

超低弾性率ポリイミド(18). リン含有モノマーによる難燃性改善

東邦大理 ○露木 凌也, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】 低反発フレキシブルプリント配線基板 (FPC) 用の塗布型低弾性率ポリイミド (PI) 絶縁保護膜 (カバーレイ ; CL) を検討した。1 GPa 以下の低弾性率化はシロキサンユニットを PI 主鎖に組み込むことで達成できたが、難燃性 (UL-94, V 規格) の悪化を引き起した。この問題は、リン元素含有モノマーの導入、および PI 主鎖の連鎖様式を制御することで解決でき、弾性率 0.76 GPa、そして最高レベルの難燃規格 UL-94, V-0 を両立することができた。

【緒言】 近年、スマートフォンに代表される情報端末は、小型・薄型化が進み、表示デバイス周辺のフレキシブルプリント配線基板 (FPC) を実装し易くするために、FPC の低反発化が求められるようになった (図 1)。FPC を低反発化する方法として、FPC 構成材料の低弾性率化や FPC 総厚を薄くする方法が知られている。これまで、当研究室では FPC 構成部材の一つ絶縁保護膜 (カバーレイ ; CL) 用のポリイミド (PI) について低弾性率化を検討してきた。しかしながら、低弾性率 PI は FPC の要求特性の一つである難燃性の低下を招くことが分かった。そこで、本研究では結合エネルギーが高くフレキシブルなシロキサン結合を有する低弾性率 PI を分子設計し、更にリン元素の持つ難燃効果 (樹脂表面に炭化層を形成し、酸素の供給を遮断することで樹脂の燃焼性を抑制する効果) を期待してリン元素 (P) 含有モノマーによる低弾性率 PI の難燃性向上を目指した。

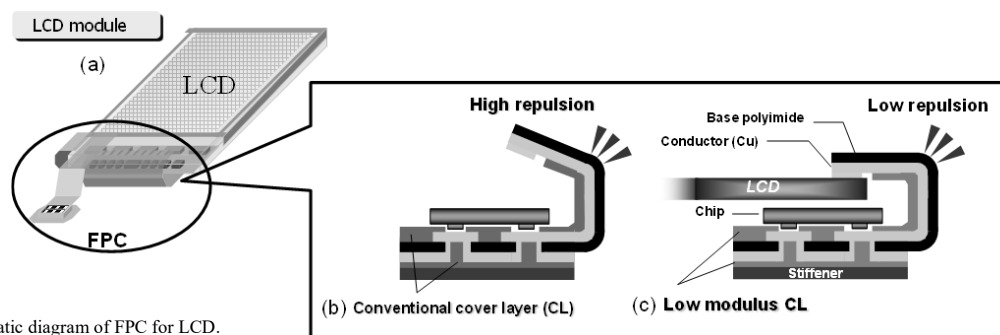


Fig.1 Schematic diagram of FPC for LCD.

- (a) Flexible printed circuit boards (FPC) .
- (b) Cross-sectional view of FPC using conventional CL.
- (c) Cross-sectional view of FPC using low modulus CL.

【実験】

リン元素含有ジアミンモノマーの合成

リン元素含有ジアミンモノマーの合成スキームを図2に示す。まず、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンと2,2'-ビフェノールを脱水アセトン中で反応させ合成^[1]した後 (収率 95%)、得られた合成物と4-アセトアミドフェノールを脱水アセトン中で48時間還流し粗生成物を合成した。精製はヘキサン/アセトン (5/6 v/v) 混合溶媒から再結晶し、

硫酸酸性下で加水分解^[2]して目的物であるリン元素含有ジアミンを得た（収率 84%）。

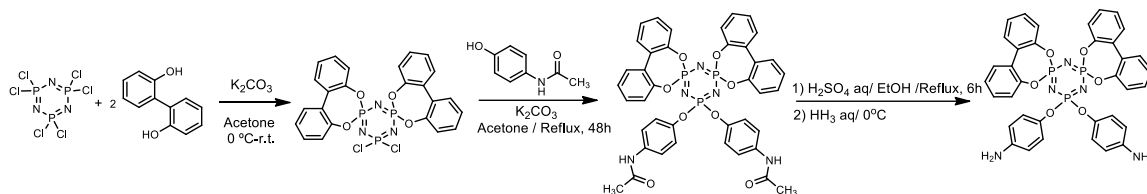


Fig.2 Synthetic schemes for phosphorus-containing diamine.

低弾性率 PI の重合および膜物性評価

<ランダム共重合>

図 3 に低弾性率 PI の化学構造を示す。低弾性率 PI は、ジアミノシロキサン (DA-Si; 平均分子量 1290.45) とリン元素含有ジアミンまたは 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (BAPP) を *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で 100 °C または室温で溶解させ、ジアミン成分と等モルの 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) を室温で加えて攪拌し、共沸剤であるトルエンを入れて 185 °C 2 時間で溶液還流熱イミド化した。得られた PI 溶液をメタノールに加え PI を再析出させて PI 粉末を得た。イミド化の完結は ¹H NMR で確認した。PI の分子量は還元粘度 ($[\eta]_{red}$) と GPC 測定 (標準ポリスチレン換算) によって評価した。

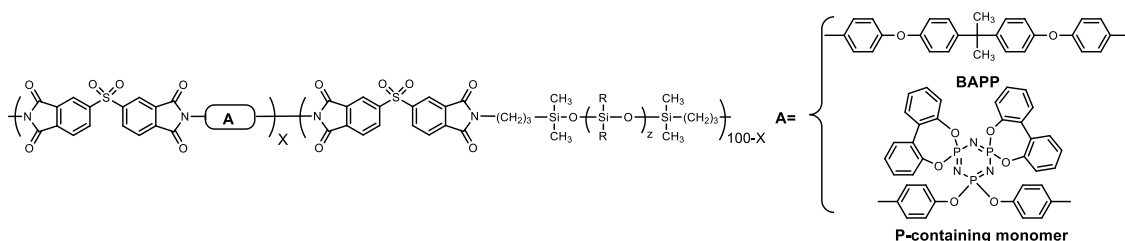


Fig.3 Molecular structures of the monomers used in this study.

<ブロック共重合>

図 4 にブロック共重合体低弾性率 PI を示す。DA-Si を NMP 中、室温で攪拌させた後、まず、総ジアミンと等モル量の DSDA の内、一部を室温で加えて攪拌し、共沸剤であるトルエンを入れて 185 °C 2 時間で溶液還流して酸無水物末端のシロキサンイミドオリゴマーを得た。次にリン元素含有ジアミンと DSDA の残分を室温で加えて攪拌し、共沸剤であるトルエンを入れて 185 °C 2 時間で溶液還流した。得られた PI 溶液をメタノールに加え PI を再析出させて PI 粉末を得た。イミド化の完結と PI の分子量はランダム共重合体と同じ方法で評価した。

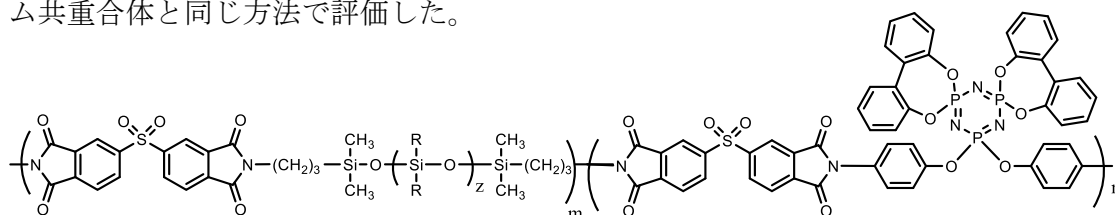


Fig.4 Chemical structure of block copolymer.

PI フィルムは、PI 粉末を γ -ブチロラクトン (GBL) に再溶解 (固形分濃度 43~54wt%) させ銅箔上にキャストし 100°C/10min で乾燥させ、真空下 200°C/1h で熱処理をし、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得た。フィルムのガラス転移温度 (T_g) は動的粘弾性測定 (DMA) を用いて昇温速度 5 °C/min、周波数 0.1Hz で測定した。平均弾性率 (E)、平均破断伸度 (ϵ_b) は引張試験機によりクロスヘッドスピード 8 mm/min で測定した。また、示差熱天秤 (TG-DTA) 測定から空気中と窒素中の 5%重量減少温度 (T_d^5) と 800 °C 窒素中における残炭率 (Char yield; CY) を測定した。難燃性は UL-94, V 規格に準じて次の様に実施した。乾燥した厚さ 14~26 μm の PI フィルム片 (長さ 125 ± 5 , 幅 13 ± 0.5 mm) を垂直に吊りし、ガスバーナーで 10 秒間の接炎を 2 回行い、燃焼時間を測定した。5 本の試験フィルムについて評価をし、規格をクリアした本数 y を記録し $y/5$ として Table 1, 2 に記載した。

【結果と考察】

ランダム共重合体におけるリン元素含有モノマーの効果

BAPP からなる比較例とリン元素含有 PI の物性値を Table 1 に示す。PI 重量に対する DA-Si の重量含有率を同程度にして、リン元素含有モノマーの効果を検証した。還元粘度 ($[\eta]_{\text{red}}^{\text{PI}}$) と重量平均分子量 (M_w) は一般的な全芳香族 PI の値より低いが、分子量の大きな長鎖 DA-Si の「絡み合い効果」によって自立膜が得られた。機械特性は柔軟成分である DA-Si の導入率が増えていくと、高い平均破断伸度 (ϵ_b) と低い平均弾性率 (E^{ave}) を示すことが分かった。フィルムの燃焼試験 (UL-94, V 試験) ではリン元素の含有率が 3.50 wt% を超えてくると、比較例である BAPP 系に対して燃焼の抑制がみられ始め、残炭率 (CY) も高まる傾向が確認できた。更にリン元素含有率を 3.75 wt% まで増加させた PI では UL-94, V-0 を達成できるまで改善した。このようにリン元素含有ジアミンは難燃性向上に効果的であった。しかし、難燃性を高めるためにリン元素含有ジアミンの導入比率を高めると、相対的に DA-Si が減少するため PI フィルムの弾性率が高くなる。つまり、低弾性率 (1.0 GPa 未満) と難燃性 (V-0) の両立は依然として未達であった。

Table 1 Film properties of random copolymers.

Diamine A	x (mol%)	Si 含 有率 (wt%)	P 含 有率 (wt%)	$[\eta]_{\text{red}}^{\text{PI}}$ (dL/g)	M_w (M_w/M_n)	T_{g1} / T_{g2} (DMA) (°C)	$T_d^5(\text{N}_2)$ (°C)	$T_d^5(\text{air})$ (°C)	CY N ₂ @800°C (%)	ϵ_b ave/max (%)	E^{ave} (GPa)	UL-94 V-0 passed
BAPP	38	62.4	0	0.19	22,700 (2.09)	-27.7 / 75.2	426	423	25.6	31.4 / 61.2	0.63	0/5
P 含有	30	62.5	1.93	0.21	32,700 (2.39)	-48.2 / 48.5	434	422	26.0	84.5 / 155	0.49	0/5
BAPP	58	49.0	0	0.26	38,500 (2.48)	-34.8 / 130	435	411	29.1	8.8 / 20.9	1.10	1/5
P 含有	50	48.5	3.50	0.26	39,600 (2.63)	-36.3 / 133	430	412	39.4	7.8 / 13.5	1.14	3/5
BAPP	61	46.6	0	0.38	62,100 (2.98)	-35.4 / 143	447	414	33.4	37.8 / 93.8	0.88	0/5
P 含有	53	46.1	3.75	0.26	42,400 (2.55)	-31.1 / 160	445	404	39.5	7.0 / 10.9	1.06	5/5
BAPP	63	44.9	0	0.21	21,800 (2.31)	-37.1 / 133	432	416	38.3	5.4 / 7.8	1.16	3/5
P 含有	55	44.6	3.94	0.26	39,600 (2.63)	-30.3 / 169	433	397	40.3	4.1 / 7.7	1.04	5/5

そこで、PI 主鎖の連鎖様式に着目した。当研究室にて、シロキサンジアミンを用いたブロック共重合体がランダム共重合体よりも弾性率が低くなることが報告されている^[1]。そこで、Table 1 において難燃性が高かったリン元素含有ジアミン 55 mol%の組成について、難燃性を維持しながら PI 主鎖の連鎖様式（ブロック鎖長）を制御して低弾性率化が実現できるか検討した。

ブロック共重合体におけるリン元素含有モノマーの効果

リン元素含有ジアミン 55 mol%の系（シロキサン含有率 44.6 wt%，リン元素含有率 3.94 wt%）のランダム共重合体と同組成で、シロキサンプロック（DSDA/DA-Si）長の異なる2種類の共重合体 Block-1（ $m = 2.6$ ）と Block-2（ $m = 12.2$ ）を重合した。その物性値を Table 2 に示す。ランダム共重合体同様、Block-1,2 の GPC 曲線は単一分散を示し、自立膜も得られた。熱特性について 5%重量減少温度（ T_d^5 ）は、連鎖様式の違いによる大きな変化はみられなかった。一方、ガラス転移温度（ T_g ）は Block-2（ $m = 12.2$ ）で T_{g1}, T_{g2} 共に高くなり耐熱性が向上した。平均弾性率は、Block-1（ $m = 2.6$ ）が 1.41 GPa とランダム共重合体（1.04 GPa）よりも高い値を示した。これは、ランダム共重合がモノマーの反応性に従いシロキサンプロック長がある程度伸長するのに対して、Block-1 の連鎖制御はシロキサンプロック長を分断し交互共重合に近づいたためと考えられる。そして、Block-2（ $m = 12.2$ ）は、高い平均破断伸度（ $\epsilon_b = 17.4\%$ ）と最も低い平均弾性率（ $E^{ave} = 0.76$ GPa）を示し、シロキサンプロック長が機械特性に影響を与えるまでに伸長していることが示唆された。フィルムの燃焼試験（UL-94, V 試験）では、連鎖様式によらず全ての共重合体で V-0 を達成できることが分かった。

Table 2 Film properties of block copolymers.

	$[\eta_{red}]_{PI}$ (dL/g)	M_w (M_w/M_n)	T_{g1}/T_{g2} (DMA) (°C)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	$T_d^5(air)$ (°C)	CY $N_2@800^\circ C$ (%)	ϵ_b ave/max (%)	E^{ave} (GPa)	UL-94 V-0 passed
Random	0.26	39,600 (2.63)	-30.3 / 169	433	397	40.3	4.1 / 7.7	1.04	5/5
Block-1 ($m=2.6$)	0.24	35,200 (2.62)	-39.9 / 156	437	404	43.1	4.8 / 7.7	1.41	5/5
Block-2 ($m=12.2$)	0.28	51,100 (2.90)	-0.95 / 217	446	394	41.9	17.4 / 29.5	0.76	5/5

【結論】 シロキサン含有低弾性率 PI の難燃性は、リン元素含有モノマーとの共重合によりリン元素含有率 3.75 wt%以上で V-0 を達成することができた。また、シロキサンユニット（DSDA/DA-Si）の連鎖長制御は、リン元素含有ジアミンによる難燃効果を維持しながら弾性率を下げることに有効であり、Block-2（ $m = 12.2$ ）では低弾性率 0.76 GPa と燃焼試験（UL-94, V 試験）V-0 を達成し、「低弾性率」と「難燃性」の両立に成功した。

【参考文献】

- [1] G.A.Carriedo et al., *Macromolecules*, **29**, 5320-5325 (1996).
- [2] X. Wu et al., *Polymer*, **52**, 4235-4245 (2011).
- [3] M. Hasegawa et al., *J.Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 495-499, (2010).