

trans-1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸2無水物 からなる耐熱透明ポリイミドの高機能化

Development of high performance heat resistant transparent polyimides based
on *trans*-1, 2, 3, 4-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride

宇野 高明*¹
Takaaki Uno

岡田 敬*²
Takashi Okada

イゴリ・ロジャンスキー*³
Igor Rozhanskii

菊池 利充*⁴
Toshimitsu Kikuchi

後藤 幸平*⁵
Kohei Goto

Recently, much attention has been paid to transparent engineering plastic for optical applications, such as touch panel substrates, flexible circuits, flexible display substrates, LED and lens materials. Polyimides prepared from alicyclic diamines and/or dianhydrides generally have good transparency in the visible region. In general, there is a trade-off between heat resistance and solubility of such polymers. The most of semi-aromatic polyimides show excellent solubility and transparency, but they lack some of the useful features of fully aromatic polymers. In this paper, we report the properties of semi-aromatic polyimides synthesized from *trans*-1, 2, 3, 4-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride (*t*-CPDA). These polyimides show high heat resistance ($T_g > 350$ °C), combined with good solubility, low thermal expansion (< 10 ppm/°C) and low water absorption. Polyimides derived from *t*-CPDA are considered to be suitable materials for flexible transparent substrates.

1 はじめに

近年フラットパネルディスプレイや、タッチパネル、電子材料用途などで透明性と耐熱性を持つフレキシブル基板が求められている^{1),2)}。各国での規制により鉛フリー半田への置き換えが進み加工時に高温処理が必要であり、基板材料はより高い耐熱性が要求されている。そこで既存の透明基板材料(PET, COP)に代わる新たな耐熱透明樹脂の開発を目指した。耐熱性樹脂として、エンジニアリングプラスチックが世の中で広く利用されているが、中でも芳香族ポリイミド(Kapton[®])は耐熱性、可とう性、強靱性に優れた耐熱性フィルムとして認知されている。しかし一般的に芳香族ポリイミドは黄色に着色しており、透明化には最適な分子設計が必要となる。芳香族ポリイミドの着色の

原因としては、図1に示すように芳香族酸二無水物由来のアクセプターと、芳香族ジアミン由来のドナー間に形成されるCT錯体であると報告されている³⁾。そのためポリイミドに透明性を付与するにはCT錯体フリーの構造にする必要がある。そこで本論文では脂環式モノマーの導入でCT錯体フリー構造にした透明ポリイミドの開発を行った。

透明ポリイミドの設計を行うにあたり、事業化を視野に次の2点を重視した。①ポリマーのスケールアップ適合性
②製膜プロセスへの適合性である。

ポリイミドは構成成分として2種類のモノマーからなり酸二無水物とジアミンは、それぞれに芳香族、脂環族の組み合わせがある。特にジアミンは芳香族と脂環族で、塩基性が大きく異なり重合時のハンドリングに大きな違いが生じる。脂環式ジアミンを用いたポリイミドは、重合で生成するポリアミック酸のカルボン酸とジアミンが塩を形成し重合を阻害するため、塩を解消することが必要であり、工業的なスケールアップには課題が生じる。そのため、脂環構造を酸

*1 2006年入社 先端材料研究所

*2 1998年入社 ディスプレイ研究所 LCD材料第二開発室

*3 1996年入社 先端材料研究所

*4 2005年入社 機能高分子研究所 高分子材料開発室

*5 後藤技術事務所

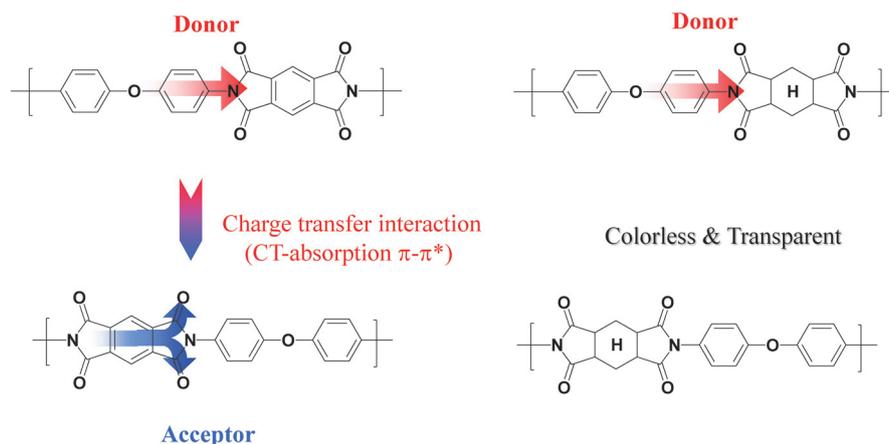


Figure 1 Coloration of polyimide by charge-transfer absorption.

Table 1 Combinations of monomers in the polyimide

	Aromatic	Semi-Aromatic	Alicyclic	
Dianhydride	Aromatic	Aromatic	Alicyclic	Alicyclic
Diamine	Aromatic	Alicyclic	Aromatic	Alicyclic
Tg	◎	○	○	△
Transparency	×~△	△	○	◎
Polymerizability	○	△	○	△
Solubility	×~△	○	○	○

二無水物に導入した半芳香族ポリイミドがターゲットとして適していることが分かる。それぞれのモノマーの組み合わせから得られるポリイミドの特徴を表1にまとめた。

次にフレキシブル基板への展開する際に重要なポイントとしてポリイミドのフィルムへの加工性が挙げられる。一般的にピロメリット酸型の芳香族ポリイミドはイミド化すると溶剤に不溶となる。更に高いガラス転移点を持つことから熔融成形性も乏しく、たとえ熔融成形可能であっても、透明用途では高温での熔融成形で着色の懸念がある。通常、芳香族ポリイミドのフィルムは、その前駆体となるポリアミック酸を塗布・製膜し、そのポリアミック酸フィルムを加熱イミドすることでポリイミドフィルムの製膜が行われている。従来の手法を踏襲するとポリアミック酸ワニスを塗布・乾燥後に低着色で熱イミド化するには、不活性雰囲気化での加熱が必要であり、設備が大規模化することでコスト増に繋がりが、また生産性も低下することから事業化には不向きである。そこで透明ポリイミドのフィルム化には、直接ポリイミドワニスからフィルム化することが好ましいと考えられる。ポリ

イミドワニスを直接塗布・乾燥するだけでフィルム化可能であれば、効率的にフィルムを提供できる。脂環式酸二無水物を用いたポリイミドに関しては既に多くの報告があり、イミド化後も溶解性は良好であることが知られている^{4)~8)}。

1, 2, 3, 4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA)は、イミド環がトランス型構造を持ちパッキング性が良好で耐熱性に優れるが、イミド化後の溶解性に難がある。他方2, 3, 5-tricarboxycyclopentyl acetic dianhydride (TCA)はイミド化後も良好な溶解性を保持するが、耐熱性はやや低い。このように、既知の半芳香族ポリイミドには耐熱性と溶解性にトレードオフが存在した。そこで新規な脂環式酸無水物モノマーとして耐熱性と溶解性のトレードオフを打破する*trans*-1, 2, 3, 4-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride (*t*-CPDA)を開発した^{9), 10)} TCA, CBDA, *t*-CPDAのモデル構造を図2に示す。*t*-CPDAを用いたポリイミドを開発しフレキシブル基板としての高機能化について検討したので報告する。

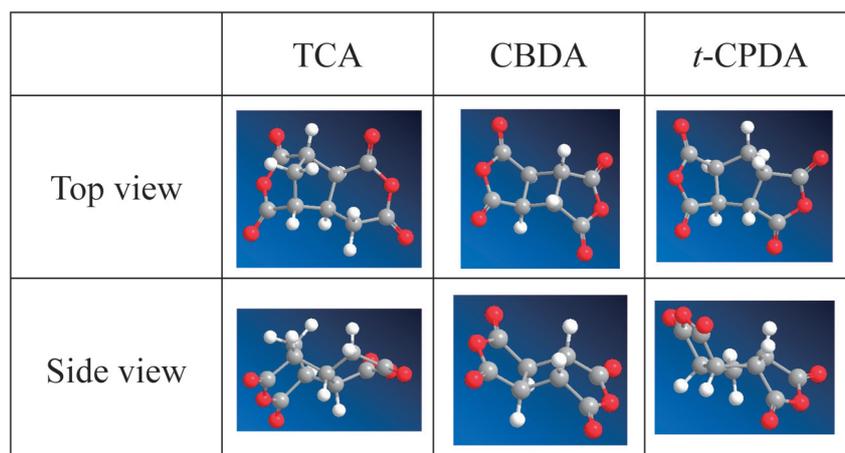


Figure 2 Ball and stick structure of alcylic acid-dianhydride optimized with the MM2 force-field simulation.

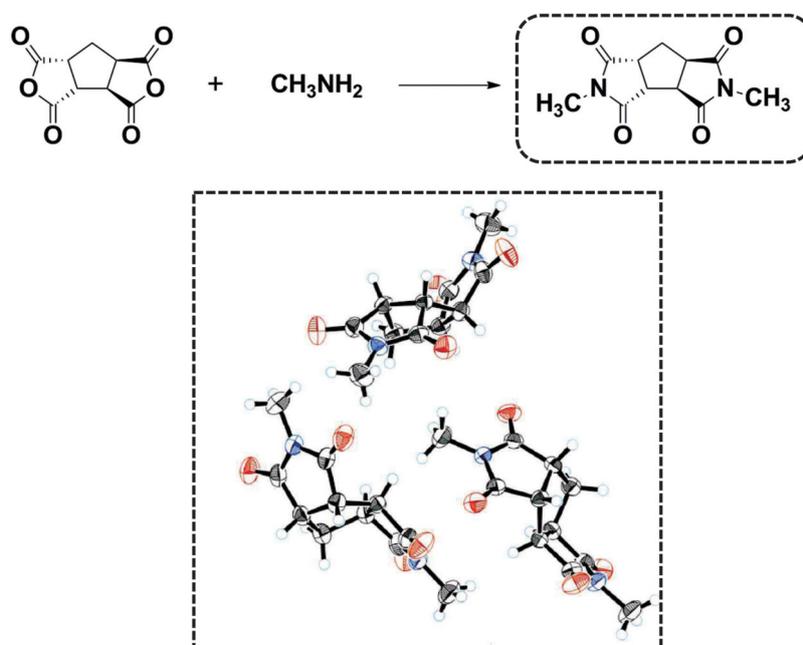


Figure 3 Oak ridge thermal ellipsoid plot (ORTEP) drawing of the molecular structure of bisimide.

R indices ($I > 2\sigma(I)$) $R_1(F) = 0.037$ $wR(F^2) = 0.016$

2 実験

2.1 モノマーの合成

t-CPDAモノマーについては参考文献9)に記載の合成法により合成した。立体構造解析は、酸無水物では加水分解により取扱いが困難なため *t*-CPDAとメチルアミンからビスイミドを合成し、ビスイミドのX線構造解析をおこなった。

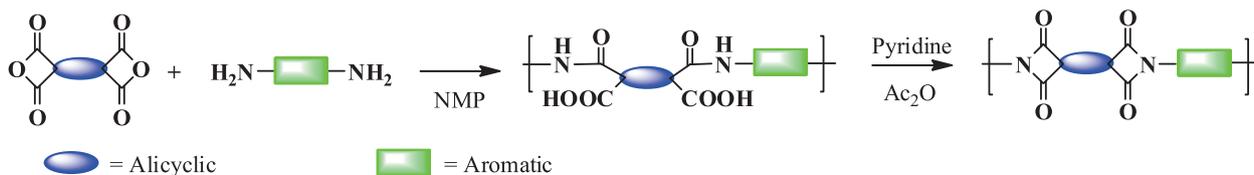
2.2 ポリイミドの重合

脂環式酸二無水物と芳香族ジアミンをN, N'-ジメチルアセトアミド中で、20 wt%になるように調整し室温にて4時間

重合を行った。重合したポリアミック酸溶液に、無水酢酸とピリジンを経中に所定量投入して化学イミド化を行った。無水酢酸、ピリジンを減圧留去した後に、脱色剤を充填したカラムにより精製を行いポリイミドワニスを調製した。

2.3 フィルムの製膜

実験項2.2で調整したポリイミドワニスを、アプリケーションナーを用いて20 μm の膜厚になるように製膜した。乾燥条件はホットプレート上で70 $^{\circ}\text{C}$ で5分間、120 $^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥した後に、金枠に一次乾燥フィルムを挟んで230 $^{\circ}\text{C}$ で1時間



Scheme 1 Synthesis of polyimides.

の真空乾燥することでフィルムを作製した。

3 結果と考察

3.1 脂環式構造と耐熱性・溶解性の関係

実験項2.2で合成した半芳香族ポリイミドの中でジアミンをBAPPとしたポリマーの耐熱性と溶解性、諸特性を表2に整理した。溶解性は化学イミド化時に沈殿が生じないものを可溶、沈殿やゲルが生じたものを不溶とした。耐熱性はDSCにより求めたTgを基準とした。TCAは溶解性には優れるがCBDAより耐熱性が劣る結果であった。CBDAを用いたポリイミドでは化学イミド化時にポリマーが析出したため、ポリイミドワニスからフィルムを得ることはできなかった。TCAの特徴として架橋環構造を持ちバル

キーであることから、分子鎖のパッキングを阻害することで高い溶解性を発現するが、耐熱性はやや低い。一方、*t*-CPDAではCBDA同様にトランス構造を有しており、パッキング性が高いと考えられる。CBDAとの違いとしてシクロペンタンはシクロブタンより炭素数がひとつ多く、その炭素に由来して分子鎖に屈曲性が導入されることで高パッキング性を有しながら、可溶性を両立することが可能となったと考えられる。

3.2 イミド化活性化エネルギー計算

TCAを用いたポリイミドは、芳香族ポリイミドに比べてイミド化しにくいことから脂環式酸二無水物の構造とイミド化の関係を整理するためにイミド化反応における活性化エネルギーをGaussian03を使用し、密度汎関数法(DFT)によ

Table 2 Physical properties of the semi-aromatic polyimides

		Optical properties		Thermal properties		Mechanical properties			Solubility
		Tt ¹⁾	Haze	Tg	CTE ²⁾	Tensile strength	Elongation at break	Tensile Modulus	
Dianhydride	Diamine	[%]	[%]	[°C]	[ppm/°C]	[MPa]	[%]	[GPa]	
CBDA	BAPP	–	–	>350	–	–	–	–	insoluble
<i>t</i> -CPDA	BAPP	89	0.3	>350	56	120	82	3.5	soluble
TCA	BAPP	89	0.2	280	60	108	66	2.5	soluble
H-PMDA	BAPP	90	0.2	260	62	90	49	2.7	soluble

1) JIS K 7361-1 2) CTE (coefficient of thermal expansion) measured by thermomechanical analysis at heating rate of 20 °C/min under nitrogen.

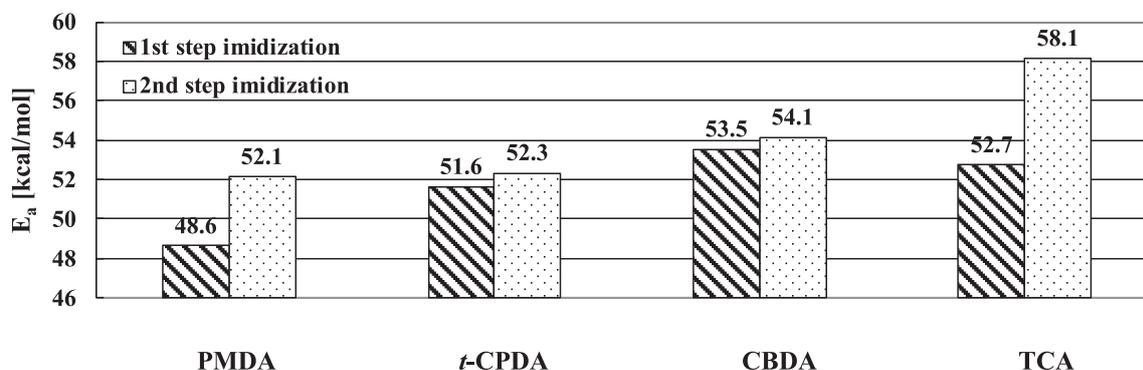


Figure 4 Prediction of activation energies for imidization calculated using the B3LYP functional and 6-31G(d) basis set.

り計算した。IRC (Intrinsic Reaction Coordinate, 固有反応座標) 上で、遷移状態から反応系と生成系のそれぞれを追跡し、それらのエネルギーを求め、活性化エネルギーを推算した。CBDA, *t*-CPDAに比べてTCAはイミド化反応に高い活性化エネルギーが必要であることが明らかとなった。これはTCAの架橋環構造により脂環構造に歪みが生じるため、イミド環が閉環するのにより高い活性化エネルギーが必要になったためと考えられる。*t*-CPDAはピロメリット酸とはほぼ同程度の活性化エネルギーで、脂環式酸二無水物の中ではイミド化性に優れたモノマーであることが示唆された。

3.3 吸水性

基板用途として実用特性を評価するために、フィルムの吸水性を測定した。フィルムを純水に23℃/24h浸漬前後の重量変化から吸水率を算出した。吸水性は極性基であるイミド基濃度と相関することが考えられるため、分子量の異なる芳香族ジアミンから数種類のポリマーを合成して評価を行った。TCA系は¹H-NMRにより算出したイミド化率が90%程度であり、分子鎖中に未閉環のイミド基由来の極性基が多く残存することから吸水性は高い傾向であった。*t*-CPDAではTCAより高いイミド化率(98%)を発現することから、未閉環のイミド基由来のカルボン酸やアミド基などの高極性官能基量が少なく、吸水率を低下させることが可能となったと考えられる。基板用途では環境安定性は

重要な要素であり、*t*-CPDAは脂環構造を持ちながら芳香族ポリイミドと遜色ない吸水性を発現可能である。

3.4 線膨張係数

更に基板用途として、種々の加熱工程における基板の寸法変化が小さい必要がある。芳香族ポリイミドとしてはsBPDA-PDAからなるUpilex-S[®]は12 ppmと低線膨張であることが知られている。その他には透明ポリイミドとしては、CBDA-TFMB系が20 ppmであることが長谷川らにより報告されている¹¹⁾。透明性と低線膨張性にもトレードオフがあり、透明高分子は一般的に非晶性の材料が多く線膨張率は60 ppmを超える。低線膨張性のポリマーは結晶性であるものが多く透明性は低い。そこで*t*-CPDAの高いパッキング性を活かした新たな透明低線膨張ポリイミドの設計指針として、分子内水素結合を導入することで低熱膨張性の発現と透明性の両立を試みた。水素結合モノマーとしてアミド骨格をもつ半芳香族ポリイミドを種々合成した。図6に透明性と線膨張係数の結果をまとめた。TCAはDABA導入により35 ppmまで線膨張率を低下させることができ、更にアミド基濃度を上げることでDATAでは20 ppmまで線膨張率を低下させることが出来た。*t*-CPDAでは、アミド構造の導入による低線膨張性発現の効果がより高く発現し、DATAでは6 ppmと全芳香族ポリイミドと遜色ないレベルまで低下させることができた。これは*t*-CPDAのトランス構造に由来して高いパッキング性を発現したことで達

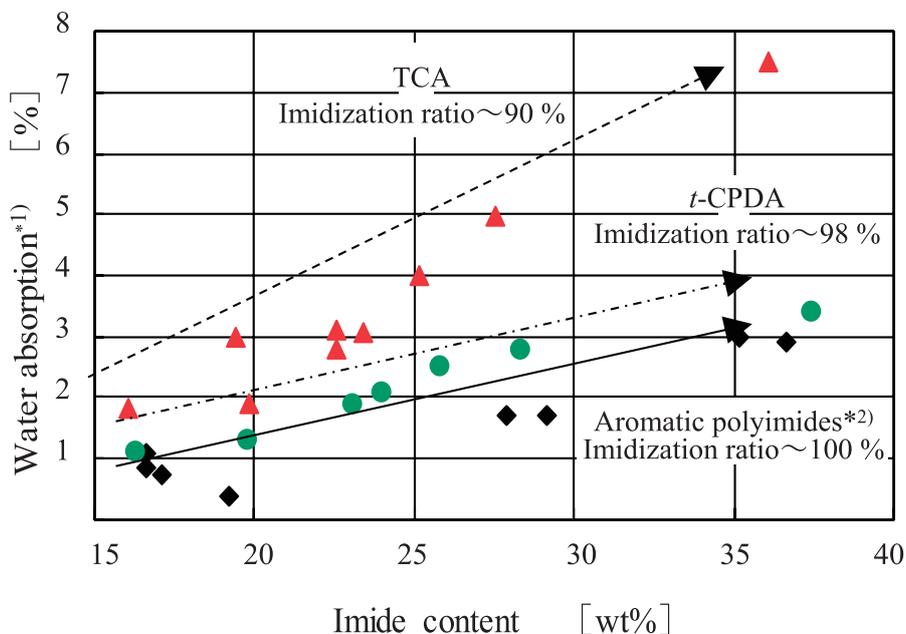


Figure 5 Relationship between the imide content and the water absorption of the PI films examined.

*1) JIS K 7209:24 h, Film size:50 mm□, thickness:20 μm

*2) Thermal imidization, 350 °C/1 h.

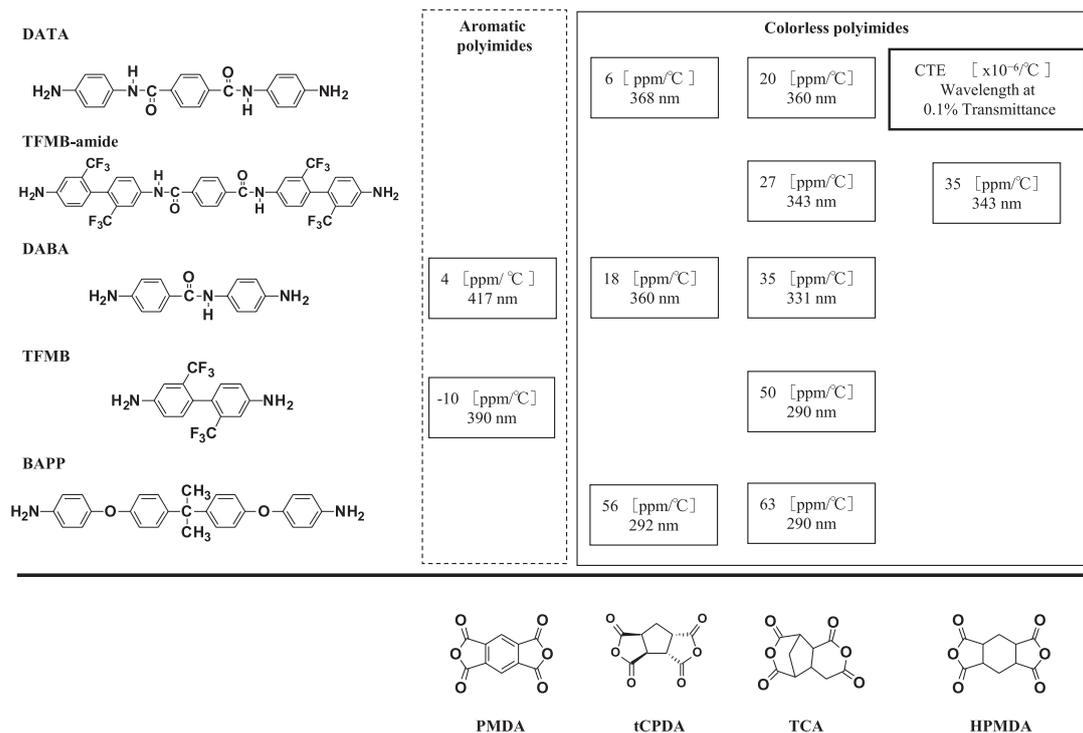


Figure 6 Relationship of CTE and transparency of Aromatic polyimide and Semi-aromatic polyimides.

Transparency: Wavelength at 0.1 % transmittance of 20 μm films.

成できたと推察している。

透明ポリイミドとしては非常に優れた値であり、ガラス基板(3~5 ppm/°C)に代わる有用な基板材料であることが示された。

4 まとめ

透明ポリイミドとして、新たなモノマーを開発しその特性が従来のモノマーにない優位性を持つことを明らかにした。t-CPDAを用いた透明ポリイミドは高耐熱性・低吸水性・低線膨張など基板用途に優れた特性を有していることが明らかとなった。

発表先

日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会主催“第20回日本ポリイミド・芳香族高分子会議”2012年

引用文献

- 1) 後藤幸平:機能材料, **33**, 64(2013)
- 2) 後藤幸平:MATERIAL STAGE, **14**, 27(2014)
- 3) R. A. Dien-Hart *et al.*, *Macromol. Chem.*, **143**, 189

(1971)

- 4) 保坂幸宏:JSRテクニカルレビュー, **101**, 62(1994)
- 5) Yamada, M.; Kusama, M.; Matsumoto, T.; Kurosaki, T. *Macromolecules.*, **26**, 4961, (1993)
- 6) Toshihiko Matsumoto and Toshikazu Kurosaki, *Macromolecules*, **28**, 5684(1996)
- 7) Suzuki, H.; Abe, T.; Takaiishi, K.; Narita, M.; Hamada, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 108, (2000)
- 8) 都甲明:“進化するポリイミドの最新動向IV”,住ベリサーチ, 横浜, (2008), p. 29.
- 9) JSR株式会社:イーゴリロジャンスキー, 宇野高明, 岡田敬, 後藤幸平:“ポリイミド系材料, 組成物及びフィルム, 並びにその製造方法”, 特許第5287692号, 2013-9-11
- 10) 宇野高明, 岡田敬, イーゴリロジャンスキー, 後藤幸平:ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩(2013), p. 71.
- 11) M. Hasegawa: Polymer Preprints, Japan, **50** (2001), p. 679.