無色透明な耐熱樹脂基板—脂環式ポリイミド

松本 利彦*

Colorless and Thermally Stable Plastic Substrate —Alicyclic Polyimides—

Toshihiko MATSUMOTO*

* 東京工芸大学工学部生命環境化学科 (〒243-0297 神奈川県厚木市飯山 1583)

* Department of Life Science and Sustainable Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University (1583 Iiyama, Atsugi, Kanagawa 243-0297)

1. はじめに

最近、太陽電池、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイなどの分野では、装置の大型化に伴うガラス基板の重量増加が問題となっている。また、表示装置が薄くなったスマートフォン、ラップトップパソコン、電子ペーパーなどの携帯情報端末では、ガラス基板の破損が深刻化している。これらを背景に、軽量で柔軟性に富む透明樹脂基板の出現が望まれている。一方、オプトエレクトロニクスデバイス作製には、基板上にセラミック透明電極の焼成プロセスが不可欠だが、この温度に耐える透明プラスチックは皆無である。比類のない耐熱性、機械的特性などを有し、スーパーエンジニアリングプラスチックの頂点に君臨するのがポリイミドである。ポリイミドは、耐熱フィルムやコーティング剤などに幅広く使われ、また、重合時に触媒を必要としない稀有な高分子であり、したがって触媒由来の夾雑物、例えば金属イオンなどを含まないため電気絶縁特性に優れている。しかし、芳香族ポリイミドの殆どは黄色～褐色に強く着色し、光学用フィルムとしては利用されていない。芳香族ポリイミドの着色は、高分子鎖上に交互に配列された電子吸引性と電子供与性ユニット間の電荷移動相互作用に起因する¹⁾。筆者らは、多脂環構造を導入することによって電荷移動を抑制し、優れた耐熱性を持ちながら可視光透過率 85% 以上の“脂環式ポリイミド”を作製する技術を開発した²⁾。さらに最近、ケト基（炭素-酸素二重結合 C=O の極性基）と多脂環構造を併せ持つテトラ

カルボン酸二無水物を用いて、ガラス転移温度 (T_g) が 350°C 以上で、熱膨張率が銅に匹敵する 15 ppm/K の透明ポリイミドを作製した。本稿では、筆者らが最近開発した脂環式ポリイミドについて合成法、および性質について紹介する。

2. 脂環式ポリイミドの合成法とフィルム作製技術

脂環式ポリイミドとは、ここではイミド環形成に関与するカルボキシル基もしくはアミノ基が脂環炭化水素に直接結合した酸二無水物あるいはジアミンから得られるポリイミドを呼ぶことにする。ポリイミドモデル化合物のフロンティア軌道計算に基づく、テトラカルボン酸二無水物、ジアミンのいずれか、もしくは両方に脂環構造を導入すれば無色透明化を実現することが予想できる³⁾。筆者らは、ビシクロ環やテトラシクロ環など脂環構造が発達した多脂環構造のテトラカルボン酸二無水物を合成し、これらと芳香族あるいは脂環式ジアミンとから半芳香族および全脂環型ポリイミドを作製した。酸二無水物の基本的な合成戦略は、ディールス・アルダー反応によって多脂環構造を構築し、アルケンの Pd 触媒ジメトキシカルボニル化反応を用いて隣接する二つのカルボキシル基を導入することであり、これまでに合成したテトラカルボン酸二無水物の構造と略記号を図 1 にまとめた。

脂環式ポリイミドは通常、芳香族ポリイミド同様に二段階法で合成される。ジアミンが溶解した非プロトン性極性溶媒に酸二無水物固体を添加して前駆体ポリマーであるポ

図 1. これまでに合成したテトラカルボン酸二無水物の構造と略記号

図2. シクロアルカノンビススピロノルボルナン構造テトラカルボン酸二無水物を用いた脂環式ポリイミド

リアミド酸溶液を調製し、この溶液をガラス板などに流延した後、これを減圧下あるいは不活性ガス中で加熱して溶媒を蒸散させながらイミド化（熱イミド化）してポリイミドフィルムを作製する。この手法は、ポリイミドが不溶・不融の芳香族ポリイミドでは一般的だが、脂環式ポリイミドの場合、ポリイミドそのものが有機溶媒に可溶なので重合溶液を加熱する一段合成（溶液イミド化）が可能である。また、ポリアミド酸溶液に無水酢酸と三級アミンを加えてイミド化する化学イミド化法も適用できる。図2に一例として、ケト基を含有する二種類のシクロアルカノンビススピロノルボルナン構造（CpODA, ChODA）テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを用いたポリイミドの合成経路を示した。ノルボルナンはシクロヘキサン環の向かい合った二つの炭素がメチレン炭素で架橋された多脂環構造であり、この剛直な構造単位を持つ高分子材料は一般的に T_g が高い。

ポリアミド酸は、ポリマー鎖のアミド結合近傍にカルボキシル基が存在する特異な分子構造のため、このカルボキシル基が触媒的に働いてアミド交換反応や解重合が起こり、無水条件でも一旦生成したポリアミド酸の分子量が変化する。脂環式テトラカルボン酸二無水物の反応性は芳香族酸二無水物のそれより低く、芳香族ジアミンと室温もしくは1日間重合させると固形分濃度 20 wt% の時、固有粘度 η は 0.5~1.0 dL/g 程度になる。強靱なポリイミドフィルムが得られるかどうかはイミド化条件、特にイミド化温度に大きく影響される。ある種のポリアミド酸溶液をキャストしたガラス板を 250°C で加熱して得られるフィルムは脆く、350°C の高温では強靱になった。このポリイミドの T_g は 330°C であり、 $^1\text{H-NMR}$ および GPC (SEC) による解析から、 T_g 付近あるいはそれ以上に加熱することによって後重合が起き、分子量が増大することが示唆された。

3. 脂環式ポリイミドの特性

脂環式ポリイミドの特徴の一つは極性有機溶媒に可溶なことであり、テトラシクロ環構造酸二無水物を用いた半芳香族ポリイミドはクロロホルム、ジオキサンにも溶解する。ポリマー鎖間の π -スタッキングや CT 相互作用が抑止され、また非平面構造のため鎖間距離が広がり、有機溶媒に対する溶解性が向上する。しかし、芳香環を全く含まない全脂環式ポリイミドやケト基を持つ酸二無水物から得られたある種のポリイミドは、高分子鎖どうしの相互作用が強く、カプトン[®] など芳香族ポリイミドと同様、有機溶媒に不溶になる。

ノルボルナンなどの多脂環構造をポリマーに導入すると、アルキレン単鎖やシクロヘキサン環などの単環式のものに比べて熱分解による主鎖切断確率が減少し、かつポリマー鎖の剛直性が増すため熱分解温度および T_g が上昇する。多脂環構造の脂環式ポリイミドの窒素気流中での 5% 重量減少温度 (T_5)、熱分解温度 (T_{dec}) は、ジアミンの構造の違いに依らずそれぞれ概ね 470~490°C、480~500°C である。ここで、 T_{dec} を TGA（熱重量減少）曲線において重量減少開始点と分解速度の最大点に引いた二つの接線の交点とした。これに対して、 T_g はモノマーの化学構造に大きく依存する。表1に示すように、ジアミンを屈曲性の高い 1,3-BAB から 3,4'-DDE に換えると T_g は 40°C 近く上昇する。またケト基を持つ酸二無水物を用いたものでは、ケト基間に働く双極子-双極子相互作用によって非晶質領域における高分子鎖のミクロブラウン運動が高温まで凍結されるため T_g が 300°C を超える⁴⁾。

線膨張率 (CTE) は、高精度で金属配線加工が可能かどうか判断するのに重要な値である。筆者らが合成した未延伸の脂環式ポリイミドでは概ね 50~60 ppm/K であり、シク

表 1. ケト基含有ビスピロノルボルナン構造テトラカルボン酸二無水物から得られる脂環式ポリイミドの特性

Polyimide	η^a (dL/g)	T5 ^b (°C)	Td ^c (°C)	Tg ^d (°C)	CTE (ppm/K)	Tvis ^e (%)	$\lambda_{cut-off}^f$ (nm)
PI(CpODA+1,3-BAB)	0.71	487	496	290	56	89	290
PI(ChODA+1,3-BAB)	0.58	471	483	292	60	86	285
PI(CpODA+4,4'-DDE)	1.07	468	488	354 ^g	49	85	283
PI(ChODA+4,4'-DDE)	0.71	469	483	356 ^g	ND	88	275
PI(CpODA+3,4'-DDE)	0.61	484	496	333	57	85	265
PI(ChODA+3,4'-DDE)	0.47	467	483	330 ^g	55	87	286
PI(CpODA+4,4'-DABA)	0.75	481	501	369 ^g	15	85	328
PI(CpODA+4,4'-DDM)	0.67	469	483	307 ^g	58	86	271

a) 0.5 g/dL in DMAc, 30°C b) 5% weight loss and c) decomposition temps. in N₂. d) by DSC. e) average transmittance in the visible region (400–780 nm) f) the point at 1%-transmittance g) by TMA

ロヘキサンテトラカルボン酸二無水物由来のネオプリム®L-3430（三菱ガス化学）と同程度である。しかし、酸二無水物 CpODA とアミド結合を持つジアミン 4,4'-DABA とから銅の CTE (17 ppm/K) に匹敵する値 15 ppm/K を示すポリイミド PI(CpODA+4,4'-DABA) が得られる。長谷川らは、剛直線状な主鎖構造がイミド化時に面内分子配向の劇的増加を誘発し、棒状構造のポリイミドはほとんど例外なく低 CTE になると報告している⁵⁾。4,4'-DABA は平面構造のアミド結合を持ち、ポリイミド骨格が剛直棒状になっているため、CTE が低くなったと考えている。

脂環式ポリイミドのもう一つの特徴は、無色透明フィルムが得られる点である。free-standing なフィルム試料（厚さ 10–20 μm 程度）について、表 1 に可視光領域 (400–800 nm) の平均光透過率 T_{vis} 、およびは光透過率が 1% 以下になる波長 $\lambda_{cut-off}$ を示した。ポリイミドフィルムの可視光透過率は 85% 以上であり、フィルム面での反射やフィルム内での散乱などを考慮すれば、ほぼ完全に無色透明である。ま

た、表に示した芳香族ジアミンと多脂環構造酸二無水物とから得られる半芳香族タイプの脂環式ポリイミドでは、ベンゼン環の $\pi-\pi^*$ 遷移による光吸収のため $\lambda_{cut-off}$ は 280–290 nm 付近だが、全脂環式ポリイミドではイミドカルボニル基の $n-\pi^*$ 遷移に帰属される 235 nm にシフトする。ここで、PI(CpODA+4,4'-DABA) の $\lambda_{cut-off}$ が 328 nm と他と比べて約 30 nm 長波長側になるのは、ジアミン 4,4'-DABA ユニット内の分子内電荷移動によるものだと考えられる。

4. フレキシブルデバイス応用への課題

ガスバリア性、特に水蒸気に対するバリア性は、フレキシブルディスプレイ材料にとって重要な特性の一つである。有機 EL 用材料に要求される水蒸気透過率は $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下と言われる。筆者らが作製したポリイミドの測定データはないが、カプトン®H タイプとネオプリム®L-3430 では、それぞれ 2.1 および 22 $\text{g/m}^2/\text{day}$ である。この値は汎用プラスチック基材と同程度であり、Al₂O₃ 系や

図 3. 脂環式ポリイミド PI(BHDAx+1,3-BAB) フィルム（厚さ 50 μm ）の UV-vis 透過スペクトル PI：バージンフィルム，ITO on PI：片面に 100 nm の ITO アモルファス薄膜を Ar スパッタ製膜したもの，ITO-PI 270C vac：減圧下焼成（270°C・30 分），ITO-PI 270C air：空气中焼成（270°C・30 分）写真（右）：バージンフィルム

SiN 系といった無機系バリア膜を積層することが必須になる。軽量で折り曲げ可能なオプトエレクトロニクスデバイス作製には、基板上に ITO などセラミック透明電極の焼成プロセス (270°C・30 分) が不可欠だが、この焼成に耐える汎用透明プラスチックは皆無である。図 3 に厚さ 50 μm 、 T_g が 271°C の脂環式ポリイミド PI(BHDAdx+1,3-BAB) フィルム (PI)、その片面に Ar スパッタ法で 100 nm の ITO アモルファス薄膜を製膜したもの (ITO on PI)、それを減圧下で焼成 (ITO-PI 270C vac)、および空气中で焼成したもの (ITO-PI 270C air)、の UV-vis 透過スペクトルを示した。可視光領域の平均光透過率はそれぞれ、81%、76%、74%、62% である。フィルム自身の初期透過率 (81%) を基準とすれば ITO 焼成後も光透過率が減圧下で 91%、空气中で 77% 保持されている。ポリイミドそのものの透明性向上や空气中焼成後の透明性保持 (着色抑制) が課題である。

5. おわりに

太陽電池は、太陽電池素子、ガスバリアフィルム、紫外線カットフィルムなどで構成され、素子を実装する基板としてガラスに替わって透明プラスチックを使用したフレキシブルタイプも考案されている。ガスバリアフィルムには可視光領域での高い透明性、好ましくは 97% 以上、が求められる。さらに、薄膜太陽電池は光を受けて熱せられることが多いため、高い耐熱性、例えば寸法安定性と 250°C 以上の T_g が要求される。太陽電池に限らず、折り曲げ可能なフレキシデバイスを実現するには従来にない高性能なプラスチック素材の開発や材料のハイブリッド化が必須である。本稿で述べた脂環式ポリイミドがその候補の一つになることを期待したい。

(2013.5.29- 受理)

文 献

- 1) R. A. Dine-Hart and W. W. Wright: "Properties of aromatic imides (model compounds) CT complex," *Makromol. Chem.*, Vol. **143**, pp. 189–206, 1971
- 2) T. Matsumoto and T. Kurosaki: "Soluble and colorless polyimides from bicyclo[2.2.2]octane-2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides," *Macromolecules*, Vol. **30**, pp. 993–1000, 1997
- 3) T. Matsumoto: "The origin of coloration in aromatic polyimides—An approach from quantum chemistry—," *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, Vol. **12**, No. 2, pp. 231–236, 1999
- 4) 木村亮介, 松本利彦: "無色透明な耐熱高分子—シクロペンタノンビススピロノルボルナン構造を有する脂環式ポリイミド," *高分子論文集*, Vol. **68**, No. 3, pp. 127–131, 2010
- 5) J. Ishii, A. Tanaka, Y. Oami, R. Yokota, L. Vladimirov, and M. Hasegawa: "Spontaneous molecular orientation of polyimides induced by thermal imidization (6). Mechanism of negative in-plane CTE generation in non-stretched polyimide films," *European Polym. J.*, Vol. **46**, No. 4, pp. 681–693, 2010

著者紹介

松本利彦 (まつもと としひこ)
東京工芸大学 教授・工学博士
東京大学大学院工学系研究科博士課程修了後、理化学研究所 (流動研究員) を経て東京工芸大学講師に着任、現在に至る。専門は縮合系高分子合成。エレクトロニクス実装学会材料技術委員会委員。