

# スルホン構造を含む高透明性・高屈折率含硫黄ポリイミドの合成

東工大院理工 鈴木 康夫、劉 金剛、芝崎 祐二、中村 康広、安藤 慎治、  
上田 充

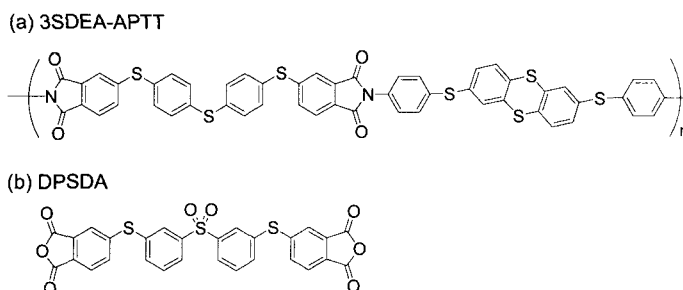
*Macromolecules*, Volume 40, Number 22, Pages 7902-7909

## 1、緒言

近年、新たな光学デバイスの開発には、新たな機能性材料が必要不可欠になってきている。特に高屈折率ポリマーは、ディスプレイデバイスの基盤、有機LEDの接着剤やカプセル材料、CCDやCMOSイメージセンサーのマイクロレンズなど様々な光学デバイスへの応用が期待されている。通常のポリマーの屈折率は1.3-1.7であるが、例えばCMOSイメージセンサーのマイクロレンズへの応用を考えた場合、1.7では十分でなくさらなる高屈折率が必要となってくる。Lorentz-Lorenzの式より、高屈折率化のためには分極率の高い元素あるいは結合の導入が効果的であり、ベンゼン環・フッ素以外のハロゲン・硫黄・金属元素の導入がそれに当たる。またポリマーマトリックス中に屈折率の高いTiO<sub>2</sub>などナノパーティクルを分散させるというハイブリッド化によっても高屈折率化は可能である。しかしながら実際に使用する場合には高屈折率だけでは十分でなく、低い複屈折・可視光領域での高い透明性・高い耐熱性なども求められる。これらの性能を満たすためには含硫黄高屈折率ポリイミドが最適であると考えられる。

本研究室では様々な含硫黄酸二無水物・ジアミンから高屈折率ポリイミドを合成してきた。ベンゼン環をスルフィド結合で繋いだものを基本骨格とし、最も高いもので屈折率1.76 ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )、複屈折0.01以下のポリイミドを得ることに成功した(Scheme 1-a)。しかし、通常のポリイミドがそうであるように、酸無水物部分とアミン部分による電荷移動錯体(CTC)形成のために無色とはならず色が付いてしまった。

本研究では、この問題を解決するため、スルフィド結合の一部をスルホン結合に置き換えた4,4'-[p-スルホニルビス(フェニレンスルファニル)]ジフタル酸無水物(DPSDA)を合成し(Scheme 1-b)、様々な芳香族ジアミンと重合させ、そのポリイミドフィルムの物性を評価した。スルホン元の嵩高さは電荷移動錯体の形成が抑制し、またその電子求引力は光吸収を短波長化するため、透明性の改善が期待できる。

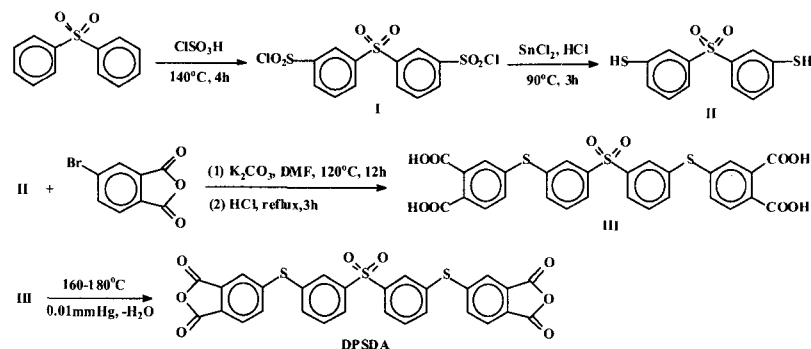


Scheme 1. Sulfur-containing polyimide and dianhydride

## 2、実験

### モノマー合成

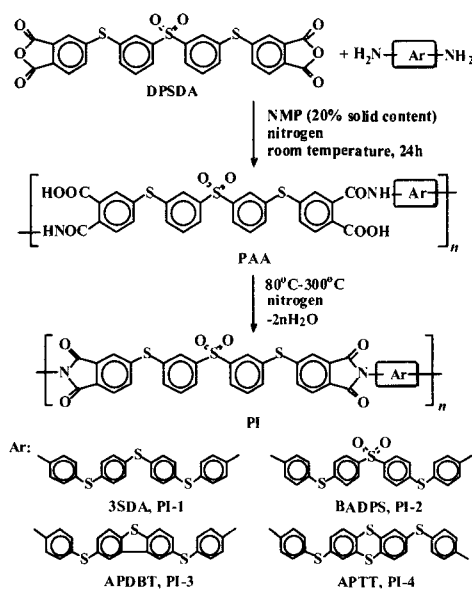
DPSDA の合成は、ジフェニルスルホンを出発物とし、クロロスルホン化、還元、フタル酸無水物の導入という行程で行った。フタル酸無水物の導入後、精製において無水物が開環するので、減圧下融点以上まで加熱し脱水閉環、無水物とした。ジアミンは当研究室で合成してきたもので、合成に関してはすでに報告している。



Scheme 2. Synthesis of DPSDA.

### ポリマー合成

ポリイミドフィルムは従来通りの二段階合成により作成した。NMP を溶媒とし、室温で 24h 重合させることでポリアミド酸溶液を作成、それをキャストし段階的に加熱することでポリイミドフィルムとした。



Scheme 3. Synthesis of polyimides

## 3、結果と考察

### 熱特性

TG/DTA によりポリイミドの熱分解温度を、DSC, DMA によりガラス転移温度( $T_g$ )を測定した。5%重量減少温度は 475-490°C で十分な耐熱性を有している(Table 1)。また、半導体の作成プロセス上、 $T_g$ は 200°C を超えることが望ましいが、今回のポリイミドは PI-1 を除きほぼ満たしている。スルホン基をメタ位に導入したことで全体的に  $T_g$ は下がってしまい、もっとも柔軟な構造を持つジアミン

Table 1. Polymerization and thermal properties of PIs

PI	[ $\eta$ ] <sub>inh</sub> <sup>a</sup> (dL/g)	Film <sup>b</sup>	$T_g$ (°C) <sup>c</sup>		$T_{5\%}$ <sup>c</sup> (°C)	$T_{10\%}$ <sup>c</sup> (°C)	$R_{w750}$ <sup>c</sup> (%)
			DSC	DMA			
PI-1	0.78	pale-yellow	177.6	173.5	490	511	55
PI-2	0.62	pale-yellow	206.5	202.5	474	494	52
PI-3	0.74	pale-brown	203.1	194.6	476	506	60
PI-4	0.81	pale-brown	205.4	199.4	475	498	64

<sup>a</sup> Measured with PAA at a concentration of 0.5% in NMP at 30 °C. <sup>b</sup> Color at the thickness of approximately 10  $\mu$ m. <sup>c</sup>  $T_g$ : glass transition temperature;  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ : temperatures at 5% and 10% weight loss, respectively;  $R_{w750}$ : residual weight ratio at 750 °C in nitrogen.

(3SDA)と組み合わせた場合には 200°C を下回ってしまった。

### 光学特性

UV-vis スペクトル、プリズムカプラーによりポリイミドフィルムの光学物性を測定した。

Table 2 には今回合成した PI-1-4 とともに参照としてスルホンを含まない 3SDEA-3SDA のデータもまとめた。屈折率に関しては、1.7162-1.7388 という値が得られており、3SDEA-3SDA の 1.7482 よりは低くなってしまったものの、高い屈折率を有している

ことが確認された。スルホンはスルフィドに比べ原子屈折が低く、嵩高い構造を持ち分子容が大きくなるために屈折率が下がってしまう。

450nm の光の透過率を比較すると、3SDEA-3SDA の場合は 60% だったのに対し、今回合成したものは 87-95% と高い透明性が得られている。中でも最も透明性が高かったのは酸二無水物・ジアミン両方にスルホンを含む PI-2 であった。さらにジアミンを 3SDA とし、酸二無水物に CBDA(1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物)、DPSDA、3SDEA を用いた

場合の UV-vis スペクトルを示す(Figure 1)。CBDA などの脂肪族酸二無水物は透明ポリイミドを作成する場合などに用いられるもので、それをを用いたポリイミドは最も高い透明性を示している。しかしながら脂肪族の酸二無水物を用いてしまうと屈折率が大きく下がってしまい、通常 1.7 に達しない。そのためスルホンの導入は、屈折率の低下を抑えつつ透明性を向上できるものと結論付けられる。

### 4、結論

酸二無水物にスルホンを含む含硫黄ポリイミドを合成し、その熱特性・光学特性を評価した。スルホンをメタ位に導入したことで、 $T_g$  下がってしまったが、ひとつを除き  $T_g$  は 200°C 以上で、十分な耐熱性を示していた。屈折率は最も高いもので 1.7388 という高い値を示しており、透明性はスルフィドしか含まないポリイミドに比べ大きく向上していた。

Table 2. Optical properties of PI films

PI	$S_C^a$ (wt%)	$\lambda_{cutoff}^b$ (nm)	$T_{450}^c$ (%)	$d^d$ ( $\mu m$ )	Refractive indices and birefringence				
					$n_{TE}^e$	$n_{TM}^e$	$n_{av}^e$	$\Delta n^e$	$n_{cal}^f$
PI-1	19.81	374	92	5.4	1.7329	1.7269	1.7309	0.0059	1.7400
PI-2	19.18	365	95	3.6	1.7182	1.7121	1.7162	0.0061	1.7095
PI-3	19.85	380	89	3.1	1.7426	1.7367	1.7406	0.0059	1.7480
PI-4	22.41	385	87	4.5	1.7453	1.7388	1.7432	0.0065	1.7537
ref. <sup>g</sup>	20.48	402	60	9.3	1.7505	1.7437	1.7482	0.0068	1.7708

<sup>a</sup> Sulfur content. <sup>b</sup> Cutoff wavelength. <sup>c</sup> Transmittance at 450 nm. <sup>d</sup> Film thickness.

<sup>e</sup> Measured at 632.8 nm, see Measurements. <sup>f</sup> Calculated refractive index, see Calculation. <sup>g</sup> 3SDEA-3SDA with the chemical structure as follows. <sup>25</sup>

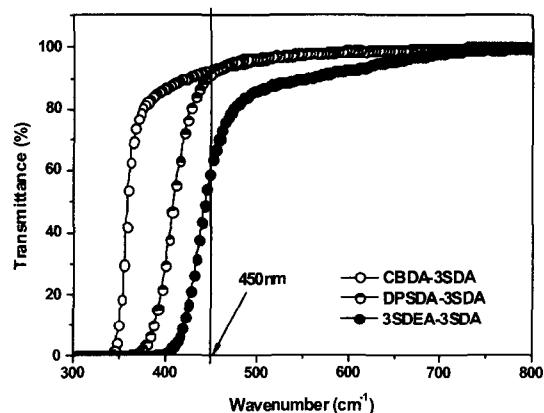
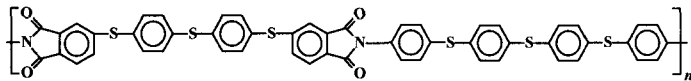


Figure 1. UV-vis spectra of polyimide films.