

# 核水素化トリメリット酸無水物から誘導される透明ポリイミド(7) 立体構造制御による低熱膨張化の検討

東邦大理 木曾 貴彦、石井 淳一、長谷川 匡俊

**【緒言】**近年、オプトエレクトロニクス分野で透明耐熱材料が求められている。最近様々な透明ポリイミドが検討されているが、脂環式ジアミンを用いると重合時に塩形成が起こり、脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いるとしばしば重合度が十分上がらないといった問題が生じる。以前我々は核水素化トリメリット酸無水物 (HTA) から得られる新規なモノマーを用いて、極めて透明で高重合度の脂環式ポリイミド (PI) を開発した[1]。この PI 系は様々な有機溶媒に可溶であり、高  $T_g$  および高透明性を示したが、低熱膨張特性は示さなかった。そこで本研究では、シクロヘキサンイミド部位の立体構造を制御し且つ中央芳香族ユニットとの間の連結基をより剛直なアミド基に変更することで、高透明性を犠牲にすることなく低熱膨張化の可能性を検討した。

## 要求特性の目標値

1. 高透明性.....400nm における光透過率  $T_{400} > 80 \%$
2. 熱寸法安定性.....線熱膨張係数 CTE  $< 20 \text{ ppm / K}$
3. 溶液加工性.....非アミド系汎用有機溶媒に可溶
4. 製造工程時における耐熱性..... $T_g > 300 \text{ }^\circ\text{C}$
5. 膜靱性.....破断伸び( $\epsilon_b$ )  $> 20 \%$

**【実験】**まず立体構造を制御 (steric structure-controlled) したssc-HTAと4,4'-ビフェノールおよびDABAから得られた2種類の高純度テトラカルボン酸二無水物 (ssc-HTA44BPおよびssc-HTA-DABA、図1) を合成した。これらと各種ジアミンより常法にてポリアミド酸 (PAA) を重合した。これに化学イミド化剤を加え、室温で一日攪拌して化学イミド化を完結させた。得られた均一なPI溶液をメタノールに滴下・析出させてPI粉末として回収し、汎用の有機溶媒に再溶解させて均一なPI溶液とし、ガラス基板に塗布・乾燥・熱処理して線熱膨張係数 (CTE)、400nmにおける光透過率 ( $T_{400}$ )、濁り度(Haze)、黄色度指数(YI)および機械的特性等を評価した。

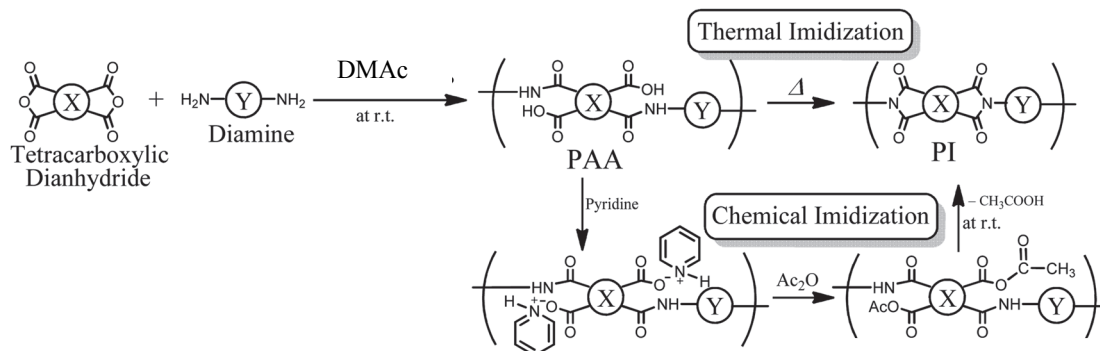


図2 ポリイミドの合成経路

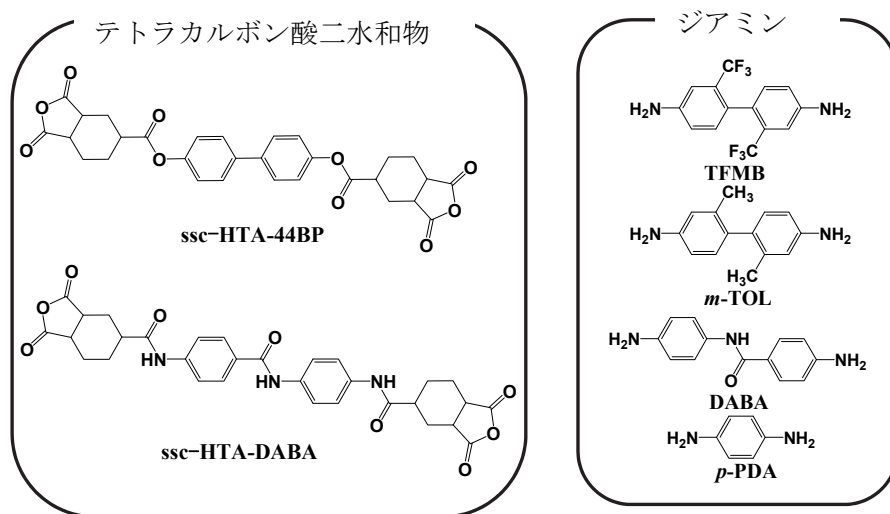


図3 用いたモノマーの分子構造

【結果と考察】1. エステル基含有 PI フィルムの物性

ssc-HTA44BP と TFMB から得られた PI フィルムは高透明で濁りがなく(低 Haze)、無着色(極めて低い YI 値)であった。この高い透明性は電荷移動相互作用が妨害された効果によるものである。さらに表 2 に示すように、この系はアミド系溶媒に加え、各種非吸湿性溶媒にも高い溶解性を示し、PI 粉末は室温で CPN に 20 wt% の固形分濃度まで再溶解可能であり、安定なワニスを与えた。シクロヘキサン環を立体構造制御することで、高透明性を維持したまま幾分 CTE が低下したが、期待した程ではなかった。一方 TFMB の代わりに DABA を用いると、若干透明性が低下したものの、高  $T_g$  化と低 CTE 化に有利であった。

表 1 エステル基含有 PI フィルムの物性

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	$[\eta]_{PAA}$ (dL/g)	cure	$T_{400}$ (%)	YI	Haze (%)	$\Delta n$	CTE (ppm/K)	$T_g$ (°C)	$\epsilon_b$ (%)
HTA44BP	TFMB	1.00	C	88.5	1.27	0.62	0.012	69.7	274	27.9
	TFMB	1.67	C	87.0	1.43	0.93	0.041	60.1	231	12.8
ssc-HTA44BP	DABA	2.02	C	68.6	6.05	2.86	0.063	45.8	392	11.4
	<i>m</i> -TOL	4.13	C	76.1	4.76	2.01	0.051	61.8	227	19.2

表 2 PI 粉末の溶解性試験結果 (@ 1wt%)

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	CPN	CHN	DMF	DMAc	NMP	DMSO	GBL	Tri-GL
HTA44BP	TFMB	++	++	++	++	++	++	++	++
	DABA	-	-	++	++	++	++	-	-
ssc-HTA44BP	DABA	-	-	++	++	++	++	-	-
	<i>m</i> -TOL	++	+	++	++	++	++	++	-

(++) soluble at room temperature, (+) soluble upon heating, (-) insoluble.

CPN: Cyclopentanone, CHN: Cyclohexanone, GBL:  $\gamma$ -Butyrolactone, Tri-GL: Triethyleneglycol dimethyl ether.

## 2. アミド基含有 PI フィルムの物性

本研究では、イミド化の経路(化学・熱イミド化)が物性に与える影響についても調べた。図 2 にそれぞれの反応経路を示す。得られた PI 系の膜物性の一例を表 3 に示す。

ssc-HTA-DABA と TFMB から得られた PI フィルムは高透明で濁りがなく(低 Haze)、目視上完全に無着色(極めて低い YI 値)であった。このような高い透明性は、イミド部位に脂環構造をしたことで分子内・分子間電荷移動(CT)相互作用が妨害された効果によるものである。さらに表 4 に示すように、この系はアミド系溶媒に加え、各種非吸湿性溶媒にも高い溶解性を示し、PI 粉末は室温で GBL に 20 wt%の固形分濃度まで再溶解可能であり、安定なワニスを与えた。しかしながら、期待した程の低熱膨張性は示さなかった(CTE=48 ppm/K)。

一方ジアミン成分として TFMB の代わりに DABA を用い、化学イミド化により得られた系では、若干透明性と溶解性が低下したものの、高  $T_g$  化および低 CTE 化するのに一定の効果が見られた。また、この PI フィルムの破断伸度( $\epsilon_b$ )は 35 %であり、脂環式 PI 系には非常にフレキシブルであった。TFMB 系に比べて光透過率の若干の低下が見られた。これは DABA ジアミンモノマー中に含まれる痕跡量の着色性不純物の影響によるものと思われる。この系を熱イミド化して PI フィルムを作製した結果、CTE が 22.7 ppm/K まで低下した。しかし一方でフィルムの透明性の低下も認められた。このように高透明性保持の観点からは化学イミド化が明らかに有利であることがわかった。

表 3 アミド基含有 PI フィルムの物性

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	cure	$T_{400}$ (%)	YI	Haze (%)	$\Delta n$	CTE (ppm/K)	$T_g$ (°C)	$\epsilon_b$ (%)
ssc-HTA-DABA	TFMB	3.09	C	81.9	1.65	0.72	0.024	48.1	260	---
	DABA	5.57	C	73.2	4.75	1.18	0.057	36.2	291	35.4
	DABA	6.89	T	60.7	8.94	2.80	0.097	22.7	318	26.8
	<i>p</i> -PDA	3.98	T	72.3	5.84	1.53	0.069	28.6	274	35.9

表 4 PI 粉末の溶解性試験結果 (@1wt%)

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	CPN	CHN	DMF	DMAc	NMP	DMSO	GBL	Tri-GL
ssc-HTA-DABA	TFMB	++	+	++	++	++	++	++	++
	DABA	-	-	++	++	++	++	+	+

(++) soluble at room temperature, (+) soluble upon heating, (-) insoluble.

CPN: Cyclopentanone, CHN: Cyclohexanone, GBL:  $\gamma$ -Butyrolactone, Tri-GL: Triethyleneglycol dimethyl ether.

【参考文献】 [1] M. Hasegawa, et al., *Eur. Polym. J.*, **48**, 483 (2012).