

極めて低い弾性率を有するポジ型感光性ポリイミド (5) 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(FPC)の電子回路を保護する材料(カバーレイ)として、非感光性の接着剤付ポリイミドフィルムや Na_2CO_3 水溶液で現像可能なエポキシ-アクリレート樹脂が知られている。前者は優れた耐折曲性を示すが、高弾性率であるためにFPCの高反発性が問題となっている。一方後者は、樹脂が脆弱であり、折り曲げに極めて弱いという欠点がある。最近、FPCの反りを抑制できる超低弾性率・低反発性ポジ型感光性ポリイミド(PSPI)が提案されている[1]。しかしながら、この低弾性率感光性ポリイミド材料ではフォトリソグラフィ法により開口した部分をメッキする工程でメッキ液が接着界面に差し込むなどの不具合が生じる場合があり、銅箔光沢面密着性の更なる改善が求められている。

通常、FPCの原反材である銅張積層版(CCL)の段階で、銅箔の粗化面側にベースフィルムが積層されるため、カバーレイは銅層のエッチング工程で形成された銅配線の光沢面と、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は、銅箔粗化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(光沢面)との密着性は必ずしも十分でなく、前述のような問題が生ずる恐れがある。

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、新規な接着改善モノマーを部分的に使用して銅箔(光沢面)密着性の改善を試みた。

【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 γ -ブチロラクトン(GBL)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DSDA(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に分散した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、均一で粘稠なシロキサン含有PIワニスを得た(図1)。

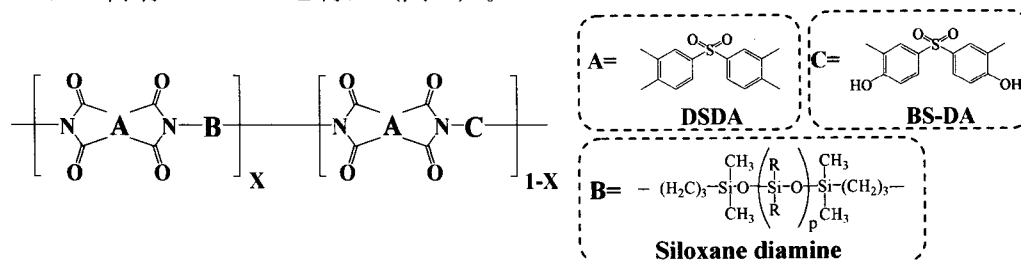


Fig.1 Structure of ultra-low-modulus polyimide studied.

2. 銅箔密着性の改善が期待されるモノマーの検討

本研究では、上記シロキサン含有PI系に対し、窒素及び硫黄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(光沢面)密着性の改善を試みた。

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を合成した。ピリジンを脱酸剤として用い、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12h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。

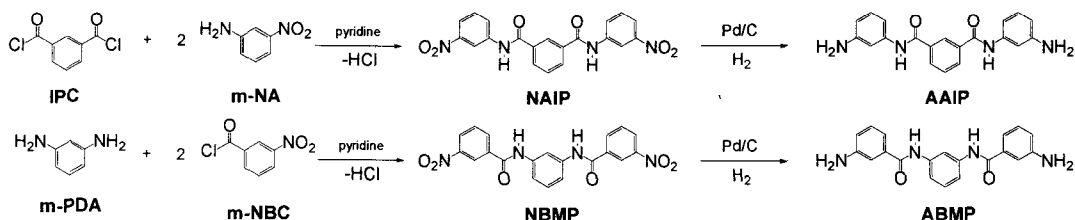


Fig.2 Reaction scheme for synthesis of amide-containing diamines.

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 (ATDA) を合成した。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 1h 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て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、窒素気流中で還流しながら DCAT 溶液を 2h かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後更に 3h 還流を続けて反応を終了し、蒸留水 (0°C) 中に再沈して析出させた。得られた固体を乾燥後、熱トルエンで洗浄して高純度のトリアジン環含有ジアミンモノマー (ATDA) を得た (図 3)。

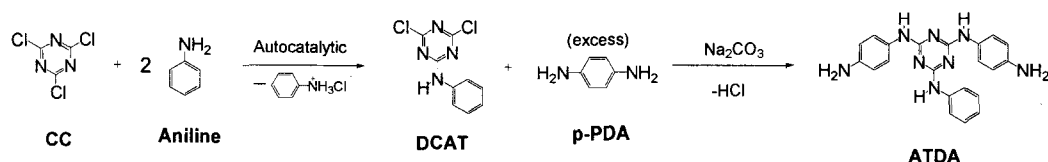


Fig.3 Reaction scheme for synthesis of triazine-containing diamine.

次に、スルフィド結合の硫黄原子と銅箔表面の相互作用を期待してスルフィド含有テトラカルボン酸二無水物モノマーを合成した。プロピレンオキシドを脱酸剤として用い、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド (DHDPS) とトリメリット酸二無水物クロリド (TMAC) を室温で 12h 反応させ、析出したピリジン塩酸塩を除去して粗生成物を得た。これを適当な溶媒で再結晶してテトラカルボン酸二無水物モノマー (TADPS) を得た。(図 4)

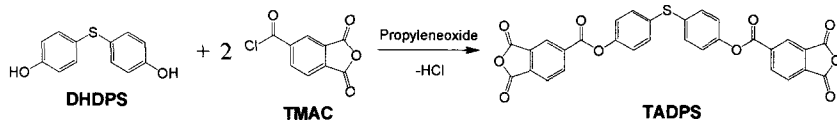


Fig.4 Reaction scheme for synthesis of sulfur-containing tetracarboxylic dianhydride.

3. 銅箔 (光沢面) 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 $18\mu\text{m}$) 光沢面に、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、銅箔粗化面にマスキングテープを貼り付け CCL の PI 側にエポキシ系接着剤を均一に塗布し、ここにガラスエポキシ樹脂基板を強力に固定した。これを FeCl_3 水溶液に浸すことで銅箔をエッチングし、蒸留水で洗浄後マスキングテープを剥がしてよく乾燥させ、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。また、シロキサン含有 PI のガラス転移温度 (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

得られたシロキサン含有 PI および各モノマーを共重合した系のピール強度の結果を

図5に示す。上記の極性モノマーを共重合しない場合、低弾性率PIの光沢面のピール強度は0.73[kgf/cm]であり、目標とする1.00[kgf/cm]には及ばなかった。一方、粗化面では1.23[kgf/cm]と十分な密着強度を示しており、表面粗度の低い光沢面がいかに密着しにくいかがわかる。

次に、上記極性モノマーを少量(5~20mol%)共重合した系について銅箔光沢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密着性改善効果はみられず、ピール強度はわずかに低下したが、ほぼ維持されており、AAIP5mol%、ATDA系10mol%でのピール強度は0.67kgf/cmであった。しかしながら、ジアミンモノマーであるAAIP、ABMP、ATDA系では20mol%も共重合すると(特にAAIP系で)ピール強度が大きく減少する傾向がみられた。一方、テトラカルボン酸二無水物モノマーであるTADPS共重合系では共重合組成を増加してもピール強度はほぼ維持されており、20mol%も導入してもピール強度0.67kgf/cmを維持していた。これは後述のように、共重合による弾性率変化に起因している。

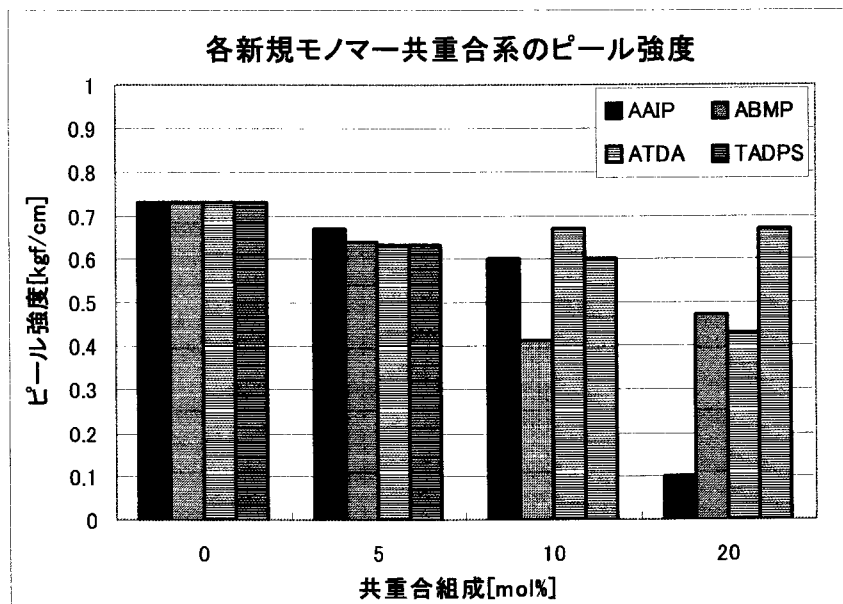


Fig.5 Influence of copolymerization of N- and S-containing diamines on adhesion strength.

2. シロキサン含有PI共重合系の膜物性評価

膜物性を表1に示す。極性モノマーを共重合しないベースポリマーで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。これを用いて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Tg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($\epsilon_b=207\%$)

一方、AAIP、ABMP、ATDAを共重合した系では共重合組成の増加に伴い、Tg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、単純にシロキサンジアミンの含有率(mol%)が減少したことによるものである。

ピール強度と弾性率の相関を図6に示す。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、ATDAを20mol%共重合した系では弾性率が0.709GPaとなり、ベースポリマーに比べて約10倍も高い値を示しており、CCLの反りが発生した。一方、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0.3GPa以下であれば反りは発生しないことがわかった。

テトラカルボン酸二無水物モノマーであるTADPSを用いた場合は、シロキサン含有

率を高いまま保持できるため、TADPS の共重合組成に関わらず低弾性率が維持されており、実際に銅箔の反りは抑制されていた。また、上記のピール試験の結果からも弾性率の増加がピール強度の低下に影響を及ぼしていると考えられる。このように、テトラカルボン酸二無水物側に密着性改善モノマーを使用することが有効である。現在、ジスルフィド基含有モノマーなどその他の極性モノマー効果についても検討中である。

我々は、現在、スクリーン印刷で塗り分け可能な非感光性超低弾性率 PI についても見当を進めており、モルフォロジーを制御することで銅箔光沢面密着性が大きく改善される結果が得られている[4]。

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

	η_{red} (dl/g)	Tg (°C)	T_d^5	T_d^5	最大 伸び (%)	引張 弾性率 (GPa)	膜厚 (μ m)	CCL 反り	
			(°C)	(°C)					
Base Polymer	0.252	128	436	365	207	0.074	20	無し	
AAIP	5mol%	0.203	138	403	375	148	0.126	22	無し
	10mol%	0.298	178	430	394	128	0.224	15	無し
	20mol%	0.255	197	400	390	64.3	0.594	20	無し
ABMP	5mol%	0.252	133	412	369	146	0.131	17	無し
	10mol%	0.230	158	415	386	84.8	0.151	12	無し
	20mol%	0.284	175	403	391	92.0	0.647	18	無し
ATDA	5mol%	0.288	138	425	389	126	0.247	14	無し
	10mol%	0.237	163	406	386	59.0	0.289	10	無し
	20mol%	0.248	200	415	394	30.1	0.709	14	発生
TADPS	5mol%	0.317	146	423	375	153	0.084	24	無し
	10mol%	0.343	162	409	387	143	0.162	22	無し
	20mol%	0.353	134	391	387	110	0.141	25	無し

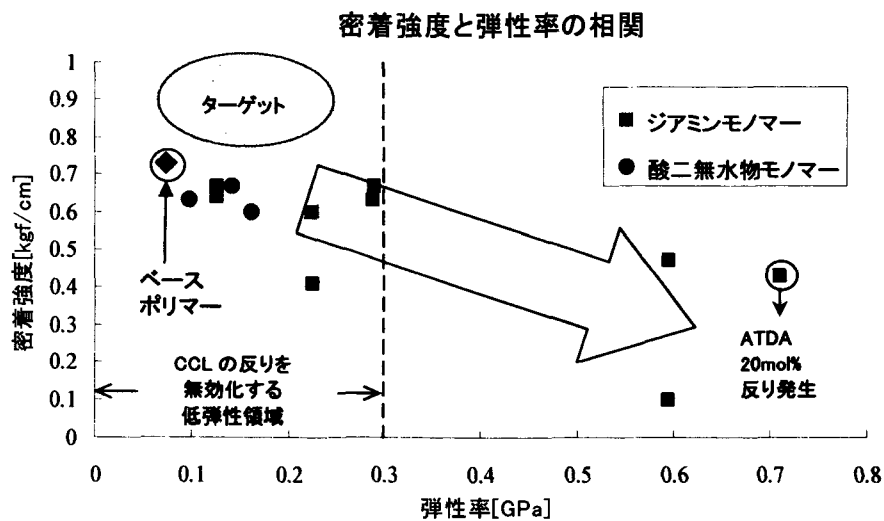


Fig.6 The relationship between adhesion strength and modulus

【参考文献】

- [1] J. Ishii, T. Sunaga, M. Nomura, H. Kanaya, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 107 (2008).
- [2] J. Ishii, K. Morita, M. Hasegawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 417 (2009).
- [3] E. Butuc, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 503 (1984).
- [4] J. M. Domagala, J. P. Bader, *Bioorg & Med. Chem.*, **Vol.5**, No. 3, p 569 (1997).
- [5] M. Hasegawa, K. Morita, J. Ishii, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, (2010), submitted.