

シクロアルカノンビススピロノルボルナン構造の脂環式ポリイミド ーイミド化条件と成膜性ー

東京工芸大工 ○石黒榮梨子, 増子佳佑, 木村亮介, 中川聡矢, 松本利彦

JX エネ中研 小松伸一

ABSTRACT: Alicyclic polyimides with high glass transition temperatures (T_g's) were synthesized from cyclopentanone bis-spiroornbornane tetracarboxylic dihydride (CpODA) and aromatic diamines. Flexible polyimide films with high molecular weights were obtained by heating the poly(amic acid) above T_g. The poly(amic acid)s were imidized by two methods. The imidization ratio of PI(CpODA+3,4'-DDE) reached 100% at 200 °C using a combined chemical and thermal imidization method. All the polyimide films possessed excellent thermal stability and most of the polyimides had T_g's over 330 °C. The CTE value of thermally imidized PI(CpODA+4,4'-DABA) was as low as 15 ppm/K which is comparable to that of copper. The polyimide films exhibited λ_{cut-off}'s shorter than 336 nm, and the T_{vis} value of each polyimide film was over 85%. Especially, PI(CpODA+3,4'-DDE) prepared by a combined chemical and thermal method had outstanding optical properties (T_{vis}:88 %, λ_{cut-off}:278 nm) due to the low temperature film-fabrication.

1. 諸言

フレキシブルディスプレイやタッチパネル市場において、ガラス基板の代替材料として耐熱性と透明性を兼ね備えたプラスチック基板の開発が行われている。我々はこれまでに、ケト基と多脂環構造を併せ持つシクロペンタノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物 (CpODA) を使用し、各種芳香族ジアミンから脂環式ポリイミドを作製してきた。ポリイミドを従来の二段階法により作製する場合、高温閉環プロセスが必須であり、電荷移動を抑制して無色透明化が達成したとしても酸化着色が懸念される。今回、化学イミド化と熱イミド化を併用することにより難溶性高 T_g ポリイミドの低温ドフィル作製について検討した。

2. 実験

2. 1. 試薬

各種ジアミンは昇華精製したものを使用した。シクロペンタノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物 (CpODA) は、JX 日鉱日石エネルギー(株)から提供されたものを使用直前に減圧下、170 °C で1時間加熱した。溶媒に用いた *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)、化学イミド化触媒の *N*-メチルピペリジン(*N*-MEPIP)、ピリジン、トリエチルアミン(TEA)、および脱水剤の無水酢酸(Ac₂O)、無水トリフルオロ酢酸(TFAA)は市販品をそのまま使用した。

2. 2. 測定

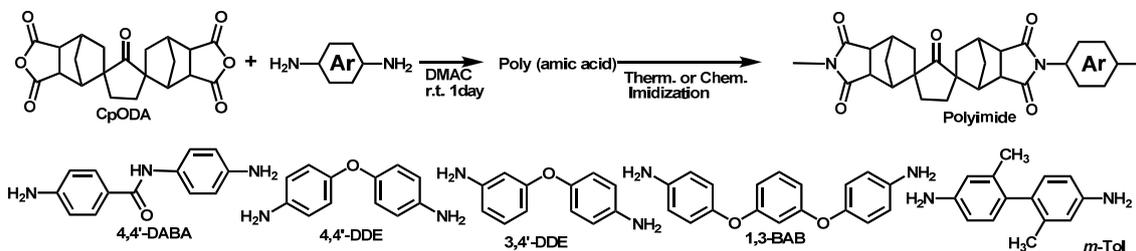
ポリアミド酸の固有粘度は、オストワルド粘度計を用いて濃度 0.5 g/dL、30 °C において測定した。IR スペクトルの測定には日本分光(株)製 FT/IR-460 Plus 赤外分光光度計を

用いた。NMR スペクトルは、日本電子(株)製 JNM-Lambda500 分光光度計で測定し、重水素溶媒に DMSO-d₆ もしくは CDCl₃、基準物質に TMS を使用した。5 % 重量減少温度 T₅ および分解温度 T_d はセイコー電子(株)製 SCC5000 熱重量分析装置を用いて窒素下、昇温速度 10 K/min で測定した。ガラス転移温度 T_g は、セイコー電子(株)製 DSC 220 示差走査分析装置、あるいは TMA/SS100 熱機械分析装置 (針入プローブ法) を用い、窒素中、昇温速度 10 K/min で測定した。線膨張係数 CTE(フィルムサンプル: 3.5 mm 幅、10 mm 長、5-13 μm 厚)は、セイコー電子製 TMA/SS100 を用いて引張プローブで空气中、昇温速度 5 K/min、フィルム長さ方向に 980 mN/mm² の引っ張り荷重をかけて 40-240 °C の範囲で測定し、100-200 °C の平均値から求めた。GPC は以下の条件で測定した。カラム: Shodex KD-803+KD-806M、カラム温度: 40 °C, DMF 溶媒(流速 1 mL/min)、検出器: Jasco 社製 RI-930、分子量標準: ポリスチレン。

2. 3. フィルム作製

CpODA と各種芳香族ジアミンとを DMAc 中、窒素雰囲気下、室温で 1 日攪拌してポリアミド酸を得、以下に示した二通りの方法でポリアミドフィルムを作製した。

1) 350 °C で加熱する熱イミド化法、2) ポリアミド酸溶液に塩基触媒と閉環剤を添加して部分的に化学閉環し、その後 200 °C でフィルムを作製する化学・熱イミド化法。ポリアミドの合成経路、使用したモノマーの化学構造および略記号を Scheme 1 に示した。



Scheme 1. Synthetic route of alicyclic polyimides and the structure of monomers.

3. 結果と考察

3. 1. ポリアミド酸合成および熱イミド化によるフィルム作製

ポリアミド酸の固有粘度は 1.3-0.54 dL/g であり、作製したフィルムの膜厚は 5-13 μm であった。Figure 1 に GPC より求めた分子量と成膜温度の相関を示した。250°C で作製したフィルムの分子量は低いが、350°C では高分子量化していることがわかる。製膜温度はフィルムの脆弱性と密接に関連しており、250°C では脆いフィルムもガラス転移温度近傍での加熱により強靱となる。一時的に中温領域で解重合が起こり、アミド酸生成の逆反応により分子量の低下を招き、さらに高温で処理することによりガラス転移近傍で分子運動を獲得し生成した末端基が再結合し分子量が回復するものと考えられる

(Figure 2)。

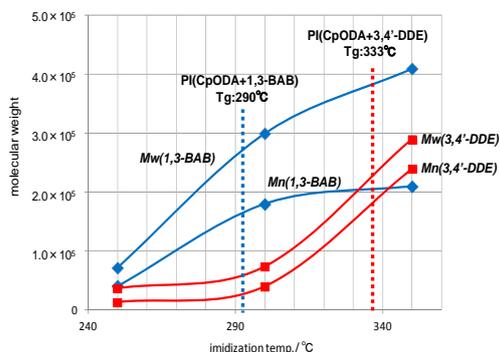


Figure 1. Effect of imidization temperature on the molecular weight.

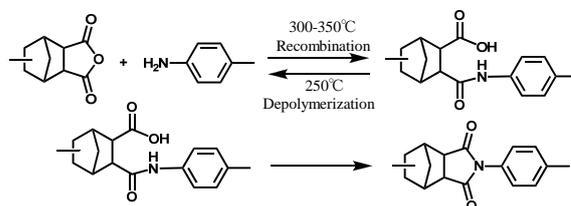


Figure 2. Depolymerization of poly(amic acid) and recombination(post-polymerization).

3. 2. 化学イミド化・熱イミド化併用フィルム作製

ポリアミド酸溶液に脱水剤を過剰に加えて 70 °C 程度で過熱する通常の化学イミド化法ではポリイミド固体が析出した。これを防ぐために脱水剤を理論量の 30 % 程度に減じ、かつ室温で反応させるとイミド化率の低い均一な溶液が得られた(Table 1)。特にハロゲン系カルボン酸無水物(TFAA)と脂肪族系三級アミン(TEA)の組み合わせでは部分イミド化させ、この溶液を減圧下、Tg (333 °C)以下の 200 °C で 1h 加熱することによって強靱なフィルムを作製することができた。

Table 1. Imidization ratio in chemically imidized polymers.

| Dehydration catalyst / mmol | Dehydrating agent / mmol | Temp. /°C | Time /h | Condition of solution | Imidization ratio(%) ^{a)} |
|-----------------------------|--------------------------|-----------|---------|-----------------------|------------------------------------|
| TEA 1 | TFAA 0.6 | r.t. | 16 | homogeneous | 32 |
| TEA 1 | TFAA 0.6 | 70 | 1 | precipitate | 96 |
| TEA 1 | Ac ₂ O 0.6 | r.t. | 16 | homogeneous | 60 |
| Pyridine 1 | TFAA 0.6 | r.t. | 19 | homogeneous | 60 |
| Pyridine 1 | Ac ₂ O 0.6 | r.t. | 20 | gel | - |
| N-MEPIP 2 | Ac ₂ O 6 | 70 | 1 | precipitate | 96 |

CpODA=1mmol, 3,4'-DDE=1mmol a) by ¹H-NMR

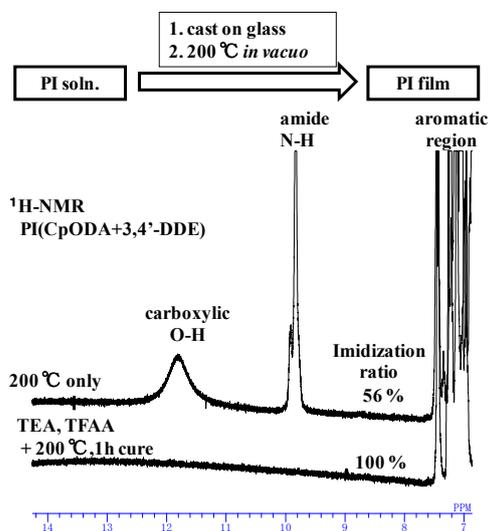


Figure 3. ¹H-NMR spectra of PI(CpODA+3,4'-DDE) and imidization ratio.

Figure 3 にポリアミド酸溶液を 200 °C で減圧焼成 (熱イミド化法) した PI(CpODA+3,4'-DDE)フィルムと、TFAA+TEA を用いた化学・熱イミド化法によって得

られたフィルムの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、およびアミド N-H と芳香環プロトンの積分比より求めたイミド化率を示した。化学・熱イミド化では N-H シグナルは確認されず 100%イミド化されている。また、TFAA+TEA を用いた化学イミド化によって生成するといわれるイソイミドの存在は、IR スペクトルからは確認されなかった。

3. 3. 特性評価

化学・熱イミド化法で低温作製した PI(CpODA+3,4'-DDE)フィルムは、350 °Cで熱イミド化したものよりも酸化着色が抑えられ、可視域光透過率が 88%以上と高い(Figure 4)。今回作製した全てのポリイミドフィルムは可視光領域における平均透過率は 85%以上で、透過率が 1%以下になる吸収端波長 $\lambda_{\text{cut-off}}$ は 278-336 nm であった。PI(CpODA+4,4'-DABA)の cut-off 波長が長波長側にシフトしている。当初、アミド結合の水素結合によって分子間鎖間距離が短縮され、酸二無水物とジアミンの分子間電荷移動のためと推測したが、ジアミンモノマー-4,4'-DABA の UV-Vis スペクトルにおいても長波長側に $\lambda_{\text{cut-off}}$ が観測されるので、ポリイミドフィルムのシフトは 4,4'-DABA そのものに起因すると考えることができる。

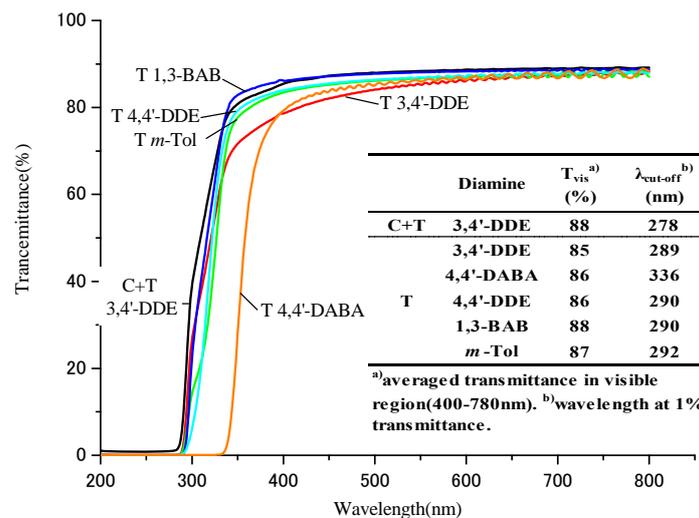


Figure 4. UV-vis spectra of CpODA-based polyimide films.

Table 2 に CpODA と種々の芳香族ジアミンとから作製したポリイミドフィルムの熱的性質を示した²⁾。5%重量減少温度(T_5)は 459-487 °C、分解温度(T_d)は 475-501 °Cを示した。また、化学・熱イミド化で作製したフィルムも熱イミド化フィルムと同等の耐熱性を有している。ジアミンの違いによって 5%重量減少温度、分解温度に大きな差異は認められなかった。ガラス転移温度(T_g)はジアミンの構造に依存し、290-354 °Cの範囲で観察された。屈曲性のあるエーテル結合が複数あるもの(1,3-BAB)や、ベンゼン環に官能基が *m*-位にあるもの(*m*-Tol)では T_g が低くなっているが、4,4'-DABA を含むものは T_g が 400 °C以上もしくは明確な T_g が観測されなかった。これは、アミドの水素結合

によると思われる。脂肪族系ポリイミドにしてここまで高い耐熱性を有するのは、CpODA が剛直な多脂環構造に加え、ケト基同士の双極子-双極子相互作用によって高 Tg を示したと考えられる。また、アミド結合を有する PI(CpODA+4,4'-DABA)の線熱膨張係数 CTE は銅板並みに低い 15 ppm/K であった。剛直な構造では面内配向が強くなることが報告されており³⁾、膜厚方向に膨張することで面内方向の CTE が低く抑えられたと考えられる。

Table 2. Thermal stability of polyimide films prepared from cyclopentanone bis-spiroornbornanetetracarboxylic dianhydride CpODA and aromatic diamines by a thermal and a combined chemical and thermal imidization methods.

| method ^{a)} | diamine | T5 ^{b)} (°C) | Td ^{c)} (°C) | Tg ^{d)} (°C) | CTE ^{e)} (ppm/K) |
|----------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| T | 4,4'-DABA | 481 | 501 | ND ^{e)} | 15 |
| | 4,4'-DDE | 468 | 488 | 354 | 49 |
| | 1,3-BAB | 487 | 496 | 290 ^{d)} | 56 |
| | <i>m</i> -Tol | 459 | 475 | 322 | 69 |
| | 3,4'-DDE | 467 | 483 | 333 | 57 |
| C+T | 3,4'-DDE | 472 | 488 | 331 | 56 |

^{a)}T: thermal imidization, C+T: combined chemical and thermal imidization. ^{b)}5% weight-loss and ^{c)}decomposition temperatures in N₂ at 10 K/min. ^{d)}measured by TMA at 10K/min. ^{e)}not detected below 400 °C. ^{f)}by DSC. ^{g)}coefficient of thermal expansion (100-200°C).

4. 結論

CpODA と各種芳香族ジアミンとから得られたポリイミドフィルムの可視光平均光透過率は 85 % 以上、Cut-off 波長は 336 nm 以下と無色透明であった。5 % 重量減少温度は 459 °C 以上、Tg も約 290 °C 以上と極めて高い耐熱性を示した。また、4,4'-DABA を用いたものは高い Tg に加え、CTE が 15 ppm/K と低い値を示した。適当量の化学イミド化剤 (TEA+TFAA) を用い、室温においてポリアミド酸をイミド化させることによりイミド化率が制御されたポリイミド溶液を得られ、これをキャスト後減圧下、200 °C で 1 時間加熱することによりイミド化率 100 % の強靱なフィルムが得られた。化学・熱イミド化法によって咲く瀬下フィルムは熱イミド化法よりも高い平均透過率を有した。

参考文献

- 1) Amane Mochizuki, Tadashi Teranishi, and Mitsuru Ueda, *Polymer Journal*, **26(3)**, 315-323(1994).
- 2) Toshihiko Matsumoto, Eriko Ishiguro, and Shinichi Komatsu, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, in press.
- 3) Junichi Ishii, Aya Takata, Yoko Oami, Rikio Yokota, Leonid Vladimirov, And Masatoshi Hasegawa, *European Polymer Journal*, **46**, 681-693(2010).