

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド (18)

銅箔接着性改善の検討

東邦大理 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おり、FPC の原反即ち、銅張積層板(FCCL)として接着剤を用いた 3 層材と、接着剤を使用しない 2 層材が知られているが、より寸法安定性に優れ高密度実装可能な 2 層 FCCL の重要性が益々高まってきている。しかし、現行の市販 PI フィルム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)、低吸水性および低吸湿膨張係数(CHE)を同時に有するポリエステルイミド(PEsI)を開発した。しかしながら、キャスト法にて銅箔上に PEsI 層を直接形成した場合、銅箔との接着性は必ずしも十分ではなかった。そこで、本研究では分子構造やフィルム作製条件を変化させ、銅箔との接着性の改善を検討した。

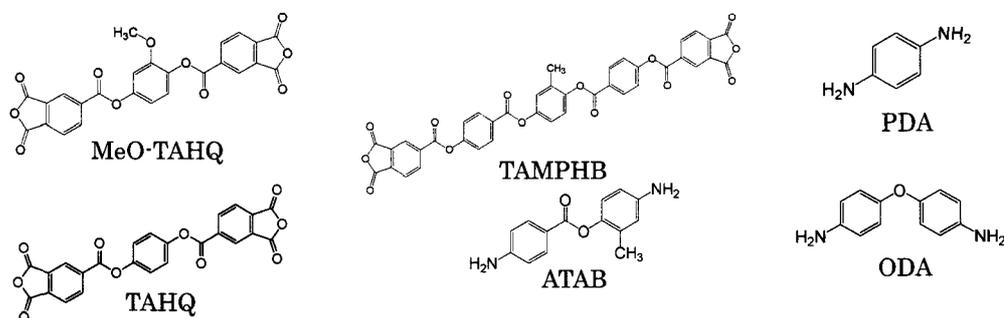


図1 ベースとなる PEsI のモノマー

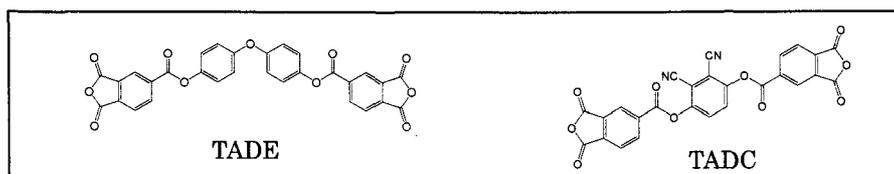


図2 銅箔接着性の改善が期待されるモノマー

【実験】

本研究で使用したベースとなる低 CTE および低 CHE を有する PEsI を得るためのモノマーを図 1 に示す。また、図 2 に銅箔との接着性の改善が期待されるモノマーの構造を示す。

1.各種テトラカルボン酸二無水物の合成

ジオールを脱水した THF に溶かし、脱酸剤としてピリジン存在下で、この溶液に 2 倍モル量のトリメリット酸二無水物クロリド(TMAC)の THF 溶液を、シリンジを用いて滴下し、氷浴中で数時間反応させ、更に室温で 24h 反応させた。析出物を水で洗浄してピリジン塩酸塩を除去した後、160°C/12h 真空中で加熱閉環処理した。次に、適当な溶媒を用いて再結晶を行い、再び所定の温度において加熱閉環処理して図 1 に示す各種テトラカルボン酸二無水物を得た。FT-IR、¹H-NMR、元素分析および示差走査熱量分析(DSC)より、これらのモノマーは極めて高純度であることが示唆された。

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 溶液の還元粘度は 0.5wt%、30°C 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°C/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した。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。

3. 銅箔ピール強度 (P_s) 測定 (180° 剥離試験)

キャスト法により銅箔 (古河電工製電解銅箔 F3-WS 厚さ 18 μ m) M 面上に PEsAA 溶液を流延し、80°C/3h 乾燥した後、所定の温度で熱イミド化を行い、銅箔上に PEsi フィルムを形成した。試験片を作るため、銅箔 S 面側にマスキングテープを貼り、塩化第二鉄溶液を用いてこれをエッチングし、2 層銅張積層板試験片を作製して、引張試験によって銅箔ピール強度 (180° 剥離試験) を測定した (図 3)。

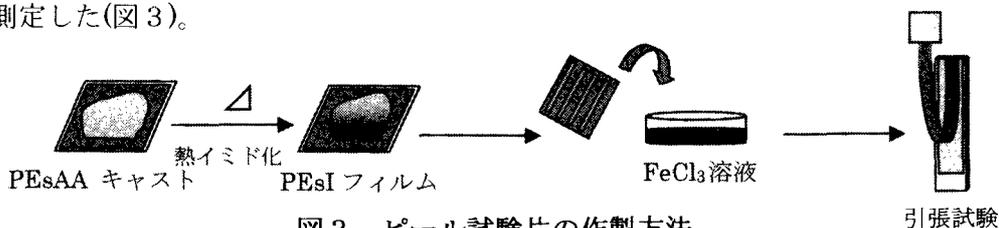


図 3 ピール試験片の作製方法

【結果および考察】

メチル基やメトキシ基を含有する ATAB や MeO-TAHQ のようなモノマーを用いると、後述のように分子運動性がよくなり、銅箔密着性に有利となることが期待される。しかし、一方でこれらの置換基の存在はしばしば難燃性を低下させる。我々が開発したリン含有モノマーを少量共重合すれば、他の物性を犠牲にすることなく難燃性を劇的に改善できることがわかっているので、元々難燃性の高いベースポリマーに銅箔密着性を付与するよりも、元々銅箔密着性の高い系に難燃性を後で付与する設計方針をとることにし、MeO-TAHQ や ATAB を積極的に用いて検討することにした。

①. 屈曲成分 (TADE) 共重合によるピール強度の改善

これまで、屈曲成分の導入が銅箔密着性改善に効果的であることを報告してきた。これは分子運動性が高まり、熱イミド化時の流動性がよくなった結果として、銅箔の凹凸面へのアンカーリングに、有利に働いたためだと考えられる。MeO-TAHQ/PDA(70);ODA(30)系にエーテル結合を有する TADE を 5~20mol% 共重合させることでピール強度および膜靱性の改善を試みた (表 1)。TADE を導入することで、破断伸びが 8.4→32.6% まで向上し膜靱性の改善が見られ、また、熱イミド化温度が 250°C/1h+300°C/1h と比較的低いにも関わらず、TADE を 10mol% 共重合した系において 0.53kgf/cm から 0.75kgf/cm までピール強度を改善することができた。しかしながら、TADE を導入しすぎると CTE が高くなりすぎることに注意を要する。

表 1 MeO-TAHQ(100-x);TADE(x)/PDA(70);ODA(30)系 PEsi の膜物性

TADE 使用量 x (mol%)	還元粘度 (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	ピール強度 (kgf/cm)	破断伸び (%) (max)
0	1.66	339	16.9	0.53	8.4
5	1.50	334	21.7	0.60	10.0
10	1.99	323	24.6	0.75	17.4
20	1.63	331	27.4	0.73	32.6

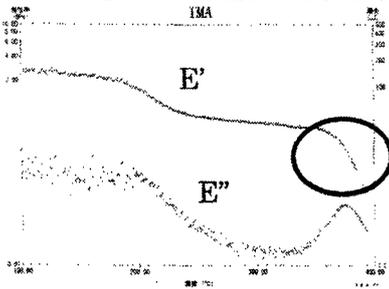
②.ピール強度に対するイミド化温度の影響

TAHQ/ATAB(70);ODA(30)系のピール強度の熱イミド化条件依存性を表2に示す。250℃や300℃でイミド化した場合、ピール強度は0.3~0.4kgf/cmであり、銅箔接着性が不十分であったが、イミド化温度増加と共にピール強度の顕著な増加が見られた。特にT_g以上である400℃でイミド化を行うことにより、ピール強度が0.73kgf/cmまで改善された。この結果は、図3に示すT_gでの貯蔵弾性率の明らかな低下からわかるように、分子運動性が高まったことに基づくアンカー効果によるものと考えられる。

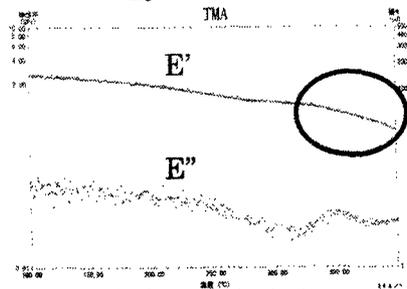
表2 TAHQ/ATAB(70);ODA(30)系のピール強度に対するイミド化温度の影響

イミド化温度	T _g (℃)	CTE(ppm/K)	ピール強度(kgf/cm)
250℃/2h	374	20.4	0.30
250℃/1h+300℃/1h	—	—	0.39
350℃/2h	370	19.3	0.47
350℃/1h+400℃/10min	—	—	0.67
400℃/1h	375	23.5	0.73

しかし、すべての系でイミド化温度の効果がみられるわけではなく、TAHQ/PDA(70);ODA(30)系のようにDMTA曲線においてT_gでの顕著な貯蔵弾性率の低下が見られない場合には400℃でイミド化してもピール強度はあまり改善されないことがわかった。



TAHQ/ATAB(70);ODA(30)系のDMTA曲線 (イミド化条件400℃/1h)



TAHQ/PDA(70);ODA(30)系のDMTA曲線 (イミド化条件250℃/1h+300℃/1h)

250℃/1h+300℃/1h Ps=0.40kgf/cm
400℃/1h Ps=0.48kgf/cm

図3 イミド化温度の効果と貯蔵弾性率変化

③.極性基を有するモノマー(TADC)の共重合によるピール強度の改善

銅箔との積極的な相互作用が働くことを期待して、極性基であるシアノ基含有モノマー(TADC)を高T_g、低CTE、低吸水性と優れた物性を示したTAMPHB/PDA(70);ODA(30)系に少量共重合した(表3)。その結果、わずか2mol%共重合しただけで、他の要求特性を犠牲にすることなくピール強度が0.46kgf/cmから0.58kgf/cmへ改善された。これはTADCの使用による分子運動性の増加によるというよりはむしろ銅-シアノ基間相互作用に起因するものと考えられる。イミド化条件を再検討したところ、この系においてもイミド化温度が増加するにつれてピール強度の改善が見られ、目標とする1.0kgf/cmには少し及ばないが0.80kgf/cmが得られた。

表3 TAMPHB(100-x);TADC(x)/PDA(70);ODA(30)系PEsIの膜物性

TADC 使用量 x (mol%)	イミド化温度	T _g (℃)	CTE(ppm/K)	吸水率 (%)	ピール強度 (kgf/cm)
0	250℃/1h+300℃/1h	347	17.5	0.36	0.46
	400℃/1h	—	—	—	0.66
2	250℃/1h+300℃/1h	345	15.0	0.34	0.58
	180℃/0.5h+400℃/1h	—	—	—	0.80