

新規芳香族ポリイミド接着剤

児玉 洋一*, 森 峰寛

三井化学株式会社 機能材料事業本部 開発センター 複合技術開発部

〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32

Tel: 0438-64-2421 Fax: 0438-64-2487

【はじめに】

フレキシブルプリント基板や半導体パッケージ等に代表されるマイクロエレクトロニクス分野で耐熱性接着剤として広く用いられているポリイミドには、優れた耐熱性に加えて、近年、低温接着性という特性が要求されてきている。一般に、低温接着性を向上させるためにはガラス転移温度(Tg)を低下させる必要があり、また、低 Tg 化にはポリイミド主鎖の屈曲性を高める必要があることが知られている。従来、主鎖屈曲性を高めるために、ポリイミドの原料モノマーである酸二無水物やジアミンに長鎖脂肪族やシリコン鎖を導入するという方法が採用されてきた。しかし、この場合、化学的耐熱性や耐燃性が低下する、あるいは、揮発性ガスが発生する等の問題があった。そこで、本検討では、低温接着性と高耐熱性を併せ持つポリイミド接着剤を開発することを目的とした。

【実験】

1,3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン(APB5)は既報に従い合成した¹⁾。1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB3)、1,3-ビス(3-マレイミドノフェノキシ)ベンゼン(APB3BMI)、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物(BPPA)はいずれも市販品をそのまま使用した。

ポリイミド前駆体であるポリアミド酸は、酸二無水物/ジアミンのモル比 0.95 で混合し、室温で 24 時間攪拌することで、約 20%のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液として得た。また、APB3BMIを配合する場合は、そのポリアミド酸溶液に所定量混合し、室温でさらに 6 時間攪拌した。

ポリイミドフィルムは、ガラス板上にポリアミド酸溶液を塗布し、50℃から 270℃まで昇温速度 7℃/分で加熱し脱溶剤させ、その後、ガラス板から剥離することで得た。

Tg は、マックスサイエンス製 DSC-3110 を用いて、空気下、昇温速度 10℃/分で測定した。5%重量減少温度(Td5)は、島津製作所製 TGA-51 を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 10℃/分で測定した。また、弾性率の温度依存性は、TA インストルメント製 RSA-II を用いて、窒素雰囲気下、周波数 10Hz、昇温速度 5℃/分で測定した。

【結果と考察】

APB5 及び APB3 からなる芳香族ポリイミド接着剤の Tg と Td5 を Table 1 に示す. APB5 からなるポリイミド(PMDA-APB5, BPDA-APB5, BTDA-APB5, ODP-APB5, BPPA-APB5)は, 対比する APB3 からなるポリイミド(PMDA-APB3, BPDA-APB3, BTDA-APB3, ODP-APB3, BPPA-APB3)に比べて, Td5 は大きく変わらないのに対して Tg は低いことがわかる. すなわち, APB5 を使用することで化学的耐熱性を低下させることなく低 Tg 化できることがわかる.

Table 1 Thermal characteristics of novel aromatic polyimides

	Tg of polyimide film (°C)	Td5 of polyimide film (°C)
PMDA-APB5	160	564
BPDA-APB5	156	572
BTDA-APB5	153	569
ODPA-APB5	136	558
BPPA-APB5	137	555
PMDA-APB3	202	558
BPDA-APB3	191	570
BTDA-APB3	195	569
ODPA-APB3	166	551
BPPA-APB3	158	540

一般に, マイクロエレクトロニクス分野での耐熱性は JEDEC テストと呼ばれる吸湿 + 260°C 加熱で評価される. このテストで多く観測される欠陥は, ポリイミド内で吸湿された水分が 260°C 加熱により急激に気化し膨張する, いわゆるポップコーン現象である²⁾. ポップコーン現象を防止するには, ポリイミドの吸湿率を下げるか, あるいは, ある温度でのポリイミドの弾性率をその温度での水分の蒸気圧よりも高くする必要がある. 本検討では後者のアプローチを採った. ポリイミドの弾性率を上げる効果的な方法は Tg を上げることであるが, 前述の低 Tg 化目的と相反する. そこで, Tg 以上の温度領域での弾性率(高温弾性率)を上げることとした. 高温弾性率はゴム状平坦領域での弾性率と換言でき, この弾性率はポリイミドの架橋点間分子量と関連があることが知られている³⁾. 従って, ポリイミド内に架橋可能な部位を導入すれば, 高温弾性率を上げることができる. 本検討では, カルボニル基とアミノ基とが脱水反応してイミン結合を生成するコンセプトをポリイミドに適用した. すなわち, ポリイミド主鎖内にカルボニル基を導入するために, 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を原料モノマーとして使用し, また, ジアミン過剰でポリイミドを重合することでアミン末端とした. このポリイミド主鎖内カルボニル基と末端アミノ基との脱水反応で生成するイミン結合を架橋点として機能させた.

また, さらなる低温接着性と高耐熱性を実現するために, 熱硬化性可塑剤として APB3BMI を配合した. BTDA-APB5 に APB3BMI を配合した場合の Tg の APB3BMI 配合率依存性を Figure 1 に示す. APB3BMI 配合率上昇に伴い Tg が低下することがわかる. 例えば, APB3BMI 配合率が 17 重量%(BTDA-APB5/17%APB3BMI)の時の Tg は 125°C であり, 無配合(BTDA-APB5)の時の Tg 153°C に比べて約 30°C 低下することがわかった.

Figure 2 に, BTDA-APB5, BTDA-APB5/17%APB3BMI の硬化前及び BTDA-APB5/17%APB3BMI

の硬化後の粘弾性挙動を示す。BTDA-APB5/17%APB3BMI は、BTDA-APB5 に比べて、硬化前はより低温で流動し、硬化後は高温弾性率がより高いことがわかる。なお、ここでの硬化条件は 300°C×1 時間とした。

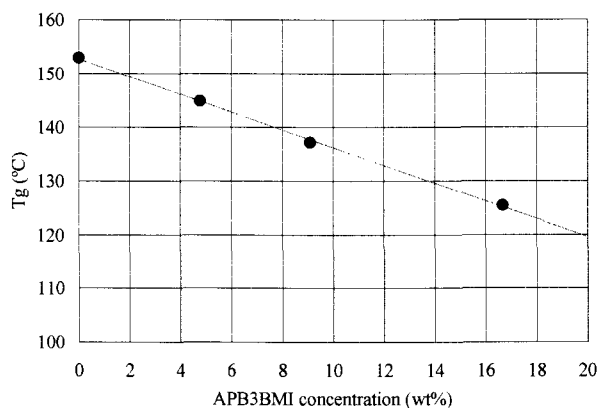


Figure 1 APB3BMI concentration dependence of Tgs f the mixtures

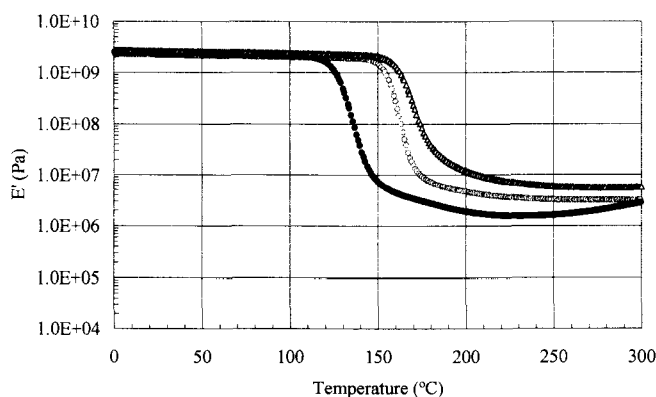


Figure 2 DMA curves of BTDA-APB5/17%APB3BMI before curing (●), BTDA-APB5 (○) and BTDA-APB5/17%APB3BMI after curing (△)

【結論】

低温接着性と高耐熱性を併せ持つポリイミド接着剤を開発することを目的に、新規屈曲性ジアミン、1,3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンと 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物のような分子内にカルボニル基を有する酸二無水物とからなるアミン末端新規芳香族ポリイミドを重合した。さらに、そのポリイミドに熱硬化性可塑剤として 1,3-ビス(3-マレイミドノフェノキシ)ベンゼンを配合することでさらなる低温接着性と高耐熱性を実現した。

参考文献

- 1) Y. Kodama, M. Mori, N. Nagai, and M. Kawaguchi, US Patent 6737503.
- 2) S. L. Buchwalter, P. J. Brofman, C. Feger, M. A. Gaynes, K.-W. Lee, L. J. Matienzo, and D. L. Questad, *IBM J. Res. & Dev.*, **49**, 663 (2005).
- 3) J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed, John Willey & Sons, 1980.