

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド (19)

—リン含有テトラカルボン酸二無水物を用いた難燃性改善の検討—

東邦大理 齋藤隆之、長谷川匡俊

[緒言] ポリイミド(PI)はフレキシブルプリント配線基板 (FPC)、テープオートメテッドボンディング(TAB)、チップオンフィルム(COF)用基板材料として用いられている。我々はこれまでエステル結合を介して主鎖中に芳香環を導入することにより現行のポリイミドの欠点である低吸水性、低吸湿膨張性を改善可能であることを報告してきたが[1, 2]、エステル基導入により場合によっては難燃性が低下するという問題があった。そこで本研究では難燃化に有効であると期待されるリン含有テトラカルボン酸二無水物を合成し、ベースとなる PEsI へ少量共重合することにより低熱膨張係数 (CTE)、高靱性、低吸水性、低吸湿膨張係数 (CHE)、高 T_g を保持したまま難燃性を大幅に改善することを検討した。

[実験] 使用したモノマーを図 1 に示す。また難燃性の改善が期待されるリン含有モノマーを図 2 に示す。よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒 (NMP) に完全に溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、室温で攪拌し、粘稠なポリエステルアミド酸 (PEsAA) 溶液を得た。PEsAA 溶液の固有粘度は 0.5wt%、30°C でオストワルド粘度計を用いて求めた。PEsAA 溶液をガラス基板上に流延し、80°C/3h 乾燥した後、250°C/1h+300°C/1h で熱イミド化した。さらに残留ひずみを除去するため、基板からはがして所定の温度で熱処理を加えた。得られた PEsI フィルムについてガラス転移温度 (T_g)、線熱膨張係数 (CTE)、5%熱重量減少温度 (T_d⁵)、機械的特性、吸水率、吸湿膨張係数 (CHE)、難燃性 (UL94, V-0) 等を評価した。本研究室で使用したエステル基含有テトラカルボン酸二無水物は図 3 に示す経路で合成し、再結晶して精製した。これらのモノマーの分子構造は FT-IR、¹H-NMR スペクトル、元素分析より確認した。また、DSC 測定によりシャープな融点曲線が得られたことから、これらは全て極めて高純度であった。

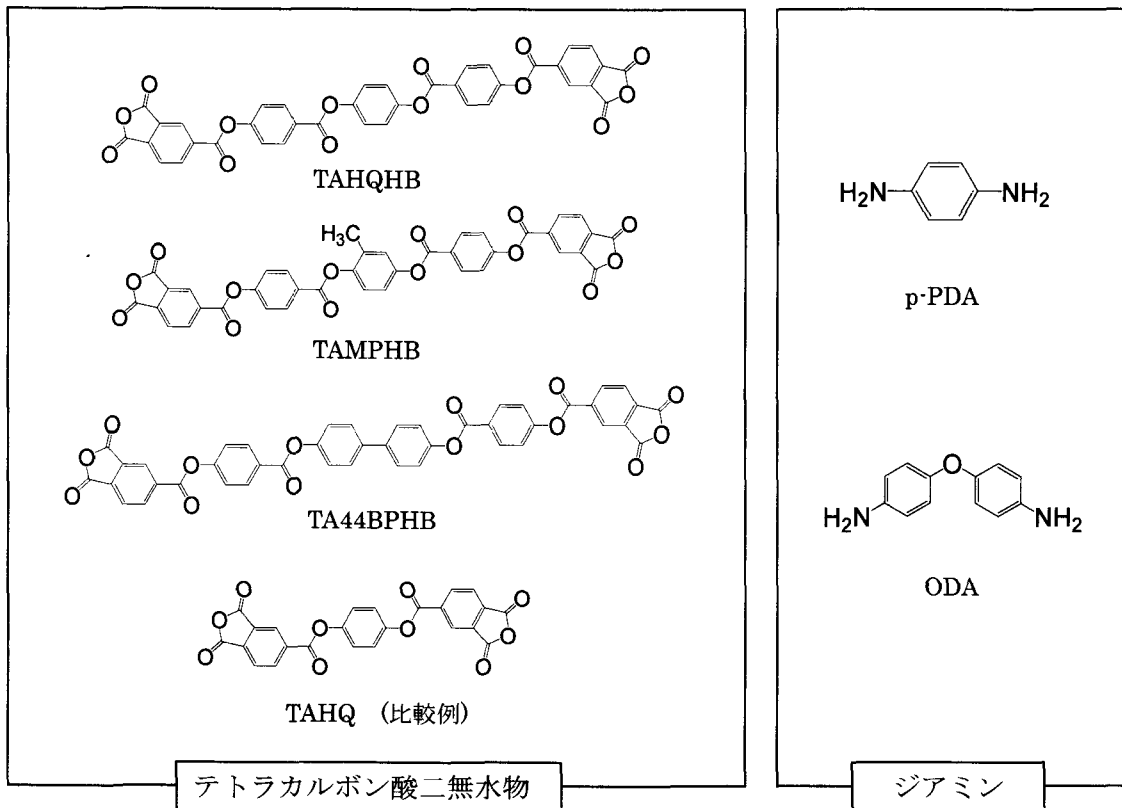


図1 ベースとなる PEsI に用いたモノマーの一例

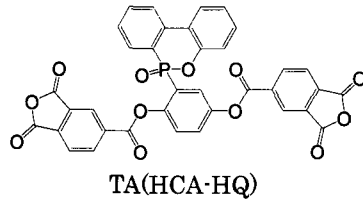
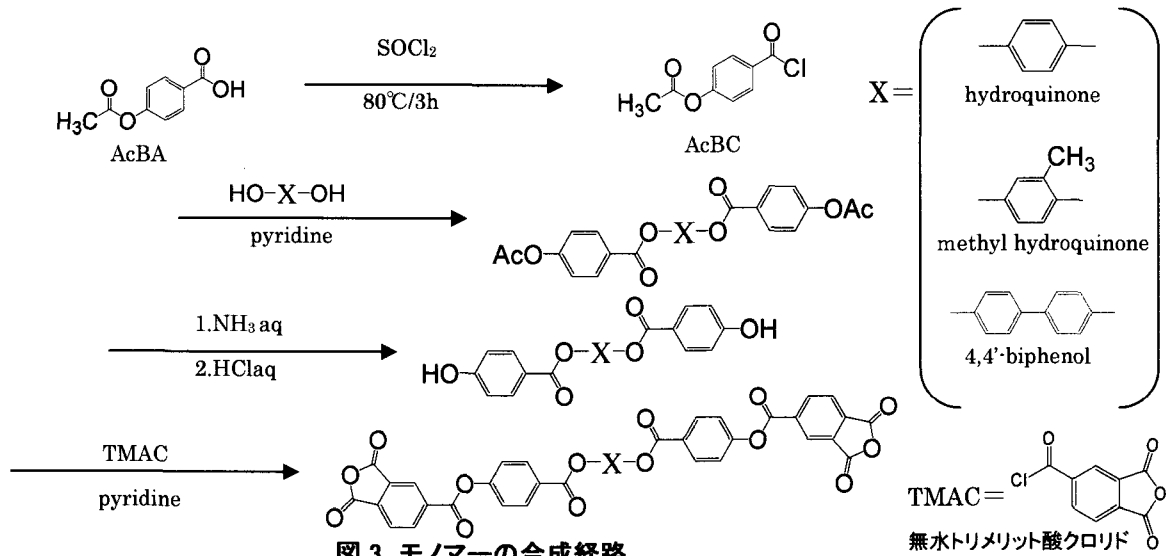


図2 難燃性の改善が期待されるリン含有モノマー



[結果と考察]

1. TAHQHB 系膜物性

TAHQHB より得られた PEsI 膜物性の一例を表 1 に示す。得られた PEsAA は 1.8~2.2 dL/g と高重合体であり、TAHQHB は十分高い重合反応性を示した。剛直で直線性の高い主鎖骨格を持つ TAHQHB/p-PDA 系は、同様に剛直な TAHQ/p-PDA 系(比較例)とよく似た物性、即ち高 Tg、極めて低い CTE(-2.0ppm/K)及び、剛直な骨格に由来して不十分な膜靱性($\epsilon_b=7.2\%$)を示した。また、最高レベルの難燃性も保持していた。一方、吸水率は 1.25%から 0.54%へ大幅に減少した。これは TAHQ より分子量の大きな TAHQHB を用いた結果として、分極率が高いイミド基の含有率が低下したことに起因する。一方、ジアミン成分に屈曲性の ODA を用いると CTE=55.4ppm/K まで大幅に増加したが、膜靱性は改善され $\epsilon_b=30.0\%$ と十分な靱性を示した。p-PDA40mol%と ODA60mol%の共重合体では極めて低い CHE 値(1.78ppm/RH%)を示し、p-PDA 単独よりは膜靱性が多少改善されたものの($\epsilon_b=11.1\%$)、CTE=24.1ppm/K と銅箔の値より若干高くなり、これ以上 ODA を共重合することはできないため、TAHQHB を用いる限り膜靱性を更に改善することは難しいと思われる。

表 1 TAHQHB 系膜物性

Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	Water absorption (%)	CHE (ppm/K)	Td ⁵ _{air} (°C)	UL94 V-0
TAHQHB	p-PDA	2.2	378	-2.0	7.2	0.54	2.94	481	passed /24 μ m
	ODA	1.8	338	55.4	30.0	0.60	3.21	460	—
	p-PDA(40)+ODA(60)	1.9	335	24.1	11.1	0.49	1.78	467	—
TAHQ(比較例)	p-PDA	3.7	ND*	0.8	8.8	1.25	7.40	499	passed /20 μ m

*not detected

2. TAMPHB 系膜物性

TAHQHB のメチル置換体である TAMPHB より得られた PEsI の膜物性を表 2 に示す。得られた PEsAA は 1.4~3.8dL/g と高重合体であり、TAMPHB も十分高い重合反応性を示した。前述の TAHQHB/p-PDA 系に比べ TAMPHB/p-PDA 系ではメチル基の存在によって若干 CTE 値が増加したが、それでも尚、極めて低い CTE=3.8ppm/K を保持していた。メチル基導入の効果は主に吸水率に現れている。TAMPHB/p-PDA 系は置換基のない TAHQHB/p-PDA 系よりも低い値 (0.39%) を示した。ODA 系においても、同様な傾向が見られ、メチル置換基導入によってより低い吸水率 (0.30%) が得られた。これまでの本研究室の研究結果からメチル基を導入することによって、むしろより密なパッキング状態をとりやすいことが WAXD 測定の結果からわかっている。今回の結果も同様に、TAMPHB 系 PEsI 系のより密なパッキング状態によるものと考えられる。また TAMPHB/ODA 系では $\epsilon_b=51.5\%$ と高い膜靱性を示したため、p-PDA80mol%、ODA20mol% の組成で共重合したところ、低 CTE (11.4ppm/K) を維持しつつ、十分な膜靱性 ($\epsilon_b=30.7\%$) を示した。しかし燃焼試験の結果、TAHQHB 系よりも難燃性が低下し UL94, V-0 をクリアすることができなかった。これは Td_{air}^5 値の低下 (438~442°C) とも対応しているが、熱酸化安定性の低い側鎖メチル基の存在によるものと考えられる。

表 2 TAMPHB 系膜物性

Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	Water absorption (%)	CHE (ppm/K)	Td_{air}^5 (°C)	UL94 V-0
TAMPHB	p-PDA	3.8	400	5.0	14.8	0.39	2.88	442	—
	ODA	1.4	325	72.6	51.5	0.30	—	438	—
	p-PDA (80) +ODA (20)	1.8	343	11.4	30.7	0.36	4.33	440	NG /16 μ m

3. TA44BPHB 系膜物性

TAHQHB よりも更に芳香環含有率含有率の高い TA44BPHB を用い、これより得られた PEsI の膜物性を表 3 に示す。得られた PEsAA は 2.2~3.7dL/g と高重合体であり、TA44BPHB も十分高い重合反応性を示した。剛直なジアミン p-PDA と重合することにより、極めて低い CTE =-5.0ppm/K を示した。しかし、その剛直な主鎖構造に由来して、膜靱性が十分でなかった ($\epsilon_b=6.5\%$)。この系に対して屈曲性ジアミンである ODA を 25mol% 共重合し、膜靱性の改善を試みたところ、低 CTE を保持したまま、破断伸び 23.0% まで改善することができた。本研究で得られた PEsI は現行のポリイミドよりはるかに低吸水率 (0.47%) で且つ低 CHE (3.33ppm/RH%) であり、更に比較的優れた難燃性 (UL94, V-0) も兼ね備えていることがわかった。さらに ODA の割合を増やすことにより銅箔との CTE (18ppm/K) のマッチングが可能であると予想される。

表 3 TA44BPHB 系膜物性

Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	Water absorption (%)	CHE (ppm/K)	Td_{air}^5 (°C)	UL94 V-0
TA44BPHB	p-PDA	2.4	359	-5.0	6.5	0.43	6.72	459	—
	ODA	2.2	331	37.6	42.9	0.35	2.13	479	—
	p-PDA (75) +ODA (25)	3.7	361	2.2	23.1	0.47	3.33	474	Δ^*

*試験片厚が薄い(約 17 μ m)と NG

4. TA44BPHB+TA (HCA-HQ) 共重合系膜物性

前述の TA44BPHB/p-PDA (75)+ODA (25) 共重合系では耐熱性、低熱膨張性、低吸湿膨張性、低吸水性及び高靱性を兼ね備えているものの、比較的薄いフィルム (約 17 μm) では UL94, V-0 をクリアできない場合があり、難燃性は必ずしも最高ランクではなかった。そこで TA44BPHB/p-PDA (75)+ODA (25) 系をベースにして酸二無水物成分に、図 2 に示すリン含有テトラカルボン酸二無水物 TA (HCA-HQ) を少量共重合し、難燃性の改善を試みた。その PEsI の膜物性を表 4 に示す。TA (HCA-HQ) を 5~10mol% 共重合することにより、固有粘度が若干低下したが、2.1~2.4dL/g と比較的高重合度を維持していた。耐熱性、膜靱性、低吸水性に僅かな物性低下が見られた。また CTE の増加も見られたが 10ppm/K 以下であり、尚、低 CTE 特性を保持していた。膜靱性の低下は分子量低下によるものと考えられる。しかし酸二無水物成分に TA (HCA-HQ) を 5mol% 共重合しただけで Td⁵ 値が増加し (480°C)、かつ UL94, V-0 試験をクリアすることができた。この劇的な効果はリンによるラジカルトラップ作用と炭化促進効果によるものと考えられる。また、さらに ODA 含有量を増やすことで膜靱性を改善し、CCL に適した物性の最適化を行うことが可能である。

表 4 PEsI の膜物性に対するリン含有モノマー含有率の影響

Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	Water absorption (%)	CHE (ppm/K)	Td ⁵ _{air} (°C)	UL94 V-0
TA44BPHB	p-PDA (75)+ODA (25)	3.7	361	2.2	23.1	0.47	3.33	474	△*
TA44BPHB (95)+TA (HCA-HQ) (5)		2.4	350	6.3	17.6	0.66	3.18	480	passed /19 μm
TA44BPHB (90)+TA (HCA-HQ) (10)		2.1	342	7.4	11.8	0.77	7.13	487	passed /20 μm

*試験片厚が薄い(約 17 μm)と NG

5. PEsI の燃焼に対する因子

これまで様々な構造の PEsI について、難燃性の評価を行ってきた。本研究では分子構造と難燃性の関係について考察した。メチル基含有率とエステル基含有率に対し、UL94, V-0 をパスしたものとパスできなかったものに分けてプロットしたものを図 4 に示す。大雑把に言えばエステル基含有率 15~18wt% 付近を境にして、それ以上のエステル基含有率になると難燃性が低下していることがわかる。当初、メチル基の存在は難燃性にとって致命的であり、少しでも導入すると V-0 を達成できないものと考えていたが、たとえメチル基が存在していてもエステル基が 15wt% 以下であれば、十分高い難燃性が得られることが判明した。更にメチル基の位置やフェニル基の結合様式(ビフェニル基など)も難燃性を左右する因子であると考えられる。

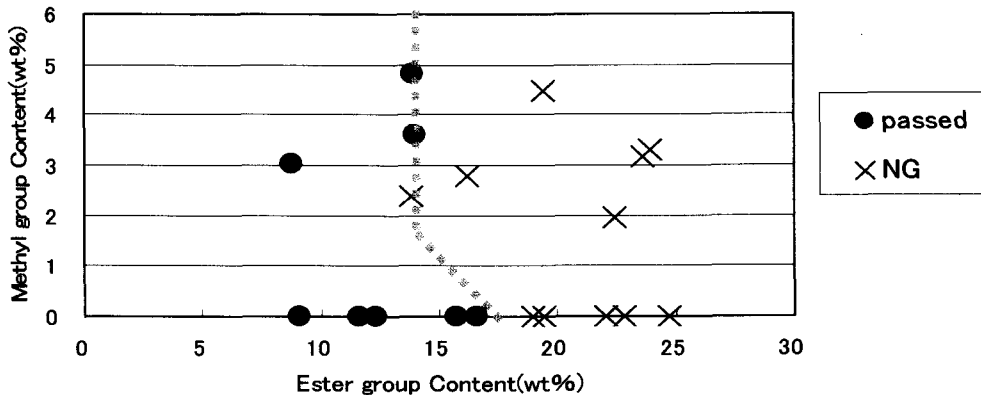


図 4 燃焼試験結果

参考文献

- [1] M.Hasegawa, K.Koseki, *High perform. Polym.*, **18**, 697(2006).
 [2] M.Hasegawa, Y.Tsujimura, K.Koseki, T.Miyazaki, *Polym.J.*, **40**, 56(2008).