

メロファン酸二無水物から誘導されるポリイミド (6) 高 T_g、高密着性、
高靱性、高い溶液加工性を有する擬似 2 層銅張積層板用耐熱接着剤

東邦大理 野村 亮、長谷川 匡俊

【緒言】我々はこれまで BPDA の異性体効果について調査してきた。【1・4】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)系ポリイミド(PI)(図 1)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 PI は PMDA 系 PI よりやや低いながらも依然として高い T_g を保持したまま、PMDA 系に見られない優れた熱加工性や NMP 等の各種有機溶媒に対する優れた溶解性(溶液加工性)有しており、かつ銅箔や非熱可塑性 PI フィルムに対して高い密着性を示すことが判明した。【5,6】本研究では従来の熱可塑性 PI 系よりもはるかに高い T_g を有する新規な擬似 2 層銅張積層板用耐熱性接着剤として、MPDA 系が適用可能であるかどうか検討した。近年、ハンダ温度の増加に伴い、PI 接着剤中に吸収した水分が、ハンダリフロー工程の際に接着不良などの悪影響を及ぼす恐れがあることが指摘されている。そこで本研究では、MPDA 系 PI について吸水率や吸湿膨張係数(CHE)についても評価した。

【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。攪拌時間は後述するように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)溶液に化学イミド化剤(無水酢酸/ピリジンの混合溶液)を投入し、室温で 12h 攪拌して化学イミド化後、反応溶液をメタノール中に滴下して析出させ、これをろ過・乾燥した。得られた PI 粉末を NMP に再溶解し、PI 溶液をガラス基板上に流延し、80℃で 2 時間乾燥させ、これを真空中 300℃で熱処理した。その後ガラス基板上から剥がし、残留応力を取り除くため所定の温度で熱処理して PI フィルムを作製した。PI フィルムについて動的粘弾性(DMTA)、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_{d5})、破断伸び(ε_b)、弾性率、破断強度、吸水率(W_a)、有機溶媒に対する溶解性、吸湿膨張係数(CHE) を評価した。また、銅箔密着性は引張試験にて 180°ピール強度から評価した。

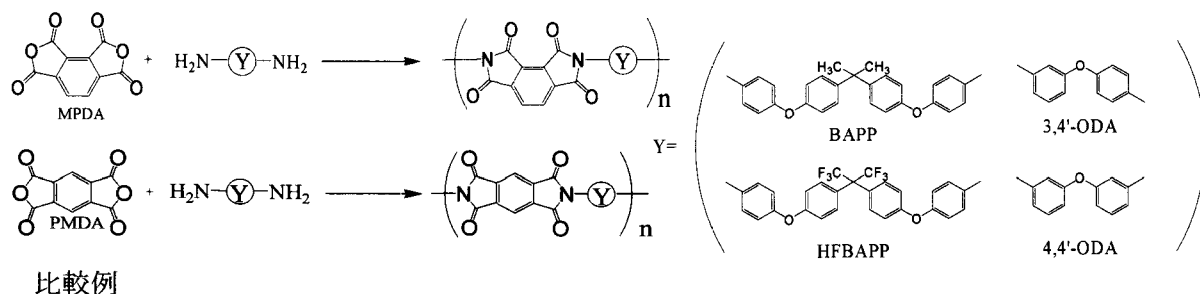


図 1 MPDA 系 PI の構造

2層 CCL は次のように作製した(図 2)。まず、電解銅箔(古河電工 18 μm 厚 F3-WS)の M 面上に PI ワニスをキャストし、真空中で熱処理(350°C/2h)を行った。その後、マスキングテープを 3mm 間隔で貼り付け、塩化鉄水溶液でエッチングし、試験片を作製した。また、擬似 2層 CCL は次のように作製した(図 3)。まず、電解銅箔(古河電工 12 μm 厚 F2-WS)の M 面上に PI ワニスをキャストし、熱処理(200°C/1h)を行った。その後、PI 層側に非熱可塑性 PI フィルム(25 μm 厚アピカル NPI)を被せ、350°C/0.5h、6.2MPa の条件でホットプレスにて熱圧着させ、試験片を作製した。

〈2層タイプ〉

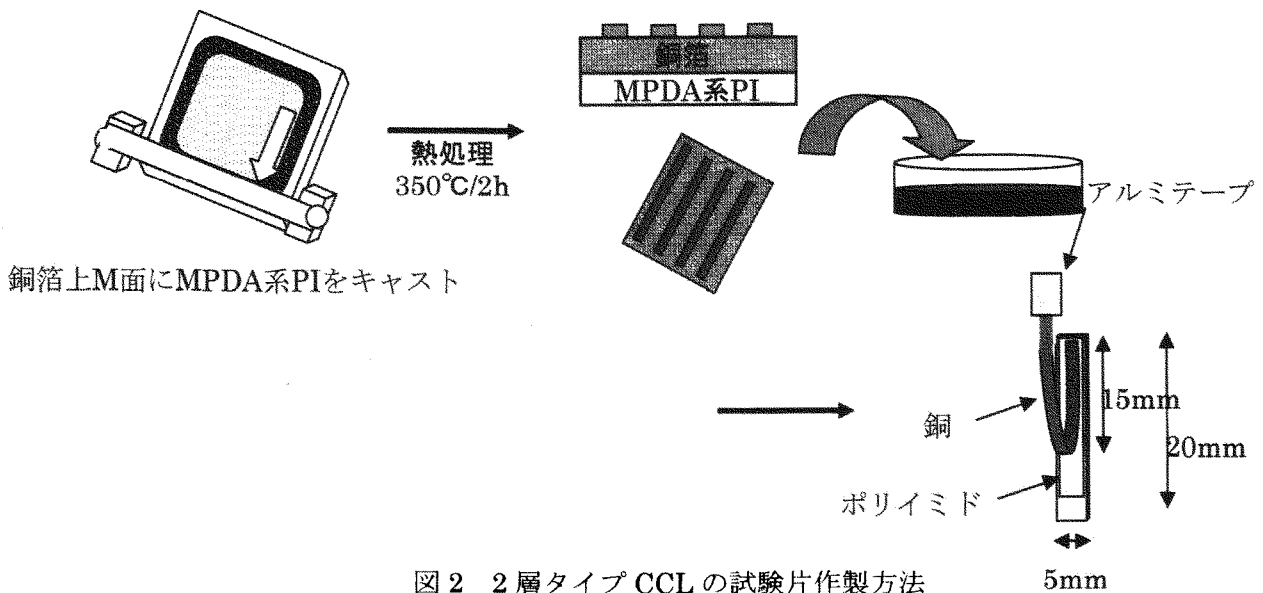


図 2 2層タイプ CCL の試験片作製方法

〈擬似 2層タイプ〉

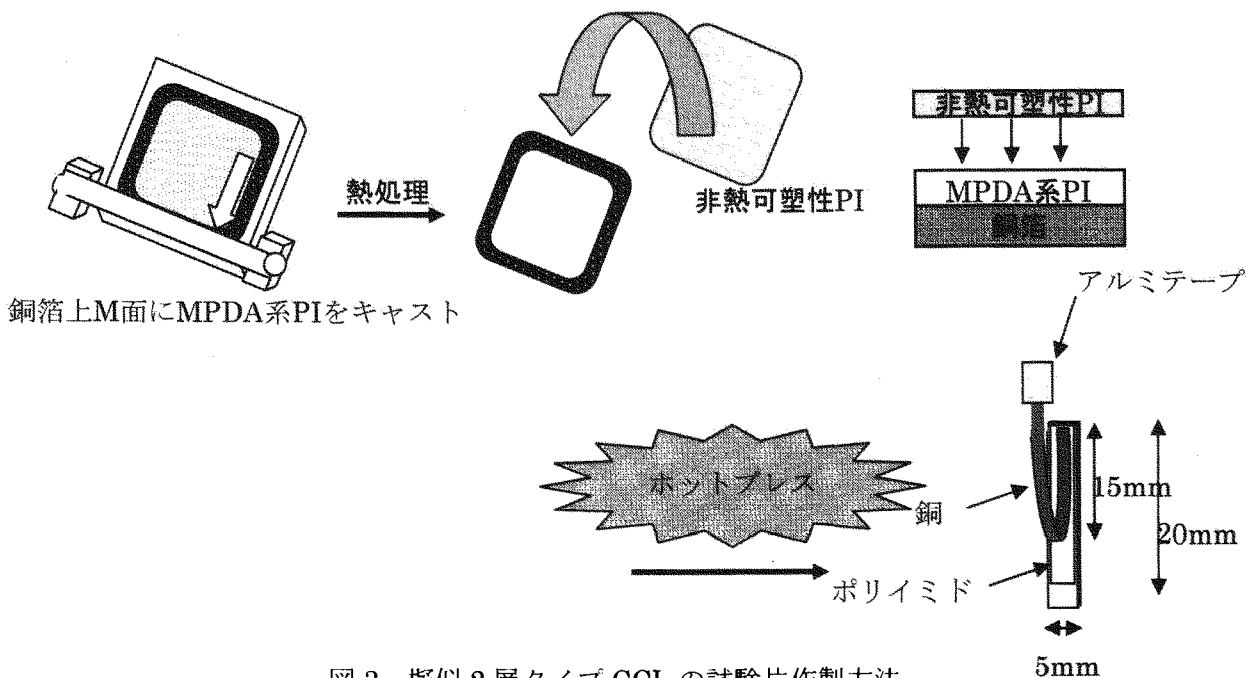


図 3 擬似 2層タイプ CCL の試験片作製方法

【結果・考察】

①MPDA系の重合

まずMPDAの重合反応性をみるために常法にて4,4'-ODAとの重合を行った。しかしながらDMAc中、モノマー濃度30wt%で24h攪拌後、得られた還元粘度は0.25dL/gと非常に低い値であり、これを60°C/2hでキャストしても脆弱な膜しか得られなかった。そこで還元粘度の反応時間変化を追跡した(図4)。この図ではモノマーが完全に溶解した時間を反応時間ゼロとしている。比較のためPMDA/4,4'-ODA系の結果も示した。この系では70h程度の時間スケールではほとんど還元粘度の低下はみられないのに対し、MPDA/4,4'-ODA系では重合初期にいったん還元粘度が増加するものの、その後顕著に低下した。このような非常に速い還元粘度の低下は、MPDA系に特有の現象ではないかと考えられる。

Fangら【7】はMPDAと4,4'-MDAをワンポット重縮合すると図5に示すような環状オリゴマーが生成することをMLDI-TOF-MSによって明らかにした。この文献の結果に基づけば、MPDA/4,4'-ODA系の急激な還元粘度低下は次のようなメカニズムによるものと考えられる。即ち、重合初期では線状PAAがいったん生成して重合度が増加するものの、その後のアミド交換反応を経てより安定な環状PAAオリゴマーが一部生成したために還元粘度が急激に減少したのではないかと考えられる。

そこで、分子量のできるだけ高い線状アミド酸を得るために、極めて高いモノマー濃度で重合を行えば分子内環化(環状オリゴマー生成)よりもポリマー鎖の延長の方が優先的になり、かつ重合度(溶液粘度)が最も上がったタイミングで化学イミド化剤を投入してイミド化すればアミド交換反応を経由する環状オリゴマー化を抑制できるのではないかと考えた。但し、この方法は得られたPIが溶媒可溶性の場合のみ適用可能である。実際この方法により十分高分子量のMPDA系PIが得られた。例えば常法にてMPDA/3,4'-ODA系のPAAを重合すると固有粘度は0.74 dL/gであったが、上記の方法では1.64 dL/gであった。

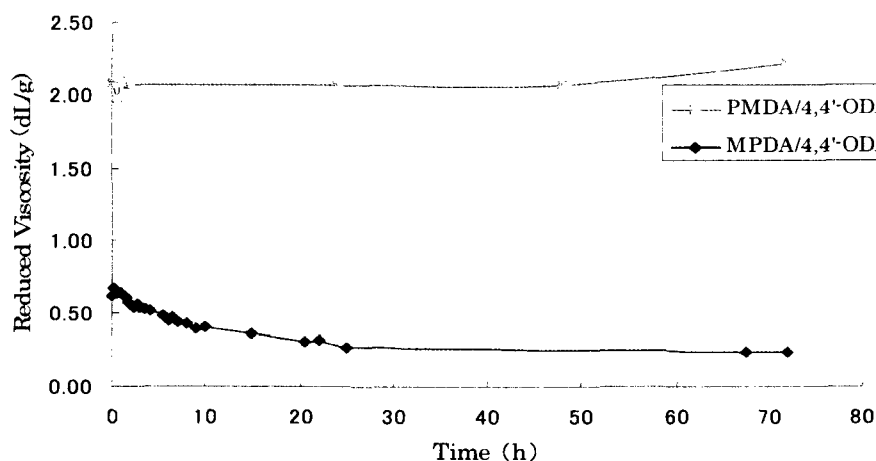


図4 PAAの重合反応に伴う還元粘度変化の比較

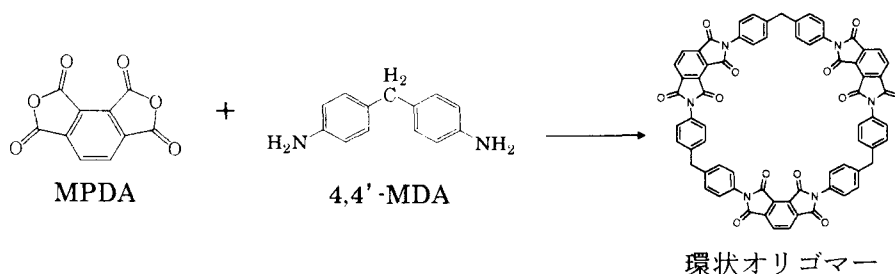


図5 環状オリゴマーの生成

②MPDA系PIの膜物性

MPDAと様々なジアミンと組み合わせて重合し、膜物性を評価した。表1に一例としてジアミン成分にBAPPおよび3,4'-ODAを用いた場合のPI膜物性を示す。表1には比較のため、対応するPMDA系PIの膜物性も示してある。MPDA/BAPP系PIはPMDA/BAPP系に比べてT_gおよびT_d⁵の値が若干低いものの依然として高い耐熱性を保持し、T_g=280°Cであった。PMDA系には見られない特徴として、MPDA系PIの各種有機溶媒への優れた溶解性(例えばNMPに対して≧12wt%)が挙げられる(表3)。また、BAPP系ではMPDA、PMDAどちらを用いたかによらず、極めて高い破断伸びを示した。同様な傾向が3,4'-ODA系にもみられ、MPDA/3,4'-ODA系PIは300°Cを超える高いT_g(315°C)を有していた。

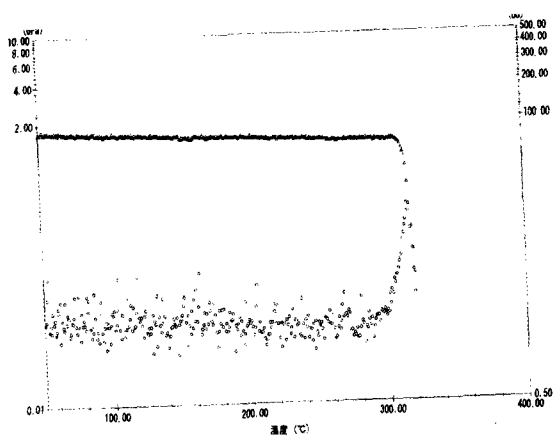
MPDA系のもう一つの特徴は熔融流動性である。図6の粘弾性曲線からわかるように、MPDAを用いた系ではPMDAを用いた系に比べ、T_gを超えたところでの顕著な貯蔵弾性率の低下がみられた。この特徴は3,4'-ODA系で特に顕著に見られる。このことからMPDA系は、優れた熔融流動性を示すことがわかった。

このような特徴からMPDA系PIは擬似2層CCLにおける新規な耐熱性接着剤への適用が期待される。実際にMPDA系PI層を銅箔上に直接形成した試験片(2層CCL)を作製し、銅箔密着性を評価したところ、MPDA/BAPP系ではピール強度1.00kgf/cmが得られ、良好な接着性が確認された。さらに、このCCLのPI層側に非熱可塑性PIフィルムを熱圧着させた擬似2層CCLの剥離試験を行ったところ、この場合もピール強度0.84kgf/cmと比較的良好な接着性が確認された。この場合の剥離面は、主にMPDA系PI接着層/非熱可塑性PIフィルム界面であった。また、MPDA/3,4'-ODA系でも2層タイプでピール強度1.07kgf/cm、擬似2層タイプで1.20kgf/cmと優れた銅箔密着性が確認された。

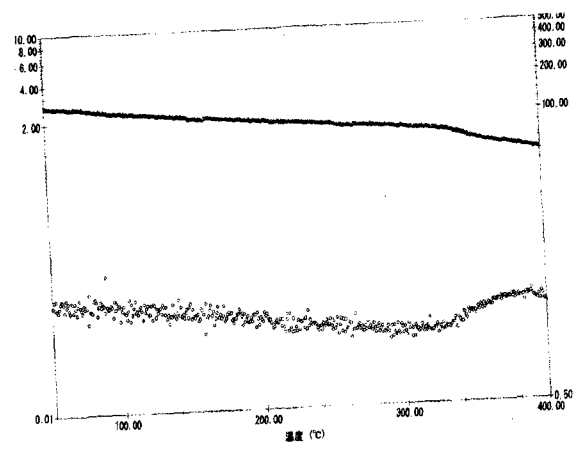
表1 MPDA系PIとPMDA系PIの膜物性

酸二無水物	ジアミン	固有粘度 (PAA) (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	T _d ⁵ (air) (°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

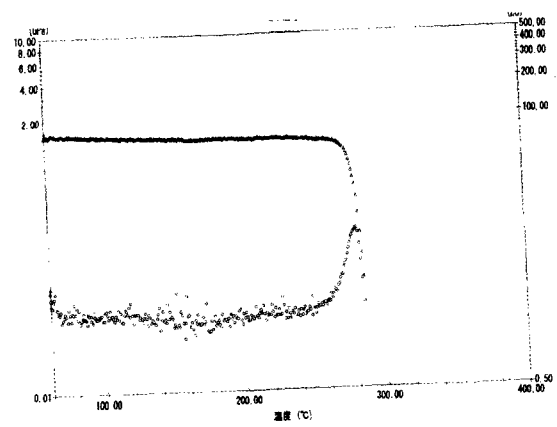
酸二無水物	ジアミン	吸水率 (%)	破断伸び (max) (%)	弾性率 (GPa)	ピール強度 (kgf/cm)	
					2層タイプ	擬似2層タイプ
MPDA	BAPP	0.93	161.2	1.92	1.00	0.84
PMDA	BAPP	0.41	169.0	2.18	1.13	—
MPDA	3,4'-ODA	2.56	9.3	2.15	1.07	1.20
PMDA	3,4'-ODA	2.61	—	—	—	—



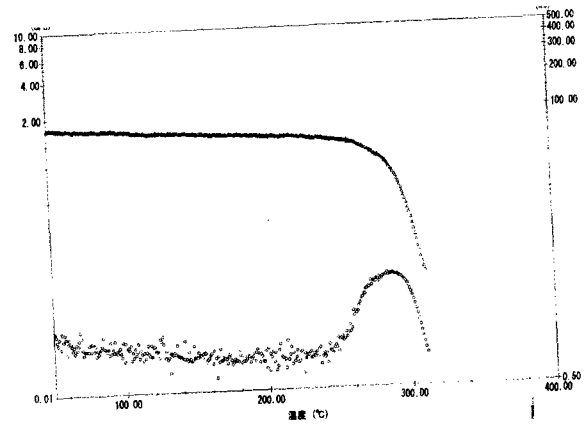
MPDA/3,4'-ODA



PMDA/3,4'-ODA



MPDA/BAPP



PMDA/BAPP

図6 MPDA系PIとPMDA系PIの粘弾性曲線の比較

前述のように MPDA/BAPP 系は優れた特性を兼ね備えているが、T_g のみ改善する余地が残されている。そこで 4,4'-ODA を共重合することで他の要求特性を犠牲にすることなく T_g を更に高めるべく検討を行った。MPDA/4,4'-ODA ホモポリマー系では化学イミド化反応の際に反応溶液がゲル化してしまうという問題があったが、4,4'-ODA を共重合成分として部分的に使用する場合は、上記のような製造上の問題は全く発生しなかった。

表 2 に MPDA/BAPP:4,4'-ODA 共重合体の膜物性を示す。4,4'-ODA を 20mol% 共重合すると T_g は 280℃ から 294℃ に増加した。しかし 4,4'-ODA それ以上(30、40mol%) 増加しても T_g に対する効果はほとんどみられなかった。また、4,4'-ODA の使用により吸水率を低減することが可能であった。表 3 に示すように 4,4'-ODA を 40mol% 共重合しても、MPDA/BAPP 系同様に各種溶媒に優れた溶解性を保持していた。破断伸びは 4,4'-ODA 組成が増加するにつれて減少したが、それでもなお、極めて高い ε_b 値を維持している。

DMTA 曲線における T_g 以後の E' の低下から判断される熔融流動性は、4,4'-ODA 組成増加により著しい変化は認められなかったが、銅箔密着性は低下する傾向が見られ、例えば MPDA/BAPP(60);4,4'-ODA(40) 系ではピール強度 = 0.40 kgf/cm (2 層タイプ) および 0.70 kgf/cm (擬似 2 層タイプ) であった。このことから、4,4'-ODA 組成が高すぎると銅箔密着性にとって重要な因子である熔融流動性が不足気味となることが示唆された。しかしながら、4,4'-ODA 組成が少ない場合(4,4'-ODA=20~30mol%) では優れた銅箔密着性が維持された。

表 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 (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	T _d ⁵ (air) (°C)	Solubility in NMP
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (100 : 0)	1.57	280	53.6	490	457	>12wt%
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (80 : 20)	0.72	294	60.0	496	473	>12wt%
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (70 : 30)	1.18	289	49.5	488	453	>12wt%
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (60 : 40)	0.84	294	54.1	497	457	>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)	
					2 層タイプ	擬似 2 層タイプ
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (100 : 0)	0.93	161.2	1.92	1.00	0.84
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (80 : 20)	0.66	112.6	1.97	0.87	0.84
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (70 : 30)	0.41	100.9	2.08	0.93	0.87
MPDA	BAPP : 4,4'-ODA (60 : 40)	0.44	79.8	2.01	0.40	0.70

表3 PI フィルムの溶解性

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

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

図7にMPDA系PIと対応するPMDA系PIのT_gを比較するためのプロットを示す。MPDA系PIのT_gはPMDA系PIと比較して、TFMB系を除き、常に低くなることがわかった。これは恐らくBPDA異性体とは状況が全く異なるためであろう。即ち、a-BPDA系PIのT_gがs-BPDA系PIのT_gよりも常に高いのはa-BPDA部位における内部回転の抑制効果によるものと解釈されているが、MPDA系PIは単環系であるため、a-BPDAで見られるような内部回転に対する立体障害が生じえないため、上記のような結果になったと考えられる。

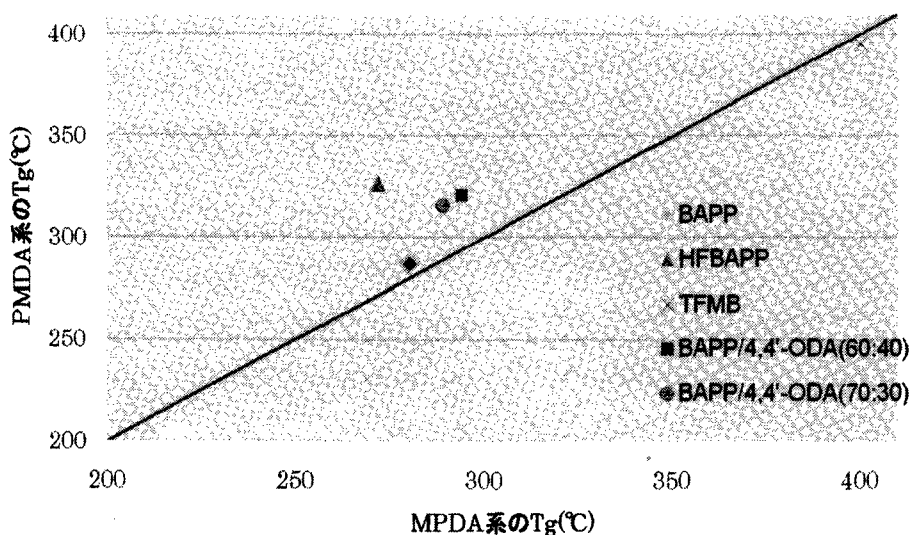


図7 MPDA系PIとPMDA系PIのT_gの相関

③MPDA/BAPP を末端封止した系の膜物性

MPDA系PIの分子量を制御することで、更なる銅箔密着性の向上が期待されるが、その一方で、膜韌性が低下することが懸念される。そこで元々膜韌性が極めて高いMPDA/BAPP系を選択すれば、一定の膜韌性を保持したまま、ピール強度を改善できるのではないかと考えた。分子量制御のための末端封止剤として、CCL作製後のポストキュアにより架橋して強硬化期待される熱架橋性のナジック酸無水物(NA)を用いた。その結果を表4に示す。また、表5に末端封止剤として非反応性の無水フタル酸(PA)を用いた系の結果を示す。NAで分子量制御した事で、熱硬化(真空中 350°C/1h)後のT_gがMPDA/BAPP系(T_g=280°C)よりも10°C低くなったが、ピール強度 1.47kgf/cmまで飛躍的に向上した。また、この熱硬化物はε_b=60~100%と極めて高い韌性を保持していた。MPDA/BAPP系(ピール強度=0.84(擬似2層タイプ))よりも優れたピール強度を示した。分子量を制御したことで熱処理の際にポリマーの溶融がおこり、銅箔または非熱可塑性PIフィルムに優れた接着を示したと考えられる。一方、比較例であるPA(2%)系ではT_gは244°Cまで低下し、ピール強度もほとんど改善されなかった。これらの結果は、NAを末端封止剤として用いることがいかに有効であるかを示している。

表4 MPDA(n-1)+NA(2)/BAPP(n)系膜物性

system	固有粘度 (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	T _d ⁵ (air) (°C)	Solubility in NMP
MPDA(199)+NA(2) /BAPP(200)	0.51	272	60.7	486	446	≥20wt%

system	吸水率 (%)	破断伸び (Max) (%)	ヤング率 (GPa)	ピール強度 (kgf/cm)	
				2層タイプ	擬似2層タイプ
MPDA(99)+NA(2) /BAPP(100)	0.70	59.8	1.44	—	1.47
MPDA(199)+NA(2) /BAPP(200)	0.55	97.6	1.43	—	1.40

表5 MPDA(n-1)+PA(2)/BAPP(n)系膜物性

system	固有粘度 (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	T _d ⁵ (air) (°C)	Solubility in NMP
MPDA(199)+NA(2) /BAPP(200)	0.45	273	60.7	487	460	≥20wt%

system	吸水率 (%)	破断伸び (Max) (%)	ヤング率 (GPa)	ピール強度 (kgf/cm)	
				2層タイプ	擬似2層タイプ
MPDA(99)+PA(2) /BAPP(100)	—	—	—	—	0.80~ 0.87
MPDA(199)+NA(2) /BAPP(200)	0.80	72.1	1.75	—	0.80

④MPDA系PIのイミド基含有率とCHEの相関

表6にMPDA系PIのイミド基含有率とCHEの結果を示す。比較のため我々が検討している剛直なポリエステルイミド(PEsI)系の結果を示してある。PEsI系もMPDA系も共にイミド基含有率の低下と共にCHEが低下していることがわかる。しかしながら、MPDA系よりもPEsI系の方がはるかにCHEが低く、その勾配も急峻である。これはMPDA系PIが屈曲結合を主鎖中に含んでいるためにポリマー鎖のパッキングがよりルーズであることが原因であると考えられる。しかしながら、MPDA系でもジアミン成分に分子量の大きいモノマーを用いることで、イミド基含有率を大きく低下させてやれば、剛直なPEIのCHE値に近い値を得る事が出来ると期待される。

表6 MPDA系PIのイミド基含有率とCHE

	BAPP	3,4'-ODA	HFBAPP	TFMB
イミド基含有率 (%)	23.6	36.6	20.0	27.9
CHE (ppm/RH%)	24.4	48.6	14.4	18.3

	BAPP:4,4'-ODA (60 : 40)	BAPP:4,4'-ODA (70 : 30)	BAPP:4,4'-ODA (80 : 20)
イミド基含有率 (%)	27.5	26.5	25.4
CHE (ppm/RH%)	34.4	28.7	18.2

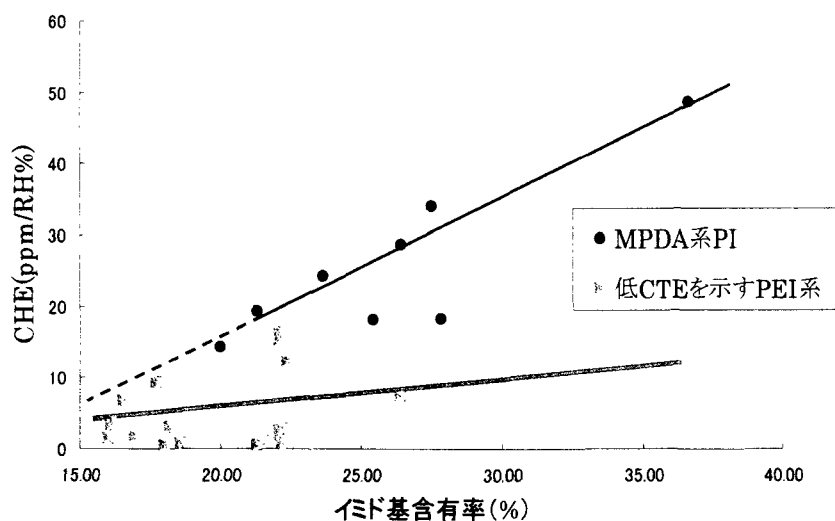


図8 イミド基含有率と吸湿膨張係数(CHE)の相関

参考文献

- [1] M.Hasegawa, N.Sensui, Y.Shindo and R.Yokota *Macromolecules* 32 387(1999).
- [2] M.Hasegawa, N.Sensui, Y.Shindo and R.Yokota *J.Polym.Sci Part B* 37 2499(1999).
- [3] M.Hasegawa, Z.Shi, R.Yokota, F.He, H.Ozawa, *High Perform.Polym.*, 13,355(2001).
- [4] N.Sensui, J.Ishii, A.Takata, M.Hasegawa, R.Yokota *High Perform.Polym in press.*
- [5] X.Fang, Z.Yang, S.Zhang, L.Gao, and M.Ding *Macromolecules*, 35, 8708-8717(2002)
- [6] R.Nomura, M.Hasegawa, *Polym.Prepr, Jpn.*,57, 1483(2008)
- [7] R.Nomura, M.Hasegawa, *Polym.Prepr, Jpn.*,57, 4177(2008)