

低誘電化を目指した低分子量 PPE の 熱硬化性樹脂への展開



企業レポート

稲垣佳那*

Developing Thermosetting Resin System
with Low Molecular Weight PPE to achieve Lower Dielectric Property

Key Words : Poly phenylene ether (PPE), low molecular weight,
dielectric property, glass transition temperature

1. はじめに

人間の利便性や快適性の追求により情報通信分野は大きく発展している。いつでもどこでもほしい情報が得られるユビキタスな社会が現実になり、インターネットを通して大量の情報が通信されている。近年、スマートフォンやパソコンで動画が滑らかに見られるようになった背景には、ネットワークを支えるサーバやルータが大量の情報を高速に処理できるようになったことがある。

当社では各種電子回路基板 (PCB) の開発を行っている。PCB とは、半導体、コンデンサ、抵抗部品等の多数の電子部品を表面に固定し、その部品間を配線で接続することで電子回路を構成する基板である。IT 通信のようにデジタル信号を大量に伝達するには、信号波長を短くし、高周波化する必要がある。電子機器内の電気信号は配線回路を介して部品間を移動するが、高周波域の電気信号は減衰が大きくなるために、伝送特性の良い PCB が望まれている。PCB に用いる絶縁材料は誘電体であるために、分子レベルで分極を有しており、交流信号を誘電体に印加すると分極が起こり、正負の電荷が誘電体内で反転運動を始めるが、信号が高周波域になると分極の反転が追従できなくなるため、電気信号が熱エネルギーとして消費されることになる。従って、IT 通信機器用 PCB 材料は、分極率が小さい、いわゆる

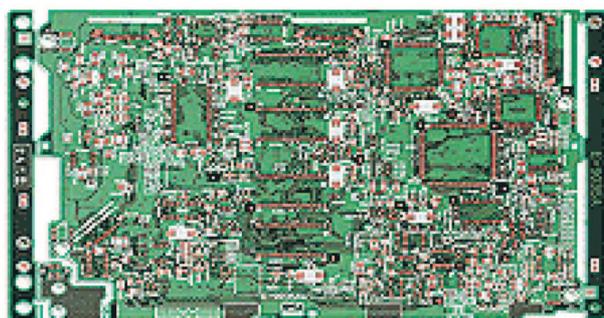


Fig.1 Printed circuit board

る低誘電率化や、低誘電正接化が要求される。

また、PCB は、鉛フリーはんだに対応するために耐熱性をより向上させることが必要になってきている。さらに、配線数増大に伴って高多層化が進んでおり、内層回路を貼り合わせるのに必要な溶融特性や、高ガラス転移温度化や低熱膨張化も必要となる。

従来から PCB に多く用いられている熱硬化性樹脂のエポキシやポリイミドは、ネットワーク構造を形成するために極性基を多く含むことから、低誘電率化の達成が非常に難しい。また、フッ素の導入による低誘電率化の検討もなされているが、工業化が難しく、あまり普及していないのが実情である。一方、熱可塑性樹脂である PE (ポリエチレン) や PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) は、誘電特性は非常に良いが多層成形性や耐熱性に大きな課題を有している。

当社はこれまで PPE (ポリフェニレンエーテル : Fig.2) に着目し、高周波対応用 PCB の開発を進めてきた。PPE は、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として使用されるフェノール類の一種であるためネットワークポリマー化も可能であり、電気特性に優れ (Table 1)、伝送速度の高速化や伝送損失の低減に効果が期待される化合物である¹⁾。



*Kana INAGAKI

1982年4月生
大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 博士前期課程修了 (2007年)
現在、パナソニック株式会社 解析センター 分析解析サポートグループ 分析化学
TEL : 06-6903-0969
FAX : 06-6906-1851
E-mail : inagaki.kana@panasonic.com

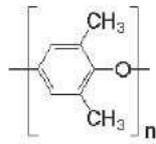


Fig.2 Poly phenylene ether (PPE)

Table 1 Electric property of various resins

Resin	Dielectric Constant (Dk) @1GHz	Dissipation Factor (Df) @1GHz
Epoxy	3-5	0.01-0.03
Polyimide	3-5	0.005-0.010
PPE	2.5	0.002
PE	2.3	0.001
PTFE	2.1	0.0005

しかし、熔融流動性や溶剤溶解性が著しく乏しく、反応性も低いため、PCBへの応用が困難であった。そこで、PPEを変性したり、硬化系を工夫することで、PPEの電気特性を活かした各種ネットワークポリマー形成を行ってきた。本報では、期待すべき低分子化PPEを用いたネットワークポリマー形成における研究事例を紹介する。

2. 低分子化PPEの検討

2-1. 反応性評価

低分子化PPEのネットワークポリマー化への可能性を調べるため、PPE末端OH基とエポキシとの反応性を評価した。通常のPPEは数平均分子量(Mn)が2万程度であるが、今回はMn=2350のPPE(以下H-PPEと記す)、および、Mn=1580のPPE(以下L-PPEと記す)の2種類で検討した結果を示す。エポキシ樹脂には、アルキルフェノールモノグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を用いた。L-PPEとH-PPEそれぞれをエポキシ樹脂と当量比で1:2になるように、トルエンに溶解し、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールを触媒として1%加えた。加熱攪拌した後、¹H NMRを測定し、PPEの末端OHの反応性をOH基の両側に隣接するメチル基の¹H NMRのピーク変化で評価した(Fig.3)。

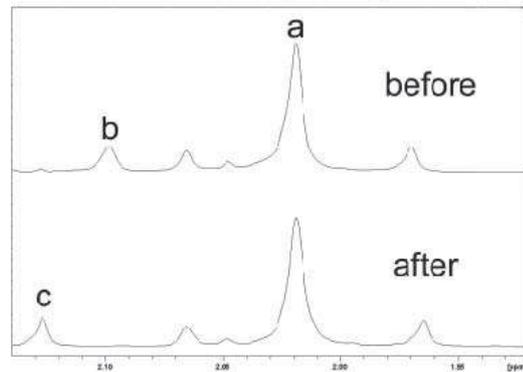
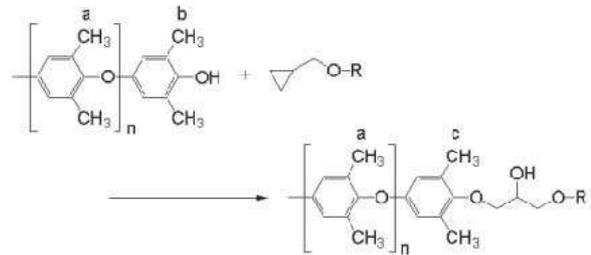


Fig.3 Reaction mechanism and model NMR spectrum

その結果、H-PPEは200℃・5分間加熱で、反応率約5%程度であったのに対し、L-PPEは150℃・5分間加熱でも90%以上も反応することが分かった。分子量のより小さなPPEを用いることで、分子運動が活発になり、PPEの反応性が著しく向上したものと考えられる。

2-2. PCBの物性評価

次にこのL-PPEを用いて作製したPCBの特性を評価した。Table 4に示したエポキシ樹脂とL-PPEが、当量比で5:3になるように配合し、トルエンに溶解し、触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾールを1%加えてワニスを作製した。

Table 4 Property of blended epoxy

Epoxy type	BPF	CN
Epoxy eq.	171	210
Number of Functional	2	5

a) BPF = bis phenol F type epoxy
b) CN = cresol novolac type epoxy

また、比較対象として、L-PPEのかわりに汎用フェノールノボラックを用いたワニスも作製した(Table 5)。

Table 5 Experimental Composition

	No.1	No.2	No.3
Epoxy	BPF	CN	BPF
Cross linker	L-PPE	L-PPE	Phenol novolac
Catalyst	2-Ethyl-4-Methylimidazole		
Functional	toluene		

調整したワニスを手ガラスクロスに含浸後、乾燥したものを6枚と銅箔を重ね合わせ、プレス成形を行い、銅張積層板を作製した。この積層板を用いて、PCBとして要求されるガラス転移温度、比誘電率、誘電正接、吸湿はんだ耐熱性について評価した。ガラス転移温度は、動的粘弾性試験を用いて、曲げモードにより2Hzで5℃/分の条件で測定した。また比誘電率と誘電正接は、空洞共振器摂動法により室温下10GHzで評価した。吸湿はんだ耐熱性は、積層板を温度121℃、湿度100%の状況下に6時間放置した後、288℃のはんだ浴に20秒間浸漬すること

により表面異常が発現するかどうかにより評価した。

物性評価の結果をTable 6に示す。L-PPEとエポキシ樹脂を用いることで、汎用材料No.3よりも電気特性が大幅に向上することが分かった。二官能エポキシを用いたNo.1では耐熱性に課題があるが、No.2のようにエポキシの官能基数を増やすことで耐熱性を向上させることが可能である。一方、誘電特性に関しては、エポキシ樹脂の種類に関わらず、良好であることが分かった。

3. まとめ

誘電特性に優れたPPEの低分子量タイプは、エポキシと良好な反応性を示し、多官能エポキシとの熱硬化物は、ガラス転移温度、電気特性が良好であることも分かった。低誘電性と高耐熱性を両立させた高周波対応PCBへの応用が期待される。

今後、ますます発展することが予想される情報化社会に貢献すべく、今後も熱硬化性樹脂やその解析評価の研究を推進していきたい。

Table 6 Property of CCL

Property	No.1	No.2	No.3
Glass transition temperature (Tg)	170 °C	200 °C	170 °C
Dielectric constant (Dk)	3.9	3.9	4.5
Dissipation factor (Df)	0.012	0.012	0.020
Solder Heat Resistance	NG	OK	OK

参考文献

- 1) 藤原弘明, エレクトロニクス実装学会関西支部主催 第3回 技術講演会「高速高周波配線基板の最新動向, 3. 高速伝送用配線基板材料の樹脂について」予稿集, 大阪, 15. Dec.(2006), p.42-70
- 2) 米国特許 USP7,541,421
- 3) David F.Ewing, Org.Magn.Reson., 12, 499 (1979)
- 4) J.Krijgsman, Polymer, 44, 7055 (2003)