

メロファン酸二無水物から誘導されるポリイミド(3)
 新規な銅張積層板用耐熱性接着剤
 東邦大理 野村 亮、長谷川 匡俊

【緒言】我々は、これまで 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)と 2,3,3',4'-BPDA (a-BPDA)、2,2',3,3'-BPDA(i-BPDA)から得られるポリイミド(PI)の物性に対する異性体効果を調査してきたが、同じジアミン成分で比較すると折曲がった骨格をもつa-BPDA系やi-BPDA系PI膜の方が剛直な構造のs-BPDA系よりも常にT_gが高く、熱及び溶液加工性により優れていることを報告した。本研究ではその延長として、PMDAの異性体であるメロファン酸二無水物(MPDA、JFEケミカル)(Fig 1)系について重合反応性及び膜物性を評価し、PMDA系と比較して異性体効果を調べた。その結果、MPDA系は比較的高いT_gを保持したまま、PMDA系に比べて熱加工性やNMP等の各種有機溶媒に対する溶解性(溶液加工性)に優れていることがわかった。本研究では銅箔や非熱可塑性PIフィルムに対するMPDA系PIの接着性を評価し、従来の熱可塑性PI(TPI)よりもはるかに高いT_gを有する新規な擬似2層銅張積層板用高温接着剤として適用可能であるかどうか検討した。

【実験】再結晶又は昇華精製したジアミンを脱水した溶媒(DMAc又はNMP)に完全に溶解させてから、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を加え、室温で攪拌して重合を行った。攪拌時間は最も溶液粘度が高くなるように重合条件を設定した。得られたポリイミド前駆体(ポリアミド酸、PAA)溶液をガラス基板上に流延し、60~80℃で2時間乾燥させPAAフィルムを作製した。これを真空中で300℃または350℃で熱イミド化し、基板から剥がした後、残留応力を取り除くため所定の温度で熱処理をし、PIフィルムを得た。PIフィルムはまた、PAA溶液に化学イミド化剤を投入して室温で化学イミド化後ポリイミド粉末として単離し、NMPに再溶解してワニスとし、同様の条件で熱処理する方法でも作製した。これらのPIフィルムについてT_g、機械的特性、吸水率(W_a)、接着性試験(プレス条件:360℃/0.5h 6.2MPa、試験方法:180°剥離試験、銅箔:古河電工F2-WS 厚さ12 μm、PIフィルム:アピカルNPI 厚さ25 μm)、有機溶媒に対する溶解性などを評価した。

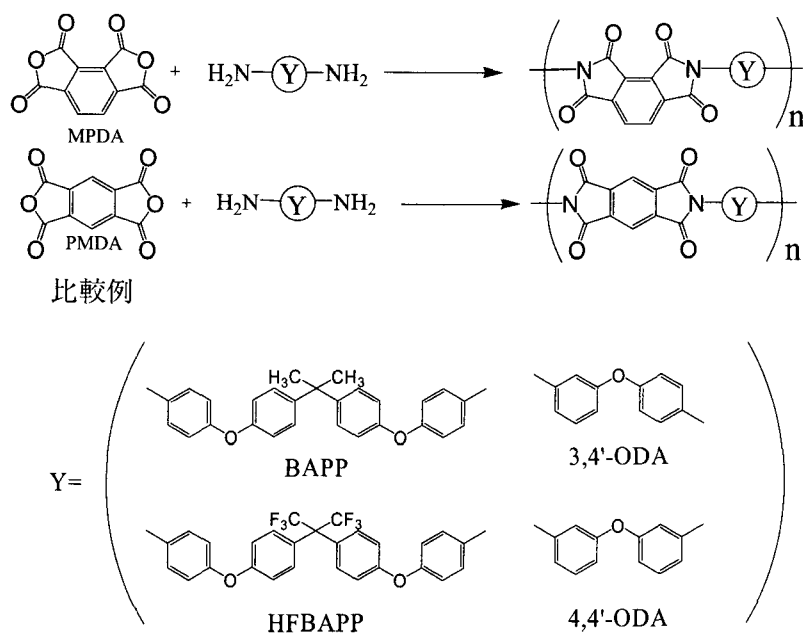


Fig1 重合経路と用いたモノマーの構造

【結果・考察】 Table 1 に様々なジアミン成分、さらにTable 2 にBAPPと 4,4'-ODAを併用した共重合系のPI膜物性を示す。また、溶解性試験の結果をTable 3 に示す。MPDAを用いて得られたPIはすべての系で $T_g \geq 250^\circ\text{C}$ という高い耐熱性を示した。またMPDA系は更に、NMP等の有機系溶媒に高い溶解性を示した。その中でもMPDA/BAPP系は、 $T_g = 280^\circ\text{C}$ と高 T_g を保持しながら破断伸び(E_b)=161%と極めて高靱性を示した。更に、銅箔上に直接PI層を形成したサンプル(2層銅張積層板)ではピール強度 1.00kgf/cmが得られ、また銅箔と非熱可塑性PIフィルムとをMPDA/BAPP接着層を介して熱圧着させたサンプル(擬似二層銅張積層板)でもピール強度 0.84 kgf/cmと良好な接着性が確認された。一方、PMDA/BAPP系では高 T_g 、高 E_b 、高い接着性(2層銅張積層板=1.13kgf/cm)を示したが、NMPなどの有機系溶媒には全く溶解性を示さなかった。MPDA系の更なる T_g の向上を目的としてジアミン成分に 4,4'-ODAを用いて共重合を試みた。その結果、高い溶解性と良好な接着性を保持したまま 300°C 近くまで T_g が増加し、耐熱性を改善することが出来た。

Table 1 MPDA系PIとPMDA系PIの膜物性

酸二無水物	ジアミン	固有粘度 (PAA) (dL/g)	T_g ($^\circ\text{C}$)	CTE (ppm/K)	$Td5(N_2)$ ($^\circ\text{C}$)	$Td5(\text{air})$ ($^\circ\text{C}$)	Solubility in NMP
PMDA	BAPP	2.30	287	56.7	500	451	insoluble
MPDA	3,4'-ODA	1.64	315	46.3	507	485	>12wt%
PMDA	3,4'-ODA	1.00	ND	43.5	556	531	insoluble
MPDA	HFBAPP	0.61	272	56.7	512	490	>15wt%
PMDA	HFBAPP	2.02	327	58.5	519	505	insoluble

酸二無水物	ジアミン	吸水率 (%)	破断伸び (Max) (%)	ヤング率 (GPa)	ピール強度 (kgf/cm)	
					銅箔 (二層タイプ)	疑似二層タイプ
MPDA	BAPP	0.93	161.2	1.92	1.00	0.84
PMDA	BAPP	0.41	169.0	2.18	1.13	—
MPDA	3,4'-ODA	2.56	9.3	2.15	1.07	1.20
PMDA	3,4'-ODA	—	—	—	—	—
MPDA	HFBAPP	0.44	21.2	2.24	1.00	0.67
PMDA	HFBAPP	0.57	9.05	1.77	—	—

Table 2 MPDA 系 PI 共重合体の膜物性

酸二無水物	ジアミン	固有粘度 (PAA) (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	T _d ⁵ (air) (°C)	Solubility in NMP
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (60 : 40)	0.84	294	54.1	497	457	>12wt%
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (70 : 30)	1.18	289	49.5	488	453	>12wt%
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (80 : 20)	0.72	294	60.0	496	473	>12wt%

酸二無水物	ジアミン	吸水率 (%)	破断伸び (Max) (%)	ヤング率 (GPa)	ピール強度 (kgf/cm)	
					銅箔 (二層タイプ)	疑似二層タイプ
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (60 : 40)	0.44	79.8	2.01	0.40	0.70
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (70 : 30)	0.41	100.9	2.08	0.93	0.87
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (80 : 20)	0.66	112.6	1.97	0.87	0.84

Table 3 PI フィルムの溶解性

	NMP	DMAc	DMF	GBL	DMSO	m-cresol	THF	CHCl ₃
MPDA/BAPP	++	++	++	++	++	++	±	++
PMDA/BAPP	-	-	-	-	-	-	-	-
MPDA/3,4'-ODA	++	++	++	++	++	++	-	-
PMDA/3,4'-ODA	-	-	-	-	-	-	-	-
MPDA/BAPP:4,4'-ODA (60:40)	++	++	++	++	++	++	-	±
MPDA/BAPP:4,4'-ODA (70:30)	++	++	++	++	++	++	-	±
MPDA/BAPP:4,4'-ODA (80:20)	++	++	++	++	++	++	-	++

注) ++ : 室温で速やかに溶解

± : 加熱溶解するも不溶物が残る - : 不溶