

# 光干渉法と動的熱機械分析に基づく 高透明性半脂環式ポリイミドの体積熱膨張挙動の解析

東工大院理工 ○岡田 朋大・安藤 慎治

## 【要旨】

近年、フレキシブル基板や有機 LED 用基板として透明高分子材料の開発が活発化しているが、このような用途において高分子材料の熱膨張制御は大きな課題である。本研究では高透明性および低熱膨張高分子材料の創製を目的として、半脂環式ポリイミド (PI) の体積熱膨張係数 (CVE) および光透過性評価を行った。ジアミン部がシクロヘキシル基である *s*BPDA/CHDA 薄膜はジアミン部がフェニル基である *s*BPDA/PPD 薄膜に比べて約 3.4 % 大きな CVE を示す一方、可視域の吸収端波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) は約 30 nm 短波長シフトした。また脂環式酸二無水物部を用いた CPDA/MPD 薄膜は、全芳香族 PI である PMDA/MPD 薄膜に比べて約 5.8 % 大きな CVE を示す一方、 $\lambda_{\text{abs}}$  は約 120 nm 短波長シフトし、透明性が大幅に向上した。光干渉法及び動的熱機械分析法を用いた緩和挙動の解析から、脂環式 PI は優れた透明性示すだけでなく、全芳香族 PI と CVE が同程度であることを明らかにした。

## 【緒言】

我々は主鎖に *m*-フェニレン結合を有するポリイミド *s*BPDA/MPD および PMDA/MPD が 80~280 °C の温度域において最も小さな CVE を示すことを報告した[1]。高分子材料の体積熱膨張挙動には、高分子鎖のガラス転移や主鎖・側鎖の局所的な運動が密接に関係している[2]。Fig. 1a に示すように、*m*-フェニレン結合のフリップ運動は隣接するフタルイミド基との協同的な運動が不可欠なため、*m*-フェニレン結合を有する PI は *p*-フェニレン結合を有する PI と比較してガラス転移点  $T_g$  より低温域では分子鎖の運動性が抑制され、小さな CVE を示すと推測される。

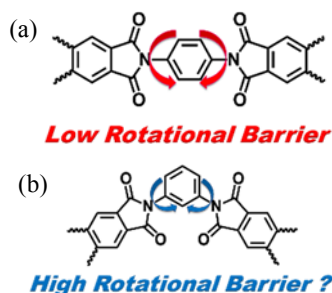


Fig. 1 Schematic images of internal rotation for (a) *p*-, and (b) *m*-phenylene linkages.

近年、フレキシブルプリント基板など様々な用途で高透明性高分子材料の応用が検討されている。 $-\text{CF}_3$ 基や $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -基などフッ素原子を有する置換基の導入は PI 薄膜の透明性を向上させる[3]が、置換基の導入に伴い分子内に新たな緩和運動が発現するため、CVE が増大すると報告されている[4]。一方、脂環式構造を有する PI も、耐熱性や機械的強度などの特性を示す高透明性材料として多数の研究例が報告されている[5,6]が、全芳香族 PI と脂環式 PI の体積熱膨張挙動を直接的に比較した例は知られていない。そこで本研究では、芳香族および半脂環式 PI の熱膨張挙動及び主鎖の運動性を比較した。

## 【実験】

PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸溶液をスピンコータで Si 基板上に塗布・乾燥後、 $\text{N}_2$ 気流下 350 °C 1.5 h の熱イミド化を行い、基板から剥離後、残留応力除去のため 300~350 °C で再加熱処理を行った。全ての PI 薄膜の膜厚は  $10 \pm 2 \mu\text{m}$  とした。日本分光(株)FT/IR-4200 に温度可変ステージ(Linkam, 19333)を組み込み、 $6500 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$  の近赤外透過光を用いて各温度での膜厚を算出し、薄膜の面外方向への熱膨張係数 (CTE $_{\perp}$ ) を算

出した[1,7]. また, 面内熱膨張係数( $CTE_{//}$ )は熱機械分析(Shimadzu TMA-60), 振動周波数 10 Hz における損失弾性率曲線は動的熱機械分析(Hitachi High-Tech DMA-7100), 可視紫外吸収(UV-Vis)スペクトルは U-3500 (Hitachi)を, 屈折率はプリズムカップラー(Metricon PC-2000)を用いて測定した. また PI 繰り返し単位当たりの分極率を密度汎関数法(DFT)により計算した. 汎関数には B3LYP, 基底関数系には 6-311G(d)を用いた.

### 【結果・考察】

#### 1. 面内及び膜厚方向の熱膨張挙動及び CVE と分子鎖配向, パッキングの相関

5 種の PI 薄膜(Fig.2)の(a)面内方向, (b)膜厚方向の熱膨張挙動を Fig.3 に示す. また, Table 1 に 80~280 °C における波長 1310 nm における複屈折  $\Delta n$ , 屈折率  $n_{1310nm}$ , 複屈折と分極率から算出[8]した配向関数  $P_{200}$ , 屈折率と分子分極率を用いて算出[8]したパッキング係数  $K_p$ , 80~280 °C における体積熱膨張係数 (CVE)を示す. なお, sBPDA/CHDA は約 280 °C にガラス転移点を示すため, 80~260 °C の温度域で CVE を算出した.

##### i. 熱膨張の異方性と PI 分子鎖の配向性

Pottiger[9]は, 分子鎖が強い面内配向面性を示す PI 薄膜は低  $CTE_{//}$ を示すと報告している. sBPDA/PPD, sBPDA/CHDA 薄膜は他の PI に比べて面内方向への熱膨張率が小さい(Fig.3a). これらは半結晶性 PI [10]と報告されており, スピンコート時の配向がイミド化後も保持されるため, 分子鎖が強く面内配向すると考えられる. Table 1 に示すように,  $|P_{200}|$ が大きいことから分子鎖が強く面内配向している. 一方, 他の PI は  $P_{200} \approx 0$  であるため, ほぼ等方的な分子鎖配向を示す.

##### ii. 体積熱膨張係数と PI のパッキング係数

Table 1 において sBPDA/CHDA は sBPDA/PPD に比べ小さな  $K_p$  を示した. これらの PI はいずれも半結晶性であり, イミド化条件に依存して凝集状態が変化する[7]と報告されている. sBPDA/PPD 薄膜は繰り返し単位当たりの芳香族環が多いため分子鎖間の相互作用が強く, sBPDA/CHDA 薄膜に比べて密な凝集を形成すると推測される. また CPDA/PPD および

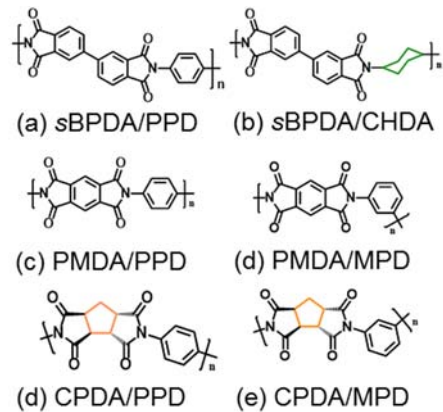


Fig. 2 Structures of PI films.

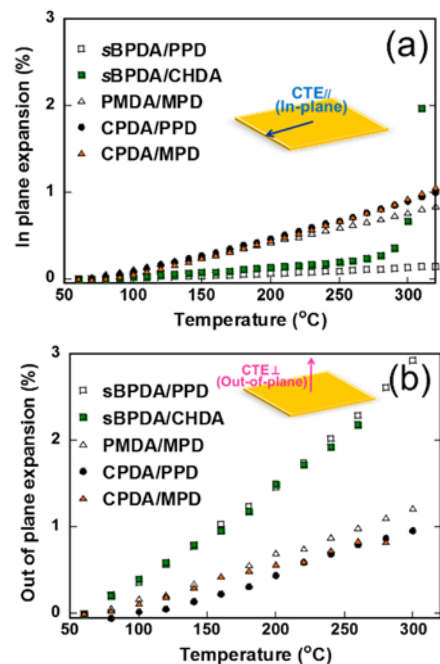


Fig. 3 (a) In-plane and (b) Out-of-plane thermal expansion behaviors of PIs

Table 1. Birefringence  $\Delta n$ , refractive indices  $n$ , molecular chain orientations coefficient  $P_{200}$ , packing coefficients  $K_p$ , and coefficients of volumetric thermal expansion CVE (ppm/K) of PI films.

	$\Delta n$	$n_{1310 \text{ nm}}$	$P_{200}$	$K_p$	CVE
sBPDA/PPD	0.19	1.73	-0.38	0.65	130
sBPDA/CHDA	0.15	1.64	-0.40	0.63	135
PMDA/MPD	0.03	1.64	-0.09	0.62	117
CPDA/PPD	0.02	1.58	-0.08	0.67	127
CPDA/MPD	0.00	1.58	-0.02	0.67	124

CPDA/MPD 薄膜は最も大きな  $K_p$  を示したが、CPDA-PI は吸湿性が高いために  $n$  が大きく測定された可能性がある。 $K_p$  の小さな sBPDA/CHDA が sBPDA/PPD に比べて 5 ppm/K 大きな CVE を示す一方で、 $K_p$  が最も大きな CPDA/MPD は PMDA/MPD に比べて CVE が 7 ppm/K 大きい。これまでの我々の報告[1,4]と同様、 $K_p$  と CVE の間に明確な比例関係は存在せず、凝集構造が密な PI が必ずしも小さな CVE を示すわけではない。

## 2. PI 薄膜の光透過スペクトル

PI 薄膜の UV-Vis 吸収スペクトルを Fig.4 に示す。全芳香族 PI の UV-Vis スペクトル(図中点線)では 400 nm より高波長域に吸収端が観測される一方で、半脂環式 PI (図中実線)では 400 nm より低波長域に吸収端が観測された。特に CPDA/PPD, CPDA/MPD 薄膜はそれぞれ約 320, 310 nm に吸収端が観測されたことから、酸二無水物部への脂環式構造の導入が高透明化に有効である。このような脂環式構造導入による透明性の向上は分子内電荷移動相互作用の抑制[11]に由来する。

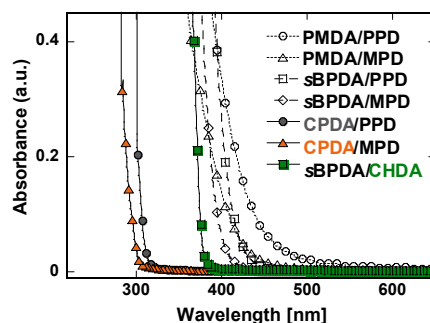


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of PI films.

## 3. PI 薄膜の体積熱膨張挙動と動的緩和挙動

### i. sBPDA-PI の動的緩和挙動と熱膨張挙動

sBPDA-PI 薄膜の  $-130 \sim 400$  °C における損失弾性率曲線を Fig. 5 に示す。全てのスペクトルにおいて  $150 \sim 180$  °C に緩和成分が観測されており、これはビフェニル部分の回転運動[12]あるいはイミド環-フェニル環間の回転運動に伴う主鎖の緩和と考えられる。全芳香族 PI 薄膜において二つの緩和成分が観測されたが、sBPDA/CHDA 薄膜では約 0 °C にもう一つの緩和成分が観測された。この新たな緩和成分は Fig. 6 に示すようなシクロヘキシル基の互変異性に伴う緩和[13]と推測される。

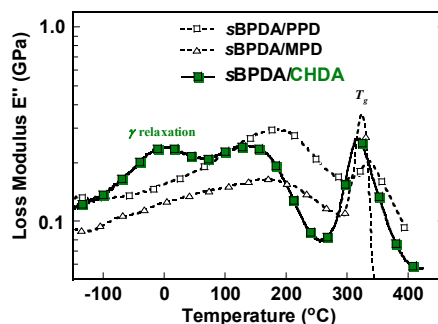


Fig. 5 Loss elastic modulus of sBPDA-PIs, operated at 10Hz.

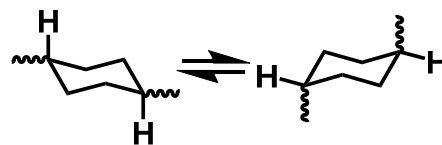


Fig. 6 Two alternative chair form of cyclohexyl linkage.

DFT 計算によりフェニル環およびシクロヘキシル環の異なるコンホメーション(二面角)でのエネルギーをそれぞれ算出した(Fig. 8a)。フェニル-イミド間の回転障壁 (15 kJ/mol) に比べ、シクロヘキシル-イミド間では 60 kJ/mol 以上の大きな活性化エネルギーが必要であり、sBPDA/CHDA 主鎖の回転に由来する緩和は sBPDA/PPD に比べ活性化しにくいと考えられる。前述のように sBPDA/CHDA の CVE 値は sBPDA/PPD に比べて約 5 ppm/K 高い値であった。シクロヘキシル基の互変異性に伴う緩和運動が隣接の分子鎖に影響するため、sBPDA/PPD 薄膜に比べて sBPDA/CHDA 薄膜の CVE が増大したと考えられる。

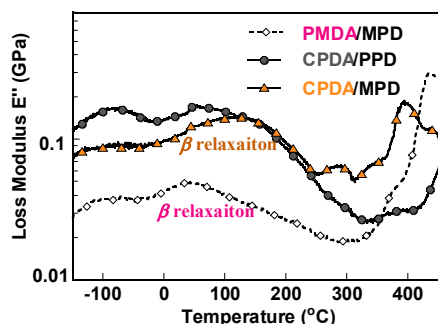


Fig. 7 Loss elastic modulus of PI films, operated at 10Hz.

## ii. CPDA-PI の緩和挙動と熱膨張挙動

PMDA/MPD, CPDA-PI 薄膜の $-130\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ における損失弾性率曲線を Fig. 7 に示す. これらの PI 薄膜の  $T_g$  は  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上であり,  $40\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  に観測された緩和成分は主鎖の回転運動に由来すると考えられる.

sBPDA-PI と同様, DFT 計算を用いフェニルジイミド環およびシクロペンチルジイミド環の異なるコンホメーションでのエネルギーをそれぞれ算出した(Fig. 8b). 3.i 節の系と異なり, 両者の自由回転に要する活性化エネルギーには差異がほとんどないと考えられる. 緩和成分の温度域が広いこと, 本論では  $\beta$  緩和に要する活性化エネルギー[12]を算出しないが, 芳香環に由来する分子間相互作用の有無が熱膨張挙動に及ぼす影響は大きくないと考えられる.

CPDA/MPD 薄膜の CVE 値が PMDA/MPD に比べ  $7\text{ ppm/K}$  大きい原因として, ① CPDA を酸二無水物に用いた PI は全芳香族 PI に比べ分子量が上昇しにくいこと, ② CPDA-PI は吸湿性が高いこと, ③ CPDA/MPD は PMDA/MPD に比べて繰り返し単位長さが短く, 単位体積当たりの緩和を引き起こすセグメント(回転可能部位: イミド-フェニル結合)数が増えることが挙げられる.

### 【まとめ】

主鎖に脂環式構造を有する PI 群について, それらの体積熱膨張挙動, 光透過性及び主鎖の運動性を評価した. ジアミン部が脂環構造からなる PI 薄膜は全芳香族 PI と主鎖の緩和挙動が大きく異なる一方, 酸二無水物部が脂環構造からなる PI では全芳香族 PI と主鎖の緩和挙動が類似であり, 体積熱膨張係数 (CVE) が同程度でありながら可視域の透過性が大きく向上することが明らかとなった.

### 【参考文献】

- [1] 岡田, 安藤, *ポリイミド最新の進歩 2014*, **21**, 92 (2014). [2] Wittmann, J. C., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **16**, 4443 (1969). [3] Ando S., et al., *Polym. J.*, **29**, 69 (1997). [4] 関口, 安藤, *高分子学会予稿集*, **60**(1), 665 (2011). [5] Volksen W. et al., *React. Funct. Polym.*, **30**, 61 (1996). [6] Seino H. et al., *High Perform Polym.*, **11**, 255 (1999). [7] Zhang Z. M. et al., *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905 (1998). [8] Terui Y., Ando S., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 2354 (2004). [9] Pottiger M. T., et al., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **32**, 825 (1994). [10] Hasegawa M. et al., *Eur. Polym. J.*, **4**, 349 (1989). [11] Wakita J., et al., *J. Phys. Chem. B.*, **113**(46), 15212 (2009). [12] Kochi M., et al., *High Perform. Polym.*, **17**, 335 (2005). [13] Heijboer J., *Kolloid Z.*, **171**, 7 (1960).

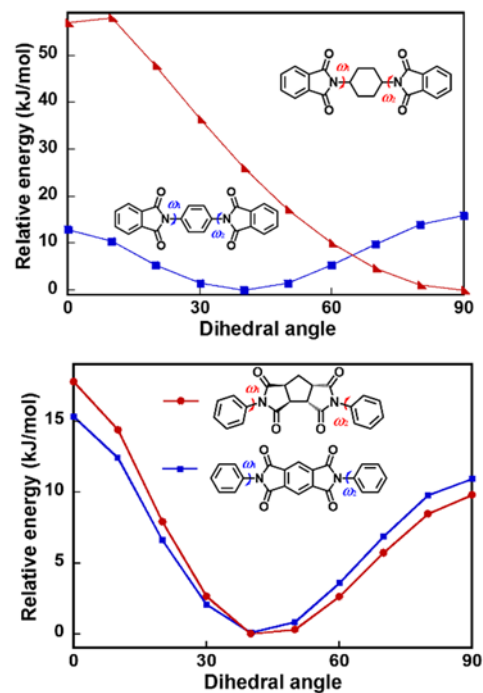


Fig. 8 Comparison of calculated conformational energies for model compounds. (a) cyclohexyl vs. phenyl, and (b) cyclopentylidene vs. phenylidene.