

## 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(8) 低熱膨張性透明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

**[要旨]** 従来、溶媒可溶性のポリイミドの溶液(PI 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)、面内配向が誘起されて低熱膨張特性を発現することは困難だと考えられていた。本研究ではポリエステルイミド(PEsI)に着目し、優れた溶解性を示し、且つポリイミドワニスをキャスト製膜するだけで極めて低いCTEを発現する透明耐熱材料の開発を検討した。

**[緒言]** 近年、様々な画像表示デバイス[液晶ディスプレイ(図1)、電子ペーパーなど]の軽量化を目的としてガラス基板を透明耐熱プラスチック基板材料に置き換えようとする動きが活発になっている。現行のエンジニアリングプラスチックの中で最も高い耐熱性を有するポリエーテルスルホン(PES)は、高い透明性、良好な熱加工性を示すものの、ガラス転移温度( $T_g = 225^\circ\text{C}$ )や線熱膨張係数( $\text{CTE} = 65.0 \text{ ppm/K}$ )の点で不十分であり、上記デバイス製造工程上の問題となっている。そこで、ガラス代替材料の選択としてポリイミド(PI)に着目した。PI は分子構造を上手く選択すれば極めて高い  $T_g$  と共に低CTEを発現するため、現在様々な電子デバイスに利用されている。しかしながら、従来のPIフィルムは電荷移動相互作用により強く着色しており、そのままではガラス代替材料に適用できない。さらに、低熱膨張性PIは剛直で直線的な主鎖構造を有しているために、通常有機溶媒に対する溶解性を全く示さず、溶液加工性に乏しい。現在、6FDA/TFMB系フッ素含有PIが溶媒に可溶で高透明性を示すことが知られているが、主鎖の剛直性、直線性に乏しく、そのPI溶液をキャスト製膜しても低CTEを示さない( $\text{CTE} = 56.0 \text{ ppm/K}$ )。そのため、溶媒可溶性のPI溶液(ワニス)を基板上に塗布・乾燥して製膜するだけで、高度な面内配向が誘起されて低CTEを発現し、且つ無着色である実用的なPI系は、これまで知られていない。そこで本研究では、新規なモノマーを分子設計して合成し、上記の両立困難な物性を同時に有するPI系の開発を検討した。その候補としてポリエステルイミド(PEsI)に着目した。以下に要求特性を示す。

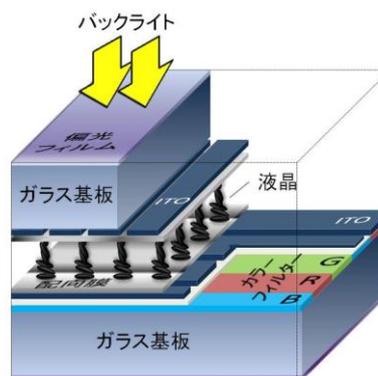


図1 液晶ディスプレイの断面図

### -要求特性-

- ・低熱膨張特性 (低CTE)  $< 10 \text{ ppm/K}$
- ・高透明性 光透過率@400 nm ( $T_{400}$ )  $> 80 \%$
- ・高耐熱性  $T_g > 300^\circ\text{C}$
- ・膜靱性 破断伸び ( $\epsilon_b$ )  $> 20 \%$
- ・溶液加工性 [シクロペンタノン(CPN)]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

### [実験] 1. エステル基含有テトラカルボン酸二無水物の合成 (一例としてDTBHQの合成)

THF中、脱酸剤としてピリジン(Py)存在下で、2,5-Di-tert-butylhydroquinoneと2倍モル量のTrimellitic Anhydride Chlorideを $0^\circ\text{C}$ で数時間反応させ、室温下でさらに24時間反応させた。得られた粗生成物を再結晶して、精製し、DTBHQを得た。TMHQ, TBHQ, HQも同様に合成した。FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析および示差走査熱量分析(DSC)より、得られたモノマーは極

めて高純度であることが示唆された。図 2 に本研究で用いたモノマーの構造を示す。

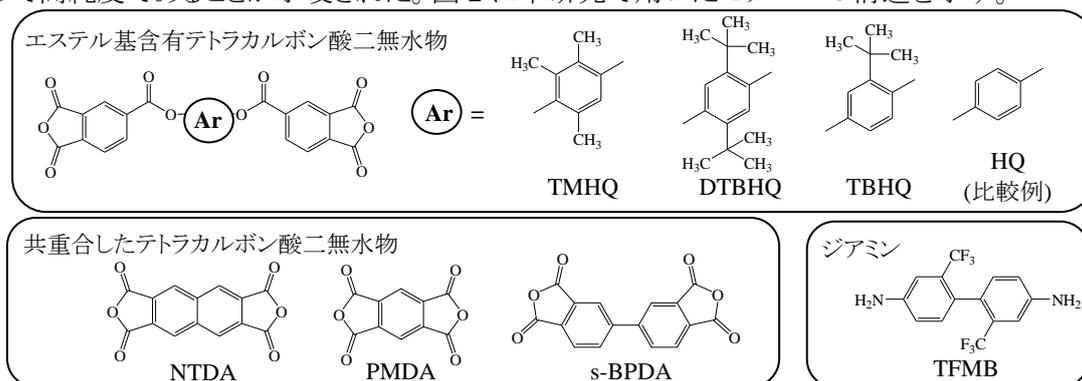


図 2 使用したモノマー

## 2. ポリイミド前駆体の重合、イミド化および膜物性評価

TFMB 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、洗浄、真空乾燥してPI粉末を得た。FT-IR 及び  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルより化学イミド化の完結が示唆された。PI 粉末をシクロペンタノン(CPN)または N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に再溶解し、そのポリイミドワニスを経ガラス基板上に塗布し、 $60^\circ\text{C}/2$  時間乾燥した後、所定の温度で熱処理を行い、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)、破断伸び( $\epsilon_b$ )、溶解性試験、力学的特性、吸水率( $W_A$ )等を評価した。

### [結果と考察] 1. 分子設計

本研究室におけるこれまでの調査より、熱イミド化によって製膜されたフィルムは、化学イミド化を経て得られたものより、しばしば透明性に劣ることがわかっている。また、低CTE化の観点からも、しばしば熱イミド化は不利である。そのため本研究では、中央フェニレン基に適切な置換基( $\text{CH}_3$ 基, tert-Bu基)を導入することで、低CTEに必須なPI主鎖の直線性を保ったまま、分子パッキングをルーズにし、溶媒溶解性を高めるという方針で図2のような様々なPEsI系を検討した。また、目標物性を達成するのに最適なジアミンとしてTFMBを用いた。

### 2. TMHQ系PEsIフィルムの膜物性

表1にTMHQ系およびHQ系PEsIフィルムの物性を示す。エステル基含有テトラカルボン酸二無水物の中央フェニレン基上に置換基がないHQ(比較例)から得られるPEsI系では、化学イミド化時にゲル化し、均一なPI溶液を得ることができず、化学イミド化も不完全であった。これは、このPEsIの溶媒溶解性が乏しいためである。そのため、この系ではPAAフィルムを熱イミド化してPIフィルムを作製した。一方、3つのメチル置換基を有するTMHQを用いた場合、化学イミド化の際にゲル化せず均一で安定なPI溶液を得ることができた。これは中央フェニレン基にメチル基を3つ導入することで中央フェニレン基がねじれてコプラナー化しにくくなり、分子パッキングがルーズになることで、溶媒溶解性の大幅な向上につながったためと考えられる。このPI粉末は低吸水性のCPNにも再溶解可能であり、溶質濃度5wt.%の均一なPIワニスを得られた。HQ系PEsIフィルムのCTEは31.5 ppm/Kとそれほど低い値にはならず、白濁のため、フィルムの透明性も良くなかった。一方、TMHQ系PEsIフィルムでは、CTE= 11.5 ppm/Kと低熱膨張特性を示した。また、このフィルムは目視上ほぼ着色しておらず、 $T_{400}$ も

64.8 %と比較的高い透明性を示し、 $\epsilon_b$ も 20 %と十分な膜靱性を示した。

表 1 TMHQ 系および HQ 系 PEsi フィルムの膜物性

テトラカルボン 酸二無水物	$\eta_{inh}$ (dL/g)(PAA)	Imidization method	再溶解 溶媒	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$T_{400}$ (%) (膜厚)	$\epsilon_b$ (%)	$W_A$ (%)
TMHQ	5.80	Chemical	CPN (5 wt.%)	276*	11.5	64.8 (18 $\mu$ m)	20	0.13
HQ (比較例)	4.45	Thermal	insoluble	360**	31.5	54.0 (14 $\mu$ m)	28	—

\* TMA(静荷重法)法, \*\*動的粘弾性測定(0.1Hz)

### 3. TBHQ および DTBHQ 系 PEsi フィルムの膜物性

表 2 に化学イミド化を經由して得られた TBHQ および DTBHQ 系 PEsi フィルムの膜物性を示す。中央フェニレン基上に嵩高い *tert*-Bu 基を 1 つ有する TBHQ を用いた系では、DMAc のような高吸水性のアミド系溶媒を用いなければ安定な PI ワニスを得られなかった。しかしながら、得られた PEsi 膜は CTE= 10.1 ppm/K と低熱膨張特性を示し、 $\epsilon_b$ も 25 %と高い靱性を示した。また、膜にわずかなへイズがあるため透明性に関しては、改善の余地が見られた。そこで、中央フェニレン基に *tert*-Bu 基を 2 つ有する DTBHQ を用いたところ、膜にへイズが見られず、全芳香族 PI 系にしては珍しく高い透明性( $T_{400}$  = 71.6 %)を示した。しかし一方で CTE は更なる改善の余地が見られた。そこで、TBHQ と DTBHQ をランダム共重合したところ、CPN を用いて製膜可能となり、キャスト膜の CTE も 18.2 ppm/K と比較的低 CTE を示した。また、DTBHQ 系に既存の剛直なテトラカルボン酸二無水物(NTDA, PMDA, *s*-BPDA)をそれぞれ 30 mol% ランダム共重合することで物性改善を試みた。 $T_{400}$  が若干低下したものの、ホモポリマーに比べて、CPN 等の様々な低吸水性汎用有機溶媒に対する溶解性や、PI ワニスの安定性が改善された。ランダム共重合したことで、ポリマー連鎖の規則性が乱されたためと考えられる。CTE もホモポリマーより大幅に低下し、NTDA を共重合した系では、CTE= 7.4 ppm/K と極めて低い値を示した。剛直且つ直線性の高いナフタレン骨格が、PI 主鎖の面内配向性を促進したためと考えられる。

表 2 TBHQ および DTBHQ 系 PEsi フィルムの膜物性

テトラカルボン 酸二無水物	$\eta_{inh}$ (dL/g)(PAA)	再溶解溶媒 (溶解度)	$T_g^*$ (°C)	CTE (ppm/K)	$T_{400}$ (%) (膜厚)	$\epsilon_b$ (%)	$W_A$ (%)
TBHQ	2.80	DMAc (11 wt.%)	243	10.1	58.7 (21 $\mu$ m)	25.0	0.16
TBHQ(65) DTBHQ(35)	2.12	CPN (8 wt.%)	258	18.2	66.0 (26 $\mu$ m)	28.5	0.03
DTBHQ	0.95	DMAc (15 wt.%)	264	33.5	71.6 (19 $\mu$ m)	5.9	—
DTBHQ(70) NTDA(30)	1.49	CPN (8 wt.%)	302	7.4	58.1 (20 $\mu$ m)	12.5	—
DTBHQ(70) PMDA(30)	1.79	CPN (7 wt.%)	298	13.0	50.9 (22 $\mu$ m)	21.9	0.04
DTBHQ(70) <i>s</i> -BPDA(30)	2.02	CPN (11 wt.%)	282	18.0	66.6 (20 $\mu$ m)	20.9	< 0.01

\* TMA(静荷重)法

### 4. 本研究で検討した PI の溶媒溶解性

本研究で検討した PI の溶解性試験結果を表 3 に示す。様々な汎用有機溶媒にも可溶であり、

高い溶媒溶解性を示した。特に、TMHQ/TFMB 系はクロロホルム(CF), THF, CPN などの低沸点溶媒に可溶であった。このように顕著な置換基導入効果が見られた。

表 3 PI 粉末の溶解性試験(試料 1mg / 溶媒 1mL)

テトラカルボン 酸二無水物	Solvent								
	CF	THF	CPN	DMF	DMAc	NMP	m-cresol	DMSO	GBL
TMHQ	++	++	++	++	++	++	++	++	++
TBHQ	+	+	+	+	+	+	+	+	+
TATBHQ(65) TADTBHQ(35)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DTBHQ	-	-	+	+	+	+	+	+	+
DTBHQ(70) NTDA(30)	-	-	+	+	+	+	+	+	+
DTBHQ(70) PMDA(30)	++	++	++	+	++	++	+	+	+
DTBHQ(70) s-BPDA(30)	++	++	++	++	++	++	+	+	++

(++) 室温で溶解, (+) 加熱して溶解, (±) 一部溶解、膨潤, (-) 不溶

**[結論]** 図 3 に  $T_{400}$ -CTE-溶解性ダイアグラムを示す。PAA フィルムを熱イミド化して得られた s-BPDA/CHDA 系(No.9)は LCD(透過型)用の Target①の特性をほぼ満足しているが、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(No.1)は CTE が高く、Target エリアに遠く及ばない。また、PES 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 PEsi 系中でも特に TMHQ/TFMB 系(No.2)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た。このように液晶ディスプレイ用途の Target①には到達しないものの、電子ペーパー(反射型)用途の Target②のエリアに入る系が得られた。

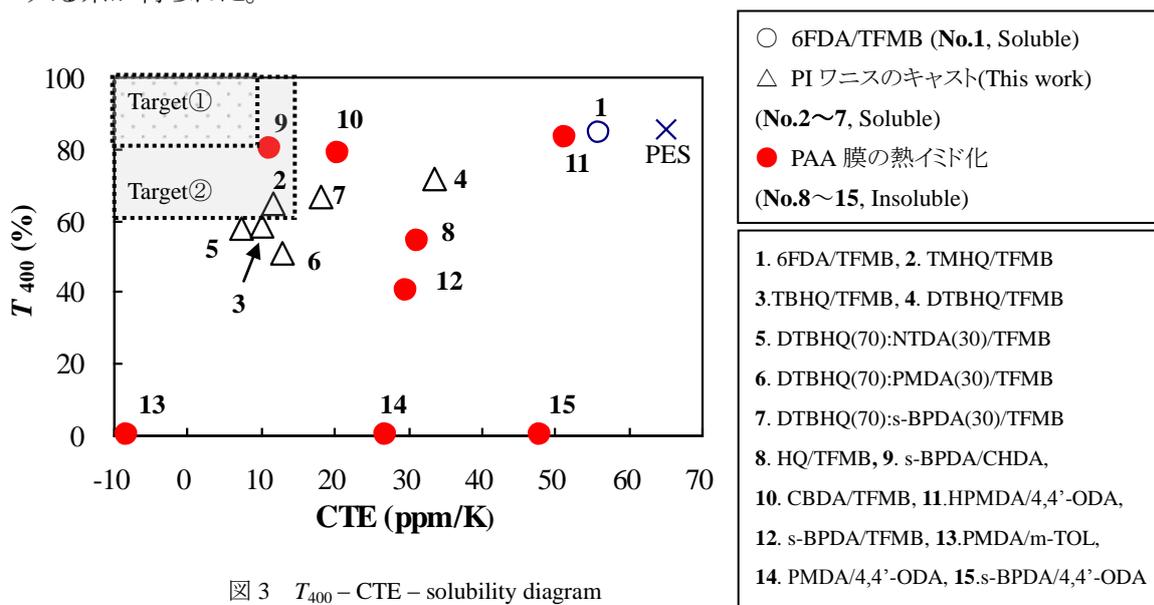


図 3  $T_{400}$ -CTE-溶解性ダイアグラム