

極めて低い弾性率を有するポジ型感光性ポリイミド (2) 銅箔密着性改善の検討.

東邦大理 ○森田恵介・長谷川匡俊 ソニーケミカル&インフォ 石井淳一

【緒言】

現在、フレキシブルプリント配線基板の電子回路を保護する材料(カバーレイ)として、従来のフォトソルダーレジストより高い耐折曲性を持ち、ワニスにFPC上に塗布・乾燥してもFPCは反らず、且つ実装用の微細穴あけ加工機能を有する低弾性率感光性ポリイミド(PI)が提案されている[1]。またこのようなカバーレイ材料は、接着剤を必要とせず、FPCをより低反発化できるといった観点からも有利である。しかしながら、現行の低弾性率感光性ポリイミド材料では難燃性、電気絶縁信頼性、銅箔S(光沢)面密着性等がまだ十分でないといった問題が指摘されている。

通常、CCLの段階で、銅箔のM(粗)面側にベースフィルムが積層されるため、カバーレイは銅箔のエッチング工程で形成された銅配線のS面と、エッチングによりむき出しになったベースフィルム裏面共に高い密着性をもって被覆しなければならない。むき出しになったベースフィルム裏面部は、銅箔M面表面が転写されているので表面粗度が高く、カバーレイとの密着性には大きな支障は無いが、銅配線(S面)との密着性は必ずしも十分でなく、引きつづくフォトリソグラフ工程によって形成された開口部をメッキする際にメッキ液の差し込み等の重大な問題が生ずる恐れがある。このような不具合を防止するために、直感的に言えばカバーレイ材料と銅箔S面との密着性向上が最も単純な方策として挙げられる。より厳密に言えば、密着力の向上がメッキ時の不具合を100%解決するともいえず、逆にあるアプローチにより密着力が飛躍的に改善できなかったとしても、上記不具合が解決する場合もありえるという状況であるが、とりあえず本研究では、カバーレイと銅箔S面との密着性の改善を重要な課題とした。本研究では、FPCの反り、低反発性、電気特性、難燃性、耐ハンダリフロー性、感光性等を保持したままで、銅箔(S面)密着性の改善を試みたのでそのアプローチについて報告する。

【実験】

1. 低弾性率ポリイミドの重合

まず、ジアミン成分としてシロキサンジアミン(65 mmol)をトリグリムに溶解し、この溶液にテトラカルボン酸二無水物成分として(101 mmol)を加え、室温で一時間攪拌後、窒素雰囲気中180°Cで一時間還流を行い、酸二無水物末端イミドオリゴマーを得た。次にこのイミドオリゴマー溶液に、GBLに溶解したBS-DA(35 mmol)を加えて室温で一時間攪拌後、窒素雰囲気中180°Cで一時間還流して、均一で粘稠な低弾性率PIワニスを得た(図1)。

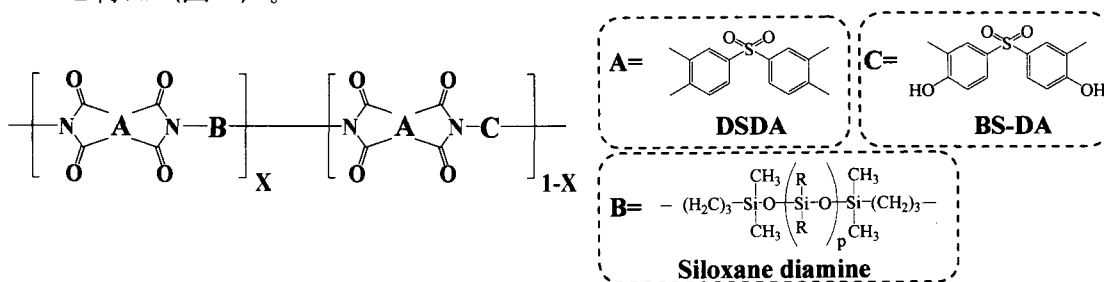


Fig.1 Structure of ultra-low-modulus polyimide studied.

2. 密着力の改善が期待されるモノマーの合成

本研究では、上記超低弾性率PI系に対し、アミド基あるいはトリアジン基含有モノマーを少量共重合することによって、本来の物性を損なうことなく、銅箔(S面)密着力改善を試みた。

アミド基の互変異性に基づくヒドロキシル基(極性基の寄与)により、銅箔密着性に効果的に働くことを期待し、まず図2に示す経路でアミド基含有ジアミンモノマーの合成を行った。ピリジンを経路として用いて、イソフタル酸クロリド(IPC)とm-ニトロアニリン(m-NA)を室温で24h反応させ、析出したピリジン塩酸塩を除去し、ジニトロ体(NAIP)を得た。次にこのジニトロ体をDMFに溶解し、Pd/Cを触媒として加え、水素バブリング中100°Cで還元を行った。反応の進行はTLCで追跡して終点を決定した。

反応終了後、Pd/C を濾別し、適当な溶媒で再結晶してアミド基含有ジアミン (AAIP) を得た。また、同様にして m-フェニレンジアミン(m-PDA) と m-ニトロベンゾイルクロリド (m-NBC) から、AAIP の異性体 (ABMP) を得た。

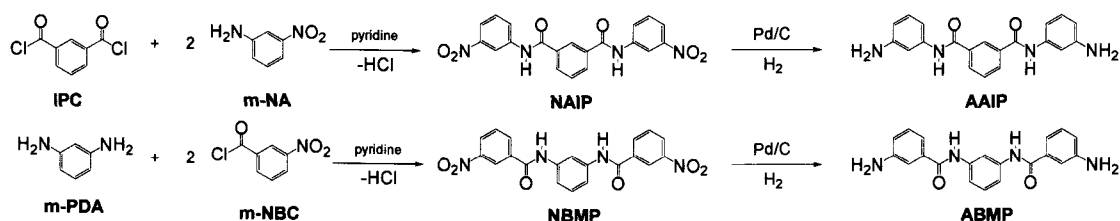


Fig.2 Synthesis of amide-containing diamines for improvement of adhesion strength.

次に、トリアジン環と銅箔表面との相互作用を期待してトリアジン環含有ジアミンモノマー (ATPDA) の合成を行った。まず有機溶媒に溶解した塩化シアヌル (CC) 溶液に二倍モル量のアニリンを氷浴中でゆっくりと滴下し、その後室温で 24h 攪拌した。析出したアニリン塩酸塩を濾過して除去し、適当な溶媒を用いて再結晶し、ジクロロアニリノトリアジン (DCAT) を得た。次に有機溶媒に溶解した過剰量の p-PDA に、脱酸剤として Na_2CO_3 水溶液を加え、窒素気流中、還流しながら DCAT 溶液を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 8h 還流を続け、反応終了後、冷却した大量の蒸留水中に滴下・析出させた。得られた固体を乾燥後、熱トルエンで洗浄してトリアジン環含有ジアミンモノマー (ATPDA) を得た (図 3)。

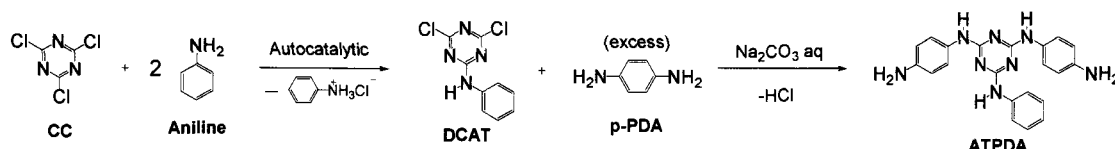


Fig.3 Synthesis of triazine-containing diamine for improvement of adhesion strength.

上記ジアミンの分子構造は、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析から確認した。また DSC 測定により、シャープな融解の吸熱ピークが得られた。

3. 銅箔 (S 面) 密着性および膜物性の評価

化学研磨処理した電解銅箔 (古川サーキット製 F3WS 箔、厚み $18\mu\text{m}$) の S 面に、上記の PI ワニスをバーコーターを用いて均一に塗布し、空气中 100°C で 10 分乾燥後、真空中 200°C で 1 時間熱処理を行い、2 層銅張積層版 (CCL) を作製した。次に CCL の銅箔 M 面にマスキングテープを貼り付け、これを FeCl_3 水溶液に浸すことで銅箔のエッチングを行った。エッチング完了後、蒸留水で洗浄してマスキングテープを剥がし、よく乾燥させて完全に水分を除去して試験片を作製した。この試験片について引張試験機で 180° 剥離試験を実施し、ピール強度の測定を行なった。その他の低弾性率 PI 物性評価として、固有粘度は $0.5\text{wt}\%$ 、 30°C でオストワルド粘度計を用いて求め、上記 CCL の銅箔をエッチアウトして得られる PI 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)、機械的特性等々を評価した。

【結果と考察】

1. 低弾性率 PI と共重合系のピール強度

得られた低弾性率 PI にアミド基含有ジアミンを共重合した系のピール強度の結果を図 4 に示す。低弾性率 PI のピール強度は $0.73[\text{kgf}/\text{cm}]$ であり、目標とする $1.00[\text{kgf}/\text{cm}]$ には及ばなかったが、被着面が S 面であるにしては、比較的良く密着する事がわかった。一方、M 面では $1.23[\text{kgf}/\text{cm}]$ と十分な密着強度を示しており、銅箔の表面粗度が密着性に大きく寄与している。

次に上記のアミド及びトリアジン含有ジアミンを少量 (5~20mol%) 共重合した系について銅箔 S 面密着性を評価した。その結果、どの共重合系においても、5mol% 程度の少量の共重合では、ピール強度はわずかに低下するものの、ほぼ維持されていたが、20mol% も共重合するとピール強度が大きく低下する傾向がみられた。共重合組成 10mol% のところでは、系によって大きな差異がみられ、特に ATPDA 系はベースポリマーの銅箔密着性を最も維持していた。しかしながら、いずれの系においても密着性改善効果はみられなかった。これは後述のように、共重合による弾性率の増加に起因している。

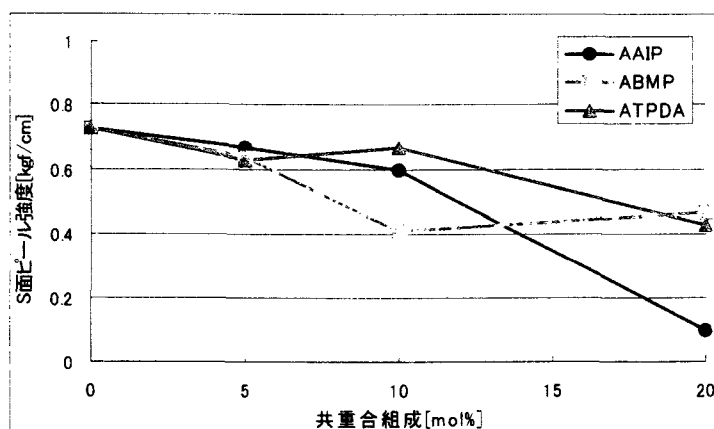


Fig.4 Influence of copolymerization of amide- and triazine-containing diamines on adhesion strength.

2. 低弾性率 PI 共重合系の膜物性評価

低弾性率 PI 共重合系の膜物性を表 1 に示す。ベースとなる PI は極めて低い引張弾性率 (0.07GPa) を示した。これは高屈曲性のシロキサン結合を主鎖中に導入した効果によるものである。実際に CCL を作製したところ、反りはほとんど見られず、カバー層の低弾性率化が CCL の反り防止に有効である事がわかった。一方、TMA 法で決定した T_g は 128°C と比較的低い値となったが、ハンダリフロー工程において深刻な問題は生じないことが確認された。また、還元粘度が 0.252dl/g とかなり低い値であるにもかかわらず、膜は極めて高靱性であった ($\epsilon_b=207\%$)

前述のアミドおよびトリアジン含有ジアミンを共重合した系では、これらのジアミン組成の増加に伴い、 T_g 及び引張弾性率が徐々に増加し、破断伸びは逆に減少する傾向がみられた。この結果は、単純にシロキサジアミンの使用量 (mol%) が減少したことによるものである。

弾性率の増加は場合によっては CCL の反りを引き起こす重大な問題である。例えば、ATPDA を 20mol% 共重合した系では弾性率が 0.709GPa となり、ベース PI に比べて約 10 倍も高い値を示しており、実際に CCL を作製したところ、反りが発生した。一方、上記ジアミンの共重合組成が 10mol% 以下であれば CCL の反りはほとんど見られなかったことから、弾性率が 0.2GPa 以下であれば反りは発生しないものと考えられる。現在、10mol% 以下の共重合組成で、弾性率の増加を抑制しながら、銅箔密着性を改善する新規モノマーの合成を検討中である。また、耐メッキ性の評価も検討中である。

Table 1 PI film properties as a function of copolymer compositions.

	η_{red} (dl/g)	T_g (°C)	T_d^5 (°C) (N ₂)	T_d^5 (°C) (air)	最大 伸び (%)	引張 弾性率 (GPa)	膜厚 (μm)
Base Polymer	0.252	128	436	365	207	0.074	20
AAIP 5mol%	0.203	138	403	375	148	0.126	22
AAIP 10mol%	0.298	178	430	394	128	0.224	15
AAIP 20mol%	0.255	197	400	390	64.3	0.594	20
ABMP 5mol%	0.252	133	412	369	146	0.131	17
ABMP 10mol%	0.230	158	415	386	84.8	0.151	12
ABMP 20mol%	0.284	175	403	391	92.0	0.647	18
ATPDA 5mol%	0.288	138	425	389	126	0.247	14
ATPDA 10mol%	0.237	163	406	386	59.0	0.289	10
ATPDA 20mol%	0.248	200	415	394	30.1	0.709	14

【参考文献】

- [1] J. Ishii, T. Sunaga, M. Nomura, H. Kanaya, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 107 (2008).
 [2] E. Butuc, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 503 (1984).