

## 超低弾性率ポリイミド (6) リン含有化合物による難燃性の改善

東邦大理 関根 あゆ美, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

**【要旨】**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FPCの低反発化が求められている。当研究室ではFPCの反発力を低減させるためにPIの弾性率を低下させ、尚且つ接着剤を用いず直接回路上にCLが形成できる溶液塗布型PIの開発を検討してきた。しかしながら、PI主鎖中に柔軟成分を導入し低弾性率化したPIはFPC要求特性の一つである難燃性の低下を招いた。そこで、難燃効果のあるリン元素を含む化合物を添加、またはPI主鎖中に組み込むことで両立困難な低弾性率化と難燃性を併せ持つCL用PIを検討した。

**【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)の低反発化が求められている(図1)。図1(b)は従来のFPCの模式図であるが銅回路の絶縁保護膜である接着剤付ポリイミド(PI)フィルムカバーレイ(CL)の弾性率が高く、また厚みもあるためFPCを折り曲げた時の反発力が強く実装部品の位置ズレや作業性を悪化させる欠点があった。そこで、当研究室ではFPCの反発力を低減させるためにPIの弾性率を低下させ、尚且つ接着剤を用いず直接回路上にCLが形成できる溶液塗布型PIの開発を検討してきた(図1(c))。しかしながら、PI主鎖中に柔軟な長鎖アルキレンを導入し低弾性率化したPIはFPC要求特性の一つである難燃性の低下を招いた。そこで、本研究では結合エネルギーがアルキレン鎖よりも高い柔軟なシロキサン結合を有する低弾性率ポリイミド(PI)を設計し、更に難燃効果(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)のあるリン元素を含む化合物を添加、またはPI主鎖中に組み込むことで両立困難な低弾性率化と難燃性を併せ持つCL用PIを検討した。

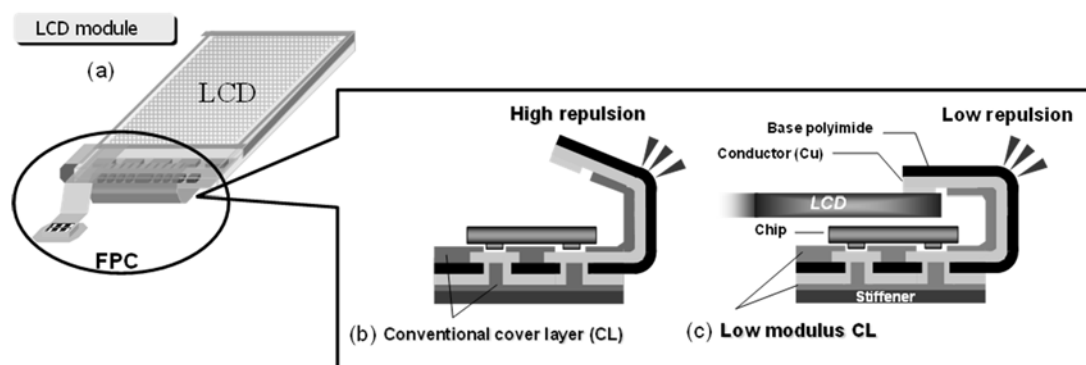


図1 液晶ディスプレイ用FPCの模式図

- (a) フレキシブルプリント配線基板 (FPC)
- (b) 従来のCLを使用したFPCの断面
- (c) 低弾性率CLを用いたFPCの断面

## 目標特性

1. 弾性率…0.5 GPa 以下
2. 破断伸度…50%以上
3. 難燃性…UL-94, V-0 規格達成およびハロゲンフリー

**【実験】** 図2に低弾性率PIの重合スキームを示す。ジアミノシロキサン(DA)と、芳香族ジアミンであるBAPPをγ-ブチロラクトン(GBL)中で溶解させ、ジアミン成分と等モルのテトラカルボン酸二無水物(DSDA)を室温で加え1時間攪拌後、共沸剤であるトルエンを加えて180°C2時間攪拌し、イミド化を完結させた。得られたPIの分子量は固有粘度( $\eta_{PI}$ )とGPC測定(標準ポリスチレン換算数平均分子量( $M_n$ ), 重量平均分子量( $M_w$ ))によって評価した。フィルムはPI溶液を電解銅箔に塗布し、100°C×10min乾燥後、更に減圧下で200°C×1h乾燥させてPI/銅箔積層体を得た後、銅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0.1Hzで評価し、引張試験から平均弾性率( $E$ )と最大破断伸度( $\epsilon_b$ )を測定した。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850°C窒素中における残炭率(Char yield)を測定した。難燃性は、乾燥した試験片(125×13mm)を垂直に吊るし、ガスバーナーで10秒間接炎して燃焼時間を測定するUL-94 V-0規格に準じて評価した。

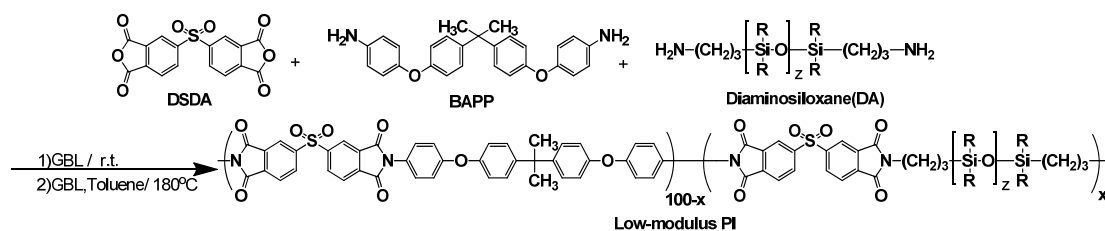


図2 低弾性率PIの合成スキーム

## 【結果および考察】

### ① DA導入による膜物性

柔軟なシロキサン結合を有するDAを $x = 0 \sim 60$  mol%共重合したPIの分子量と膜物性を表1に示す。イミド化の完結は、 $^1\text{H-NMR}$ およびFFT-IRによってポリアミド前駆体由来のアミド基の消失を確認した。DAを導入したPIの固有粘度は0.15~0.23 dL/gと低い値であったが、重量平均分子量が3万以上、最大破断伸度も20%以上あり自立膜として製膜可能であった。

表1 低弾性率PIの分子量と膜物性

DA [x mol%]	$\eta_{PI}$ [dL/g]	$M_w$ [ $\times 10^4$ ]	$M_n$ [ $\times 10^4$ ]	$T_g$ [°C]	$\epsilon_b$ [%]	$E$ [GPa]	$T_d^5(\text{N}_2)$ [°C]	$T_d^5(\text{air})$ [°C]	Char yield [%]
0	0.39	7.2	2.4	264	15.7	1.8	462	447	45.8
20	0.23	5.0	1.8	195	21.7	1.3	439	420	42.4
40	0.16	5.1	1.5	-30	35.7	0.8	441	412	30.2
60	0.15	3.4	1.5	-29	77.3	0.4	422	410	29.4

これは、分子量の大きな DA 成分による効果と考えられる。図 3 は、DA の導入率と弾性率の関係を示す。DA の導入量が増すに従い、ほぼ比例的に弾性率が低下することが分かった。一方、破断伸度の上昇も見られ、40 mol%付近から急激に破断伸度が増大した。この現象も分子量の大きなシロキサン鎖による効果で、高分子鎖間の絡み合いによって生じたものと考えられる。動的粘弾性曲線(図 4)からも、DA の低弾性率化への効果が分かる。DA 導入率の増加に従い、貯蔵弾性率の低下が顕著となり、特に DA60mol%導入系は、室温域で超低弾性率を示すことが分かる。

図 4 は、窒素雰囲気下における TG 曲線を示す。最高レベルの耐熱性を有するポリイミドフィルムとして Upilex-S が知られているが、今回検討した DSDA と BAPP からなるポリイミドは、Upilex-S に比べ大幅に分解温度が低下している。この耐熱性の悪化は、BAPP 中のイソプロピリデン結合、そして DSDA 中のスルフォニル結合が主原因であると考えられる。更に柔軟成分である DA を共重合すると熱分解温度が低温側へシフトし、850 °Cにおける残炭率も減少し、著しく耐熱性が低下することが分かった。UL-94, V-0 試験では、全ての PI 系で激しい燃焼挙動を示し、試験後の試験片の写真(図 6)を比較すると、DA60mol%の PI 片の燃焼が激しかったことがうかがえる。



図 6 V 試験終了後の PI 試験片写真

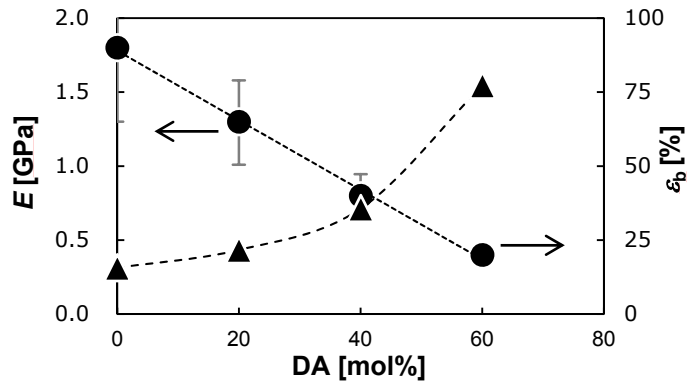


図 3 DA 含有率に伴う弾性率と破断伸度の関係

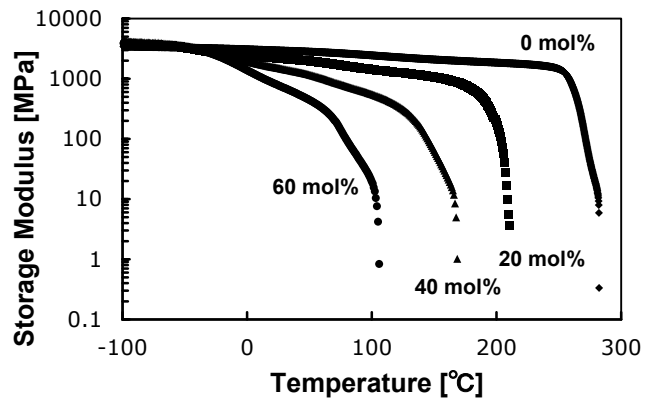


図 4 DA 含有率の異なる PI フィルムの DMA 曲線

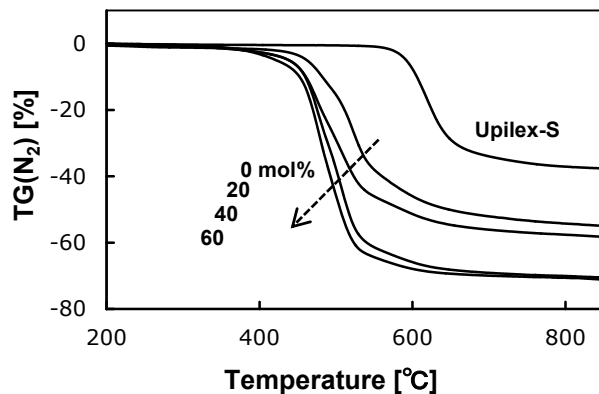


図 5 DA 含有率の異なる PI フィルムの TG 曲線

## ② 低弾性率ポリイミドの難燃化

前述の検討より、低弾性率化と難燃性の両立が極めて困難であることが分かった。そこで、DAを20 mol%導入したPIに難燃効果の期待できる 図7のリン化合物を0~16.3 wt%添加したPIフィルムを作製し、膜物性評価と燃焼試験(UL-94 V-0)を行った。結果を表2にまとめた。難燃性は、11.5wt%以上の添加でV-0をクリアすることができた。また、興味深いことに、リン化合物の添加量が増えるに従い、PIフィルムの弾性率が減少し、最大破断伸度が上昇した。このことはHexaphenoxypyrophosphazeneが可塑剂的な働きをした結果かもしれない。以上の結果から、リン化合物を16.3wt%配合したPIフィルムにおいて弾性率が0.7 GPa、UL-94 V-0)をクリアした組成物が得られた。

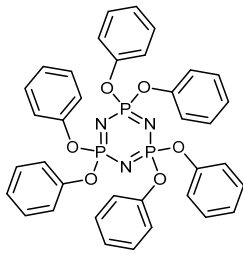


図7 リン系添加剤(Hexaphenoxypyrophosphazene)  
リン含有率=13.4wt%

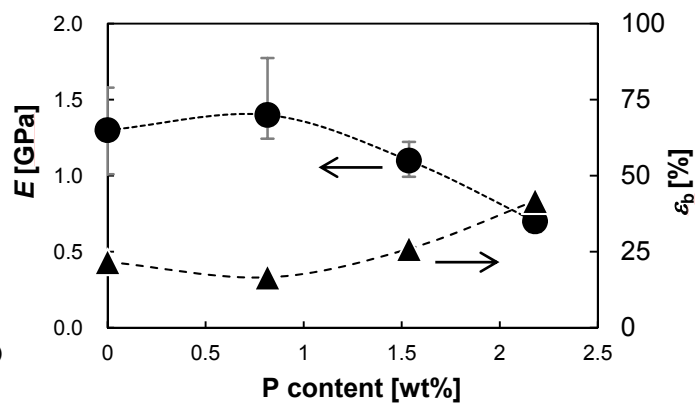


図8 リン化合物の添加量と弾性率および破断伸度の関係

表2 DA (X=20 mol%)導入したPIにおけるリン系添加剤(Additive)の添加量と膜物性

Additive [wt%]	P content [wt%]	$\epsilon_b$ [%]	E [GPa]	$T_d^5(N_2)$ [°C]	$T_d^5(\text{air})$ [°C]	Char yield [%]	UL-94 V-0
0	0	21.7	1.3	439	420	41.7	NG
6.1	0.82	16.6	1.4	390	391	31.6	NG
11.5	1.54	26.0	1.1	379	380	28.2	<b>OK</b>
16.3	2.18	41.8	0.7	373	381	28.8	<b>OK</b>

### 【参考文献】

- [1] J. Ishii, H. Yokotsuka, T. Saito, M. Hasegawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24** (2011) 287-291.
- [2] R. Liu, X. Wang, *Polym. Degrad. Stability*, **94** (2009) 617-624.