

化学・熱イミド化併用法による難溶性高 Tg 脂環式ポリイミドの低温フィルム作製と成膜性

東工芸大工 ○石黒榮梨子・小澤 将希・松本 利彦

ABSTRACT: Alicyclic polyimide films with high glass transition temperature were prepared from a keto-containing polyalicyclic dianhydride (CpODA) and aromatic diamines by a thermal and a combined chemical & thermal imidization methods. In the combined method, the imidization ratio of PI(CpODA+3,4'-DDE) reached 100 % when cured even at 200 °C. All the polyimide films possessed excellent thermal stability and most of the polyimides had Tg's over 330 °C. The coefficient of thermal expansion (CTE) value of thermally imidized PI(CpODA+4,4'-DABA) was as low as 17 ppm/K. The retardation data of the low-CTE films suggested that the polyimide chains were aligned along in-plane direction. The polyimide films exhibited $\lambda_{\text{cut-off}}$'s shorter than 336 nm, and the Tvis values were over 85%. Especially, PI(CpODA+3,4'-DDE) prepared by the combined method had outstanding optical properties (Tvis:88 %, $\lambda_{\text{cut-off}}$'s:278 nm) due to the low temperature film-fabrication.

1. 緒言

ディスプレイ用光学フィルム、タッチパネルなど各種光学部材料に用いる透明ポリマーを実用化させるには、光学特性を高性能化するとともに、耐熱性や熱膨張性などの特性を向上させていくことが必要となる。われわれは、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) と各種芳香族ジアミンから優れた耐熱性を有する無色透明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、高温イミド化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高温酸化着色が懸念される。高温プロセスを必要としない方法に化学イミド化法があるが、高いガラス転移温度を有するポリイミドは沈殿しフィルム作製は困難であった。今回、化学イミド化と熱イミド化を併用した難溶性高 Tg ポリイミドの低温ポリイミドフィルム作製法について報告する。

2. 実験

2.1 操作

使用したモノマーの構造式と略称名を Scheme 1 に示した。ポリアミド酸の合成：昇華精製した芳香族ジアミンを DMAc に溶解させ、等モルの CpODA を加え、窒素気流中、室温で所定時間攪拌した。熱イミド化法：ポリアミド酸溶液をガラス基板にキャスト後、減圧下 350 °C で加熱した。ガラス板を熱水に浸しフィルムを剥離させ回収した。また、最終焼成温度が 300 °C、200 °C と異なる温度でフィルム作製を行った。

化学・熱イミド化併用法：代表的な例を以下に示した。ポリアミド酸の化学イミド化：PAA(CpODA+3,4'-DDE)溶液 2.92 g(CpODA, 3,4'-DDE 1.0 mmol, 固形分濃度 20 wt%)にトリエチルアミン TEA(1.0 mmol)を加え、次いで無水トリフルオロ酢酸 TFAA(0.6 mmol)を添加した。これを室温において窒素雰囲気中で 12 時間攪拌した。沈殿もしくはゲル化しなかった上記の溶液をガラス基板にキャスト後、減圧下において所定の温度で加熱し、熱イミド化と同様の方法でフィルム作製した。

2.2 測定

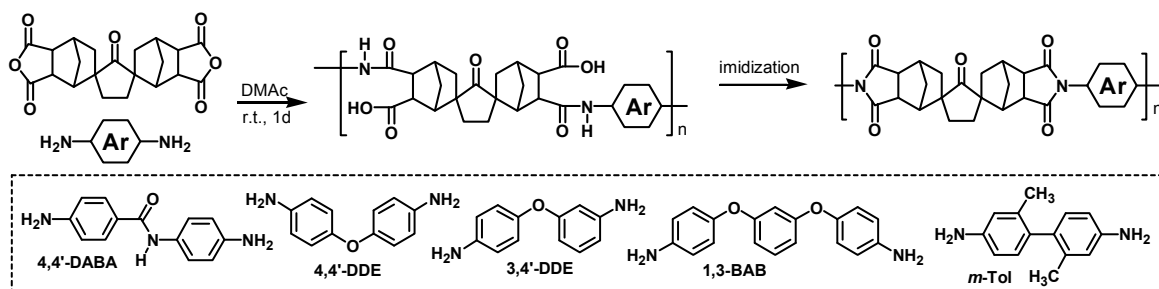
オストワルド粘度計を用いて濃度 0.5 g/dL、30 °C の条件でポリアミド酸の対数粘度を測定した。NMR スペクトルは日本電子(株)製 JNM-Lambda500 分光光度計を用いて測定し、重水素化溶媒に DMSO-d₆、基準物質に TMS を使用した。ガラス転移温度(Tg)は TMA(セイコー電子製 TMA/SS100)および DSC(セイコー電子製 DSC220)で測定した。フィルムサンプル (3.5 mm幅、10 mm長、5-13 μm厚) の線熱膨張係数(CTE)はセイコー電子製 TMA/SS100 を用いて 40-240 °C の範囲で測定し、100-200 °C の平均値から求めた。SEC は以下の条件で測定した。カラム：Shodex社製 KF-806M(×2)+KF-800P、カラム温度：40°C、RI検出器：JASCO社製 RI-2031、展開液：クロロホルム、流速：1 mL/min。リタレーション測定にはアクソメトリクス社(米国)製 Axoscan を用い、1 μm 当たりの値として求めた。

$$\text{面内方向 } R0(\text{nm}) = (n_x - n_y) \times d$$

$$n_x - n_y : \text{膜面内複屈折、} d : \text{膜厚(nm)}$$

$$\text{面外方向 } R_{th}(\text{nm}) = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

$$(n_x + n_y) / 2 - n_z : \text{面外複屈折}$$



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法によるフィルム作製

ポリアミド酸の対数粘度は 0.45-1.5 dL/g であり、柔軟フィルム作製に必要な数値 0.3 dL/g 以上を示した。熱イミド化法ではフィルム作製時の焼成温度が著しく膜の性状とポリイミドの分子量に影響を与えることがわかった。焼成温度が 200 °C、300 °C ではフィルムは脆く、350 °C の場合のみ柔軟なフィルムを得られた。Fig. 1 に SEC より求めた数平均分子量 M_n および重量平均分子量 M_w と焼成温度の相関をプロットした。PI(CpODA+3,4'-DDE) はガラス転移温度 T_g (333 °C) 以上の 350°C で焼成した場合のみ高分子量化している。これは、ガラス転移温度近傍で後重合したためだと考えられる。

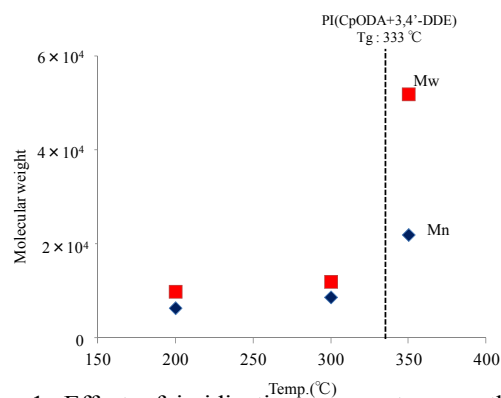


Fig. 1. Effect of imidization temperature on the molecular weight of PI(CpODA+3,4'-DDE) film.

3. 2 化学・熱イミド化併用法によるフィルム作製

上述したように熱イミド化法では柔軟なフィルムを得るために 350 °C の焼成を要する。また、通常の化学イミド化法では生成したポリイミドが重合溶媒 DMAc に難溶なため沈澱し、フィルム作製は困難であった。今回の化学・熱イミド化併用法は、低温で良質な膜を得ることを目指して考案した手法である。まず、一段階目では部分的に化学イミド化させ、ゲル化や沈澱しない条件を探索した(Table 1)。TFAA と TEA の組み合わせのイミド化剤を用いた場合、室温において 12h 攪拌したもの (run 1) ではイミド化率が 30 % 前後であり、DMAc に溶解したままであった。この溶液をガラス板に

Table 1. Chemical imidization conditions and the obtained film quality.

run	Diamine ^{a)} (1 mmol)	anhydride (mmol)	base (mmol)	Temp. (°C)	stirred time (h)	state	Imidization ratio(%) ^{b)}	Film/cure temp. (°C)		
								200	300	350
1	3,4'-DDE	TEA 1	TFAA 0.6	r.t.	12	homo	32	<i>flexible</i>	<i>flexible</i>	<i>flexible</i>
2	3,4'-DDE	TEA 2	TFAA 2	70	1	ppt	96	—	—	—
3	3,4'-DDE	TEA 1	Ac2O 0.6	r.t.	16	homo	60	brittle	brittle	<i>flexible</i>
4	3,4'-DDE	pyridine 1	TFAA 0.6	r.t.	19	homo	60	—	—	brittle
5	4,4'-DABA	TEA 2	TFAA 2	r.t.	16	homo	ND	<i>flexible</i>	—	—

a) CpODA=1.0 mmol, in DMAc 20 wt%, b) by ¹H NMR in DMSO

キャスト後、減圧下において比較的低温の 200 °C で焼成した場合でも強靱なフィルムが得られ、¹H NMR から求めたイミド化率は 100 % であった。また、このイミド化剤として(TFAA+TEA)を用いた時に生成するイソイミド構造は確認されなかった¹⁾。

Fig. 2 に同じポリアミド酸を使用し、二つの異なる方法で作製した PI(CpODA+3,4'-DDE) フィルムの SEC 曲線を示した。化学・熱イミド化併用法で 200 °C 焼成したフィルムは、熱イミド化法で 350 °C 焼成で作製したものより高い分子量を有していた。これは TFAA と TEA による部分的イミド化によって、ポリアミド酸の分解反応が抑制され、残ったフリーなジアミンが高温で無水物部分と後重合したからである。

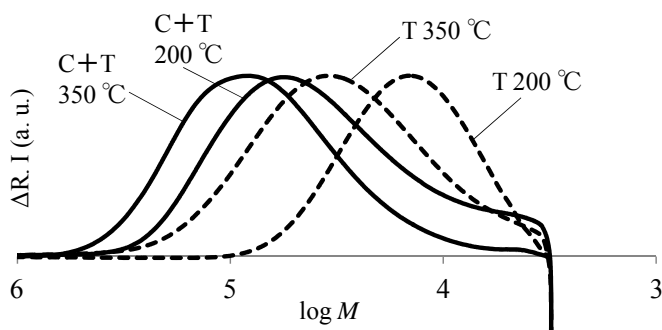


Fig. 2. SEC profiles of PI(CpODA + 3,4'-DDE) polyimide films imidized at different temperatures by two methods, a thermal (T, dashed lines) and a chemical & thermal (C+T, solid lines) methods.

3. 3 特性評価

Table 2 に CpODA と種々のジアミンから異なる二つの方法で作製したポリイミドフィルムの熱的性質を示した。ジアミンの違いによる 5%重量減少温度、分解温度の大きな差は観察されず、二つの方法で作製したフィルムは同等の熱分解特性を有している。ガラス転移温度(Tg)はジアミンの構造に大きく依存し、290-354 °C の広範囲に観察された。屈曲性のあるエーテル結合が複数あるジアミン(1,3-BAB)、ベンゼン環に官能基が *m*-位にあるもの (*m*-Tol) は Tg が比較的低い。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 の多脂環構造に加え、ケト基同士の間極子-双極子相互作用によってポリマー差間に引力が働き、高分子鎖のミクロブラウン運動が高温側まで抑制されたことによって高 Tg を示したと考えられる。また、PI(CpODA+4,4'-DABA)は Tg が 400 °C 以下には Tg が認められない。高 Tg は、アミド部分の分子間水素結合のためである。柔軟なポリイミドフィルムが得られた場合についてフィルムの UV-vis 透過スペクトルを測定した。Table 2 より可視光領域 (400-780 nm) での平均透過率はほとんどの場合で 85 % 以上、透過率が 1 % 以下になる吸収端波長 λ cut-off は 278-337 nm であり、完全に無色透明である。化学・熱イミド化併用法で低温(200 °C) 焼成したフィルムは、350 °C で熱イミド化したものよりも酸化着色が抑えられ、可視域光平均透過率が 86 % 以上と高い。CTE は、作製したほとんどのポリイミドフィルムで延伸していない既存の芳香族ポリイミドやポリカーボネートなどの汎用透明樹脂と同等であったが、ジアミンにアミド結合を有する 4,4'-DABA を用いたものは銅並みに低い 17 ppm/K であった。これをリタレーション測定から考察した。

Table 3 にリタレーション値を示した。350 °C で熱イミド化した PI(CpODA+3,4'-DDE)(CTE:57 ppm/K)は膜面内、膜厚方向ともにリタレーション値に違いはなく殆ど配向していない。350 °C で熱イミド化した PI(CpODA+4,4'-DABA)(17 ppm/K)では面内方向と面外方向の屈折率差を反映したリタレーション値 Rth が大きい。このことからポリイミド鎖は面内配向していると考えられる。化学・熱イミド化併用法において 200 °C で作製した PI(CpODA+4,4'-DABA) (24 ppm/K)は、熱イミド化した試料と比べて配向が不十分である。ガラス転移温度近くで焼成しないと分子運動を獲得できずに再配向しないことが考えられる。剛直な構造のポリイミドでは面内配向が強くなることが報告されており²⁾、ポリマーの体積膨張係数が変わらないと仮定するとは面外配向していない膜厚

方向に膨張することで CTE が低く抑えられたと考えられる。

Table 2. Thermal properties of CpODA-based alicyclic polyimide films.

method ^{a)}	diamine	T5 ^{b)} (°C)	Td ^{c)} (°C)	Tg ^{d)} (°C)	CTE ^{f)} (ppm/K)	Tvis ^{h)} (%)	λcut-off ⁱ⁾ (nm)	thickness (μm)
C+T	4,4'-DABA	472	495	>400	24 ^{g)}	86	334	12
	3,4'-DDE	472	488	331	54	88	278	12
T	4,4'-DABA	481	501	>400	17	84	337	11
	3,4'-DDE	467	483	333	57	85	289	11
	4,4'-DDE	468	488	354	49	86	290	5
	1,3-BAB	487	496	290 ^{e)}	56	88	291	11
	<i>m</i> -Tol	459	475	322	69	87	292	13

^{a)} C+T : combined chemical and thermal imidization(200 °C), T : thermal imidization(300-350 °C). ^{b)} 5 % weight-loss and ^{c)} decomposition temperatures in N₂ at 10 K/min. ^{d)} measured by TMA in air at 10 K/min. ^{e)} by DSC. ^{f)} coefficient of thermal expansion(100-200 °C) measured by TMA in air or ^{g)} N₂. ^{h)} averaged transmittance in visible region (400-780 nm). ⁱ⁾ wavelength at 1 % transmittance.

Table 3. Retardation values of CpODA-based polyimide films.

PI(CpODA+3,4'-DDE)T CTE:57 ppm/K		PI(CpODA+4,4'-DABA)T CTE:17 ppm/K		PI(CpODA+4,4'-DABA)C+T CTE:24 ppm/K	
R0 (nm)	Rth (nm)	R0 (nm)	Rth (nm)	R0 (nm)	Rth (nm)
0.0	1.7	0.1	113.6	0.9	56.8

Retardation value is divide by the thickness (in μm unit) and normalized.

4. 結論

熱イミド化法では Tg 以上で加熱した場合のみ、分子量の高い柔軟なフィルムが得られた。化学・熱イミド化併用法は、ポリアミド酸にイミド化剤 (TFAA+TEA) を添加し、室温で反応させることによって部分的にイミド化させ、均一な溶液を得、これを 200 °C の低温で熱処理することによって、100 %イミド化した柔軟なポリイミドフィルムを作製することができた。二つの方法で作製した PI フィルムの 5 %重量減少温度は 460 °C 以上、ガラス転移温度も 300 °C 以上と脂環式ポリイミドとしては極めて高い耐熱性を示した。また、アミド結合を持つジアミン 4,4'-DABA を用いたものは CTE が銅板なみの 17 ppm/K と低い値を示した。リタデーション測定よりポリイミド鎖は面内配向しており、膜厚方向に膨張したものと考えられる。可視域平均透過率は 200 °C で作製したフィルムでは高温焼成による酸化着色が抑えられ 86 %以上と高い値を示した。今回作製した脂環式ポリイミドはオプトエレクトロニクス用フレキシブル基板としての応用が期待される。

参考文献

- 1) A. Mochizuki, T. Teranishi, and M. Ueda, *Polymer Journal*, **26**, 315-323(1994).
- 2) J. Ishii, A. Takata, Y. Oami, R. Yokota, L. Vladimirov, and M. Hasegawa, *European Polymer Journal*, **46**, 681-693(2010).