

多脂環構造透明ポリイミドフィルムの高温酸化着色抑制 および耐光性向上

東京工芸大工 ○水田智大・小澤将希・潮田弘明・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、空气中での高温加熱や Xe 光照射によりフィルムが着色し透過率が減少する。合成したポリアミド酸溶液に無水酢酸やモノマーの酸二無水物 CpODA、酸化防止剤である亜リン酸化合物を添加して熱イミド化法（減圧下）によってポリイミドフィルムを作製し、空气中・高温再加熱時における着色抑制効果と耐光性向上効果について調べた。無水酢酸や CpODA モノマー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、透過率と熱的特性を低下させることなく、再加熱時（空气中）における着色抑制効果を示した。さらに、亜リン酸化合物を添加したポリイミドフィルムは、Xe 光照射による着色が無添加のものとは比べて少なく、耐光性が向上した。

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°C 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なることがある。さらに、空气中・高温加熱または Xe 光照射によりフィルムが着色し透過率が大きく減少する。「熱イミド化法」と「化学イミド化法」で作製した多脂環構造ポリイミドフィルムを比較すると、空气中の高温再加熱における透過率の減少は、熱イミド化法よりもイミド化剤を添加する化学イミド化法で作製した方が抑制される。しかし、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。耐光性については

「熱イミド化法」と「化学イミド化法」で作製した多脂環構造ポリイミドフィルムについて差がないことがわかっている。そこで、塩基を使用せずアシル化剤のみを添加して作製したポリイミドフィルム、および酸化防止剤として亜リン酸化合物を添加したポリイミドフィルムの空气中高温再加熱における着色抑制効果と耐光性向上について調べた。

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、ULTRANOX®626 : (bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphate)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、減圧下で 350℃まで段階的に加熱しポリイミドフィルムを作製した。作製したポリイミドフィルムを 2 つの方法で着色特性を調べた。

高温酸化着色評価：ポリイミドフィルムを空气中で 300℃、350℃に事前加熱したオーブン中で 30 分間、または 300℃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。

耐光性評価：500W Xe ランプから 1 cm の距離にフィルムをマウントし、空气中・光照射して光透過率の経時変化を調べた。

2.2 ポリイミドフィルムの熱的特性

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)と線熱膨張係数(CTE)はセイコー電子(株)TMA/SS100 熱機械分析装置を用いてそれぞれ測定した。

3. 結果と考察

3.1. 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ポリイミドのフィルム形態を示した。

ULTRANOX®626 を添加した場合、粘度低下は起こらなかったが、無水酢酸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低下がさらに進行した。無水酢酸添加後 2 時間まで攪拌させたポリアミド酸溶液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 時間攪拌させるとできなかった。ポリアミド酸生成の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 Tg

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なかったためだと考えられる。

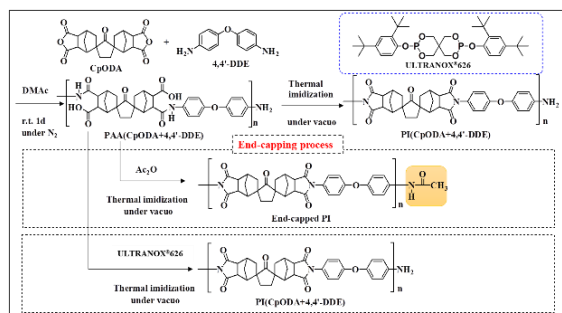


Fig.1. Preparation process of end-capped or antioxidant containing polyalicyclic polyimide and the structure of monomers.

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)	mixing time (h)	η of PAA (dL / g)	film quality ^{a)}
not added	-	0.75	flexible
0.10 / 9.5	1	0.53 ^{b)}	flexible
	2	0.42 ^{b)}	flexible
	3	0.30 ^{b)}	brittle
0.60 / 56.5	0.5	ND	flexible
ULTRANOX®626	-	0.79	flexible

a) prepared by thermal imidization (350°C) in vacuo. b) after adding Ac₂O.

3.2. Method 1 高温酸化着色評価

Fig. 2 は、空气中高温再加熱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. 2(a)では、300℃ 30 分、350℃ 30 分間の加熱で、再加熱前のフィルムと比べて 400 nm での光透過率がそれぞれ、21.2 %、84.7 %減少した。一方、無水酢酸を 0.1 mmol (10 mol-%) 添加した Fig. 2(b)では 2.0 %、66.5 %減と、

無水酢酸によって酸化されやすい末端のアミノ基がアセチル化により保護され、着色抑制効果を示した。さらに、Fig. 3は空气中 300℃で連続的に再加熱した時の透過率の経時変化を示したものである。ポリアミド酸の合成後に酸二無水物モノマーである CpODA を追添加しても着色抑制効果が認められた。このようにアシル化剤（無水酢酸、CpODA）を少量添加したポリイミドフィルムは無添加のものとは比べて顕著な効果を示した。

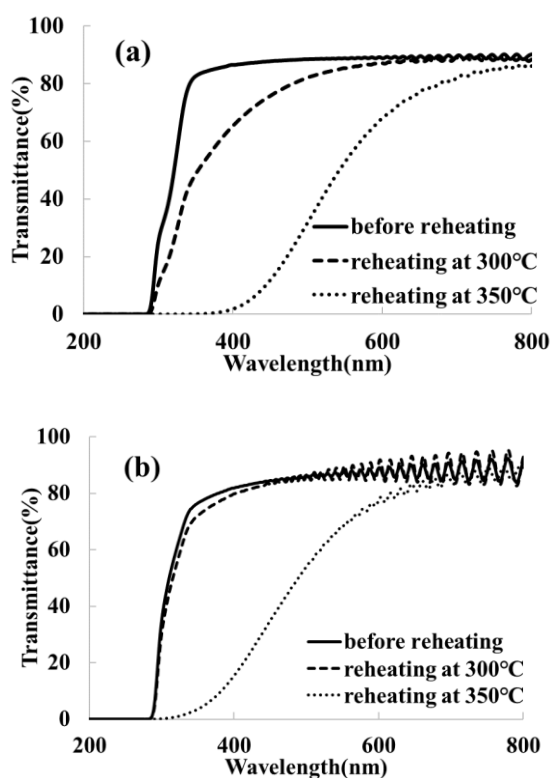


Fig. 2. UV-vis spectra of polyimide films treated by Method 1 (in-air reheating at 300 °C for 0.5 h, then 350 °C for 0.5 h), (a): without acylation reagent (b): 0.1 mmol of Ac₂O addition to the poly(amic acid) solution.

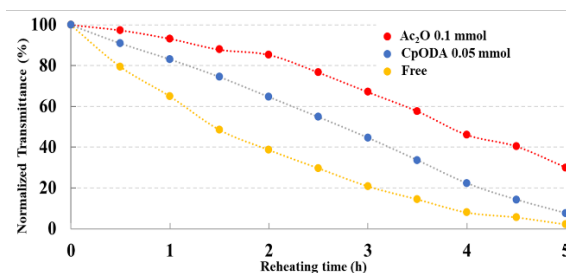


Fig.3 Time-dependency of normalized transmittance at 400 nm in UV-vis spectra of the reheated polyalicyclic polyimide films (300°C).

3.2 耐光性評価

Fig. 4はXe光照射におけるポリイミドフィルムの着色について示したものである。ULTRANOX®626を固形分に対して1.5 wt-%添加して作製したポリイミドフィルムは、光照射後1時間後には22%、5時間後には6%低下するが、無添加のフィルムでは、それぞれ33%、12%であった。ULTRANOX®626を添加することで無添加のものより耐光性が改善されることが分かった。空气中での光照射により活性酸素が発生するが、ULTRANOX®626はこれを補足あるいは失活させる役割を果たしているものと考えられる。

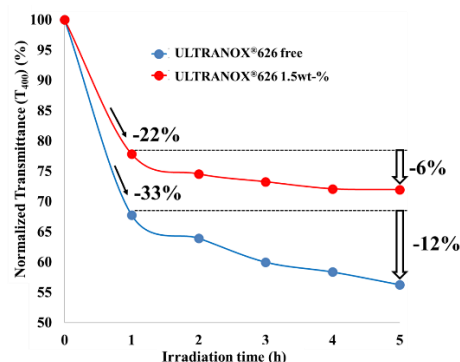


Fig. 4. Effect of Xe-light irradiation time on the normalized transmittance of polyalicyclic polyimide films with or w/o ULTRANOX®626.

3.3 熱的特性

Table 2 に無添加と Ac_2O を添加したポリイミドフィルムの熱的特性を示した。両者を比較して顕著な差はなく、アシル化剤を添加しても熱的特性を劣化させずに酸化着色抑制効果を示すことがわかった。

Table 2 Thermal properties of polyimide films.

addition amount of acylating agent	T5 (°C) ^{a)}	Td (°C) ^{b)}	Tg (°C) ^{c)}	CTE (ppm/K) ^{d)}
not added	480	490	349	39
Ac_2O (0.1 mmol)	476	490	350	40
CpODA(0.05 mmol)	482	492	352	36

^{a)}5 % weight-loss and ^{b)}decomposition temperatures in N_2 at 10 K/min.

^{c)}measured by TMA in air at 10 K/min. ^{d)}coefficient of thermal expansion(100-200 °C) measured by TMA in N_2 .

化学イミド化法によるフィルム作製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く、電気特性に影響を与えずに高温再加熱時や光照射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いて有利であると思われる。

<参考文献>

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

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やモノマーの CpODA 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（無水酢酸、CpODA）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、空気中の再加熱による透過率低下が少なく、熱特性の劣化も認められなかった。耐光性においては、汎用プラスチックで使用される酸化防止剤 ULTRANOX®626 を添加することで無添加のフィルムと比べて耐光性が改善された。

これらの方法はアシル化剤を添加し通常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、