

回路基板用ポリイミドの変遷と開発動向

東邦大学 石井淳一

【要旨】近年、携帯電話やスマートフォン、タブレット端末をはじめとした各種モバイル機器の小型化、多機能化、高機能化が進んでいる。これに伴い、フレキシブルプリント配線板（以下；FPC）に求められる機能は、非常に高度なものとなってきている。FPCに対する要求は、薄く、曲げやすいという基本特性に加えて優れた電気的特性、部品実装に耐える熱的安定性（寸法安定性）、RoHS等の環境規制（JPCA規格ハロゲンフリー化など）にも対応し、高密度実装が可能で安価に製造できるなど、多岐にわたる。FPCの高密度実装は、各種モバイル機器の表示ディスプレイに使用される中小型液晶ディスプレイ（LCD）パネル、ここ数年では有機発光ダイオード（OLED）パネル仕様などに対応した TFT の高精細化によるところが大きいと思われる。このような変化により、従来主流であった片面 FPC は、配線密度と部品実装密度の増加によって両面基板、多層基板、リジッド-フレキシブル基板へと、その構造自体も大きく変化している。中でも小型-薄型化が進む中小型パネル向けの FPC については、「薄く、曲げやすい」という基本特性をこれまで以上に高め、複雑に FPC を折り曲げても、その形状を保てるような「低反発特性」が重要視されるようになってきた（Fig.1）。しかしながら、「低反発性」を追求すると難燃性の悪化や、耐熱性が損なわれるなど、ポリイミド本来の優れた性能が低下するというジレンマに陥る。本稿では、これらの要求特性を同時に実現する様々な試みを FPC に使用される絶縁保護膜（カバー材；CL）、特にポリイミド系の材料に着目して紹介する。

【緒言】スマートフォン、携帯電話やデジタルカメラへ使用されるマイクロエレクトロニクスデバイスの1つとして必要不可欠な FPC は、一般に銅張積層板（CCL）をエッチングして回路を形成した後、回路の保護を目的としてカバー層（CL）が形成される。近年の FPC 開発トレンドは、低反発特性（低スプリングバック）を付与した FPC である。FPC における低反発特性は、Fig.1 に示した様な小型化・薄型化が進む電子機器の LCD モジュールを

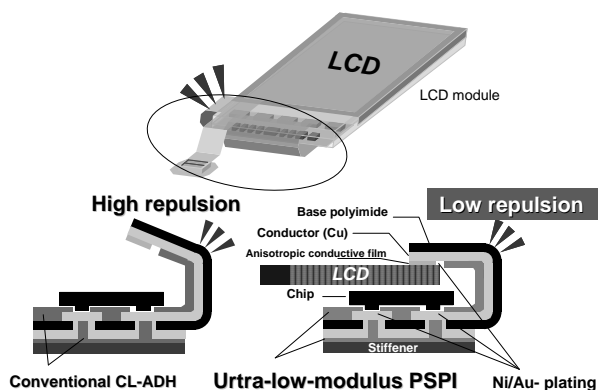


Fig.1 Structural illustration of FPC.

狭い筐体へ組み入れるときに望まれる特性の1つである。最も簡単に FPC の反発力を減少させる方法は、CL や CCL の総厚を薄くすることである。ポリイミド（PI）フィルムと銅箔からなる CCL は、信頼性を維持しつつ薄型化の開発が進んでいる。一方、従来の CL フィルムは、市販の芳香族 PI フィルム上へ接着剤（ADH）をコーティングする構成が一般的であった。その CL-ADH の特徴は、高い屈曲耐性、回路基板との優れた接着性と高い電気絶縁性、そしてメッキ耐性などが挙げられる。しかしながら、CL に使用されている PI フィルムは高弾性率であり、更に接着層は 15 μm 以上と厚いため、スプリングバックを低減させるには不利であった。また、CL-ADH はフォトパターンニングが出来ず、結果として高密度回路基板にはフォトソルダーレジスト（PSR）を併用せざるを得なかった。その PSR は、一般にエポキシ・アクリレート系のネガ型フォトレジストが知られ、優れた微細加工性能を持っている。しかしながら、屈曲耐性と樹脂単体での難燃性に乏しく、FPC 用材料として好ましくない欠点を有していた。

そこで、耐熱性の高い PI に着目し、十分に低い弾性率（ $<0.3\text{GPa}$ ）によって FPC に反りが生じず、尚且つ低反発を実現する PI カバーレイの開発を目指した。更に微細加工性（感光性と非感光性）、銅箔表面との接着性（メッキ耐性）、そして難燃性にも重

点をおき、スクリーン印刷によって接着層を介すことなく直接、回路基板上へカバー層を形成できる塗膜成形性が良好な低吸湿溶媒可溶性 PI であることも考慮した。本報告では、低弾性率成分としてジアミノシロキサンを用いた PI を中心に各特性について検討した事例を紹介する¹⁻⁴⁾。

【実験】

(1) アルカリ水溶液溶解性の低弾性率 PI の重合および感光性 PI ワニスの調整

シロキサン含有低弾性率 PI は、Fig.2 に示す反応によって重合した。溶液イミド化によって発生した水をトラップする凝縮器を備えた 20 L 反応槽へジアミノシロキサン (3.24 mol) とトリエチレングリコールジメチルエーテル (TriGL; 6300 g) を入れ、窒素気流下で良く攪拌した。この溶液へ 3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA; 5.54 mol) 粉末を徐々に投入した。その反応混合液を室温で 2 時間攪拌した後、1100 g の共沸剤 (トルエン) を入れ、185 °C で 2 時間攪拌した。室温まで冷却し生成した末端酸二無水物オリゴイミド (I) 溶液は、均一な溶液であった。続いて、アルカリ溶解性を高める為に、その溶液へビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン (BS-DA; 2.25 mol) と 700 g の γ -ブチロラクトン (GBL) を加えて室温で 2 時間攪拌し、そして 185 °C で 2 時間反応させ目的のシロキサン含有低弾性率 PI を得た (実測固形分濃度 51 wt%)。得られた PI の標準ポリスチレン (PS) 換算による数平均分子量 (M_n) は 20,000、重量平均分子量 (M_w) が 45,000 であった。その PI 溶液へ東洋合成工業製ジアゾナフトキノン系感光剤 (DNQ) をポリイミド樹脂に対して 10 重量部、その他の成分としてレゾール樹脂 2 重量部、ベンゾオキサジン樹脂を 5 重量部添加し、室温で 72 時間攪拌溶解させ感光性 PI インク (PSPI) を調整した。

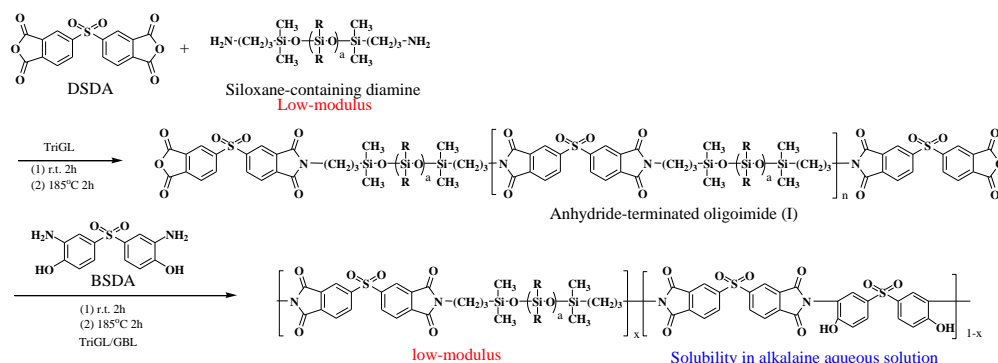


Fig.2 Reaction scheme of one-pot polycondensation for siloxane-containing low-modulus polyimide in TriGL/GBL.

(2) 低弾性率非感光性 PI

(2-1) 低弾性率 PI ランダム共重合

Fig.3 にランダム共重合の合成スキームを示す。窒素導入管とディーンスタークトラップ付 100 mL セパラブルフラスコ中へジアミノシロキサン (20.0 mmol)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (BAPP; 10.0 mmol) γ -ブチロラクトン (GBL) 24 g を入れ良く攪拌後、酸二無水物モノマーである 3,4'-オキシジフタル酸無水物 (a-ODPA; 30.0 mmol) を徐々に加えた。この溶液へ、共沸剤であるトルエン 5 g を加え、内温を 180 °C まで昇温して、30 分保持した後トルエンをトラップから除去し、更に 30 分間 180 °C にて攪拌して残留トルエンを除去しながら均一なランダム共重合体を得た (実測固形分濃度 61 wt%)。

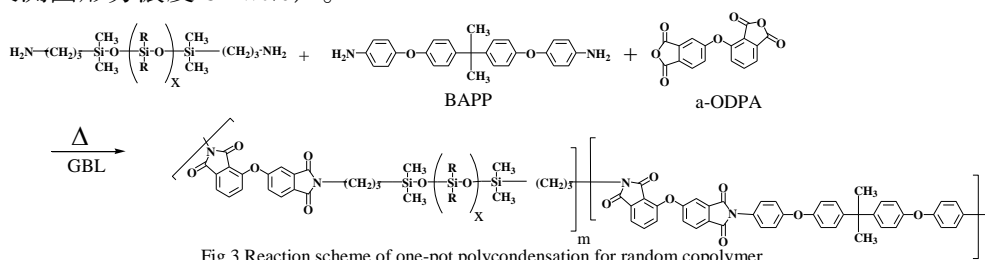


Fig.3 Reaction scheme of one-pot polycondensation for random copolymer.

(2-2) 低弾性率 PI ブロック共重合

Fig.4 にブロック共重合の反応スキームを示す。窒素導入管とディーンスタークトラップ付 100 mL セパラブルフラスコ A 中へジアミノシロキサン (20.0 mmol)、 γ -ブチロラクトン (GBL) 10 g を入れ良く攪拌後、酸二無水物モノマーである 3,4'-オキシジフタル酸無水物 (a-ODPA; 12.0 mmol) を徐々に加えた。この分散液へ、共沸剤であるトルエン 5 g を加え、内温を 180 °C まで昇温して、30 分保持した後トルエンをトラップから除去し、更に 30 分間 180 °C にて攪拌して残留トルエンを除去しながら均一なアミン末端オリゴマー (I-1) 溶液を得た。一方、同様の合成装置 100 mL セパラブルフラスコ B 中へ 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (BAPP; 10.0 mmol)、GBL 15 g を入れて完全に溶解させ、a-ODPA (18.0 mmol) を徐々に加え、アミン末端オリゴマーの合成方法と同様にして、均一な酸無水物末端オリゴマー (I-2) 溶液を得た。最後に、アミン末端オリゴマーを酸無水物末端オリゴマーが生成しているセパラブルフラスコ B 中へ GBL 1.8 g で洗い流しながら全て投入し、良く攪拌後、共沸剤であるトルエン 5 g を加え、内温を 180 °C まで昇温し、30 分保持した後、トルエンをトラップから除去して更に 30 分間 180 °C で攪拌して残留トルエンを除去しながら、sequence が制御されたシロキサン含有ブロック PI の均一溶液を得た(実測固形分濃度 60 wt%)。

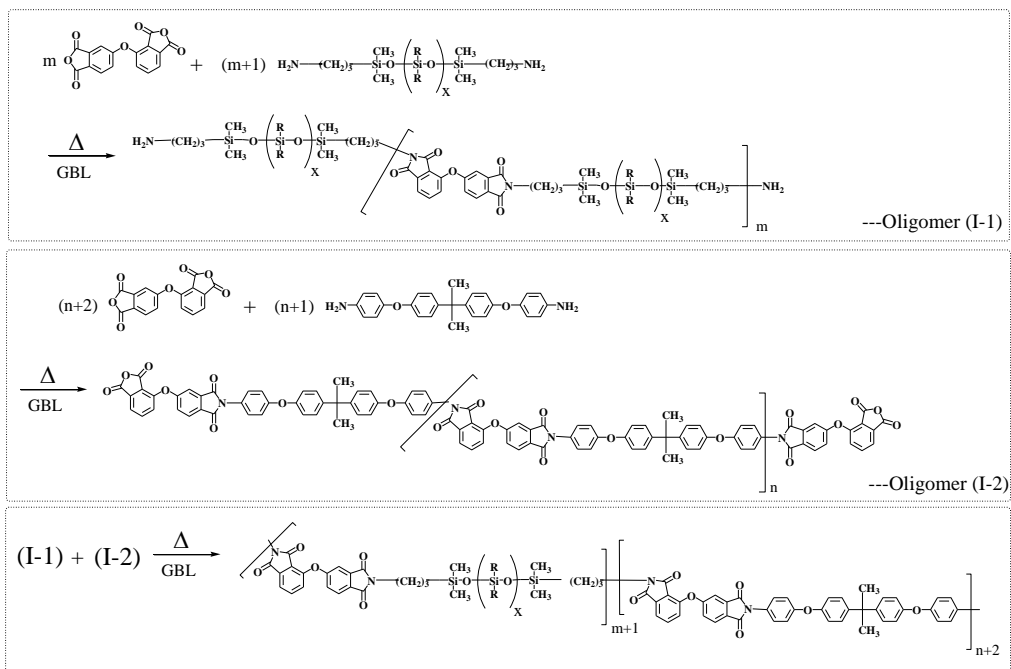


Fig.4 Reaction scheme of copolymerization by a sequence-controlled polymerization procedure.

(3) 膜物性評価用フィルムの作製

圧延銅箔 (S 面) 上へ PI (または PSPI) インクをコーティングして 80-100 °C で 10 分間仮乾燥した後、窒素雰囲気下 200 °C で 1 時間ポストバークをした積層体を塩化第二鉄水溶液で銅箔をエッチングしてフィルムを得た。そのフィルムを減圧乾燥機 100 °C で 2 時間乾燥し膜物性評価用の試験片とした。

(4) レリーフパターンの形成

PSPI カバー層のレリーフパターンは、以下の手順で作製した。過酸化水素水/硫酸水溶液にて化学研磨した新日鐵化学製 CCL (ESPANEX[®]) 上へ PSPI インクをコーティングして 80-100 °C で 10 分間仮乾燥した後 (15-20 μm 厚)、超高压水銀ランプでガラスマスク (1.6 mm 厚) を介してコンタクト露光 (50 mWcm^{-2} , 1500 mJcm^{-2} @365nm) をした。光による潜在パターンは、40 °C の 3 wt% 水酸化ナトリウム水溶液へ 30-60 秒浸漬して 30 °C イオン交換水スプレーによってリンスし、所定のレリーフパターンを得た。得られた試験片は窒素雰囲気下 200 °C で 1 時間ポストバークし、PSPI カバー層を形成した。

【測定】

PI の数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) は、テトラヒドロフラン溶媒でのゲル浸透クロマトグラフィー (Shodex GPC System-21) によって標準ポリスチレン (PS) 分子量を基準に決定した。酸化皮膜の無いシリコンウェハー上に 100 °C 10 分の乾燥で製膜 (1 μm 厚) した PI オリゴマーおよび PI の赤外吸収スペクトルは、ジャスコ製 FT/IR-460 plus によって測定した。フィルム試験片 (4 mm 幅、20 mm 長さ、10-12 μm 厚) の線熱膨張係数 (CTE) とガラス転移温度 (T_g) は、熱機械分析 (SII 製 TMA/SS6100) によって窒素気流下 49 mN の静加重で 10 °Cmin⁻¹ の昇温速度によって測定した。尚、フィルムに吸着した水を除去する為に減圧下 60°C で 24 時間乾燥後、直ちに CTE を測定した。機械物性 (引張弾性率、破断伸び) は、フィルム試験片 (10 mm 幅、100 mm 長、10-12 μm 厚) を引張試験機 (T.S.E Co.,Ltd., Auto com AC-50) を用いて 5 mm·min⁻¹ のクロスヘッドスピードで測定した。5% 熱重量減少 (T_d^5) は、熱天秤 (SII 製 TG/DTA6200) によって窒素気流下 10 °Cmin⁻¹ の昇温速度で測定した。90°ピール試験は、前述した方法で CCL の Cu 箔上へ PSPI カバー層を形成した後、PSPI 表面側とガラスエポキシ基板とをエポキシ接着フィルムを介して貼り合わせた。良く接着した事を確認した後、10 mm 幅に Cu/PSPI/ADH 層へ切れ込みを入れて、引張試験機 (T.S.E Co.,Ltd., Auto com AC-50) を用いて 10 mm·min⁻¹ のクロスヘッドスピードで測定した。180°ピール試験は、同様の積層サンプルを作製した後、A&D; テンシロン UTM- II によって 3 mm 幅、30 mm 長の試験片をクロスヘッドスピード 8mm·min⁻¹ で 180°剥離試験を実施した。

【結果と考察】

I. 感光性 PI 低弾性率 PI

(1) 感光性低弾性率 PI のキャラクタリゼーション

シロキサン含有低弾性率 PI は、Fig.2 に示した重合スキームによって合成した。まず 1 段階目でソフトセグメントとしてのシロキサン含有酸無水物末端オリゴイミドを生成させた。酸無水物末端オリゴイミドは、FT-IR によってアミド I (1650 cm⁻¹) とアミド II (1560 cm⁻¹) の C=O 伸縮振動に由来する吸収が存在しないこと、酸二無水物の C=O 伸縮振動 (1861 cm⁻¹) の吸収が存在することから確認した (Fig.5)。続いて、アミノフェノール (BS-DA) との反応によって、1861 cm⁻¹ の吸収は完全に消失し、イミド C=O 伸縮振動由来の 1778、1725 cm⁻¹ と、フェノール性 OH 伸縮振動 (3370 cm⁻¹) の吸収が現れた。この時、アミドの吸収は全く検出されなかった為、イミド化反応の完了が確認された (¹H-NMR からアミドプロトンの消失が確認された)。得られた PI ワニスは、トリグリム (TriGL) / γ -ブチロラクトン (GBL) の混合溶媒から成り、低吸湿溶媒で構成される。したがって、従来 PI 系で用いられる吸湿性アミド溶媒に比べ、塗工安定性に優れる。スクリーン印刷では吸湿による PI 析出が発生することなく数十ショットの繰り返し印刷が可能であった。また、そのフィルムは分子量 ($M_n=20,000$, $M_w=45,000$) が比較的低いにも関わらず、十分な靱性を示した。これは、PI 中の大部分がフレキシブルなシロキサンユニットが占めている為と考えられる。

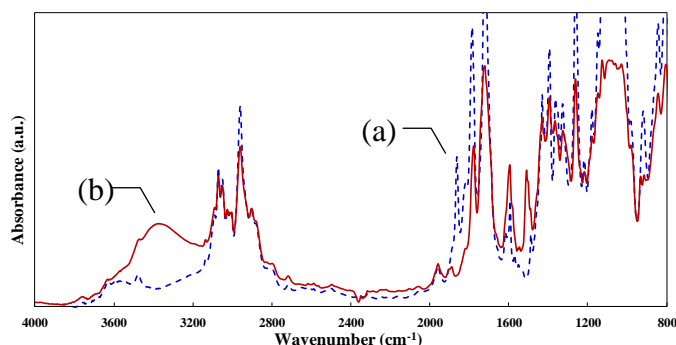


Fig.5 IR spectra of anhydride-terminated oligo-imide (a) and PI (b).

(2) 感光性低弾性率 PI の感光特性

一般にフォトレジストを形成するマトリックスポリマーの透明性は、レジストの高感度化および厚膜化の観点から非常に重要な特性である。Fig.6 は、添加剤（感光剤等）が入っていない 10 μm 厚の PI フィルムの透過率曲線である。露光に使われる超高圧水銀ランプの *g*- (436 nm)、*h*- (405 nm)、*i*- (365nm) 線での透過率は、それぞれ $T_{436}=88.8\%$ 、 $T_{405}=79.1\%$ 、 $T_{365}=59.4\%$ であり、優れた透明性を示すことから効率的に DNQ を光反応させることができる。一般に、全芳香族 PI フィルムは、非常に強く着色している。これは分子内および分子間で電荷移動 (CT) 相互作用によって引き起こされている⁵⁾。今回重合した低弾性率 PI は非共役性シロキサンユニットの導入によって CT 相互作用が効率良く抑制されている結果 *i*-線透過率が高まっていると考えられる。

また、この PI フィルムは主鎖中に存在するフェノール性 OH 基によって 3 wt% 水酸化ナトリウム水溶液に優れた溶解性を示した。感光剤 DNQ は、この PI の持つアルカリ溶解性を抑制する働きがある。しかしながら、光（特に 500 nm 以下の短波長）を照射する事で DNQ は Wolff 転移を経由してケテン、そして水の存在下でインデンカルボン酸まで変化し、本来有していたアルカリ溶解速度よりも速まる⁶⁾。この溶解速度差を利用してレリーフパターンが形成出来る。Fig.7 は、シロキサン含有低弾性率 PI へ DNQ を溶解させて製膜した 21 μm 厚 PSPI フィルムの感度曲線を示す。感度を完全に溶解した時の露光量と定義すると、 435 mJcm^{-1} (@ 365nm) と厚膜でありながら比較的高い感度を示した。この結果は PI 自身の高い透明性とフェノール性 OH 基の存在による適度なアルカリ溶解性が寄与している為と考えられる。また、解像度の指標となるレリーフパターンはライン&スペースで 100/100 μm、ホールパターン φ 100 μm まで開口可能であった。

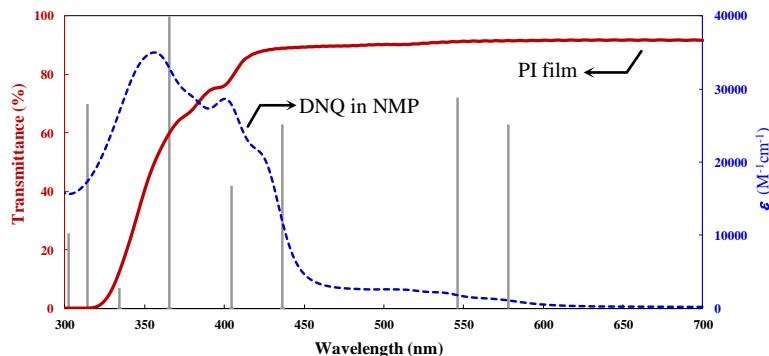


Fig.6 UV-visible absorption spectrum of DNQ in NMP, the transmission spectra of PI film and spectral energy distribution for the major lines from a super high-pressure mercury lamp.

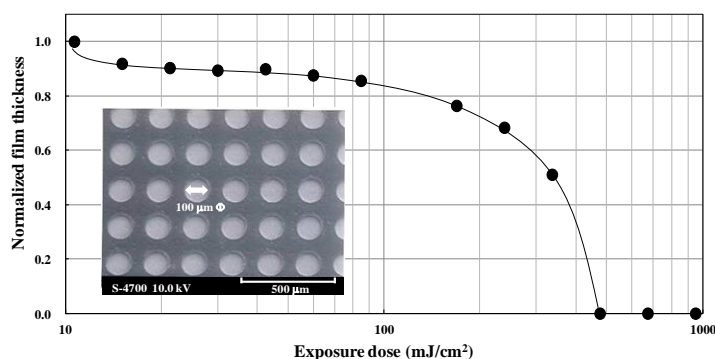


Fig.7 SEM image and photosensitivity curves for PSPI film (DNQ: 9.09 wt%): 21μm thick PSPI film developed by a 3wt% NaOH aqueous solution at 40°C for 30 sec.

(3) 感光性低弾性率 PI の銅箔表面との接着性および膜物性

PSPI と Cu 表面との接着性を調べたところ、Table 1 に示したように 90° 剥離試験では、 $0.61 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-1}$ を示し、CL としては弱い結果であった。この Cu 箔上に形成された PSPI の開口エリアに電解金メッキによる表面処理を施したところ、メッキの差し込み (PSPI /Cu 層の界面にメッキ液が浸透し、金メッキが析出する現象) が発生した。恐らく、

シロキサン含有PIの疎水的な構造がCu表面との接着力を弱めていることが原因と考えられる。そこで、ある種の硫黄化合物に着目した。硫黄化合物によるCu表面の有機皮膜形成は、長期にわたり化学的に安定して存在することが知られている^{7,8)}。様々な硫黄系添加剤を検討した結果、Fig.8のような芳香族メルカプト化合物を添加したシロキサン含有低弾性率PSPI-Sが無添加のPSPIと比べて、Cuとの接着力を5倍程(3.5 kgf·cm⁻¹)高めることができた。ここで、注目すべきは、通常、回路(Cu)を直接表面処理(有機皮膜形成)した方が内部添加(樹脂への添加)よりも高い接着力効果を示すが、芳香族メルカプト化合物は、内部添加で十分な効果を発揮する点である。つまり、FPC製造工程で表面処理工程を新たに設ける必要が無く非常に好ましい。透過型電子顕微鏡-エネルギー分散X線分光分析(TEM-EDX)を用いて現像後のPSPI-S開口エリアのCu表面を断面観察すると、硫黄元素を含む5-7nm程の有機薄膜の存在がCu表面上に確認された(Fig.9)。PSPIを構成するPI、および感光剤にも硫黄が存在するが、芳香族メルカプト化合物を添加していない場合は、検出されなかった。従って、TEM-EDXにて検出された薄膜は、芳香族メルカプト化合物由来と推定でき、銅表面と十分な結合力と安定性を持つことが分った。また、接着力が高められたことによる現像不良(現像残渣の発生)は無く、接着力が高められていても効率的に現像液によってPSPI-S層が除去出来たものと考えられる。尚、開口エリアに残存するメルカプト化合物の有機層は、ある種の酸性水溶液によって容易に除去できるため、メッキ工程などに支障はなかった。

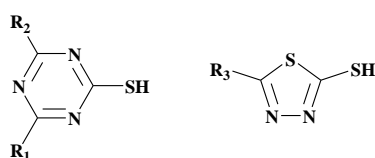


Fig.8 Chemical structures of mercapto-aromatic compounds.

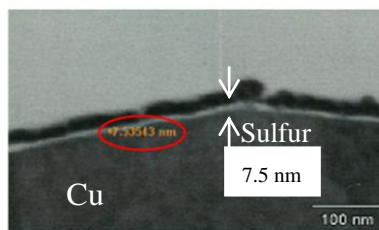


Fig.9 Cross-section TEM image of copper surface covered with mercapto-containing PSPI-S.

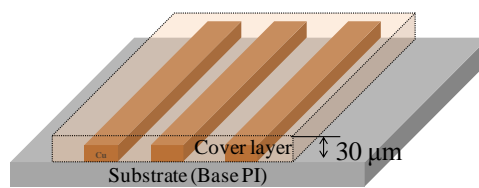
シロキサン含有低弾性率PSPI、そして芳香族メルカプト化合物を添加したPSPI-Sの膜物性についてTable 1にまとめた。PSPIおよびPSPI-S共にガラス転移温度(T_g)は、約120℃であり、無鉛半田実装で使用されるリフロー温度条件(260℃)よりも低い値であったが、実際のリフロー工程での不具合は無かった。そして線熱膨張係数(CTE)は、CuのCTE(18-20 ppmK⁻¹)よりも極めて高い値(471-668 ppmK⁻¹)を示したが、PSPI/Cu間のCTE不整合によるFPCの反りは、両PSPIで観察されなかった。この結果は、シロキサンユニットによるカバー層が十分に低い弾性率(0.24-0.28 GPa)を有している結果である⁹⁾。破断伸びもまた、40%以上伸びることから膜自身に十分な靱性を持ち合わせていることが分った。熱分解温度は、残留感光剤等の分解により低い値であるが、300℃以上を確保している為、無鉛半田リフロー工程(260℃)にも十分耐えうるということが分かり、FPC用カバー材として十分に適用できることが確かめられた。

Table 1 Film properties of PSPI and PSPI-S.

Cover material	T_g (°C) (by TMA)	CTE (ppm/K)	$T_d^5 N_2$ (°C)	ϵ (100 MHz) $\tan\delta$	Tensile modulus (GPa)	Elongation (%)	90° peel strength (kgf/cm)	Non-flammability (UL-94, VTM-0)
PSPI	121	471	354	3.20 $\tan\delta$ 0.008	0.28	41.6	0.61	Passed
PSPI-S	120	668	340	3.35 $\tan\delta$ 0.007	0.24	79.9	3.5	Passed

II. 非感光性低弾性率 PI

前述した PSPI のようなフォトリソグラフィは微細加工性に優れる反面、露光機、現像機が必要であり、製造コストがかかる欠点がある。一方、スクリーン印刷による塗り分け塗工が可能であれば、そのコストは大幅に低減できる。スクリーン印刷用インクの特長にもよるが、近年、微細な塗り分けができるスクリーン印刷技術の開発により 20 μm 以下の加工が可能になりつつある。FPC 用低弾性率 PI をスクリーン印刷用のインクに適用するためには、幾つかの特性(プロセス適合性)を考慮しなければならない。スクリーン印刷プロセスでは、スクリーンマスク上にインクを補充しながら、スキージを用いて基板に転写する工程が長時間繰り返される。可溶性 PI の多くは、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) や N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) などの吸湿性の高いアミド溶媒に可溶な場合が多い為、繰り返し印刷中に大気中の水分を吸収し PI が析出してスクリーンマスクが目詰まりする恐れがある。また、スキージによってインクが基板上に転写される際に多量の空気(泡)を巻き込むが、緻密で平滑な塗膜を形成するためには、発生した泡が短時間で消失(破泡性)しなければならない。さらに、回路(銅回路)を埋め込み、絶縁信頼性を確保する為には、少なくとも銅回路上に 10 μm 以上の CL 厚さが必要となり、銅回路自体の厚みを考慮すると少なくとも 30 μm 以上の CL 厚さが必要である。したがって、インクは高固形分濃度が必須であり、尚且つ、転写後にインクの流動性が低下するチキソトロピー性が必要となる。以上のようなスクリーン印刷のプロセス適合性をまとめると、①低吸湿溶媒に可溶、②高固形分濃度、③チキソトロピー性、④良好な破泡性が要求されることになる。



(1) 低弾性率ブロック PI (非感光性 PI) のキャラクタリゼーション

これまで、検討してきた PSPI は、溶剤溶解性を高めるために屈曲構造を有する 3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA) とアルカリ溶解性を高めるアミノフェノール、そして低弾性率化を実現するためのジアミノシロキサンから合成した。一方、スクリーン印刷用(非感光性)PI では、アルカリ溶解性は不要であるが、低吸湿溶媒において高固形分濃度を実現する必要がある。そこで、本検討では屈曲性で非対称な構造を有する 3,4'-オキシジフタル酸無水物 (a-ODPA) をテトラカルボン酸二無水物とし、イソプロピリデン構造を有する屈曲な 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (BAPP) をジアミン成分として、高固形分化を狙った。また柔軟性(低弾性率化)は、PSPI の分子設計を継承しジアミノシロキサンを使用した。重合方法は、ランダム共重合とブロック共重合の 2 種類おこなった。Fig.3 に示したランダム共重合は、ジアミノシロキサンと BAPP を溶媒に溶解後、a-ODPA を加え攪拌後、溶液中で熱イミド化を行い均一な PI 溶液を得た。一方、Fig.4 に示したブロック共重合では、アミン末端イミドオリゴマー (I-1) と酸二無水物末端のイミドオリゴマー (I-2) を合成後、これらのオリゴマーを反応させ、連鎖を制御したブロック共重合体を均一な溶液として得た。この時のモノマー仕込み量と GPC によって測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) を Table 2 に示す。ブロック共重合体を合成した際のアミン末端オリゴマーの数平均分子量は 4,290、酸二無水物末端オリゴマーの数平均分子量は 2,040 となり、これらから得られたブロック共重合体の数平均分子量は 11,000 であった。一方、ランダム共重合体の M_n は、12,200 であった。Fig.10 に示す GPC 曲線から、ランダムもブロックも同様な分子量分

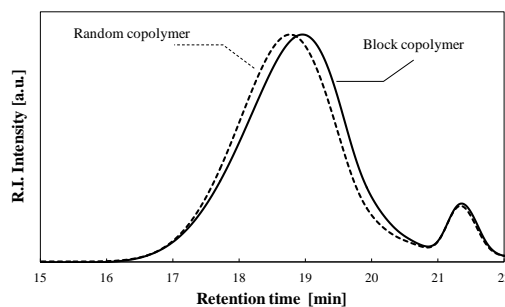


Fig.10 GPC curves of siloxane-containing copolymers.

布を示すことからブロック操作によって、ポリマー鎖が伸長していることが確認された。

Table 2 The feed ratios of the monomers for random and block copolymer preparation, and molecular weights and its distributions of copolymers.

Code	Oligomer (I-1)		Oligomer (I-2)		Copolymer		
	a-ODPA	Diamino siloxane	a-ODPA	BAPP	M_w	M_n	M_w/M_n
	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)			
Block copolymer	12	20	18	10	31,100	11,000	2.82
	$M_n=4,290$		$M_n=2,040$				
Random Copolymer	30	20	---	10	33,900	12,200	2.78

(2) 低弾性率ブロック PI (非感光性 PI) の膜物性

シロキサン含有低弾性率 PI の膜物性を Table 3 にまとめた。ランダムおよびブロック PI は、 M_w が小さい (33,900、31,100) にも関わらず、破断伸びが 200 % 以上と優れた靱性を示した。このことは、柔軟で鎖長の長いシロキサンユニットの存在によって分子鎖の絡み合いが生じている結果と考えられる。Fig.11 に両共重合体の動的粘弾性 (DMA) 曲線を示す。ガラス転移温度 (T_g) が 0 °C 付近、 T_g 以降の貯蔵弾性率 (E') は緩やかに低下し、室温付近の E' 値は 500 MPa 以下と十分に低い値であった。ここで、Table 3 において注目すべき特性は、室温での引張弾性率と銅箔 S 面との接着強度である。モノマーの共重合組成比が同じであるにもかかわらず、ランダムよりもブロック共重合体の方が、弾性率は 1/4 に低下し、接着強度は 2.3 倍にも向上した。これらの変化は低反発 FPC 用 CL を設計する上で非常に有利な結果となった。ブロック操作で生じたこの現象は、フィルムのもルフォロジーが大きく関係していることがフィルム断面の観察から示唆された。連鎖長が長いオリゴマー同士をブロック共重合したフィルムを金属顕微鏡で断面観察したところ、海-島構造の相分離を引き起こし最大 50 μm 直径の球状ドメインが確認できた。更に断面を走査型電子顕微鏡-エネルギー分散 X 線分光分析 (SEM-EDX) でケイ素を測定した結果、島構造部位はケイ素が検出されなかったため BAPP ユニット、海構造 (連続相) はケイ素が検出されたので、シロキサンユニットから成ることが分かった。今回の連鎖長は、比較的短いオリゴマー同士をブロック共重合化したために金属顕微鏡の断面観察では均一相であったが、恐らくこの系も微細な相分離構造を誘発している可能性が高いと考えられる。これらの結果から、連続相を形成しているシロキサン成分 (柔軟成分) が低弾性率化と高接着強度 (密着性) を発現したと考えられる。

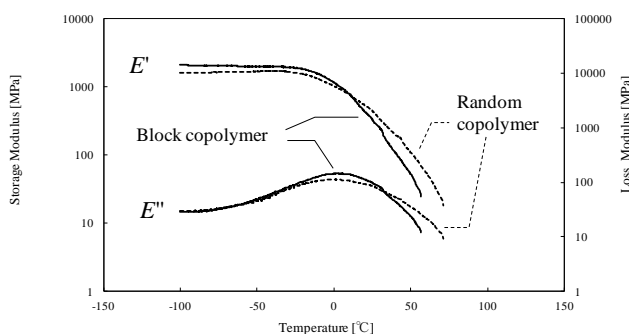


Fig.11 DMA curves of block copolymer and random copolymer.

Table 3 Film properties of block and random copolymer.

Cover material	T_g (°C) (by DMA)	T_d^5 N ₂ (°C)	Tensile modulus (GPa)	Elongation (%)	180° peel strength (kgf/cm)
Block copolymer	1.9	419	0.015	265	2.3
Random copolymer	-1.1	435	0.060	210	1.0

(3) 低弾性率ブロック PI (非感光性 PI) インクのスクリーン印刷性

ブロック化した PI 溶液 (固形分濃度 60 wt% GBL 溶液) のスクリーン印刷性を総厚 135 μm のスクリーンマスク (Murakami Co., SUS 150-60) で評価したところ、パターン (塗り分け) を形成させることは困難であった。Fig.12 (a) にブロック共重合体のせん断速度と粘度の関係を示す。合成したブロック共重合体は GBL 溶液で固形分濃度 60 wt% と非常に高いが、ニュートン流体であった。そこで、チキソ性を付与するためにコロイダルシリカ (Nippon Aerosil Co., Aerosil-RY200) を固形分に対して 10 phr 添加したところ、Fig.12 (b) に示すようにチキソ性を示した。そこで、この溶液をスクリーン印刷して 100°C 10 分間乾燥させたところ、Fig.13 に示すような膜厚 20 μm でライン (600 μm) & スペース (400 μm) のパターンを形成することができた。

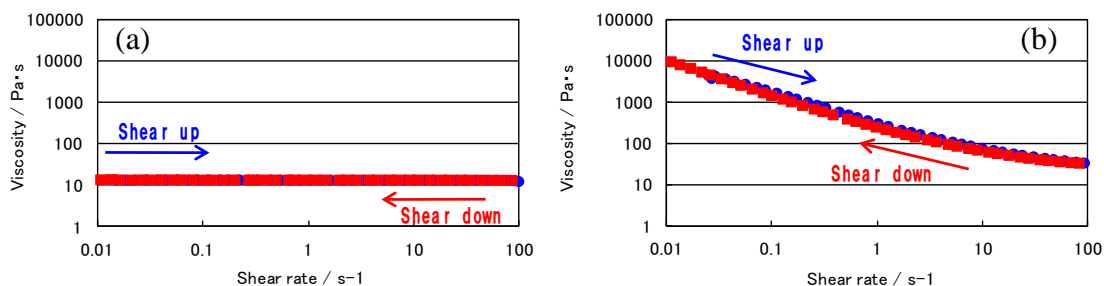


Fig.12 Viscosity as a function of shear rate in block copolymer; (a) block copolymer, (b) block copolymer and thixotropy modifier.

【結論】 ジアミノシロキサンを用いることで低反発 FPC 用ポリイミド CL 材として十分に低い弾性率 (0.3 GPa 以下) を達成できた。感光性 PI の場合には接着強度をメルカプト化合物の添加によって高めることができ、FPC 用 CL 材として実用的な特性を満足することができた。一方、スクリーン印刷用 PI (非感光性 PI) では a-ODPA の非対称、且つ屈曲構造によって低吸湿溶媒 (GBL) で固形分濃度を 60 wt% まで高めることができた。また、ブロック操作による相分離構造の誘発は、銅箔表面との接着強度を高め、弾性率を減少させる。これは連続相として存在するシロキサンユニットが重要な役割を担っていると考えられる。しかしながら、溶液がニュートン流体であったため、スクリーン印刷に適さなかった。チキソ性を高める一つの手段としてコロイダルシリカの添加が有効であったが、微細な加工を実現することは困難であり、微細加工性の実現は今後の課題となった。

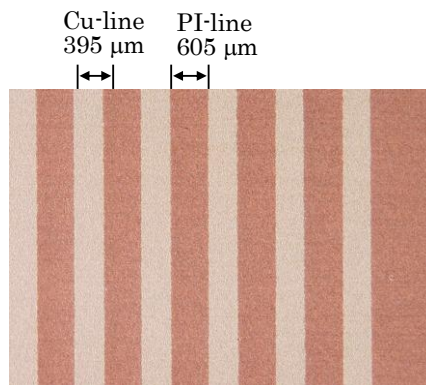


Fig.13 A screen-printed test pattern using the GBL solution of block copolymer and additive.

【参考文献】

- 1) J. Ishii, T. Sunaga, M. Nomura and H. Kanaya, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 107 (2008).
- 2) J. Ishii, K. Morita and M. Hasegawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 417 (2009).
- 3) M. Hasegawa, K. Morita and J. Ishii, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 495 (2010).
- 4) J. Ishii, H. Kanaya, T. Sunaga, M. Iwata and M. Nomura, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **46**, 137 (2010).
- 5) M. Hasegawa and K. Horie, *Progr. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
- 6) T. Nakayama, A. Mochizuki and M. Ueda, *Reactive & Functional Polym.* **30**, 109 (1996).
- 7) I. M. Parker, *Corrosion*, **3**, 157 (1947).
- 8) 森邦夫、中村儀郎、奥村実、松崎松生、*日本化学会誌*, **6**, 786 (1977).
- 9) N. Furukawa, Y. Yamada and Y. Kimura, *High Perform. Polym.*, **8**, 617 (1996).