

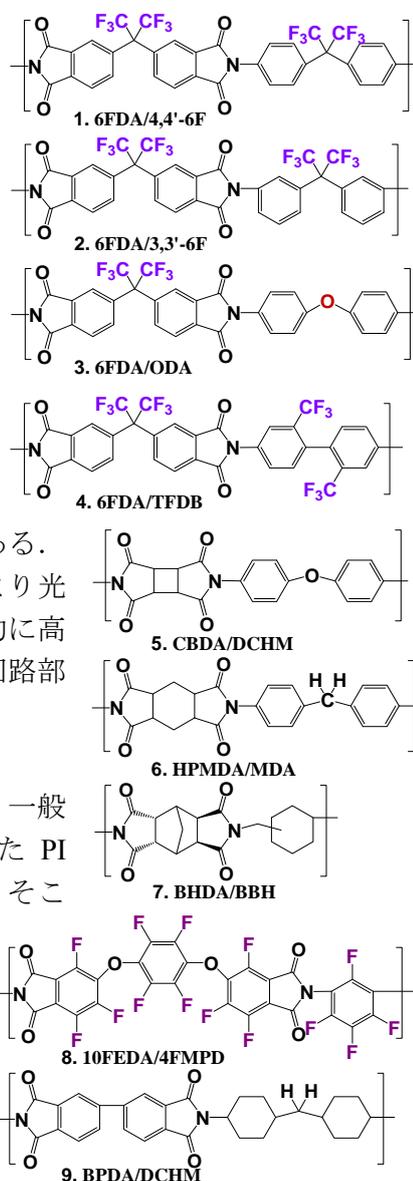
含フッ素ポリイミドの構造・物性相関と機能化研究の 20 年

東工大院理工・物質科学 安藤 慎治

はじめに. 含フッ素ポリイミド (FPI) は, ポリイミド (PI) 本来の ①高耐熱性に加え, ②低吸水性, ③撥水・撥油性, ④低誘電率, ⑤光透過性, ⑥低屈折率・複屈折制御性, ⑦溶剤溶解性, ⑧可撓性・柔軟性, ⑨生体適合性, ⑩微細加工性, ⑪難燃性・環境安定性などの優れた特性を有することから, これまで多方面での研究が行われてきた. 一方, フッ素化はガラス転移温度, 耐溶剤性, 機械的強度, 接着性や他材料との親和性を低下させる場合があり, また相対的に安価な脂環式原料を用いた半芳香族ポリイミドでも同等の物性が発現できる場合があることから, フッ素原子の本来の特性を活かした分子設計・材料設計が必要となる[1]. 本論では, 『日本ポリイミド・芳香族系高分子会議』が第 20 回を迎えたのを機に, ポリイミドの構造-物性相関の解明と含フッ素ポリイミドの光・電子・熱機能化について, 著者らの研究を中心に概説する.

I) 光透過性制御 (可視域・近赤外域)

汎用の PI フィルムは, 光透過性を有しつつも黄褐色～茶褐色の強い色調を呈する. これは PI の分子鎖が電子吸引性の酸無水物部分と電子供与性のジアミン部分の繰り返し構造からなり, 分子内・分子間の電荷移動 (CT) 吸収が可視域に現れることに起因する. そのため PI の光透過性を改善するには, CT を抑制する含フッ素または脂環構造を含む酸無水物/ジアミンの使用が有効である. 初期に開発された透明性 PI は 6FDA を用いた FPI (1-4) であり[2-5], 3 と 4 の共重合比をわずかに変えた PI が光導波路材料として優れた特性を示した[6]. その後, 脂環式構造を含む無色透明 PI (5-7) [7,8] が開発され, フレキシブルディスプレイ基板や透明 FPC, 微小光学用途へ展開されつつある. また, 分子内の水素を全てフッ素に置換することにより光通信波長帯 (波長: 1.3~1.65 μm) での光透過性を飛躍的に高めた全フッ素化 PI (8) [9,10] が開発され, 光導波路・光回路部品向けに実用化されている.



II) 蛍光特性制御

全芳香族 PI の最低励起状態は CT($\pi-\pi$)^{*} であるため, 一般に蛍光性を示さず, 蛍光性色素を主鎖や側鎖に導入した PI の報告例はあるものの, 発光の量子収率は低かった. そこで, モデル化合物の光学測定と量子化学(DFT) 計算に基づいて PI の励起状態を再検討し, 最低励起状態が酸無水物部の局所励起(LE($\pi-\pi$)^{*})となる 9 が紫外線励起により明るい青色蛍光性を示すことを明らかにした[10]. また, その蛍光波長が酸無水物の電子親和力で決まることから, 全フッ素化酸無水物を用い

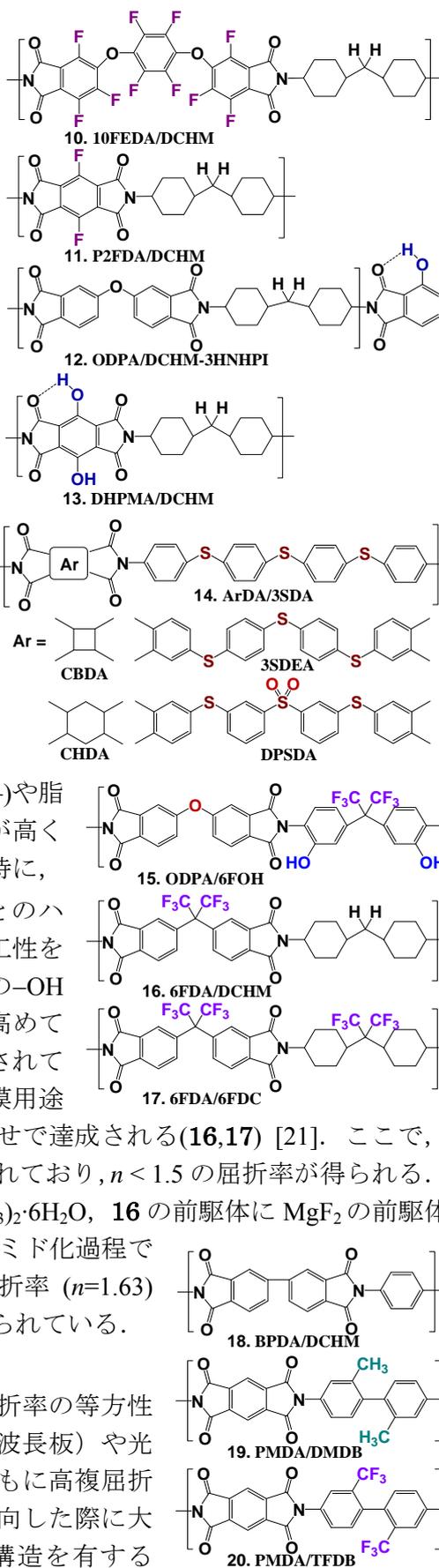
ることで、緑色発光や赤橙色発光を示す PI 群 (10,11)を見出した[12,13]. 次いで、分子内水素結合を有する *N*-シクロヘキシル-3-ヒドロキシフタルイミドが励起状態プロトン移動(ESIPT)にともなう高効率の緑色蛍光を示すことを見出し、これを青色発光 PI の末端に導入することで青～水色～緑色蛍光を示す PI (12)を開発し[14], また ESIPT 構造を主鎖に有する酸無水物を合成して赤色発光 PI (13)を開発した[15]. 現在、高蛍光性 PI は耐熱性の波長変換膜材料として期待されている.

III) 屈折率制御

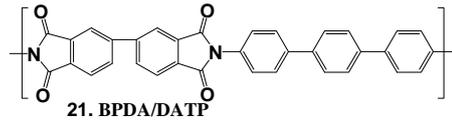
イメージセンサーの表面被覆と集光 (レンズ) 機能を有する高屈折率ポリマーには、可視域での高透明性と高屈折率($n > 1.8$)に加え、ハンダ・リフローに耐える熱的安定性と低い複屈折(Δn)が要求される. 耐熱性と高屈折率の点から含硫黄 PI が有力な候補となるが、チオエーテル(-S-)結合は高温で着色を起こしやすい. 上田らとわれわれは基本骨格の硫黄含量を 30 wt%以上に高めつつ、スルホニル(-SO₂-)や脂環式酸無水物と組み合わせることで、光透過性が高く複屈折の小さな PI 群(14)を開発した[16-18]. 特に、CHDA/3SDA と酸化チタンナノ粒子(TiO₂-NP)とのハイブリッド化により高屈折率($n = 1.81$)と微細加工性を同時に達成した[19]. また、屈折率は低いが側鎖の-OH基と TiO₂-NP との高親和性によりその含有量を高めて高屈折率を達成した FPI マトリクス(15)も報告されている[20]. 一方、低屈折率ポリマーは反射防止膜用途に重要であり、フッ素と脂環式構造の組み合わせで達成される(16,17) [21]. ここで、6FDC は 4,4'-6F ジアミンの水素添加により得られており、 $n < 1.5$ の屈折率が得られる. また、9 の前駆体に ZnO の前駆体である Zn(NO₃)₂·6H₂O, 16 の前駆体に MgF₂ の前駆体である Mg(CF₃COO)₂ を溶解させ、それぞれ熱イミド化過程で ZnO や MgF₂ ナノ粒子を析出させることで、高屈折率 ($n = 1.63$) [22]または低屈折率 ($n = 1.47$) [23]を示す PI が得られている.

IV) 複屈折制御

光導波路や微小レンズなどの光学用途には屈折率の等方性(低複屈折)が要求されるが、一方、偏光変換(波長板)や光路変換(ビームスプリッタ)には、高透明性ととも高複屈折を示す光学ポリマーが期待される. 分子鎖が配向した際に大きな複屈折(Δn)を示すポリマーとして、剛直構造を有する

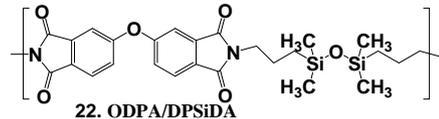


18,19 が知られているが[24], これらの薄膜は黄褐色のため光学用途には適さない. そこで, 着色がほとんど見られない **20** の前駆体(ポリアミド酸)を金枠に固定し自発延伸させることにより, 薄膜 PI 光波長板が製造されている[25,26]. なお, われわれが測定した PI 薄膜の Δn としては **21** の 0.29 (633 nm)が最高である.

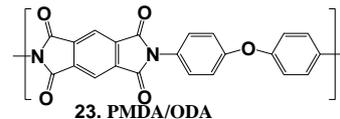


V) 熱光学係数制御

屈折率の温度依存性は熱光学(TO)係数と呼ばれ, TO 光スイッチや石英系光導波回路の温度補償に用いられる. 高分子の TO 係数は屈折率と体積膨張係数でほぼ決まることから, ガラス転移点(T_g)の前後で大きく変化する. 主鎖にシロキサン構造を有する PI (**22**)は T_g が



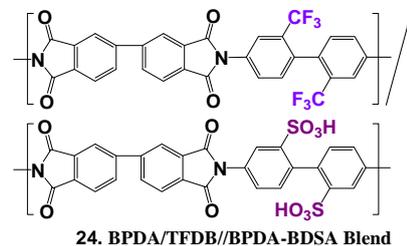
~60°Cまで低下するため, 室温での TO 係数 (-120 ppm/K) が



T_g 以上で-350 ppm/K まで増加する[27]. 加えて, 複屈折にも温度依存性が存在することから[28], TO 効果を応用したポリマー光部品は偏光依存性が生じやすい. しかしゾル・ゲル反応を使ったナノシリカ複合材料とすることで光透過性を低下させずに TO 効果の抑制が可能である[27]. 薄膜 PI 光波長板の特性も温度依存性を示すが, 光学遅延 ($\Delta n \cdot d$)の温度変化は **20** が正, **23** が負であることから, これらの共重合比を制御することにより, 温度無依存の光波長板が製造可能となっている. 光学ポリマーの温度補償効果は精密光学部品の分野で有用性が高く, 最近は温度上昇に対して屈折率が 2 次の依存性を示す非線形 TO 効果が注目されている[29].

VI) 偏光特性制御

フッ素系 PI (F 系)とイオウ系 PI (S 系)のポリアミド酸溶液を混合して製膜・乾燥すると, 自発的なマイクロ相分離による海島構造が形成される (**24**). この溶液に予め硝酸銀を溶解しておくこと, Ag^+ イオンが島成分 (S 系) に選択的に取り込まれ, この薄膜を一軸延伸しながら約 400°Cで熱処理すると銀のナノロッド(30~50 nm 径, 300~500 nm 長)が系内に長軸を延伸方向に向けて析出する. この薄膜はナノ銀の特性吸収により光通信波長域 ($\lambda=0.85\sim 1.65 \mu m$)で 25 dB 以上の消光比を持つ偏光板となり, 光アイソレータなどに利用可能である[30]. また, 高い透明性と 0.2 以上の大きな Δn を示す PI 薄膜は偏光ビームスプリッター等に適用が可能である.



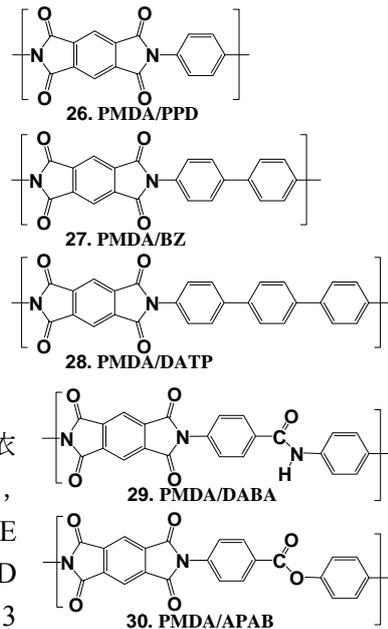
VII) 光散乱特性制御

II)で述べた高蛍光性 PI 薄膜 (フィルム)では, 内部で発生した蛍光が空気との界面で全反射し, 薄膜内を導波するため蛍光の取り出し効率が低下しやすい. そこで, 青色蛍光性 PI (**9,25**)や緑色蛍光性 PI (**10**)の前駆体溶液に電界紡糸 (エレクトロスピニング)法を適用し, 直径 500~800 nm のナノファイバ積層不織布を作製した. この不織布に紫外線を照射すると, PI ナノファイバ中で発生した蛍光が細い径路中を導波できないため, 広い角度で散乱し, 膜前面での蛍光取り出し効率が通常の PI 薄膜に比べ大幅に向上した. さらにナノファイバ中の PI 分子鎖は凝集が疎なため, 蛍光量子収率も約 1.5 倍に向上し, 蛍光発光体としての新たな可能性を示した[31].



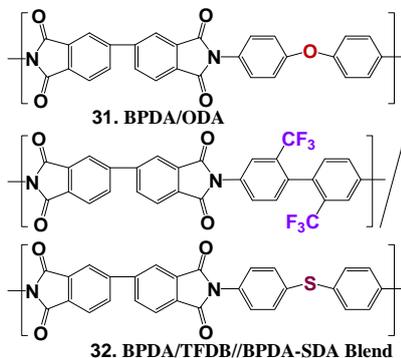
VIII) 線膨張率・体積膨張率制御

多層銅張積層板やフレキシブルディスプレイ基板用途の PI には、20 ppm/K 以下の低線膨張率 (低 CTE) が要求される。PI 薄膜の CTE は分子鎖の剛直性と面内配向性に強く依存し、直線性の高い **18-20** の薄膜は $-10 \sim +5$ ppm/K の低 CTE を示す[32,33]。特にかさ高い側鎖 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$) を有する PI は分子鎖が伸びきり、かつ鎖間の熱膨張が大きい負の CTE を示す。これまで多くの低 CTE PI が長谷川らにより開発されている[34]。一方、低 CTE を超えて低体積膨張 (低 CVE) が要求される場合もあるが、測定法が確立しておらず報告例は少ない。CVE は分子鎖の凝集状態と非晶部の β 緩和温度 (T_β) に依存し、側鎖を持たず、結晶性または秩序部の凝集性が高く、かつ PMDA 系に比べ T_β の高い sBPDA 系 PI が小さな CVE を示す[35]。また、高結晶性 PI 微粒子の温度可変 WAXD 測定から、**26, 27, 28** は剛直な構造ながら、CVE は $104 < 113 < 134$ ppm/K と増加した[36]。これはジアミン部フェニル環同士の非平面性と局所運動の多様性を反映している。また、分子鎖の直線性や凝集状態だけでなく、分子間の相互作用も CVE を抑制する効果がある。アミド基間で水素結合を形成する **29** の CVE (121 ppm/K) は、水素結合を形成しない **30** (168 ppm/K) に比べて顕著に小さい[36]。



IX) 熱伝導率制御

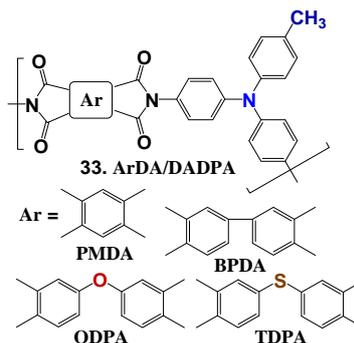
半導体分野やパワーエレクトロニクス分野において、金属やセラミックスからなる発熱・放熱部品間の接着用ポリマー系材料の熱伝導性の向上が急務となっている。しかし高分子の化学構造と熱伝導性の相関は明らかでない。そこで、21 種の PI 薄膜の膜厚方向の熱拡散率 (a_\perp) を系統的に調査し、それらの a_\perp が ①化学構造の直線性・剛直性、②分子鎖の配向状態、③分子鎖の凝集状態に強く依存することを明らかにした[37]。また、PI 薄膜の異方的な屈折率から求められる V_{uks} のパラメータが a_\perp を予測する優れた指標であることを見出し、**31** が高い a_\perp を示すことを理論的にも裏付けた。一方、VI) と同様の手法によりマイクロ相分離させた S 系/F 系の PI ブレンド(**32**)の一相に、銀ナノ粒子(S 相) [38], ZnO (F 相) [39] や MgO (F 相) [40] を選択的に析出または包含させることにより、膜厚方向に熱伝導路が貫通した”垂直二重パーコレーション (VDP) 構造”が形成され、均一分散の場合に比べて熱伝導率が飛躍的に増大することを見出した。この手法は、極性の異なるほとんどの相分離ポリマー群に適用可能であり、少ないフィラー量で高い熱伝導性を維持し、かつ薄膜の機械的特性を向上させる優れた方法である。また、面内配向性の強い **18** に平板状の六方晶窒化ホウ素 (hBN) を分散させると hBN が自発的な面内配向性を発現し、両者の相乗効果により 20 W/mK を超える面内熱伝導率を示す[41]。



X) 光電流特性制御

光電導性とは、光の照射によって薄膜の電気伝導性が飛躍的に増大する性質で、感光

体材料や光センサに応用される。ホール輸送性のトリフェニルアミン骨格を主鎖に有する PI は光電導性を示すことから、光メモリー材料としての応用が期待されている。33 に示す PI 群の光電導スペクトルは、光吸収スペクトルに現れる電荷移動(CT)吸収帯と良い一致を示し、短波長(380~500 nm)の励起では BPDA 系が、長波長(500~700 nm)の励起では PMDA 系が高い光電導性を示した[42]。また、光電流の大きさは ODPa<TDPA<BDPA<PMDA の順に増大し、酸二無水物の電子親和力、すなわち PI の LUMO の順列に一致する。これは PI 内で働く CT 相互作用の増大に起因している。



おわりに。著者が「FPI の構造・物性相関と機能化研究」を開始して 22 年が経過した。PI は今も熱的・機械的・化学的・電氣的そして光学的性質のほとんどにおいて高性能プラスチックの雄であり、総合的な特性において PI に匹敵するエンブレは存在しない。加えて PI の利点は、何と云っても酸無水物とジアミンの組み合わせによって、膨大な組み合わせの化学構造が創出できること、そして重合や環化反応に水以外の副生成物がなく、合成の容易さと分子設計の自由度が極めて高いことから、構造・物性相関の研究対象としても理想的である。PI はジアミン（電子供与体）と酸無水物（電子受容体）の交互連鎖という線状ポリマーとして特異な電子構造でありながら、モデル化合物と量子化学計算を用いた物性予測に乗りやすく、また高性能・高機能な化学構造さえ見つければ、実用化が容易という長所がある。加えて、金属系物質や無機化合物との親和性が高いこともマトリクス材料としての広がりを支えている。しかし、高分子合成の観点からは、Kapton を代表とする全芳香族 PI に始まり、含フッ素、含ケイ素、含硫黄、含リン、そして脂環式と、酸無水物・ジアミンともに材料設計され尽くした感があり、現在、新しい PI の合成研究は中心が新興国に移っている。他方、PI の構造・物性相関の観点からは、蛍光発光性、熱伝導率と熱膨張率の異方性、体積膨張率、光電導性、光・電気メモリー特性、温度や圧力での結晶構造転移、極低温や超高压下など極端条件下での物性変化など、原理や現象が明らかになっていない知見も多く、やるべき研究はたくさんあるように思われる。PI はもともと米国 DuPont 社の発明でありながら、系統的かつ組織的な研究手法を得意とする日本人（または東洋人）に適した対象物質であり、今後も PI の構造・物性相関を明らかにしながら、PI の近傍で「宝探し」を続けたいと考えている。

参考文献

- [1] 「最新ポリイミド—基礎と応用—」, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, エヌ・ティー・エス(2002). 第 2 編 4 章 “含フッ素ポリイミド” (安藤慎治).
- [2] 「新訂 最新ポリイミド—基礎と応用—」, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, エヌ・ティー・エス(2010). 第 1 編 5 章 “ポリイミドの光学的性質” (安藤慎治).
- [3] F. E. Rogers, U.S. Patent 3,356,648 (1964).
- [4] R. Reuter, H. Franke, and C. Feger, *Applied Optics*, **27**, 4565-4571 (1988).
- [5] G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, eds. 'Fluoropolymers 1: Synthesis' and 'Fluoropolymers 2: Properties', Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
a) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, "Synthesis and Properties of Perfluorinated Polyimides", Vol. 2, Chap. 14., b) T. Matsuura, S. Ando, and S. Sasaki, "Synthesis and Properties of partially fluorinated polyimides for Optical Applications", Vol. 2, Chap. 15.
- [6] T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, F. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 6665-6670 (1994).

- [7] T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32**, 4933-4939 (1999).
- [8] Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi, K. Mori, *Macromolecules*, **35**, 2277-2281 (2002).
- [9] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858-5890 (1992).
- [10] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *ACS Symp. Ser.*, **537**, 304-322 (1994).
- [11] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 15212-15224 (2009).
- [12] K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi, S. Ando, *Macromolecules*, **45**, 4764-4771 (2012).
- [13] S. Matsuda, Y. Urano, J.-W. Park, C.-S. Ha, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**(2), 241-246 (2004).
- [14] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594-3605 (2010).
- [15] 下坂鷹典, 脇田潤史, 安藤慎治, “ポリイミド最近の進歩 2012”, 133-136 (2012).
- [16] J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **45**, 5606-5617 (2007).
- [17] J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614-4620 (2007). *ibid.* **40**, 7902-7909 (2007).
- [18] J.-G. Liu, M. Ueda, *J. Mater. Chem.*, **19**, 8907-8919 (2009).
- [19] J.-G. Liu, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Chem. Mater.*, **20**, 273-281 (2008).
- [20] G.-S. Liou, P.-H. Lin, H.-J. Yen, Y.-Y. Yu, T.-W. Tsai, W.-C. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 531-536 (2010).
- [21] Y. Oishi, N. Kikuchi, K. Mori, S. Ando, K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 213-214 (2002).
- [22] A. Suzuki, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 521-528 (2010).
- [23] 鈴木温久, 安藤慎治, “ポリイミド最近の進歩 2009”, 135-138 (2009).
- [24] Y. Terui, S. Ando, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **42**, 2354-2366 (2004).
- [25] S. Ando, T. Sawada, Y. Inoue, *ACS. Symp. Ser.*, **579**, 283-297 (1994).
- [26] S. Ando, T. Sawada, S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 169-178 (1999).
- [27] 松村晃子, 照井貴陽, 安藤慎治, “ポリイミド最近の進歩 2006”, 98-101 (2006).
- [28] Y. Terui, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755-4757 (2003).
- [29] K. Hirabayashi, N. Koshobu, J. Kobayashi, M. Itoh, *Photon. Technol. Lett.*, **23**, 676-678 (2011).
- [30] S. Matsuda, Y. Yasuda, S. Ando, *Adv. Mater.*, **17**, 2221-2224 (2005).
- [31] 坂井航索, 松本英俊, 谷岡明彦, 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **57**(2), 4514-4515 (2008).
- [32] T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001-5005 (1991).
- [33] T. Matsuura, N. Yamada, S. Nishi, Y. Hasuda, *Macromolecules*, **26**, 419-423 (1993).
- [34] 「新訂 最新ポリイミド—基礎と応用—」(2010). 第2編1章 “低熱膨張・低吸湿膨張性ポリイミド”(長谷川匡俊).
- [35] 関口健治, 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **60**(1), 665 (2011).
- [36] 小崎友紀子, 谷本瑞香, 安藤慎治, “ポリイミド最近の進歩 2013” (2013).
- [37] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromolecules*, **43**(18), 7583-7593 (2010).
- [38] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**(19), 2118-2124 (2010).
- [39] D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**(12), 4402-4407 (2011).
- [40] 村上知也, 谷本瑞香, 依藤大輔, 安藤慎治, “ポリイミド最近の進歩 2013” (2013).
- [41] 谷本瑞香, 山縣利貴, 宮田建治, 安藤慎治, “ポリイミド最近の進歩 2012”, 52-55 (2012).
- [42] 滝沢和宏, 安藤慎治, 浅井茂雄, *高分子学会予稿集*, **62**(1) (2013). (印刷中)