

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド (26) 銅箔密着性改善モノマーの使用

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一層厳しくなっている。現在 FPC 用耐熱絶縁材料としてポリエステルイミドが用いられており、FPC の原反即ち、銅張積層板(CCL)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た2層 CCL 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。我々は、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)の開発を検討してきた。例えば図1に示す TAHQ、m-TOL および ODA から得られる PEsI 共重合系は $T_g=378^\circ\text{C}$ 、 $\text{CTE}=19.8\text{ppm/K}$ 、吸水率=0.53%、破断伸び=33.7%、 $\text{CHE}=2.06\text{ppm/RH\%}$ 、UL94,V-0 等の優れた特性を有していることを明らかにした。しかしながら、この前駆体ワニスのキャストおよび熱イミド化により銅箔上に PEsI 層を直接形成した場合、銅箔(M面)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、種々の接着促進モノマー(図2)を合成し、これらをベース PEsI に少量共重合することで、PEsI 固有の優れた特性を犠牲にすることなく、銅箔密着性の改善を検討した。

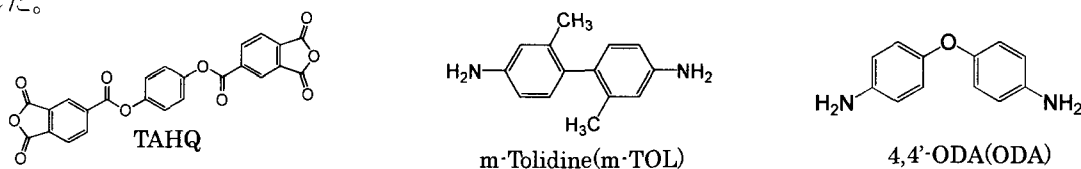


Fig.1 Structures of monomers used for base polymer.

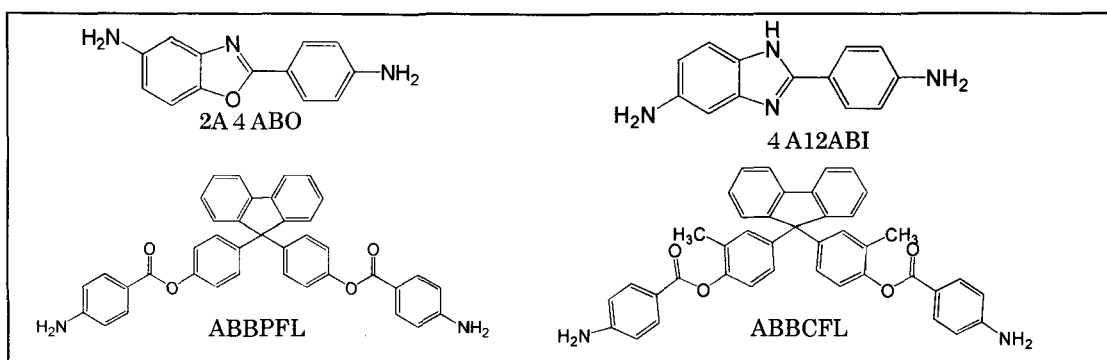


Fig.2 Adhesion-promoting monomers (APM)

【実験】 1. 各種エステル基含有ジアミンの合成

ピリジン(脱酸剤)を含む脱水した THF にジオールを溶解し、この溶液を2倍モル量の4-ニトロベンゾイルクロリド(4-NBC)を含む THF 溶液に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溶解除去し、エステル基含有ジニトロ体を合成した。次に、ジニトロ体を DMF に溶解した後、 80°C で Pd/C と水素を用いてニトロ基を還元し、更に再結晶により精製して各種エステル基含有ジアミンを得た。FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、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全て極めて高純度

であることが確認された。

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

PEsI は、図3に示す経路で合成した。よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒（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℃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℃/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。

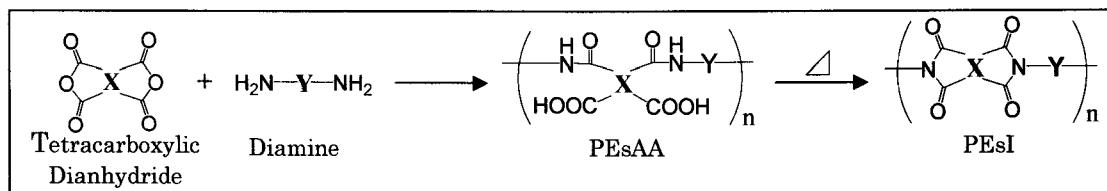


Fig.3 Synthetic route of poly(ester imide)s.

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℃/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。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することで、試験片を作製し、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4)。

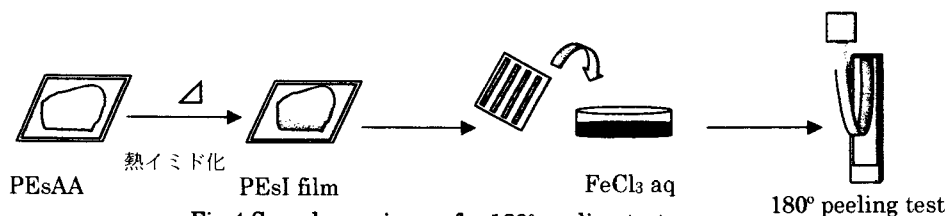


Fig.4 Sample specimens for 180° peeling test.

【結果と考察】 前述のように TAHQ/m-Tol(75):ODA(25)系では高 T_g (378℃)、銅箔に近い低 CTE(19.8ppm/K)、低吸水性(0.53%)、低 CHE(2.06ppm/RH%)、高破断伸び(33.7%)とバランスの良い物性を示した(表1)。しかし、銅箔との接着性を示すピール強度は 0.27kgf/cm と不十分であった。そこで、銅箔接着性改善モノマーを少量共重合し、銅箔密着性の改善を試みた。

① 極性基含有モノマー共重合の効果

以前、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を少量共重合によって他の物性を犠牲にすることなく、ピール強度を改善した事例を報告した。これは分子運動性の増加によるものではなく、銅-シアノ基間相互作用に起因するものであると考えられる。今回新たに、銅箔との直接的な相互作用が期待されるシッフ塩基構造を含むオキサゾール基(2A4ABO)およびイミダゾール基(4A12ABI)含有のジアミンを合成し、共重合を行なった(表1)。2A4ABO、4A12ABIともに含有率の増加と共にピール強度が改善された。20mol%共重合を行なうことでピール強度が、2A4ABO系では 0.27 から 0.63kgf/cm、4A12ABI系では 0.53 kgf/cm まで改善された。これらもシアノ基含有モノマーと同様にアンカー効果によるのではなく、銅箔との直接的な相互作用によるものではないかと考えられる。しかし、その一方で、20mol%共重合することで CTE と CHE の増加が見られたため、より少量で銅箔密着性に効果が得られる他の極性モノマーの再検討が望まれる。

Table 1 Properties of PEsl copolymers,TAHQ/m-TOL(75-x):ODA(25):APM (x)

APM (xmol%)	還元粘度 (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	CHE (ppm/RH%)	ピール強度 (kgf/cm)
x=0	4.61	378	19.8	0.53	33.7	2.06	0.27
2A4ABO(10)	1.60	368	22.8	0.46	32.0	—	0.58
2A4ABO(20)	2.38	347	21.3	0.45	32.9	6.21	0.63
4A12ABI(10)	3.77	355	24.8	0.50	33.6	—	0.36
4A12ABI(20)	3.24	352	24.9	0.53	30.2	8.19	0.53

② 嵩高い置換基導入の効果(フルオレン骨格の導入)

これまで、我々は置換基効果によるピール強度変化について報告してきた。適当な置換基を導入することで、適度な可塑性を付与することができ、動的粘弾性曲線においてT_g以上で顕著な貯蔵弾性率の低下が見られるようになった。これは分子運動性が高まったことを意味し、実際にピール強度が飛躍的に改善された。これはアンカー効果によるものと考えられる。

そこで本研究では嵩高い構造であるフルオレン骨格に着目し、フルオレン含有モノマー(FLM)であるABBPFL、更なる置換基効果が期待されるメチル基含有ABBCFLを合成し、共重合を行いピール強度および膜物性を測定した(表2)。ABBPFLを20mol%共重合した系では、高T_g(345°C)、低CTE(18.0ppm/K)、低吸水率(0.70%)、低CHE(2.73ppm/RH%)とバランスの良い物性を維持することができた。また、比較的温和なイミド化条件(250°C/1h+300°C/1h)でイミド化したにも関わらずピール強度が0.27から0.87kgf/cmへ飛躍的に改善された。更にABBCFLを20mol%共重合系においても高T_g(351°C)、低CTE(17.2ppm/K)、低吸水率(0.67%)、低CHE(3.04ppm/RH%)とバランスの良い物性を示し且つ、ピール強度は、メチル基の更なる置換基効果によって、0.27から1.00kgf/cmと十分な銅箔密着性を示した。また、PEslフィルムの密度を測定したところ、ベースポリマーでは1.410g/cm³であったのに対して、ABBPFL(20mol%)共重合系では1.364cm³、ABBCFL(20mol%)共重合系では1.356cm³であり、フルオレニル基の導入によりPEslフィルムの密度の減少が見られた。これは嵩高い構造を導入したことにより分子パッキングがルーズになった結果ではないかと考えられる。自由体積が増加したことにより分子運動性が増大し、アンカー効果がより有利に働いたのではないかと考えられる。嵩高い置換基の導入は、他の物性に影響を与えず効果的にピール強度を改善する優れた方法であるということがわかった。

Table 2 Properties of PEsl copolymers,TAHQ/m-TOL(75-x):ODA(25):FLM(x)

FLM (xmol%)	還元粘度 (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	CHE (ppm/RH%)	ピール強度 (kgf/cm)	密度 (g/cm ³)
x=0	4.61	378	19.8	0.53	33.7	2.06	0.27	1.410
ABBPFL(10)	2.30	366	16.7	0.60	23.0	—	0.72	—
ABBPFL(20)	1.27	345	18.0	0.70	18.7	2.73	0.87	1.364
ABBCFL(10)	2.17	370	17.7	0.59	—	—	0.80	—
ABBCFL(20)	1.36	351	17.2	0.67	—	3.04	1.00	1.356