

# 溶液キャストにより得られる低熱膨張性透明ポリイミド

東邦大学理学部 長谷川 匡俊

千葉県船橋市三山2-2-1, TEL & FAX: 047-472-1869, E-mail: [mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp](mailto:mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp)

## 1. 透明耐熱材料の必要性

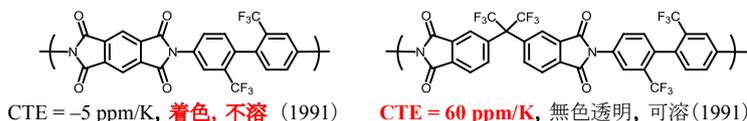
現在、液晶ディスプレイ(LCD)等の画像表示パネルにはガラス基板が用いられているが、軽量化・薄型化・フレキシブル化を目指し、ガラス基板代替として透明プラスチック基板材料の開発が行われている。現行の透明エンブレでは、耐熱性や、画像表示デバイス製造工程時の熱サイクルに対する寸法安定性(低熱膨張特性)の点で不十分であり(例えば、最も耐熱性の高い透明スーパーエンブレ: ポリエーテルスルホンでも  $T_g = 225^\circ\text{C}$ 、 $\text{CTE} = 60 \text{ ppm/K}$ )、そのまま適用することは困難である。一方芳香族ポリイミド(PI)は耐熱性の点ではガラス代替材料として申しぶんなく、フィルム面方向(XY 方向)に低線熱膨張係数(CTE)を示す PI フィルムもいくつか市販されているが、電荷移動相互作用により強く着色しており[1]、プラスチック基板の着色が基本的に不問である

top-emission タイプの OLED 用途を除けば、現行の芳香族 PI 系もそのままでは適用不可である。そのため候補材料として、低 CTE を有する透明 PI 系の開発が検討されてきた。図1にいくつかの系を抜粋して低 CTE・透明 PI 材料開発の変遷を簡潔に表す(図中、赤字は欠点を示している)。

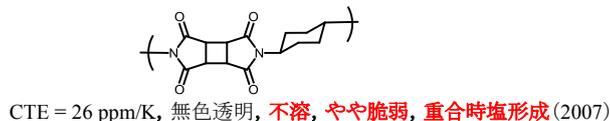
## 2. 低 CTE・透明 PI 開発の変遷(抜粋)

PMDA/TFMB 系は常法(二段階法)にてポリアミド酸(PAA)を製膜しておいて熱イミド化することで XY 方向への主鎖の配向(面内配向[2])が著しく促進され、結果としてこの PI フィルムは極めて低い CTE(負の値)を示す。しなしながらフィルムは強く着色しており、イミド化後は溶媒に不溶である。一方 6FDA/TFMB 系は全芳香族 PI 系としては珍しく無色透明なフィルムを与えるが、低 CTE を示さない[3]。これは 6FDA 由来のジイミド部位において、フタルイミド環が捻じれており、この部分で折れ

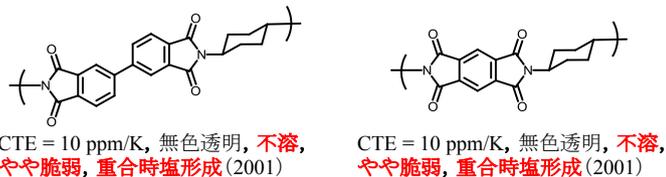
### Wholly aromatic PIs



### Wholly cycloaliphatic PIs



### Semi cycloaliphatic PIs (A-type)



### Semi aromatic PIs (B-type)

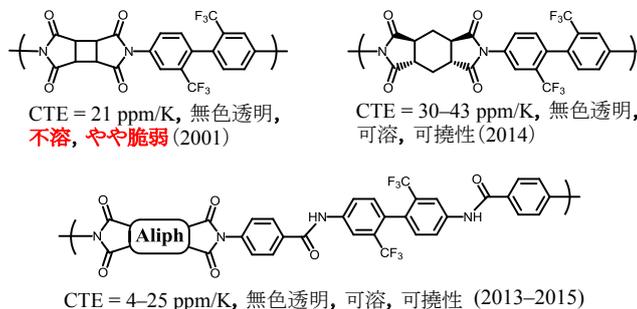


図1 低 CTE・透明ポリイミド開発の変遷

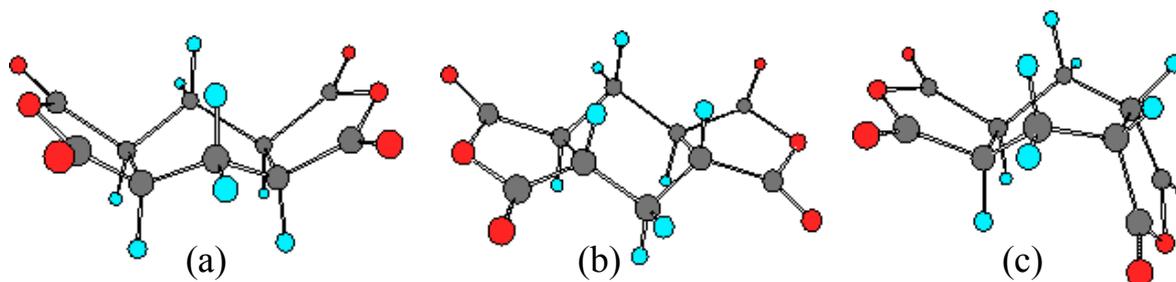


図2 核水素化 PMDA の立体構造: (a) H-PMDA, (b) H'-PMDA, (c) H''-PMDA。

曲がるために主鎖の直線性が失われ、熱イミド化の際に誘起されるべき面内配向が妨げられたことによるものと考えられる。

ジアミン側かテトラカルボン酸側か少なくとも一方に脂肪族モノマーを用いると着色を防ぐことができるが[1]、避けては通れない製造上の重大問題即ち重合反応性問題という実用化への高い壁が立ち上がる。まず脂肪族(通常は脂環式)ジアミンを用いた場合、アミノ基の塩基性の強さに起因して PAA 重合初期段階で塩が形成される。どんなテトラカルボン酸二無水物を使用するかにもよるが、t-CHDA (*trans*-1,4-cyclohexanediamine)を用いると特に強固な塩を形成する傾向があり、例えば PMDA/t-CHDA や CBDA/t-CHDA 系では、通常の方法で重合しようとする、生成した塩が極めて難溶となり、沈澱として析出するため PAA の重合反応が事実上停止する[4]。この2つの系は非常に限定された反応条件でのみ重合することができ、熱イミド化に先立って溶媒抽出等の追加工程を経由すれば均質な透明 PI フィルムを得ることができる[4]。CBDA/t-CHDA 系は CTE=26 ppm/K と比較的低い CTE を示し、PMDA/t-CHDA 系は主鎖構造の高い直線性を反映して更に低下した CTE (10 ppm/K)を示す[4]。s-BPDA/t-CHDA 系でも、PAA 重合時に塩形成が起こるが、塩はそれほど強固ではなく、DMAc 中では塩形成後 100~120°C で短時間加熱してやれば、一部の塩が溶解し、その後は加熱をやめても自身が発する反応熱で一気に塩が溶解して重合が進む。s-BPDA/t-CHDA 系で溶媒に NMP を用いると、このような短時間の加熱操作も必要なく、室温で数日攪拌するだけで、均一なワニスを得られる。しかしながら PI フィルムの着色をできるだけ抑えるという観点からは、溶媒として NMP よりも DMAc の方が明らかに好ましい。s-BPDA/t-CHDA 系は上記のように比較的重合が容易であるのに加え、透明で非常に低い CTE (10 ppm/K)を有する PI フィルムを与えるので、脂肪族ジアミンを用いた透明 PI 系の中では、実用性がありそうである[5]。しかしながらこのフィルムの破断伸びは 10%程度であり、やや脆弱である。t-CHDA を用いる代わりに CHDA のシストランス混合物を用いると、PAA 重合初期に生成する塩は格段に溶解しやすくなる反面、シス-CHDA 由来の折れ曲がり構造により PI フィルムの低 CTE 化は難しくなる。このように、脂環式モノマーの立体構造を如何に制御するかが本研究の成否の鍵となっていることがわかる。このことは後述する結果からも再び強調される。

一方、脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの重合反応では、塩形成を避けることができる。しかしながら実用性のある入手可能な脂環式テトラカルボン酸二無水物は限定されている。シクロブタン型脂環式テトラカルボン酸二無水物(CBDA)は透明性、寸法安定性に有利である。例えば CBDA/TFMB 系は通常の2段階法(PAA 重合・キャスト+熱イミド化)で容易に重合・製膜することができ、熱イミド化により面内配向が進行し、透明で比較的low CTE (21 ppm/K)の PI フィルムを与える[5]。しかしながら CBDA 系 PI は大概溶媒溶解性に乏しく、安定な PI ワニスを得ることは難しい。

また低 CTE を示す CBDA 系 PI フィルムは高韌性にはなりにくい( $\epsilon_b < 10\%$ )。CBDA 系 PI のその他の特徴として、極めて高い重合反応性が挙げられる。ここで言う重合反応性は2次反応速度定数のようなものではなく、最終的に得られた PAA の分子量(または簡易的に固有粘度)を基準としたものであり、こちらの方が反応速度定数よりも実用的である。CBDA の高重合反応性は恐らく酸無水物5員環に蓄積された歪により、重付加反応で CBDA の5員環が開環することで歪が解放されてエネルギー的により安定になるためであると考えられる[6]。これは逆の言い方をすれば、熱イミド化の際に閉環しにくいことを示唆しており、実際に CBDA 系では、熱イミド化を完結するのに、他の系よりも若干高い温度をかける必要がある。これはポリイミドの透明性改善の立場からは好ましくない因子であるので、可能ならば安定なポリイミドワニスとしておいて、熱イミド化のような高温をかけずに単に塗布・乾燥するだけで製膜したいところであるが、CBDA 系 PI は溶媒に不溶なことが多いので、どうしても通常の熱イミド化により製膜せざるを得ない状況にある。

上記 CBDA モノマーは無水マレイン酸の光二量化反応により製造するため、一般の熱反応系のように大型反応釜で一度に大量に製造する方法は適用しにくい。これに対して従来タイプの核水素化 PMDA [H-PMDA、図2(a)]は、大規模生産できるので、低コスト化の可能性もある。しかしながら H-PMDA の PAA 重合反応性は CBDA に比べるとあまり高くはないため、PAA の重合度が上がりやすく、製膜の際にクラックが入る等しばしば製膜困難となる。例えば H-PMDA/4,4'-ODA 系でも PAA の固有粘度は 0.5 dL/g 程度に

留まる[4,7]。これは図2(a)に示すように、H-PMDA の官能基が同じ方向の突き出た立体構造に起因して、残りの官能基が成長鎖により自己立体障害を受けるためであると説明されている[7]。また、H-PMDA 系 PI フィルムは H-PMDA モノマー由来のビスイミド部位の立体構造に起因して、剛直なジアミンを用いても主鎖全体の直線性は崩れてしまうため、実際に低熱膨張特性を発現しにくい[4,8]。これらの事情を考慮すると、脂環式テトラカルボン酸二無水物として H-PMDA を優先して用いるのであれば、PIの溶解性を犠牲にすることなく、重合反応性と低 CTE 特性を改善しうる新規なジ

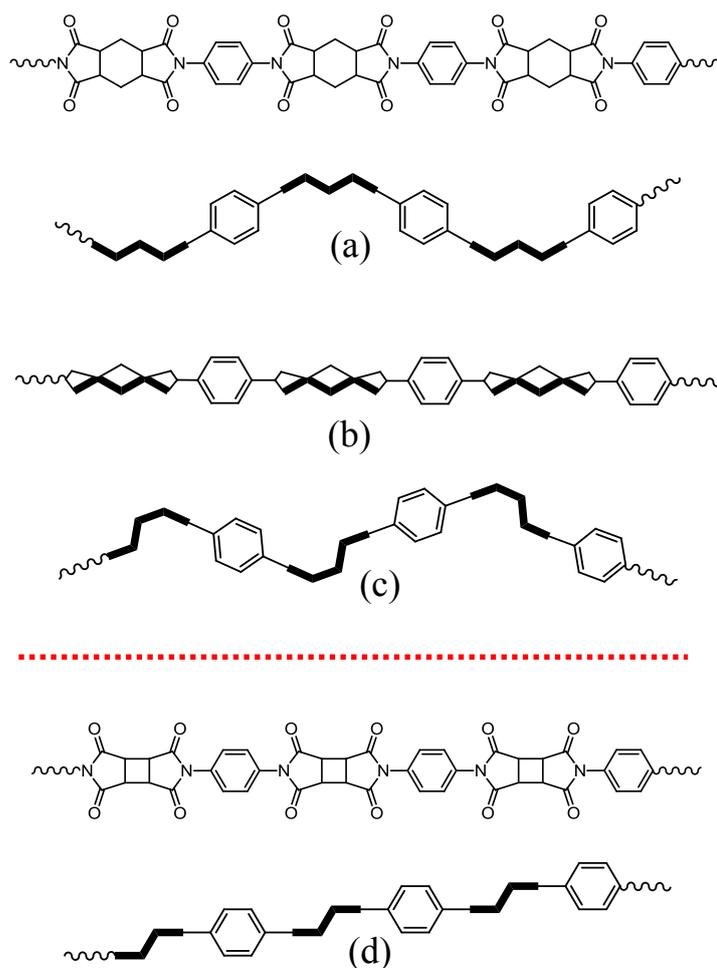


図3 伸び切り鎖の模式図(ジイミド部位のエッジビュー)：(a) H-PMDA, (b) H'-PMDA, (c) H''-PMDA, (d) CBDA 系。ここでは単純化のためジアミンとして *p*-PDA を用いた場合について描かれている。

アミンが必要となる。この観点から我々は、H-PMDA の低重合反応性を克服して高分子量体を得るための重合プロセスの改善検討に加え、目標特性の達成を目指して新規なジアミンモノマーを提案している[9,10]。

一方、立体構造の効果も調査されている。図2に立体構造の異なる、3つの核水素化 PMDA を示す。H"-PMDA は H-PMDA よりもはるかに高い PAA 重合反応性を示す[7]。その理由として、H-PMDA とは異なり、H"-PMDA は官能基(酸無水物基)が反対方向に向いた立体構造をとっており、前述のような自己立体障害を受けにくいためであると考えられる[7]。H'-PMDA も H-PMDA よりもはるかに高い PAA 重合反応性を示すが[8]、この場合、酸無水物5員環の歪による効果が要因として挙げられる。もし5員環に歪が蓄積されていれば、他の異性体よりも熱力学的に不安定となり、標準生成熱に反映されるはずである。実際にボンベ熱量計により得られた燃焼熱データに基づいてこれらの異性体モノマーの 25°Cにおける標準生成熱( $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ )を見積もったところ、H'-PMDA では  $\Delta H_f^{\circ}_{298} = -8.88 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、H-PMDA では  $-1.00 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、H"-PMDA では  $-1.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$  となり、25°Cで比較すると H'-PMDA は他の2つに比べて熱力学的に不安定であることが確かめられた[8]。

以前我々は、PI やポリエステルイミド(PEI)の伸び切り鎖において、主鎖が大きく蛇行することなく、直線性が如何に保持されるかということが、低 CTE 化のために不可欠な因子であり、パラ結合したエステル基は、主鎖の直線性を保持するのに適した連結基であることを明らかにした[11]。ちなみに長鎖アルキレンユニットのような柔軟性の高い構造単位を主鎖中を含む場合は、例え直線的な伸び切り鎖を紙面上で描くことができたとしても、実際には内部回転する箇所が多すぎて殆どランダムコイルとなるため、比較対象外である。同様なコンセプトに基づいて、3つの H-PMDA 異性体から得られる PI 系についても伸び切り鎖の直線性を比較してみると、剛直なジアミンを用いても、H-PMDA 系[図3(a)]や H"-PMDA 系[図3(c)]では、主鎖が大きく蛇行し直線状の形態をとることは困難である。このことは、これらの系が低 CTE を発現しにくい事実と一致している。一方 H'-PMDA を用いると、図3(b)のように伸び切り鎖の直線性が保持されやすくなり、低 CTE 化に有利になると期待される。実際に H'-PMDA/TFMB 系では、分子量ができるだけ高くなるように重合条件を整え、化学イミド化法を適用し、製膜条件を最適化することで、CTE を 29.8 ppm/K まで低減することができる[8]。

CBDA 系では、ビスイミド部位がクランクシャフト状の立体構造(エッジビュー)を有しているが、剛直なジアミンを用いれば伸び切り鎖はかなり直線性の高い形態をとることが可能であり[図3(d)]、CBDA 系 PI フィルムが低 CTE に有利である事実と一致している。

以前我々は、核水素化トリメリット酸無

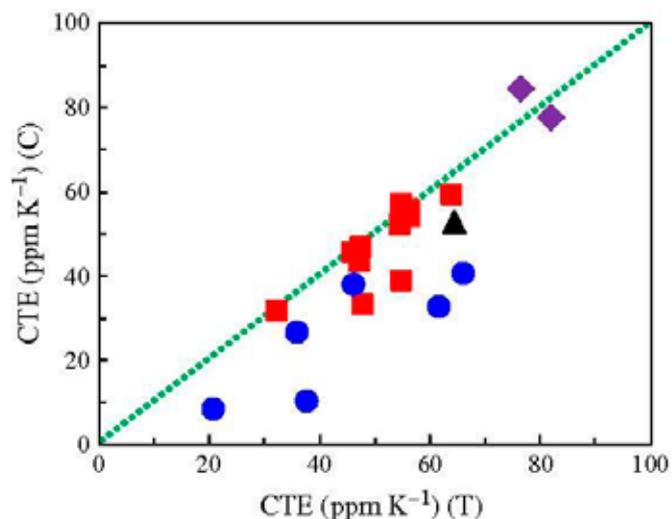


図4 CTE に対するイミド化経路(化学=C、熱=T)の影響:  
(▲) 6FDA/TFMB, (◆) HTA-HQ 系, (■) H"-PMDA, (●) TA-TFMB 系と関連系。破線は Y=X の直線を表している。

水物 (HTA) をから誘導される脂環式テトラカルボン酸二無水物を合成してこれより溶液加工性に優れた高靱性の透明 PI フィルムを得たが、核水素化トリメリットイミド部位の立体構造 (H-PMDA に類似) に由来して主鎖が非直線状構造をとるために、この PI フィルムは低 CTE 特性を示さなかった [12]。上記コンセプトに基づき、立体構造を制御した核水素化トリメリット酸無水物を出発原料として使用することで、CTE 低減に対する一定の立体構造制御効果が見られた [13]。

このように透明・低 CTE の PI 系を得るために、脂環式モノマーの立体構造の制御が如何に重要か説明したが、それに次ぐ重要な因子として、化学イミド化工程適合性がある。本研究では、通常の 2 段階法 (熱イミド化) に加えて、化学イミド化法即ちポリイミド前駆体ワニスへの脱水閉環剤 (無水酢酸/ピリジン) への添加・攪拌による化学イミド化 + 貧溶媒への滴下・析出・洗浄・乾燥による PI 粉末として単離 + フレッシュな溶媒に溶解・基板上にワニスの塗布・乾燥・剥離する工程によっても PI フィルムを作製した。図4は、縦軸に化学イミド化工程で作製した場合の CTE、横軸に通常の2段階法 (熱イミド化) で作製した場合の CTE を同一の系で比較したものである [14]。ほぼすべての系で  $Y=X$  の直線よりも下側にデータ点がプロットされていることから、化学イミド化工程を経る製膜方法の方が明らかに低 CTE 化に有利であることがわかる。この傾向は透明ポリエステルイミド系においても見られる [15]。しかしながら、全ての系で化学イミド化が適用できるわけではない。系が剛直すぎると、脱水閉環剤添加の際に反応溶液が不均一化 (ゲル化または沈殿析出) し、イミド化が完結しないだけでなく、その後の再溶解も困難となる。また PI フィルムの透明性の観点からも化学イミド化法の方が通常の2段階法より明らかに有利である [14,15]。このように本研究の成否の2つ目の鍵は化学イミド化工程適合性であるといえる。

低 CTE 化の要因である主鎖の面内配向は、PAA フィルムを基板上で熱イミド化する際に進行し、その際に高度な面内配向を引き出すには、PI 主鎖骨格が剛直で直線的な構造を有していることが必須であることが認知されている [2]。そのような系はそもそも溶媒に不溶である。逆に言えば、溶媒によく溶けて、十分高い固形分濃度で安定な PI ワニスを与えるような系は、普通主鎖が大きく折れ曲っていて、嵩高い側鎖を持っているような系であるから、それを溶液キャスト製膜するだけで (熱イミド化工程を経ずに) 高度な面内配向が誘起されて低 CTE 特性を発現することはないとこれまで考えられてきたが、最近、上述のように PI ワニスをキャスト製膜するだけで低 CTE を発現する透明 PI 系がいくつか見出されている [8,14,15]。しかしながら、溶液キャスト製膜の際の収縮応力は熱イミド化の時よりもかなり小さいと考えられるので、目立った原動力が見当たらず、キャスト誘起自己配向メカニズムははっきりわかっていない。

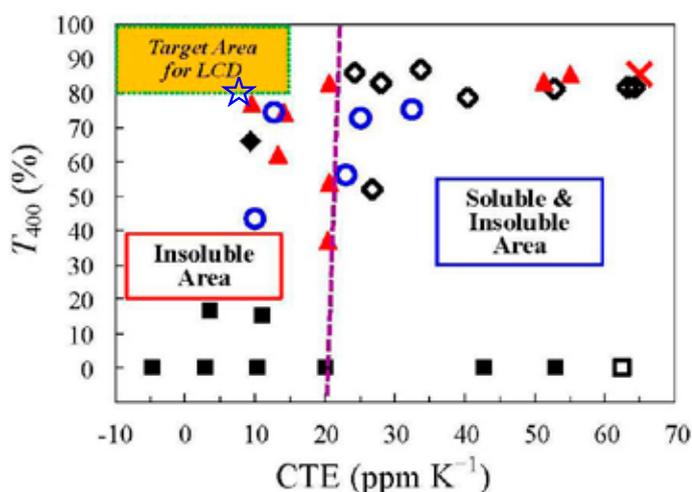


図5 CTE-透明性-溶解性ダイアグラム。(Open symbols: 溶媒可溶・化学イミド系、Closed symbols: 溶媒不溶・熱イミド化系)

### 3. 溶液キャスト製膜により低 CTE で可撓性のある透明耐熱フィルムを与える PI 系

これまで検討してきた系の一例として、一分子中にDABA とTFMB の構造的特徴を有する新規ジアミンAB-TFMB を合成し、これを用いたPI 系(図1下)の結果を以下に示す。テトラカルボン酸二無水物成分を最適化検討した結果、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( $\epsilon_b^{\max} > 30\%$ )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[16]。

図5に光透過率－CTE－溶解性ダイアグラムを示す。従来の低熱膨張性PI系(■)は強く着色しており、溶媒加工性もない。以前我々が検討した溶液加工性透明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は示さなかった。s-BPDA/t-CHDA系のような剛直な構造を有する半脂環式透明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。図5より大体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、高い透明性を維持しながら超低CTEを発現した。特にAB-TFMBを用いて最適化した系(☆)は、優れた光透過率に加えて、極めて低いCTEおよび十分な膜靱性を保持しており、溶液加工性、高度な寸法安定性、透明性および膜靱性を併せ持つプラスチック基板材料が得られた[16]。

#### 【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259–335 (2001).
- [2] M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo, T. Sugimura, *Macromol.*, **29**, 7897–7909 (1996).
- [3] T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, N. Yamada, *Macromol.*, **24**, 5001–5005 (1991).
- [4] M. Hasegawa, M. Horiuchi, Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175–193 (2007).
- [5] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, **15**, 47–64 (2003).
- [6] M. Hasegawa, M. Horiuchi, K. Kumakura, J. Koyama, *Polym. Int.*, **63**, 486–500 (2014).
- [7] M. Hasegawa, D. Hirano, M. Fujii, M. Haga, E. Takezawa, S. Yamaguchi, A. Ishikawa, T. Kagayama, *J. Polym. Sci. Part A*, **51**, 575–592 (2013).
- [8] M. Hasegawa, M. Fujii, J. Ishii, S. Yamaguchi, E. Takezawa, T. Kagayama, A. Ishikawa, *Polymer*, **55**, 4693–4708 (2014).
- [9] 高橋秀一, 石井淳一, 長谷川匡俊, 第23回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議予稿集, 2015, P-13.
- [10] 長谷川匡俊, 高橋秀一, 石井淳一, *Polym. Prepr. Jpn.*, **65**, XXX (2016).
- [11] M. Hasegawa, K. Koseki, *High Perform. Polym.*, **18**, 697–717 (2006).
- [12] M. Hasegawa, K. Kasamatsu, K. Koseki, *Eur. Polym. J.*, **48**, 483–498 (2012).
- [13] 木曾貴彦, 石井淳一, 長谷川匡俊, ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩2015, 繊維工業技術振興会, p 164–166.
- [14] M. Hasegawa, T. Ishigami, J. Ishii, K. Sugiura, M. Fujii, *Eur. Polym. J.*, **49**, 3657–3672 (2013).
- [15] M. Hasegawa, T. Ishigami, J. Ishii, *Polymer*, **74**, 1–15 (2015).
- [16] 渡部裕平, 石井淳一, 長谷川匡俊, *Polym. Prepr. Jpn.*, **63**, 2789–2790 (2014).