

## 低弾性率ポリアゾメチン (5)

東邦大理 小杉 充哉、石井 淳一、長谷川 匡俊

### 【要旨】

我々はこれまでフレキシブルプリント基板 (FPC) 用の新規なカバー材料 (CL) としてシロキサンプロックを含む感光性低弾性率ポリイミドを提案してきた。しかしながら、CL と回路 (Cu) 表面との接着力が低いためにメッキ工程の間に CL/Cu (S 面) 界面にメッキ液が侵入 (メッキ差し込み) する恐れがあった。本報告では、銅表面との化学的相互作用が期待されるイミン基を導入した低弾性率ポリアゾメチンによる接着力向上について検討したので報告する。

【緒言】近年、小型・薄型化が進むスマートフォンやタブレット端末内には、多機能化により様々なデバイスが限られた空間に組み込まれている。これらのデバイスを駆動させる為の FPC もまた、その狭い筐体内に複雑に折り曲げて組み込まれる。それ故、従来の接着剤付 CL から構成される FPC では、折り曲げ実装時の作業性や LCD (液晶ディスプレイ) 用 LED (発光ダイオード) チップの位置ずれなどの不具合が懸念されていた。FPC を低反発にするには、FPC の総厚を薄くすること、そして、FPC を構成する材料 (絶縁基材や絶縁保護膜) の弾性率を低くする方法が有効である。本研究室では、これまで銅回路の絶縁保護膜を直接回路上に形成でき、薄膜化可能な溶液塗布型低弾性率ポリイミド (PI) を開発してきた。しかしながら、銅との接着力が弱いために FPC 製造工程中のメッキ処理でメッキ液が PI/銅界面に浸透し不具合が生じる懸念があった。そこで本研究では銅表面への強い接着力が期待されるイミン基を含むポリアゾメチン (PAzM) に注目し、低弾性率と接着力の向上について検討した。

【実験】4-ヒドロキシベンズアルデヒドとジブromoアルカンから様々な炭素鎖長 ( $m = 2, 4, 6, 10, 12$ ) のアルキレン鎖含有ジアルデヒドを合成した (図 1)。図 2 に示した重合スキームに従い、ジアミンを溶媒 (NMP または *m*-クレゾール) で溶解した後、ジアルデヒドを加え、室温で数日間攪拌して PAzM 溶液を得た。PAzM 溶液を加熱し均一な溶液とした後、ガラス基板 (または銅箔) 上に流延して 120 °C で乾燥させ、その後、所定の熱処理をして PAzM フィルム (または PAzM/銅箔積層試料) を得た。得られたポリマーの固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) およびフィルムの動的粘弾性測定 (0.1 Hz) の損失弾性率のピークから算出したガラス転移温度 ( $T_g$ )、5%重量減少温度 ( $T_d^5$ )、弾性率 ( $E$ )、破断伸び ( $\epsilon_b$ )、化学研磨処理を施した銅箔光沢面 (S 面) とフィルム界面の剥離強度 (ピール強度) を評価した。

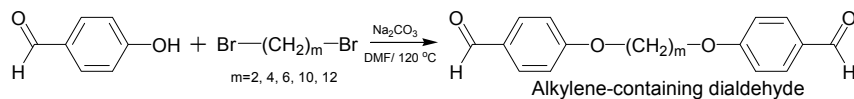


図 1 アルキレン鎖含有ジアルデヒドの合成スキーム

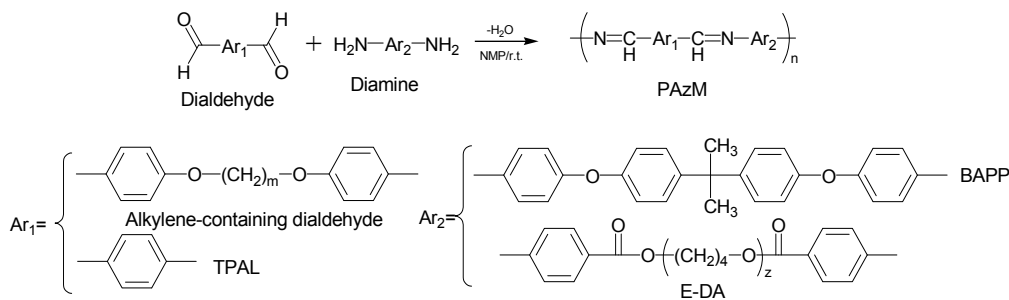


図 2 PAzM のモノマー構造と重合スキーム

## 【結果と考察】

### ①イミン基の効果

図 3 に示すイミン基を含まない PI と含む PAzM の銅箔との積層試料を作製して接着界面の剥離強度を測定した結果、PAzM の剥離強度が 0.29 kgf/cm と PI (0.14 kgf/cm) より高い結果となった。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) と弾性率 ( $E$ ) は、逆に PI よりも低い値となった。PAzM の  $E$  と  $T_g$  の低下は電荷移動相互作用や双極子相互作用による分子鎖間の束縛力が強い PI に比べ PAzM では非常に弱いことに起因していると動的粘弾性 (DMA) 曲線から示唆された (図 4)。一方、剥離強度は期待通りイミン基を含有する PAzM の方が高くなった。この要因としては、1 つはイミン基と銅表面との化学的な相互作用、2 つ目は熱可塑的な挙動による銅表面に対する密着性が増したことが考えられる。

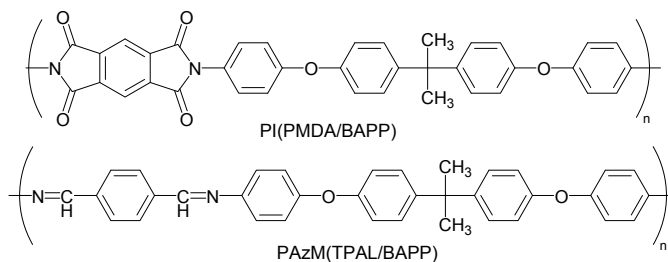


図 3 PI と PAzM の構造

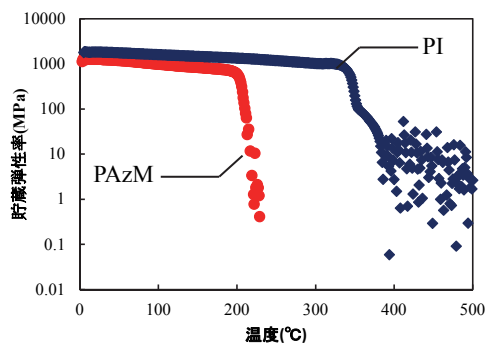


図 4 PAzM と PI の DMA 曲線(周波数 0.1 Hz)

表 1 PI と PAzM の膜物性および銅箔 S 面との剥離強度

	$T_g$ (°C)	$E$ (GPa)	Peel strength (kgf/cm)
PI(PMDA/BAPP)	308	2.08	0.14
PAzM(TPAL/BAPP)	190	1.78	0.29

### ②熱処理温度が PAzM フィルムの機械特性に与える影響

①の検討からイミン基による剥離強度向上の効果が確認された。しかし、目標とする低弾性率、剥離強度に達していない。そこで、PAzM の更なる低弾性率化を検討した。PAzM 主鎖中に柔軟成分を導入することで低弾性率化は実現できるが、その柔軟成分による低弾性率化効果を詳細に検討するためにジアルデヒド構造中に異なるアルキレン鎖を導入し調査した。検討に用いた PAzM (アルキレン鎖長  $m=2\sim 12$ ) の固有粘度は、0.09~0.17 dL/g と比較的低い値であった。また、PAzM フィルムは熱処理温度によって機械特性に影響を与える。そこで、アルキレン鎖による効果を明確にする為、熱処理温度による影響も調査した。アルキレン鎖長  $m=2$  と 12 から得られた PAzM フィルムの破断伸び ( $\epsilon_b$ ) に対する熱処理温度依存性を図 5 に示す。150 °C 熱処理フィルムでは固有粘度の低さを反映して  $\epsilon_b$  は低い値であった。しかし、熱処理温度が高くなるにつれて  $\epsilon_b$  が増大し、この傾向は他のアルキレン鎖長も同様であった。恐らく、熱処理により固相重合が進み、PAzM の分子量が増加したためと考えられる。この考察は THF に可溶性  $m=12$  の PAzM フィルムを熱処理前後で GPC 測定した結果、重量平均分子量が増大したことから支持される。次に弾性率 ( $E$ ) の熱処理温度依存性を図 6 に示す。アルキレン鎖の長短によらず全てのアルキレン鎖長で熱処理温度上昇にともない  $E$  が僅かに低下していく傾向がみられた。中でもアルキレン鎖  $m=2$  の場合は、 $E$  の低下が顕著であり、150 °C 処理における PAzM フィルムの弾性率 ( $E=1.80$  GPa) と 300 °C 処理 ( $E=1.37$  GPa) の差は、0.43 GPa であった。一方、アルキレン鎖長  $m=12$  の場合は、150°C と 300 °C 処理で弾性率の差は 0.29 GPa となり、 $m=2$  の時よりも小さな減少であった。尚、 $m=2$  の PAzM フィルムの透明性は、熱処理温度が 175 °C 以下では濁り、200 °C 以上では透明なフィルムであった。また  $m=4$  以上の長鎖アルキレン鎖になると

熱処理温度に依らず全て透明なフィルムが得られた。フィルムの透明性は、熱処理による弾性率の低下傾向とよく対応していることから、弾性率変化はフィルムの凝集構造が関係していると考えられる。そこで、アルキレン鎖  $m=2$  から成る PAzM の 150 °C 熱処理から得られた濁りのあるフィルムの広角 X 線回折測定 (WAXD) を行ったところ、アモルファス状の回折パターン上に強度は低いものの鋭い回折 ( $2\theta=11.5^\circ, 16.0^\circ, 23.5^\circ$ ) が確認できた (図 7(a))。熱処理温度の上昇とともに、その回折強度は低下していき、250 °C 以上ではアモルファス状の回折パターンのみとなった。この傾向はフィルムの透明性と弾性率変化とほぼ一致した。一方、アルキレン鎖  $m=12$  から成る透明な PAzM フィルムは、熱処理温度によってアモルファス状の回折パターンに顕著な変化は見られなかった (図 7(b))。これらの結果からアルキレン鎖  $m=2$  の場合の顕著な  $E$  低下は、PAzM 鎖の凝集構造が熱処理によって乱されて弾性率が低下したものと考えられる。長い鎖長の PAzM は WAXD で確認できなかったが、フィルム中の微小な凝集構造が変化している可能性がある。以上の結果より、PAzM フィルムの破断伸び、弾性率は熱処理条件によって影響を受け、その原因として固相重合による分子量増大と凝集構造変化があり、それらはアルキレン鎖長の長短により挙動が異なることが分かった。

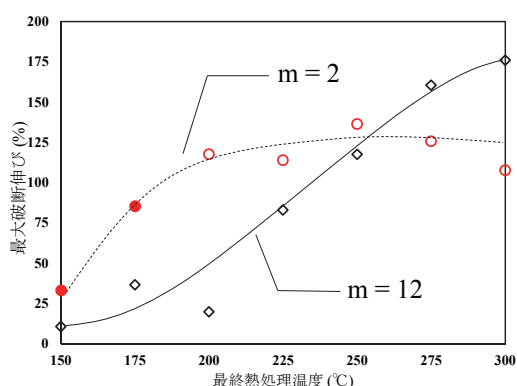


図 5 最大破断伸びと最終熱処理温度の関係 (●はフィルムに濁りがあることを表す)

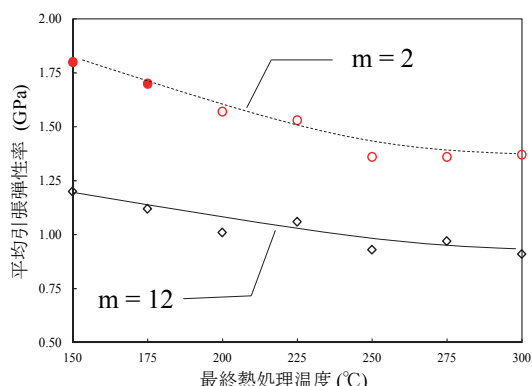


図 6 平均引張弾性率と最終熱処理温度の関係 (●はフィルムに濁りがあることを表す)

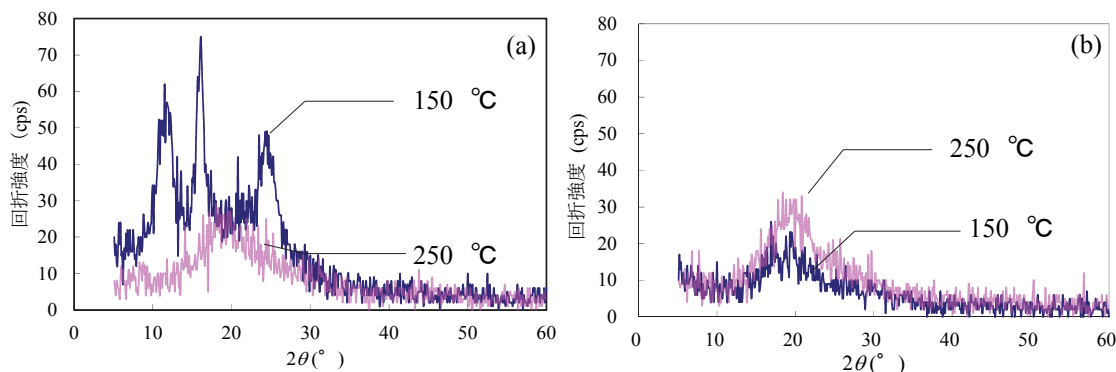


図 7 PAzM フィルムの WAXD パターン(反射モード): (a)  $m=2$ , (b)  $m=12$

### ③ジアルデヒド中のアルキレン鎖長の効果

次にジアルデヒド構造中のアルキレン鎖長 ( $m=2\sim 12$ ) が弾性率に与える影響を調査した。図 8 に示すようにアルキレン鎖長が増すにつれて弾性率の低下が線形的に変化し、 $m$  が 12 の時に 1 GPa を下回り 0.75 GPa を達成した。一方、剥離強度は増加する傾向であった (図 9)。アルキレン鎖長の増加は、銅表面との化学的相互作用が期待できるイミン基濃度を低下させるが、弾性率も共に低下させる。図 9 に見られた剥離強度の増加はイミン基による相互作用よりも熱可塑性な挙動が高まり銅表面との密着力を強めた可能性がある。そこで、イミン基の効果を確かめるために、PI 系と比較しながら、低弾性率化と剥離強度向上の検討を行った。

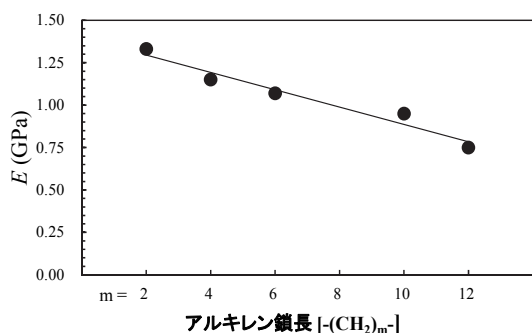


図8 アルキレン鎖長と弾性率の関係

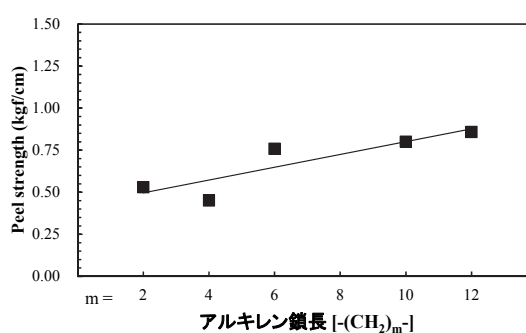


図9 アルキレン鎖長とピール強度の関係

#### ④長鎖アルキレン (ジアミン) による効果

③の検討から弾性率を目標値である500 MPa以下にするために図2に示した柔軟成分を含むジアミンモノマーE-DA (平均分子量 1333 g/mol) とBAPPとの共重合を検討した。mが12のジアルデヒドを用いてE-DAの導入率を0~25 mol%まで変化させたPAzMの膜物性を表2に示す。25 mol%導入で弾性率が200 MPaと極めて低い弾性率を示し、剥離強度も目標である1 kgf/cmを実現できた。ここで、これまで検討してきたPAzMの弾性率と剥離強度の関係を図10にまとめた。図10から低弾性率化の設計は剥離強度向上に有利であることが分かる。これまで当研究室で検討してきた低弾性率シロキサン含有PIと比較するとアルキレン鎖含有PAzMは銅との接着力が高いことが分かった。この差は、両ポリマーの表面エネルギーの違いやイミン基による銅表面との相互作用によって引き起こされていると考えられる。今後、アルキレン鎖含有ポリイミドを比較としてイミン基と銅表面との相互作用について詳細に検討する予定である。

表2 PAzM (ジアルデヒド m=12/E-DA(X):BAPP(100-X)) の膜物性

E-DA [ X (mol%) ]	$T_g$ (°C)	$T_d^{5\%N_2}$ (°C)	E (GPa)	Peel strength (kgf/cm)
0	85	423	0.78	0.85
10	55	415	0.60	0.89
25	38	400	0.20	1.00

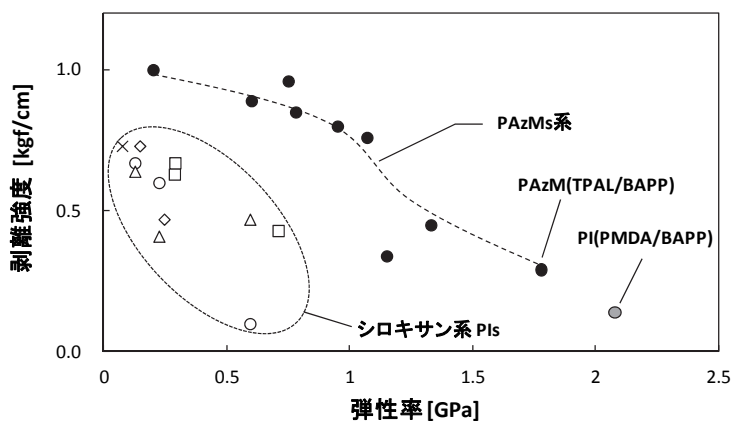


図10 弾性率と銅表面との剥離強度の関係

#### 【謝辞】

本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (2012年-2016年) の助成により実施された。