

超低弾性率ポリイミド(11). 銅箔接着強度の改善

東邦大理 ○鈴木幸太、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開発した-OH 基含有低弾性率シロキサンポリイミド(PI)は、チオール化合物を添加すると銅回路に対する接着力が高まる。その効果は、チオール化合物中の-SH 基の置換基数に依存し、2 置換体のビスムチオール(BMT)が銅表面に対して最も高い接着力を示した。

【緒言】 近年、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配線基板(FPC)は、狭い筐体内に複雑に折りたたむため FPC の低反発力化が求められるようになった。これまで当研究室では、FPC の絶縁保護膜(カバー材)を低弾性率化し、更に従来のカバー材に使用されていた接着剤を介さず直接回路上に塗布製膜して薄型化することで 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。この課題に対して私たちは、-OH 基を有する低弾性率 PI に図 1 のビスムチオール(BMT)を添加することで銅表面に対する接着力が改善することを報告した^[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-SH 基数の異なるチオール化合物を-OH 基含有低弾性率 PI に添加し、接着促進に関する化学構造依存性について検討した。

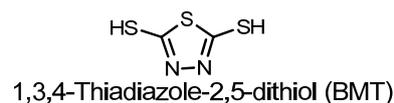
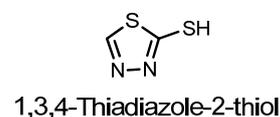


Fig.1 Chemical structures of thiol compounds.

【実験】 低弾性率 PI の重合

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、3,3'-diamino-4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone(BSDA)を γ -ブチロラクトン(GBL)に溶解させ、全ジアミンと等モルの 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride(DSDA)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 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。その後、メタノールで再沈殿し減圧乾燥して PI 粉末を得た。PI の分子量は固有粘度(η_{inh})測定と GPC 測定(標準ポリスチレン換算)によって評価した。

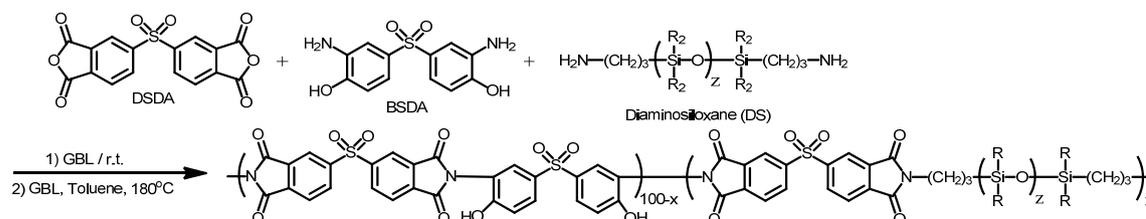


Fig.2 Reaction scheme and molecular structures of monomers used in this work.

低弾性率 PI の製膜, および剥離試験方法

PI 溶液は図 1 のチオール化合物を物質量が PI 固形分の重量に対して 0.032 mmol/g になるように GBL に溶解し, そこへ PI 粉末を溶解して調整した。フィルムは, そのチオール化合物含有 PI 溶液(または無添加の PI 溶液)を電解銅箔 F3-WS(古河電工)に塗布乾燥(100 °C /10 min)し, 減圧下で 240°C/1 h で熱処理をした。得られた Cu/PI 積層試料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。弾性率(E), 最大破断伸度(ϵ_b), 破断強度(σ_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, 空気中と窒素中の 5%重量減少温度(T_d^5), 窒素中 800 °Cでの残炭率(CY)は, 示差熱天秤を用いて測定した。Cu/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 を化学研磨剤 CPE-750(三菱化学)を用いて防錆層を除去し, PI 溶液を銅箔光沢面に塗布乾燥(100 °C/10 min)後, 240 °C/1 h で減圧熱処理して Cu/PI 積層試料を作製した。続いて PI フィルム面と支持材(ガラスエポキシ板)を接着剤で固定し, 銅箔側にマスキングテープ(3×40 mm)を貼って銅箔をエッチングして剥離試験片「Cu/PI 接着剤/支持材」とした。図 3 に 180°剥離試験の模式図を示す。剥離試験は引張試験機(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, 剥離強度を測定した(測定本数 10 本以上)。

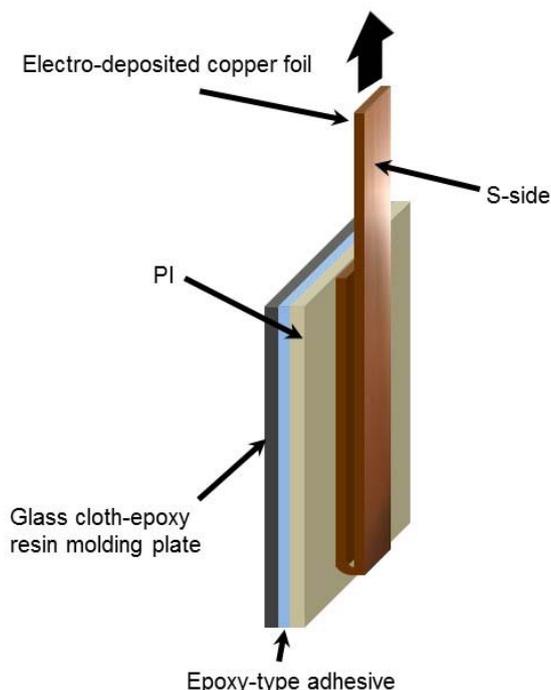


Fig.3 Schematic illustration of specimens for the 180° peel test.

【結果と考察】

シロキサン含有 PI の特性

シロキサン含有低弾性率 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によってイミド化の完結を確認した。重合した PI の固有粘度(η_{inh})は 0.13 dL/g であり, GPC 測定の結果は, 数平均分子量(M_n)が 12,000, 重量平均分子量(M_w)は 34,000 であった(図 4)。これらの値は, 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, 表 1 に示すように最大破断伸度(ϵ_{b-max})が全て 65%以上と高い結果であった。また, 弾性率(E)

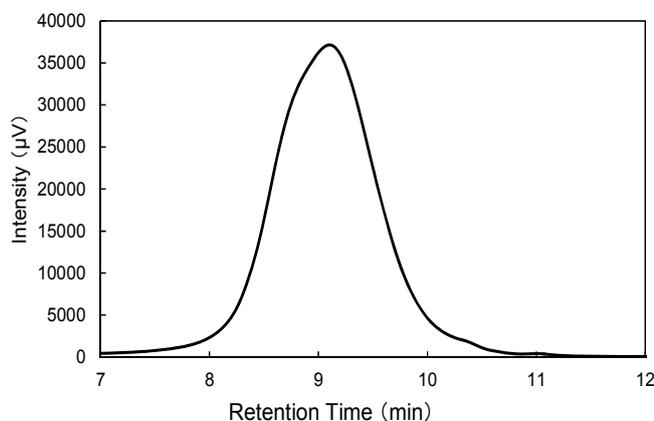


Fig.4 Gel permeation chromatography curve of PI.

は 0.5 GPa 以下であり十分低い値であった。これらの結果は、柔軟なシロキサン鎖による効果と考えられる。図 5 に PI フィルムの動的粘弾性曲線を示す。チオール化合物の有無によらずガラス転移温度(T_g)は、 -30°C 付近であり、熱可塑性 PI の様な T_g 以降での急激な弾性率低下はみられなかった。本検討のシロキサン含有 PI は、部品実装温度でカバー材が流動せず、回路と接合できる耐熱性を有していることが分かった^[1]。また、残炭率(CY)は、25%以上と比較的高く PI 中のシロキサンユニットによる効果と考えられ、他の低弾性率樹脂に比べ難燃性に有利な構造であると考えられる。

Table 1 Film properties of low-modulus polyimides.

System No.	Additive	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$T_d^{5\%N_2}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_d^{5\%air}$ ($^{\circ}\text{C}$)	CY (%)	E (GPa)	ε_b [ave/max] (%)	σ_b (MPa)	Peel strength [ave/max] (kgf/cm)
1	Additive-free	-28.4	429	383	31.8	0.29	58.8/74.1	19.6	0.35 / 0.41
2	1,3,4-Thiadiazole-2-thiol	-30.3	430	371	26.7	0.44	45.4/67.1	21.6	0.40 / 0.49
3	1,3,4-Thiadiazole-2,5-dithiol (BMT)	-28.4	432	370	29.4	0.36	40.3/72.7	16.0	0.51 / 0.76

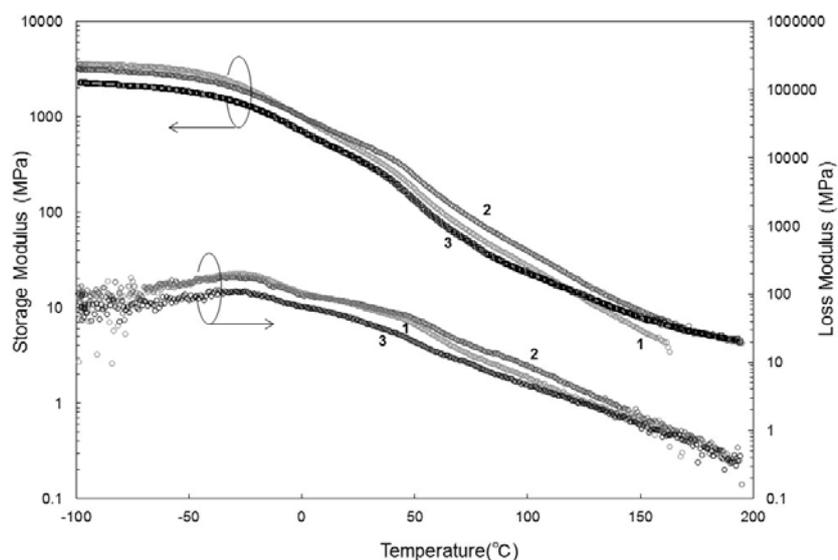


Fig.5 DMA curves of low-modulus polyimides. The numbers in the figure refer to system numbers listed in Table 1.

チオール化合物添加による効果

表 1 に剥離試験結果を示す。PI に極少量の BMT を添加した場合、最大剥離強度が 0.76 kgf/cm に高まるが、モノチオールではほとんど効果がなかった。チオール化合物による接着促進は、2 置換以上のチオール基が必要であることが分かった。一方、以前の検討で PI 中に -OH 基が存在しない場合、BMT の接着促進効果が得られないという事実^[2]から、BMT が PI と Cu 表面の間に介在し、BMT の 2 つの -SH 基が PI 主鎖中の -OH 基、および Cu 表面と相互作用することで接着力を高めていることが示唆された。

【参考文献】

- [1] *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **46**, 137-144 (2010).
 [2] ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2016 年, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, pp.67-70 (2016).