

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド (11) 銅箔接着性の改善の検討

東邦大理 ○辻村優実、岡 美幸、長谷川匡俊

【緒言】

近年、携帯電話等の小型電子機器の限られた空間での省スペース配線のため、屈曲部の配線に優れたフレキシブルプリント配線基板(FPC)の重要性が高まってきている。高密度実装を更に進めるため、FPC ベースフィルムの寸法安定性、耐熱性、電気特性、機械特性等の要求がますます厳しくなっている。現在 FPC 用耐熱絶縁材料としてポリイミドが用いられているが、現行のポリイミドでは吸湿寸法安定性の面で十分ではない。本研究では低熱膨張係数(CTE)および低吸湿膨張係数(CHE)または低吸水性を同時に有するポリエステルイミド (PEsI) を開発した。更に銅箔との接着性を評価したので報告する。

【実験】

1. モノマー合成

新規なエステル基含有テトラカルボン酸二無水物(TAMPHB)を図1に示すスキームで合成した。まず4-アセトキシ安息香酸(ABA)を塩化チオニルを用いて塩素化して、4-アセトキシ安息香酸クロリド(ABC)を得た。これに 1/2 当量のメチルヒドロキノン(2,6-メチルピロキノン)をピリジンで脱炭酸剤として用い、室温で 24h 反応させMPBACBを得た。これをアルカリ水溶液にて芳香族エステル基が壊れないように注意して、末端のアセトキシ基のみ上手く加水分解を行い、MPBHBを得た。さらにMPBHBをトリメリット酸クロリド(TMAC)と反応させ、TAMPHBを得た。これを γ -ブチラクトンから再結晶して精製した。FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析より分子構造を確認した。また示差走査熱量分析(DSC)より 250.0℃に観測されたシャープな融解ピークより、得られたTAMPHBは極めて高純度であることが示唆された。

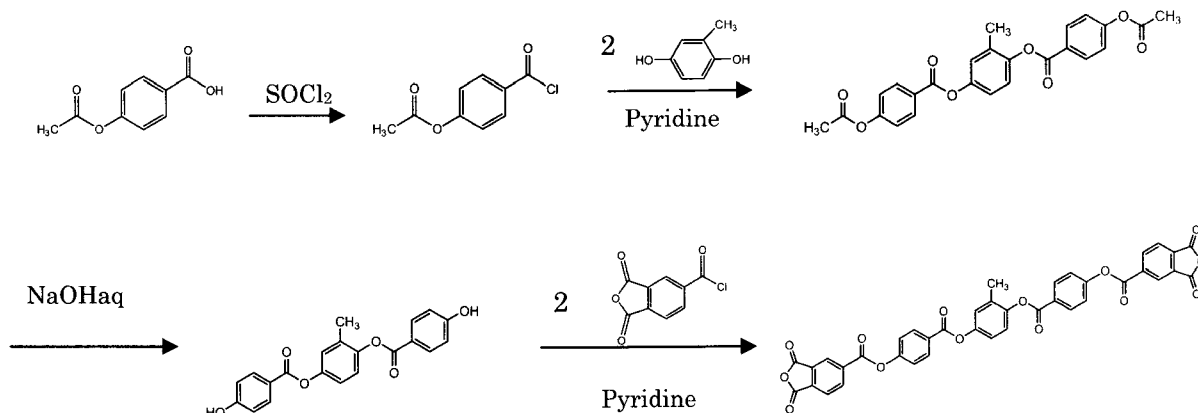


図1 TAMPHBの合成スキーム

2. ポリエステルイミド前駆体の重合、イミド化および膜物性評価

よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒 (DMAcまたはNMP) に完全に溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、室温で 24 時間以上攪拌し、粘稠な PEsi 前駆体 (PEsAA) 溶液を得た。PEsAA 溶液の固有粘度は 0.5wt%、30℃でオストワルド粘度計を用いて求めた。PEsAA 溶液をガラス基板上に流延し、80℃/2h 乾燥した後、所定の温度で熱イミド化した。さらに残留ひずみを除去するため、基板からはがして所定の温度で熱処理を加えた。得られた PEsi フィルムについてガラス転移温度 (T_g)、線熱膨張係数 (CTE)、5% 熱重量減少温度 (T_d^5)、機械的特性、吸水率、吸湿膨張係数 (CHE) 等を評価した。またキャスト法により 2 層銅張積層板を作製し、銅箔ピール強度 (180℃剥離試験、銅箔：古河電工 F3-WS 厚さ 18 μ m) を測定した。

【結果および考察】

1. TAMPHB系PEsiの膜物性

表 1 に得られた PEsi の膜物性の一例を示す。TAMPHB は各種ジアミンと高い重合反応性を示し、得られた PEsAA は固有粘度が 1.0~4.5dL/g の範囲であり、高分子量体であった。PDA や ATAB のような剛直なジアミンと組み合わせることで極めて低い CTE 値(5~15ppm/K)が得られた。これらの系に屈曲性ジアミンである 4,4'-ODA を 30mol% 共重合することで容易に銅箔の CTE 値にフィッティング可能であり、それと同時に膜韌性は大幅に改善することが出来た。さらに KAPTON-V (PMDA/4,4'-ODA) フィルムの CHE 値が約 20ppm/RH% であるのに対し、TAMPHB/ATAB(80)+ODA(20) 共重合体では CHE=2.3ppm/RH% と極めて優れた吸湿寸法安定性を達成した。しかし、銅箔-PEsi 間のピール強度が 0.57kgf/cm と 1kgf/cm に満たず、十分ではないため、次のステップとしてピール強度の改善について検討を行った。

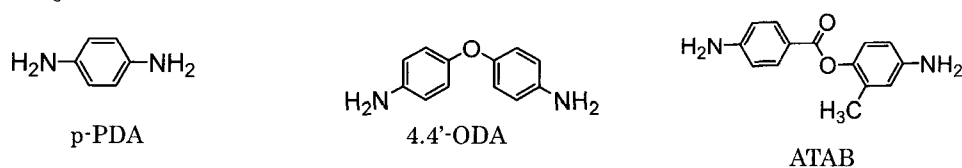


図 2 本研究で用いた主なジアミン

表 1 TAMPHB系PEsiの膜物性

Dianhydride	Diamine	固有粘度 (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	CHE (ppm/RH%)	破断伸び (%)	ピール強度 (Kgf/cm)
TAMPHB	PDA	3.80	400	5.0	0.39	-	14.8	-
TAMPHB	PDA(70)+ODA(30)	4.50	347	17.5	0.36	2.3	38.4	0.46
TAMPHB	ATAB	1.85	362	11.7	0.17	-	21.3	-
TAMPHB	ATAB(80)+ODA(20)	1.43	331	17.6	0.28	1.5	34.8	0.57

2. 銅箔ピール強度の改善

2-1 極性基を有するモノマーを少量導入する方法

表2 TAMPHB系PEsIの膜物性

Dianhydride	Diamine	固有粘度 (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	CHE (ppm/RH%)	破断 伸び (%)	ピール 強度 (kgf/cm)
TAMPHB	PDA(70)+ODA(30)	4.50	347	17.5	0.36	2.3	38.4	0.46
TAMPHB(98) +TA-X(2)	PDA(70)+ODA(30)	2.07	345	15.0	0.34	-	26.4	0.58
TAMPHB	ATAB(80)+ODA(20)	1.43	331	17.6	0.28	1.5	34.8	0.57
TAMPHB(98) +TA-X(2)	ATAB(80)+ODA(20)	1.26	330	19.8	0.28	-	24.3	0.60

銅箔ピール強度を改善するためのアプローチとして、極性基を有する新規なモノマー(TA-X)の部分的導入を検討した。表1に示したPEsI共重合体に対してこれらの物性低下を抑えるために、TA-Xをわずかに2mol%共重合させたところ、優れた物性を大きく損なうことなしにピール強度の若干の改善が見られた(表2)。

これはX基が極性基であるため、銅との親和力が増した影響ではないかと考えられる。

2-2 イミド化温度によるピール強度への影響

表3 ピール強度に対するイミド化温度の効果

組成	T _g (°C)	イミド化	ピール試験 (kgf/cm)
TAMPHB /p-PDA(70)+4,4'-ODA(30)	347	250°C/1h+300°C/1h	0.46
		380°C/1h	0.57
		180°C/0.5h+400°C/1h	0.66
TAMPHB(98)+TA-X(2) /p-PDA(70)+ODA(30)	345	250°C/1h+300°C/1h	0.58
		400°C/1h	0.80
TAMPHB /ATAB(80)+ODA(20)	331	250°C/1h+300°C/1h	0.57
		400°C/1h	0.80

イミド化条件をピール強度の改善を試みたところ、より高温でイミド化した方が高いピール強度が得られることがわかった。また表3よりイミド化温度をT_gより高く設定することで、ピール強度が改善されていることがわかる。これは恐らく、そのアンカー効果によるものではないかと考えられる。またTA-Xを少量共重合することで、PDAや4,4'-ODAといった安価なジアミンを用いたPEsI系でもピール強度を改善することが可能であった。