

# 次世代フレキシブル回路基板用 変性ポリイミド

東邦大学 Hasegawa Masatoshi  
長谷川 匡俊

理学部化学科 教授  
〒274-8510 千葉県船橋市三山2-2-1  
☎047-472-1869

## 次世代FPC基板用耐熱性絶縁樹脂に 求められる特性

ポリイミド(PI)樹脂はハンダ耐熱性・電気絶縁性・優れた機械的強度および難燃性を有することから、さまざまな電気・電子デバイスの電気絶縁フィルムとして用いられているが、Flexible Printed Circuit Boards(FPC)などの回路基板絶縁フィルム(ベースフィルム)はその最大需要の1つである。FPCは通常、非熱可塑性の芳香族PIフィルムと導電層(銅箔)との積層体[銅張積層板: Flexible Copper Clad Laminates(FCCL)]の銅層を $\text{FeCl}_3$ 水溶液でエッチングして回路形成する方法により製造される。これまで、エポキシ樹脂/アクリルゴム系などの接着剤を用いてPIフィルムと銅箔を貼り合わせた3層FCCLが主流であったが、近年電子回路の微細化に伴い、回路の位置ずれ許容制限が厳しくなり、回路基板絶縁材料としてのPIフィルムには、FPC製造工程時の昇温一室温への冷却の繰り返し(熱サイクル)に対してより高度な寸法安定性(熱寸法安定性: 熱膨張-収縮の抑制)が求められている。この要請により、汎用接着剤の代わりに熱可塑性PI接着層を用いた疑似2層FCCLや、接着剤をまったく使用せずに銅層とPI層をキャスト法やめっき法により直接積層する2層FCCLの需要が増加している。また、ベースフィルムであるPI樹脂そのものを改

質してFPCの熱寸法安定性を改善する検討もなされている。その直接的な方法として、PIフィルムのガラス状態温度域( $T < T_g$ )における平面(XY)方向線熱膨張係数(Linear Coefficient of Thermal Expansion: CTE)をゼロに近づけることが挙げられる。実際にはPI/銅箔積層体の反りを防止するという観点から、PIフィルムのCTEは銅箔に近い値(17~20 ppm/K)に制御される場合が多い。

さらに近年、吸水・吸湿に対する回路基板の寸法安定性(吸水・吸湿寸法安定性)も重要視されている。現在市販されているPIフィルムでは、吸水・吸湿寸法安定性が必ずしも十分ではなく、吸湿線膨張係数[Linear Coefficient of Hygroscopic (Humidity) Expansion: CHE]ができるだけ低い耐熱樹脂が近年求められている。例えばKAPTON® ENフィルム(25  $\mu\text{m}$ 厚)は銅箔に近いCTE(15 ppm/K)を有しており、熱寸法安定性の点では優れているが、吸湿寸法安定性の点では改善の余地がある(CHE=17~19 ppm/RH%)<sup>1)</sup>。

また最近、移動体通信規格5Gへの移行に伴い、大容量・高速データ通信を可能にするため高周波(GHz帯)を用いる必要性から、動作周波数増加と共に増大する回路の伝送損失を如何にして抑制するかが重要な課題となっている。伝送損失( $a_d$ )は下記(1)式のように、誘電損失( $a_d$ )と導体損失( $a_c$ )の和で表され、誘電損失は(2)式のように絶縁体

の比誘電率  $\epsilon_r$  の0.5乗および誘電正接〔Dissipation factor (DF) :  $\tan \delta$ 〕の1乗に比例する。

$$a_{dl} = a_d + a_c \quad (1)$$

$$a_d = 27.3 (f / c) \epsilon_r^{0.5} \tan \delta \quad (2)$$

ここで  $f$  は動作周波数、 $c$  は光速である。これより、伝送損失をできるだけ抑制するためには、絶縁材料(PIフィルム)の  $\epsilon_r$  および  $\tan \delta$  を共に低減すること、特に後者を低減することが有効である。絶縁フィルムに吸着した水の誘電正接は非常に大きいので、PI層の吸水率は、低CHE化だけでなく低DF化の観点からもできるだけ低い方が望ましい。FPCはデバイスの筐体内に収められているが、湿気を含む空気から遮断されているわけではないので、デバイス使用中のPI層の定常的な吸湿は避けられない。

$\epsilon_r$  を低減する有効な方法として、PIの末端や側鎖に熱分解しやすい構造単位を結合することでマイクロ相分離させておき、相分離構造を維持する温度条件でこれを加熱・脱離させて樹脂中に微細な空孔を形成・分散させる方法が知られている<sup>2)</sup>。また、マトリックス樹脂中にPTFEなどの低  $\epsilon_r$  の化合物を分散させる方法もある。しかしながら、これらのコンポジット材料では、分散相の含有率が高いと、PI樹脂本来の低熱膨張特性や機械的特性(特に膜韌性)などの重要な特性が低下する懸念がある。

液晶ポリエステル(LCP)はPIに比べると、ずっと低い吸水率やCHEを有しており、その点では回路基板絶縁材料として魅力的な材料であるが、物理的耐熱性( $T_g$ )の点では明らかにPIに劣り、必ずしも十分ではない。またLCPはしばしば溶媒溶解性に乏しく、通常の溶液キャスト製膜プロセスを適用しにくい。そこで筆者らは後述のように、PIの優れた高耐熱性・製膜プロセス適合性とLCPの低吸水性・低吸湿膨張性を兼ね備えた「ポリエステルイミド(PEsI)」を検討してきた。本稿では5G適用を目標とするPEsIの分子設計とそのフィルム特性について触れる。

### ● 低熱膨張性ポリイミド

銅箔のCTE値(約18 ppm/K)を目安にして、大体20 ppm/Kより低いXY方向CTEを示すものは、

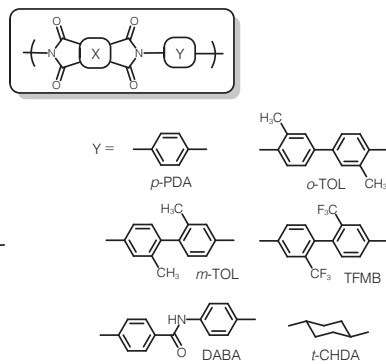


図1 典型的な低熱膨張性ポリイミド系の構造

低熱膨張性PIフィルムと呼ばれ、これらはほとんど例外なく主成分として剛直で直線性の高い主鎖構造で構成されている<sup>3)~5)</sup>。すなわち図1に示すように、モノマー成分であるテトラカルボン酸二無水物もジアミンも共に剛直で直線性の高い構造を選択することが低熱膨張化には必須である。そのような系では、基板上に固定されたPI前駆体(ポリアミド酸:PAA)フィルムを熱イミド化する際に、XY方向に沿って主鎖が自発的に配向する現象(熱イミド化誘起面内配向)が顕著に起こる<sup>6), 7)</sup>。ピロメリット酸二無水物(PMDA)と4,4'-オキシジアニリン(4,4'-ODA)から得られる最もよく知られたPIでは、主鎖がエーテル結合部で折れ曲がってしまうため、低CTE化には不利な構造であり、実際にこれを実験室でガラス基板上に普通に製膜すると、20~30  $\mu\text{m}$ 厚のフィルムで約40 ppm/KのCTEが得られる<sup>5)</sup>(工業的にはRoll-to-Rollで縦横延伸されながら製膜されるので、この値よりCTEは若干低下する)。

しかしながら低熱膨張性PI系には一般に、膜韌性が必ずしも十分ではないというFPC絶縁基板用途として重大な欠点がある。これは、主鎖が剛直で直線性が高いと、どうしても主鎖同士の絡み合いが乏しくなるためである。この問題を回避する有効な方策としては、4,4'-ODAのような屈曲性モノマーを適量部分的に用いる(共重合する)ことが有効である。もし剛直モノマー成分のみ用いた系が、CTE<10 ppm/Kの超低CTEを示すのであれば、CTEが20 ppm/Kを越えない範囲で4,4'-ODAを共重合して膜韌性を改善することが可

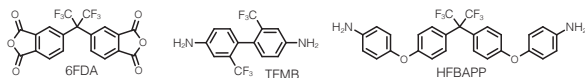


図2 吸水率の低減に有効な市販の含フッ素モノマーの例

能である。

### ● 低吸水性・低誘電率ポリイミド

PIフィルムのCHEを下げるには、吸水率を下げるのが最も直接的な方策であり、化学的手法と物理的手法がある。前者はポリイミドの骨格に疎水性の高い構造単位や置換基を導入し、積極的に化学構造を修飾するものであり、劇的な効果が期待できる。その反面、大幅な分子構造の変更を伴うので、元来ポリイミドが持つ優れた特性まで犠牲にし兼ねない。一方物理的手法は、加工条件を最適化して凝集状態を制御するものであり、具体的には結晶性を高め、水分子が主に侵入するアモルファス部分を減らし、さらにアモルファス領域でより密な分子パッキングをとれるように製膜条件を最適化する方法である。3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)と

-フェニレンジアミン(*p*-PDA)から得られる市販PIフィルム(UPILEX<sup>®</sup>-S)は、吸水・吸湿の原因になるイミド基含有率が高い割に比較的低い吸水率(1.4%<sup>8)</sup>)を示すが、これは結晶化<sup>6), 9)</sup>の効果によるものではないかと考えられる。しかしながら主鎖が剛直すぎて(分子運動性が乏しすぎて)結晶化(再配列)できない場合や、分子構造上の理由(非対称構造、嵩高い置換基の存在など)で結晶化しにくいPI系が実際には多く、物理的方法が適用できない場合も少なくない。

図2に例示するようなフッ素基[特にトリフルオロメチル(CF<sub>3</sub>)基]を含むモノマーを用いると、低吸水性に加えて、PIフィルムの誘電率低減にも有効である<sup>10), 11)</sup>。しかしながら、6FDAやHFBAPPのように非直線構造のモノマーを用いると、フィルム作製工程でPI主鎖が十分に面内配向せずCTEの増加が避けられないので、低CTE特性維持の観点からは、これらを少量共重合する方法に限られる。低CTE・低吸水性・低ε<sub>r</sub>に有効な含フッ素市販モノマーは現状TFMBに限ら

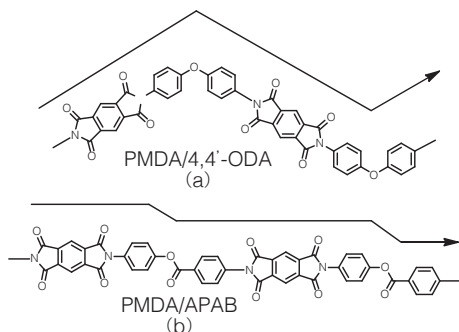


図3 伸びきり鎖の直線性の比較

れている。また、芳香環のπ電子を排除した脂環式モノマー特に脂環式テトラカルボン酸二無水物の使用は、PIフィルムの透明化<sup>12), 13)</sup>だけでなく、誘電率低減にも効果がある<sup>14)</sup>。

基本的に極性基を含まず芳香環から成る分子量の大きなモノマーを用いて、分極率の高いイミド基の含有率を結果的に低下させる方法も吸水率低減に一定の効果がある<sup>15), 16)</sup>。この観点から、PMDA→s-BPDA→TPDA(3,3',4,4'-*p*-terphenyl-tetracarboxylic dianhydride)のように、パラ結合で連結しながら芳香環数を増加することで、低熱膨張特性を維持したまま吸水率を低減できる。

### ● 低熱膨張性・低吸水性・低吸湿膨張性変性ポリイミド：ポリエステルイミド(PEsi)

前述のように、低CTEを維持しながら、低吸水性・低CHEを達成するには、PMDA→s-BPDA→TPDAのように、芳香環をパラ位でつなげて延長した剛直・直性状構造を有するモノマーを用いることが好ましい。しかしながら、芳香環を直接いくつも連結するには、クロスカップリングのような手間のかかる反応経路が必要となるため、製造コストの問題がある。代わりに芳香環をパラ位でつなぐ適切な連結基があればよいが、選択肢はあまり多くはない。例えば連結基がエーテル基の場合、図3(a)のPMDA/4,4'-ODA系のように主鎖が大きく折れ曲がって、伸びきり鎖は直線状にならず、実際前述のようにこのPIフィルムは低CTEを示さない。一方アミド結合は、ケト-エノール互変異性による2重結合性と分子間水素結合により、剛直な連結基として振舞い、低CTE化