

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(4)

東邦大理 大矢 海翔、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を回避できる。しかしながら高透明性、高 T_g 、低熱膨張性および十分な膜靱性を同時に有する半脂環式 PI を得ることは容易ではない。本研究では、新規なジアミンモノマーを合成し、これを用いることで上記要求特性を満たす新規な透明ポリイミドの開発を試みた。

【緒言】現在、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) (図1) にはガラス基板が用いられているが、FPD の薄型化と共に軽量化が重要な課題となっており、ガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ熱寸法安定性(低熱膨張特性)を有する透明プラスチック基板の開発が求められている。ポリエーテルスルホン等の現行の透明スーパーエンジニアプラスチックでは、耐熱性や熱寸法安定性が不十分であり、FPD 製造工程時の熱プロセスに適合しない。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、強く着色している。脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いることで PI フィルムを透明化できることが知られている[1]。そこで本研究では、市販の脂環式テトラカルボン酸二無水物の中で、PI フィルムの透明性や熱寸法安定性に優れているが、溶解性が悪くするという欠点がある CBDA を使用し、これと新規フッ素含有ジアミン(変性 ABMB、図2)を組み合わせることで、高溶解性で且つ低 CTE を発現する新規な透明 PI の開発を検討した。

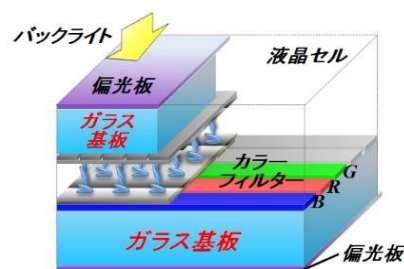


図1 液晶ディスプレイの模式図

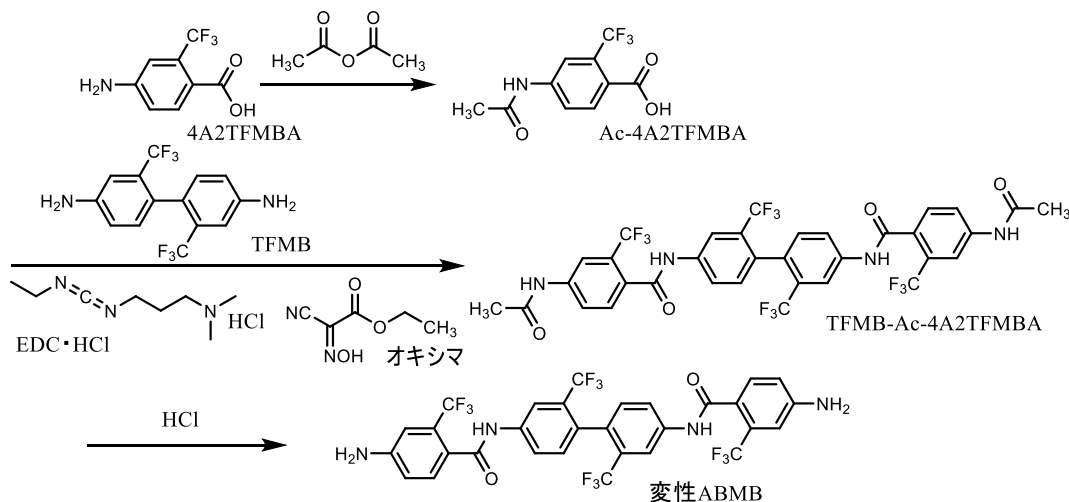


図2 新規フッ素含有ジアミン(変性 ABMB)の合成スキーム

【実験】脂環式テトラカルボン酸二無水物と TFMB、ABMB および新規フッ素含有ジアミン(変性 ABMB、図2)より、以下の3つの方法即ち、PAA 重合・製膜・熱イミド化(T)、PAA 重合・化学イミド化(C)・再溶解・製膜および改良ワンポット重合法(R)・再溶解・製膜によりイミド化および製膜を行った。イミド化の完結は¹H-NMRにより確認した。PAA または PI の溶液をガラス基板上に塗布・乾燥・熱処理して得られた PI フィルムについて熱的特性(*T_g*、線熱膨張係数 CTE)、光学的特性(400 nm における光透過率 *T₄₀₀*、濁度 Haze、黄色度 YI)および機械的特性等の膜物性を評価した。

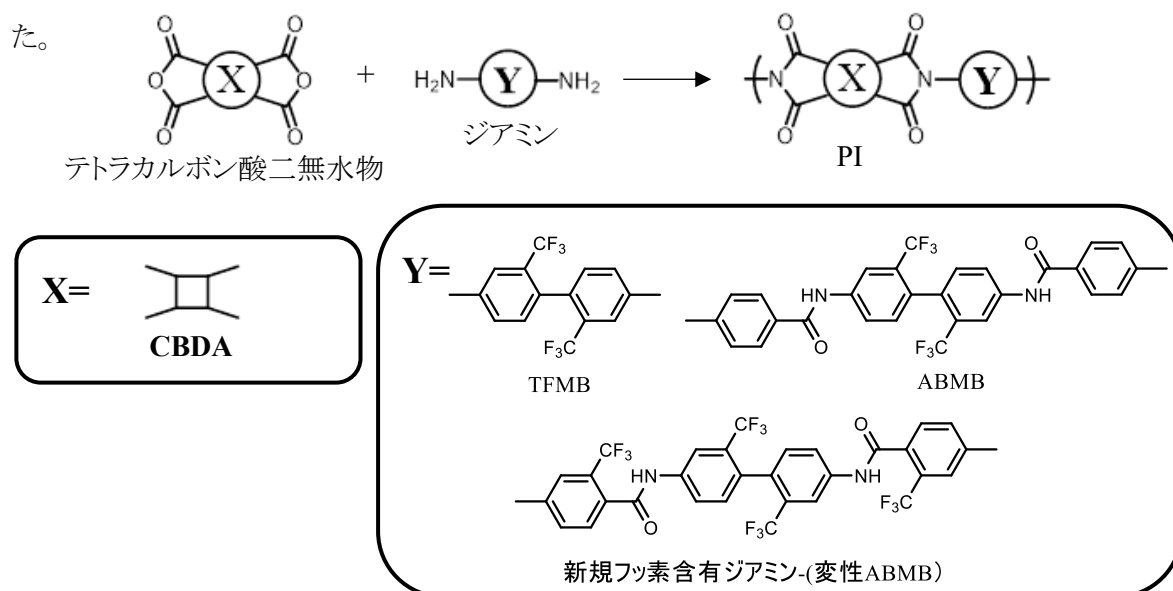


図3 イミド化のスキームおよび使用したモノマー

【結果と考察】(1)新規フッ素含有ジアミン：変性 ABMB の合成

図2に示す合成スキームに従って新規フッ素含有ジアミン、変性 ABMB の合成を行い、下記のスペクトルデータより分子構造を確認した。

m.p. 241°C (DSC)

Elemental analysis ; C₃₀H₁₈F₁₂N₄O₂

calcd. (%) C ; 51.88 , H ; 2.61 , N ; 8.07

found. (%) C ; 51.64 , H ; 2.86 , N ; 7.96

FT-IR (KBr プレート法)

3425.92 cm⁻¹ (アミン N-H)

3315.03 cm⁻¹ (アミド N-H)

3101.94 cm⁻¹ (芳香族 C-H)

1614.13 cm⁻¹ (アミド C=O)

1172.54 cm⁻¹ (C-F)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm)

10.63 (s, 2H)

8.26 (d, 2H, *J* = 1.9 Hz)

7.92 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz)

7.44 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz)

7.32 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz)

6.98 (d, 2H, *J* = 2.0 Hz)

6.84 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz)

5.98 (s, 4H)

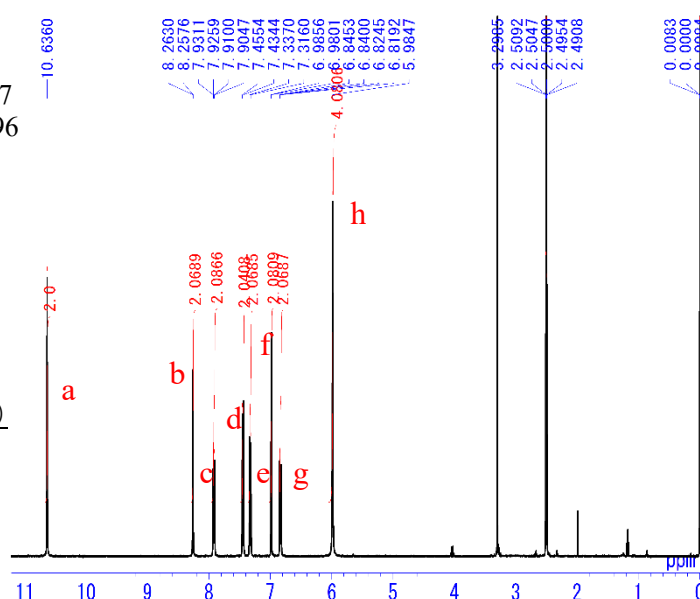


図4 変性 ABMB の¹H-NMR スペクトル(400 MHz, DMSO-*d*₆)

(2) CBDA 系ポリイミドの検討

本研究で検討した CBDA 系 PI の膜物性を表 1 に示す。TFMB 系(#1)[2]及び ABMB 系(#4)は熱イミド化(T)により PI フィルムを製膜可能であったが、TFMB 系では、重合経路(C, R)を用いるとゲル化し、製膜が不可であった(#2, #3)。また、ABMB 系(#5)も化学イミド化(C)時にゲル化したため、やはり製膜が不可であった。一方、変性 ABMB を用いたところ(#9)、化学イミド化(C)の際にゲル化は全く見られなかった。これは変性 ABMB の優れた溶解性改善効果によるものである。この PI フィルムは優れた透明性($T_{400} = 77.6\%$)を維持したまま、非常に低い CTE (12.8 ppm/K)を発現した。また、化学イミド化を経由して優れた透明性を保持したまま低 CTE 発現を期待して、ABMB (20 mol%)と変性 ABMB (80 mol%)を共重合したところ(#8)、優れた透明性($T_{400} = 78.7\%$)を維持したまま、非常に低い CTE (12.3 ppm/K)が得られた。更なる低 CTE 化を狙い、ABMB 含有率を 90 mol%に増加した共重合系を調査したところ(#6)、化学イミド化(C)はゲル化により適用不可であったが、熱イミド化(T)することで PI フィルムは 10 ppm/K を下回る、超低 CTE (9.1 ppm/K)を有する PI フィルムを得ることができた。

表 1 CBDA/各種ジアミン PI 系の膜物性

No.	ジアミン	重合経路	$[\eta]$ (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	Δn_{th}	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	破断伸び $\epsilon_b(\%)$ (av / max)
1	TFMB	T	1.65	83.0	0.20	3.5	0.048	20.7	356	5 / 8
2		C	化学イミド化時にゲル化							
3		R	重合時にゲル化							
4	ABMB	T	8.21	73.2	2.9	5.9	0.067	11.7	342	6 / 10
5		C	化学イミド化時にゲル化							
6	ABMB(90)	T	3.31	67.3	1.1	12.2	0.077	9.1	343	7.3 / 9.4
7	変性 ABMB(10)	C	化学イミド化時にゲル化							
8	ABMB(20) 変性 ABMB(80)	C	4.50	78.7	1.6	4.3	0.079	12.3	308	3.3 / 5.0
9	変性 ABMB	C	4.40	77.6	1.5	5.2	0.081	12.8	331	3.9 / 6.2

(3) 部分イミド化法の検討

上記のように変性 ABMB を用いることで、溶媒溶解性が改善され、化学イミド化が適用可となったが、次のアプローチとして、変性 ABMB を用いる代わりに、部分的にアミド酸ユニットを残して溶解性を改善し、化学イミド化により、更に低 CTE 化できるかどうか検討した。

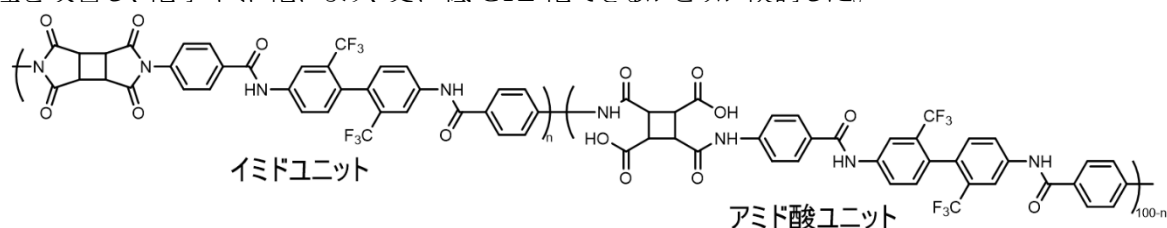


図 5 アミド酸ユニットを含む CBDA/ABMB 系 PI の構造

部分イミド化は次のようにして行った。重合上がりの PAA 溶液を DMAc で 20~10 wt% 程度まで希釈し、これに設定量の脱水環化試薬(無水酢酸/ピリジン、7/3 (v/v))を室温で徐々に滴下し、添加終了後室温で 24 h 攪拌し、部分イミド化を行った。反応後の均一溶液を大量のメタノールに滴下・析出させ、濾過・乾燥して部分イミド化 CBDA/ABMB 粉末を単離した。イミド化率は図6に示す $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより求めた。部分イミド化 PI 粉末を DMAc(15 wt%)に再溶解し、空气中 $60^\circ\text{C}/2\text{ h} + \text{基板上真空中で } 150^\circ\text{C}/0.5\text{ h} + 200^\circ\text{C}/0.5\text{ h} + 250^\circ\text{C}/0.5\text{ h} + 300^\circ\text{C}/1\text{ h}$ で熱処理して完全にイミド化したフィルムを得た。

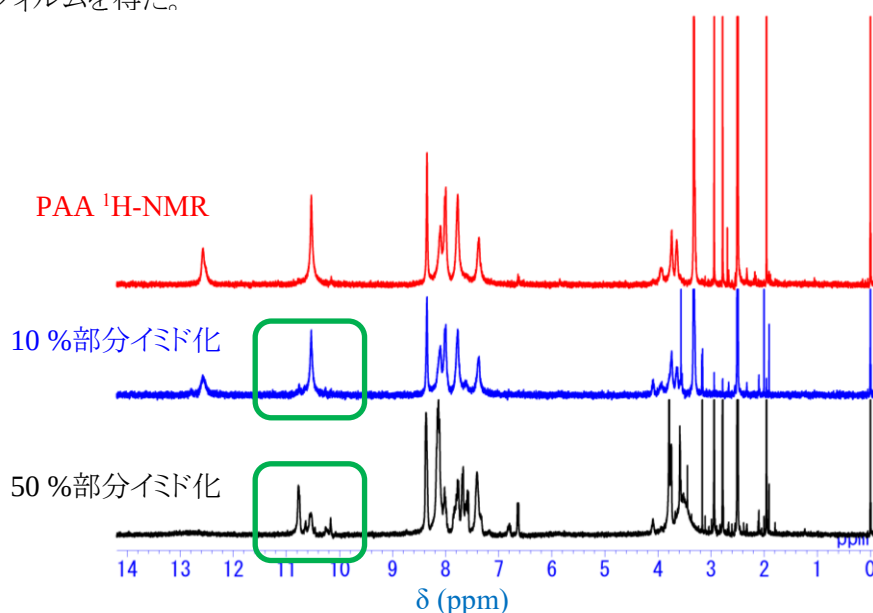


図6 部分イミド化の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

表2に得られた CBDA/ABMB 系 PI フィルムの膜物性を示す。部分イミド化 10 %より得られた PI フィルム(#11)は、2段階法(T)で得られたフィルム(#10)とほぼ同等の物性を示した。一方、50 % 部分イミド化より得られたフィルム(#12)では、超低 CTE (9.2 ppm/K) が得られた。100%化学イミド化しようとするゲル化が起こったため、75%部分イミド化を目指して化学イミド化剤を投入したところ、反応溶液がゲル化したため、この系では部分イミド化率 50%あたりが均一に部分イミド化可能な上限であると思われる。

表2 CBDA/ABMB 系 PI の膜物性

No.	イミド化率(%)	重合経路	$[\eta]$ (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	T_d^5	CTE (ppm/K)	T_g ($^\circ\text{C}$)	破断伸び ε_b (%) (av / max)
10	100	T	8.21	73.2	2.9	5.9	445	11.7	342	6 / 10
11	10	C	3.30	73.6	1.1	6.6	409	14.3	375	3.3 / 5.1
12	50	C	2.98	69.8	3.2	7.8	402	9.2	385	4.1 / 5.3
13	100	C					化学イミド化時ゲル化			

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
 [2] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda J. Ishii, *Polym. Int.*, **65**, 1063 (2016).