

無色透明ポリイミドの開発の経緯と近未来

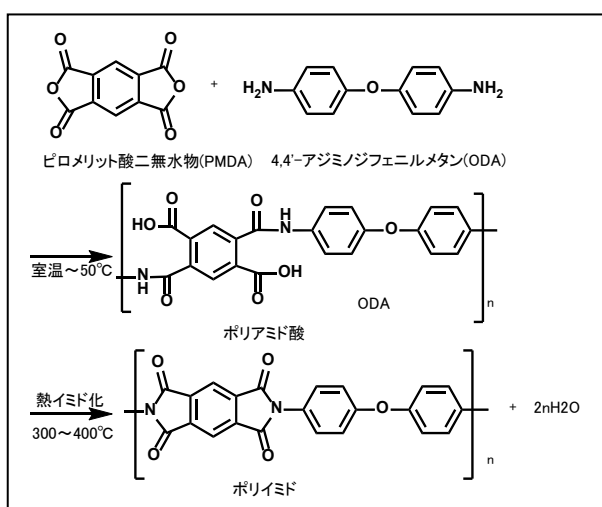
(三菱ガス化学株式会社) 大石 實雄

【要旨】

当社が透明ポリイミドを開発するに至った経緯を説明するとともに、今後要望される PFAS フリーなポリイミドである高耐熱と高透明を両立する透明ポリイミド、高周波条件で利用できる電気特性に優れた熱可塑性ポリイミドそれぞれの物性を紹介する。

【諸言】

1960 年代初期に Du Pont 社がピロメリット酸二無水物 (PMDA) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) からなるポリイミドフィルムを市販した時からポリイミドの歴史が始まった。当社は PMDA を製造・販売する合弁会社を設立し、長年にわたり PMDA を供給してきた。反応式で示すように、PMDA と ODA から、中間体であるポリアミド酸を経て、二段階の縮合反応によりフィルムは造られている。ポリイミドフィルムは米国、日本で主に製造し始め、近年は韓国、台湾、中国などアジア圏で多く製造されている。



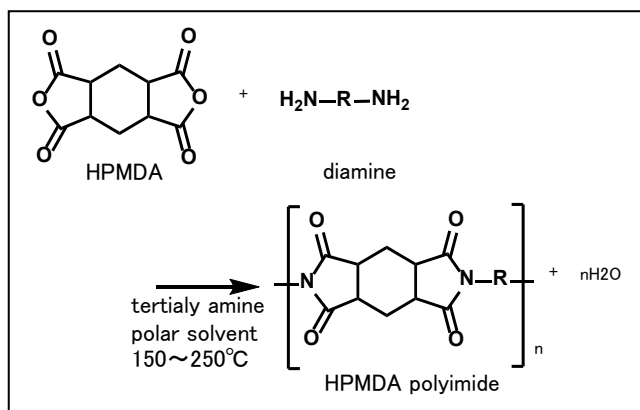
ポリイミド市場

ポリイミドの世界市場規模は、年を経るごとに伸長してきたものの、2018 年 7,100 トン、2019 年 7,000 トン、2020 年 6,600 トンと若干減少し、その後横ばいとなっている。同様に日本国内市場は、2018 年 930 トン、2019 年 850 トンと若干減少し、その後横ばいとなっている。主に絶縁材料としてエレクトロニクス分野で銅張積層板に使用され、近年は低誘電特性を持つように改良されてきている。販売金額としては世界市場ではおよそ 700～800 億円、日本国内では 100 億円程度となっている。中でも中国市場が最も大きい。

新たにフォルダブルディスプレイの前面板、透明導電性フィルムなどの基材として透明ポリイミドフィルムが使用され始めている。他には銅張積層板の透明絶縁層、光学フィルター、光センサー基材等に使用されている。販売金額は 2020 年約 13 億円、2021 年約 20 億円、2025 年予測約 52 億円と、規模は小さいものの大きい成長率を示している。

透明ポリイミド開発の経緯

当社は長年にわたりポリイミド原料である PMDA を製造・販売してきた。現在 PMDA 市場から撤退しているが、PMDA のベンゼン環を水素添加した 1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(HPMDA)の量産に成功した。



従来から製造されていたポリイミドは芳香環が共役構造をとっており、分子内及び分子間で電荷移動錯体を形成している。そのため、フィルムは黄色から赤褐色に着色しており、可視光が入り出す部分に適用するのは不向きである。そこで当社は、ガラス基板にも変わりうる透明ポリイミドを造るべく、HPMDA を使用し、2002年後半に探索実験を開

始した。既に透明ポリイミドとして含フッ素ポリイミド¹⁾、脂環式ポリイミド²⁾が報告されていた。フッ素置換基を持たせること、脂環式構造を取り入れることにより、得られるポリイミドが共役構造をとりにくくなる等の理由から透明になる。HPMDA ポリイミドは溶媒への溶解度が高い

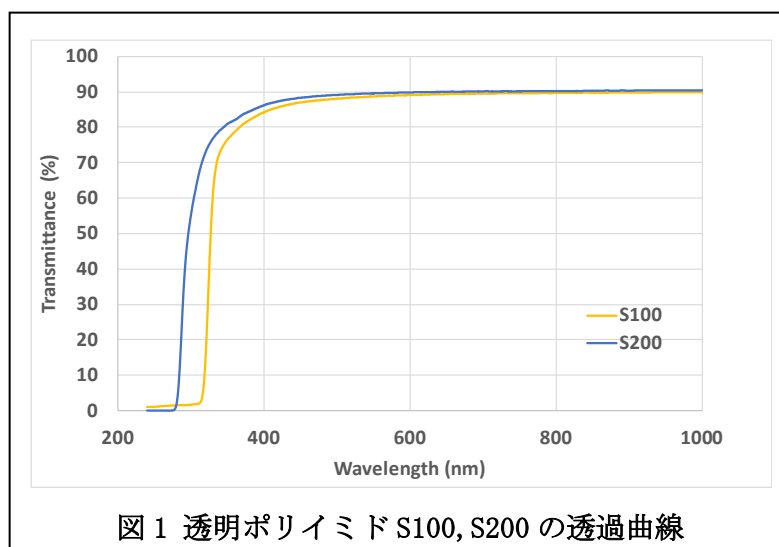


図1 透明ポリイミド S100, S200 の透過曲線

ことが期待できるが、HPMDA は PMDA よりも反応性が低くポリイミドを重合することが難しい。当社は三級アミンを触媒に用いて、高沸点の極性溶媒中で $150\sim 250^\circ\text{C}$ に加熱して、イミド化反応によって生成する水を除去しながら重合するワンポット合成を工業的に実施することに成功した³⁾。脂環構造を導入したことにより、期待通り吸収端は短波長に移動し、可視光領域は 90%に近い透過率を示した。(図 1) 可視光領域の高い透明性と、 300°C に近いガラス転移温度を持つことを生かして、S100 は $260\sim 280^\circ\text{C}$ のハンダリフロー工程で使用する透明保護フィルムとして工業的に使用されて、S200 は光学部材として使用されている。表 1 に S100、S200 の所物性を示す。屈折率が約 1.6 であるため反射によって約 10%が失われているが、反射防止層を設けることで透過率を高くすることができる。

透明ポリイミド開発の近未来

2017 年 PFOA(perfluorooctanoic acid)、2021 年 C9-C14 の PFCA(perfluoro carboxylic acid)、PFAS(perfluoro alkyl substances)を規制する案が欧州化学庁(ECHA)から提案されて、既に施行されているものもある。透明ポリイミドにはフッ素化ジアミン、フッ素化酸二無水物を使用していることが多く、規制内容はまだ確定していないものの、使用を制限される懸念がある。既に述べた通り、当社では HPMDA を使用して透明性を発現しているものも多く、PFAS フリーなポリイミド提供の要望が増えている。既に S100、S200 を紹介している顧客もあるが、各顧客の要望に応じて PFAS フリーなポリイミドを開発していく。具体的な案件の一例としては、高弾性率を必要とするフォルダブルディスプレイ前面板用基材の開発を行っている。S100 の弾性率は低く前面板用基材としては物性が不足しているが、透明、耐熱性が高く、長期に渡り屈曲を行った際に折り曲げ痕が残らないという性質を有しており (図 2、3)、耐屈曲性を必要とする部材に紹介を継続している。

幅 1cm、長さ 5cm の試験片を金型に当ててクリップで固定し、所定の試験条件雰囲気です所定時間静置し、試験片を恒温恒湿室 (23℃、50%RH) に移し、試験片が成す角度を経過時間毎に測定した。(図 4)

表 1 透明ポリイミド S100、S200 の物性

item	unit	S100	S200	method
thickness	μm	50	50	
Transmittance	%	88.7	89.7	JIS K 7136
YI	—	2.1	1.5	JIS K 7136
L	—	94.1	94.6	JIS K 7136
a/b	—	0.0 / 1.1	0.0/0.8	JIS K 7136
HAZE	—	0.2	0.3	JIS K 7136
Refractive index		1.61	1.59	@594nm
Glass (Tg)	°C	308	327	TMA
Td1%	°C	485	483	TGA
CTE (100-200°C)	ppm/K	73	61	TMA
Tensile modulus	GPa	2.4	2.4	JIS K 7127
Tensile strength	MPa	98	98	JIS K 7127
Elongation	%	10	7	JIS K 7127
Dielectric (1MHz)	—	3.7	3.8	capacitance
Dissipation (1MHz)	—	0.019	0.014	capacitance

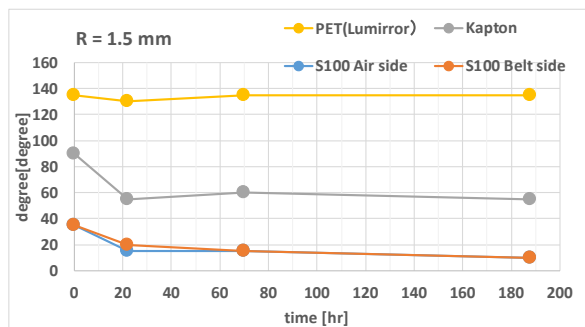


図 2 静的折曲試験 (R1.5mm, 70°C/dry 24hr)

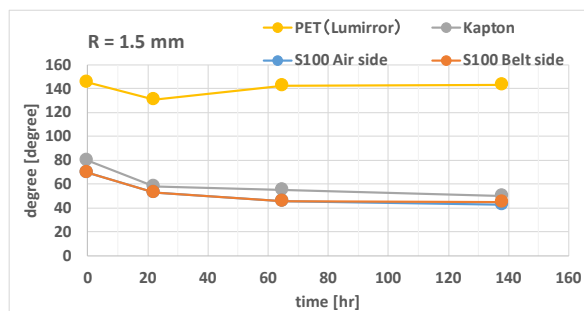


図 3 静的折曲試験 (R1.5mm, 65°C/90%RH 24hr)

熱可塑性ポリイミドの開発

当社は PMDA などポリイミド用モノマーに関する知識、透明ポリイミド開発で得た知識を多く有していることを生かして、新たなアプローチを行うために新規な熱可塑性ポリイミド「サープリム」(MGC-TPI)を開発した。

熱可塑性樹脂市場において、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)はここ 10 年での世界需要が 2~3 倍程度に急増しており、今後も高い成長が見込まれている⁴⁾。PEEK は優れた物性を示すもののガラス転移温度(T_g)は 143°C と比較的低く、ハイエンド用途の中でも高温下での使用では制限が掛かる。これに対して、ポリイミド系材料に熱可塑性を付与した熱可塑性ポリイミド(TPI)が各社にて開発されており、ポリイミドが元来有する高い耐熱性に加え、加熱溶融成形が可能な材料も見出されている。すでに市販されている全芳香族系熱可塑性ポリイミド樹脂や熱可塑性ポリエーテルイミド樹脂は、 200°C を大きく超える高い T_g を有しており、高耐熱用途において

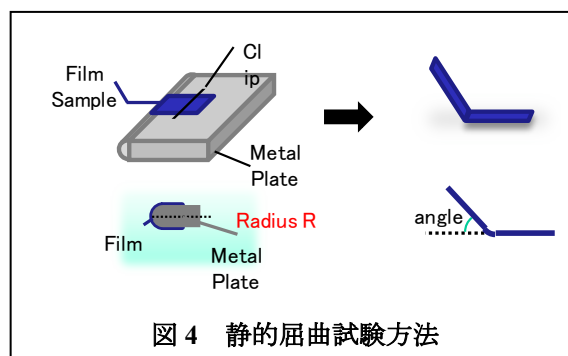


図4 静的屈曲試験方法

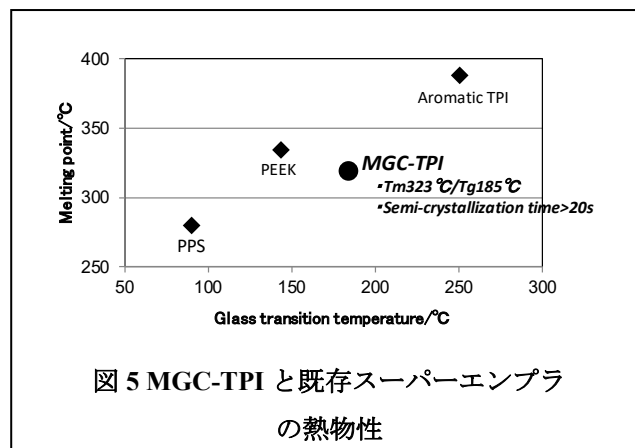


図5 MGC-TPI と既存スーパーエンブラの熱物性

も古くから高い評価を受け続けている⁵⁾。ただし、これらの熱可塑性ポリイミド系材料については、 T_g の高さゆえの難加工性、結晶化速度が遅いこと、誘電特性といった幾つかの改善余地を含んでいる。

ポリイミド樹脂に熱可塑性を付与する方法として一般的に知られている手法は、①主鎖構造に柔軟な結合基を組み込む、②主鎖の直線性を崩す、③脂肪族構造を組み込む、などが挙げられる⁵⁾。先述した既存 TPI 材料に関しても、これらの手法をバランスよく取り入れ総合的に優れた特性を発現させている。MGC-TPI の開発においても、種々検討に基づいてこれらの構造バランスを調整した。結果として、高い結晶性(早い結晶化速度)と成形性(低 T_m /高 T_g 、良流動性)を両立することに成功し、加えて低誘電特性などのユニークな諸物性を PFAS フリーな構造にて発現させている。ただし、MGC-TPI においては、既存材料には無い高結晶性や電気特性を優位的に発現させるため、脂肪族構造の割合を増やすような構造設計を選択しており、これに起因した耐熱性(熱老化性、難燃性)の低下は免れていない。諸物性について図5、表2で説明する。

MGC-TPI は熱物性に特徴を持っている。主鎖中の脂肪族構造やその割合を最適化する事で結晶性を付与し、特にその結晶化速度は極めて速く、一般的な射出成形条件や、あるいは急冷を伴うフィルム押出成形条件などにおいても、大部分を結晶化完了させることが可能である。融点は323℃と PEEK よりも低い温度であるため成形しやすくなっている。また、Tg は 185℃と市販されている TPI よりも低い(200℃以下)ものの、射出成形の金型温度やフィルム成形でのロール温度を比較的低温に設定しても成形できるメリットや、当該 Tg においてもなお PEEK よりも 40℃程度高い Tg であるため、高温領域でも物性の低下率が小さいというメリットを有している。

また、表 2 に示す通り、脂肪族構造の導入は酸素指数を始めとした難燃指標を低下させてしまいデメリットとなっている。一方で、結晶性を付与したことにより吸水率は低く抑えており、水浸漬 24 時間で 0.1%、飽和においても 0.7~0.8%とポリイミドとしては低吸水性を示している (図 6)。

表 2 MGC-TPI の諸物性

	Method	Unit	MGC-TPI
Bending strength	JIS K7171	MPa	120
Bending modulus		GPa	2.6
Tensile strength	JIS K7161	MPa	80
Tensile modulus		GPa	2.5
Tensile fracture strain		%	21
Oxygen index	JIS K7201	—	25.5
Water absorption (23°C,dip/24h)	JIS K7209	%	0.1

表 3 MGC-TPI の電気特性

	condition	Method	Unit	TPI
Dielectric constant	1GHz	IEC62810	—	2.8
	10GHz		—	2.7
Dissipation tangent	1GHz		—	0.004
	10GHz		—	0.004
Breakdown voltage	—	ASTM D149	kV	45.5
Tracking resistance	—	JIS C 2134	V	600
Volume resistivity	—	IEC60093	$\Omega \cdot m$	5.3×10^{15}
Surface resistivity	—		Ω	1.6×10^{16}

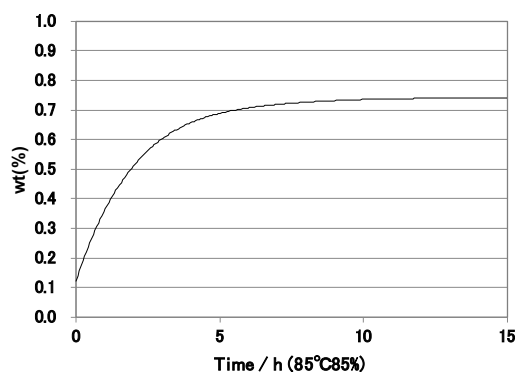


図 6 MGC-TPI の吸水特性

MGC-TPI の 5 G 関連用途への適用可能性

MGC-TPI の電気特性を表 3 に示す。誘電特性は 5G 関連分野でも重要となる高周波数帯での測定を行っているが、誘電率、誘電正接のいずれも低い値を示している。また、耐トラッキング性や絶縁破壊電圧などの特性も、全芳香族系スーパーエンブラよりも優れている。これらの特性は、MGC-TPI の構造に脂肪族構造を導入した効果によるものである。

MGC-TPI は結晶性樹脂であるため吸水しにくく、特にポリイミド系材料の中ではトップクラスの低吸水性を示す。実際に、薄片サンプルの吸水率を 85°C/85%Rh 条件にて経時的に確認したものを図 6 に示した。一定量の吸水は起こるものの、飽和吸水率は 0.7 ~0.8%に留まっており、低吸水性を有していることが確認できる。

低誘電材料に関して、一般的には如何なる材料であっても吸水量に比例して誘電特性は悪化していく事となる⁹⁾。そのため、低誘電材料にとっては吸水率の低さは重要な要素となる。MGC-TPI においても吸水と共に誘電特性は悪化するものの、先述したように吸水率自体が低いため悪化度

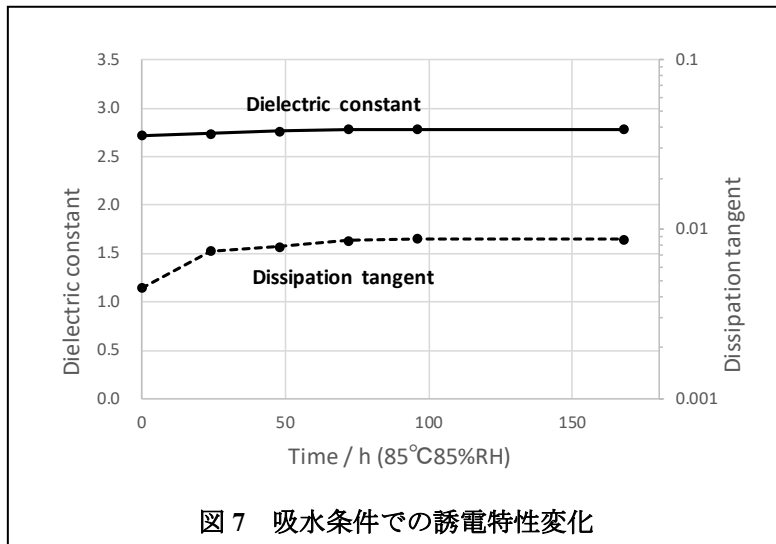


図 7 吸水条件での誘電特性変化

合いは限定的であり(図 7)、誘電正接は低い値を保持している。また、誘電率に関しては吸水の影響を受けることなく、安定して低い値を保持できる。

ここまで述べてきたように、MGC-TPI は従来の樹脂材料が持ち得なかった各種特性を有しており、かつ優れた成形加工性を有している。そのため、各種形状品や各種複合材料として応用利用することで、新たな用途での展開が可能となっている。現在は 12.5 μm のフィルム成型も可能になり、低誘電などを生かした新たな展開が期待できる。

【結論】

当社が開発した特徴的な 2 種類のポリイミドを紹介した。PFAS フリーなポリイミドとして、あるいは、今後低誘電性を必要とする高周波条件で使用するフィルム、および、高耐熱と高透明を両立するフィルムとして応用展開が期待できる。

【参考文献】

- [1] 日本ポリイミド研究会編、最新ポリイミド～基礎と応用～、p.291、株式会社エヌ・ディー・エス (2002)
- [2] 日本ポリイミド研究会編、最新ポリイミド～基礎と応用～、p.387、株式会社エヌ・ディー・エス (2002)
- [3] 特許第 4375533 号
- [4] 清口正夫, 2021 年エンプラ市場の展望とグローバル戦略, p244, (株)富士経済 (2020)
- [5] 吉村正司, 型技術, 第 19 巻第 5 号(2004 年 4 月臨時増刊号), 84 (2004)
- [6] 福永香, 倉橋真司, エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, 21 巻, 15A-01 (2007)