

熱可塑性透明ポリイミド (3) 熱・紫外線光安定性

東邦大理 新藤 奈穂美, 石井 淳一, 長谷川 匡俊, デクセリアルズ 須永 友康

【緒言】近年、LED(Light Emitting Diode)照明の長寿命化の要請に伴い、耐熱性、耐光性、放熱性、絶縁性に優れた LED 周辺有機材料の開発が強く望まれるようになった。特に LED パッケージで使用される接着層の耐久性が課題になっている。例えば、フリップチップ実装に用いられる接着層[ダイボンド材や異方性導電ペースト(ACP; Anisotropic Conductive Paste)]は、発光時に放出される熱と高い光エネルギーによって、強く着色するのに加え、しばしば接着力の著しい低下も起こる^[1]。そこで本研究では、耐熱性の優れたポリイミド(PI)樹脂に着目し、光・熱環境下で高い光透過性と接着力を維持できる高透明 PI の開発を目指した。

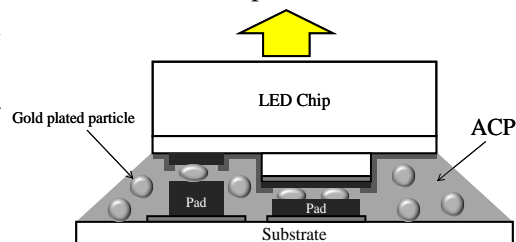


Fig.1 LEDチップのACPによるフリップチップ実装

要求特性

1. 高い透明性
2. 紫外光および熱による経時劣化のないこと
3. 熱可塑性

【実験】

1. ポリアミド酸(PAA)の重合、製膜および物性評価

脱水した溶媒(DMAc)にFig.2に示したジアミンを溶解後、等モルのテトラカルボン酸二無水物を徐々に加え、室温で数日攪拌し、ポリイミド(PI)の前駆体である均一なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。このPAA溶液に脱水環化試薬を滴下して化学イミド化し、貧溶媒中に滴下して粉末としてPIを単離した後、再溶解してキャスト、乾燥、熱処理してPIフィルムを得た。得られたPIフィルムについて熱特性(ガラス転移温度 T_g 、5%重量減少温度 T_d^5)と光学特性(400 nmでの光透過率 T_{400} 、光透過率が0.5%以下となるcut-off波長、黄色度 YI)の評価、更に劣化加速試験[120°CでUV照射: 高圧水銀灯(3.6 mW/cm² @365 nm, 2.2 mW/cm² @405 nm)]を行い、光透過率の経時変化を追跡した。

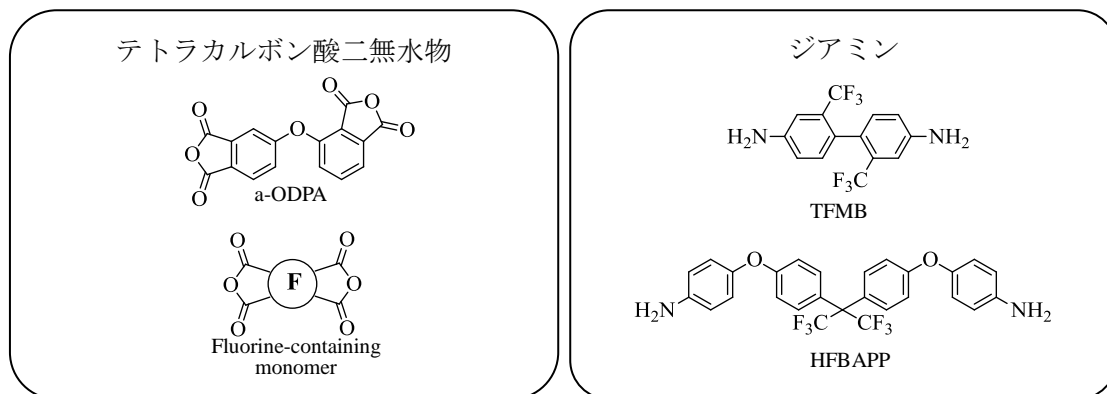


Fig.2 用いたモノマーの分子構造

【結果・考察】

1. a-ODPA 系 PI

Table 1 に各 PI フィルムの熱特性および光学特性を示す。嵩高い電子求引性基(-CF₃)を有する TFMB および HFBAPP から成る PI は、それぞれ 85.7 %、51.5 %、となり比較的高い初期光透過率を示した。これは、嵩高い電子求引性基(-CF₃)の働きにより PI の電荷移動相互作用による着色が抑制された結果である。これらのフィルムの劣化加速試験結果を Fig.3 に示す。初期光透過率の高い TFMB 系の PI では、50 時間まで光透過率が大幅に減少した。一方、HFBAPP 系では、初期透過率は低いものの、透過率の時間変化が殆ど見られなかった。これは、HFBAPP 系のエーテル結合の安定性の高さが影響しているものと考えられる^[2]。

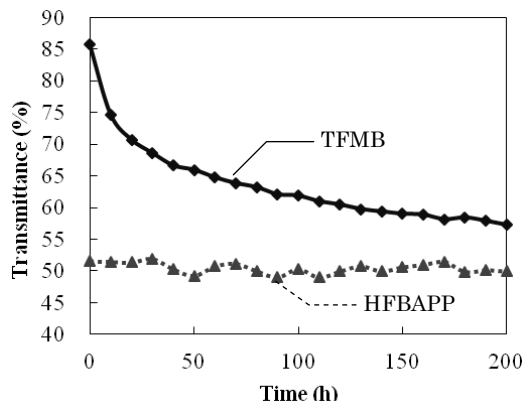


Fig.3 a-ODPA 系ポリイミドの 400nm における光透過率の経時変化

Table 1 PI フィルムの物性(a-ODPA).

Tetracarboxylic dianhydrides	Diamine	η_{inh} PI (dL/g)	T_g (°C)	T_d^{5air} (°C)	$T_d^{5N_2}$ (°C)	Thickness (μm)	0h			200h		
							T_{400} (%)	cut-off (nm)	YI	T_{400} (%)	cut-off (nm)	YI
a-ODPA	TFMB	0.82	302	530	542	19.0	85.7	358	1.2	57.3	360	10.8
a-ODPA	HFBAPP	1.68	250	522	532	12.8	51.5	356	3.7	49.4	354	6.9

2. フッ素含有モノマー(F)系 PI

Table 2 に各 PI フィルムの熱特性および光学特性を示す。テトラカルボン酸二無水物にフッ素含有モノマーを用いた系では、TFMB および HFBAPP で、初期の光透過率がそれぞれ 78.0 %、76.5 %、となり比較的高い初期光透過率を示した。また、それぞれの系の 200 時間後の光透過率は、58.9 %、61.0 %であり、a-ODPA 系よりも光透過率の減少が抑えられた (Fig.4, Fig.5)。これは、電子求引基により PI の電荷移動相互作用によって初期着色が抑制され、更に、エーテル結合含有率が増加して熱・紫外線光安定性が向上したためと考えられる。

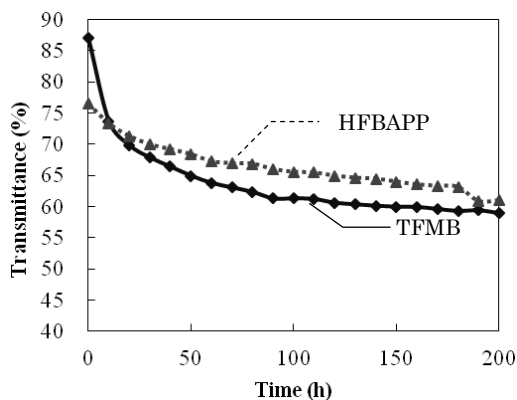


Fig.4 フッ素含有モノマー系ポリイミドの 400nm における光透過率の経時変化

Table 2 PI フィルムの物性(フッ素含有モノマー).

Tetracarboxylic dianhydrides	Diamine	η_{inh} PI (dL/g)	T_g (°C)	T_d^{5air} (°C)	$T_d^{5N_2}$ (°C)	Thickness (μm)	0h			200h		
							T_{400} (%)	cut-off (nm)	YI	T_{400} (%)	cut-off (nm)	YI
Fluorine-containing monomer	TFMB	1.1	238	523	533	15.1	78.0	352.5	1.3	58.9	354.5	9.1
Fluorine-containing monomer	HFBAPP	1.13	218	519	527	14.6	76.5	346	1.8	61.0	347	13.0

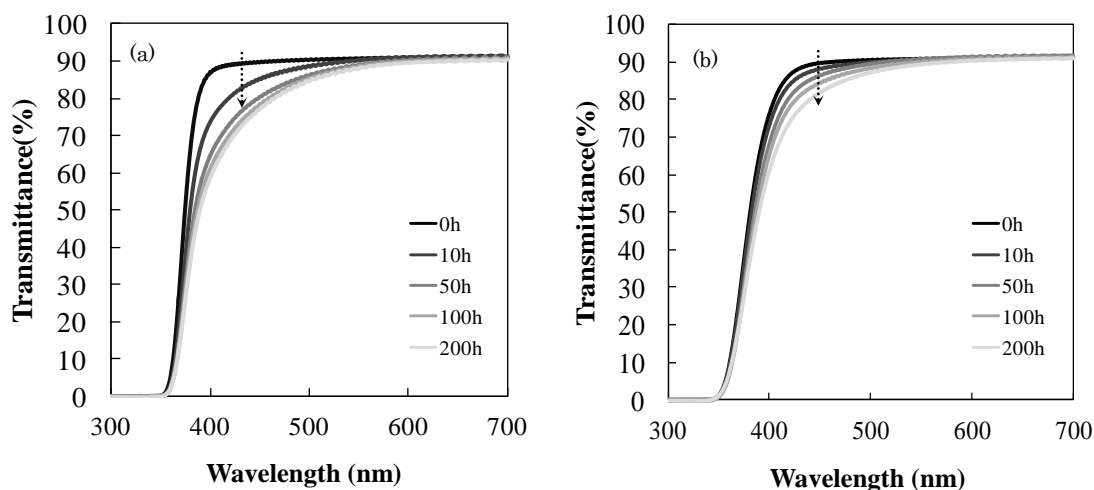


Fig.5 透過率曲線: (a) フッ素含有モノマー / TFMB, (b) フッ素含有モノマー / HFBAPP

3. 熱可塑性

熱可塑性の評価を動的粘弾性測定(DMA)により評価した。測定条件は 10Hz で昇温速度は 5°C /min で測定を行った。Fig.6 に DMA 曲線を示す。HFBAPP 系では TFMB 系より熱可塑性が高まる。これは HFBAPP に含まれるエーテル結合の屈曲性や CF₃ 基の嵩高さにより、分子間相互作用が低下するためと考えられる。また、フッ素含有モノマーでは a-ODPA よりも熱可塑性が向上した。

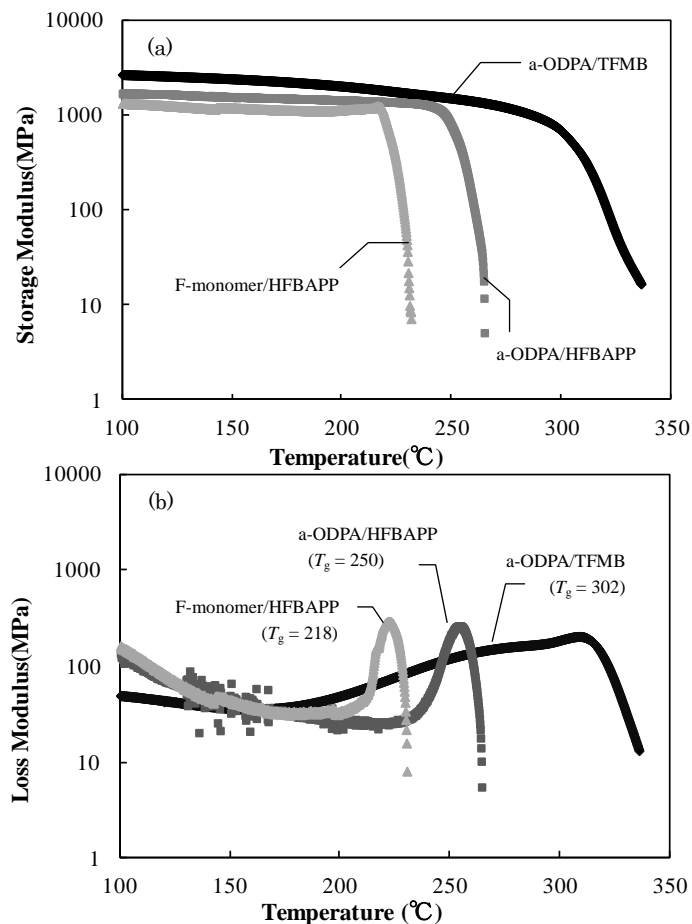


Fig.6 DMA 曲線: (a) 貯蔵弾性率, (b) 損失弾性率.

【まとめ】

これまで検討してきた全芳香族 PI、半脂環式 PI、シロキサン鎖含有 PI 系について劣化加速試験を行い、初期光透過率 $T_{400}(0h)$ と 200 時間後の光透過率 $T_{400}(200h)$ の関係を Fig.7 にまとめた。初期透過率が高い PI 程、200h 後の T_{400} が減少し、 T_{400} が経時変化しない理想的直線(45°線)から下方へ動き、破線の曲線になる傾向が見られた。Fig.7 よりトリフルオロメチル基が直接芳香環に置換されているジアミン構造 (TFMB) は、初期透過率を向上させる効果が大きい、経時変化が激しい様子がわかる。TFMB と同じトリフルオロメチル基が存在する HFBAPP の導入は、TFMB と対照的に経時変化を抑制する働きが確認できた。このことから、HFBAPP 中のエーテル結合が熱・紫外線安定性を向上させていると考えられるが、4 級炭素に置換したトリフルオロメチル基の働きについては検証を進める必要がある。以上は、主にジアミン側の議論であったが、今回検討したテトラカルボン酸二無水物にフッ素を導入した系では、更に改善が見られた。今後、ジアミン側の検討に加えて、テトラカルボン酸二無水物側の構造にも着目し系統的調査を進める予定である。

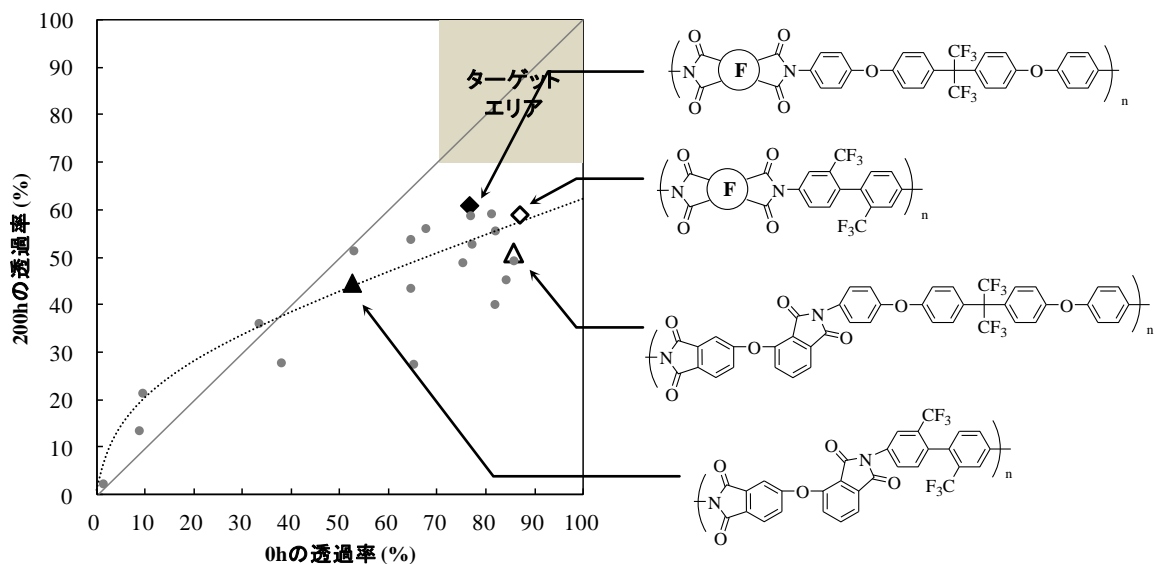


Fig.7 透過率 0h-200h プロット (@ 400nm)

【参考文献】

- [1] S.Kanisawa, H. Namiki, H. Umakoshi and H. Kondo, *SID Symposium Digest of Technical Papers*,(2012), 41(1), 1490-1493.
- [2] 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会 編, 新訂最新ポリイミド:基礎と応用, (2010) ,エヌ・ティー・エス, 417-433.