

改良ワンポット法により得られる超低熱膨張性透明ポリイミド(2)

東邦大理 篠田 武宏、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】透明ポリイミド(PI)は、脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを組み合わせることで、重付加反応時の塩形成問題に悩まされることなく得ることができる。しかしながら無着色・低ヘイズ、超高 T_g 、超低熱膨張性および十分な可撓性の同時発現といった高いレベルでバランスのとれた膜物性を達成することは、入手可能なモノマーの制約や重合反応性の問題により、容易ではない。本研究では、新規なモノマーの開発と最適な重合プロセスを組み合わせることで上記要求特性を達成する新規な透明ポリイミドの開発を試みた。

【緒言】近年、液晶ディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイ(FPD)には、デバイス用支持基板として無アルカリガラス材が用いられているが、FPDの薄型化と共に軽量化・フレキシブル化が重要な課題となっており、無アルカリガラス基板の代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ熱寸法安定性〔低熱膨張特性、具体的には低線熱膨張係数(CTE)〕を有する透明プラスチック基板の開発が進められている。ポリエーテルスルホン(PES)は高い光学的透明性および優れた熱・溶液加工性を示し、現行の透明エンジニアプラスチックの中で最も高い T_g (225℃)を有するが、ガラス基板の代わりに用いるにはPESでさえも T_g や寸法安定性の点で十分ではなく、FPD製造工程時の熱プロセスにしばしば適合しない。

極めて高い耐熱性を有する全芳香族ポリイミド(PI)はこの熱プロセスに耐えうるが、電荷移動(CT)相互作用のため強く着色しており

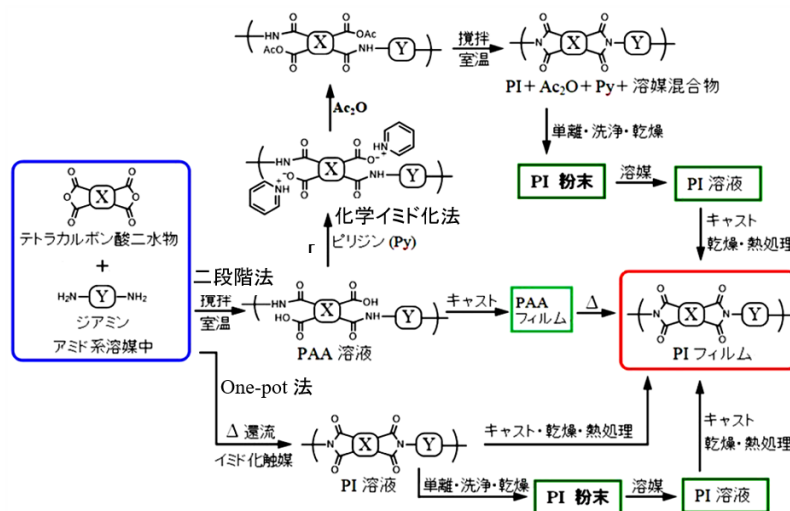


Fig.1 Three routes for polymerization, imidization, and film preparation.

[1]、従来のPIフィルムは上記の光学用途には不向きである(ほぼ完全に無色透明な全芳香族PI系は4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) / 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB)系に限られる[2])。

我々は以前、CT 相互作用のない PI 系以外の耐熱材料[3]として、高 T_g ・高溶液加工性・高靱性を有する透明ポリベンゾオキサゾール(PBO)を開発したが[4,5]、PBO 系は入手可能なモノマー特にビス(*o*-アミノフェノール)の選択の自由度が低く、膜物性の更なる改善の大きな障害となっている。PBO 系に比べると、PI 系はモノマー選択の自由度が高い点で有利である。

よく知られているように、PI フィルムを無色化するには、テトラカルボン酸二無水物(TCDA)成分かジアミン成分のうち、少なくともどちらかに脂肪族(耐熱性の観点から通常脂環式)モノマーを選択することが有効である。しかしながら、芳香族 TCDA と脂環式ジアミンの組み合わせた系(半脂環式 PI、タイプ A と呼ぶことにする)では、室温での等モル重付加反応の際、塩形成が起こり、スムーズな重合が妨害される。具体的には、塩が溶解して均一・高粘性溶液になるまでかなり長時間を要するだけでなく、得られた PI 前駆体:ポリアミド酸(PAA)の分子量がしばしばロットごとに大きくばらつく。極端な場合〔芳香族 TCDA と脂環式ジアミンが共に剛直な構造のものを組み合わせた系、例えば pyromellitic dianhydride (PMDA)/*trans*-1,4-cyclohexanediamine (*t*-CHDA)系〕、重付加反応初期に生成した塩が極めて強固でいかなる条件でも塩が溶解せず重合の進行が完全に停止する [6]。一方、脂環式 TCDA と芳香族ジアミンの組み合わせ(半脂環式 PI、タイプ B)では、基本的に塩形成が起こらないので、高い再現性で重合反応を行うことができる。そのため、工業的生産の観点からタイプ A よりもタイプ B の方が適しており、実際にタイプ B の半脂環式 PI がいくつか上市されている。

しかしながら、容認できるレベルの製造コストで大規模生産されている脂環式 TCDA は実際には限られている[7,8]。比較的低コストで現在大規模生産されている代表的な脂環式 TCDA として、核水素化 PMDA(H-PMDA)があるが、これと組み合わせるジアミンによっては(例えば TFMB)、通常 of 2段階法(重付加+PAA 製膜+熱イミド化、**T 法**、**図1**)では、十分な膜形成能を有する高分子量の PI が得られない。また H-PMDA の立体構造に起因して、通常、低 CTE が得られない。H-PMDA 系 PI で低 CTE を発現させるには、ジアミン構造の設計と重合工程の最適化が必要である[7]。

一方、工業的に生産されている脂環式 TCDA のうち、低 CTE 発現に有利な限られた脂環式 TCDA として 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride(CBDA)が知られている[9]。CBDA は H-PMDA よりずっと重合反応性が高く、TFMB との等モル重付加反応でかなり高分子量の PAA が容易に得られ、2段階法で比較的低い CTE を示す透明な PI フィルムが得られる[10]。

我々は以前、化学イミド化(**C 法**、**図1**)を経由する製膜工程は2段階法よりも低 CTE 化に有利であることを例証したが[9]、CBDA 系 PI では、しばしば溶媒溶解性が乏しいため、多くの場合、**C 法**やワンポット法(**R 法**)が適用不可である。そこで本研究では、TCDA として CBDA を 100%用いた場合

でも、PI の溶液加工性を劇的に改善する新規なフッ素含有ジアミン(new-FDA)を開発した。これを用いることで、**C 法**や**R 法**に適合する超低 CTE を発現する新規な透明 PI の開発を試みた。

【実験】脂環式 TCDA (CBDA および X-TCDA)とフッ素含有ジアミン(TFMB、new-FDA)より、図1に示す3つの経路即ち、(**T 法**)2段階法(PAA 重合+PAA キャスト製膜+熱イミド化)、(**C 法**)PAA 重合+化学イミド化(**C**) +PI 粉末単離+再溶解・製膜、および(**R 法**)改良ワンポット重合法[7]により重合・イミド化して PI フィルムを作製した。溶媒可溶性 PI 系の場合、イミド化の完結は $^1\text{H-NMR}$ により確認した。PAA または PI の均一溶液をガラス基板上に塗布・乾燥、所定の条件で熱処理して得られた PI フィルムについて熱的特性(T_g 、CTE)、光学的特性[400 nm における光透過率(T_{400})、全光線光透過率、Haze、黄色度(YI)、厚み方向複屈折(Δn_{th})]および機械的特性等の膜物性を評価した。

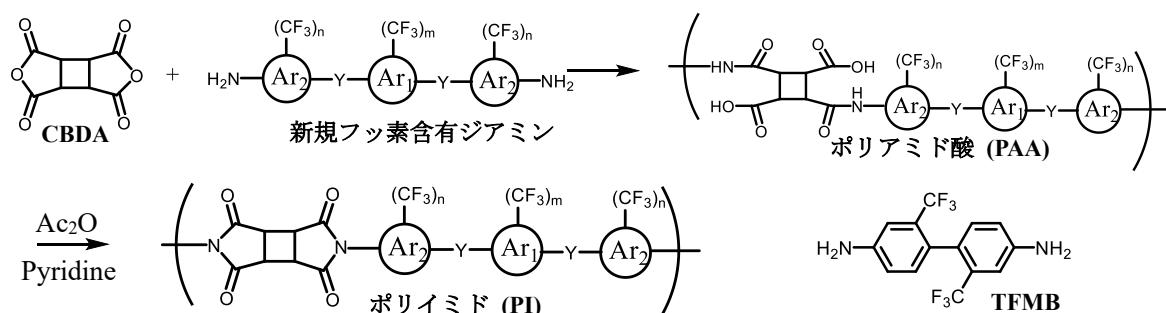


Fig.2. Polymerization scheme and molecular structures of the monomers used in this work.

【結果と考察】表1に本研究で検討した PI の膜物性の例を示す。CBDA/TFMB 系(#1)では、PAA 溶液に化学イミド化剤を添加(**C 法**)すると、反応溶液がすぐにゲル化し、後工程で製膜不可であった。同様に、**R 法**によっても反応溶液がゲル化した。そのため2段階法(**T 法**)にて PI フィルムを作製した。この PI フィルム(#1)は高い光学的透明性および比較的低い CTE を示したが、熱イミド化条件を最適化してもこれ以上大幅に低 CTE 化することは困難であった。

一方、別の脂環式 TCDA(X-TCDA)は TFMB との等モル重付加反応で還元粘度 0.83 dL/g の PAA を与えたが、熱イミド化後の PI フィルムにはクラックが入っていた。また、この PAA の化学イミド化を経由(**C 法**)することで、クラックの無い透明な自立 PI フィルムが得られたが、可撓性が十分ではなかった。対照的に **R 法**は非常に高い還元粘度(4.52 dL/g)の PI(#2)を与え、高い透明性を維持しながら CBDA/TFMB 系よりも改善された低 CTE 特性、極めて高い T_g および十分な可撓性を有していた。このように室温での重付加反応性が十分ではない系では、改良ワンポット法が非常に有用であることが明示された。また、同組成の溶媒可溶性 PI 系について **C 法**と **R 法**を比較したところ、PI

フィルムの透明性の観点では、**C 法**の方がやや有利であることもわかった。よって、重付加反応で十分高分子量の PAA が得られる系では、**R 法**を用いる必然性は特に無く、**C 法**を経て製膜した方が好ましい。

次に CBDA と本研究で合成した新規フッ素含有ジアミン(new-FDA)を組み合わせた系(#3)を検討した。この系では、等モル重付加反応で非常に高い還元粘度(4.40 dL/g)の PAA が得られ、化学イミド化してもゲル化は全く見られなかった。これは new-FDA の優れた溶解性改善効果によるものである。このキャストフィルムは良好な透明性と更に低減した CTE(12.8 ppm/K)、高 T_g (331°C)および可撓性を有していた。更に検討を進め、別組成で超低 CTE(1.4 ppm/K)を示す PI 系が得られたが、比較的強い Haze が見られたため、現在このフィルムの Haze を低減する検討を行っている。

Table 1. Properties of PI films examined in this study.

No.	系 (イミド化経路)	η_{red} (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	Δn_{th}	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	ϵ_b (%) (av / max)
1	CBDA/TFMB (T)	1.65 (PAA)	83.0	0.20	3.5	0.048	20.7	356	5 / 8
2	X-TCDA/TFMB (R)	4.52 (PI)	85.0	0.94	1.8	0.045	16.7	418	9.4 / 16.3
3	CBDA/new-FDA (C)	4.40 (PI)	77.6	1.49	5.2	0.081	12.8	331	3.9 / 6.2

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
- [2] T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991)..
- [3] M. Hasegawa, S. Horii, *Macromol*, **3**, 245 (2023).
- [4] T. Miyazaki, M. Hasegawa, *High Perform. Polym.*, **19**, 243 (2007).
- [5] T. Miyazaki, M. Hasegawa, *High Perform. Polym.*, **21**, 219 (2009).
- [6] M. Hasegawa, *Polymers*, **9**, 520 (2017).
- [7] M. Hasegawa, K. Ichikawa, S. Takahashi, J. Ishii, *Polymers*, **14**, 1131 (2022).
- [8] M. Hasegawa, H. Sato, K. Hoshino, Y. Arao, J. Ishii, *Macromol*, **3**, 175 (2023).
- [9] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda J. Ishii, *Polym. Int.*, **65**, 1063 (2016).
- [10] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, **15**, 47 (2003).