

耐熱透明ポリイミドの高性能化

JSR 株式会社¹・後藤技術事務所² ○宇野 高明¹・岡田 敬¹・
ロジャンスキー イーゴリ¹・後藤 幸平^{1,2}

■要旨

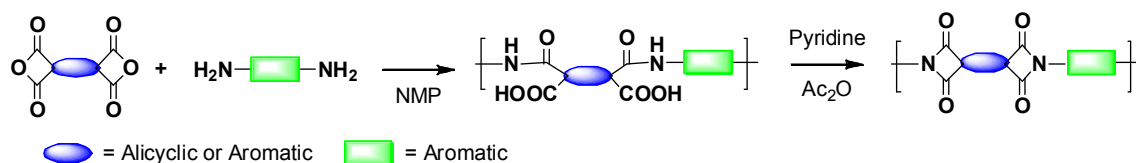
本検討では、耐熱性かつ可溶性が得られる二無水物として非対称な多環構造を有する TCA を選定、種々のジアミン成分からの PI 組成について特性評価を行った。TCA に加えて新規な酸二無水物として trans-CPDA を開発し、幅広いジアミン類から無色透明な樹脂が得られることを明らかにした。

■諸言

耐熱樹脂の開発において透明性との両立はトレードオフの関係にあり、両特性を満足する樹脂の開発検討は大学、企業において盛んに行われている。従来の耐熱透明に対する材料設計は、透明樹脂をベースとした耐熱化のアプローチが先行開発されていたが、化学構造上の制約のため耐熱上限は 200°C 程度が限界であった。また耐熱樹脂からの改良として、ポリイミド (PI) に透明性を付与する検討が種々行われている。Kapton® に代表される全芳香族 PI は電荷移動に由来する着色が課題であり、これまでの検討から電荷移動を抑制可能な透明 PI の設計指針が示されてきた。^[1-4] 本検討では、透明 PI の更なる高性能化を志向し、フィルム用材料としての設計指針を、化学構造の観点から検証した。

■実験

透明性を発現可能な PI 組成として、芳香族ジアミンと脂環族二無水物の組合を種々変更した系にて溶液重合 (NMP) を行った。イミド化は、重合溶液にピリジン-無水酢酸を加える化学イミド化により目的の可溶性透明 PI を調製した。得られた PI はメタノール再沈殿により単離、乾燥後、NMP に再溶解して、キャスト法により目的とするフィルムを得た。



Scheme 1. Synthesis of polyimides.

■結果と考察

① 分子構造と透明性

CBDA を酸無水物とするポリマーは化学イミド化反応時に不溶化しフィルムを得ることができなかったが、それ以外の組み合わせ(TCA/6FDA/BTDA)では、可溶性のポリイミドワニスからキャストフィルムを作製することができた(Fig.1)。芳香族酸無水物である 6FDA 系ではジアミン類の電子密度に応じて cut-off 波長のブルーシフトを確認した(Fig.2)。脂環式酸無水物である TCA/BTDA では、いずれもアミンの電子密度によらず無色透明なフィルムを得た。脂環式酸無水物を用いることで、ドナー・アクセプター間の電荷移動吸収が抑制し透明化を達成した。

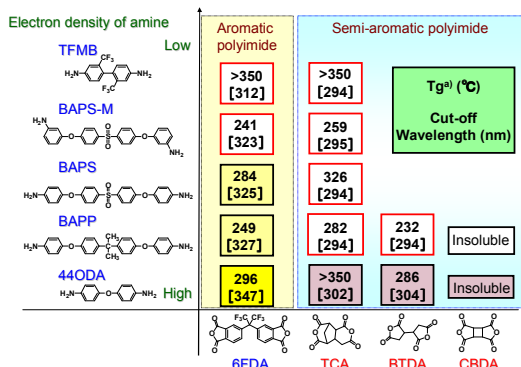


Fig.1. Thermal and optical properties of polyimides.

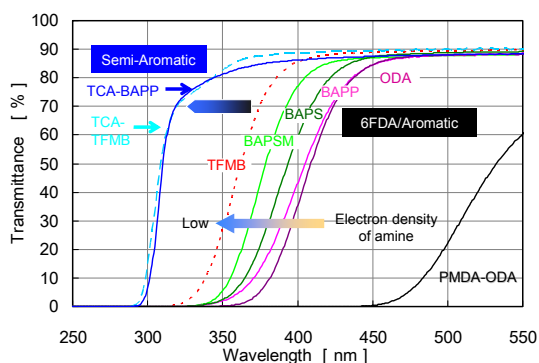


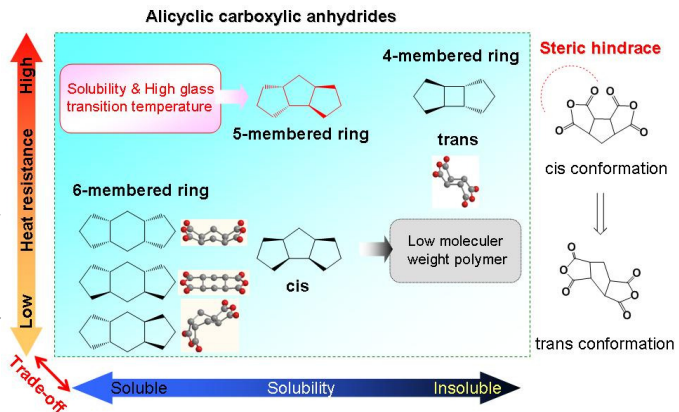
Fig.2. UV-visible spectra of 20µm thick polyimide films derived from aromatic diamines and TCA or 6FDA.

上記のように脂環式酸二無水物から耐熱性(>300°C)かつ可溶性を有する透明ポリイミドを合成した。TCA 系の透明ポリイミドでは非対象構造に由来する高可溶性を発現する一方、架橋環構造を持つため化学イミド化時に、イミド化率が上がりにくいなど新たな課題が明らかとなった。イミド化率が低いことで耐熱着色性や、環境安定性の悪化が考えられフィルム用途としては大きなデメリットとなる。そこで新たに耐熱性・可溶性を発現可能なモノマーの開発に着手した。

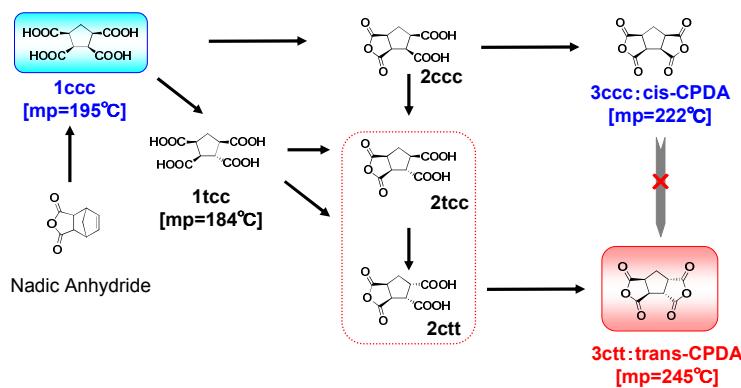
② 新規酸二無水物の開発

従来脂環式酸二無水物として、シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物(HPMDA)やシクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)からなる半芳香族ポリイミドが知られている。CBDA からは高耐熱で有機溶剤不溶なポリイミドが得られるが、ポリアミック酸からの熱イミド化工程が必要となりフィルム製造プロセスとしては不向きである。また HPMDA では化学イミド化により有機溶剤可溶なポリイミド得ることができるが、CBDA ほどの耐熱性は発現できない。そこで従来活用されていなかったシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物(CPDA)に着目し、高耐熱性・可溶性を両立可能なポリイミドの開発に着手した。CPDA では高重合度のポリマーを得ることが難しくフィルム化困難であった。これは入手可能な CPDA はイミド環がシス構造を取っており、

そのため重合時に立体障害により反応が阻害されていると推定した。そこでイミド環をトランス構造とすることで立体障害を解消し、シクロペンタン環の屈曲構造による可溶性の発現を期待して新規な *trans*-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物(*t*-CPDA)の開発を行った。



Scheme 2 のルート示すように、ナジック酸から誘導されるシクロペンタンテトラカルボン酸からの熱異性化により *t*-CPDA を合成した。



Scheme 2. Isomerization of all-cis cyclopentanetetracarboxylic acid to *trans*-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride

合成した *t*-CPDA と *N*-メチルアミンをキシレン中、150°Cで加熱することでビスイミドを得た。得られたビスイミドについて、X線構造解析(Fig.3)により構造分析を行ったところ目的とする立体構造の *trans*-シクロペンタンビスイミドの生成を確認した。

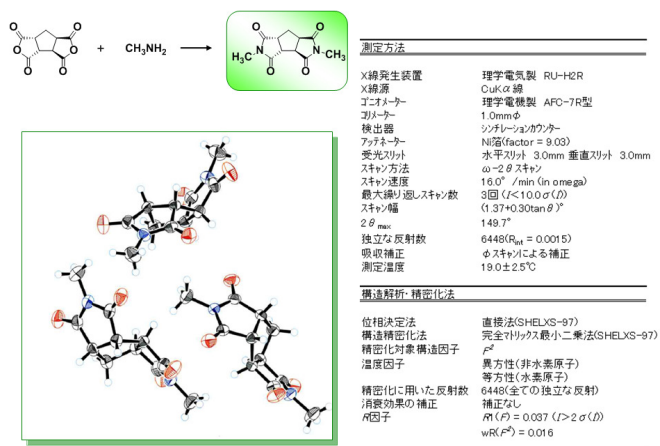


Fig.3. ORTEP drawing of the molecular structure of bisimide.

③ 新規酸無水物を用いた PI の特性

t-CPDA と種々のジアミンから溶液重合を行い、化学イミド化によりポリイミドを合成した。TCA 系と t-CPDA 系透明ポリイミドをイミド基濃度とフィルム吸水率の関係をプロットした(Fig.4)。イミド化率の高い t-CPDA 系では芳香族ポリイミドに近い吸水率を示し、TCA 系の課題であった高吸水性を改善することができた。

脂環式酸二無水物骨格の異なるポリイミドフィルムの特性を表 1 に示す。

t-CPDA 系は耐熱性-低吸水性に優れたフィルムであることが明らかになった。

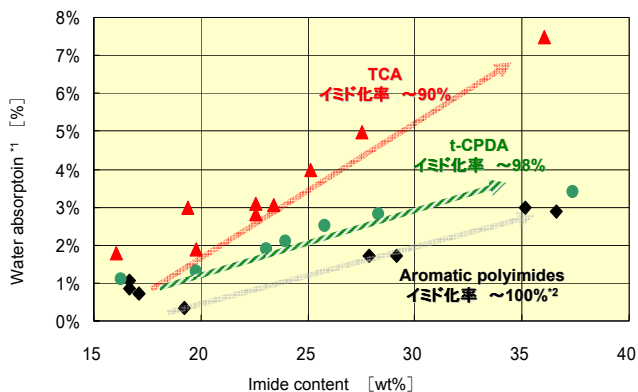


Fig.4. Relationship between the imide content and the water absorption of the PI films examined.

*1) JISK 7209 24h Film size:50mm □ thickness:50um

*2) Thermal imidization 350°C/1h

*3) Degree of imidization measured by ¹H-NMR method.

Table 1. Film properties of semi-aromatic polyimides.

polyimides	Optical properties			Thermal properties		Tensile properties			
	Thickness [μm]	Tt [%]	Haze [%]	Tg [°C]	CTE [ppm/k]	Young's modulus [GPa]	max stress [MPa]	elongation [%]	Water absorption [%]
TCA-BAPP	19	89	0.4	280	60	2.5	108	66	3.0
HPMDA-BAPP	20	90	0.2	260	62	2.7	90	49	2.3
t-CPDA-BAPP	20	89	0.3	>350	56	3.5	120	82	1.9

■まとめ

脂環式酸二無水物として TCA を用いることで透明フィルムを作製可能であることを示した。また新規な脂環式酸二無水物として立体規則性のある t-CPDA を開発し、幅広いジアミン類から無色透明な樹脂が得られることを明らかにし、耐熱性-低吸水性に優れたことを明らかにした。

■参考文献

- [1] 後藤幸平, 光時代における透明性樹脂 第7章 透明ポリイミド
- [2] 松本利彦, 光・電子集積回路用ポリイミドの開発研究成果報告書 (2000)
- [3] M.Hasegawa, H.Arai, I.Mita, R.Yokota.Polym.J.,22, 875 (1990)
- [4] T.Matsumoto.J.Photopolym. Sci. Technol., 12, 23 (1999)