

## 超低弾性率ポリイミド(14)．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】ヒドロキシ基含有低弾性率シロキサンポリイミド(PI)は、チアジアゾール(TdAZ)化合物を PI 中に極少量添加することで銅回路に対する接着力を高めることができる。この効果の発現は、チオール基やTdAZ環を構成するC=N結合が重要な役割を担っていることが示唆された。

【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、銅回路との接着力が弱く、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<sup>[1]</sup>。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。本検討では種々のチオール化合物を-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報告する。

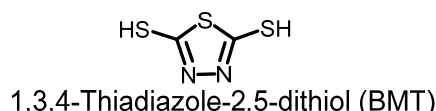
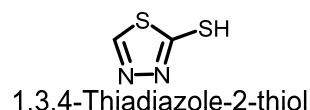


Fig.1 Chemical structures of thiol compounds.

### 【実験】ヒドロキシ基含有低弾性率PIの重合

図2に低弾性率PIの重合スキームを示す。平均分子量1290 g/molのジアミノシロキサン(DA-Si; x=60 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)を室温に加え1時間攪拌後、共沸剤であるトルエンを加えて180°C1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( $\eta_{inh}$ )測定とGPC測定(標準ポリスチレン換算)によって評価した。

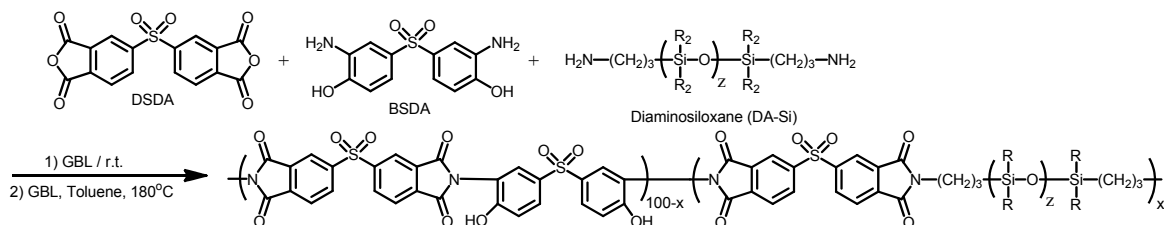


Fig.2 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

### 低弾性率 PI の製膜、および剥離試験方法

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 PI 溶液を調整した。PI 膜は、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 膜を得た。PI 膜のガラス転移温度( $T_g$ )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( $E$ ),破断伸度( $\epsilon_b$ ),破断強度( $\sigma_b$ )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 TG-DTA2000S(NETZSCH)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(古河電工)を化学研磨剤 CPE-750(三菱化学)によって防錆層を除去し、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 膜面と支持材(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)。

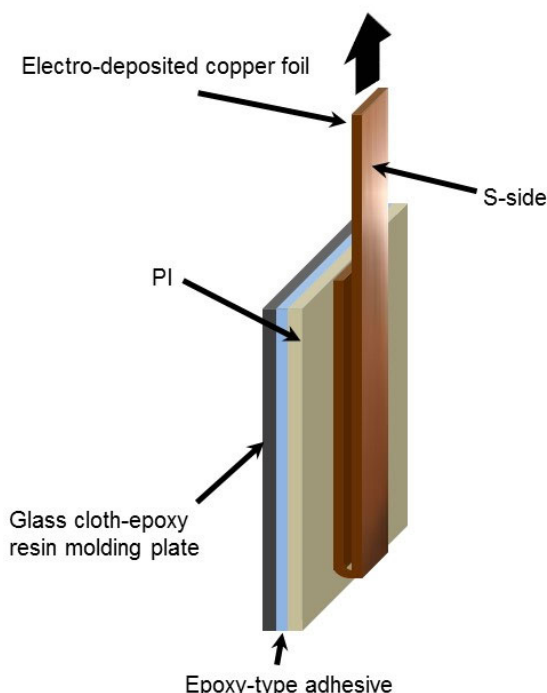


Fig.3 Schematic illustration of specimens for the 180° peel test.

### 【結果と考察】ヒドロキシ基含有低弾性率 PI の特性

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 PI 前駆体中のアミド基消失からイミド化の完結を確認した。重合した PI の固有粘度( $\eta_{\text{inh}}$ )は 0.13 dL/g であり、GPC 測定結果は重量平均分子量( $M_w$ ) 34,000 ( $M_w/M_n=2.83$ )であった。これらの値は一般的な溶剤可溶性芳香族 PI 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( $\epsilon_{b-\text{max}}$ )が 65%以上と靱性があり、弾性率( $E$ )も 0.5 GPa 以下と十分低い値であった。これらの結果は柔軟で鎖長の長い Si-DA が 60 mol%共重合された効果と考えられる。また、残炭率(CY)は 25%以上と比較的高く、主鎖中のシロキサン鎖の熱分解による  $\text{SiO}_2$  生成のためと考えられ、他の低弾性率樹脂に比べ難燃性に有利な構造であることが分かった。

### チアジアゾール誘導体の添加効果

表 1 に剥離試験結果を示す。PI にモノチオール基を有するチアジアゾール(TdAZ)化合物を添加すると最大剥離強度が 0.49 kgf/cm に増し、ジチオールの BMT を添加した場合は、更に 0.76 kgf/cm まで高まった。以前の検討で PI 中に -OH 基が存在しない場合、BMT の接着促進が見られないことから<sup>[2]</sup>, TdAZ 化合物中の -SH 基や C=N 基が PI 中の -OH 基と Cu 表面に作

用することで PI/Cu 界面を仲立ちし、接着力が高まった可能性が示された。

Table 1 Film properties of low-modulus polyimides (DA-Si; x= 60 mol%).

Additive	$T_g$ (°C)	$T_d^{5N_2}$ (°C)	$T_d^{5air}$ (°C)	CY (%)	$E$ (GPa)	$\epsilon_b$ [ave/max] (%)	$\sigma_b$ (MPa)	Peel strength [ave/max] (kgf/cm)
Additive-free	-28.4	429	383	31.8	<b>0.26</b>	58.8/74.1	19.6	0.35 / <b>0.41</b>
1,3,4-Thiadiazole-2-thiol	-30.3	430	371	26.7	<b>0.40</b>	45.4/67.1	21.6	0.40 / <b>0.49</b>
1,3,4-Thiadiazole-2,5-dithiol(BMT)	-28.4	432	370	29.4	<b>0.20</b>	40.3/72.7	16.0	0.51 / <b>0.76</b>

### 接着促進モノマーによる改質

部品実装をする銅回路表面には、接続信頼性を高めるために無電解 Ni/金メッキ等の表面処理を施す。メッキには触媒が用いられる場合があり、ある種の硫黄系化合物がメッキ触媒を不活性化することが知られている。BMT は銅回路に対して優れた接着促進効果を示したが、BMT が PI からブリードアウトしてメッキ浴へ溶けだしメッキ阻害を引き起す懸念があった。そこで、接着促進機能を付与したモノマー (Z) を用いてブリードアウトの懸念のない低弾性率ポリイミドを重合した (Fig.4)。重合は、ヒドロキシ基含有低弾性率 PI と同様におこない、FT-IR および <sup>1</sup>H-NMR 測定から PI 前駆体中のアミド基消失からイミド化の完結を確認した。表 2 に膜物性を示す。モノマー Z との共重合は、最大破断伸度 ( $\epsilon_{b-max}$ ) 66%以上と高靱性を維持し、弾性率も比較的 low, 20 mol% の共重合比では 0.10 GPa と極めて低い値を示した。更に、Z の導入によって従来のヒドロキシ含有 BSDA 系 PI に比べて接着強度が約 3 倍にまで高めることができ、添加剤を加えることなく PI 自身を改質することに成功した。

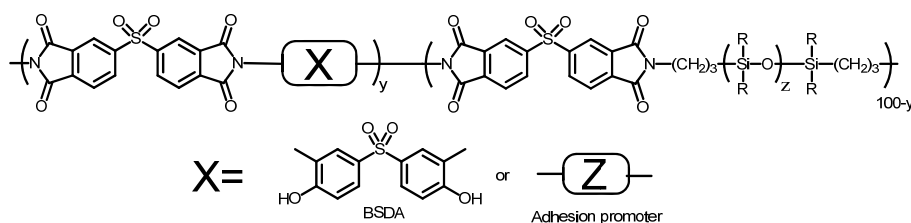


Fig.4 Chemical structures of low-modulus PIs modified by the adhesion promoter unit.

Table 2 Film properties of low-modulus polyimides

BSDA (y mol%)	Z (y mol%)	$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	$T_g$ (°C)	$T_d^{5N_2}$ (°C)	$T_d^{5air}$ (°C)	CY (%)	$E$ (GPa)	$\epsilon_b$ [ave/max] (%)	$\sigma_b$ (MPa)	Peel strength [ave/max] (kgf/cm)
40	---	0.13	-28.4	429	383	31.8	0.26	58.8/74.1	19.6	0.35 / 0.41
---	40	0.29	-31	409	385	23	0.72	47.3/66.5	35.4	<b>0.61/0.71</b>
---	20	0.37	-27	412	397	23	<b>0.10</b>	154.7/200.5	21.0	<b>1.16/1.18</b>

### 【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).