

# ポリイミドワニスからのキャスト製膜により誘起される透明ポリイミドの面内配向(19). 超低熱膨張性半脂環式ポリイミド

東邦大理 渡部 裕平、石井 淳一、長谷川 匡俊

【緒言】現在、液晶ディスプレイ(LCD)等の表示パネルにはガラス基板が用いられているが、今後の更なる薄型化、フレキシブル化、軽量化を目指し、ガラス基板代替として透明プラスチック基板材料の開発が行われている。しかしながら、現行の透明エンジニアプラスチックでは、耐熱性や寸法安定性(低熱膨張特性)の点で不十分であり、そのまま適用することは困難である。一方、極めて耐熱性が高く、低熱膨張化が可能であるポリイミド(PI)系では、主鎖が剛直で直線的であるため溶媒溶解性に乏しいのに加え、電荷移動相互作用に起因して強く着色しているために[1]、これもまたそのまま適用困難である。溶媒可溶性のPI系の場合、溶液(ワニス)を基板上に塗布・乾燥して製膜するだけで(イミド化を伴わずに)、面内配向が誘起されて低熱膨張特性を発現することは困難だと考えられていた[2-4]。本研究では、優れた溶解性を示し、且つPIワニスをキャスト製膜するだけで極めて低い線熱膨張係数(CTE)を発現する透明半脂環式ポリイミド系の開発を検討した。

## 要求特性の目標値

1. 高透明性: 400 nmにおける光透過率  $T_{400} > 80\%$
2. 寸法安定性: 線熱膨張係数  $CTE < 10 \text{ ppm/K}$
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:  $T_g > 300^\circ\text{C}$
5. 膜韌性: 破断伸び  $\epsilon_b > 20\%$

【実験】アミド基含有ジアミン(ABMB)は、無水THF中、TFMBと2倍モル量の4-ニトロベンゾイルクロリド(4-NBC)より得られたジニトロ体をエタノール中Pd/C存在下、水素雰囲気中 $80^\circ\text{C}$ で還元し、再結晶により精製した。FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析およびDSCより、分子構造および純度を確認した。脱水したDMAcにジアミンを溶解後、等モルのテトラカルボン酸二無水物

粉末を徐々に加え、室温で数日攪拌し、ポリイミド(PI)の前駆体である均一なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。イミド化は次の2つの方法で行った: ①PAA溶液に脱水環化試薬を滴下して化学イミド化し、貧溶媒中に滴下してPIを析出させて粉末として単離・乾燥した後、得られたPI粉末を再溶解して安定なワニスとし、塗布・乾燥・熱処理する方法(化学イミド化:C)、②PAA溶液をガラス基板上に流延し、 $60^\circ\text{C}/2\text{h}$ 乾燥した後、真空中 $200^\circ\text{C}/1\text{h}+300^\circ\text{C}/1\text{h}$ の条件で熱イミド化する方法(熱イミド化:T)。得られたPIフィルムについて $T_g$ 、CTE、400 nm における光透過率( $T_{400}$ )、黄色度指数(YI)、機械的特性等を評価した。

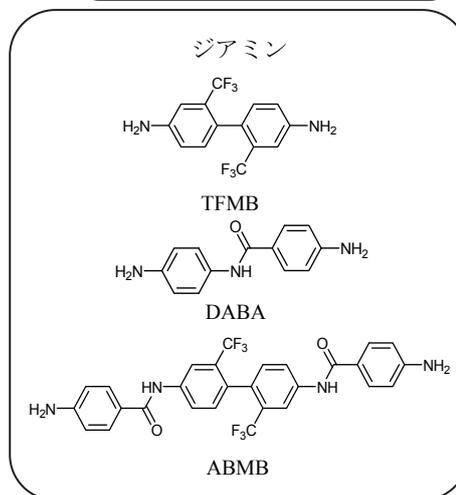
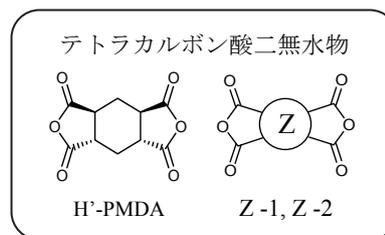


図1 使用したモノマーの分子構造

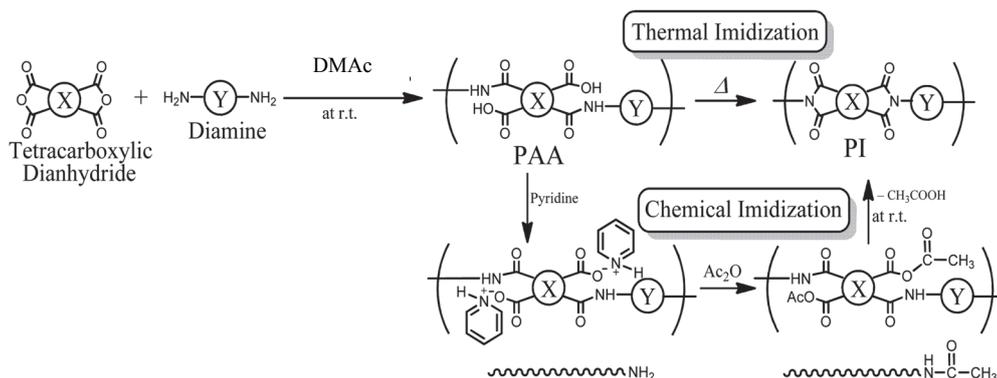


図2 ポリイミドの合成経路

**【結果と考察】**表1に化学イミド化を経由して得られたPIの膜物性を示す。主鎖の直線性が比較的高いH'-PMDA/TFMB系PIフィルムは優れた透明性( $T_{400}=89.5\%$ )を示すが、CTE値はそれほど低くはならなかった。次にこの系に対して、アミド結合を有するDABAを、化学イミド化が可能な最大量(ゲル化を生じない量)即ち20 mol%を共重合してみたが、低CTE化への効果は希薄であり、TFMBとDABAを単純に共重合するだけでは目標特性(特に低CTE化)の達成は困難であった。そこで本研究では、分子中にアミド基とCF<sub>3</sub>基を有する新規ジアミンABMBを合成し、これを用いたPI系を検討した。H'-PMDA/ABMB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に易溶であり、安定なワニスを与えた。更にこの系は濁りのない(低Haze)無着色のフィルムを与え、比較的低CTE(25.4 ppm/K)および高 $T_g$ (326°C)を示した。更なる低CTE化を期待し、この系に対してZ-1を50 mol%共重合したところ、高透明性と高 $T_g$ を維持したまま、更に低CTE化(15.7 ppm/K)することが可能であった。Z-1の含有量を更に70 mol%まで増加した共重合系では、均一状態を保持したまま化学イミド化が可能であったが、溶解性の低下からPI粉末を再溶解しキャストした際に白濁が生じた為、事実上熱イミド化による製膜工程しか適用できなかった。そこで新たな共重合成分として、テトラカルボン酸二無水物Z-2をZ-1と共に用いた共重合系について検討した結果、均一状態を保持したまま化学イミド化が可能となり、十分フレキシブル( $\epsilon_b > 30\%$ )で目視上濁りのない無着色( $T_{400}=80.6\%$ 、 $YI=2.5$ )のキャストフィルムが得られた。更にこの共重合系は極めて低いCTE値(7.3 ppm/K)を発現した。

表1 ABMB系PIフィルムの物性

Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	$\eta_{inh}$ (PAA) (dL/g)	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$T_{400}$ (%)	$\Delta n_{th}$	Haze (%)	YI	$\epsilon_b \max$ (%)	$E$ (GPa)
	TFMB (80) DABA (20)	4.10	363	43.6	81.8	0.047	---	2.2	---	---
	ABMB	4.13	326	25.4	71.1	0.067	2.1	7.8	21.4	3.17
H'-PMDA	ABMB (80) TFMB (20)	6.10	370	20.0	82.0	0.062	---	2.8	---	---
	ABMB	2.56	324	15.7	74.7	0.098	1.9	4.8	8.2	4.91
H'-PMDA (50) Z-1 (50)	ABMB	4.38	329	7.3	80.6	0.114	1.5	2.5	31.4	7.32
	ABMB	3.98	335	4.2	72.9	0.129	3.4	5.9	19.8	7.38
H'-PMDA (50) Z-1 (70) Z-2 (30)	ABMB	3.98	335	4.2	72.9	0.129	3.4	5.9	19.8	7.38
	ABMB	3.98	335	4.2	72.9	0.129	3.4	5.9	19.8	7.38
H'-PMDA (50) Z-1 (80) Z-2 (20)	ABMB	3.98	335	4.2	72.9	0.129	3.4	5.9	19.8	7.38
	ABMB	3.98	335	4.2	72.9	0.129	3.4	5.9	19.8	7.38

表 2 PI 粉末(C)の溶解性試験結果 (@1 wt%)

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	CPN	CHN	DMF	DMAc	NMP	DMSO	GBL
H'-PMDA	TFMB (80) DABA (20)	-	-	+	+	+	+	-
	ABMB	++	++	++	++	++	++	++
	ABMB (80) TFMB (20)	++	++	++	++	++	++	++
	ABMB	±	±	+	++	++	+	±
H'-PMDA (50); Z-1 (50)	ABMB	±	±	+	++	++	+	±
Z-1 (70); Z-2 (30)	ABMB	±	±	+	++	++	+	-
Z-1 (80); Z-2 (20)	ABMB	±	±	+	+	++	+	-

CPN: Cyclopentanone, CHN: Cyclohexanone, GBL:  $\gamma$ -Butyrolactone, Tri-GL: Triglyme.

(++) soluble at r.t., (+) soluble upon heating, (±) partially soluble or deformed/swelled, (-) insoluble.

図 3 に光透過率－線熱膨張係数プロットを示す。従来の溶液加工性透明 PI 系(◇)は、PES 等の透明エンブレに比べて  $T_g$  が大幅に改善されているが、低 CTE は示さない。また、s-BPDA/t-CHDA 系のような半脂環式透明 PI 系(▲)は熱イミド化により主鎖の高度な面内配向が誘起されて低 CTE を発現するが、PI 自身は不溶であり安定な PI ワニスとはならない。大体 CTE=20 ppm/K を境にして、これより CTE が低い系では PI 自身、溶液加工性を失う傾向が見られる。一方本研究で得られた系は、安定な PI ワニスを塗布・乾燥するだけで、優れた透明性を維持しながら低 CTE 化を発現した。特に Z-1(70);Z-2(30)/ABMB 共重合系(○)は、高い光透過率( $T_{400}=80.6\%$ )に加えて、s-BPDA/t-CHDA 系 PI と比較しても更に低い CTE (7.3 ppm/K) および十分な膜靱性( $\epsilon_b > 30\%$ )を保持しており、現段階での目標特性を達成している。Z-1 を 80 mol% に増やすことで、CTE を 4.2 ppm/K まで下げることが可能であった。

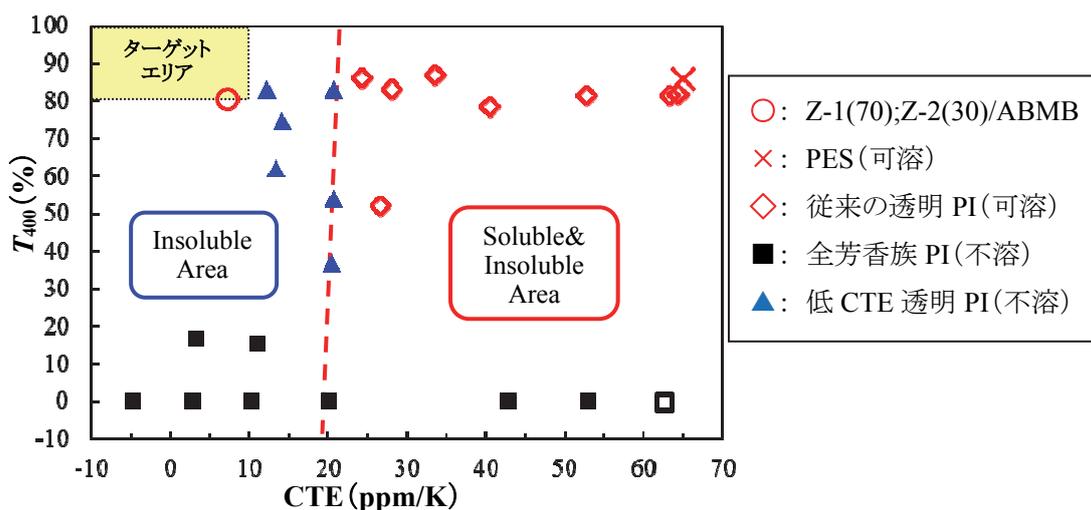


図 3 光透過率－線熱膨張係数プロット

- 【参考文献】 [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).  
 [2] M. Hasegawa, et al., *J. Polym. Sci. Part A*, **51**, 575 (2013).  
 [3] M. Hasegawa, et al., *Polym. Int.*, **63**, 486 (2014).  
 [4] M. Hasegawa, et al., *Polymer*, **55**, 4693 (2014).