

# ポリイミドワニスからのキャスト製膜により誘起される透明ポリイミドの面内配向(4) 低熱膨張性プラスチック基板への応用

東邦大理 石神 朋広、石井 淳一、長谷川 匡俊

**【緒言】** 我々はこれまで様々な低熱膨張性ポリイミド(PI)について調査してきたが、低熱膨張係数(CTE)の発現はPI主鎖の高度な“面内配向”によるものであり、面内配向は基本的にポリイミド前駆体の脱水閉環反応(イミド化反応)の間に進行することを明らかにしてきた[1]。高度なイミド化誘起面内配向のためには、PI主鎖骨格が剛直で直線的な構造を有していることが殆ど必須であり、そのような骨格のPI系は、有機溶媒に対する溶解性を全く示さない。そのような事情から、溶媒可溶性のポリイミド溶液(ワニス)を基板上に塗布・乾燥して製膜するだけで(イミド化を伴わずに)、高度な面内配向が誘起されて低熱膨張特性を発現するような系は、これまで殆ど知られていなかった。近年、様々な用途で透明耐熱基板材料の要求が高まっているが[2]、その低熱膨張化が重要な課題となりつつある。これまで我々は、透明で低CTEを示すPI系について報告したが[3,4]、これらのPI系は、基本的に溶媒に不溶であるため、PAAフィルムを熱イミド化する従来の工程しか適用できなかった。そこで本研究では、新規なモノマーを分子設計し、優れた溶解性(溶液加工性)を示し、且つPIワニスをキャスト製膜するだけで低熱膨張特性を発現する透明PI系の開発を検討した。以下に要求特性を示す。

-要求特性-

- ・低熱膨張特性(低CTE) < 20 ppm/K
- ・高透明性 光透過率@400nm( $T_{400}$ ) > 80%
- ・高耐熱性  $T_g$  > 300°C
- ・膜靱性 破断伸び( $\epsilon_b$ ) > 20%
- ・溶液加工性 (シクロペンタノンのような低吸水性溶媒に易溶で安定なワニスを与えること)

図1に本研究で使用したモノマーの構造を示す。

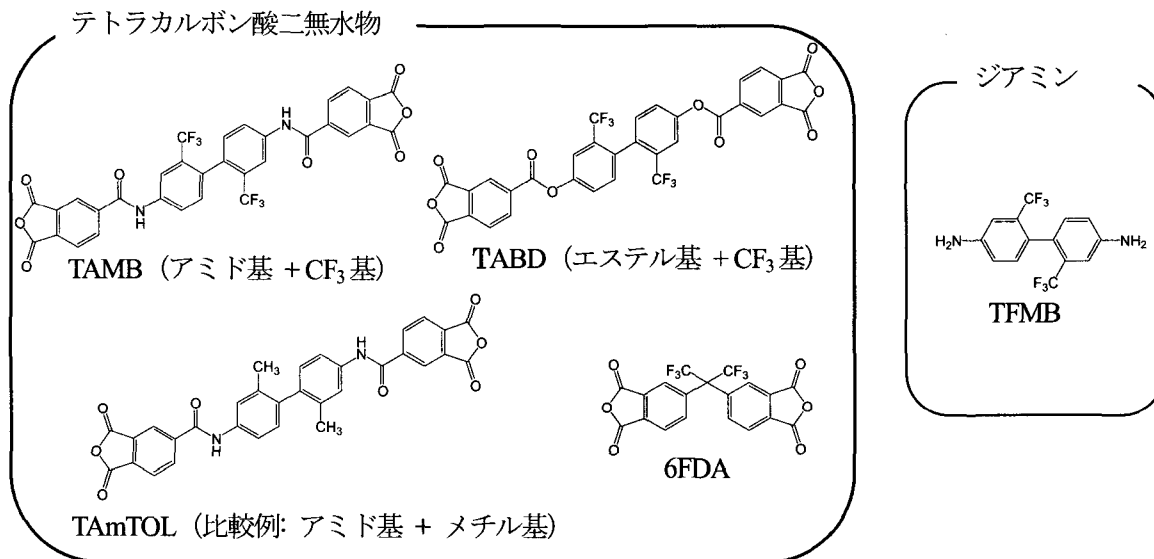


図1 使用したモノマー

**【実験】 1. モノマーの合成 (一例としてTABDの合成経路を以下に示す。)**

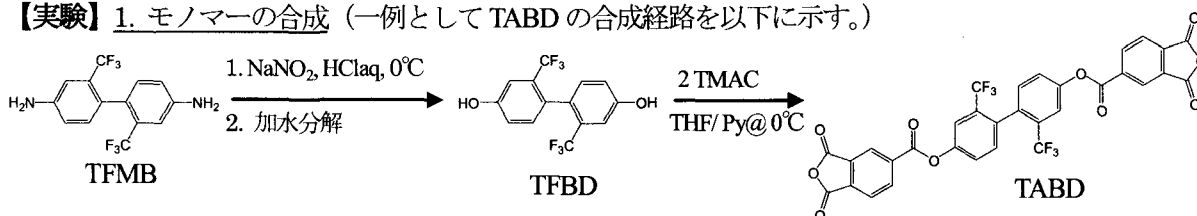


図2 TABDの合成経路

まず、TFMBをジアゾ化および加水分解によりジオール体(TFBD)に変換した。THF中、ピリジン(Py)存在下で、TFBDと2倍モル量のトリメリット酸二無水物クロリド(TMAC)を反応させ、析出物を再結晶して

精製して TABD を得た。TAMB や TAmTOL も同様に合成した。得られたモノマーは FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR、元素分析および示差走査熱量分析(DSC)より、極めて高純度であることが示唆された。

## 2. ポリイミド前駆体の重合、イミド化および膜物性評価

ジアミンと、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末より、常法にてポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。PAA 溶液に過剰量の脱水環化試薬 (無水酢酸/ピリジン混合溶媒) を滴下して化学イミド化し、メタノール中に滴下、沈殿させて得られた PI 粉末を、シクロペンタノン(CPN)または DMAc に再溶解し、そのポリイミドワニスを塗布、乾燥して PI フィルムを作製した。得られた PI フィルムについて透明性( $T_{400}$ )、ガラス転移温度( $T_g$ )、線熱膨張係数(CTE)、引張特性、溶解性試験、吸水率等を評価した。

### 【結果と考察】 1. 分子設計

TAMB は剛直なアミド基と分子間力低減に有利な CF<sub>3</sub> 基を有するため、低 CTE と高い溶媒溶解性が期待される。アミド基をエステル基に変更した TABD では、剛直性は若干低下するが、電子共役が妨げられ、透明性の向上が期待される。

### 2. TAMB/TFMB 系および TABD/TFMB 系 PI の膜物性

表 1 に膜物性を示す。よく知られているフッ素含有 6FDA/TFMB 系 PI は高透明性( $T_{400}$ =84.3%)を示し、CPN 等の広範囲の溶媒に優れた溶解を示す。しかしながら、CTE は 56.0 ppm/K と高い値を示し、さまざまな製膜条件を検討しても低 CTE 化することは困難であった。これは主鎖の剛直性が保持されていないためだと考えられる。一方、CPN ワニスから製膜された TAMB/TFMB 系 PI フィルムは、CTE=9.9 ppm/K と、熱イミド化なしで極めて低い CTE を示した。また、 $T_g$ =328 °C、破断伸び=27% と優れた特性を示した。

比較例①として、TAMB の CF<sub>3</sub> 基を CH<sub>3</sub> 基に変えた TAmTOL/TFMB 系について調査したところ、この PI フィルムでは吸水率の急激な増加に加え、激しい着色が見られ、光透過率  $T_{400}$ =0 %だった。この結果から、TAMB 中の CF<sub>3</sub> 基が重要な役割を担っていることがわかった。

また、比較例②として、TFMB 溶液に等モルの TMAC を加えて得られたポリアミドイミド(PAI)系の結果を表 2 に示す。この PAI は化学組成上は TAMB/TFMB と同一であるが、膜物性は大きく異なり、CTE、 $T_g$ 、光透過率、破断伸びともに大幅に悪化した。これは、 $[\eta]_{PAA}$ =0.61 dL/g と重合度が低いことに加え、連鎖の秩序性が乏しいことにより、キャスト誘起自己面内配向性を十分引き出せなかったためである。

一方、エステル結合型のモノマー(TABD)を用いた TABD/TFMB 系 PI では、期待通り透明性が大きく改善され ( $T_{400}$ =70.7%)、極めて低い吸水率 0.03 %を示した。CTE は 32.5 ppm/K と若干高い値になったが、剛直なナフタレン環を含有する NTCDA を 30 mol% 共重合することで、溶解性は若干低下したものの(CPN には不溶。しかし、DMAc には可溶)、TAMB/TFMB 系よりも透明性が改善され、低 CTE(12.6 ppm/K)を維持することができた。表 3 に PI 粉末の溶解試験の結果を示す。TAMB/TFMB 系は加熱することで、THF に可溶であり、比較例である TAmTOL/TFMB 系と比べると高い溶解性を示した。また、TABD/TFMB 系では、THF に室温で速やかに溶解した。これらのことから溶解性は TABD/TFMB 系 > TAMB/TFMB 系 > TAmTOL/TFMB 系となった。

表 1 TFMB 系 PI フィルムの膜物性(その①)

テトラカルボン酸 二無水物	$[\eta]_{PAA}$ (dL/g)	再溶解 溶媒	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$T_{400}$ (%) (膜厚)	$\epsilon_b$ (%)	吸水率 (%)
TAMB	3.22	CPN (7 wt.%)	328	9.9	43.4 (16 $\mu$ m)	27	0.81
TAmTOL (比較例①)	1.32	DMAc (10 wt.%)	259	37.8	0 (12 $\mu$ m)	11	1.67
TABD	1.34	CPN (15 wt.%)	261	32.5	70.7 (19 $\mu$ m)	13	0.03
TABD(70):NTCDA(30)	1.62	DMAc (12 wt.%)	277	12.6	74.8 (12 $\mu$ m)	6.6	—
6FDA	1.34	CPN (17 wt.%)	311	56.0	84.3 (26 $\mu$ m)	7.9	—

表2 TFMB系 ランダムポリアミドイミドの膜物性

モノマー	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	再溶解 溶媒	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$T_{400}$ (%) (膜厚)	$\epsilon_b$ (%)	吸水率 (%)
TMAC+TFMB (比較例②)	0.61	CPN (22 wt.%)	278	23.9	18.4 (24 $\mu\text{m}$ )	0	—

表3 PI粉末の溶解性 (試料1mg / 溶媒1mL)

System	Solvent									
	CF	Acetone	THF	CPN	DMF	DMAc	NMP	m-cresol	DMSO	GBL
TAMB/TFMB	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+
TAmTOL/TFMB (比較例①)	—	—	—	+	—	++	++	+	+	+
TABD/TFMB	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
TABD(70): NTCDA(30)/TFMB	±	±	++	+	+	++	++	+	+	+
6FDA/TFMB	++	++	++	++	++	++	++	+	++	++

(++) 室温で溶解, (+) 加熱して溶解, (±) 膨潤, (—) 不溶

CF: クロロホルム, GBL:  $\gamma$ -ブチロラクトン

### 3. 透過率-CTE 図とターゲット領域

図3に透過率とCTEのプロットを示す。PAA フィルムを熱イミド化して得られた s-BPDA/CHDA 系はターゲット領域に入っているが、汎用有機溶媒に不溶であり、溶液加工性に乏しい。一方、溶液加工性、透明性に優れた 6FDA/TFMB 系はCTEが高く、ターゲット領域に遠く及ばない。また、PI以外で透明プラスチック基板として比較的有望な PES でさえもCTEが高く、ターゲット領域に及ばない。本研究で検討した PI ワニスをキャスト製膜する事で得られた PI フィルムの中でも特にTABD(70):NTCDA(30)/TFMB系では高透明性、低CTEを維持したまま比較的高い溶液加工性を示し、ターゲット領域に近いプロットが得られた。

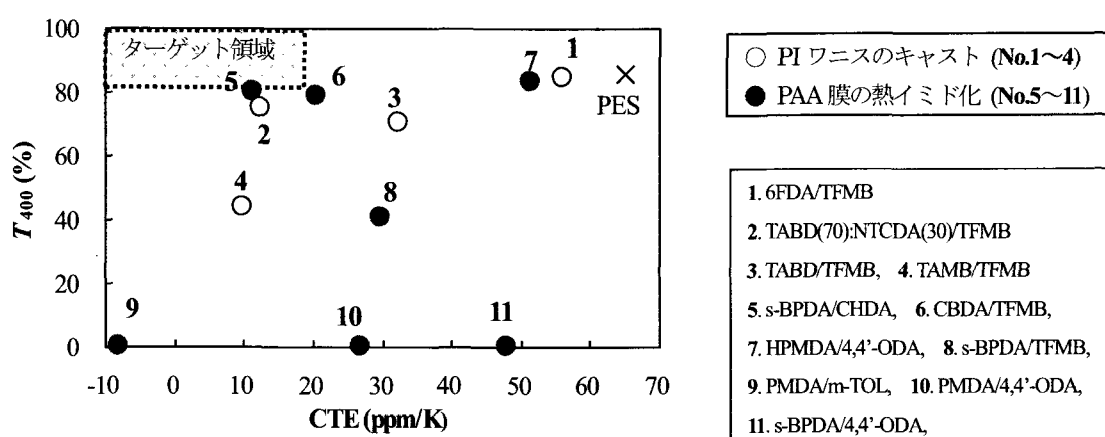


図3 透過率-CTE 図

### [文献]

- [1] M. Hasegawa et al., *Macromolecules.*, **29**, 7897 (1996).
- [2] 長谷川匡俊, 高機能デバイス用耐熱性高分子材料の最新技術(第1章4節, CMC 出版, 2011, pp 25-39).
- [3] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, **15**, 47 (2003).
- [4] M. Hasegawa, M. Horiuchi, Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175 (2007).