

超低弾性率ポリイミド(5).銅箔接着強度の改善

東邦大理 佐伯 真由美、石井 淳一、長谷川 匡俊

【緒言】近年、携帯電話やスマートフォンなどの小型電子機器に使用されるフレキシブルプリント配線基板(FPC)は、狭い筐体内に複雑に折りたたまれるため、FPCの低反発力化が求められている。これまで、当研究室では、FPCの絶縁保護膜(カバー材)を塗布製膜可能な低弾性率ポリイミド(PI)によってFPCの低反発力化を目指してきた。しかしながら、低弾性率化した塗布型PIは、銅との接着力が弱く、メッキ工程や実装工程に支障をきたす恐れがあった。そこで、低弾性率PIに接着促進剤であるビスムチオール(BMT)を添加することで銅箔表面に対する接着力の改善が報告された[1]。しかしながら、低弾性率PIに対するBMTの接着促進メカニズムについては、詳細な検討がなされていない。本稿では低弾性率PIの化学構造がBMTの接着促進効果に与える影響について検討したので、報告する。

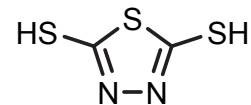


図1 ビスマチオール(BMT)の化学構造

【実験】

シロキサン鎖含有低弾性率PIの重合と銅箔との剥離強度評価

図2に低弾性率PIの重合スキームを示す。ジアミノシロキサン(DS; $x = 60 \text{ mol\%}$)と、芳香族ジアミンである3,3'-diaminodiphenyl sulfone(3,3'DDS; 40 mol\%)または3,3'-diamino-4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone(BSDA; 40 mol\%)を γ -ブチロラクトン(GBL)に溶解させ、全ジアミン成分と等モルの3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride(DSDA; 100 mol\%)を室温に加え1時間攪拌後、共沸剤であるトルエンを加えて 180°C 1時間攪拌し、イミド化を完結させた。イミド化の完結は $^1\text{H-NMR}$ とFT-IRで確認した。その後、メタノールで再沈殿・乾燥し、PI粉末を得た。そのPI粉末をBSDA系PIでは 56 wt\% 、3,3'DDS系PIでは 59 wt\% の固形分濃度としてGBLに再溶解し均一なPI溶液を調整した。

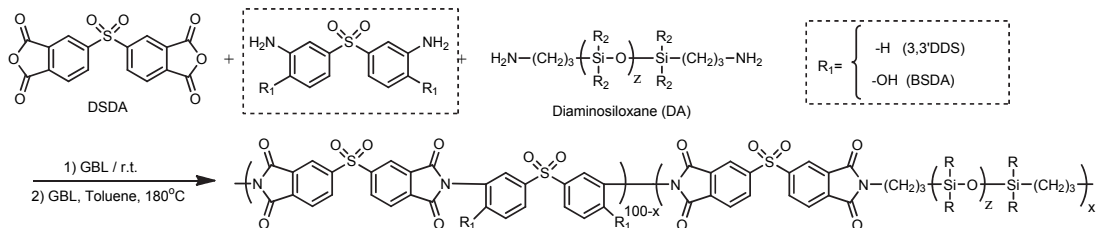


図2 低弾性率PIの重合スキーム

PIの固有粘度(η_{inh})は、 0.5 wt\% 濃度のGBL溶液をオストワルド粘度計によって 30°C で測定した。また、標準ポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)は、LC-Net II/ADC(日本分光)を用いて、カラムShodex KF-806L(昭和電工)、UV-Vis検出器UV-2075(日本分光)、溶離液THF、流速 1 mL/s 、UV検出波長 254 nm で測定した。フィルムはPI溶液を電解銅箔に塗布し、 $100^\circ\text{C}/10 \text{ min}$ で乾燥し、更に減圧下で $240^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ で熱処理をした。得られたPI/銅箔積層体を塩化第二鉄水溶液でエッチング処理して銅箔を除去しPIフィルムを得た。フィルムのガラス転移温度(T_g)は動的粘弾性測定装置Q800(TA Instruments)を用いて昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、周波数 0.1 Hz で測定した。平均引張弾性率(E)

と最大破断伸度 (ϵ_b) は、引張試験機 (A & D, Tension UTM-II) によってクロスヘッドスピード 8 mm/min で測定した。また、TG-DTA2000S (NETZSCH) を用いて空気中と窒素中の 5% 重量減少温度 (T_d^5) を測定した。銅箔/PI 界面の剥離強度評価用試験片は、次のような方法で作製した。まず、電解銅箔 F3-WS (古河電気工業) を化学研磨剤 CPE-750 (三菱化学) で処理し、銅箔光沢面に PI 溶液を塗布乾燥 (100 °C/10 min) 後、240 °C/1 h で熱処理して Cu/PI 積層試料を作製した。続いて銅箔をエッチングし、PI フィルム面をエポキシ接着剤を介して支持材 (ガラスエポキシ) 上に接着し試験片を得た (図 3)。180° 剥離強度は、引張試験機 (A & D, Tension UTM-II) によってクロスヘッドスピード 8 mm/min で実施した。

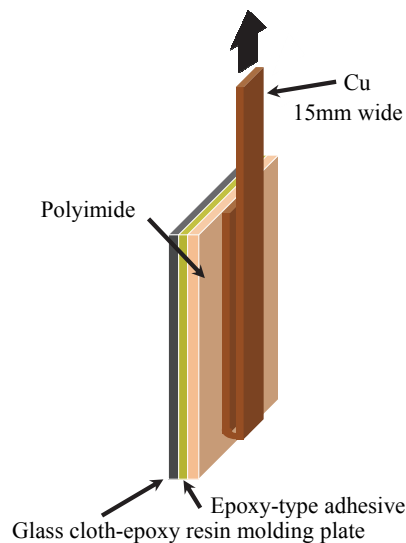


図 3 180°剥離試験

BMT 添加による銅箔との剥離強度評価

BMT の GBL 溶液を調整し、この溶液をシロキサン鎖含有低弾性率 PI 溶液に加え均一溶液とした後、前記した方法で剥離試験用の試験片を作製した。尚、BMT 濃度は、PI 固形分に対して 0.5 wt% となるように調整した。また、剥離強度の熱処理温度による影響を調べる為に、100 °C/10 min で乾燥した試験片を減圧下で更に 200、220、240 °C で熱処理を行い 180° 剥離強度を測定した。

【結果と考察】シロキサン鎖含有低弾性率 PI の膜物性評価と銅箔との接着性

水酸基 (-OH) が置換されたジアミン (BSDA)、または無置換 (-H) のジアミン (3,3'DDS) を共重合した 2 種類の PI は、共沸剤存在下で溶液熱イミド化し、FT-IR および $^1\text{H-NMR}$ 測定からアミド基の消失からイミド化の完結を確認した。得られた PI 粉末の GBL に対する溶解度は極めて高く両系とも 55 wt% 以上に調整することができた。PI の固有粘度 (η_{inh})、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、および膜物性データを表 1 に示す。固有粘度の値が 0.14 dL/g 以下、数平均分子量も 1 万程であり、一般的な溶剤可溶性 PI よりも低い値であったが、それらの PI フィルムは、水酸基の有無に関わらず 60% 以上の

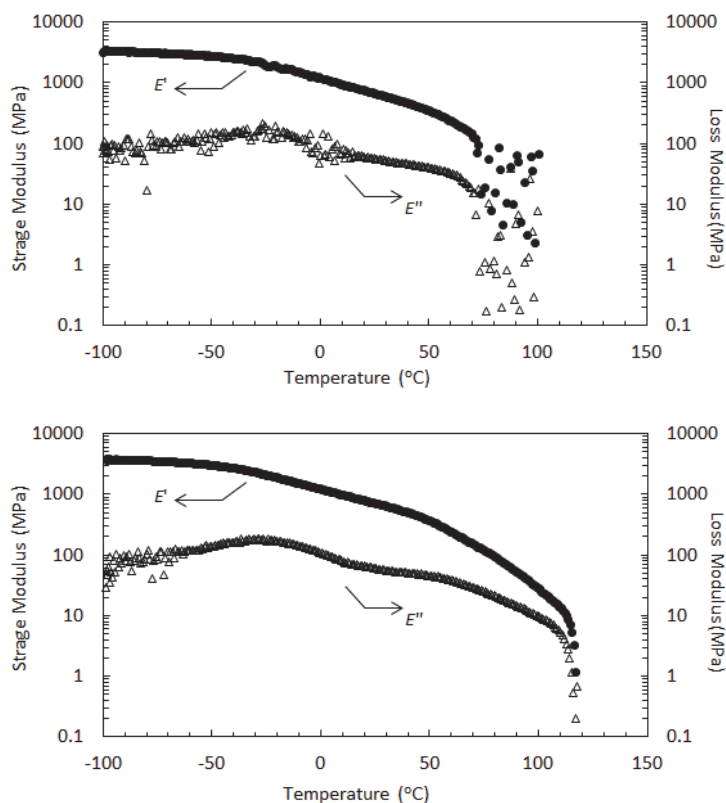


図 4 低弾性率 PI の DMA 曲線

a) BSDA(-OH)系 PI、 b) 3,3'DDS(-H)系 PI

破断伸度 (ϵ_b)、約 0.5 GPa の低弾性率 (E)、図 4 に示す DMA 曲線からも室温域で十分低い弾性率であることが分かった。極めて高い溶解度、高膜靱性、そして低弾性率は、PI 主鎖に組み込まれた柔軟なシロキサブロックの効果であると考えられる。しかしながら、銅箔との剥離強度を測定した結果、両系とも 0.3 kgf/cm 程の剥離強度であり、FPC 用のカバー材として必要な 1 kgf/cm を下回った。当初、水酸基の効果によって BSDA 系 PI は無置換 PI よりも剥離強度が高くなると期待したが、水酸基の有無による差はほとんど無かった。おそらく、疎水的なジアミノシロキサンが全ジアミンに対して 60 mol% も共重合されているためと考えられる。そこで、接着促進効果が報告されている BMT を添加した低弾性率 PI について、その効果を検討した。

表 1 低弾性率 PI の分子量と膜物性

R ₁	η_{inh} (dL/g)	M_n	M_w	T_g (°C)	$T_d^{5\%}_{N_2}$ (°C)	$T_d^{5\%}_{air}$ (°C)	E (GPa)	ϵ_b (%)	Peel strength (kgf/cm)
-H	0.12	9,400	20,000	-26	426	416	0.51	65.1	0.32
-OH	0.14	11,100	27,000	-25	408	389	0.54	61.0	0.30

ビスムチオール (BMT) 添加による銅箔との接着性

BMT を 2 種類の PI 中に 0.5 wt% 配合し、熱処理 (200、220、240 °C) による銅箔との剥離強度について、BMT を添加しない系と比較した (表 2、図 5)。まず、水酸基の有無によらず、BMT 無添加の場合は、熱処理温度の上昇に伴い剥離強度の上昇がみられた。しかしながら、BMT 添加系では PI 主鎖中の水酸基の有無で大きく異なり、無置換 3,3'DDS 系 PI の場合、BMT の添加によって剥離強度が悪化 (低下) したのに対して、水酸基が置換された BSDA 系 PI の場合は剥離強度が上昇し、更に熱処理温度が上がるにつれて剥離強度も増大した。これらの現象については、更なる検証が必要であるが、PI 中に添加された BMT が銅表面層に BMT 層を形成するとの報告[1]から、銅表面に BMT 層が形成され、BMT 中のメルカプト基 (-SH) と PI 主鎖中の水酸基 (-OH) が水素結合し、剥離強度が向上した可能性がある。このことから、BMT による低弾性率 PI と銅箔との間の剥離強度向上には、水酸基のような水素結合能力のある置換基が重要な役割を担っていることが考えられる。

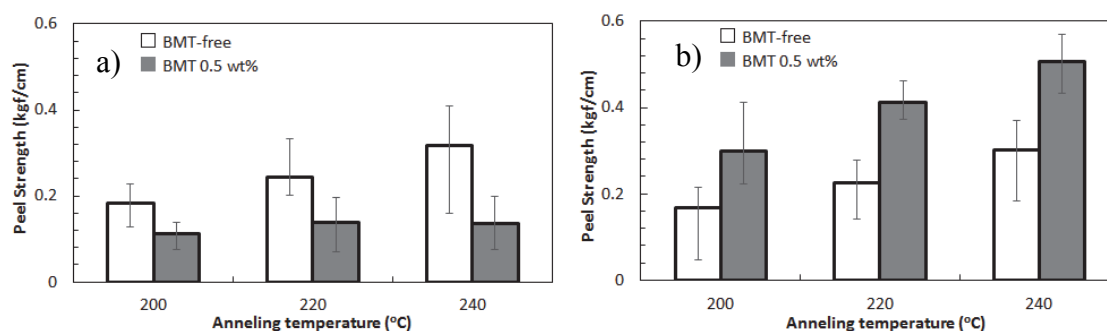


図 5 BMT 添加による熱処理温度に対する低弾性率 PI と銅箔間の剥離強度比較
a) 3,3'DDS(-H)系 PI、 b) BSDA(-OH)系 PI

表 2 異なる熱処理温度に対する低弾性率 PI と銅箔表面間の平均剥離強度

R ₁	BMT	Peel strength (kgf/cm)		
		Annealing temperature		
		200 °C	220 °C	240 °C
-H	Free	0.18	0.25	0.32
	0.5 wt%	0.11	0.14	0.14
-OH	Free	0.17	0.22	0.30
	0.5 wt%	0.30	0.41	0.51

【まとめ】

ジアミノシロキサン (DS) を 60 mol% 共重合することにより 0.5 GPa と十分に低い弾性率にすることができ、銅箔と積層しても反りがなく、FPC 用カバー材として好ましい弾性率であった。しかしながら、銅表面との剥離強度は 0.3 kgf/cm と低く改善が必要であった。水酸基が置換された BSDA 系 PI に BMT を添加し、熱処理温度を 240 °C にすることで、接着強度が約 1.7 倍に高めることができたが、無置換の 3,3' DDS 系 PI の場合、逆に悪化する結果であった。このことから、低弾性率 PI 主鎖中の水酸基が重要な役割を果たしていることが分かった。今後、BMT による剥離強度改善メカニズムを解明するとともに、更なる剥離強度向上に向けて検討を進める予定である。

【参考文献】

- 【1】 J. Ishii, H. Kanaya, T. Sunaga, M. Iwata and M. Nomura, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **46**, (2010) 137-144.

【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の助成（2012～2016 年）により実施された。