

## 熱可塑性透明ポリイミド(9). 熱・紫外線安定性

(東邦大理)○牧村 莉沙, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】 電荷移動(CT)相互作用を抑制した初期光透過率の高いポリイミド(PI)と相対的にCT相互作用の強いPIでは、熱・紫外線照射劣化加速試験による400 nm 光透過率の経時変化量が異なる。この違いはPI主鎖切断(分解)の仕方が影響すると考えられ、耐光性向上に向けて一つの知見が得られた。

【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)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してしまう。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熱可塑性透明ポリイミドの開発を目指した。

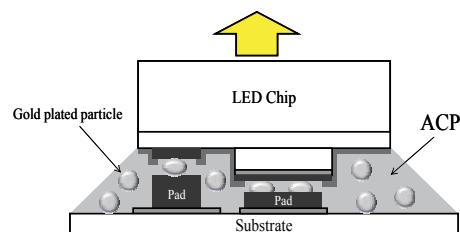


図1 LEDチップのフリップチップ実装

【実験】 脱水した溶媒(DMAc)に図2に示したジアミン(X)を溶解後、等モルのテトラカルボン酸二無水物(6FDA)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。あるいは、PAA溶液を石英板上に塗布し、60°C/2h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、黄色度を示す YI 値)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3.0 mW/cm<sup>2</sup>(@365 nm)、3.0 mW/cm<sup>2</sup>(@405 nm)で、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。

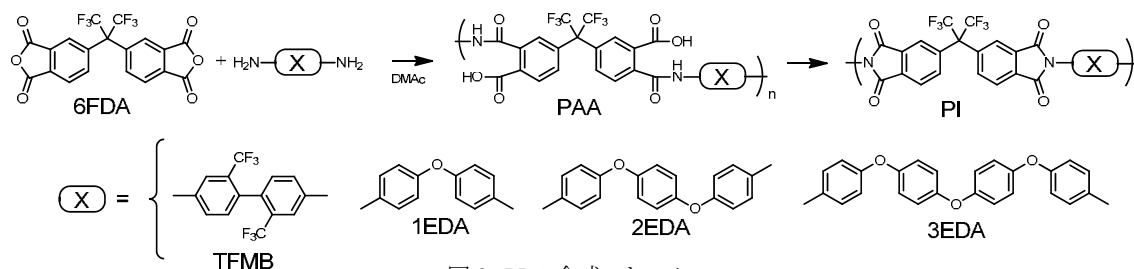


図2 PIの合成スキーム

### 【結果・考察】

#### ①エーテル結合の効果

様々な化学構造を有するPIフィルムで劣化加速試験をおこない、400 nmでの初期光透過率(0 h)と劣化加速試験後(200 h)の光透過率をプロットした(図3)。6FDAとTFMBから成るPIは、87.0%と高い初期光透過率を示した。これは、PI中のN-フェニルフトライミド部位のフェニル基に置換された-CF<sub>3</sub>が強い電子求引性基であるためにPI分子内および分子間電荷移動(CT)相互作用が弱められ、着色が抑制された結果と考えられる。しかし、劣化加速試験200h後では光透過率が急激に減少し、理想的な直線( $y=x$ )から下方にずれ、着色の程度が

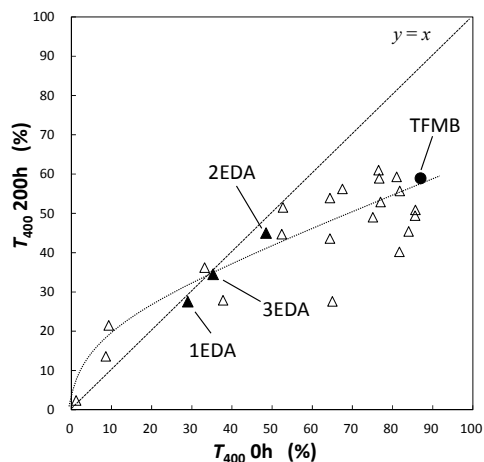


図3 400nmにおける光透過率の経時変化

大きいことが分かった。一方、エーテル系ジアミン(1EDA, 2EDA, 3EDA)では、初期光透過率が低いものの、劣化加速試験による光透過率の変化は小さい結果となった。このような熱・紫外線安定性の高さを図4に示すようなPIの光物理過程で考察すると、エーテル系PIは電荷移動に由来する吸収が強く、励起三重項状態から生じる光酸化反応<sup>[1]</sup>が抑制されるため劣化が低減され、6FDA/TFMB のように電荷移動を抑制し初期光透過率を高めると、光酸化反応が増大して末端(ニトロソ基)由来による着色が激しくなると考えられる。そこで、電荷移動による劣化抑制効果を残しつつ透明性がどこまで改善できるか、熱可塑性で安定性の高かった a-ODPA をテトラカルボン酸二無水物に固定し、ジアミンである TFMB と HFBAPP の組成比を変えた共重合によって、その効果を検討した。

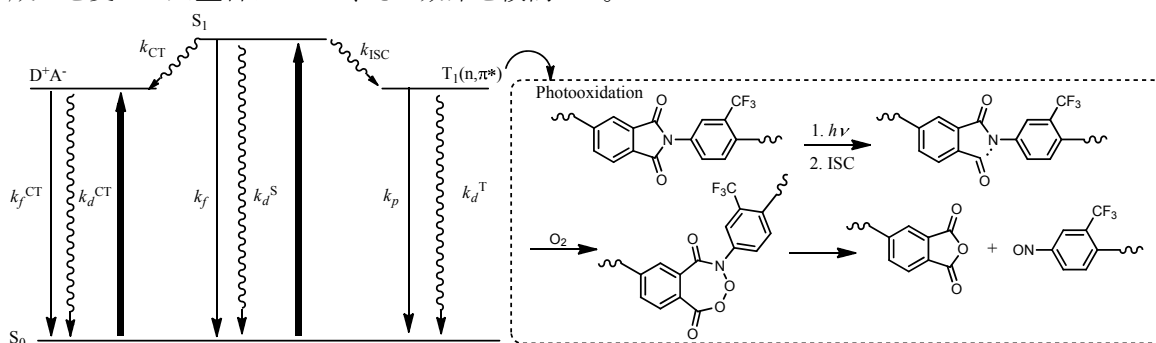


図4 推測される光物理過程と光酸化分解

## ②共重合による効果

電荷移動性が低く透明性の高い a-ODPA-TFMB ユニットに、相対的に電荷移動性の高いユニット a-ODPA-HFBAPP を2~50 mol%まで共重合した(図5)。それら共重合PIの400 nmでの初期光透過率(0 h)と劣化加速試験後(130 h)の光透過率を図6にプロットした。

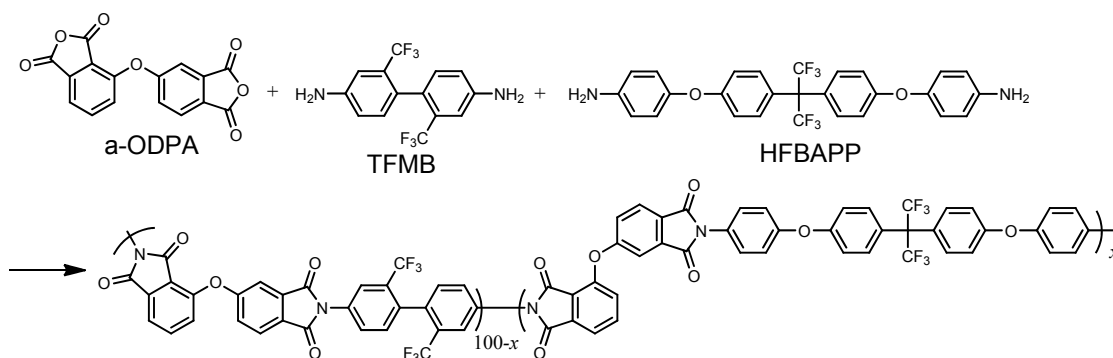


図5 共重合ポリイミドの化学構造

a-ODPA-HFBAPP の導入率を高めていくと初期透過率は低下するが、130h 後の光透過率は初期と変わらず約50%に維持できた。しかしながら、HFBAPPをわずかに共重合したPI系は、高い初期光透過率を維持したまま  $T_{400}$  の低下を抑制することはできず、図3に示した多くのPIの傾向から逸脱させることはできなかった。一方、劣化加速試験を行った homo-(a-ODPA/TFMB)と co-(a-ODPA/HFBAPP(50mol%):TFMB(50mol%))の膜厚を確認したところ、共重合体の膜厚が40%程減少(膜減り)し、ホモポリマーに比べ激しい膜減りが生じることが分かった。この膜厚減少は紫外線によってPI表層がアブレーションされたためと考えられる。これらのことから、耐光性があると思われていたエーテル結合を

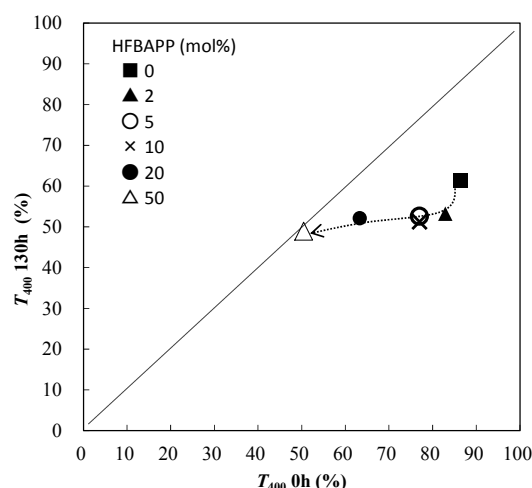


図6 400nmにおける光透過率の経時変化

含むPIは、膜厚が減少し、光透過率の低下が抑制されているように見えていた可能性がある。そこで、劣化加速試験による評価を  $T_{400}$  以外に膜厚と分子量にも着目し、光源の紫外線波長による影響も考慮して調査することにした。

### ③紫外線照射波長による劣化への影響

高圧水銀ランプに 300 nm 未満の短波長紫外線をカットする光学フィルター(フィルターを用いた時の照度:  $3.0 \text{ mW/cm}^2 @365 \text{ nm}$ 、 $2.7 \text{ mW/cm}^2 @405 \text{ nm}$ )を用いて homo-(a-ODPA/TFMB)と co-(a-ODPA/HFBAPP(50):TFMB(50))の劣化加速試験を行った。劣化加速試験前後の  $T_{400}$  変化量は co-PI よりも homo-PI の方が大きく従来通りの傾向を示し、フィルターの有無による違いはほぼ見られなかった。一方、図 7 に示すように膜厚の減少については、フィルターの有無により顕著な差が見られ、フィルターなしの共重合体のみが激しい膜厚減少を引き起こした。図 8 および表 1 の GPC 測定結果からは、全条件で分子量低下が見られたが、フィルター有りの co-PI は低下が幾分抑制されていた。これらのことから、電荷移動が生じやすい co-PI の場合、300 nm 未満の短波長を含む紫外線によりアブレーションを起こす様な主鎖切断が起こり、電荷移動が抑制された homo-PI では、300 nm 以上の長波長紫外線によっても主鎖切断が起こることが分かった。

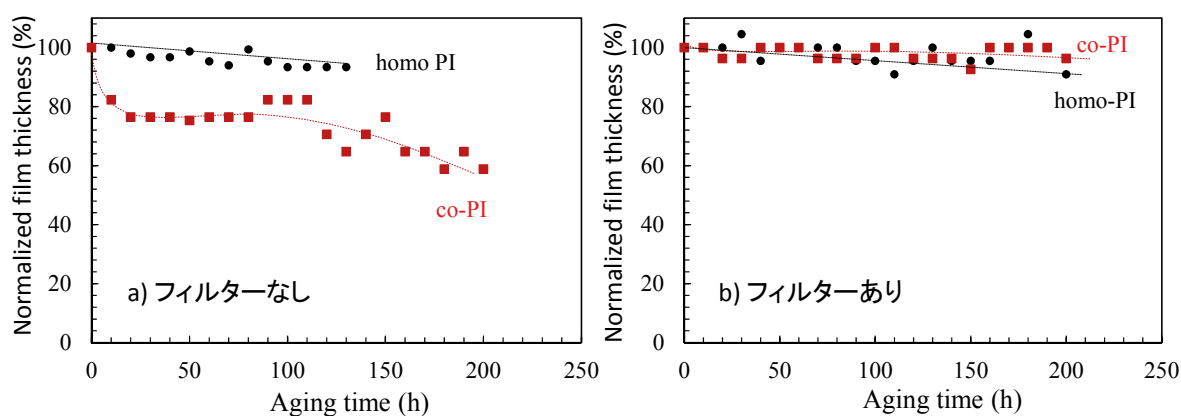


図 7 劣化加速試験による膜厚の変化

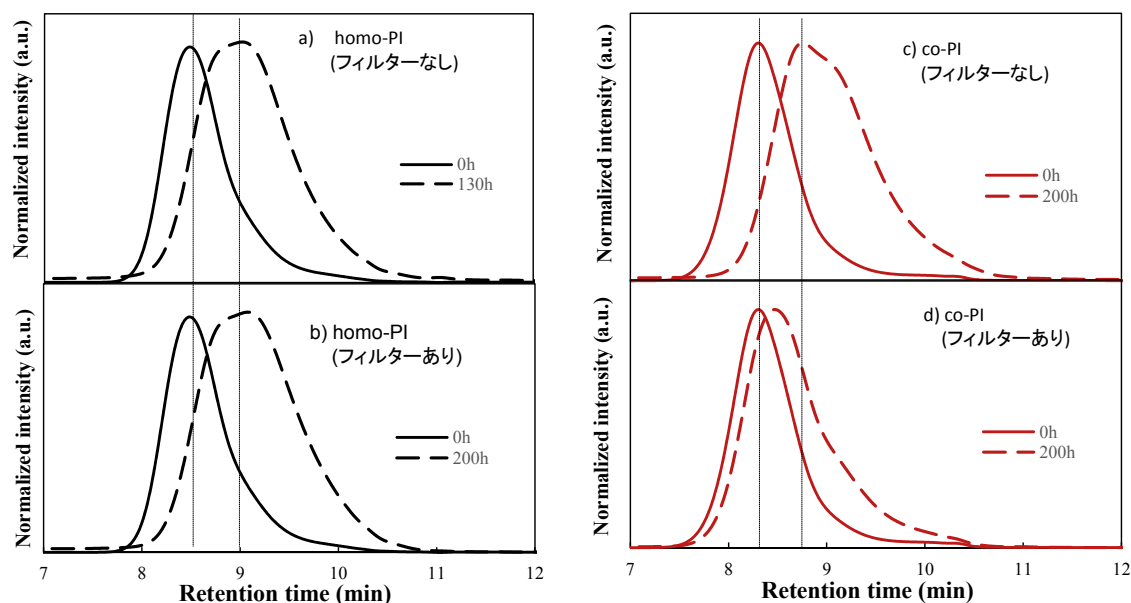


図 8 劣化加速試験前後による GPC 曲線の変化

表 1 劣化加速試験による分子量変化

Time	homo-PI		co-PI	
	フィルター無 $M_n (M_w/M_n)$	フィルター有 $M_n (M_w/M_n)$	フィルター無 $M_n (M_w/M_n)$	フィルター有 $M_n (M_w/M_n)$
0 h	$4.4 \times 10^4 (1.78)$	$4.4 \times 10^4 (1.78)$	$6.8 \times 10^4 (1.90)$	$6.8 \times 10^4 (1.90)$
200 h	$1.1 \times 10^4 (2.79) @130h$	$1.0 \times 10^3 (2.78)$	$1.1 \times 10^4 (3.19)$	$2.5 \times 10^4 (3.28)$

また、フィルター有における劣化加速試験後(200 h)の場合について FT-IR 測定をおこなったところ homo-PI の末端酸無水物の吸光度(規格化吸光度)が初期に比べ 3.7 倍以上増大していることから図 4 のイミド環の分解反応が 300 nm 以上の長波長紫外線でも生じていることが分かった。

以上の結果から homo-PI と co-PI では主鎖切断のメカニズムが異なることが考えられ、電荷移動性の高い co-PI では、300 nm 未満の短波長紫外線でエーテル結合が切断される光クライゼン反応のような分解機構<sup>[2-4]</sup>も関与してくる可能性が示唆された(図 9)。今後、PI を構成する結合(イミド結合、エーテル結合やヘキサフルオロイソプロピリデン結合など)のどこで主鎖切断が起きているのか詳細な分解メカニズムを検討する予定である。

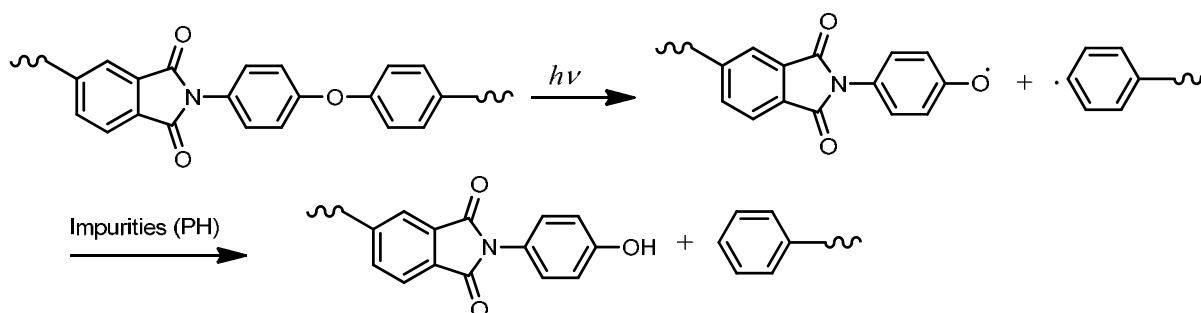


図 9 推測される光分解反応

#### 【まとめ】

- ① 電荷移動相互作用を抑制し初期光透過率を高めた PI は、熱と高圧水銀ランプによる劣化加速試験により光透過率( $T_{400}$ )が著しく低下した。
- ② ジフェニルエーテル含有 HFBAPP を少量共重合し電荷移動性を一部付与した PI でも高い初期透過率と耐光性の両立は困難であった。一方、共重合比の高い PI (co-(a-ODPA/HFBAPP(50):TFMB(50))) は初期透過率が低いものの、劣化加速試験による  $T_{400}$  の低下が抑制され、耐光性が改善された。
- ③ co-PI(a-ODPA/HFBAPP(50):TFMB(50))は 300nm 未満の短波長紫外線によってアブレーションを引き起こす表層分解が生じた可能性がある(短波長紫外線をカットすれば生じにくい)。
- ④ 電荷移動相互作用の大きい PI と小さい PI では、紫外線の波長に依存して分解のメカニズムが異なる可能性がある。

#### 【参考文献】

- [1] D. Creed et al., *Macromolecules*, **27**, 832-837 (1994).
- [2] Y. Ogata, K. Takagi, I. Ishino, *Tetrahedron*, **26**, 2203-2709 (1970).
- [3] N. Haga, H. Takayanagi, *J. Org. Chem.*, **61**, 735-745 (1996).
- [4] F. Galindo, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem Rev.*, **6**, 123-138 (2005).