

低弾性率ポリアゾメチン (3)

東邦大理 ○小杉 充哉、石井 淳一、長谷川 匡俊

〔緒言〕

我々はこれまでフレキシブルプリント回路基板 (FPC) 用の新規塗布型カバーレイ (CL) 材料として可溶性超低弾性率ポリイミド (PI) を提案し報告してきた。しかしながら、銅箔 S 面との接着力が弱いために、FPC 製造の際、メッキ工程においてメッキ液が PI/Cu 界面に侵入する不具合が懸念されていた。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) に着目し、FPC 反り防止のための低弾性率化 (弾性率 < 0.5 GPa) と銅箔密着性向上の観点から新規な CL 材の開発を検討した。

〔実験〕

Fig.1 に示すような様々なアルキレン鎖長 ($m = 2, 4, 6, 10, 12$) のアルキレン鎖含有ジアルデヒドを 4-ヒドロキシベンズアルデヒドとジブromoアルカンから合成した。次に、Fig.2 の反応スキームのようにジアミン (BAPP) を溶媒 (m -クレゾール) に溶解した後、等モルのジアルデヒド粉末を加え、室温で 1 日攪拌して、PAzM 溶液を得た。PAzM 溶液をガラス基板上に塗布し、120°C で 1 時間乾燥後、所定の温度で熱処理して PAzM フィルムを得た。PAzM の固有粘度 (η_{inh}) は、溶液濃度 0.5 wt% (m -クレゾール) 30°C で測定した。PAzM フィルムのガラス転移温度 (T_g) は、120°C で 1 時間乾燥後、減圧下 250 °C で 1 時間熱処理をしたフィルムを用いて 0.1 Hz における動的粘弾性測定 (DMA) の損失弾性率 (E'') 極大値の温度から求めた。また、引張試験機を用いて引張弾性率 (E) と破断伸び (ϵ_b) を測定した。熱分解開始温度は、窒素雰囲気下における 5 % 重量減少した際の温度 (T_d^5) として評価した。

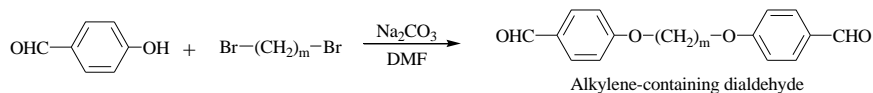


Fig.1 Reaction scheme of alkylene-containing dialdehyde.

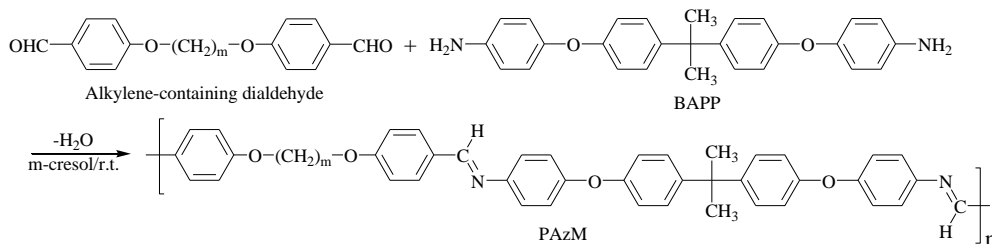


Fig.2 Reaction scheme of PAZMs.

[結果および考察]

I. PAzM 膜物性のアルキレン鎖長依存性

250 °Cで熱処理した様々なアルキレン鎖長 ($m = 2, 4, 6, 10, 12$) を有する PAzM フィルムの引張弾性率 (E) を Fig.3 に示す。 $m=2$ の PAzM は 1.36 GPa、 $m=12$ の PAzM は 0.93GPa となり、アルキレン鎖長が増大するに従い、ポリマー鎖の柔軟性が向上して E の低下が見られた。しかしながら、低弾性率化の目標値 ($E < 0.5$ GPa) に比べ、最も低い弾性率であった $m=12$ の場合でも 2 倍程高い結果となった。

アルキレン鎖長 (m) に対するガラス転移温度 (T_g) と窒素雰囲気下での 5 %重量減少温度 (T_d^5) の関係を Fig.4 に示す。アルキレン鎖長の増大により T_g の低下を引き起こすが、熱分解温度については、全て 420 °C以上であり、半田リフロー工程に耐える温度を有していた。

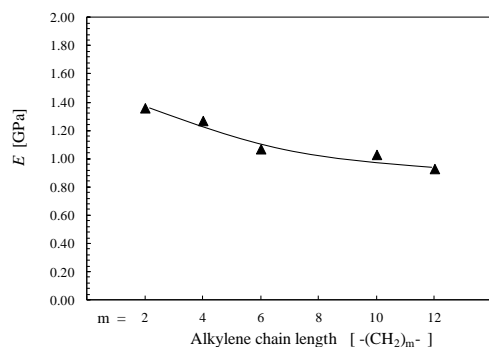


Fig.3 Relationship between alkylene chain length (m) and tensile modulus (E).

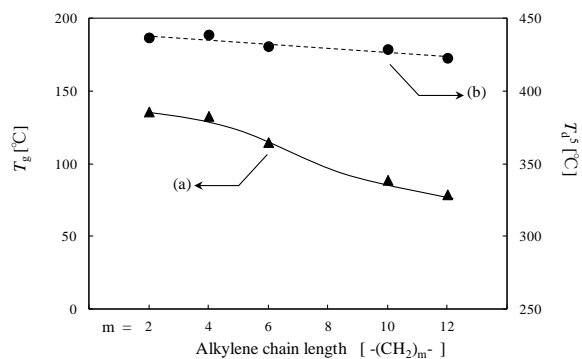


Fig.4 Relationship between alkylene chain length (m) and thermal properties; (a) T_g , (b) T_d^5 in N_2 .

II. PAzM 膜物性の熱処理温度依存性

アルキレン鎖長 m を 2, 4, 6, 10, 12 と変化させた時の PAzM の固有粘度は、0.09~0.17 dL/g と比較的低い値であった。Fig.5(a)に示すように $m=2$ および 12 から得られた PAzM フィルムの破断伸び (ϵ_b) に対する熱処理温度依存性を調査したところ、150 °C熱処理フィルムでは固有粘度の低さを反映して ϵ_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 ϵ_b の増大が見られ、この傾向は他のアルキレン鎖長も同様であった。これは恐らく、熱処理により固相重合が進み、PAzM 分子量が増加したためと考えられる。

引張弾性率 (E) の熱処理温度依存性を Fig.5(b)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の弾性率 ($E_{150^\circ C}=1.80$ GPa) と 300 °Cの弾性率 ($E_{300^\circ C}=1.37$ GPa) の差は、0.43 GPa であった。 $m=12$ の場合、150 °Cの弾性率 ($E_{150^\circ C}=1.20$ GPa) と 300 °Cの弾性率 ($E_{300^\circ C}=0.91$ GPa) の差は、0.29 GPa であり、 $m=2$ の時よりも小さな変化となった。一方、 $m=2$ の PAzM フィルムの透明性は、熱処理温度 175 °C以下では濁り、200 °C以上で透明となった。 $m = 4$ 以上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モルフォロジー（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 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 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鋭い回折 ($2\theta=11.5^\circ, 16.0^\circ, 23.5^\circ$) が確認できた (Fig.6(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 (Fig.6(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。鎖長の長い PAzM においても、WAXD では確認できなかったが、フィルム中の凝集構造変化が影響している可能性がある。

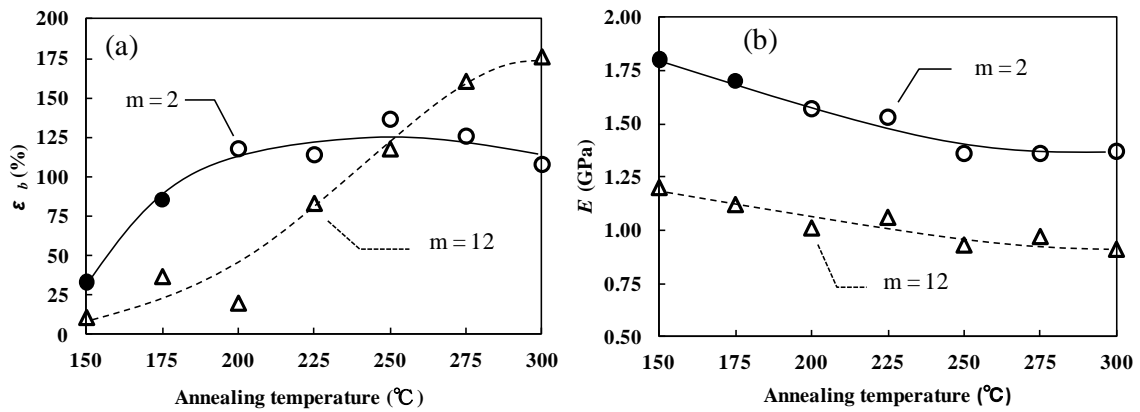


Fig.5 Effect of annealing temperature on the film properties : (a) elongation and (b) tensile modulus ; turbidity film (closed symbols) , transparent film (opened symbols).

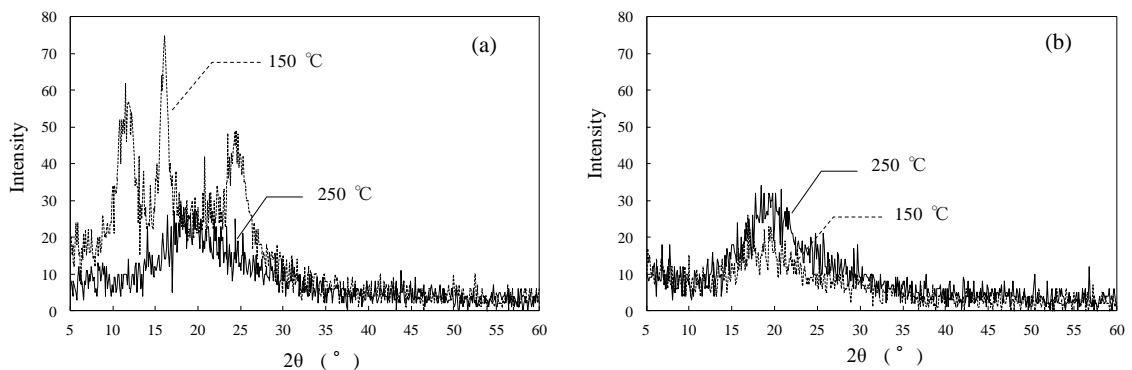


Fig.6 Reflection-mode WAXD patterns of PAzM films: (a) $m=2$, (b) $m=12$.

次に、アルキレン鎖 $m=2$ と 12 から得られた PAzM フィルム ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熱処理) の動的粘弾性測定の結果を Fig.7 に示す。Fig.7(a) は、 $m=2$ のアルキレン鎖から成る PAzM フィルムの粘弾性曲線を示すが、熱処理温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ に比べて $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 処理のフィルムの方が、ガラス状態の貯蔵弾性率 (E') は低く、損失弾性率 (E'') から算出したガラス転移温度 (T_g) は、高温へシフトした (熱処理 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_g = 139\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、熱処理 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_g = 157\text{ }^{\circ}\text{C}$)。ガラス状態での E' の低下は、前述した引張弾性率 (E) の結果と一致している (Fig.5(b))。一方、熱処理による T_g の上昇は、破断伸びの増大と同様に、恐らく固相重合による分子量増大の影響と考えられる。これらの傾向は、 $m=12$ でも同様であった (Fig.7(b))。

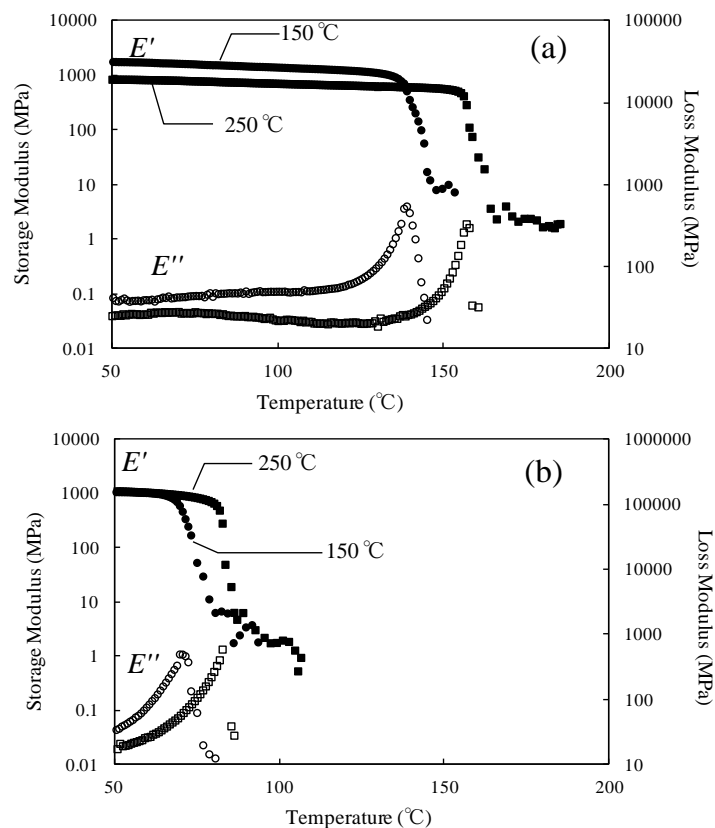


Fig.7 DMA curves of PAzM films: (a) $m=2$, (b) $m=12$.

〔結論〕

アルキレン鎖長の増大に伴い PAzM フィルムの弾性率は減少するが、 $m=12$ でも目標値の 0.5 GPa 以下を達成することはできなかった。今後、アルキレン鎖の長鎖化をジアミン構造へも拡張し、更なる低弾性率化を検討する予定である。また、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、その原因は固相重合による分子量増大、そして凝集構造変化による影響と考えられる。今後これらの因子を考慮しながら銅箔表面との接着力について評価する予定である。