

<b>氏名</b>	ひきだ じろう 引田 二郎
本籍（国籍）	神奈川県
学位の種類	博士(理工学)
学位記番号	理工博 第10号
学位授与年月日	令和5年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	理工学研究科自然・応用科学専攻
<b>学位論文 題目</b>	<b>潜在性熱塩基発生剤を用いる半脂環式ポリイミドの成膜法に関する研究</b>
学位審査委員	主査 教授 大石 好行 副査 教授 平原 英俊 副査 准教授 芝崎 祐二

## 論文内容の要旨

一般的なポリイミドは黄色から褐色に着色しているが、剛直な分子構造を有するために最も耐熱性に優れたプラスチックであり、熱的性質だけでなく、機械的性質や化学的性質に関しても優れた特性を有している。ポリイミドの優れた特性を発現させるためには、前駆体ポリマーであるポリアミック酸の高温加熱イミド化が必要となり、ポリイミドフィルムの成膜過程に用いる基材が制限されるという問題がある。また、ポリイミドのガラス代替用途として、透明フレキシブルディスプレイ等があるが、高透明性を有する脂環式ポリイミドフィルムは脆いことが欠点である。

本論文では、新規な潜在性熱塩基発生剤を用いることにより芳香族ポリアミック酸の低温加熱イミド化が可能となり、機械特性に優れた芳香族ポリイミドフィルムが作製できることを明らかにした。また、この新規な潜在性熱塩基発生剤を用いることにより、半脂環式ポリアミック酸からのポリイミドフィルムの成膜性が向上し、高透明、高耐熱、高靱性な半脂環式ポリイミドフィルムを作製する方法を開発することができた。

第一章は緒論であり、本研究の概要と目的を述べた。

第二章では、新規な熱塩基発生剤として、低温で用いられるエポキシ樹脂硬化促進剤であるイミダゾール構造を有する 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)プロピオン酸 (IMP) に着目し、これを芳香族ポリアミック酸と組み合わせることでイミド化促進を検討した。まず、3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)プロピオン酸 (IMP) からのイミダゾール塩基の発生挙動を熱重量・質量分析 (TG-MS) を用いて確認した。芳香族ポリアミック酸溶液を基材にキャストし、定温加熱による

熱イミド化法を行なった結果、3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)プロピオン酸 (IMP) が 150°C で徐々に分解してイミダゾール塩基を発生させ、イミド化が促進されることを明らかにした。芳香族ポリアミック酸と 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)プロピオン酸 (IMP) を混合した溶液の安定性とポリアミック酸の分子量の変化から、3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)プロピオン酸 (IMP) は潜在性熱塩基発生剤として機能することを確認した。また、芳香族ポリアミック酸の熱イミド化により作製されたポリイミドフィルムの熱特性と機械特性を評価した結果、低温イミド化においても耐熱性と機械特性に優れた芳香族ポリイミドフィルムが作製できることを明らかにした。

第三章では、第二章で低温イミド化が可能である新規な熱塩基発生剤 (IMP) とシクロヘキサン構造を有する半脂環式ポリアミック酸の塩基触媒による熱イミド化と半脂環式ポリイミドフィルムの特性の評価を行った。80°C から 350°C までの熱イミド化において、新規な熱塩基発生剤 (IMP) を用いた場合に、半脂環式ポリイミドの熱イミド化率が促進され、成膜時に半脂環式ポリイミドフィルムにクラックが発生しないことが確認された。新規な熱塩基発生剤 (IMP) を用いない場合には、100°C の熱イミド化においても半脂環式ポリイミドフィルムにクラックが発生し、強靱なポリイミドフィルムを作製することができなかった。新規な熱塩基発生剤 (IMP) を用いた場合に得られるポリイミドフィルムの面内屈折率が面外屈折率より幾分高いことから、面内配向性が幾分向上していることが示唆され、ポリイミド鎖間の相互作用が大きくなったと考察できる。また、120°C 以上の熱イミド化の場合には、新規な熱塩基発生剤 (IMP) を混合したポリイミドの分子量の増加が確認され、そのためにポリイミドフィルムの機械特性がより向上したと考えられる。350°C までの熱イミド化により、半脂環式ポリイミドフィルムの透明性の低下は見られず、透明性を維持したままポリイミドの耐熱性や機械特性を向上させることに成功した。

第四章では、高透明、高耐熱、低熱膨張係数を有するポリイミドフィルムの作製を実現させるために、第三章で半脂環式ポリイミドフィルムの機械特性を向上させた新規な潜在性熱塩基発生剤 (IMP) を用いて、多脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物と直鎖剛直構造を有する芳香族ジアミンから得られるポリアミック酸の熱イミド化による半多脂環式ポリイミドの成膜を検討した。その結果、透明性に優れ、高いガラス転移温度、低い熱膨張係数および高い靱性を併せ持つ高性能な半多脂環式ポリイミドフィルムを作製することができた。

第五章では、本論文の総括を行った。本論文では、新規な潜在性熱塩基発生剤 (IMP) を用いることで、芳香族ポリアミック酸の低温熱イミド化により芳香族ポリイミドフィルムの機械特性を向上させることができた。また、新規な潜在性熱塩基発生剤 (IMP) を用いることで、半脂環式および半多脂環式ポリアミック酸からは、テトラカルボン酸二無水物やジアミンの構造を限定することなく、半脂環式および半多脂環式ポリイミドの成膜性を向上させ、透明性、耐熱性、機械特性に優れ

た半脂環式および半多脂環式ポリイミドフィルムを作製することに成功した。

本研究により開発したポリイミドの成膜技術は、従来の成膜技術では困難とされたポリイミドフィルムの作製に展開することが可能であり、産業界におけるポリイミドフィルムの応用分野をさらに拡大するものである。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、高透明性、高耐熱性、低熱膨張性および高靱性を有する半脂環式系ポリイミドフィルムを開発するために、新規な潜在性熱塩基発生剤を用いてポリアミック酸フィルムを熱イミド化することにより、ポリイミドフィルムの成膜性を向上させて、高靱性でかつ高透明性なポリイミドフィルムを作製する熱イミド化法を確立したものである。

次世代のフレキシブルディスプレイ分野では、折り畳みや巻き取りによる収納性などの付加価値に加え、曲面形状での映像表示が可能となるため、従来の硬いガラス板の代替品として、柔軟性と耐熱性に優れた透明脂環式系ポリイミドフィルムが注目されている。しかし、従来の成膜法で得られるポリイミドフィルムは靱性が不十分であることが問題となっている。

本研究では、これらの背景のもとに、脂環式系ポリイミドの成膜性を改善するために、低温イミド化が可能な塩基触媒に着目し、イミダゾール構造を有するエポキシ樹脂硬化促進剤 (IMP) を用いて、脂環式系ポリイミドの機械特性を向上させる成膜法を開発することを目的としている。

まず、硬化促進剤 (IMP) の熱分解挙動を評価したところ、IMP が熱分解して、塩基であるイミダゾール (IM) が発生することを見だし、IMP が新規な熱塩基発生剤であることを明らかにしている。

そこで、IMP を含む芳香族ポリアミック酸溶液の熱イミド化を検討した結果、IMP からイミダゾール (IM) が生成するため、低温でイミド化が促進されることを明らかにするとともに、IMP を含有する芳香族ポリアミック酸溶液は室温での貯蔵安定性に優れることから、IMP が潜在性熱塩基発生剤として機能していることを確認している。また、IMP 含有芳香族ポリアミック酸の熱イミド化により作製された芳香族ポリイミドフィルムの破断伸びが増大し、機械特性が向上することを見だしている。

つぎに、シクロヘキサン構造を有する半脂環式ポリイミドフィルムの作製を検討している。IMP を含有する半脂環式ポリアミック酸の熱イミド化においても、塩基 (IM) 触媒によりイミド化が促進され、熱イミド化で成膜された半脂環式ポリイミドフィルムにクラックが発生しないことを確認している。本成膜法で得られた半脂環式ポリイミドフィルムは耐熱性と機械特性が改善され、高透明性を保持したまま半脂環式ポリイミドフィルムが得られることを明らかにしている。

さらに、高透明、高耐熱、低熱膨張係数を有する半多脂環式ポリイミドフィルム

の作製を実現させるために、多脂環構造を有するテトラカルボン酸二無水物と直鎖剛直構造を有する芳香族ジアミンから得られる半多脂環式ポリアミック酸に IMP を添加して熱イミド化による半多脂環式ポリイミドの成膜を検討したところ、透明性に優れ、高いガラス転移温度、低い線熱膨張係数および高い靱性を併せ持つ高性能な半多脂環式ポリイミドフィルムを作製できることを見いだしている。

以上のように、本研究では、新規な潜在性熱塩基発生剤 (IMP) を用いることにより、芳香族ポリアミック酸の低温加熱イミド化が可能となり、機械特性に優れた芳香族ポリイミドフィルムが作製できることを明らかにしている。また、この IMP を用いることにより、半脂環式系ポリアミック酸からのポリイミドの成膜性が向上し、高透明性、高耐熱性、低熱膨張性および高靱性に優れた半脂環式系ポリイミドフィルムを作製することに成功している。

本研究により開発したポリイミドフィルムの成膜技術は、従来の成膜技術では困難とされてきた脂環式系ポリイミドフィルムの新規な作製法として、学術的にも工業的にも高く評価できる。

よって、本論文は博士（理工学）の学位論文として合格と認める。

#### **原著論文名（1編を記載）**

Novel Thermobase Generator for Low Temperature Imidization of Polyamic Acid, Jiro Hikida, Yoshinori Tadokoro, Naohiko Ikuma, Dai Shiota, Tadashi Tsukamoto, Yuji Shibasaki, Yoshiyuki Oishi, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 36 (June 2023), in press.