、また接着層を介さないため FPC の薄型化にも有利である (Fig.1 (b))。しかしながら、従来の塗布型 CL はエポキシ・アクリレート等の材料で構成され、耐熱性、靱性に乏しく難燃性も得難い欠点があった。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絶縁膜が製膜できる溶媒可溶性ポリイミド (PI) に着目し、更に銅回路との線熱膨張係数 (CTE=18~22 ppm/K) を一致せることにより寸法安定性をも同時に満たす新規塗布型ポリイミド CL 材の開発を目指した。

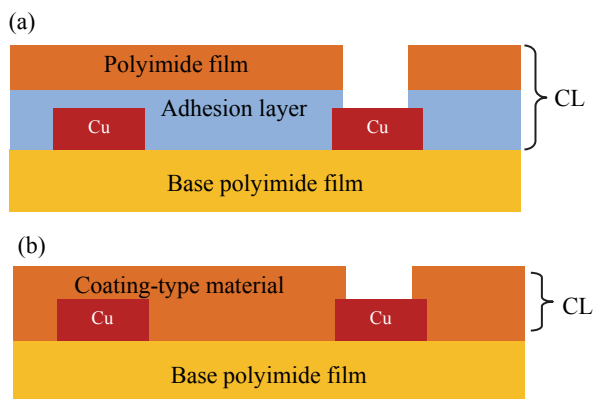


Fig.1 Cross-sectional structures of flexible printed circuit boards (FPCs): (a) Conventional CL, (b) Coating-type CL.

【要求特性】

- ・耐熱性・・・ガラス転移温度(T_g) > 300°C
- ・低熱膨張係数・・・CTE=18~20 ppm/K
- ・高屈曲耐性・・・弾性率(E) > 3 GPa 及び、破断伸び(ϵ_b) > 50 %
- ・高固形分濃度・・・固形分濃度 > 25 wt%
- ・低吸湿性溶媒溶解・・・トリエチレングリコールジメチルエーテル (Triglyme) または γ -ブチロラクトン (GBL) への溶解

【実験】

3FODA の合成

PI の溶解性を向上させるため Fig.2 のスキームに従い-CF₃ 基含有の非対称ジアミン 3FODA の合成を行った。2-クロロ-5-ニトロベンゾトリフロイドと *p*-ニトロフェノール等モルを脱水した DMF へ溶解し、そこに炭酸ナトリウムを *p*-ニトロフェノールの 2 倍モル量加え、窒素雰囲気下 60°C で還流を行った。その後反応溶液を水に滴下して析出させ、析出物をメタノールで洗浄後、80°C/12h で真空乾燥した。次に得られた粉末を脱水した酢酸エチルに溶解させ、Pd/C を触媒として水素雰囲気中 35°C で還元反応を行い、Pd/C を濾別した。その後濾液をエバポレータで濃縮し、析出物を 60°C/12h で真空乾燥し、適当な溶媒で再結晶を行い精製した。FT-IR、¹H-NMR、元素分析および示差走査熱量分析(DSC)より、生成物(3FODA)は極めて高純度であることが確認された。

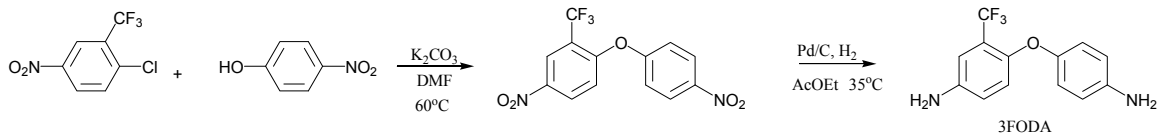


Fig.2 Synthetic route of fluorine-containing diamine (3FODA).

ポリアイミド (PI) の重合

3FODA や Fig.3 に示したモノマーを用いて PI を合成した。まず、脱水した NMP 中ジアミンを完全に溶解させ、テトラカルボン酸二無水物を加え室温で数日間攪拌し、PI の前駆体であるポリアミド酸(PAA)溶液を得た。この PAA 溶液に脱水環化試薬を滴下して化学イミド化し、貧溶媒中に滴下して PI を析出させて粉末として単離・乾燥した後、各種溶媒に対する溶解性を評価した。PI 粉末を任意の溶媒に再溶解して均一な溶液とし、これをキャスト、乾燥、熱処理して PI フィルムを得た。得られた PI フィルムについて、動的粘弾性測定 (0.1 Hz) による損失弾性率の極大値よりガラス転移温度 (T_g)、5%重量減少温度 (T_d^5)、CTE、破断伸度 (ϵ_b)、弾性率 (E) を評価した。

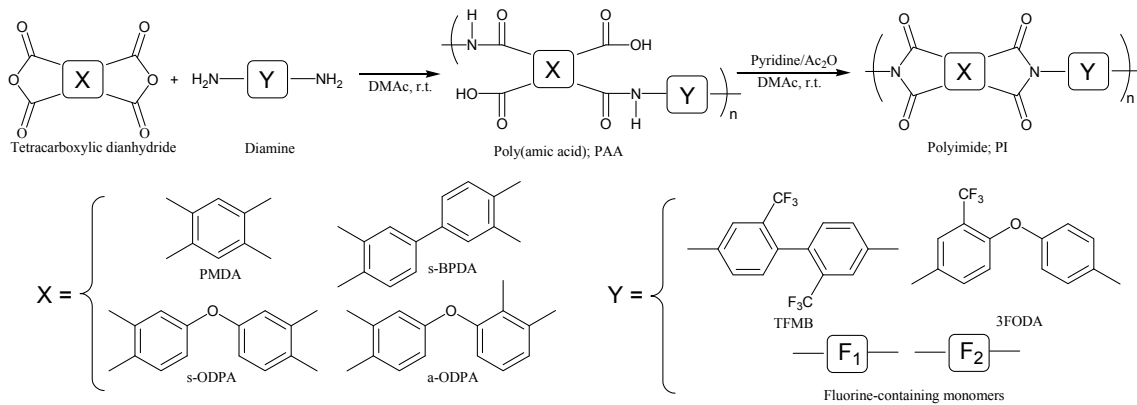


Fig.3 Reaction schemes of polymerization of PAA and PIs.

【結果及び考察】

①フッ素含有ジアミンを用いた PI 膜物性

PI の固有粘度 [η_{inh}] と各種溶媒への溶解性を Table1 に、膜物性を Table2 に示す。PMDA や s-BPDA のような剛直なテトラカルボン酸二無水物、そして嵩高い置換基 (-CF₃ 基) を有する直線的なジアミン (TFMB) を用いることで、低 CTE を維持しつつアミド系溶媒に可溶性 PI を合成することができた。しかしながら、固形分濃度が極めて低いために、キャスト製膜時に銅回路を被覆できる程の厚膜が得られ難く、更に吸湿性の高い溶媒 NMP を使用せざるを得ないために、溶媒が吸湿して PI が析出してしまふ不具合が生じた。そこで PI の溶解性を更に高めるため、-CF₃ 基が 1 つ置換された非対称構造の 3FODA を 25 mol% 共重合し、得られた PI 粉末の再溶解試験を行ったところ、NMP をはじめとする多くのアミド系溶媒に室温で溶解できた。この PI 粉末は NMP に 18 wt% の高固形分濃度で再溶解でき、キャスト製膜で得られたフィルムの CTE は 20.7 ppm/K と低い値を示した。しかしながらアミド系溶媒以外への再溶解は困難であった。更なる溶解性の向上を期待して 3FODA の共重合比を 50 mol% に増やしても溶解性の改善は見られなかった。一方、3FODA の代わりにフッ素含有ジアミン (F-1, F-2) を 25 mol% 共重合した結果、低吸湿性溶媒である Triglyme や GBL に室温で溶解できた。これらの PI は Triglyme に高固形分濃度 (15~18 wt%) で再溶解でき、CTE も 22.9~26.4 ppm/K と比較的低い値を示した。しかしながら破断伸度 (ϵ_b) が 10% 程度と膜韌性が低く、改善が必要であった。

Table1 Inherent viscosities and solubility of PMDA(50 mol%)/s-BPDA(50 mol%)-based PIs.

Diamine (mol%)	$[\eta]_{inh}^{PI}$ (dL/g)	CPN	CHN	DMF	DMAc	NMP	GBL	Triglyme
TFMB(75) 3FODA(25)	0.94	+	-	++	+	++	+	-
TFMB(50) 3FODA(50)	1.09	+	-	+	++	++	+	-
TFMB(75) F-1(25)	1.27	++	+	++	++	++	++	++
TFMB(50) F-1(50)	1.26	++	++	++	++	++	++	++
TFMB(75) F-2(25)	1.28	++	++	++	++	++	++	++

The test was carried out at a polymer concentration of 1 wt%. (++) soluble at room temperature, (+) soluble upon heating and remained homogeneous after cooling to room temperature, (-) insoluble. CPN: Cyclopentanone, CHN: Cyclohexanone, GBL: γ -Butyrolactone, Triglyme: Triethyleneglycoldimethylether.

Table2 Film properties and solubility of PMDA(50 mol%)/s-BPDA(50 mol%)-based PIs.

Diamine (mol%)	T_g (°C)	T_d^{5air} (°C)	$T_d^{5N_2}$ (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	E (GPa)	Solubility (wt%)
TFMB(75) 3FODA(25)	276	502	509	20.7	5.1	3.25	NMP (18.0)
TFMB(50) 3FODA(50)	276	522	547	24.9	9.29	3.37	NMP (18.0)
TFMB(75) F-1(25)	297	521	538	22.9	10.4	3.64	Triglyme (15.0)
TFMB(50) F-1(50)	342	509	524	32.7	15.8	2.87	Triglyme (18.0)
TFMB(75) F-2(25)	282	508	516	26.4	8.0	3.49	Triglyme (18.0)

②ODPA 系の検討

①で検討した 3FODA を 25 mol% 共重合した系をベースに、膜の強靱化と更なる溶解性の向上を検討した。剛直な s-BPDA の代わりに屈曲した構造を持つ s-ODPA を 50 mol% 共重合したところ、Table3 に示すように破断伸びが約 30% と改善した。しかし、溶解性に顕著な変化はなかった (Table4)。そこで s-ODPA よりも屈曲した構造である a-ODPA を 50 mol% 共重合したところ、低吸湿性溶媒である GBL に溶解でき、固形分濃度も 14 wt% と比較的高い溶液が得られた。しかしながら、これらの屈曲成分の導入は、CTE の上昇を招く結果となり、低 CTE 化に課題が残った。

Table3 Film properties and solubility of TFMB(75mol%)/3FODA(25mol%)-based PIs.

Tetracarboxylic dianhydride (mol%)	T_g (°C)	T_d^{5air} (°C)	$T_d^{5N_2}$ (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	E (GPa)	Solubility (wt%)
PMDA(50) s-ODPA(50)	294	520	529	33.2	29.9	3.90	NMP (14.0)
PMDA(50) a-ODPA(50)	302	513	525	45.0	14.2	3.08	GBL (14.0)

Table4 Inherent viscosities and solubility of TFMB(75mol%)/3FODA(25mol%)-based PIs.

Tetracarboxylic dianhydride (mol%)	$[\eta]_{inh}^{PI}$ (dL/g)	CPN	CHN	DMF	DMAc	NMP	GBL	Triglyme
PMDA(50) s-ODPA(50)	0.80	+	-	++	+	++	+	-
PMDA(50) a-ODPA(50)	1.08	+	-	++	++	++	++	++

【まとめ】

Fig.4 は PI フィルムの CTE と PI 粉末の溶解度についてまとめた図である。Fig.4 に本検討以外で合成した溶媒可溶性 PI と従来の不溶性芳香族 PI をプロットすると、低 CTE と溶媒に対する高い溶解度との両立 (Target area) が困難であることが分かる。本研究で重合した PMDA、s-BPDA、そして TFMB から成る剛直 (または直線的) な成分と新たに設計したフッ素含有モノマーを導入した PI は、低 CTE を維持しつつ、非アミド系溶媒などに室温で溶解できた。特に、F-1 および F-2 ジアミンは低吸湿性溶媒である Triglyme に 15~18 wt% の高固形分濃度で溶解でき、CTE も 22.9~26.4 ppm/K と比較的低い値を示し、ターゲットエリアに近づけさせることができた。しかしながら、要求特性に対しては、未達な部分が多く課題が残る結果となった。今後は、これらの検討結果を踏まえて、新たな分子設計を検討する予定である。

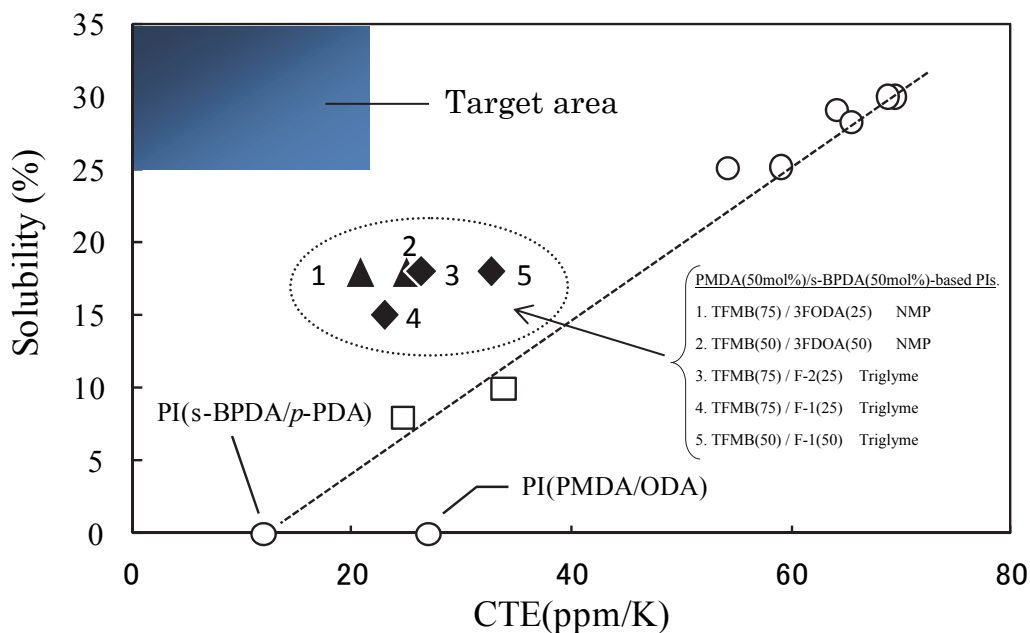


Fig.4 Relationships between CTEs and solubility of PIs.