

## 熱可塑性透明ポリイミド (5) 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)照明の長寿命化の為にLED周辺の有機材料は、耐熱性、耐光性、放熱性、絶縁性の優れた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剤の耐久性が課題になっている。例えば、図1<sup>[1]</sup>に示したフリップチップ実装では導電性粒子(金メッキ粒子)を樹脂(一般にエポキシ系)に分散させた異方性導電ペースト(ACP; Anisotropic Conductive Paste)が、発光時に放出される熱と高い光エネルギーによって、着色(光取り出し効率の低下)や接着力の低下を引き起こす恐れがあった。そこで、本研究では、耐熱性の優れたポリイミド樹脂に注目し、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ポリイミドの開発を目指した。

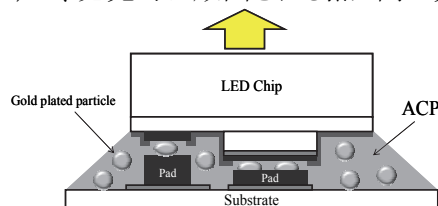


Fig.1 LEDチップのACPによるフリップチップ実装。

### 要求特性

1. 高い透明性
2. 紫外線および熱による経時劣化のないこと
3. 接着機能を発現させるための熱可塑性

### 【実験】

#### 1. 劣化加速試験による光透過率変化

脱水した溶媒(DMAc)にFig.2に示したジアミン(Y)を溶解後、等モルのテトラカルボン酸二無水物(X)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、DMAcに再溶解して基板上(石英版または酸化皮膜の無いシリコンウェハ)にキャスト、乾燥、熱処理してPIフィルムを得た。あるいは、PAA溶液を石英板上に塗布し、60°C / 2 h 乾燥させた後、真空中で所定の条件により熱イミド化を行った。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の光透過率  $T\%$ 、透過率が0.5%以下になった時の波長 cut-off)の評価、そして120°C環境下、高圧水銀ランプにより劣化加速試験を行った。照射条件は、ランプに光学フィルターをかけずに大気中でおこない、その強さは365 nmで4.2 mW/cm<sup>2</sup>、405 nmで16.0 mW/cm<sup>2</sup>の照度で行った。合計200時間照射を行い、10時間ごとに400 nmの光透過率を測定した。

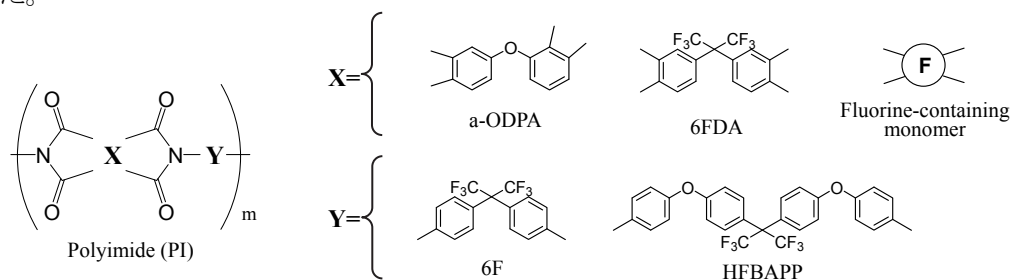


Fig.2 使用したモノマーの例。

## 2. GPC による分子量の測定

GPC 測定は、THF に可溶性 PI でおこなった。溶離液を THF とし、Shodex KF-806L カラムを用いて流速 1 mL/s、UV 検出波長 254 nm で標準ポリスチレン換算により重合平均分子量 ( $M_w$ ) を求めた。

### 【結果・考察】

#### 劣化加速試験による光透過率変化

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(-CF<sub>3</sub>)を有する PI-1~PI-3 は、それぞれ 85.7%、51.5%、76.5% となり比較的高い初期光透過率を示した。これは、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-結合により PI の電荷移動(CT)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 示す。初期光透過率の高い 6FDA/6F 系の PI-1 では、50 時間までに光透過率が大幅に減少した。一方、a-ODPA/HFBAPP 系 (PI-2) では、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<sup>[2]</sup>。また、フッ素含有テトラカルボン酸二無水物と HFBAPP を用いた PI-3 では、初期光透過率が 76.5% と比較的高く、200 時間経過後も 61.0% と高い水準を維持した。このことから、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-結合とエーテル結合を組み合わせる設計が初期着色の向上と熱・紫外線安定性に重要であることが分かった。

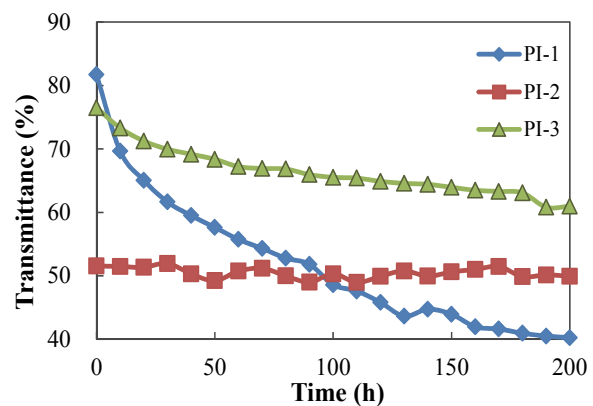


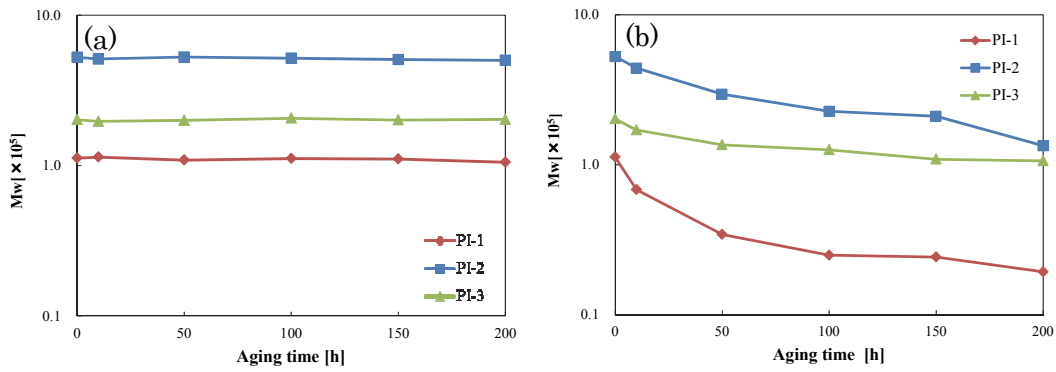
Fig.3 フッ素含有モノマー系ポリイミドの 400 nm における光透過率の経時変化。

Table 1 PI フィルムの物性

No.	Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	$\eta_{inh}$ PI (dL/g)	$T_g$ (°C)	$T_d^5$ [air] (°C)	$T_d^5$ [N <sub>2</sub> ] (°C)	0h		200h	
							$T_{400}$ (%)	cut-off (nm)	$T_{400}$ (%)	cut-off (nm)
PI-1	6FDA	6F	0.97	320	510	520	81.7	339	40.2	-
PI-2	a-ODPA	HFBAPP	1.68	250	522	532	51.5	355.5	49.4	353.5
PI-3	Fluorine-containing monomer	HFBAPP	1.13	218	519	527	76.5	346.0	61.0	346.5

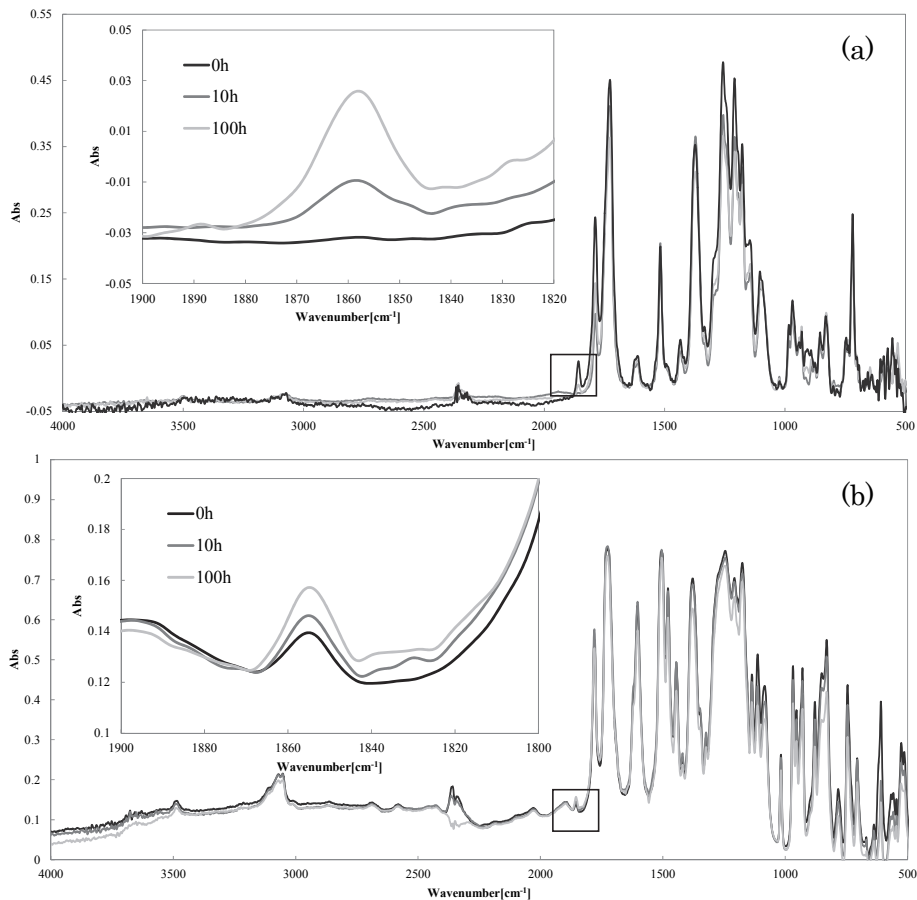
#### 劣化加速試験による PI の分子量変化

熱・光同時照射条件の下で、PI の光透過率が減少するメカニズムについて考察するために PI の分子量に着目した。劣化加速試験では、熱と光を同時に照射する条件であったが、本検討では、熱(120°C)のみと、光(光学フィルター無の高圧水銀ランプ)のみの照射条件に分けて時間毎に PI フィルムをサンプリングし THF に完全に溶解させてから GPC 測定を行った。GPC 測定で得られた重量平均分子量 ( $M_w$ ) の変化を Fig.4 に対数スケールで示す。Fig.4(a) に示すように熱のみの場合、P-1~P-3 全ての PI において  $M_w$  の顕著な変化は見られなかった。一方、光のみの場合、明らかな  $M_w$  低下が見られ、その低下の激しさは PI-3<PI-2<PI-1 の順に大きくなった (Fig.4(b))。この序列は 75% を超える初期光透過率の高い PI (PI-3 と PI-1) に注目すると光透過率の低下の激しさとよく対応していることが分かった。以上のことから、光による劣化が熱より優先的で、その劣化現象の 1 つに分子量低下を引き起こすことが確認できた。



**Fig.4** 異なる条件下の劣化加速試験における PI 重量平均分子量 ( $M_w$ ) 変化: (a)熱のみ条件、(b)光のみ条件。  
劣化加速試験による構造劣化の IR 追跡

GPCによる分子量測定の結果、光によって分子量が低下し、その低下速度はPIの化学構造に依存することが分かった。本検討では、熱・光同時照射条件の劣化加速試験においてPIの化学構造変化を赤外吸収(IR)スペクトルから追跡した。IR用のPIフィルムは、酸化皮膜の無いシリコンウェハ上に製膜し、劣化加速試験の下、時間毎にIRスペクトルを測定した。その結果をFig.5に示す。PI-1、PI-3共に $1850\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$ 付近に無水物環C=O伸縮振動の吸収極大の吸光度( $A_{1850}$ )が経過時間とともに増加する傾向が確認された。 $1500\text{ cm}^{-1}$ 付近のベンゼン核面内変角の吸収極大の吸光度( $A_{1500}$ )を内部標準として $A_{1850}/A_{1500}$ の比を算出し、Fig.6にまとめた。



**Fig.5** 劣化加速試験(熱・光同時)によるPIフィルムのIRスペクトル変化: (a)PI-1、(b)PI-3.

Fig.6 に示すように、PI-3 よりも PI-1 の方が酸無水物の濃度増加が激しいことが示された。また、PI フィルムを DMSO-*d*<sub>6</sub> に溶解した <sup>1</sup>H-NMR 測定では 200 時間後にアミノプロトンのシグナルが現れた。これらの傾向は、GPC による分子量低下、そして光透過率減少の激しさと一致している。以上のことから、熱・光加速劣化試験によって生じる光透過率低下の要因は、光による PI 主鎖の切断(分子量低下)が関与し、その末端構造が着色に起因していることが示唆された。そして、これらの現象は PI

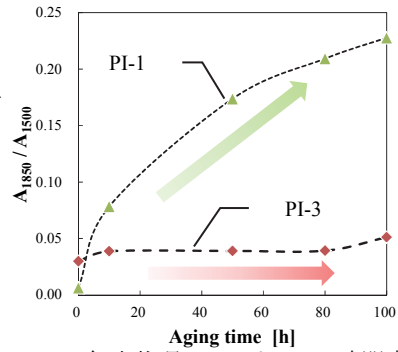


Fig.6 無水物環 C=O ピークの時間変化

の化学構造に強く依存し、分子内 CT 相互作用を抑制した化学構造の場合に顕著に表れることから、次の様な光吸収過程における分解反応が引き起こされていると考えられる。従来の芳香族 PI は CT 相互作用に由来する着色 (CT サイト) の影響を強く受け光分解が劣勢となるが、CT を抑制した結果、最低励起三重項状態を経由する光分解反応が優勢となり分子量低下が生じると考えられる (Fig.7) [3][4]。この考察は初期透過率の極めて高い半脂環 PI の熱・紫外線安定性が著しく低いことや、適度な CT 性が期待できるエーテル結合と -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 結合を併せ持つ本検討の PI が熱・紫外線安定性が高いことも説明できる。

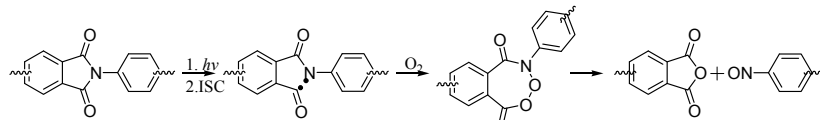


Fig.7 推定される N-アールフタルイミドの光分解過程。

## 【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  $T_{400}(0\text{ h})$  と 200 時間後の光透過率  $T_{400}(200\text{ h})$  の関係を Fig.8 にまとめた。初期透過率が高い PI 程、200 h 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。これは、初期透過率の低い系、すなわち CT 相互作用の大きいものは、光分解反応が生じにくいと考えられる。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 (PI-3) では、熱・光による着色に改善が見られた。今後は、劣化機構の推察を活かした新たな分子設計を行っていく予定である。

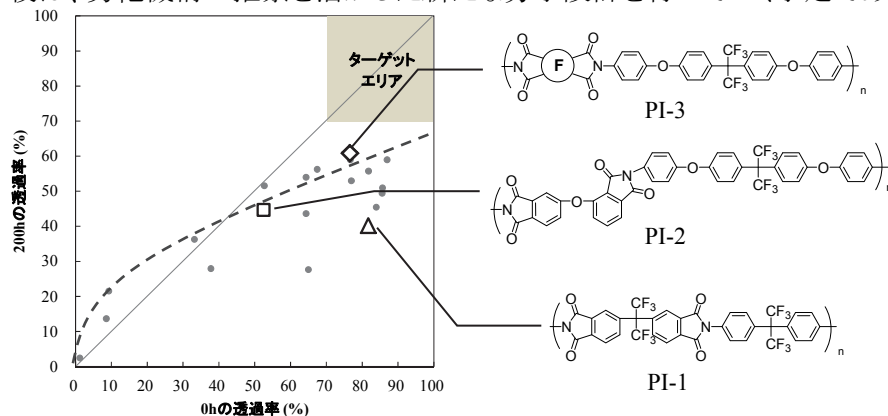


Fig.8 透過率 0h-200h プロット (@ 400nm) .

## 【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**, エス・ティー・エス pp.417-433.
- [3] David Creed, Charles E. Hoyle, Petharnan Subramanian, *Macromolecules* **1994**, 27, 832-837.
- [4] M. Hasegawa, Y. Sonobe, Y. Shindo, T. Sugimura, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 10771-10778.