

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-177056

(P2012-177056A)

(43) 公開日 平成24年9月13日 (2012.9.13)

(51) Int.Cl.
C08G 75/02 (2006.01)F I
C08G 75/02テーマコード (参考)
4 J O 3 O

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2011-41677 (P2011-41677)
(22) 出願日 平成23年2月28日 (2011.2.28)(71) 出願人 304021417
国立大学法人東京工業大学
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(71) 出願人 000004178
J S R株式会社
東京都港区東新橋一丁目9番2号
(74) 代理人 100086759
弁理士 渡辺 喜平
(74) 代理人 100100608
弁理士 森島 なるみ
(72) 発明者 上田 充
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内

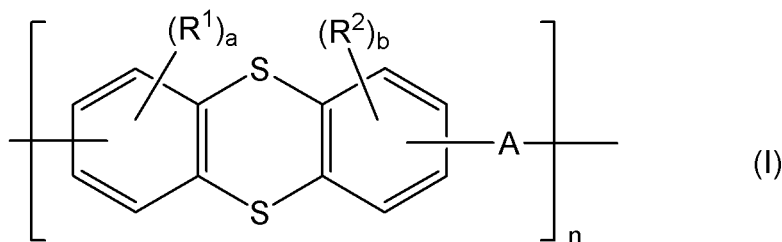
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高屈折率を有する重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】非常に屈折率が高く、耐熱性が高く、透明性が高く、複屈折が小さく、有機溶媒への溶解性が高いポリマー材料を提供する。

【解決手段】下記式 (I) で表される構造単位を有するチアンスレン系ポリ (フェニレンスルフィド)。



(I)

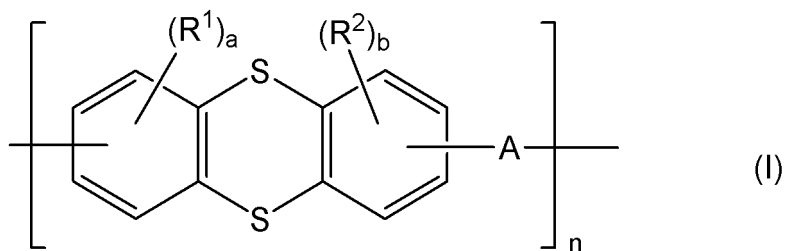
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I)

【化 1 1】



10

(式 (I) 中、

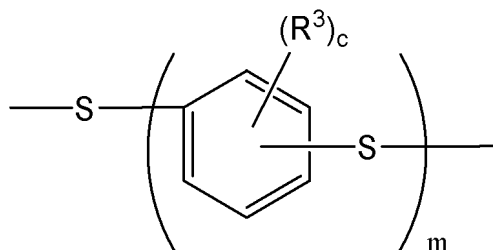
R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルキルスルファニル基、シアノ基、塩素、臭素又はヨウ素であり、

a 及び b は、それぞれ独立して、0 ~ 3 の整数であり、

n は、5 ~ 100 の整数であり、

A は、

【化 1 2】



20

で示される基であり、

m は 0 ~ 2 の整数であり、 R^3 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルキルスルファニル基、シアノ基、塩素、臭素又はヨウ素であり、 c は 0 ~ 4 の整数である。

)

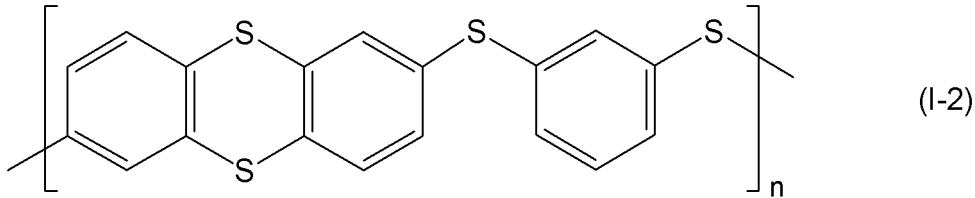
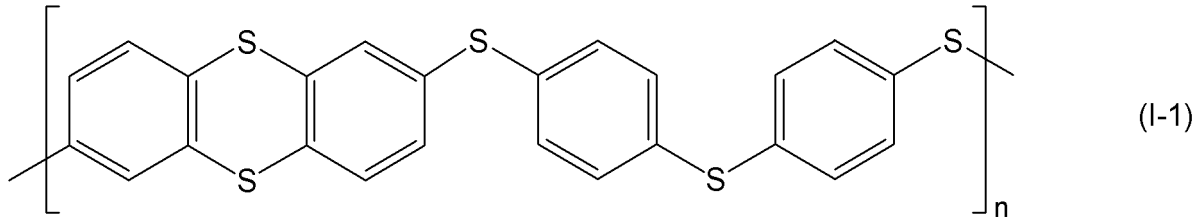
で表される構造単位を有する重合体。

30

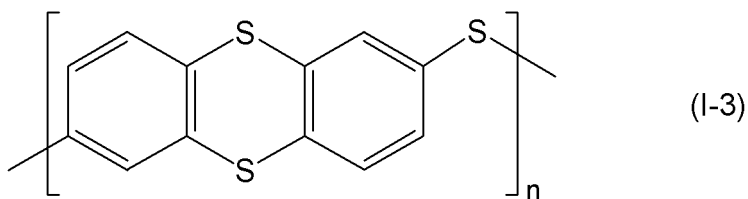
【請求項 2】

下記式 (I - 1)、(I - 2) 又は (I - 3)

【化 1 3】



10



20

(式中、 n は請求項1で定義した通りである。)で表される構造単位を有する請求項1に記載の重合体。

【請求項3】

数平均分子量が、 $2,500 \sim 20,000$ の範囲である請求項1又は2に記載の重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高屈折率を有する重合体に関する。具体的には、高屈折率を有するチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、有機発光ダイオード装置(OLED)用部品、電荷結合素子(CCD類)及び相補型金属酸化物半導体(CMOS)イメージセンサー類(CIS類)等の様々なオプトエレクトロニクスへの応用のための高屈折率のポリマー類が開発されている。特に、CMOSイメージセンサー用のポリマーマイクロレンズでは、従来のポリマーの典型的な屈折率は $1.30 \sim 1.70$ の範囲であるが、 1.70 を超え、 1.80 もの非常に高い屈折率が望ましい。最先端の光学装置の発展は、新規な機能性材料の入手可能性に依存している。

これまでのポリマーを用いた高屈折率材料(1.8)は主に金属酸化物の微粒子を分散させたものであり、ポリマー自体の高屈折率化によっては 1.76 程度が限界であった。

40

【0003】

ポリマー自体の屈折率を上げる一般的なアプローチは、ローレンツ・ローレンツ式に従って、モル屈折が高いか、モル容積が低いか、又は比重が高い置換基を導入することである。従って、モル屈折が高い、重いハロゲン原子、硫黄原子又は金属原子の導入はポリマーの屈折率を高めるのに効果的である。硫黄原子は、高い分極率、安定性、及びポリマーへの導入し易さから、屈折率を高めるのに最もよく使われている(例えば、特許文献1、2)。これまでに、光学適用のために各種の硫黄含有ポリマーが合成され、特徴付けが為されてきた。そして、ポリイミド類、ポリ(フェニレンスルフィド)類(PPS)、ポリ(フェニルキノキサリン)類を含む硫黄含有ポリマーが、高い屈折率を示すことが知られ

50

ている。

【 0 0 0 4 】

また、高屈折率無機ナノ粒子及び有機ポリマーマトリックスからなるナノコンポジットは、1.80を超える屈折率を容易に達成できることも知られている。しかしながら、このようなポリマーナノコンポジットは、保存安定性が悪く、光学的損失が高く、加工性にも劣ることがある。

【 0 0 0 5 】

ポリ(フェニレンスルフィド)類は、硫黄含量が高く、ポリマーの密度を高める非常に密な構造を有しているため、最も有望な高屈折率ポリマーの一つである。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 2 1 1 0 2 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開平 8 - 3 2 5 3 3 7 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、非常に屈折率が高く、耐熱性が高く、透明性が高く、複屈折が小さく、溶媒への溶解性が高いポリマー材料を提供することである。

【 0 0 0 8 】

20

本発明者らは、チアンスレンジフルオリドとジチオールとの重合によりチアンスレン単位含有ポリ(フェニレンチオエーテル)を得た。これらの特性について検討したところ、高屈折率(波長 633 nm における屈折率: 約 1.8)、高い透明性、低い複屈折を示すことを見出した。

【 0 0 0 9 】

さらに、高分子量のチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)類(TPPS)は、有機溶媒への溶解性が乏しかったり、有機溶媒に不溶であったりするため、成膜性に劣ることがわかった。これらは構造が堅く、溶解性基を有していないためと考えられる。本発明者らは、チアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)類の有機溶媒への溶解性を高めるためには、数平均分子量を 2,500 ~ 20,000 程度とすること、また、ポリマーの末端に t-ブチル基等の溶解性基を導入することが有効であることも見出し、本発明を完成させた。

30

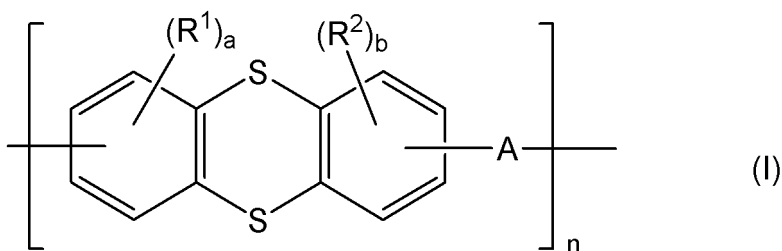
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、以下の重合体、即ち、チアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)が提供される。

1. 下記式(I)

【 化 1 】



40

(式(I)中、

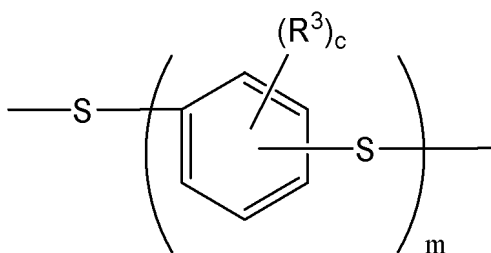
R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルキルスルファニル基、シアノ基、塩素、臭素又はヨウ素であり、

a及びbは、それぞれ独立して、0~3の整数であり、

nは、5~100の整数であり、

50

A は、
【化 2】



で示される基であり、

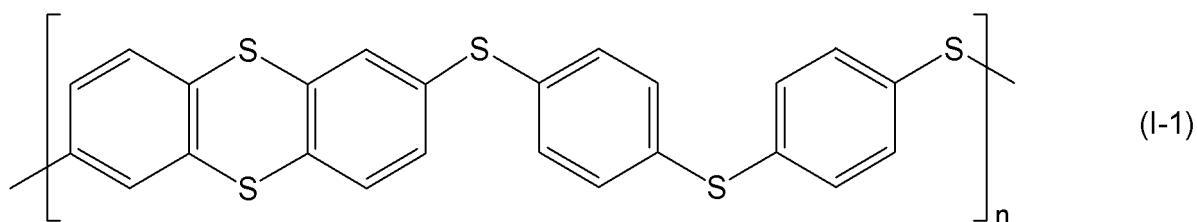
10

m は 0 ~ 2 の整数であり、R³ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルキルスルファニル基、シアノ基、塩素、臭素又はヨウ素であり、

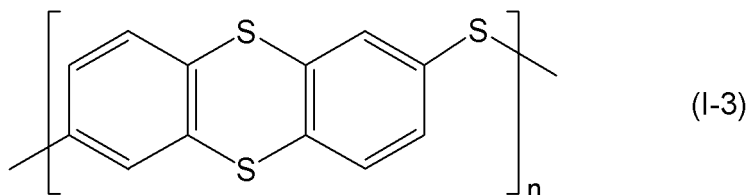
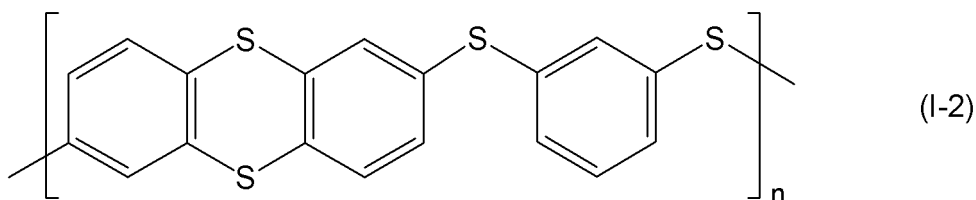
c は 0 ~ 4 の整数である。) で表される構造単位を有する重合体。

2. 下記式 (I - 1)、(I - 2) 又は (I - 3)

【化 3】



20



30

(式中、n は上記 1 で定義した通りである。) で表される構造単位を有する上記 1 に記載の重合体。

3. 数平均分子量が、2,500 ~ 20,000 の範囲である上記 1 又は 2 に記載の重合体。

【発明の効果】

【0011】

40

本発明によれば、屈折率が非常に高く、耐熱性が高く、比較的高い透明性と低複屈折を有し、溶媒への溶解性が高いチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】実施例 2 で製造した式 (I - 2) のチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)(分子量 5000)の¹H NMR スペクトルである。

【図 2】実施例 2 で製造した式 (I - 2) のチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)(分子量 5000)の IR スペクトルである。

【図 3】実施例 3 で製造した式 (I - 3) のチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)

50

)(分子量5000)のIRスペクトルである。

【図4】実施例1～3で製造したチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)のDSC曲線である。

【図5】実施例1～3で製造したチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)から形成したフィルムのUV-可視スペクトルである。

【図6】実施例4で製造した末端置換されたチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)の ^1H NMRスペクトルA)及び末端置換する前の実施例1で製造した式(I-1)のチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)(分子量5000)の ^1H NMRスペクトルB)である。

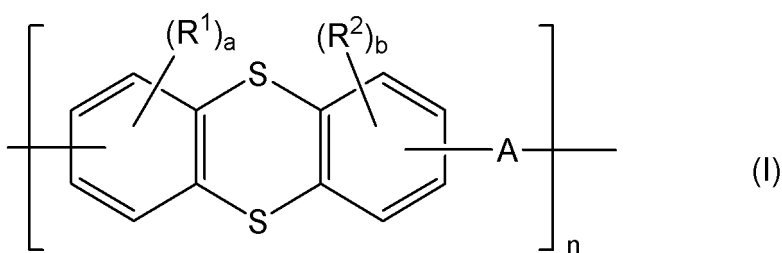
【発明を実施するための形態】

10

【0013】

本発明のチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)(以下、本発明のTPPSということがある)は、下記式(I)で表される構造単位を有することを特徴とする。

【化4】



20

【0014】

式(I)中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルキルスルファニル基、シアノ基、塩素、臭素又はヨウ素である。

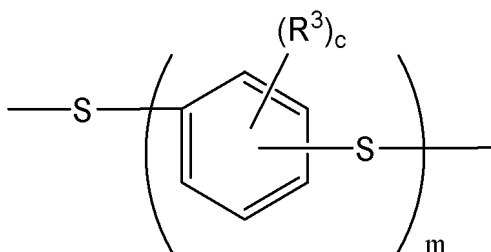
a 及び b は、それぞれ独立して、0～3の整数であり、好ましくはそれぞれ0である。

n は、5～100の整数であり、好ましくは7～80の整数、より好ましくは10～50の整数である。

Aは、

【化5】

30



で示される基であり、

m は0～2の整数であり、 R^3 は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルキルスルファニル基、シアノ基、塩素、臭素又はヨウ素である。

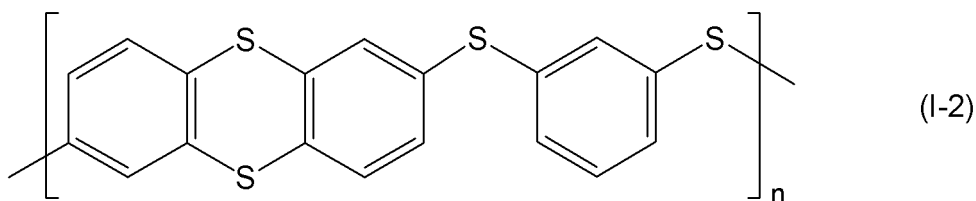
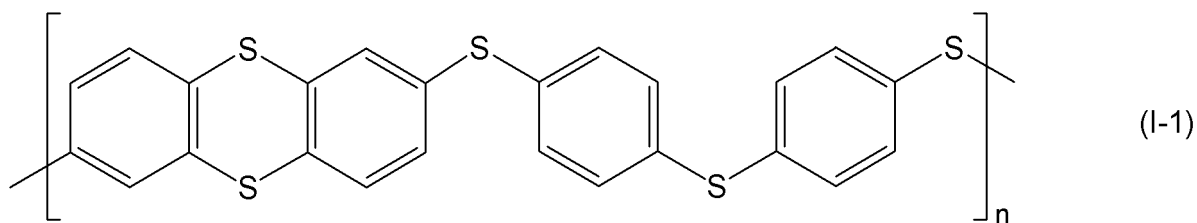
40

c は0～4の整数、好ましくは0である。

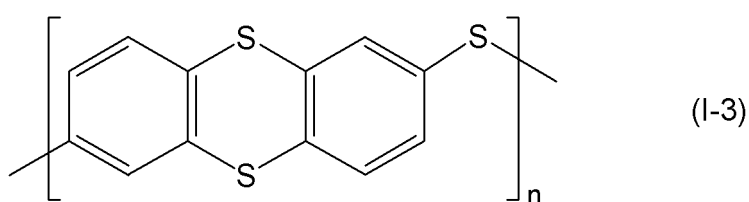
【0015】

本発明のTPPSは、下記式(I-1)、(I-2)又は(I-3)で表される構造単位を有することが好ましい。

【化 6】



10



20

式中、 n は上記で定義した通りである。

【0016】

本発明のTPPSは、波長400nmにおいて約70%以上の透過率を有し、透明性が高く、また、波長633nmでの屈折率が1.80にも達し、これまでに報告されている透明性を有する有機ポリマー類のうちで最も高い屈折率を有している。

さらに、本発明のTPPSは、5%重量損失温度が約430℃以上であり、高い耐熱性を有している。

【0017】

本発明のTPPSの数平均分子量は、好ましくは2,500~20,000の範囲、より好ましくは3,000~15,000の範囲、さらに好ましくは5,000~10,000の範囲である。分子量が20,000を超えると、有機溶媒への溶解性が低下し、成膜性が劣るおそれがある。分子量が上記範囲であれば、N,N'-ジメチルプロピレン尿素(DMPU)、1,1,2,2-テトラクロロエタン(TCE)、N-メチルピロリドン(NMP)等の有機溶媒に可溶であり、スピンキャスト等における成膜性に優れている。

30

【0018】

本発明のTPPSは、2,7-ジフルオロチアンスレンと、HS-A-SH(Aは上記で定義した通りである)とを、炭酸カリウムの存在下、適当な有機溶媒中で加熱して重合させることによって得ることができる。具体的には、実施例1~3に示す通りである。

【0019】

本発明のTPPSの分子量を所望の範囲に調節するためには、モノマーの仕込比を調整すればよい。尚、本発明において、TPPSの分子量は例えば次のようにして決定することができる。即ち、末端に存在するフッ素原子を、4-*t*-ブチルチオフェノールで修飾し、*t*-ブチル基中の水素原子と、TPPSの主鎖を構成する芳香環に結合する水素原子のNMR測定における積分比から求めて繰り返し単位を計算することにより決定できる。

40

【0020】

上記のようにして製造した本発明のTPPSは、末端のフッ素原子を適宜変性することもできる。具体的には、実施例4に示す方法で置換基を導入すればよい。

【実施例】

【0021】

50

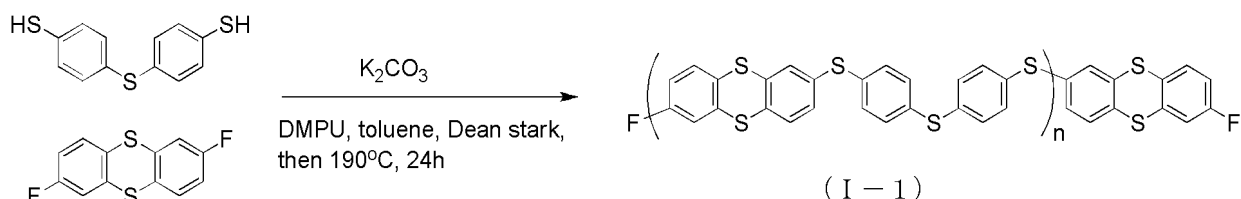
以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

実施例 1

式 (I - 1) で表される構造単位を有するチアンスレン系ポリ (フェニレンスルフィド) (T P P S 1) の製造

【 化 7 】



10

【 0 0 2 3 】

フラスコに 4 , 4 ' - チオビスベンゼンチオール (浙江寿爾福化学有限公司社製 ; 0 . 9 5 5 m m o l , 0 . 2 3 9 g) 、 2 , 7 - ジフルオロチアンスレン (J . P o l y m . S c i . : P a r t A : P o l y m . C h e m . , 4 2 , 6 3 5 3 - 6 3 6 3 (2 0 0 4) に従って合成 ; 1 . 0 0 m m o l , 0 . 2 5 2 g) 、 炭酸カリウム (2 . 4 m m o l , 0 . 3 3 2 g) 、 N , N ' - ジメチルプロピレン尿素 (D M P U 、 東京化成社製 ; 2 m L) 及びトルエン (1 0 m L) を加え、窒素置換を行った後、140 で共沸脱水を行った。その後、190 まで昇温し、トルエンを除き、同温度で24時間重合を行った。得られた混合物をメタノール中で再沈殿させ、濾過により生成物 (仕込分子量 1 0 , 0 0 0) (0 . 4 1 2 g , 9 1 %) を得た。

20

【 0 0 2 4 】

得られた生成物は、N , N ' - ジメチルプロピレン尿素 (D M P U 、 東京化成社製) 、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタン (T C E 、 東京化成社製) 及び N - メチルピロリドン (N M P ; A l d r i c h 社製) に可溶であった。

生成物を、温度 3 0 ° C の D M P U に溶解し、0 . 5 g / d L の溶液を調製した後、オストワルド粘度計 (S i b a t a N o . 2) で通過時間 t を測定し、次式により粘度を求めたところ、粘度 $[\eta]_{inh} = 0 . 1 3 0 d L / g$ であった。

30

【 数 1 】

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(t/t_0)}{C}$$

(t_0 : 溶媒のみの通過時間)

【 0 0 2 5 】

元素分析 : C a l c d f o r 2 2 r e p e a t i n g u n i t s : C , 6 2 . 1 7 ; H , 3 . 0 4

F o u n d : C , 6 1 . 9 1 ; H , 3 . 1 8

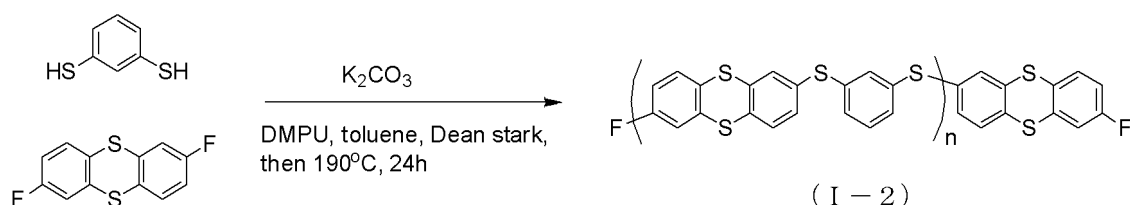
40

【 0 0 2 6 】

実施例 2

式 (I - 2) で表される構造単位を有するチアンスレン系ポリ (フェニレンスルフィド) (T P P S 2) の製造

【化 8】



【0027】

フラスコに、1,3-ベンゼンジチオール（アルドリッチ社製；0.964 mmol, 0.137 g）、2,7-ジフルオロチアンスレン（1.00 mmol, 0.252 g）、炭酸カリウム（2.4 mmol, 0.332 g）、N,N'-ジメチルプロピレン尿素（DMPU, 2 mL）及びトルエン（10 mL）を入れ、窒素置換を行った後、140℃で共沸脱水を行った。そのまま190℃まで昇温し、トルエンを除いた後、同温度で24時間重合を行った。得られた混合物をメタノール中で再沈殿させ、濾過により生成物（仕込分子量10,000）（0.324 g, 93%）を得た。

10

【0028】

得られた生成物は、DMPU、TCE及びNMPに可溶であった。

$[\eta]_{inh} = 0.114 \text{ dL/g}$

元素分析：Calcd for 27 repeating units: C, 60.88; H, 2.83

20

Found: C, 60.77; H, 2.97

【0029】

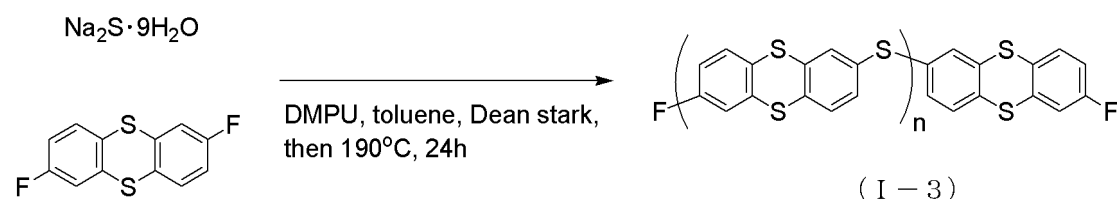
また、分子量が5,000となるように仕込んで得られた生成物を、トリフルオロ酢酸（TFA）2滴加えたCDCl₃中で¹H NMRスペクトルを測定した結果を図1に示す。また、IRスペクトルを図2に示す。

【0030】

実施例 3

式（I-3）で表される構造単位を有するチアンスレン系ポリ（フェニレンスルフィド）（TPPS-3）の製造

【化 9】



30

【0031】

フラスコに、硫化ナトリウム九水和物（関東化学社製；0.95 mmol, 0.228 g）、2,7-ジフルオロチアンスレン（1.00 mmol, 0.252 g）、N,N'-ジメチルプロピレン尿素（2 mL）及びトルエン（10 mL）を加え、窒素置換を行った後、140℃で共沸脱水を行った。そのまま190℃まで昇温し、トルエンを除いた後、同温度で24時間重合を行った。得られた混合物をメタノール中で再沈殿させ、濾過により生成物（仕込分子量5,000）（0.201 g, 82%）を得た。

40

得られた生成物は、DMPUにのみ可溶であった。

$[\eta]_{inh} = 0.0663 \text{ dL/g}$

元素分析：Calcd for 19 repeating units: C, 58.42; H, 2.46

Found: C, 58.28; H, 2.66

また、生成物のIRスペクトルを図3に示す。

【0032】

50

<チアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)の熱特性の評価>

実施例 1 ~ 3 で得られた T P P S 1 ~ 3 の末端特性を、熱重量分析 (T G) 及び示差走査熱量測定 (D S C) によって評価した。分子量、有機溶媒への溶解性、5 % 重量損失温度 ($T_{5\%}$; 、昇温速度 10 / 分) 及びガラス転移温度 (T_g ; 、第 2 加熱、20 / 分) の結果を表 1 に示す。また、20 / 分での第 2 加熱時の D S C 曲線を図 4 に示す。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

TPPS	分子量	溶解性 ^{*)}			$T_{5\%}$ (°C)	T_g (°C)
		DMPU	TCE	NMP		
1	未測定	+	+	—	(495)	(154)
	10,000	++	++	++	471	143
2	10,000	++	++	++	438	142
3	5,000	++	—	—	430	145

*) ++ : 溶解した、+ : 一部溶解した、— : 溶解しなかった

【 0 0 3 4 】

<チアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)フィルムの光学特性の評価>

実施例 1 ~ 3 で得られた T P P S 1 ~ 3 をそれぞれ D M P U に溶解した溶液を溶融シリカ基板上にスピンキャストした後、250 °C まで加熱して溶媒を除去することにより膜厚 1 μ m のフィルムを作製した。

得られた T P P S フィルムの U V - 可視スペクトルを測定し、透過率を求めた結果を図 5 に示す。U V - 可視スペクトルは、J A S C O 社製、V - 5 6 0 U V / V i s s p e c t r o m e t e r で測定した。いずれのフィルムも、可視領域で高い透明性を示すことがわかる。

【 0 0 3 5 】

また、得られた T P P S フィルムの硫黄含量 (S c ; w t %) 、面内屈折率 (n_{TE}) 、面外屈折率 (n_{TM}) 、複屈折 (Δn) 及び平均屈折率 (n_{av}) 、を表 2 に示す。尚、測定は、M e t r i c o n 社製、プリズムカブラー (m o d e l P C - 2 0 1 0) で行った。

【 0 0 3 6 】

【表 2】

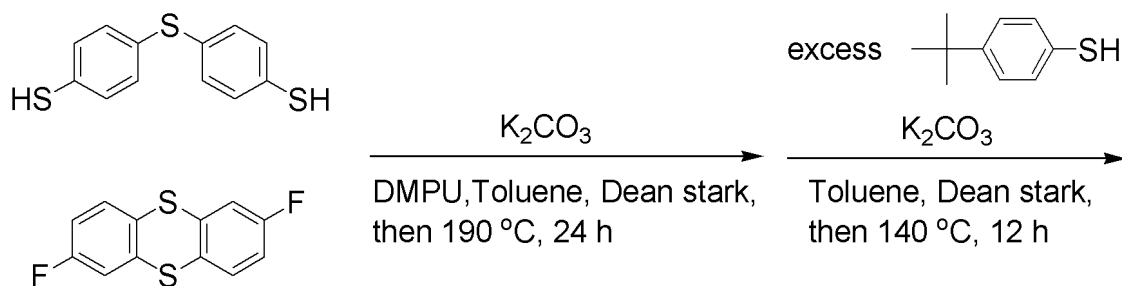
TPPS	分子量	Sc (wt%)	波長 633nm における屈折率及び複屈折			
			n_{TE}	n_{TM}	Δn	n_{av}
1	10,000	34.65	1.7868	1.7831	0.0037	1.7856
2	10,000	36.18	1.7976	1.7947	0.0039	1.7966
3	5,000	39.04	1.8031	1.7998	0.0033	1.8020

【 0 0 3 7 】

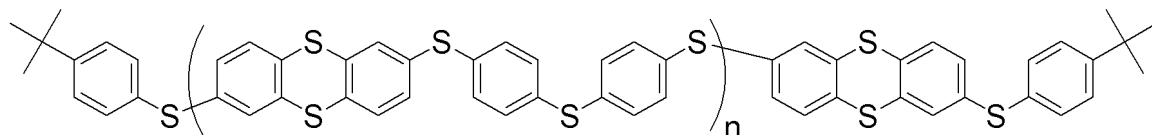
実施例 4

式 (I - 1) で表される構造単位を有するチアンスレン系ポリ(フェニレンスルフィド)の末端官能化

【化 1 0】



10



【 0 0 3 8】

実施例 1 と同様にして式 (I - 1) で表されるチアンスレン系ポリ (フェニレンスルフィド) を製造し、重合後の反応混合物に過剰量の 4 - t - ブチルチオフェノール (1 mmol、0.166 g) 及び K_2CO_3 (1 mmol、0.138 g) を加え、水を除去した後、140 で反応させて T P P S 1 の末端に 4 - t - ブチルチオフェニル基を有する生成物を得た。

20

【 0 0 3 9】

得られた末端置換されたチアンスレン系ポリ (フェニレンスルフィド) の ^1H NMR スペクトルを図 6 に示す。図 6 中の A) は、末端に t - ブチル基を有する式 (I - 1) のチアンスレン系ポリ (フェニレンスルフィド) の CDCl_3 及びトリフルオロ酢酸 (T F A) 2 滴中での ^1H NMR スペクトルであり、B) は、末端がフッ素である式 (I - 1) のチアンスレン系ポリ (フェニレンスルフィド) の CDCl_3 及びトリフルオロ酢酸 (T F A) 2 滴中での ^1H NMR スペクトルである。

図 6 からわかるように、末端フルオロベンゼン基の 6.96 ppm におけるプロトンシグナルは消失し、末端の t - ブチル基のシグナルが、1.30 ppm に明瞭に観察された。末端 t - ブチル及び芳香族プロトンの積分比 (i n t e g r a l r a t i o) によって決定された分子量 (5,000) は、重合におけるモノマーの割合から算出された数平均分子量と一致した。

30

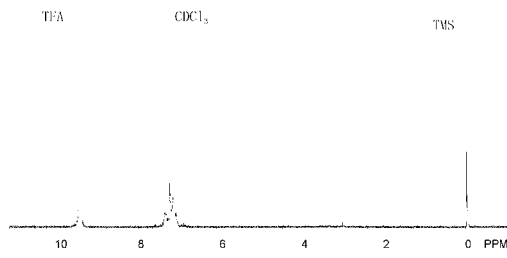
【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 0】

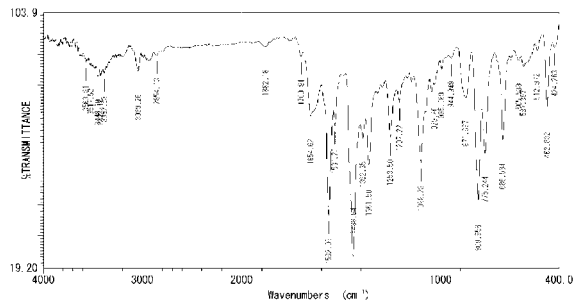
本発明の重合体は、有機発光ダイオード装置 (O L E D) 用部品、電荷結合素子 (C C D 類) 及び相補型金属酸化物半導体 (C M O S) イメージセンサー類 (C I S 類) 等の様々なオプトエレクトロニクスへの応用のための高屈折率のポリマー材料として有用である。

。

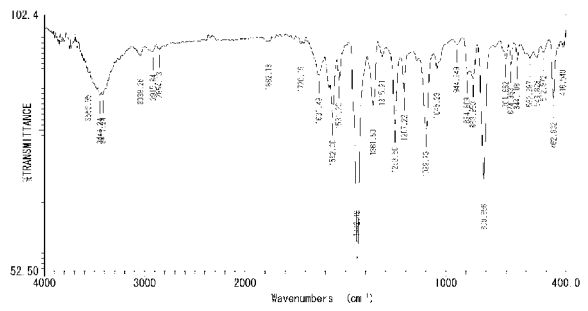
【 図 1 】



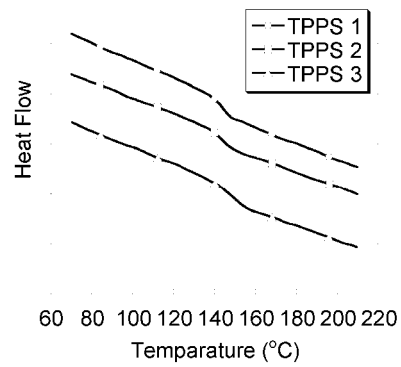
【 図 2 】



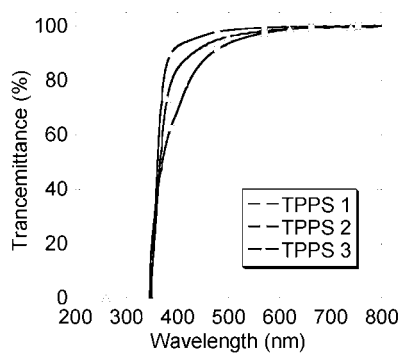
【 図 3 】



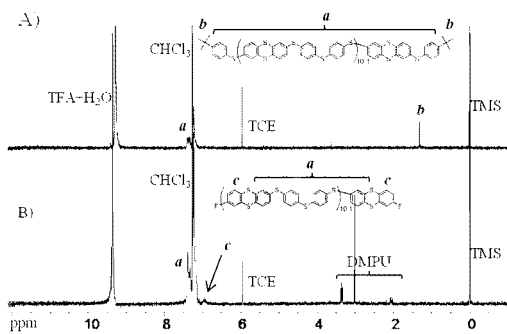
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 安藤 慎治
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 鈴木 康夫
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 村上 公也
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 東原 知哉
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 菅原 周一
東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内
- (72)発明者 川島 直之
東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内
- F ターム(参考) 4J030 BA04 BB06 BC02 BC08 BC16 CG06