

多脂環構造透明ポリイミドの高温酸化着色防止 “塩基無添加エンドキャップ法”

東京工芸大工 ○水田智大・小澤将希・松本利彦

要旨: 無色透明ポリイミドフィルムの着色の原因にはいくつか考えられるが、末端に存在するアミノ基が酸化着色することも一因である。合成したポリアミド酸溶液にアシル化剤（無塩基）を添加し末端のエンドキャッピングし、減圧下の熱イミド化法によってポリイミドフィルムを作製した。アシル化剤を添加したポリイミドフィルムは無添加ポリイミドフィルムと比較すると、透過率と熱特性を低下させることなく、再加熱時における着色抑制効果を示した。空気中の直接熱イミド化ではアシル化剤により末端アミノ基が保護されても、200℃付近で起こるポリアミド酸生成の逆反応による解重合により末端アミノ基が空気中の酸素によって酸化着色したと考えられる。ポリアミド酸溶液にアシル化剤を添加し減圧下（もしくは不活性ガス中）の熱イミド化によってポリイミドフィルムを作製できるため、適用範囲が広く、化学イミド化法が適用できない系においても利用できる。さらに、塩基を使用していないため塩成分がフィルム内に残存することがないため電気特性に影響を与えずに、高温再加熱時における透過率の減少を抑えることができる。これは、薄膜トランジスタなどの作製に必要な高温プロセスにおける処理の際に有利であるといえる。

1. 諸言

強靱なポリイミドフィルムを通常の熱イミド化法で作製する場合は、 T_g 近傍までの加熱が必要である。 T_g が 350℃を超える無色透明な多脂環構造ポリイミドの場合、減圧下や不活性雰囲気下において加熱してもフィルムはわずかに淡黄色に着色することがある。着色の原因にはいくつか考えられるが、末端に存在するアミノ基が酸化着色することも一因である。事実、熱イミド化法よりも、イミド化剤(塩基触媒, 脱水剤)を添加する化学イミド化法で作製した透明ポリイミドフィルムの方が、高温再加熱時に着色が抑制

される。しかしながら、化学イミド化法を適用できるのは可溶性ポリイミドに限定され、かつイミド化剤由来の塩成分がフィルム内に残存し電気特性に影響することが懸念される。そこで、塩基を使用せずアシル化剤のみを添加し末端のアミノ基をエンドキャッピングし、熱イミド化法で作製した無色透明ポリイミドフィルムの着色抑制効果について検討した。

2. 実験

2.1 ポリアミド酸の合成とフィルム作製

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DDE, 1.0 mmol)と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, 1.0 mmol)とから得られるポリアミド酸の溶液(固形分濃度 20 wt-%)に無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸(TFAA)、あるいは塩化アセチルを添加した後、所定時間攪拌した。溶液をガラス板にキャストし、減圧下 80°Cで 2 時間加熱した後、以下の二つの方法で着色特性を評価した。

Method 1(再加熱法): 減圧のまま 200°C および 350°Cでそれぞれ 30 分間加熱して一旦ポリイミドフィルムを作製し、これを空气中で 300°C、350°Cに事前加熱したオーブン中で 30 分間、または 300°Cで連続的に 5 時間再加熱した後に UV-vis スペクトルを測定した。

Method 2(空气中熱イミド化法): 空气中・200°C、350°Cに加熱したオーブン中で 30 分間加熱して作製したポリイミドフィルムの UV-vis スペクトルを測定した。

2.2 ポリイミドフィルムの熱特性

5%重量減少温度(T5)および分解温度(Td)をセイコー電子(株)製 TG/DTA220 熱重量分析装置を用いて、ガラス転移温度(Tg)と線膨張係数(CTE)はセイコー電子(株)TMA/SS100 熱機械分析装置を用いて測定した。

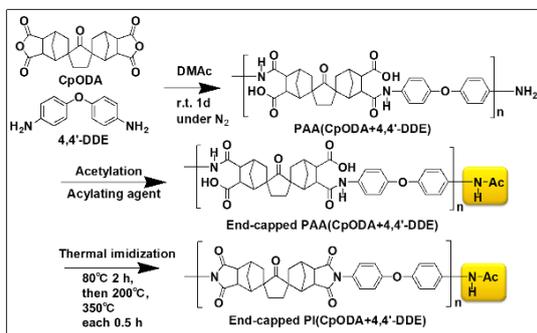
3. 結果と考察

3.1 Method 1 (再加熱法)

3.1.1 ポリアミド酸合成とフィルム作製

今回使用した多脂環構造ポリイミドの合成経路を Scheme 1 に示した。Table 1 に合成したポリアミド酸溶液の対数粘度とフィルム形態を示した。アシル化剤の添加直後にポリアミド酸の粘度が低下し、攪拌時間が経つにつれ粘度が低下した。

アシル化剤添加後 2 時間攪拌させたポリアミド酸溶液までは柔軟なポリイミドフィルムを作製することができたが、3 時間攪拌させたポリアミド酸溶液では柔軟なフィルムが作製することができなかった。ポリアミド酸逆反応による解重合により、生じた末端アミノ基とアシル化剤が反応し分子量低下が起き、さらにガラス転移温度近傍で起こる後重合による分子量回復がエンドキャッピングにより十分に得られず、柔軟なフィルムが得られなかったと考えられる。



Scheme 1 The synthetic route of polyimide and the end-capping process.

Table 1 Viscosity of poly(amic acid) with/without Ac₂O and film quality of the polyimides prepared by thermal imidization at 350°C^a.

addition amount of Ac ₂ O(mmol / μL)	stirred time (h)	η of PAA (dL / g)	film quality ^{b)}
not added	-	0.75	flexible
0.10 / 9.5	1	0.53 ^{c)}	flexible
	2	0.42 ^{c)}	flexible
	3	0.30 ^{c)}	blittle
0.60 / 56.5	0.5	ND ^{d)}	flexible

a) CpODA=4,4'-DDE=1.000 mmol in DMAc at r.t. 1 d.

b) prepared by thermal imidization (350°C) in vacuo.

c) after adding Ac₂O. d) not determined.

3.1.2 フィルムの再加熱

Fig. 1 は、再加熱法において、無水酢酸添加の有無が着色に及ぼす影響を示したものである。無添加の Fig. 1 (a)では、300°C 30 分、350°C 30 分間加熱で、再加熱前のフィルムから 400 nm での光透過率がそれぞれ、21.2%、84.7%減少した。一方、0.1 mmol (10 mol-%) 添加した Fig. 1 (b)では 2.0%、66.5%減とアシル化剤によって着色が大幅に低減された。

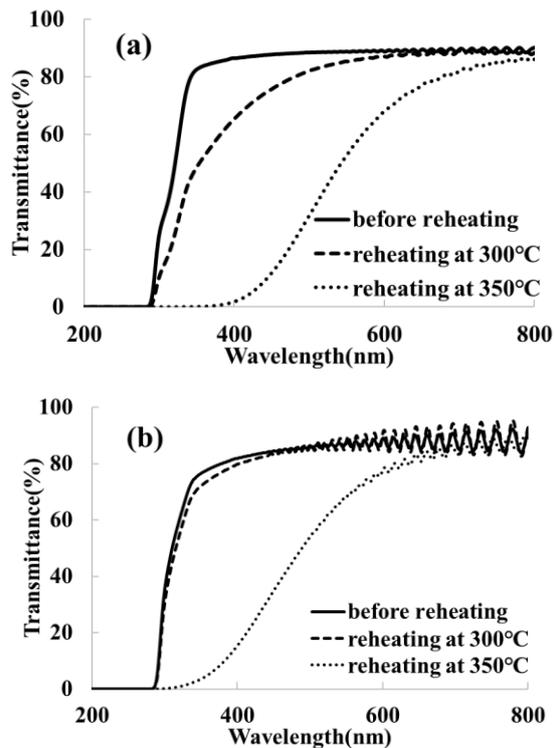


Fig. 1 UV-vis spectra of the polyimide films prepared by Method 1 (in-air reheating at 300 °C for 0.5 h, then 350 °C for 0.5 h), (a): without acylation reagent (b): 0.1 mmol of Ac₂O addition to the poly(amic acid) solution.

3.1.3 ポリイミドフィルムの熱特性

Table 2 に無添加と Ac₂O を添加したポリイミドフィルムの熱特性を示した。両者を比較して差はほとんどなく、アシル化剤を添加しても熱特性を下げずに、酸化着色抑制効果を示した。

Table 2 Thermal properties of polyimide films prepared by Method 1.

addition amount of Ac ₂ O (mmol / μL)	T5 (°C) ^{a)}	Td (°C) ^{b)}	Tg (°C) ^{c)}	CTE (ppm/K) ^{d)}
not added	480	490	349	48
0.1 / 9.5	476	490	350	40

^{a)}5 % weight-loss and ^{b)}decomposition temperatures in N₂ or air at 10 K/min. ^{c)}measured by TMA in air at 10 K/min. ^{d)}coefficient of thermal

3.2 Method 2 空气中熱イミド化法

Fig. 3 は Method 2 (空气中熱イミド化法)において、ポリアミド酸に様々なアシル化剤を添加して空气中・300°C、350°Cで各 30 分加熱した結果である。無添加と無水酢酸を添加した場合のみ柔軟なフィルムが得られ、添加効果は僅かに認められる。塩化アセチルではフィルムが黒変し、反応中に発生した HCl の影響だと考えられる。フィルムの形成性に関わらず全ての場合でフィルムが酸化されて褐色を呈した。アシル化剤により末端アミノ基が保護されても、200°C付近で起こるポリアミド酸生成の逆反応による解重合により末端アミノ基の数が増加し、空气中の酸素によって酸化着色したと考えられる。

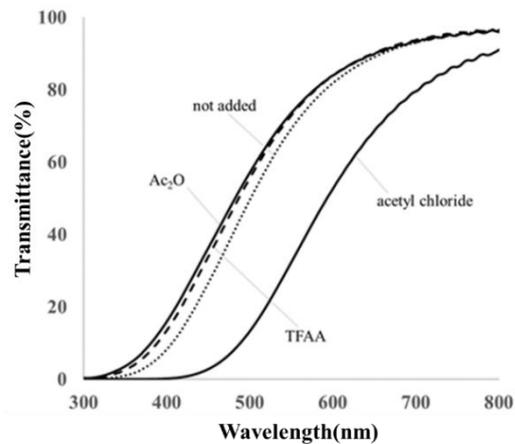


Fig.3 The UV-visible spectra of the polyimide films prepared by thermal imidization in air (Method 2).

4. 結論

合成したポリアミド酸溶液にアシル化剤である無水酢酸を添加し、通常（減圧下）の熱イミド化法によってポリイミドフィルムを作製した。アシル化剤を添加したポリイミドフィルムは無添加ポリイミドフィルムと比較すると、透過率と熱特性を低下させることなく、再加熱時における着色抑制効果を示した。アシル化剤の添加後の時間が長いほど効果が高く、さらに量が増えると攪拌時間が短時間でも透過率の減少を抑えた。空気中で熱イミド化する方法では、アシル化剤により末端アミノ基が保護されても、解重合により生じた末端アミノ基が空気中の酸素によって酸化着色したと考えられる。アシル化剤を添加し通常熱イミド化によってポリイミドフィルムを作製できるため適用範囲が広く、化学イミド化法を適用できない系においても利用できる。さらに、塩基を使用していないため塩成分がフィルム内に残存することがなく、電気特性に影響を与えずに高温再加熱時における透過率の減少を抑えることができる。これは薄膜トランジスタなどの作製に必要な高温プロセスにおける処理の際に有利であるといえる。

<参考文献>

- 1) T. Matsumoto, E. Ishiguro, S. Nakagawa and R. Kimura, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, 26, 361(2013).