

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド (28)

リン含有モノマー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)、テープオートメー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。我々はこれまでパラ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低熱膨張性を保持したまま現行のポリイミドの欠点である低吸水性、低吸湿膨張性を大幅に改善可能であることを報告してきたが[1-4]、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モノマーを合成し、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] 本研究で使用した主なモノマーを図1に示す。また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、所定の温度で熱イミド化した。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_d^5)、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、 $^1\text{H-NMR}$ 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解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る。

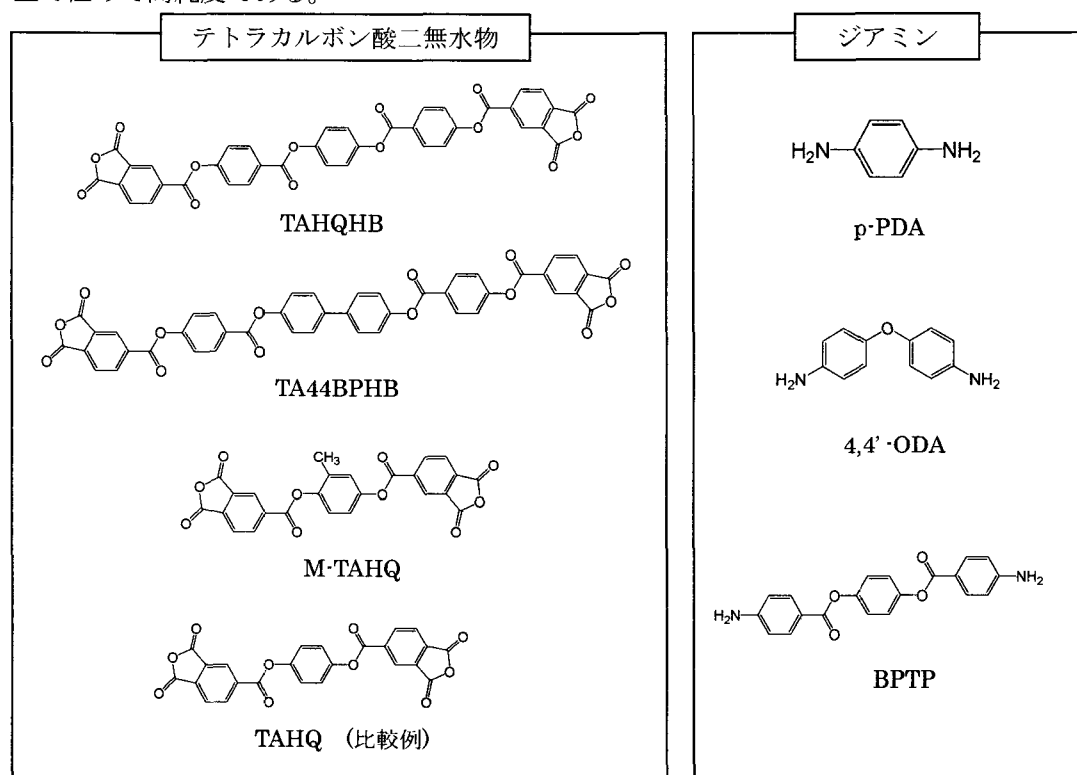


図1 本研究で用いたモノマーの一例

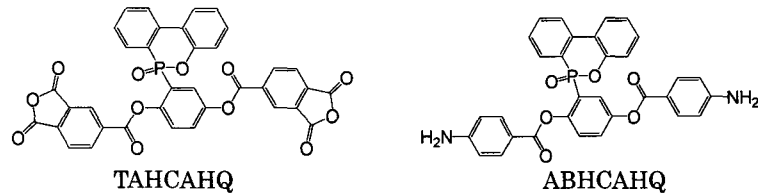


図2 難燃性の改善が期待されるリン含有モノマー

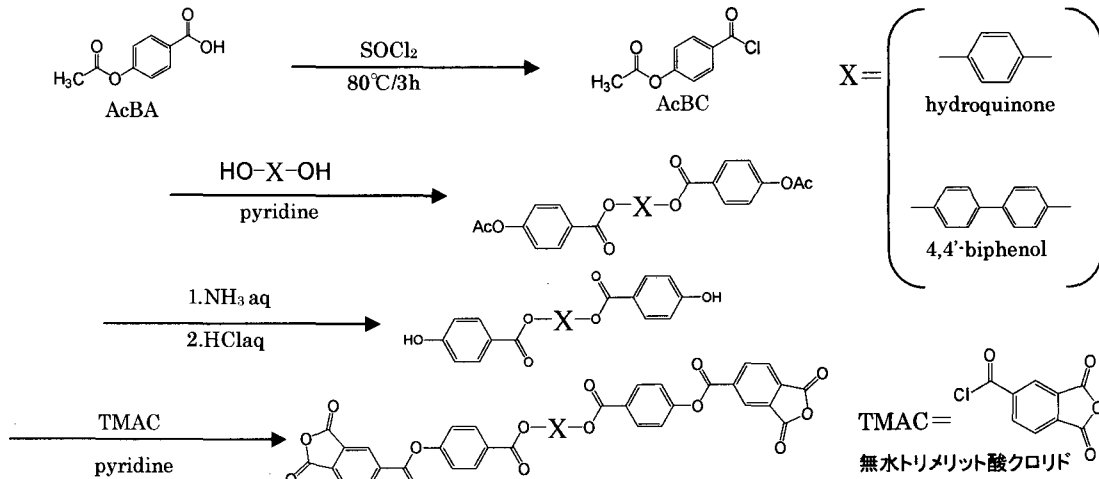


図3 モノマーの合成経路

[結果と考察] 1. TAHQHB系 PEsi 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T_g、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(ε_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、TAHQの代わりにTAHQHBを用いることで、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4,4'-ODAを用いるとCTE=55.4ppm/Kに増加したが、膜靱性は改善されε_b=30.0%であった。p-PDA40mol%と4,4'-ODA60mol%の共重合体では極めて低いCHE値(1.8ppm/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(ε_b=11.1%)、CTE=24.1ppm/Kと銅箔の値より若干高くなり、これ以上4,4'-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 PEsi の膜物性

Tetra carboxylic Dianhydride	Diamine	η _{inh} (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	ε _b (%)	W _A (%)	CHE (ppm/K)	T _d ⁵ _{air} (°C)	UL94 V-0
TAHQHB	p-PDA	2.2	378	-2.0	7.2	0.54	2.9	481	passed /24 μm
	ODA	1.8	338	55.4	30.0	0.60	3.2	460	—
	p-PDA (40) : 4,4'-ODA (60)	1.9	335	24.1	11.1	0.49	1.8	467	—
TAHQ (比較例)	p-PDA	3.7	ND*	0.8	8.8	1.25	7.4	499	passed /20 μm

*not detected

2. TA44BPHB 系 PEsI の膜物性

TAHQHB よりも更に芳香環含有率の高い TA44BPHB を用い、これより得られた PEsI の膜物性を表 2 に示す。得られた PEsAA の固有粘度は 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 と重合して得られた PEsI 膜は、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、膜韌性が十分でなかった ($\epsilon_b=6.5\%$)。そこでこの系に対して屈曲性ジアミンである 4,4'-ODA を 25mol% 共重合し、膜韌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性(0.47%)で且つ低 CHE(3.3ppm/RH%)であり、更に難燃性(UL94, V-0)も兼ね備えていることがわかった。さらに 4,4'-ODA の含有率を増やすことにより銅箔との CTE(18ppm/K)のマツチングが可能である。

表 2 TA44BPHB 系膜物性

Tetra carboxylic Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	W _A (%)	CHE (ppm/K)	T _{d air} ⁵ (°C)	UL94 V-0
TA44BPHB	p-PDA	2.4	359	-5.0	6.5	0.43	6.7	459	—
	4,4'-ODA	2.2	331	37.6	42.9	0.35	2.1	479	—
	p-PDA (75) :4,4'-ODA (25)	3.7	361	2.2	23.1	0.47	3.3	474	△*

* 試験片厚が薄い(約 17 μm)と NG

3. TAHCAHQ による難燃性改善効果

前述の TA44BPHB/p-PDA (75):4,4'-ODA (25) 共重合系では耐熱性、低熱膨張性、低吸湿膨張性、低吸水性及び高韌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みられた。そこで TA44BPHB/p-PDA (75):4,4'-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 TAHCAHQ 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 3 に示す。TAHCAHQ 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、膜韌性、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。膜韌性の低下は分子量低下によるものと考えられる。しかしテトラカルボン酸二無水物成分に TAHCAHQ を 5mol% 共重合しただけで 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 4,4'-ODA の含有率を増やすことで膜韌性を改善し、CCL に適した物性の最適化を行うことが可能である。

表 3 TAHCAHQ 共重合系 PEsI 膜物性

Tetra carboxylic Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	W _A (%)	CHE (ppm/K)	T _{d air} ⁵ (°C)	UL94 V-0
TA44BPHB	p-PDA (75) :4,4'-ODA (25)	3.7	361	2.2	23.1	0.47	3.3	474	△*
TA44BPHB (95) :TAHCAHQ (5)		2.4	350	6.3	17.6	0.66	3.2	480	passed /18 μm
TA44BPHB (90) :TAHCAHQ (10)		2.1	342	7.4	11.8	0.77	7.1	487	passed /20 μm

* 試験片厚が薄い(約 17 μm)と NG

4. ABHCAHQ による難燃性改善効果

前述のケースではテトラカルボン酸二無水物側にリンを導入したが、ジアミン側にリンを導入したいというケースも考えられる。そこで難燃性に劣るメチル基含有 TAMH/BTP(60):4,4'-ODA(40)共重合系に対して、図2に示す新規なリン含有ジアミン ABHCAHQ を少量共重合することによって、難燃性の改善を検討した。ABHCAHQ を少量共重合した系と共重合していない系の PEsi 膜物性を表4に示す。ABHCAHQ を5~10mol%共重合することによって固有粘度の若干の低下が見られたが、2.6~3.6dL/g と高い重合度を維持していた。難燃性については、やはり僅か5mol%共重合しただけで、膜厚約22 μ mでもUL94,V-0試験をパスすることができ、難燃性が劇的に改善された。TAHCAHQ を共重合したときと同様に難燃性以外の膜物性を大きく犠牲にすることはなく、依然として耐熱性、低熱膨張性、低吸湿膨張性、低吸水性及び高靱性を保持していた。

表4 ABHCAHQ 共重合系 PEsi 膜物性

Tetra carboxylic Dianhydride	Diamine	η_{inh} (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%)	W _A (%)	CHE (ppm/K)	T _{d,air} ⁵ (°C)	UL94 V-0
M-TAHQ	BTP(60) :4,4'-ODA(40)	3.8	390	12.3	41.6	0.52	5.0	445	NG /27 μ m
	BTP(55) :4,4'-ODA(40) :ABHCAHQ(5)	3.6	382	15.7	37.3	0.54	5.5	444	passed /22 μ m
	BTP(50) :4,4'-ODA(40) :ABHCAHQ(10)	2.6	378	18.5	32.7	0.56	6.1	439	passed /25 μ m

5. PEsi の難燃性に及ぼす因子

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。詳細は省略するが、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)も難燃性に少なからず影響を及ぼす因子であることがわかった。

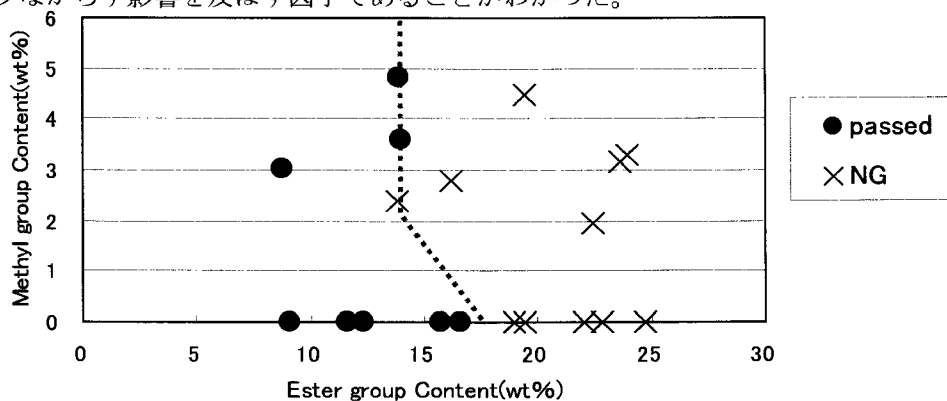


図4 燃焼試験結果(膜厚約20 μ mで比較)

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).
- [3] M.Hasegawa, Y.Sakamoto, Y.Tanaka, Y.Kobayashi, *Eur.Polym.J.*, submitted.
- [4] M.Hasegawa, Y.Tsujimura, T.Saito, *Proceedings of Polycondensation 2008.*, Tokyo Institute of Technology, 2009, p13-19.