

## 2,3,5-ノルボルナントリカルボン酸無水物から誘導される脂環式ポリエステルイミド (3) 耐熱性、透明性および溶液加工性

東邦大理 時田康利、長谷川匡俊、協和発酵ケミカル 岸本茂久、磯貝幸宏

【緒言】近年、オプトエレクトロニクス等の分野で透明耐熱材料が求められている。その第一候補である透明ポリイミドを製造するには、モノマーのどちらかまたは両方に脂環式のモノマーを用いて、電荷移動相互作用を妨げることが有効である。脂環式ジアミンを用いた場合、ポリイミド前駆体の重合の初期段階で塩形成が起こり、重合の再現性及び生産性が低下するという問題がある。一方、脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの組み合わせでは重合の際に塩形成は起こらず、且つほとんど着色のないポリイミドを得ることはできるが、多くの場合脂環式テトラカルボン酸二無水物の重合反応性の問題でしばしば十分高い分子量のポリイミドが得られないことがあり、結果として強靱なポリイミド膜を得ることが困難な場合が多い。我々はこれまで、核水素化トリメリット酸(HTMA)とジオールから合成した様々な脂環式テトラカルボン酸二無水物が各種ジアミンと優れた重合反応性を示し、強靱で透明なポリイミド膜を与えることを報告してきた[1-2]。しかしながら、HTMA ベースのポリイミドでは多くの場合  $T_g$  が  $250^\circ\text{C}$  を超えず、 $T_g$  については改善の余地があることが判明した。そこで本研究では、図1に示すような2,3,5-ノルボルナントリカルボン酸(NTCA)から誘導される新規な脂環式テトラカルボン酸二無水物に着目した。NTCAはHTMAに対して架橋基が導入されたビスクロ環構造を有しているため、透明性を犠牲にすることなく耐熱性( $T_g$ )の改善に有効であると期待される。

【実験】NTCAと様々なジオール(HO-X-OH)より、種々の新規テトラカルボン酸二無水物を図1に示す経路で合成し、これとジアミンより図2のようにしてポリエステルイミド(PEsI)を得た。具体的にはまず、よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒(DMAc)に完全に溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、室温で24時間以上攪拌し、粘稠なポリエステルアミド酸(PEsAA)溶液を得た。このPEsAA溶液に脱水環化試薬(無水酢酸/ピリジン：体積比 7/3)を滴下して化学イミド化し、反応溶液を貧溶媒中に滴下して析出させてよく乾燥した後、DMAcに再溶解してポリエステルイミド(PEsI)の均一な溶液を得た。PEsI溶液をガラス基板上に塗布し、 $60^\circ\text{C}/2\text{h}$ 乾燥した後、所定の温度で熱処理してPEsIフィルムを得た。得られたPEsIフィルムについてガラス転移温度( $T_g$ )、線熱膨張係数(CTE)、紫外-可視透過率曲線(透明性)、引張特性、誘電率、5%熱重量減少温度( $T_d^5$ )等の膜物性を評価した。また各種溶媒を用いて溶解性試験を行った。

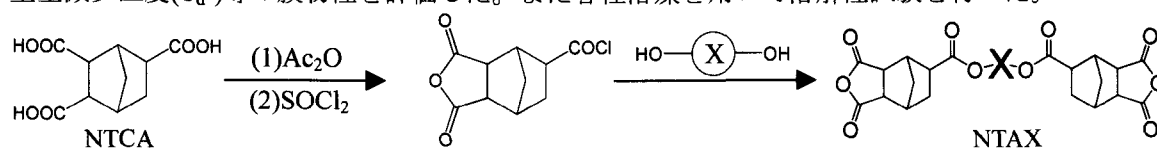


図1 エステル基含有脂環式テトラカルボン酸二無水物 (NTAX)

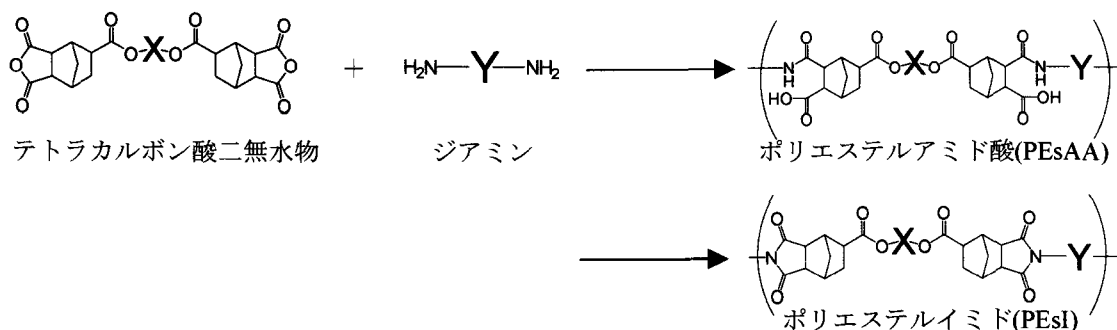


図2 ポリエルテルイミドの合成経路

【結果と考察】

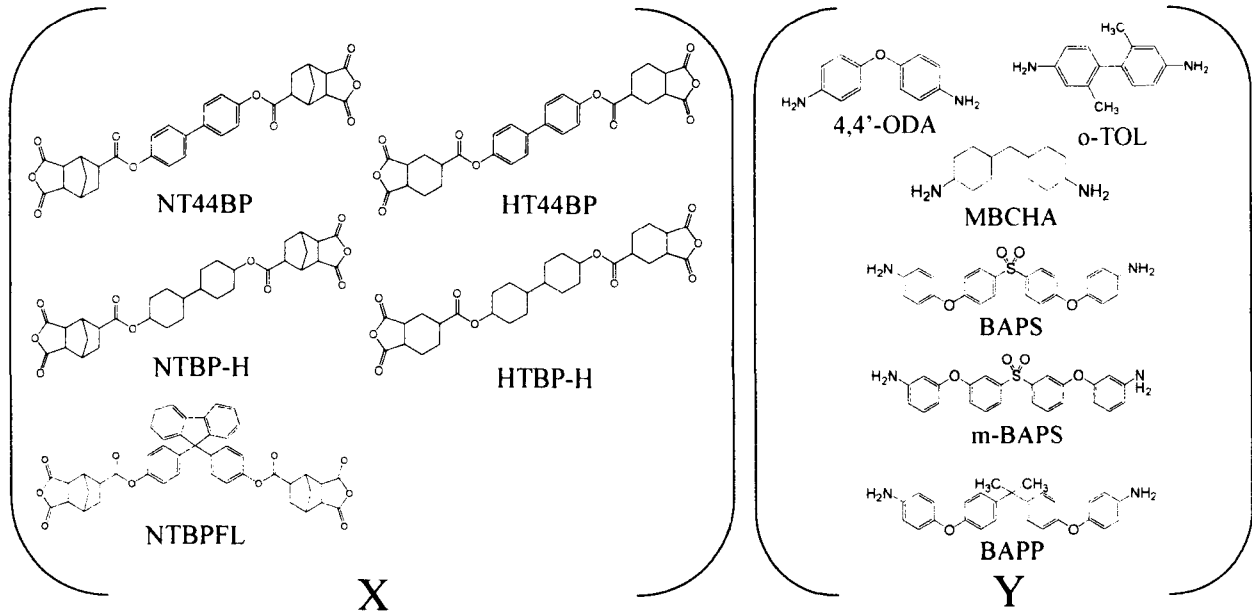


図3 本研究で使用したモノマーの構造

本研究で主に使用した脂環式テトラカルボン酸二無水物(X)およびジアミン(Y)を図3に示す。

①NT44BP系PEIの膜物性

表1にNT44BP系PEIフィルムの膜物性を示す。比較のため核水素化トリメリット酸(HTMA)から誘導されたPEIの膜物性も示してある。

表1 NT44BP系PEIの膜物性

System	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	$\epsilon_{cal}$	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	NMP 溶解性
NT44BP/4,4'-ODA	0.97	269	69.5	309	81.1	2.85	1.95	8.71	◎
HT44BP/4,4'-ODA	3.00	228	76.0	305	76.8	2.85	—	—	△
NT44BP/o-TOL	0.63	321	51.4	313	79.4	2.84	2.48	5.98	◎
HT44BP/o-TOL	1.86	295	63.3	316	81.6	2.84	3.04	127.6	◎
NT44BP/BAPS	0.60	265	69.4	308	82.7	2.89	1.89	8.36	◎
HT44BP/BAPS	1.83	249	62.0	304	82.6	2.89	2.09	136.5	◎

NT44BP/4,4'-ODA系ではTg=269°C、NT44BP/o-TOL系ではTg=321°C、ジアミンに屈曲構造であるBAPSを用いたNT44BP/BAPS系でもTg=265°Cであり、脂環式PIにしては高い耐熱性を示した。対応するHTMA系PEIのTgと比較した結果を図4に示す。HTMA系PEIと比較すると、NT44BP系PEIのTgは15~40°Cも高いことがわかる。これはビシクロ環構造導入によりシクロヘキサン環部位のコンフォメーション変化が抑制された結果であると推測される。また得られたNT44BP系PEIフィルム(膜厚20μm)はHTMA系PEIと同様に透過率が80%(at 400nm)前後であり、高い透明性を示した。また、DMAcやNMP等の各種有機溶媒に室温で高い溶解性を示した。しかしながら破断伸びは10%以下と膜韌性の点では改善の余地が残されている。NT44BP系はHT44BP系に比べて固有粘度が低く、より分子量が低いいため、ポリマー鎖の絡み合いが不十分であることがその原因として考え

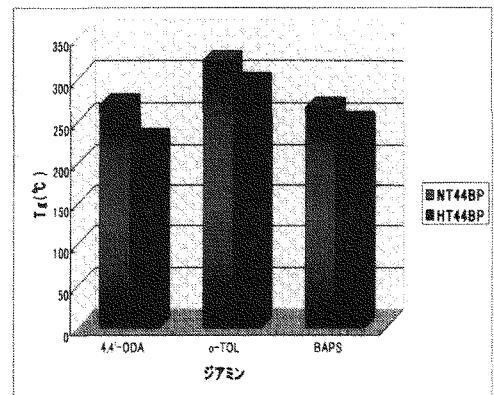


図4 ガラス転移温度(Tg)の比較

られる。しかしながら 180° 折曲試験によって PEsi 膜の破断は見られず、膜形成能は十分であり、高透明性に加えて高い Tg で低誘電率を示すことから、NTCA から誘導される PEsi フィルムは半導体用途や光学材料用途への適用が期待される。

## ②NTBPFL 系 PEsi の膜物性

表 2 に NTBPFL 系 PEsi フィルムの膜物性を示す。

表 2 NTBPFL 系 PEsi の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	$\epsilon_{cal}$	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	NMP 溶解性
BAPS	0.93	284	52.7	314	85.1	2.91	2.13	6.82	◎
BAPP	1.34	256	61.4	314	85.4	2.89	2.08	6.25	◎
m-BAPS	0.53	251	58.9	314	85.1	2.93	2.41	6.08	◎

この系の特徴は高い Tg にみられる。例えば、NTBPFL/BAPS 系では Tg=284°C であり NT44BP/BAPS 系の Tg(265°C) よりも約 20°C 高い耐熱性を示した。これは NTBPFL 中の平面状フルオレン構造単位の存在によるものである。NTBPFL/BAPP 系では Tg=256°C、NTBPFL/m-BAPS 系では Tg=251°C であり、屈曲性のジアミン成分を用いたにはどちらの場合でも Tg>250°C と高い耐熱性を示した。得られた PEsi フィルム(膜厚 20  $\mu$ m) はどちらの場合でも透過率が 85%(at 400nm) を超え、極めて高い透明性を示した。また、DMAc や NMP 等の有機溶媒に室温で高い溶解性を示した。しかしながら NTBPFL 系においても破断伸びは 10% 以下であり、膜靱性の点では改善の余地が残されている。

## ③NTBP-H 系 PEsi の膜物性

表 3 に NTBP-H 系 PEsi フィルムの膜物性を示す。比較のため核水素化トリメリット酸(HTMA) から誘導された PEsi の膜物性も示してある。

表 3 NTBP-H 系 PEsi の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	$\epsilon_{cal}$	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	NMP 溶解性
NTBP-H/4,4'-ODA	1.17	-	-	300	85.6	2.70	-	-	◎
NTBP-H/o-TOL	0.56	-	-	327	82.8	2.71	-	-	◎
NTBP-H/BAPS	1.90	250	71.8	312	83.0	2.77	1.55	28.08	◎
HTBP-H/BAPS	2.36	236	62.0	301	86.2	2.78	2.01	70.0	◎
※NTBP-H/MBCHA	1.62	233	80.9	232	88.8	2.58	-	-	-

※熱イミド化：真空中 290°C/90min

この系の特徴は低い誘電率にみられる。例えば、NTBP-H/BAPS 系では  $\epsilon_{cal}$ =2.77 と低誘電率を示し、Tg=250°C と脂環式 PEsi には高い耐熱性を示した。対応する HTBP-H/BAPS に比べて 14°C 高い耐熱性を示した。全脂環 PEsi である NTBP-H/MBCHA 系では耐熱性は低下したものの  $\epsilon_{cal}$ =2.58 と極めて低い値を示した。得られた PEsi フィルム(膜厚 20  $\mu$ m) はどちらの場合でも透過率が 80%(at 400nm) を超え、極めて高い透明性を示した。また、DMAc や NMP 等の有機溶媒に室温で高い溶解性を示した。NTBP-H 系では、ジアミンに 4,4'-ODA、o-TOL を用いた場合、重合反応は進むがなぜか製膜することが困難であった。この中でも特に NTBP-H/BAPS 系では Tg=250°C、光透過率=83.0%(at 400nm)、破断伸=28.1% を示し、更に優れた溶液加工性を有しており、バランスのとれた物性を示した。

## 参考文献

- [1]長谷川匡俊、笠松啓太 「高分子学会予稿集」 56, 1898 (2007)  
 [2]長谷川匡俊、藤井真理、笠松啓太 「高分子学会予稿集」 56, 4294 (2007)