

# 超低弾性率ポリイミド (7) .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

**【要旨】** フレキシブルプリント配線基板 (FPC) 用絶縁保護膜としてのシロキサン含有低弾性率ポリイミドは、疎水性が高いためか銅回路に対する接着力が弱かった。しかしながら、PI の疎水性に変化が起こらないほどの-OH 基導入量でも、メルカプト基を有するビスムチオールを極少量添加すると銅表面との接着力が飛躍的に増大することが分かった。

**【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 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。これまでの研究である種の低弾性率 PI に図 1 のビスムチオール (BMT) を添加することで銅箔表面に対する接着力が改善することが報告された[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かった。本報告では低弾性率 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議論する。

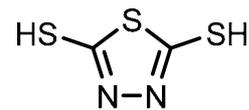


Fig.1 Chemical structure of BMT.

## 【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 にシロキサン含有 PI の重合スキームを示す。ジアミノシロキサン (DS ;  $x = 60-80$  mol%) と、芳香族ジアミンである 3,3'-diaminodiphenyl sulfone (3,3'DDS) または 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone (BSDA) を  $\gamma$ -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%) を室温で加え 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 <sup>1</sup>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 GBL に再溶解し均一な PI 溶液を調製した。

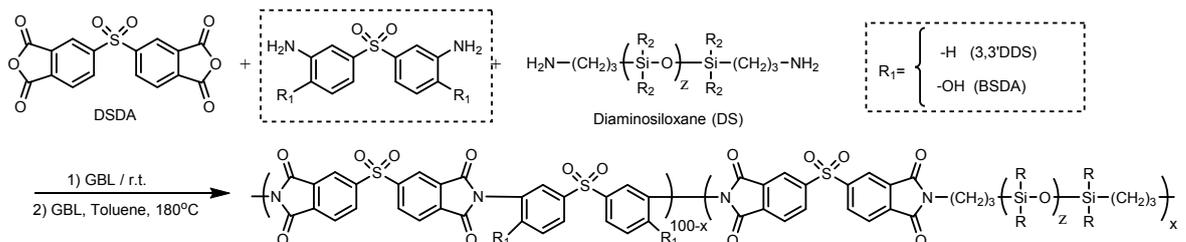


Fig.2 Reaction scheme and molecular structures of monomers used in this work.

全ての PI 分子量は固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) と GPC 測定 (標準ポリスチレン換算) より評価し、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 2 万以上の PI を得た。フィルムは PI 溶液を電解銅箔に塗布し、100 °C/10 min で乾燥し、更に減圧下で 240°C×1h 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 °C/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 ( $\epsilon_b$ ) 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。続いてマスキングされた銅箔をエッチングし、PI フィルム面をシリコーン系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。180°平均剥離強度は、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。

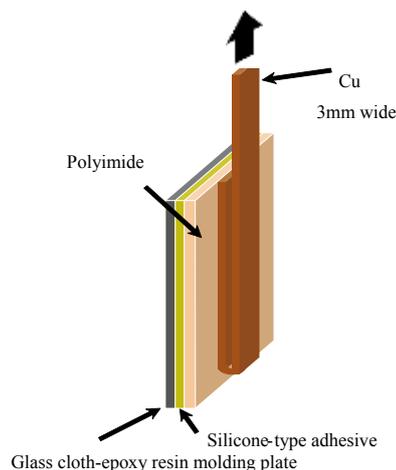


Fig.3 Schematic illustration of specimens for the 180° Peel test.

### **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。

### **【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**

-OH 基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 <sup>1</sup>H-NMR 測定からアミド基の消失によって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。重合した PI の固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、および膜物性データを表 1 に示す。固有粘度および数平均分子量は、一般的な溶剤可溶性芳香族ポリイミドに比べ低い値であったが、全系において 60% 以上の破断伸度 ( $\epsilon_b$ )、0.54 GPa 以下の低弾性率 ( $E$ )、図 4 に示す DMA 曲線からも十分低い弾性率であることが分かった。これは、柔軟なシロキサン結合からなる高分子量 DS ユニットによる効果と考えられる。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 0.65 kgf/cm 未満の剥離強度であり、FPC 用のカバー材として必要な 1 kgf/cm を下回った。当初、-OH 基の効果によって BSDA 系 PI は親水的となり、無置換 PI (3,3'DDS 系) よりも剥離強度が高くなると期待したが、-OH 基の有無による顕著な差は無かった。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%以上も共重合されているため

と考えられる（水の接触角測定結果は-OH 基の有無によらず 98.1~99.5°の範囲であった）。そこで、接着促進効果が報告されている BMT を添加したシロキサン含有低弾性率 PI について、その効果を検討した。

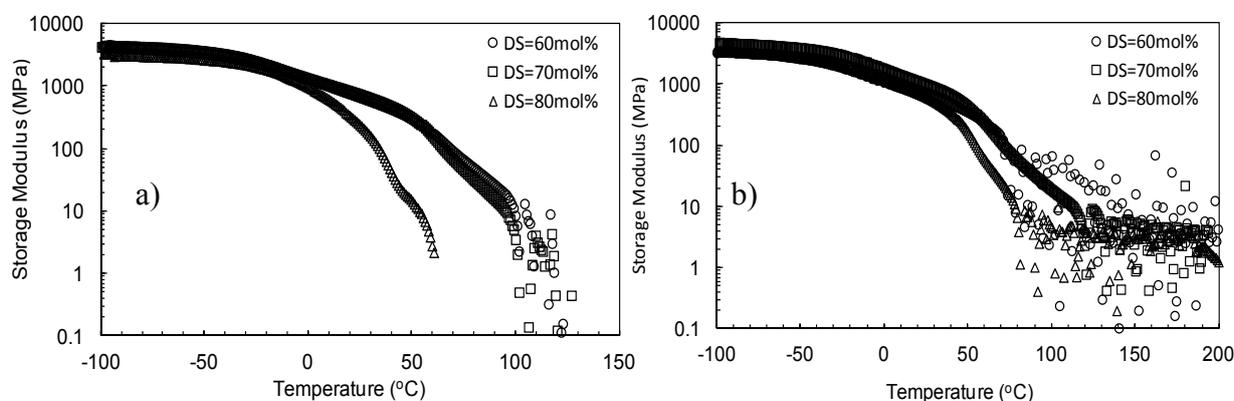


Fig.4 DMA curves of siloxane-containing PIs. (a) 3,3'DDS -systems, (b) BSDA-systems.

### ビスムチオール (BMT) 添加による銅箔との接着性

各 PI フィルムの弾性率  $E$  と銅箔剥離強度との関係を図 5 に示す。BSDA (-OH 基) と 3,3'DDS (無置換) 系 PI の弾性率が低下するとともに剥離強度が増す傾向が見られた。この剥離強度の増加は、銅表面と低弾性率化された PI の間で密着性が高まったことによると考えられる。次に、これら PI に BMT を 0.5 wt% と極少量添加して同様の評価をすると、興味深いことに PI 主鎖に-OH 基が存在する PI は剥離強度の上昇がみられ (○→●)、無置換の PI では、逆に剥離強度が減少した (△→▲)。尚、BMT 添加による 5% 重量減少温度 ( $N_2$ ) や破断伸度への顕著な影響は見られなかった。この現象のメカニズムは現在検証中であるが、BMT が銅箔表面と PI 層の間に介在し、その結果剥離強度に影響を与えたことが考えられる。その影響は、PI 主鎖中の-OH 基の有無によって大きく影響される。これらの結果から、図 6 に示す様な BMT 中の-SH 基またはイミン結合 (C=N 結合) が銅表面と相互作用し、もう一つの-SH 基が PI 主鎖中の-OH 基と水素結合することで剥離強度が高まるメカニズムを推定している。

Table 1 Properties of siloxane-containing PIs.

R <sub>1</sub>	DS		$\eta_{inh}$ (dL/g)	$M_n$	$M_w$	$T_g$ (°C)	$T_d^{5N_2}$ (°C)	$E$ (GPa)	$\epsilon_b$ (%)	Peel strength (kgf/cm)
	$x$ (mol%)	content (wt%)								
-H	60	63	0.12	9,700	20,000	-26	426	0.51	65	0.32
	70	68	0.14	15,000	35,000	-24	422	0.43	131	0.39
	80	72	0.09	12,000	23,000	-21	432	0.05	233	0.65
-OH	60	62	0.14	11,000	27,000	-25	408	0.54	61	0.30
	70	67	0.14	13,000	28,000	-29	392	0.47	92	0.37
	80	71	0.08	12,000	23,000	-35	407	0.38	127	0.43

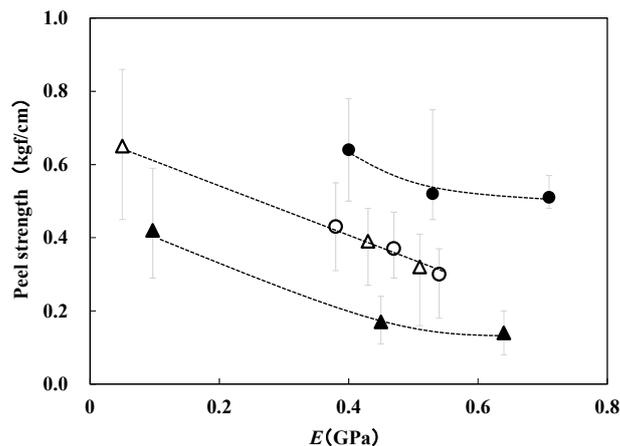


Fig.5 Relationships between the tensile modulus and peel strength for Cu/PI.  
 (○)BSDA-PIs ( $R_1 = -OH$ ), ( $\Delta$ )3,3'DDS-PIs ( $R_1 = -H$ ), (●) BSDA-PIs + BMT,  
 (▲) 3,3'DDS-PIs + BMT

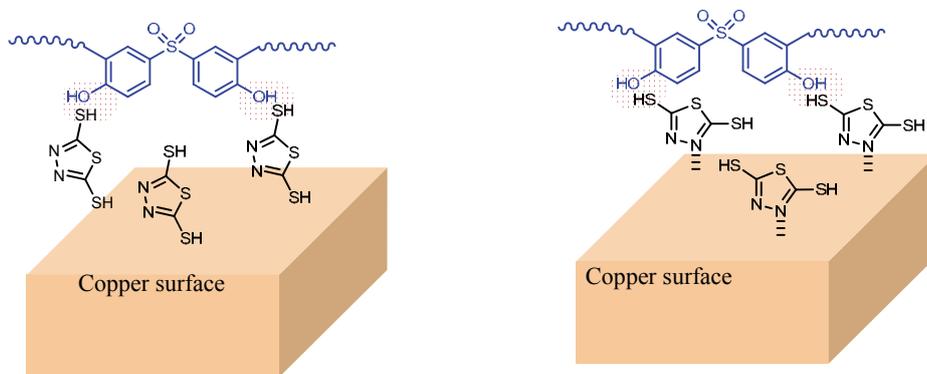


Fig.6 Proposed mechanism for enhanced adhesion strength.

### 【まとめ】

ジアミノシロキサン (DS) を 60 mol%以上共重合することにより低弾性率 ( $E < 0.54$  GPa) であり、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を実現できた。しかしながら、銅表面との剥離強度は FPC 用カバー材として必要な 1 kgf/cm を下回った。そこで OH 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。この現象のメカニズムは検証中であるが、恐らく BMT 中の C=N 結合と 2 つある内の 1 つの -SH 基が銅表面と相互作用し、もう一つの -SH 基が PI 主鎖中の -OH 基と水素結合することで接着力が高まったと考えられる。

### 【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。

### 【参考文献】

[1] *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **46**, (2010) 137-144.