

CpODA を用いた透明ポリイミドフィルムの合成と特性

(八戸高専¹・東京工芸大²) ○京谷悠里¹・佐藤久美子¹・菊地康昭¹・松本利彦^{1,2}

【緒言】 芳香族ポリイミドの優れた耐熱性と機械的特性、特に高ガラス転移温度(T_g)と低熱線膨張係数(CTE)を保持したまま無色透明化が実現できれば、フォルダブルフォンなどのフレキシブルディスプレイ基板等への応用が可能となる^{1,2)}。着色の原因はポリマー鎖中の分子内および分子間での電荷移動であることが分かっており、脂環式のモノマーを導入することで HOMO-LUMO 遷移エネルギーを増大させ、吸収波長を紫外領域にシフトさせて透明化を実現できる。本研究では、多脂環構造を有する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 と各種芳香族ジアミンからポリイミドフィルムを作製し、その特性を評価した。

【実験】 30-mL 三ツロフラスコに芳香族ジアミンを 8.0 mmol 入れ、固形分濃度が 20-30 wt%なるように溶媒を加えて溶解させた。この溶液に CpODA を 8.0 mmol 添加して窒素気流下、室温にて機械攪拌を施した。得られたポリアミド酸をガラス板にキャストし、ガラスチューブオーブン内にて減圧下、所定温度で加熱してポリイミドフィルムを作製した。ポリアミド酸の対数粘度はオストワルド粘度計を用い、濃度 0.5 g/dL、30°Cで測定した。熱分析には TGA/DTA320 (T₅&T_{dec})、X-DSC7000 (T_g)、DMA210 (T_g)、TMA SSC-5200 (CTE) (いずれも SII 社製) を使用し、窒素雰囲気中で測定した。フィルムの紫外-可視透過スペクトル測定には JASCO V-770 を用いた。

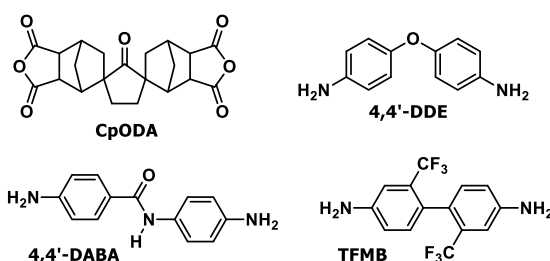


Fig. 1. Chemical structure and abbreviation of monomers for colorless polyimide synthesis.

【結果と考察】

■ ポリアミド酸の対数粘度経時変化

CBDA や TCCA などを除いて一般に脂環式テトラカルボン酸二無水物のジアミンに対する反応性は芳香族酸二無水物のそれより低い。この反応性の違いは電子的・構造的観点から説明されている。CpODA の反応性を調べるために 4,4'-DDE の DMAc 溶液または 4,4'-DABA の DMI 溶液に固体状 CpODA を加え、生成するポリアミド酸の対数粘度の経時変化を計測した (Fig. 2)。酸無水物の完全

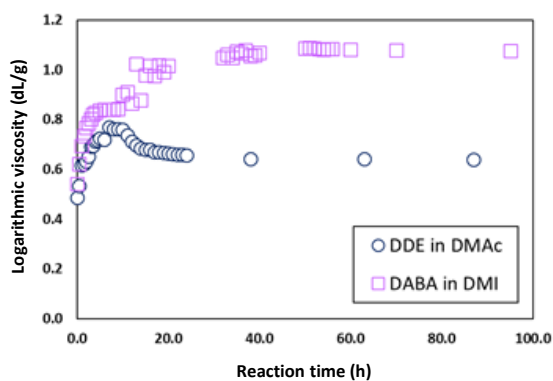


Fig. 2. The variation of logarithmic viscosity of poly(amic acid) with reaction time.

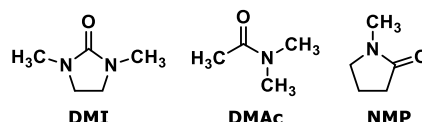
溶解時を $t=0$ とすると DDE/DMAc 系では 7~8 時間経過後に最大粘度に到達し、その後 0.1 dL/g 程度低下してほぼ一定値になった。DABA/DMI 系では重合初期から単調な粘度上昇がみられ、低下することなく一定値に達した。DDE/DMAc 系における最大値到達後の粘度減少は解重合や PAA 分子鎖間のアミド交換反応によるものと考えられる。一方、DABA/DMI 系では、現時点で原因は明らかではないがこれらの反応が起りにくいと推定される。いずれにせよ反応が完結するまでに最大 1 日程度しか要さないため、CpODA は反応性が比較的高い脂環式酸二無水物に分類される。

■ ポリアミド酸合成における溶媒効果

重合溶媒として広く使用されている *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) や *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) に加えて、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) の 3 種でポリアミド酸合成を試みた。Table 1 に各種重合溶媒を用いて合成したポリアミド酸の重合時固形分濃度と対数粘度を示した。フィルムは 80°C(1h)、350°C(30min)の一段加熱の熱イミド化法によってすべて柔軟なフィルムが作製できた。DMI を用いた場合に $\eta = 1.12$ g/dL と全サンプル中で最大の粘度を示し、固形分濃度を 30wt%まで上昇させることができた。CpODA の溶解度は、最大粘度に到達するまでに要する時間から見積もると DMAc > NMP > DMI の順である。

Table 1. The poly(amic acid) preparation in various solvents.

diamine	solvent	solid content (wt%)	η^a (dL/g)
DDE	DMAc	20	0.86
	DMI	20	0.67
DABA	DMAc	20	0.78
	NMP	20	0.89
TFMB	DMI	30	1.12
	DMI	30	0.66



CpODA=Diamine=8.0mmol ^a logarithmic viscosity 0.5 g/dL, 30°C.

■ イミド化時における昇温プロセスとフィルムの光透過率との相関

ジアミンとして DABA を使用したポリイミドではフィルム全面が、また TFMB ではフィルム外周が白濁することがある。この白濁化は昇温プロセスを工夫することによって回避可能である (Fig. 3)。一段階の急速加熱 (添字“R”) で作製したフィルムは白濁化するが、多段階の緩慢加熱 (添字“S”) ではそれが抑制され、光吸収末端も短波長側にシフトする。白濁の原因はフィル

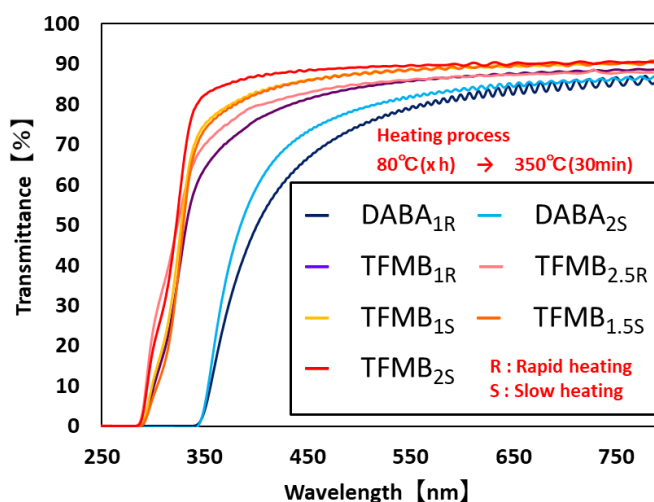


Fig. 3. Relation between heating process and transmittance.

ム内部に残存している気泡であり、急速加熱ではイミド化が急激に進行し、ポリマー鎖のミクロブラウン運動が凍結され、イミド化時に生じる水や溶媒等の揮発成分が完全に蒸散すること困難であると推測される。一方、緩慢加熱では十分に蒸散する時間を稼げるため気泡が発生せず透過率が上昇する。

■ 光特性（屈折率・黄色度・濁度）および誘電率評価

Fig. 3 に掲載したポリイミドフィルムの UV-vis スペクトルから、400nm における光透過率 (T_{400})、可視光領域での平均光透過率 (T_{vis})、および光透過率が 1%以下に達する波長 ($\lambda_{cut-off}$) を求めて Table 2 にまとめた。急速加熱によって作製したフィルム ($DABA_{1R}$, $TFMB_{1R}$) は脆く、僅かに白濁しているため光透過率が低い。プリズムカップラーを用いて面内および面外の屈折率 (n_{TE} と n_{TM}) を計測し、複屈折 ($\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$) と平均複屈折 ($n_{av} = (2n_{TE} + n_{TM}) / 3$) を算出した。平面構造のアミド結合を有するジアミン DABA から得られるフィルムは複屈折が TFMB よりも 5 倍以上大きく、面内配向していることがわかる。平均屈折率については、DABA 由来のポリイミドフィルムが 1.641 であるのに対して TFMB を用いたものは 1.553~1.558 と低く、含フッ素ポリイミドに特徴的な低屈折率特性が現れている。HAZE（濁度）は、TFMB 由来のフィルムと比較すると上述したように急激過熱して作製したフィルムが緩慢加熱したものより大きい。YI については、DABA を用いたフィルムが 4.3 と高い。DABA は融点・沸点が高いため昇華精製せず使用したことによる微量着色不純物が原因である。ポリイミドの誘電率は、配向分極やイオン分極を考慮して補正したマクスウェルの式 $\epsilon = 1.10n_{av}^2$ から算出した³⁾。芳香族ポリイミド Kapton® は 3.13、ほとんどの脂環式ポリイミドは 2.8~2.9 である。DABA を用いたポリイミドは 2.96、TMFB 由来のものは 2.65~2.67 と低い値になる。誘電材料の誘電損失は、誘電率と誘電正接の値および周波数に依存し、一般的には高周波になるほど、また誘電正接や誘電率が大きいほど損失が増大する。したがって、消費電力が少なくかつ高速駆動するデバイスには低誘電率・低誘電正接材料が必要不可欠であり、CpODA から作製した脂環式ポリイミドは高性能誘電材料に適している。

Table 2. Optical and electrical properties of CpODA-based alicyclic polyimides.

PI film	HAZE (%)	YI (-)	T_{400} (%)	T_{vis} (%)	$\lambda_{cut-off}$ (%)	n_{TE} (-)	n_{TM} (-)	n_{av} (-)	Δn (-)	ϵ (-)
DABA _{1R}	-	-	49	78	340	-	-	-	-	-
DABA _{2S}	2.5	4.3	59	81	343	1.654	1.616	1.641	0.037	2.96
TFMB _{1R}	-	-	79	85	284	-	-	-	-	-
TFMB _{2.5R}	2.6	2.4	79	83	284	1.560	1.555	1.558	0.005	2.67
TFMB _{1S}	1.6	1.4	83	87	287	1.560	1.553	1.558	0.007	2.66
TFMB _{1.5S}	1.6	1.7	82	86	288	1.556	1.549	1.554	0.007	2.66
TFMB _{2S}	1.7	0.9	87	89	284	1.555	1.548	1.553	0.007	2.65

■ ジアミンによる熱イミド化挙動の違い

フィルム作製時における昇温プロセスと最適温度を探索するため、ヘリウム雰囲気下、

昇温速度 5 K/min の条件で再沈殿ポリアミド酸固体の熱重量分析 (TGA) を行った。結果を Fig. 4 に示した。120°C 付近から脱水閉環 (イミド化) による重量減少が始まり、約 250°C でほぼ終了するが、ジアミンによってプロファイルは全く異なる。PAA(CpODA+4,4'-DDE) と比較すると、DABA 系では重量減少速度 (DTG) のピークが 220°C 近傍にあり、イミド化が 250 ~

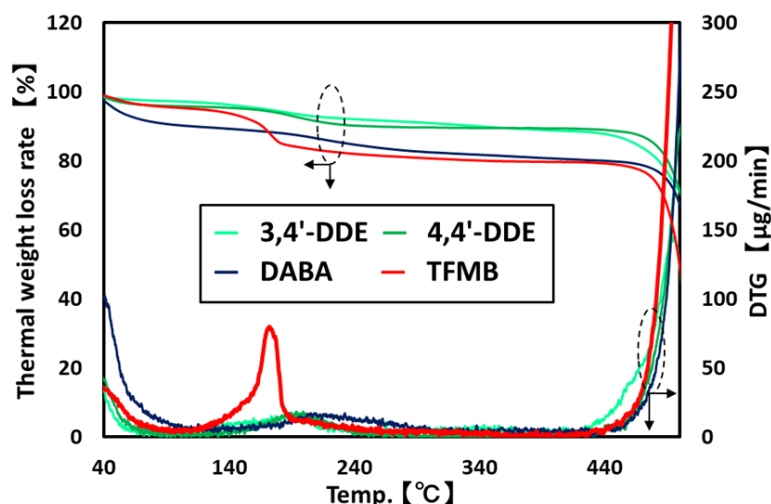


Fig. 4 TGA profiles of poly(amic acid)s obtained from CpODA and aromatic diamines.

260°Cまで完結しない。一方、TFMB 系では急激に重量減少し、180°C 付近に急峻なピークが観察され、イミド化速度が大きいことがわかる。この速度はポリアミド酸アミドカルボニル基炭素の電子密度に加えて発生する水分子が膜外へ散逸する環境 (フィルムの疎水性等) にも影響されると考えられる。

【結論】

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 と芳香族ジアミンとからポリアミド酸を合成し、熱イミド化によって対応するポリイミドフィルムを作製した。ジアミン溶液に CpODA 添加して数時間~24 時間後に対数粘度がほぼ最大となり、CpODA は比較的反応性の高い脂環式テトラカルボン酸二無水物である。加熱プロセスを工夫して気泡による白濁化を回避して透明度の高いフィルムが作製可能になった。再沈殿させたポリアミド酸固体の熱重量減少曲線から熱イミドにおけるイミド化挙動はジアミンに大きく依存することがわかった。DABA 系ではイミド化速度ピークが 220°C 近傍にあり、イミド化が 250~260°C まで完結しないが、TFMB 系では急激に重量減少し、180°C 付近に急峻なピークが観察され、イミド化速度が大きい。この速度は電子的効果に加えて、フィルムの疎水性等にも影響されると推測される。屈折率から算出した誘電率は、DABA を用いたポリイミドでは 2.96、TFMB 由来のものは 2.65~2.67 と低い値になる。消費電力が少なくかつ高速駆動するデバイスには低誘電率・低誘電正接材料が必要不可欠であり、CpODA から作製した脂環式ポリイミドは高性能誘電材料に適している。

【参考文献】

- 1) T. Matsumoto, H. Ozawa, T. Mizuta, S. Komatsu, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **30**(2), 133(2017).
- 2) H. Ozawa, E. Ishiguro, Y. Kyoya, Y. Kikuchi, and T. Matsumoto, *Polymers*, **13**(16), 2824(2021); <https://doi.org/10.3390/polym13162824>.
- 3) F. Wooten, *Optical Properties of Solids, 1st ed.*, New York, 1972.