

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

2023年3月

岩手大学大学院理工学研究科
自然・応用科学専攻

引田 二郎

目次

目 次

1. 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 フレキシブル材料	2
1.2.1 フレキシブルフィルム	2
1.2.2 高耐熱性プラスチック	4
1.3 ポリイミド	6
1.3.1 ポリイミドの合成	6
1.3.2 ポリイミドの感光性	6
1.3.3 ポリイミドの透明性	9
1.3.4 脂環式ポリイミド	10
1.3.5 ポリアミック酸の化学イミド化反応	12
1.3.6 高耐熱高透明ポリイミド	12
1.3.7 熱塩基発生剤を用いた有機膜の作製	14
1.4 本研究の目的と概要	15
1.5 参考文献	16
2 熱塩基発生剤とポリアミック酸の組み合わせによるポリイミドフィルムの作製	
2.1 はじめに	18
2.2 芳香族系ポリイミド	18

目次

2.3 実験	20
2.3.1 試薬	20
2.3.2 装置	21
2.3.3 熱塩基発生剤の合成	22
2.3.3.1 1-[(1E)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-1H-イミダゾールの合成	22
2.3.3.2 3-イミダズリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸(IMP)の合成	25
2.3.3.3 PMDA-ODA 型ポリアミック酸(PAA)の合成	27
2.3.3.4 PMDA-ODA 型ポリイミド(PI)フィルムの作製	28
2.3.4 評価方法	29
2.3.4.1 TG-DSC-MS による IMP の熱挙動評価	29
2.3.4.2 GPC による貯蔵安定性の評価	30
2.3.4.2.1 塗膜形成用溶液の調製	30
2.3.4.3 FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率の算出	30
2.3.4.3.1 塗膜形成用溶液の調製	30
2.3.4.3.2 FT-IR 測定用フィルムの作製	30
2.3.4.3.3 FT-IR によるイミド化率の算出方法	31
2.3.4.4 TG-MS によるポリイミド膜の残留 IMP と耐熱性の評価	31
2.3.4.5 ポリイミド膜の靱性評価	31
2.3.4.6 計算科学によるイミド化促進の反応機構	32
2.4 結果と考察	32
2.4.1 TG-DSC-MS による IMP の熱挙動	32

目次

2.4.2	GPCによる貯蔵安定性	35
2.4.3	FT-IRによるポリイミド膜のイミド化率	37
2.4.4	TG-MSによるポリイミド膜の残留IMPと耐熱性	39
2.4.5	ポリイミド膜の靱性	41
2.4.6	計算科学による塩基によるイミド化促進の考察	43
2.5	まとめ	44
2.6	参考文献	45
3	熱塩基発生剤を用いる半脂環式ポリイミドフィルムの機械特性の改善	
3.1	はじめに	46
3.2	(半)脂環式ポリイミド	46
3.3	実験	48
3.3.1	試薬	48
3.3.2	装置	49
3.3.3	熱塩基発生剤の合成	50
3.3.3.1	H'PMDA-ODA型ポリアミック酸(PAA)の合成	50
3.3.3.2	H'PMDA-ODA型ポリイミド(PI)フィルムの作製	51
3.3.4	評価方法	52
3.3.4.1	FT-IRによるポリイミド膜のイミド化率の算出	52
3.3.4.1.1	塗膜形成用溶液の調製	52
3.3.4.1.2	測定用フィルムの作製	52

目次

3.3.4.1.3	FT-IRによるイミド化率の算出方法	53
3.3.4.2	ポリイミドフィルムの光学特性評価	53
3.3.4.3	ポリイミドフィルムの耐熱性評価	53
3.3.4.4	ポリイミドフィルムの屈折率による配向性評価	55
3.3.4.5	加熱温度におけるポリイミドフィルムの分子量評価	55
3.3.4.6	ポリイミドフィルムの機械特性評価	55
3.3.4.7	計算科学によるイミド化促進の反応機構	55
3.3.4.8	半脂環式ポリイミドの加熱温度における着色の評価	55
3.4	結果と考察	56
3.4.1	FT-IRによるポリイミド膜のイミド化率	56
3.4.2	ポリイミドフィルムの光学特性	57
3.4.3	ポリイミドフィルムの耐熱性	58
3.4.3.1	ポリイミドフィルムの熱膨張係数(CTE)	58
3.4.3.2	ポリイミドフィルムの熱重量減少	60
3.4.4	ポリイミドフィルムの屈折率による配向性	69
3.4.5	加熱温度におけるポリイミドフィルムの分子量	70
3.4.6	ポリイミドフィルムの機械特性	72
3.4.7	イミド化促進の反応機構の考察	74
3.4.8	半脂環式ポリイミドの加熱温度における着色の考察	75
3.5	まとめ	79
3.6	参考文献	81

目次

4 熱塩基発生剤を用いる高透明・高耐熱・低CTEを有する半脂環式ポリイミド フィルムの作製	
4.1 はじめに	83
4.2 実験	84
4.2.1 試薬	84
4.2.2 装置	85
4.2.3 熱塩基発生剤の合成	86
4.2.3.1 CpODA-DABA 型ポリアミック酸(PAA)の合成	86
4.2.3.2 CpODA-DABA 型ポリイミド(PI)フィルムの作製	87
4.2.4 評価方法	88
4.2.4.1 FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率の算出	88
4.2.4.1.1 塗膜形成用溶液の調製	88
4.2.4.1.2 測定用フィルムの作製	88
4.2.4.1.3 FT-IR によるイミド化率の算出方法	89
4.2.4.2 ポリイミドフィルムの光学特性	89
4.2.4.3 ポリイミドフィルムの耐熱性評価	89
4.2.4.4 ポリイミドフィルムの機械特性評価	90
4.2.4.5 ポリイミドフィルムの屈折率による配向性評価	91
4.2.4.6 ポリイミドフィルムの XRD による配向性評価	91
4.2.4.7 計算科学によるポリイミド鎖間の安定性の評価	91
4.2.4.8 CpODA-DABA 型ポリイミドの加熱温度における着色の評価	91

目次

4.3 結果と考察	92
4.3.1 FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率	92
4.3.2 ポリイミドフィルムの光学特性	95
4.3.3 ポリイミドフィルムの耐熱性	96
4.3.3.1 ポリイミドフィルムのガラス転移温度(Tg)および CTE	96
4.3.3.2 ポリアミック酸の熱イミド化過程の熱分解物	97
4.3.3.3 ポリイミドフィルムの熱重量減少	103
4.3.4 ポリイミドフィルムの機械特性	107
4.3.5 CpODA-DABA 型ポリイミドの末端アミノ基の変化による着色の考察	109
4.3.6 ポリイミドフィルムの屈折率による配向性	111
4.3.7 ポリイミドフィルムの XRD による配向性	113
4.3.8 計算科学によるポリイミド鎖間の安定性の考察	115
4.4 まとめ	118
4.5 参考文献	120
5. 総括	122
研究業績	126
謝辞	127

1 緒論

1.1 はじめに

今日、大容量情報のデジタル処理や通信ネットワークの著しい発達に伴って、高品位の画像や動画を手軽に扱えるようになってきた。こうした画像情報の提供・流通インフラが大きく変貌していく中で、電子ディスプレイは人と情報をつなぐハードウェアとして重要になっている。これまでに、平板上でかさばらないフレットパネルディスプレイが情報の高度化に伴いながら携帯電話、ノートパソコン、薄型テレビ、タブレット情報端末をはじめ、数々の情報機器を生み出してきた。今後もディスプレイの革新技術が情報化社会のライフスタイルを先導していく可能性がある[1]。

現在のディスプレイの形態は複雑に変化している。例えば、ガラスで構成されているフラットパネルディスプレイは厚くて重くて破損しやすい。特にパネルが大きくなると作成時、および使用時における取り扱いの難しさは顕著になり、情報機器を屋内外の様々な環境で使用する上でも制約になる。そこであらゆる生活シーンで情報提供に役立つ、感性に迫る豊かな情報を提供できるディスプレイが求められている。軽くて薄く自由に曲げられるディスプレイは正に注目されており、フレキシブル化は表示部の形態・設置の自由度を飛躍的に高め、多様な視聴形態を創出するとされている[2]。昨今では家具・家電にもディスプレイパネルが備え付けられた様式も発表され、自由な形態が可能であり、それを実現するには素材の高機能化が要望されている。薄く柔軟で曲げることが可能なフレキシブルディスプレイは、軽量性、衝撃耐性、折りたた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による優れたデザイン性をもつ。また、ARVRなどの没入感・臨場感あふれる新しいコンテンツ体験の創出など、将来の視聴スタイルに革新をもたらす可能性を秘めている。(図 1)



図 1 フレキシブルディスプレイ形状例

1.2 フレキシブル材料

1.2.1 フレキシブルフィルム

図 2 はフレキシブル有機 EL ディスプレイにおける画素の断面構造の一例である[3]。一般的に選択用 TFT，駆動用 TFT をプラスチック基板上に作製する。駆動 TFT の電極の 1 つは有機 EL の陽極となる画素電極に接続している。陽極上に有機 EL の発光素子を作製し、有機 EL と TFT 保護膜上に有機 EL の陰極を作製して、その上にバリアフィルムを形成する。陰極は他の画素と共通な電極であり、また陽極は透明な電極材料を用いる。有機 EL で発光した光は陽極プラスチック基板を透過してディスプレイの表示光となる。

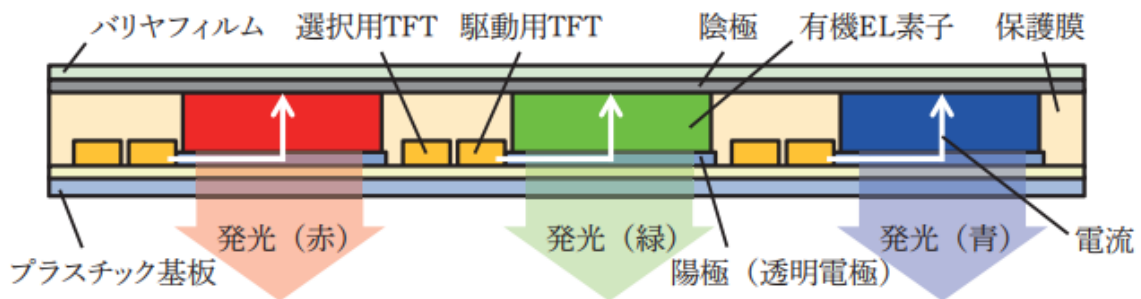


図 2 フレキシブル有機 EL ディスプレイの画素断面構造例

基板材料であるガラスの代替えとして各種のプラスチック素材が検討されているが、高透過率、低熱線膨張率、表面平坦性、耐熱性、耐薬品性、水蒸気バリア性など多くの性能が要求される。高透過率、平坦性、耐溶剤性に優れた素材として polyethylene naphthalate (PEN) が挙げられる。しかし耐熱温度が 200 °C 程度であるため、高温プロセスを必要とする場合には一般にポリイミドなど高耐熱性樹脂が使用される。TFT の作製プロセスから 300 °C 以上の耐熱性が必要な場合には着色したポリイミドフィルムが用いられることが多い。この場合図. 2 に示すようなボトムエミッション構造（プラスチック基板側から有機 EL の光を取り出す構造）を適用することが難しく、下部に金属光沢をもった反射電極を上部に光を取り出す透明電極を配置するトップエミッション構造が必要となり、より複雑なプロセスが要求される。そのためプロセスの簡易なボトムエミッション構造とするために透明なポリイミド基板についての要望が強く、300 °C 前後の耐熱性フィルムであれば市場に存在するが、ガラスの代替えとしての用途の場合は酸化物半導体の成膜に耐えられる温度として 450 °C 以上を必要とするケースもある。その中でも塗布形

1 章

成可能なワニス型の透明ポリイミドは、スピコート法などで薄膜形成が容易であり、フレキシブル化に向けた検討が進められている[4]。プラスチックフィルム基板を用いてデバイスを作製する上で重要なポイントになるのが、基板のハンドリング方法である。フォトリソグラフィーによる高精度なパターンニング、真空プロセスや塗布プロセスでの成膜、高温でのアニール等の工程を繰り返すことになるが、柔軟なフィルムでこれらの工程を精確に行うことはガラス基板で作製する場合に比べて難しく、フィルムが薄く柔軟になれば更に難易度は上がる。そこでガラス等の支持基材にフィルムを固定し、ハンドリングしやすい状態にした上でデバイス作製を行い、完成後にフィルムを剥離するなどの方法が取られている(図 3)。この方法ではデバイス作製中はしっかりと支持基材に固定されており、完成後はデバイスにダメージを与えることなく剥離することが求められる。フィルムの固定方法や剥離方法の選択が必要であるが、フィルム基板をガラスと同様に扱うことが可能となる上に、ガラスに固定されることでフィルムの寸法安定性を高める効果も期待できるため有効な方法であると考えられる(図 4)。

本研究では幅広い用途で使用できる材料を目指すため、第 4 章において高透明、高耐熱、高靱性のポリイミドフィルム作製について検討した。

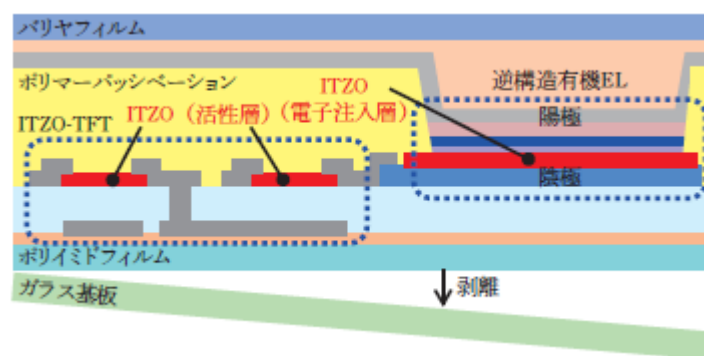


図 3 固定したフレキシブルパネルのガラス基板からの剥離例

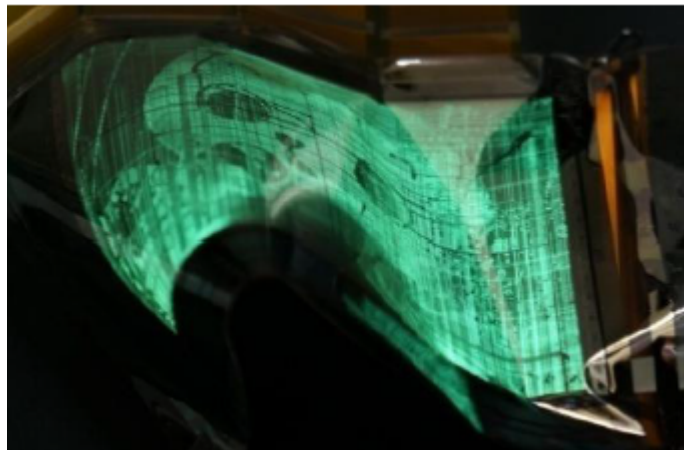


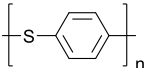
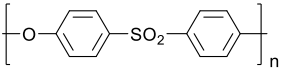
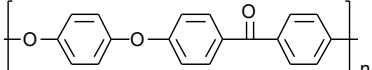
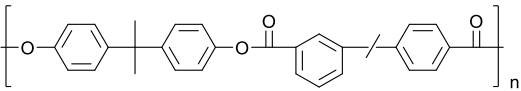
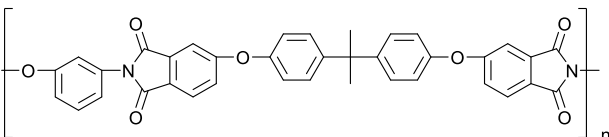
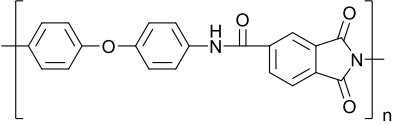
図 4 屈曲したフレキシブルグリーンモノクロ OLED ディスプレイの写真

1.2.2 高耐熱プラスチック

実用化されている代表的な耐熱性高分子材料の化学構造といくつかの熱特性を表 1 に示す [5]。熱特性の表記として物理的耐熱性を意味するガラス転移点 T_g 、融点 T_m 、さらに荷重たわみ温度 T_{DT} 、長期熱耐性（連続使用温度）の UL 相対温度指数 T_{UL} としている。

耐熱性高分子材料は芳香族環や複素環のような環状構造と連結基を有している。そして剛直性に寄与する芳香族環と共役しうるエーテル、スルフィド、カルボニル、スルホン、エステル、アミド、環状イミドなどの結合が連結基として組み込まれており、物理的・化学的にも耐熱性の点で有利な構造から構成されている。これらは一般的に、耐熱性プラスチック、あるいはスーパーエンジニアリングと呼ばれており、広く耐熱性電子材料として用いられている。

表 1 主要な耐熱高分子材料の化学構造と熱特性

高分子	化学構造	T _g [°C]	T _m [°C]	T _{D_T} [°C]	T _{UL} [°C]
ポリスル フィド (PPS)		85	285	135	200
ポリエー テルスル ホン (PEF)		225	非晶性	175	160
ポリエー テルケト ン (PEEK)		143	334	150	240
ポリアリ レート (PAR)		190	非晶性	165	150
ポリエー テルイミ ド(PEI)		217	非晶性	200	170
ポリアミ ドイミド (PAI)		280	非晶性	260	240

1.3 ポリイミド

1.3.1 ポリイミドの合成

最初にポリイミドが市場に登場したのは 1965 年の Du Pont 社のポリ(4, 4'-オキシジフェニレンピロリメットイミド)、商品名①Pyre M.L.®(ワニス), Kaptan®(フィルム), Vespel®(成型品)であり、無水ピロリメット酸 (PMDA) への 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(4, 4'-DDE)の重付加とこれに続く脱水縮合反応から合成された[6]。(図 5)

市場に現れた Kaptan®タイプのポリイミドは、当時がない高性能高分子であり、合成方法も革新的であった。①容易な重合方法、②無触媒の温和な重合条件、③迅速な重合反応、④多様なモノマーの適用性、⑤カルボン酸成分の酸無水物はジアミンと脱離成分もない重合付加反応であるため、クリーンな状態で得られる重合体溶液、⑥前駆体ポリアミック酸の可溶性を利用して、不溶性のポリイミドに転換できる加工性である。これらの特徴が開発当初の目的の航空宇宙用の高性能材料から、耐熱性電子材料への適用を可能にしており、近年でも機能性材料としての研究開発が進められている。

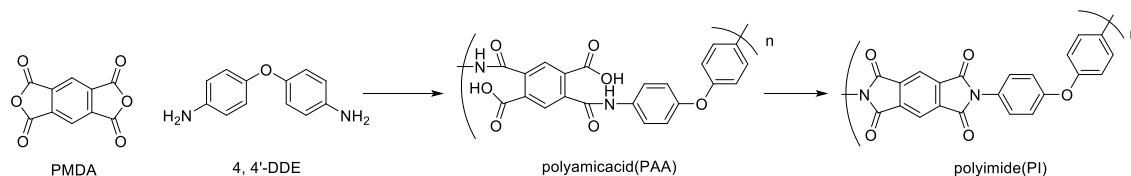


図 5 ポリイミドの重合反応とカプトン®の構造

1.3.2 ポリイミドの感光性

優れた耐熱性、電気特性、力学特性、難燃性、耐放射線などを構造の選別で有することが可能なポリイミド(PD)は宇宙航空材料、半導体素子、高密度実装基板における絶縁膜などの多くの先端技術分野で使用されている。この PI をフォトレジストのように感光性を付与して、基板上での加工を光で可能とする研究も盛んにおこなわれている[7]。またポリベンゾオキサゾール(PBO)もポリイミドと同様な特性を有することが可能である(図 6)。

この感光性を付与する手法は複数存在し、パターン形成にはポジ型、ネガ型両方可能である。すなわち露光部が現像液に溶解し、未露光部が残るパターン形成するポジ型と露光部が不溶化となりパターン形成となるネガ型である。処方に関しては多数存在し、フォトレジストとして光によって系の反応が開始される多くは光酸発生剤(PAG)や光塩基発生剤(PBG)

である(図 7)。この酸や塩基を用いて現像溶解性をコントロールする化学変化可能な構造に設計する。図 8-9 は DNCDP (塩基) を用いてポリイミドを低温イミド化させてパターンニングを形成した報告である。露光部 (異性化率 70%) と未露光部(異性化率 0%) との間で生じた現像液 (有機溶媒系) に対する溶解速度差を利用したネガ型パターンの報告であるが、光と熱 (150°C, 5 分) を使用した工程であり、例えば熱単独で低温領域の加熱でポリイミド化させた事例ではない。

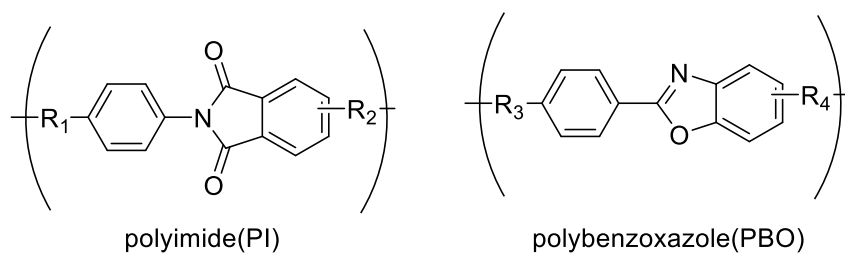


図 6 Polyimide と Polybenzoxazole の化学構造

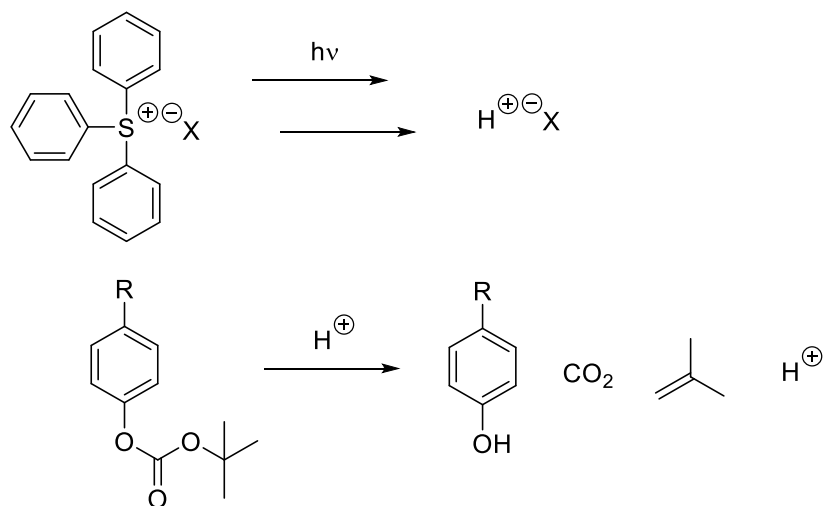


図 7 化学増幅レジストシステム

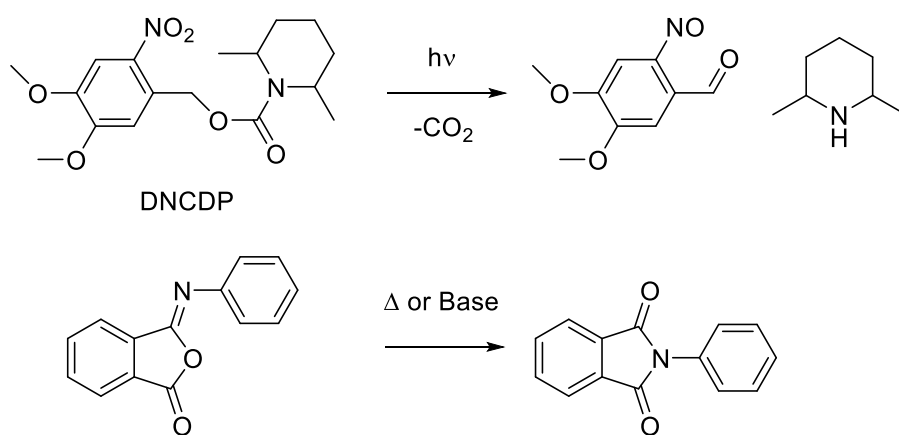


図 8 光塩基発生剤(DNCDP)の作用によるイソイミドの異性化反応.

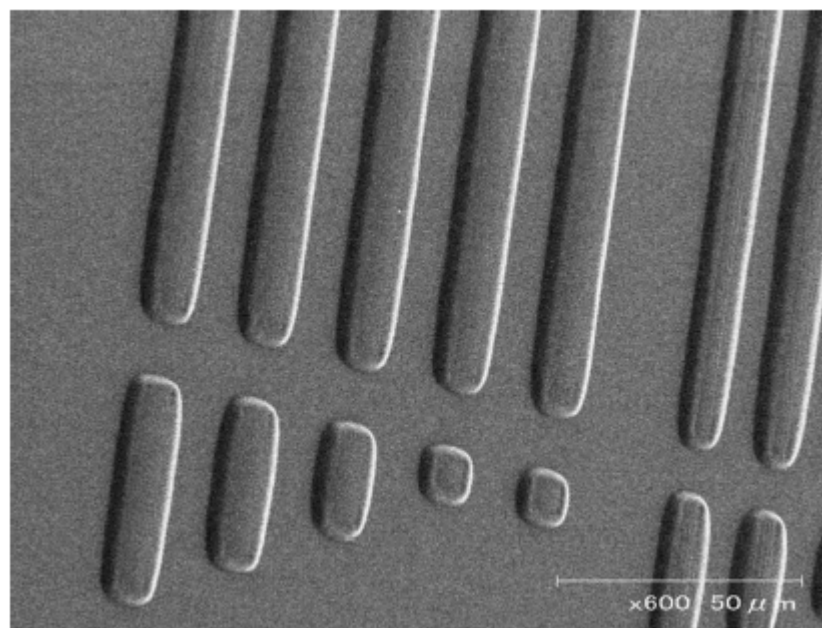


図 9 膜厚 $2.4 \mu\text{m}$ のネガ型感光性 PI(PAA/DNCDP=75/25wt)の SEM 画像

1.3.3 ポリイミドの透明性

汎用のポリイミド (PI) は可視光の吸収端が 500~600 nm 付近まで裾を引き、黄褐色~茶褐色に着色している。芳香族 PI に一般的に見られるこの紫外から可視域にかけての強い光吸収は、分子内・分子間の CT 錯体(Charge Transfer Complex :電荷移動錯体)に起因している[8-11]。CT 錯体は芳香族ポリイミドのアミン由来の電子供与性の芳香環(ドナー)からテトラカルボン酸無水物に由来する電子吸引性置換基の芳香環(アクセプター)に可視光吸収による電荷移動により、分子内と分子間で形成される(図 10)。これがポリイミド固有の黄褐色の着色化に繋がっている。

CT 遷移はドナーの最高被占軌道(HOMO) 位とアクセプターの最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位とのバンドギャップによるエネルギー差で決まる。一例として酸二無水物の芳香族を脂環構造に変更することで LUMO のエネルギーレベルが向上して電荷移動を抑制し、着色が無色化する傾向にある。

また別の光透過性の向上には着色の原因となる官能基を遠ざける連結基の導入、主鎖の折れ曲がり構造や非対称構造の導入、嵩高い置換基の導入が有効とされている。(図. 11)

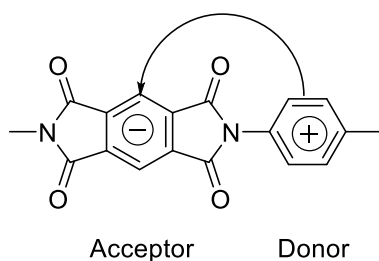


図 10 可視光吸収の CT 遷移による電荷移動錯体の形成

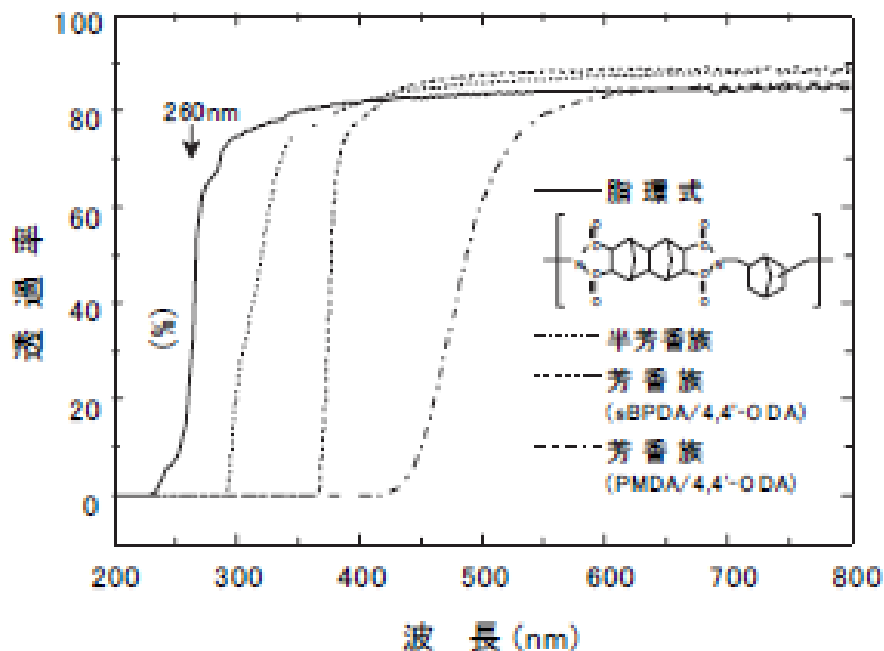
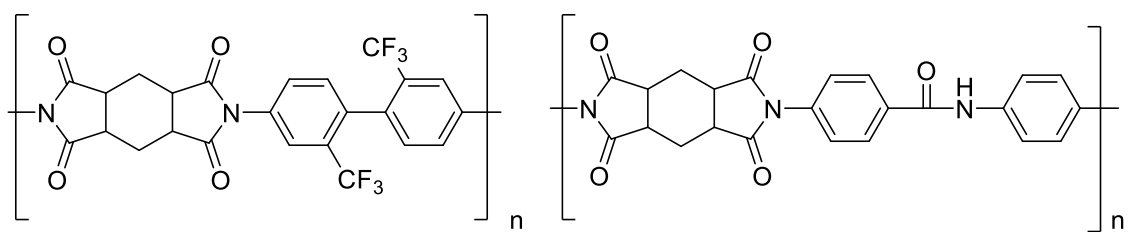


図 11 全芳香族、半芳香族、脂環式 PI の光吸収スペクトル

1.3.4 脂環式ポリイミド

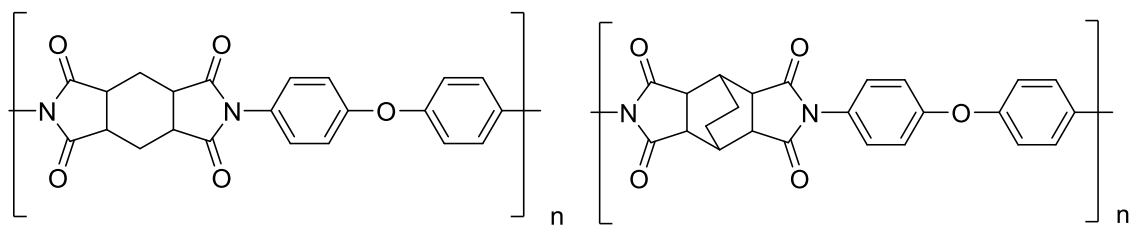
透明性の高いポリイミドとして半脂環式ポリイミドや完全脂環式ポリイミドの研究が進んでいる[12]。着色ポリイミドは分子内・分子間の相互作用の関係で着色しているが、その分熱特性や機械特性が高いという性質も有している。一方、脂環式ポリイミドの透明性は高いが熱特性や機械特性が芳香族ポリイミドと比較して低い傾向にある。またポリイミド前駆体であるポリアミック酸においては重合直後の分子量が脂環式の方が低いことも起因している。これは例えばピロメリット酸無水物と、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物ではジアミンに対する反応性も異なり、ピロメリット酸無水物の方が反応性は高いため分子量が高くなる。これは後の成形加工においても悪い方向に働く。すなわち、基板の上にポリアミック酸をキャストし、加熱工程でポリイミド化させる工程中に加水分解が発生し、解重合による低分子量になることが知られている。そのため反応収縮にポリイミド膜が耐えられなくなりポリイミド膜がひび割れることが多々ある。

東京応化工業株式会社では透明ポリイミド膜の作製を進めており、半脂環式ポリイミドの検討を行っているが下記のように膜にひび割れる事例を確認している(図 12)。



H'PMDA-TFMB

H'PMDA-DABA



H'PMDA-ODA

BODA-ODA

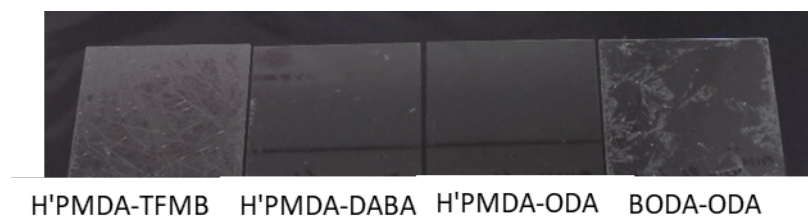


図 12 ガラス基板上に形成された各半脂環式ポリイミド膜の写真と化学構造

1.3.5 ポリアミック酸の化学イミド化反応

1.3.4 のように半脂環式ポリアミック酸のポリイミド化で発生する膜割れなどの対策として化学イミド化の研究も進められている[13-16]。これは熱イミド化より低いエネルギーでポリイミド化を進める操作であり、ポリアミック酸のカルボン酸にピリジンを経由してカルボン酸の活性を向上させる。その後プロトンを引き抜かれたカルボン酸と無水酢酸を反応させる。結合した酢酸部位は容易に脱離するためイミド化が室温で進行し、ポリイミドが合成される。この反応経路では強いエネルギーを与えないため加水分解を抑制し、さらに末端アミンを封止することでニトロ化の着色を防ぐことも可能となる。その後水洗で無水酢酸とピリジンは除去可能となるが、難溶性の高耐熱ポリイミドの場合は水洗工程で析出し、その後の再溶解が困難な事例が予想される。そのため産業用途においてプロセス工程による除去ではなく、加熱・光照射工程での除去が好ましいと想定される。

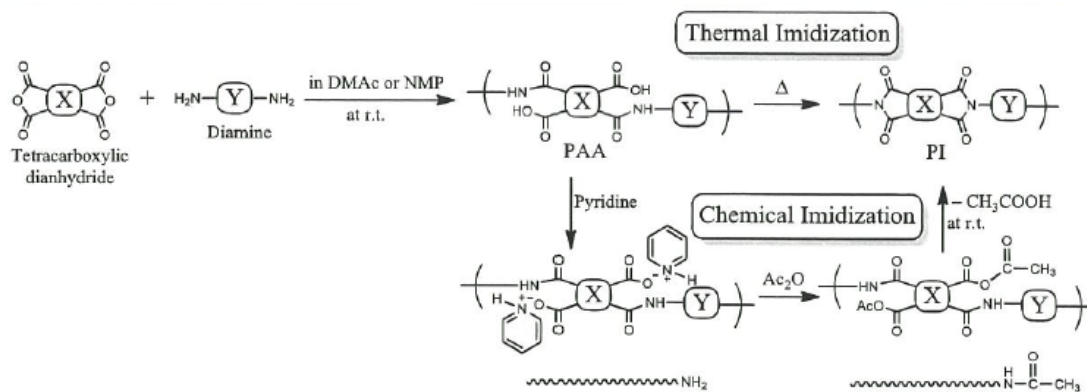


図 13 ポリアミック酸の重付加とイミド化の反応スキーム、および化学的イミド化プロセス中の末端アミノ基の予測エンドキャッピング反応

1.3.6 高耐熱高透明ポリイミド

高耐熱性を有する高透明ポリイミドの研究においてノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5,5',6,6'-テトラカルボン酸二無水物(CpODA)を用いた先行研究例がある[17-18]。

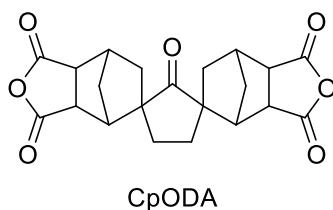


図 14 ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2"-ノルボルナン-5,5",6,6"-テトラカルボン酸二無水物 (CpODA)

熱イミド化を経る常法(二段階)では、通常ガラス転移温度(T_g)近傍での焼成が必要である。高 T_g 無色ポリイミドの場合、減圧下においても酸化着色を回避することが難しい。一方、1.3.5 の化学イミド化法は重合溶媒に可溶性ポリイミドにしか適用できないとされてきた。シクロペンタノンビススピロノルボナンテトラカルボン酸二無水物(CpODA)と芳香族ジアミンとから、高い透明性を有する高 T_g 多脂環構造ポリイミドの低温フィルム作成プロセス「化学イミド化沈殿法」を開発した事例がある。これは化学イミド化沈殿法で作成した低温(80°C)ポリイミドフィルムの方が高温で熱イミド化させたポリイミドフィルムより透明性が高く耐熱性は同等であった報告例である。この理由として熱イミド化法で作成したポリイミドはポリマー末端アミノ基が減圧下においてさえ微量に存在する酸素によって酸価着色されるが、化学イミド化沈殿法ではアミノ基がアミド基に変換され、酸化着色しにくくなったと考察されている。

多くの芳香族系ポリイミドは、酸無水物とジアミン間の電荷移動相互作用によって可視光を吸収し、赤みを帯びた淡黄色を呈している。このことから、光度に無色透明性が要求される光学分野での応用が難しかった。ガラスに匹敵する透明性を有し、プラスチックが持つ軽量で折り曲げが可能な利点を活かしたポリイミド開発に着手された例がある[19]。この報告例では芳香族系ポリイミドに匹敵する優れた耐熱性を示す多環式(ダイヤモンド様)構造を有する脂環式ポリイミドの報告であり、耐熱性と透過性が高いことが示されていた。またガラス転移点も 300°C 以上であり、ITO の透明電極作成温度 270°C 近辺の目安もクリアしている。線熱膨張係数 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物性値であり、既存の芳香族ポリイミドと同等以下の 70 ppm 以下であった。脂肪族ポリイミドにしてここまで高い分解温度を示すのは、単鎖構造ポリマーでは一部の結合が切れると主鎖が切断され分子量が低下して蒸散するが、多脂環構造ポリマーでは一部結合が熱切断しても他の鎖によって連結し、主鎖切断化率が減少して熱分解温度が上昇したためと考察

されている。また剛直な多脂環構造に加えてケト基間の双極子—双極子相互作用によって高分子鎖のミクロブラウン運動が抑制され、 T_g が向上したと推察されていた。しかしながら、脂環式ポリイミド膜は脆いことが知られており、本研究でもその低い靱性から産業的適用が難しいことが確認された。

1.3.7 熱塩基発生剤を用いた有機膜の作製

1.3.2 の感光性ポリイミドの事例のように光と熱を用いてポリイミドの加工性を向上させる事例は多い。しかし感光性特性を必要としない場合には光照射をするメリットがなく、光、もしくは加熱のみで成形することが望ましいと言えるが、PAG や PBG を用いた例で光のみの加工ではポリイミド化は困難である。また加熱のみでポリアミック酸のポリイミド化を促進している事例はあるが、数は少ない[20]。ポリアミック酸と塩基を組み合わせるとイミド化を促進させている例はあるが、その場合は容器中にイミド化が進行し、容器内でゲルになる可能性がある[21]。そこでイミド化促進のために有効な塩基を熱で発生させている例としてエポキシ硬化剤がある[22]。東京応化工業株式会社ではこれまで熱塩基発生剤を用いてエポキシ硬化を促進した事例があり、先行研究において、加熱でイミダゾールアニオンを発生させる熱塩基発生剤について報告されている[23](図 15)。先行研究の結果はエポキシと熱塩基発生剤の混合物は容器安定性が良く、 $\leq 160^{\circ}\text{C}\cdot 5\text{ min.}$ でエポキシが硬化していた。

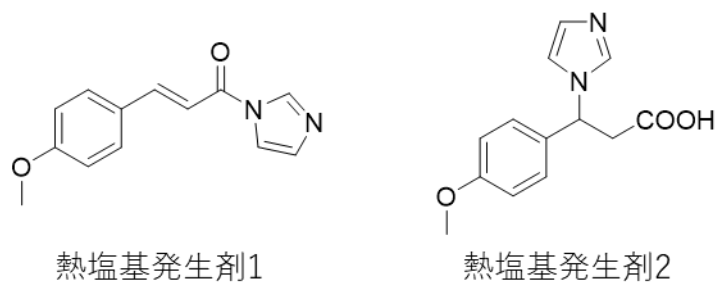


図 15 熱塩基発生剤の構造例

1.4 本研究の目的と概要

本研究では、潜在性熱塩基発生剤を用いたポリイミド膜の低温成膜技術と高温・高透明・高靱性の半脂環式ポリイミドの成膜形成技術の構築のため、熱塩基発生剤とポリアミック酸の組み合わせによるポリイミドフィルムの加熱形成に関する研究と半脂環式ポリイミドフィルムの機械特性を改善するための熱塩基発生剤に関する検討を実施した。

第 2 章では熱塩基発生剤の熱挙動に関して検証し、芳香族ポリアミック酸と組み合わせで低温加熱でイミド化が進行し機械特性が向上する研究を実施した。

第 3 章では機械特性が低い半脂環式ポリアミック酸と熱塩基発生剤を組み合わせることで透明性、耐熱性を維持したまま靱性を向上させるに至り、容易に高透明ポリイミドを成形することを可能とした。また溶解性が高いポリアミック酸を用いることで熱塩基発生剤のポリアミック酸への影響やメカニズムまで検証した。

第 4 章では、第 3 章で到達できなかった高耐熱性を有する高透明、高靱性ポリイミド膜を作製するための検討とポリイミド膜の構築・構造の解析を実施した。

第 5 章では各章のまとめを記載し、今後の方向性について述べた。

1.5 参考文献

- [1] 藤掛英夫, フレキシブルディスプレイの基礎、映像情報メディア学会誌, **2013**, 67, 12, 1048-1053.
- [2] 中田充, 深川弘彦, 清水貴央, 都築俊満, フレキシブルディスプレイ技術の研究開発動向、NHK 技研 R&D, **2022**, 188, 2-17.
- [3] 清水貴央, 深川弘彦, 中田充, 大画面フレキシブル有機 EL ディスプレイの研究開発, 応用物理, **2017**, 86, 9, 763-769.
- [4] 木村玄一, 中嶋宣樹, 中田充, 武井達哉, 山本敏裕, 栗田泰市郎, 清水直樹, 極薄ポリイミドフィルムに形成したフレキシブル有機 EL ディスプレイ, 電子情報通信学会論文誌 C, **2014**, J97-C, 2, 61-68.
- [5] 柿本雅明, 江坂明, 耐熱性高分子電子材料の展開, **2008**, 17-20.
- [6] 松本利彦, ポリイミドの機能向上技術と応用展開, **2017**, 4-6.
- [7] 福川健一, 上田充, 感光性ポリイミド・感光性ポリベンズオキサゾールの開発, 高分子論文集, **2006**, 63, 9, 561-576.
- [8] 松本利彦, 脂環式ポリイミドの合成と光学特性, 高分子論文集, **2004**, 61, 1, 39-48
- [9] 横田力男, 最新ポリイミド-基礎と応用, **2010**, 102-128
- [10] M. Toshihiko, The Origin of Coloration in Aromatic Polyimides, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **1999**, 12, 2, 231-236
- [11] M. Hasegawa, K. Horie, Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 259-335,
- [12] M. Hasegawa, Development of solution-Processable, Optically Transparent Polyimides with Ultra-Low Linear Coefficients of Thermal Expansion, *Polymer*, **2017**, 9, 520, 1-31
- [13] 小澤将希, 石黒栄梨子, 松本利彦, 小松伸一, 化学イミド化沈殿法による高 Tg 高透明脂環式ポリイミドの低温フィルム作製プロセス, ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 **2014**.
- [14] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda, J. Ishii, Solution-processable colorless polyimides with Ultralow coefficients of thermal expansion for Optoelectronic applications, *Polymer International*, **2016**, 65, 9, 1063-1073

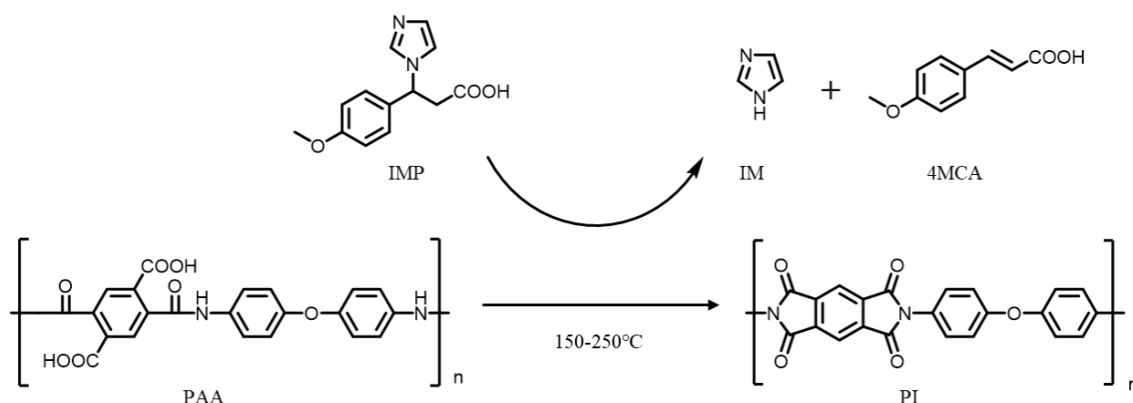
1 章

- [15] 長谷川匡俊, 石井淳一, ジアミン、ポリイミド、ならびに、ポリイミドフィルムおよびその利用、特許第 5581463 号.
- [16] 野口雅貴, 渡部大輔, ポリアミド酸、ポリアミド酸溶液、ポリイミド、ポリイミド溶液、ポリイミドを用いたフィルム, 特開 2017-66354.
- [17] 石黒栄梨子, 増子佳佑, 木村亮介, 中川聡矢, 松本利彦, 小松伸一, シクロアルカノンビススピロノルボルナン構造の脂環式ポリイミドーイミド化条件と成膜性一, ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 2014.
- [18] 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, **2011**, 68, 3, 127-131.
- [19] 石黒栄梨子, 小澤将希, 松本利彦, 小松伸一, 無色透明な耐熱性樹脂(1)—多脂環構造ポリイミドの合成と特性解析一, 神奈川県ものづくり技術交流会, **2014**, 2PS-2408.
- [20] K. Fukukawa, T. Ogura, Y. Shibasaki, M. Ueda, Thermo-base Generator for Low Temperature Solid-Phase Imidation of Poly(amic acid), *Chemistry Letters*, **2005**, 10, 1372-1373.
- [21] 天下井恵維, 坂寄勝哉, 片山麻実, ポリイミド前駆体樹脂組成物並びに物品, 特開 2012-102237.
- [22] 須藤篤, 木村美華, 劉向東, 遠藤剛, エポキシ—ジシアンジアミド硬化系における尿素誘導体による促進効果, ネットワークポリマー, **2009**, 30, 6, 304-311.
- [23] 野田国宏, 千坂博樹, 田所恵典, 塩田大, 硬化性組成物, 特許第 6511071 号.

2 熱塩基発生剤とポリアミック酸の組み合わせによるポリイミドフィルム作製

2.1 はじめに

本章では、ポリイミドの低温化の手法を考案するため、塩基がポリアミドからポリイミドへの反応を促進することに着目し、塩基による低温ポリイミド化を形成する検証を行った。



スキーム 1 IMP を用いた 250°C 以下で PAA の熱イミド化反応

2.2 芳香族系ポリイミド

電子材料用ポリイミドは高い耐熱性と優れた機械的性質が求められ、不溶性であるため前駆体溶液としてよく使用される。ポリイミド前駆体を基板上にキャストして加熱してポリイミドを形成する方法は知られているが、高温でのイミド化処理が必要である[1]。そのため、高温条件で変形、変質してしまうプラスチック基板材料等の適用が難しく、使用が制限されるという問題がある。低温での処理方法も検討されていますが、焼成温度が低いとイミド化率が低下し、特性が保証されない。そのため化学的イミド化のように酸無水物と塩基性化合物で低温処理が可能であると報告されているが、添加剤の除去など後処理が必要であり、工程数が増えるという欠点がある[2]。

近年、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) などの塩基を用いて低温でのイミド化が達成されることが報告されている[3]。塩基触媒はカルボン酸の反応性を高め、異性化は比較的 low エネルギーでラクトンとイソイミドを介して塩基によって起こり、ポリイミドを生成すると予想される。ただしこのような塩基化合物の適用は貯蔵安定性が悪く、

工業的に適用することは困難である。長期にわたる貯蔵の安定性を確保し、パターン化特性を維持するためのフォトベースジェネレーター (PBG) による報告もある。特定の波長を吸収し反応して塩基を生成することにより、低温でのイミド化が可能となる。しかしながら、ポリアミック酸のイミド化のために露光工程が必要であり、これはポリイミド成膜工程を増やすという欠点を有する[4-5]。

そこで、熱処理だけで塩基を生成できるポリイミド促進用途の熱塩基発生剤を検索したが、これまでのところ研究報告は少ない[6-7]。したがって、エポキシ硬化剤として開発した 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、熱としてのポリアミック酸のイミド化に適用可能か検討した[8]。熱塩基発生剤である IMP は室温では塩基性を抑制し、貯蔵安定性を向上させる。また加熱工程において低温領域で昇華することで塩基除去などの後処理を実施することなく、低温でのイミド化率を向上させることができる新しい熱塩基発生剤を合成し、機械的性質の向上を確認したことを報告する。

2 章

2.3 実験

2.3.1 試薬

本研究は下記に示す試薬を用いて実施した。すべての試薬は精製せず、そのまま合成に用いた。

表 2-1 本章で使用した試薬

試薬名	製造元
3-(4-メトキシフェニル) アクリロイルクロライド	Alfa Chemistry Product List
ジエチルエーテル	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
トリエチルアミン	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
イミダゾール	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
炭酸水素ナトリウム	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
塩酸	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
硫酸マグネシウム	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
ヘキサン	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
酢酸エチル	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
メタノール	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
水酸化カリウム	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
テトラヒドロフラン	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
ピロメリット酸二無水物	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
ジメチルアセトアミド	Mitsubishi Gas Chemical

2 章

2.3.2 装置

合成した化合物の同定には、下記の機器を使用した。

NMR: Bruker 社製 NMRADVANCEIII (600MHz) , DMSO を重水素化溶媒として使用した。

FT-IR: JASCO 社製 FT-IR600, KBr を用いたタブレット法で評価した。

TG-DTA: Shimadzu 社製 DTG-60 を用いて空気雰囲気下において 40°C から 300°C まで昇温させ融点を測定した。(5°C/ min.)

合成した熱塩基発生剤とポリアミック酸の熱挙動の評価には下記の機器を使用した。

TG-DSC-MS : 下記連結装置

TG-DSC : NETZSCH 社製 STA 449 F1 Jupiter

GC : Agilent Technologies 社製 GC 7890B

MS : JEOL 社製 JMS-Q1500GC

GPC : TOHSO 社製 HLC-8320GPC、DMF を溶解液、溶離液はリン酸と LiBr を使用した。

TG-DTA : セイコーインスツルメンツ(株)製 TG-DTA 6200

元素分析 : Elementar 社製 : vario MICRO cube

ポリイミド化に使用する加熱成膜用の装置と膜厚測定、膜物性評価には下記の機器を使用した。

① ポリイミド膜作製

ホットプレート : AS ONE 社製 HPR-4030

VCD pump : KASHIYAMA INDUSTRY 製 MU600P-018

N₂ オープン : Espec 社製低酸素クリーンオープン SCO-22H-BL

② 膜厚評価

接触式膜厚測定器 : ULVAC 社製 Dektak³

② 膜物性評価

FT-IR: JASCO 社製 FT-IR600, ガラス基板に成膜し、ATR 法で評価した。

TG-DSC: NETZSCH 社製 STA 449 F1 Jupiter

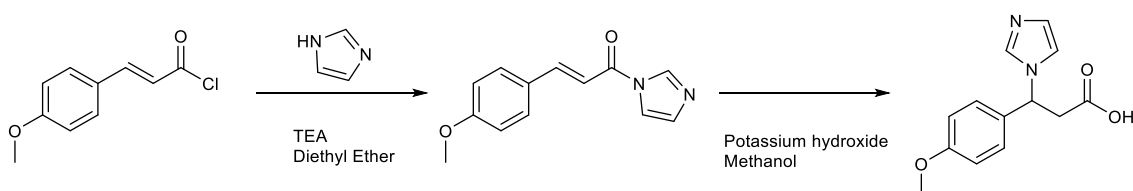
MS: JEOL 社製 JMS-Q1500GC

EZ-Test: SHIMADZU 社製 EZ-Test CE

UV-Vis-NIR Spectrophotometer: SHIMADZU 社製 UV-3600

2.3.3 熱塩基発生剤の合成

公知情報を参考に、3-(4-メトキシフェニル)アクリロイルクロライドを出発原料とし、1-[(1E)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-1H-イミダゾールを経て、目的化合物 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸(IMP)を合成した[9]。



スキーム 2 3-(4-メトキシフェニル)アクリル酸クロリドから出発する IMP の合成スキーム

2.3.3.1 1-[(1E)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-1H-イミダゾールの合成

5.90 g (30 mmol) の 3-(4-メトキシフェニル)アクリロイルクロライドを 100 mL の 3 つ口フラスコに窒素雰囲気下に加え、50 ml の乾燥ジエチルエーテル、トリエチルアミン 4.18 ml (30 mmol)、およびイミダゾール 2.04 g (30 mmol) を溶解し、混合物を室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を水 50 ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 ml、1N 塩酸で洗浄し、有機層を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。溶媒としてヘキサンおよび酢酸エチルを使用し、支持担体としてシリカゲルを使用するカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、1-[(1E)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-1H-イミダゾール(化合物 1) (3.41 g、15 mmol) を得た。アクリレート生成物に基づく収率は 50%であった。得られた化合物は $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び FT-IR にて構造を評価した。(図 2-1~2-3)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): 8.68 (s, 1H), 7.98-7.85 (m, 4H), 7.51 (d, 1H, $J=7.5$), 7.15 (s, 1H), 7.09 (m, 2H), 3.82 (s, 3H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): 162.3 (2H), 148.8 (1H), 137.2 (1H), 129-133 (3H), 128.1 (1H), 117.2 (1H), 112-115 (3H), 55.3 (1H)

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3103 (N-H), 2837 (Ar-H), 1694 (C=O), 1599 (C=C), 1514 (Ph), 1086 (C-O-C),

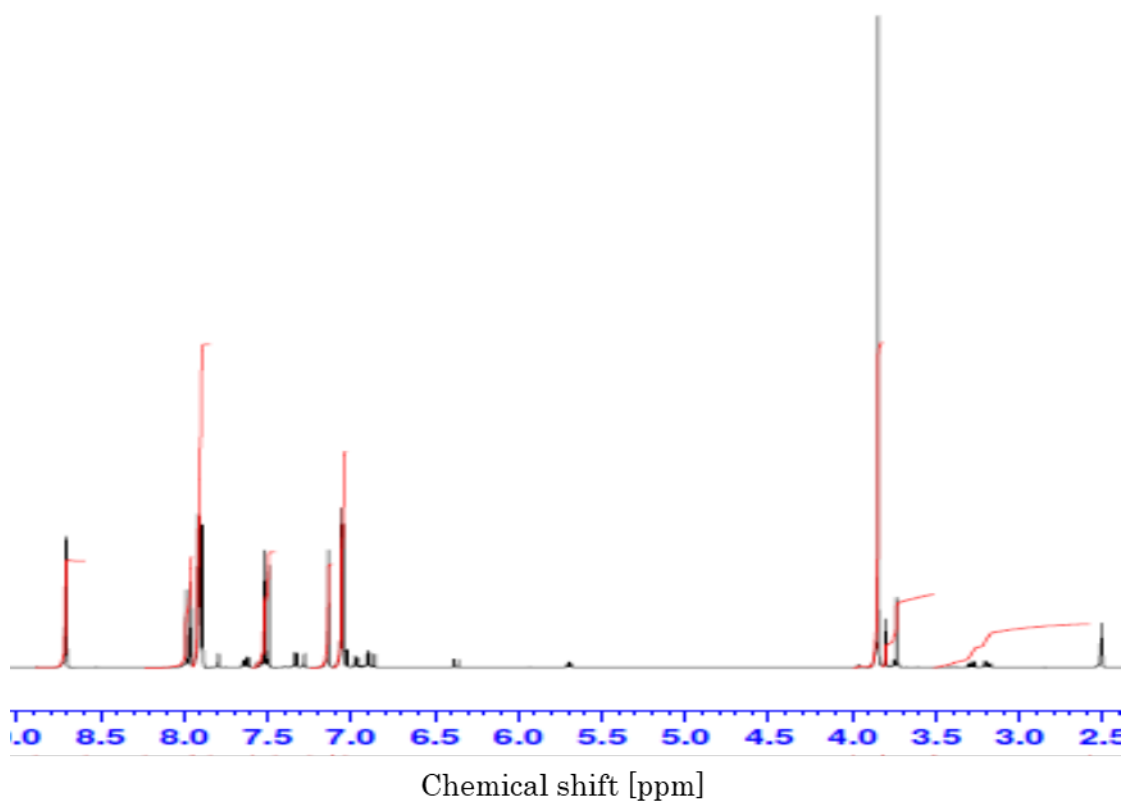


図 2-1 1-[(1E)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-1H-イミダゾールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

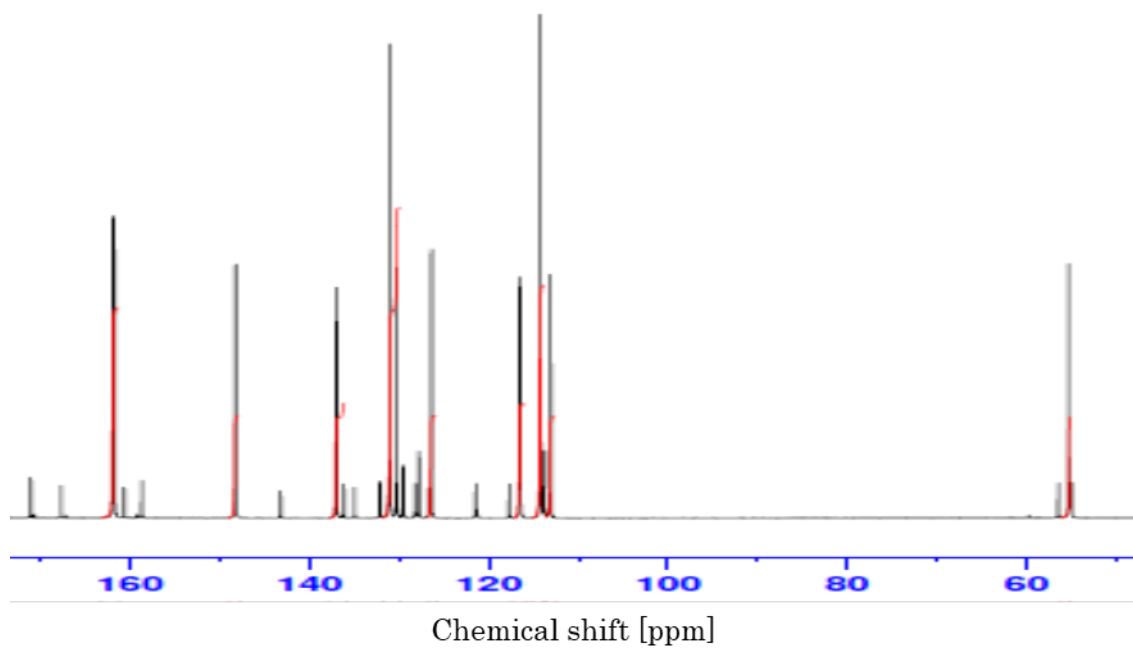


図 2-2 1-[(1E)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-1H-イミダゾールの

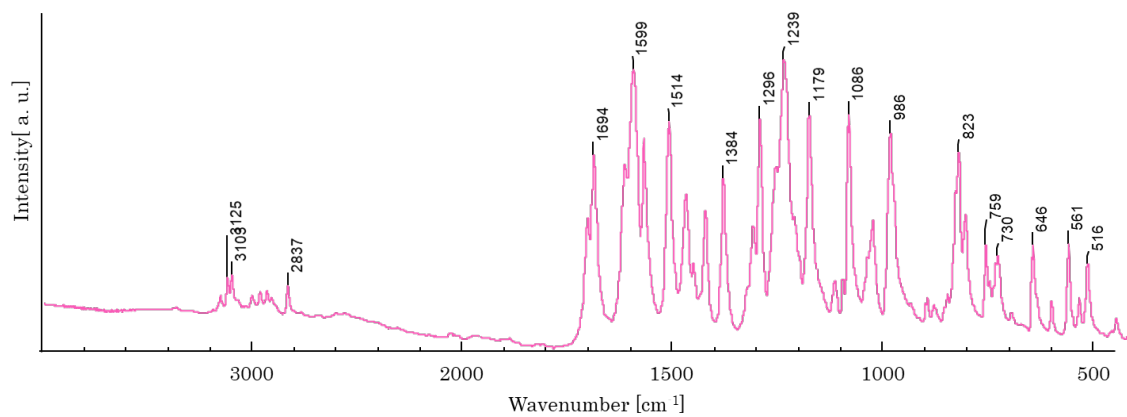
 $^{13}\text{C-NMR}$ のスペクトル

図 2-3 1-[(1E)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-1H-イミダゾールの

FT-IR スペクトル

2.3.3.2 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸(IMP)の合成

還流冷却器を備えた 500mL の 2 ロネックフラスコに、200 mL のメタノールを投入し、30g の化合物 1 を溶解した。次に 7g の水酸化カリウムを混合溶液に加えた。次にメタノール溶液を 40°C で攪拌した後、メタノールを留去し、残留物を 200 mL の水に懸濁させた。得られた懸濁液に 200 mL のテトラヒドロフランを加えて混合および攪拌し、水相を分離した。氷冷下、塩酸 4 g を加え、Ethyl acetate 100 mL と混合して攪拌し、混合溶液を静置後、油相を分離した。目的物を沈殿物中で結晶化し、イミダゾール化合物 (IMP) を得た。化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR と元素分析評価し、TG-DTA にて融点 161°C を測定した。(図 2-4~2-7)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): 11.724 (s, 1H), 7.838 (s, 1H), 7.340 (d, 2H, $J=4.3\text{Hz}$), 7.321 (d, 1H, $J=7.2\text{Hz}$), 6.893 (d, 2H, $J=4.3\text{Hz}$), 6.876 (d, 1H, $J=6.1\text{Hz}$), 5.695 (dd, 1H, $J=4.3\text{Hz}$, 3.2Hz), 3.720 (s, 3H), 3.250 (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): 171 (1H), 158.8 (1H), 136.2 (1H), 132.3 (1H), 127.7 (3H), 118.2 (1H), 113.1 (2H), 55-56 (2H)

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3200 (N-H), 3144 (Ar-H), 2888 (C-H), 1709 (C=O), 1612 (C-N), 1517 (C=C), 1183, 1113, 1077, 1031 (C-O-C)

The melting point was 161 °C by TG-DTA.

Elemental anal. calc. ; C, 63.40; H, 5.73; N, 11.38; O, 19.49.

Found: C, 63.50; H, 5.70; N, 11.30; O, 19.50.

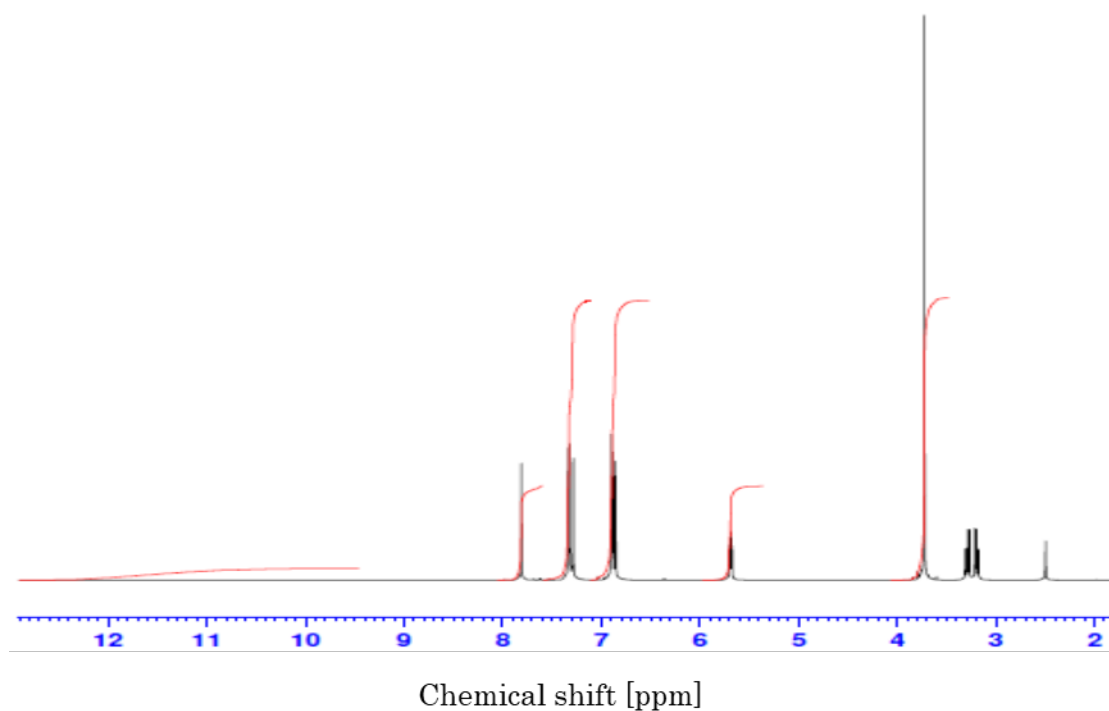


図 2-4 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

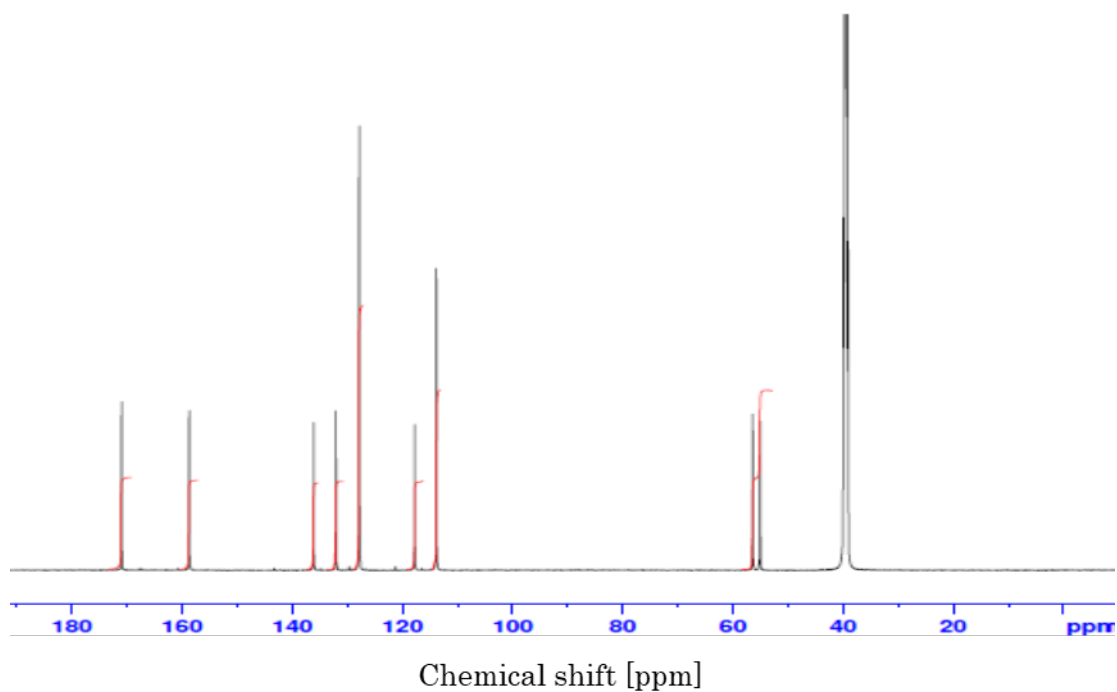


図 2-5 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル

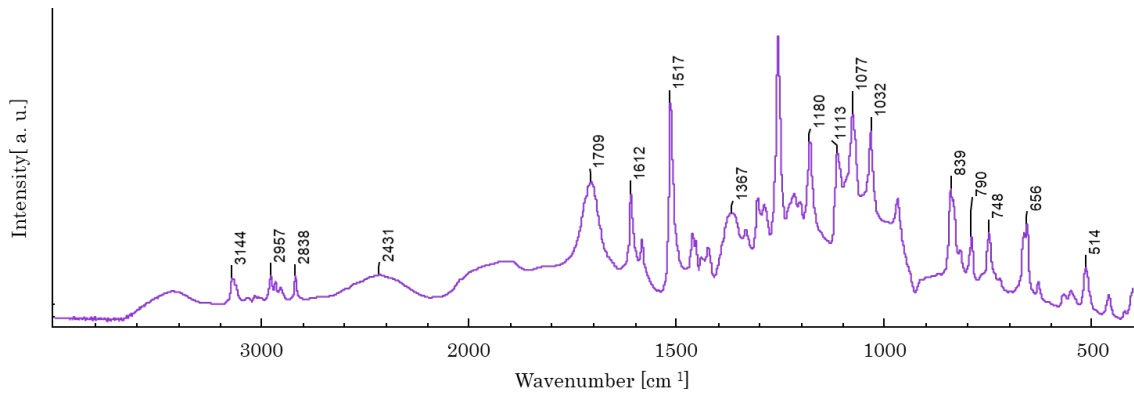


図 2-6 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸の FT-IR スペクトル

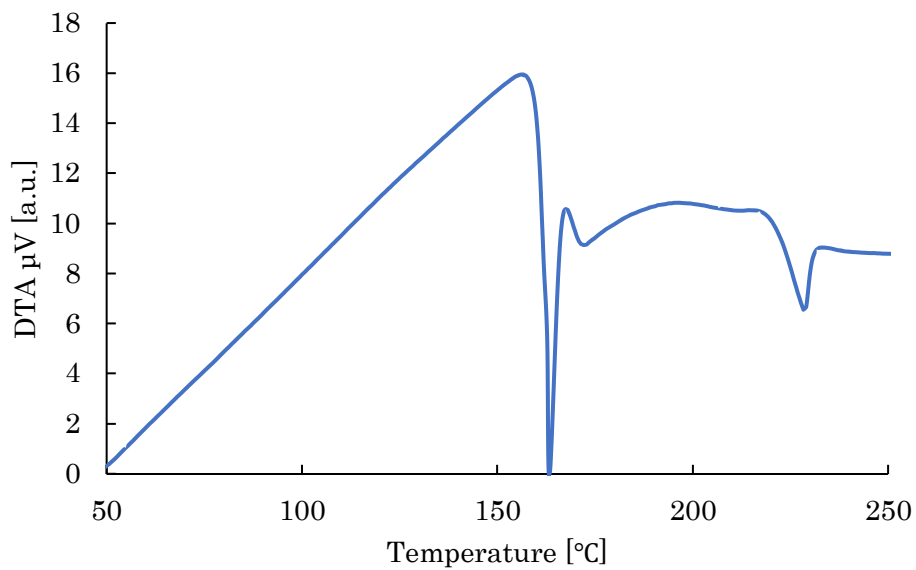


図 2-7 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸の TG-DTA スペクトル

2.3.3.3 PMDA-ODA 型ポリアミック酸(PAA)の合成

10.01 g (0.05 mol) の 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと 3.3 mL のジメチルアセトアミドを、還流冷却器を備えた 200 mL の 3 つ口フラスコに、窒素雰囲気下、室温で溶解し

ました。次に、10.91 g (0.05 mol) のピロメリット酸二無水物を加え、混合液を 1 時間攪拌して重合を進め、重合液を得た。得られたポリマー溶液の分子量分散度は GPC にて評価した。(図 2-8)

合成された PMDA-ODA 型のポリアミック酸(PAA)の分子量及び分散度を表 2-1 に示す。

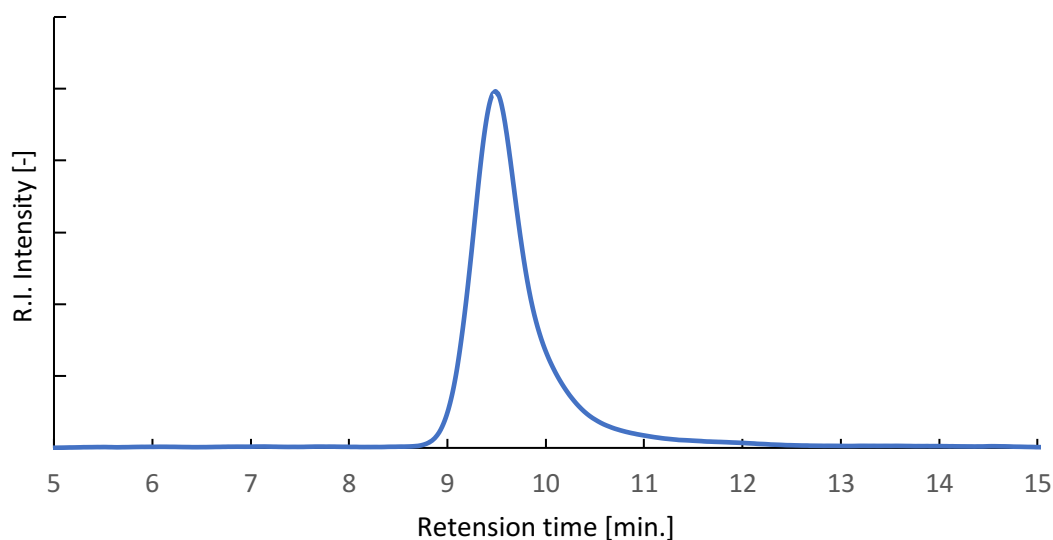


図 2-8 PMDA-ODA ポリアミック酸 GPC スペクトル

表 2-1 PMDA-ODA ポリアミック酸の平均分子量

	M_w	M_w/M_n
PAA(PMDA-ODA)	160,000	3.10

2.3.3.4 PMDA-ODA 型ポリイミド(PI)フィルムの作製

本研究ではポリイミド形成に加熱プロセスを用いた。ガラス基板上にポリアミック酸(PAA)溶液をスピコートし、VCD 装置を用いて 13 Pa まで真空乾燥し、空气中で 80°C で 10 分ホットプレートにて加熱した。その後低酸素オープン内を窒素で酸素濃度を ≤ 10 ppm にし、各温度で 30 分加熱することにより、ガラス基板上にポリイミド(PI)フィルムを形成した。イミド化は FT-IR によってアミドピークの消失とイミドピークの発現で確認した。

2.3.4 評価方法

2.3.4.1 TG-DSC-MS による IMP の熱挙動評価

IMP (30 mg) をアルミ容器に投入後、穴の開いたアルミ蓋を置いたものを測定検体とした。加熱時の吸発熱挙動の観察と発生したガスの解析を同時に実施できるよう、TG-DSC と GC-MS を連動させ、各々下記の条件に設定し、熱分解の挙動を観察した。

評価装置：TG-DSC

測定温度範囲：40~500 °C

測定雰囲気：He

流量：50 mL/min

昇温速度：10 °C/min

センサータイプ：type E

評価装置：GC

オープン温度：300°C

カラム：Agilent 製 HP-5

カラム長：30 m

カラム内径：0.32 mm

カラム温度：300 °C

測定雰囲気：He

評価装置：MS

測定時間：47 min

EM 電圧：750 V

イオン化電流：25 V

イオン化エネルギー 70 eV

イオン源温度：250 °C

Q-pole 温度：70 °C

2.3.4.2 GPC による貯蔵安定性の評価

PAA 溶液の貯蔵安定性は数平均分子量の変化と目視によるゲル化によって評価した。

2.3.4.2.1 塗膜形成用溶液の調製

全てのサンプルの評価濃度 15wt%に固定するため、15 wt%の PMDA-ODA 型ポリアミック酸(50 g)に IMP 0.75 g(3.0 mmol)とジメチルアセトアミド 4.25 g を 100 cc バイアルに投入し、超音波で 2 時間かけて溶解し、評価用の溶液とした。

また比較評価としてイミダゾール 0.21 g(3.0 mmol)も同様にジメチルアセトアミド 1.19 g を加えて溶解し、評価用の溶液とした。

2.3.4.3 FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率の算出

2.3.4.3.1 塗膜形成用溶液の調製

溶液の調整は貯蔵安定性評価用途と同じ 2.3.4.2.1 条件で調合した。

2.3.4.3.2 FT-IR 測定用フィルムの作製

2.3.4.3.1 で調製された溶液を 10 x 10 cm のガラス基板上に滴下してスピコートした後、ホットプレートにて 80°C - 10 分加熱(1st 加熱)させ、膜厚 15~20 μm の塗膜を形成した。この 1st 加熱で形成されたポリアミック酸膜に低酸素オーブンを用いて、窒素雰囲気下に変更後に 2nd 加熱を実施した。以下は窒素を用いた酸素濃度調整と温度変更の手順である。

オーブン条件：①80°C -Air, ②80°C -(O₂ 濃度 \leq 20 ppm), ③150, 200, 250°C -(O₂ 濃度 \leq 20 ppm) -30 分., ④80°C -(O₂ 濃度 \leq 20 ppm), ⑤80°C -Air, 昇温速度: 10°C / 分

また従来のポリイミドの完全イミド化の結果と比較するため、同オーブンを用いて下記のように窒素雰囲気下における熱イミド化を実施した。

Oven 条件：①80°C -Air, ②80°C -(O₂ 濃度 \leq 20 ppm), ③350°C (O₂ 濃度 \leq 20 ppm) -60 分, ④80°C (O₂ 濃度 \leq 20 ppm), ⑤80°C -Air, 昇温速度: 10°C / 分

2 章

加熱後に基板からポリイミドを剥離するため、カッターを用いて基板の縁のポリイミド膜を削り、ポリイミド膜をピンセットで掴み、物理的に剥離させて各評価を実施した。この手法で剥離できないポリイミド膜は未評価とした。

2.3.4.3.3 FT-IR によるイミド化率の算出方法

2.3.4.2.2. で得られた検体を FT-IR によりイミド化率を下記の条件で確認した。イミド化率の評価方法として、赤外 (IR) 分光法により、1370 および 1500 cm^{-1} の C-N および芳香族 C=C 結合に対応するピークをそれぞれ a, b とし、芳香族基(b)に対するイミド基(a)の割合をイミド化率として計算した。IR スペクトルのこれら 2 つの吸収率から、次の式を使用してイミド化の程度を決定した[3][6]。

$$\text{Imidization} = \frac{a/b[\text{sample}] - a/b[\text{initial}]}{a/b[\text{imide}] - a/b[\text{initial}]} \times 100$$

式の a/b に続く括弧の間の下付き文字は、ポリイミド膜の状態を示している。例えば [Sample] は各加熱温度 150、180、200、250°C でサンプリングされたポリイミドである。[Initial] はガラスにスピコート後に最初に大気雰囲気下において 80°C で加熱した状態のフィルムである。[Imide] は窒素雰囲気下において 350°C で 1 時間加熱したポリイミドであり、完全にイミド化した状態となる。

2.3.4.4. TG-MS によるポリイミド膜の残留 IMP と耐熱性の評価

2.3.4.3.2 の測定検体と同様に加熱温度別にポリイミド膜を形成し、ポリイミド膜に残留している IMP 由来のイミダゾールの追跡を TG-MS にて評価した。測定条件は 2.3.4.1 と同様である。

また IMP が残存しているポリイミド膜の熱分解性を IMP が添加されていないポリイミド膜と比較した。測定条件は 2.3.4.1 と同様である。

2.3.4.5. ポリイミド膜の靱性評価

2.3.4.3.3 評価検体と同様にポリイミド膜を形成し機械的強度を測定した。得られたポリイミド膜から ISO527 規格に準拠した形状のダンベル型試験片を打ち抜き、引張伸び測定用

2 章

試験片を得た。得られた試験片を用いて、小型卓上試験機にて、チャック距離 20 mm、引張速度 5 mm/min.の条件でポリイミド膜の破断伸びを測定した。

2.3.4.6. 計算科学によるイミド化促進の反応機構

芳香族系ポリアミック酸からポリイミドの反応機構においては各中間体の安定化エネルギーを算出するため gaussian09 を用いた。また反応機構においては先行文献を参考に算出した[10]。算出の際は無溶媒条件における B3LYP 6-31+G(d,p)の基底関数を使用した。

2.4 結果と考察

2.4.1 TG-DSC-MS による IMP の熱挙動

ポリアミック酸の加熱工程における IMP の熱挙動を評価するため、粉体の状態で挙動を検証した。

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 He 雰囲気下で加熱した際の TG-DSC-MS の結果を図 2-9~2-11 に示す。図 2-9 では約 170°C 付近で融点と思われる吸熱ピークが発現し、その後に熱重量減少が確認された。その熱重量減少が発生した温度領域の中で 200°C 時の GC-MS を抜粋したスペクトルが図 2-10 である。ここからイミダゾール(IM)と推定される $m/z = 68$ 、および 4-メトキシ桂皮酸(4MCA)と推定される $m/z=178$ 、また 1-エテニル-4-メトキシベンゼン(1EMB)と想定される $m/z=134$ を追跡した結果が図 2-11 である。約 150°C からイミダゾールと想定される $m/z = 68$ が検出されていることから、この温度領域で分解し始めていることが想定される。その後イミダゾールに遅れて約 170°C 付近で検出された $m/z = 134$ と $m/z=178$ が検出された。このことから 1-エテニル-4-メトキシベンゼン(1EMB)と 4-メトキシ桂皮酸(4MCA)はイミダゾールが分解後、更に加熱されることで分解して検出されることが確認された。したがって、IMP は加熱によってイミダゾールを生成する潜在的な熱塩基発生剤であることが示された。

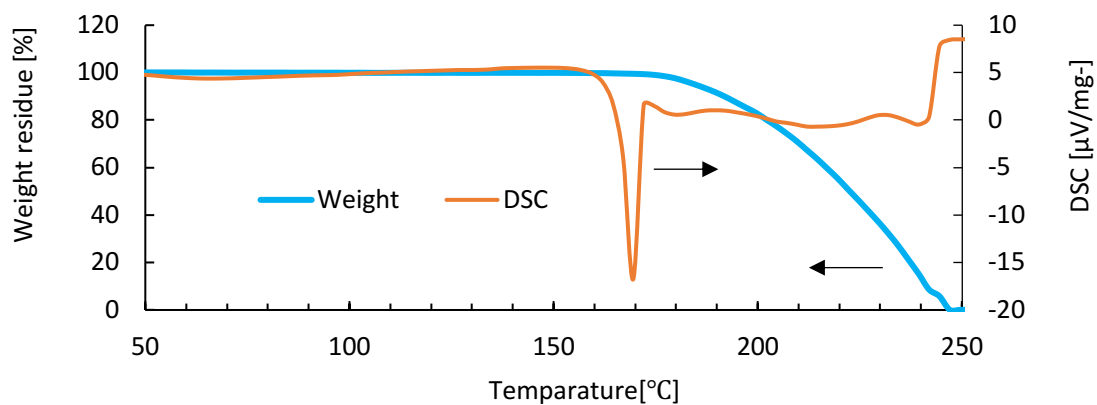


図 2-9 IMP をヘリウム雰囲気下で 10°C/分条件で測定した TG-DSC スペクトル。

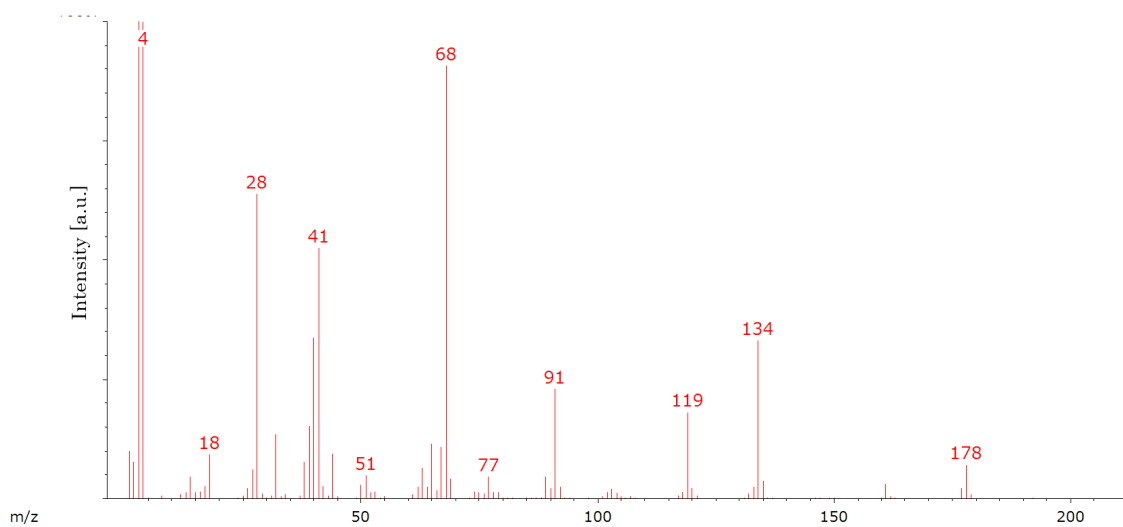


図 2-10 IMP の MS スペクトル

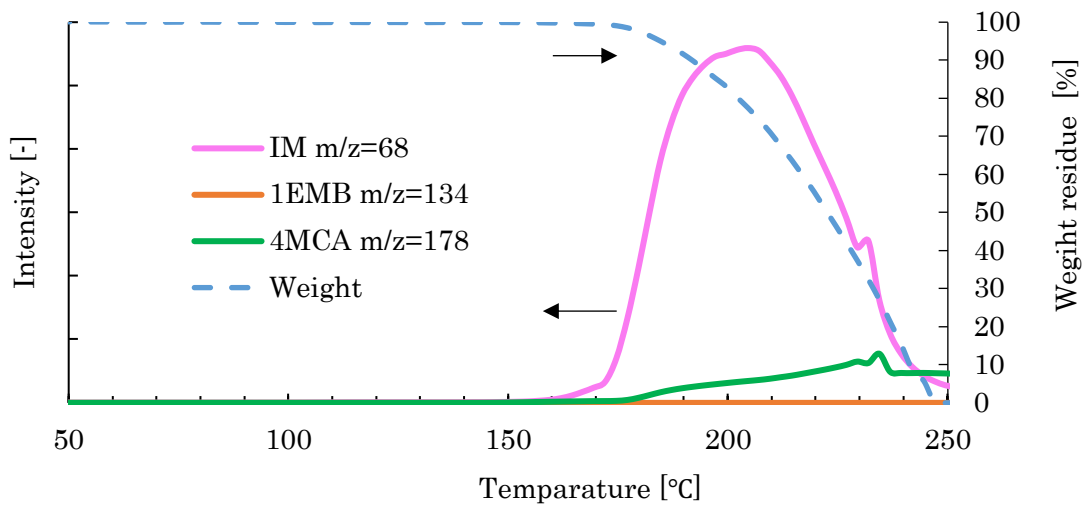


図 2-11 IMP をヘリウム雰囲気下で 10°C/分条件で測定した TG-MS スペクトル

そこで更なる熱挙動を検証するため各温度で保持した場合の IMP の分解挙動を図 2-12 に示した。130°C では IMP は熱分解しなかったが、140°C 以上では 60 分以内に重量減少が確認され、150°C の温度に達してから 30 分後に約 20% 重量減少した。つまりポリイミド膜を形成するための加熱工程において 140°C 以上であれば、IMP は加熱分解されイミダゾール(塩基)が発生することになる。この結果から IMP は 140°C 以上で適用可能な熱塩基発生剤といえる。

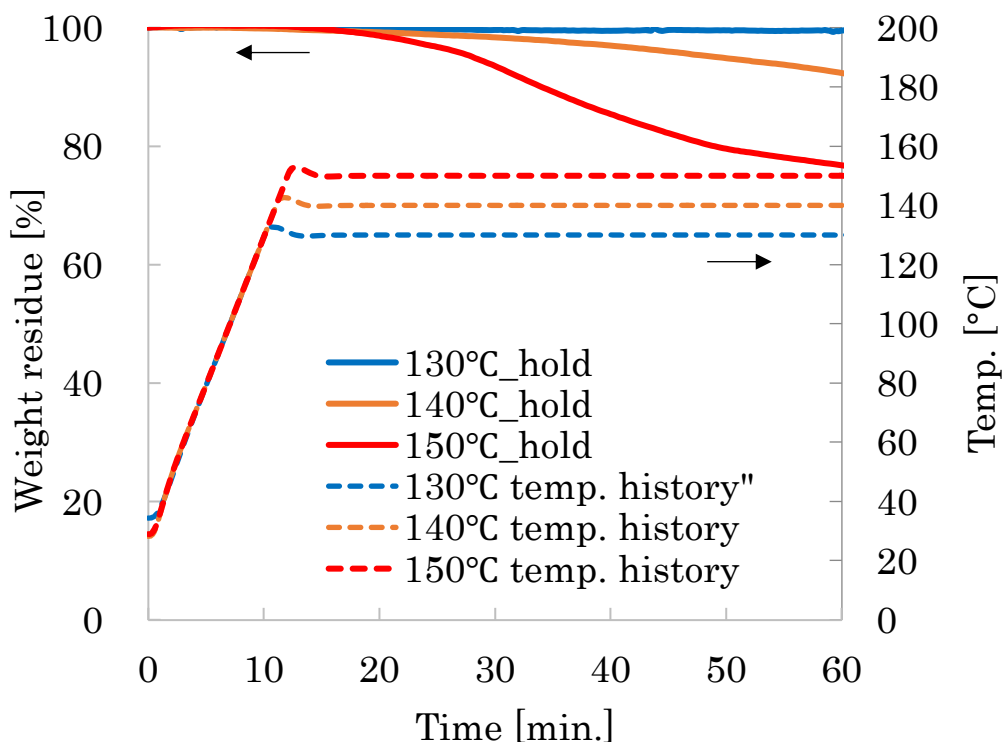


図 2-12. IMP をヘリウム雰囲気下において定温条件で測定した TGA 曲線

2.4.2 GPC による貯蔵安定性

ポリアミック酸溶液の貯蔵安定性は、数平均分子量の変化で評価した(図 2-13)。まず調合液の作製として、添加剤なしの 15%PAA と 15%PAA 濃度 50 g に 0.75 g (3.0 mmol) の IMP と 0.21 g (3.0 mmol) の IM を含む各溶液を調液した(表 2-2)。

上記の調合液を用いて貯蔵安定性の条件は 25°C 温度条件下で時間ごとに分子量を評価した。評価中の全ポリアミック酸は加水分解と再結合と推定される分子量の増減が確認されていたが、IM を含む PAA-3 は 450 時間後に高分子量が増加し、650 時間においてはゲル化することが確認された。

分子量の変化については、溶液中に存在する IM が塩基として機能し、熱塩基発生剤としてイミダゾール誘導体構造を有する IMP が分子量安定性に有効であった。

表 2-2 各ポリアミック酸(PAA)の組成

	PAA	添加剤	濃度
PAA-1	PMDA-ODA (16.2 mmol)	-	15wt%
PAA-2	PMDA-ODA (16.2 mmol)	IMP (3 mmol)	15wt%
PAA-3	PMDA-ODA (16.2 mmol)	IM (3 mmol)	15wt%

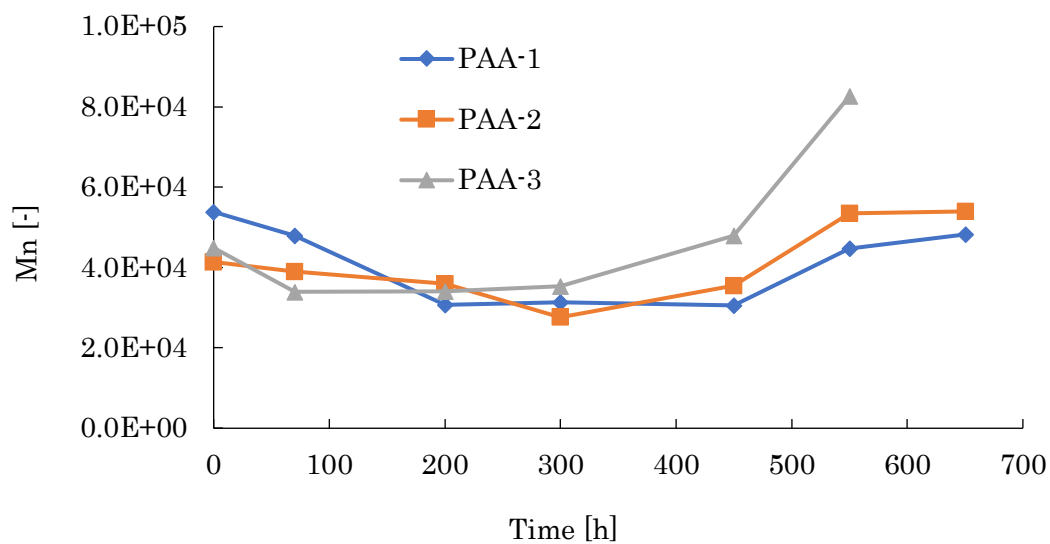


図 2-13 25°C でジメチルアセトアミド溶液中の無添加、IMP 及び IM を添加したポリアミック酸の分子量(Mn)

表 2-3 25°C でジメチルアセトアミド溶液中の無添加、IMP 及び IM を添加した
ポリアミック酸の各時間の分子量(Mn)

	PAA-1	PAA-2	PAA-3
Initial	5.4E+04	4.1E+04	4.5E+04
70 hours	4.8E+04	3.9E+04	3.4E+04
200 hours	3.1E+04	3.6E+04	3.4E+04
300 hours	3.1E+04	2.8E+04	3.5E+04
450 hours	3.1E+04	3.5E+04	4.8E+04
550 hours	4.5E+04	5.3E+04	8.2E+04
650 hours	4.8E+04	5.4E+04	Gelation

2.4.3. FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率

TG-DSC-MS より He 雰囲気下で IMP を加熱するとイミダゾール(塩基)が発生する挙動が確認された(2.4.1)。この塩基がイミド化に寄与しているか確認するため、各温度条件時のイミド化率を FT-IR を用いて評価した。

イミド化率の評価方法として、赤外 (IR) 分光法により、1370 および 1500 cm^{-1} の C-N および芳香族 C=C 結合に対応するピークからイミド化率を計算し、IR スペクトルのこれら 2 つの吸収率から、2.3.4.3.3 で示した式を使用してイミド化の程度を決定した。2.4.2 と同様に調液した各 PAA を 2.3.4.3.2. の手順で加熱作製したポリイミド膜を評価した。

図 2-14 は PAA-1 を 350°C で 60 分間加熱したポリイミド膜をリファレンスとし、IMP を添加した PAA-2 の加熱温度別に評価した IR スペクトルであり、アミド基からイミド基への変動が確認できた。リファレンスである 350°C -60 分と熱塩基発生剤を添加した PI-2 の IR ピークは酷似していることから、その他の反応はせずにイミド化が進行していることが確認された。

また無添加 PI-1 の 250°C と IMP を添加した PI-2 の 150°C のイミド化率は同等であった (図 2-15)。イミダゾールを添加した PI-3 でも同様の傾向が確認され、貯蔵安定性が低いイミダゾールと IMP は同レベルのイミド化促進が可能であることが示された。

表 2-4 各ポリアミック酸とポリイミドの表記

加熱前	加熱後	PAA	添加剤
PAA-1	PI-1	PMDA-ODA	-
PAA-2	PI-2	PMDA-ODA	IMP
PAA-3	PI-3	PMDA-ODA	IM

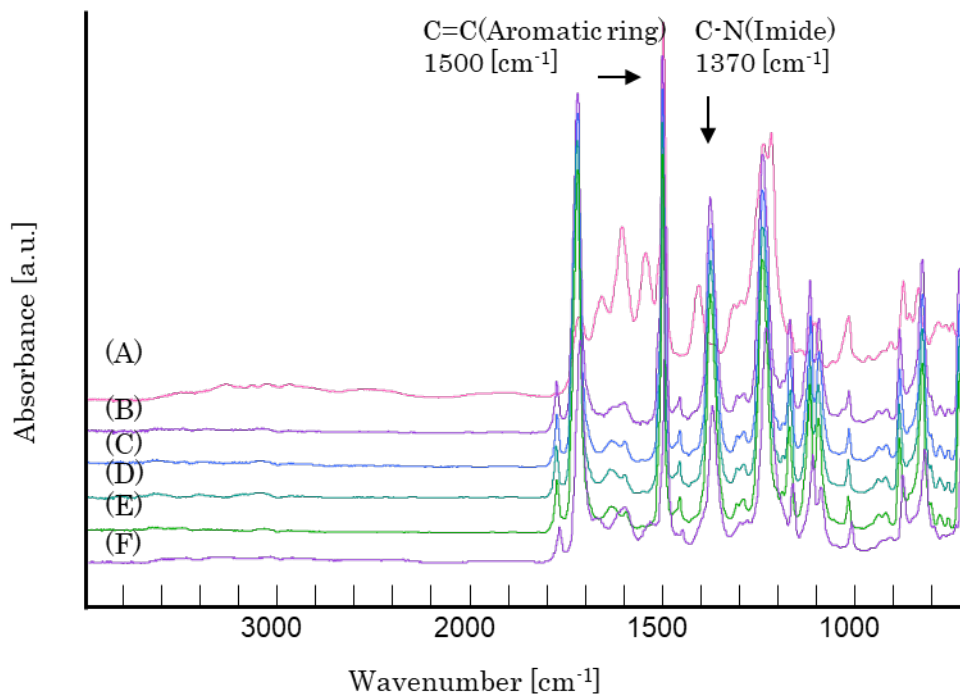


図 2-14 IMP を添加した PAA を各温度 30 分間加熱した 80°C (A)、150°C (B)、180°C (C)、200°C (D)、250°C (E) とリファレンス PAA 膜(F)の IR スペクトル

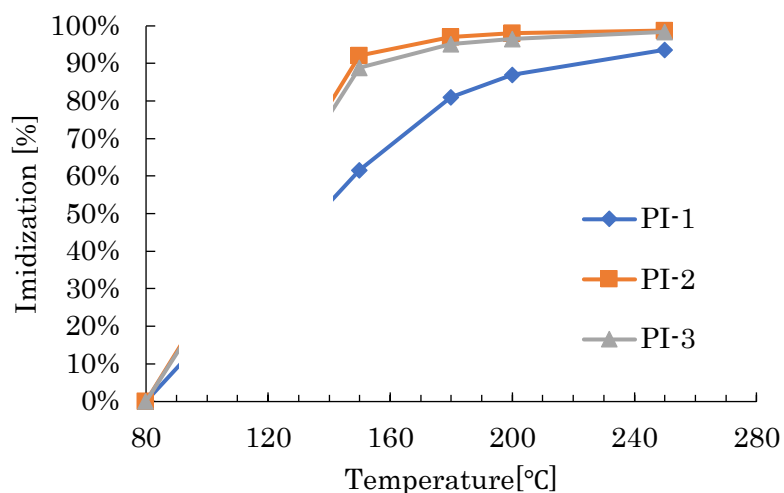


図 2-15 PI-1, PI-2, 及び PI-3 の各温度のイミド化率

2.4.4 TG-MS によるポリイミド膜の残留 IMP と耐熱性

IMP を用いたポリイミド膜内に IMP が残留しているか検証するため、PAA-2 を加熱イミド化させた PI-2 に TG-MS を用いてイミダゾール由来の化合物が発生するか評価した。

窒素下で 150 °C -30 分の加熱工程プロセスで形成されたポリイミド膜は TG-MS の He 雰囲気下において 220 °C 以上でイミダゾール由来と想定される $m/z = 68$ のピークが発生した(図 2-16)。しかし 180 °C -30 分の加熱工程ではイミダゾール由来と想定されるが $m/z = 68$ のピークが検出されなかったため、180 °C -30 分以上の加熱プロセスであれば IMP は残留しないことが示された。

また 150 °C -30 分では IMP 単体、もしくは IMP から分解されたイミダゾールがポリアミク酸のカルボン酸基などに配位したことで、加熱分解する温度領域が高温側にシフトしたと考えられる。

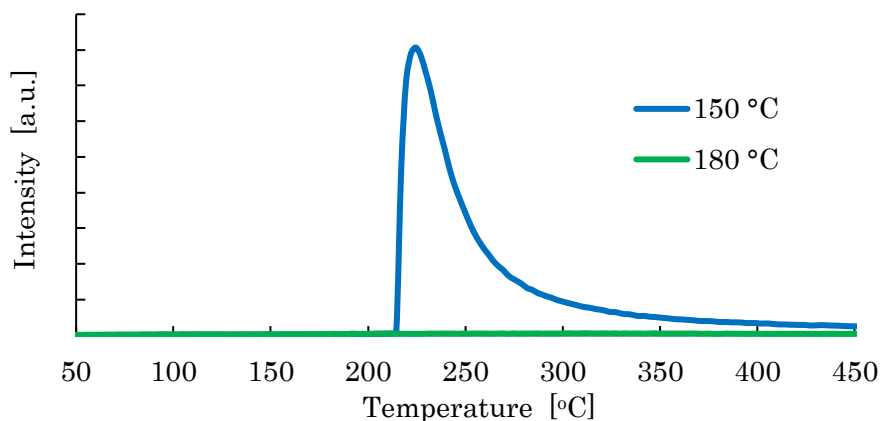


図 2-16 IMP を添加した PAA の 150 °C、及び 180 °C で加熱後の PI フィルムをヘリウム雰囲気下で加熱速度 10 °C/分で測定した MS スペクトル

TG-MS と同様に調製したポリアミック酸溶液を用いて、ポリイミドフィルムの TGA を測定した。これは 150 °C 加熱工程においてポリイミドフィルム内に残留 IMP、及び IMP 由来のイミダゾール化合物が存在することで、耐熱特性に影響がある検証するために評価した。

その結果、150 °C の加熱イミド化された IMP 含有ポリイミド PI-2 は 350 °C 条件下で残存重量が 96%程度に対し、IMP 添加無のポリイミド PI-1 の残存重量は 80%程度となり、PI-2 の方が PI-1 よりも耐熱効果高いことが確認された。(図. 2-17) このことから IMP 添加ポリアミック酸は残留 IMP が存在してもイミド化率が高いため熱に対する重量減少が少なく、耐熱性が向上したと考えられる。

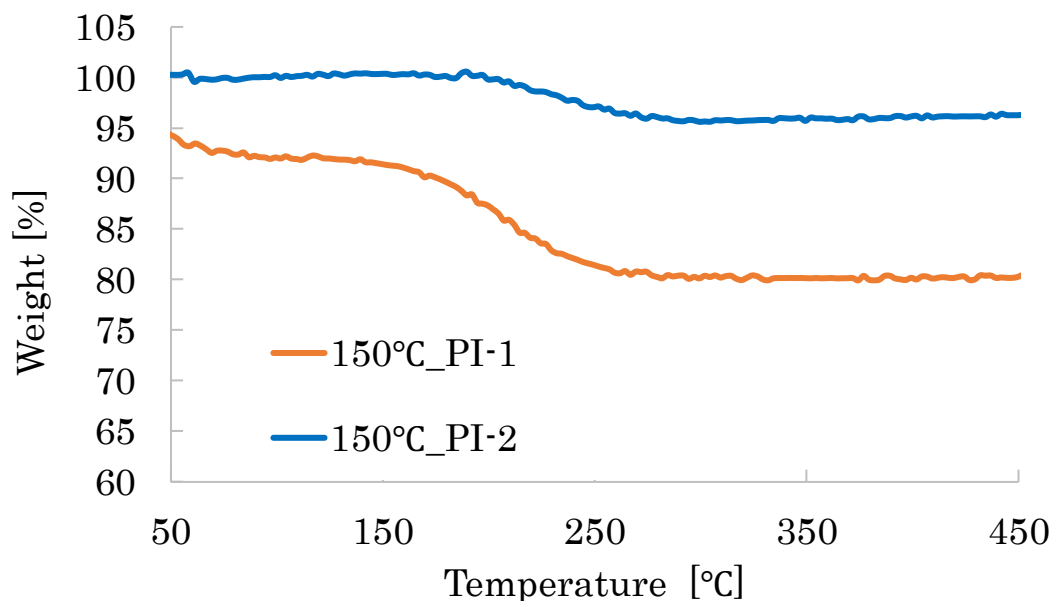


図 2-17 150°C で加熱したポリイミドをヘリウム雰囲気下で 10°C/分条件で測定した TGA スペクトル

2.4.5. ポリイミド膜の靱性

2.3.4.3.2.と同様にポリアミック酸塗膜をガラス基板上に形成し、窒素雰囲気下における加熱でポリイミド膜を形成した。塗膜用サンプルも 2.3.4.3.1 のポリアミック酸溶液を用いた。イミド化したポリイミド膜は膜厚約 10 μm を形成し、ポリイミド膜の破断点伸びを測定した。その結果、150 °C では PI-1 は壊れやすく剥がすことができなかったが、IMP とイミダゾールを投入した PI-2 と PI-3 フィルムは測定が可能であった。これは前述のイミド化率において PI-1 は 150°C の加熱条件で 61% 程度であったのに対し、塩基発生剤を投入した PI-2 と PI-3 は 88% 以上であったためイミド化に伴うポリイミド鎖の剛直性が向上したことによってポリイミド膜の靱性が向上したと想定される。

また 250 °C 加熱工程で比較すると、塩基発生剤を添加したポリイミドフィルムは、無添加の PI-1 と比べて伸度などの機械的性質が向上していることが確認された (表 2-5)。図 2-16 は各ポリイミドフィルムの応力-ひずみ曲線を示している。

表 2-5 150 °C、または 250 °C で 30 分間加熱した PI-1, PI-2, 及び PI-3 の機械特性

PI	添加剤	加熱温度 [°C]	Ts [MPa]	E [%]	M [GPa]
PI-1	-	150	—*	—*	—*
		250	172.2	55.4	2.3
PI-2	IMP	150	193.1	48.1	2.6
		250	198.2	78.7	2.7
PI-3	IM	150	181.9	45.1	2.6
		250	206.3	71.0	2.9

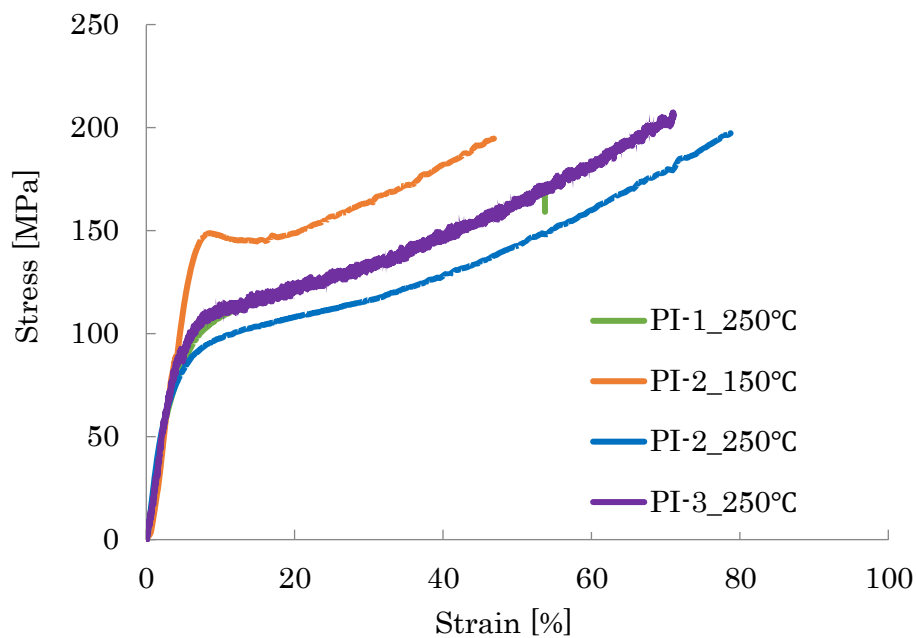


図 2-18 各温度で作製された PI の応力-ひずみ曲線

2.4.6. 計算科学による塩基によるイミド化促進の考察

B3LYP/6-31G(d,p) の関数を用いて、塩基（イミダゾール）の存在の有無によるイミド化反応のエネルギー安定性を算出すると塩基存在下でラクトン、イソイミドを経由してポリイミドとなる反応経路の方が無触媒で加熱によるポリイミド反応より熱エネルギーが低いことが判明した。これは無触媒では一段階でイミド化となり非常に活性化エネルギーが高いことと比べて、塩基触媒はカルボン酸の反応性を高め、比較的低いエネルギーでラクトンが生成し、その後脱水でイソイミド生成したのち、塩基により異性化が起こり、ポリイミドが生成しやすくなるからと推定される(図 2-19)。したがって塩基存在下の方がイミド化は促進しやすく FT-IR のイミド化率が高いことの説明となる。本評価においてイソイミド転位中間体は分極構造なので、溶媒の双極子モーメントの影響を受けるため、イミド化の起こりやすさは溶媒で異なるため無溶媒条件で計算した。

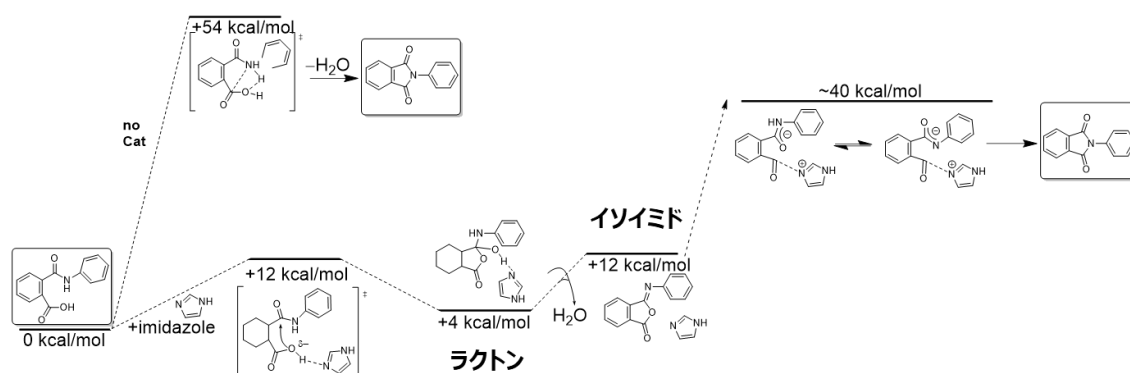


図 2-19. 芳香族ポリアミック酸のイミド化の反応のエネルギーダイアグラム

2.5 まとめ

本研究では低温加熱におけるポリアミック酸をポリイミド化させる手法を考案するため、潜在性熱塩基発生剤を用いてイミド化率を促進させ、ポリイミド膜の機械強度向上が可能か検証した。

まず 1-[(1E)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-1H-イミダゾールを経て、加熱工程で塩基が発生する 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸 (IMP) を合成し、合成した IMP の加熱時の挙動を観察した。いずれの加熱条件においても 140~150 °C 程度の加熱があれば塩基であるイミダゾールが発生することが確認された。

PMDA-ODA 型のポリアミック酸に添加し、イミダゾール単独添加したポリアミック酸よりも貯蔵安定性は高く、高分子量化やイミド化は抑制されることが確認された。イミド化の促進においても 150 °C の加熱で 90% 以上のイミド化率が FT-IR によって確認され、低温の加熱でもイミド化が進行していることが証明された。

一方、IMP を用いたポリイミド膜に IMP が残留しているか検証するため、ポリイミド膜を TG-MS を用いて評価し、150 °C -30 分では IMP 由来のイミダゾール ($m/z = 68$) が 220 °C 以上で検出された。しかし 180 °C -30 分の加熱工程では ($m/z = 68$) のピークが不検出であるため 180 °C 以上であれば IMP が残留しないことが示された。また 150 °C の加熱条件で IMP を添加したポリイミド膜の方が無添加のポリイミド膜よりも熱重量減少が少ないことから、IMP が残留していても無添加ポリイミド膜よりも耐熱性が高いことが示された。

ポリイミド膜の機械特性は塩基を添加したポリイミド膜の方が伸度は 61% から 88% と上昇しており、機械特性が向上していた。これはイミド化率の促進に伴いポリイミド鎖の剛直性が向上したことによってポリイミド膜の靱性が向上したと想定される。

本研究は上記のことから新しい熱塩基発生剤 IMP を開発し、ポリイミドの低温焼成化の可能性を見出した。この IMP は熱潜在性を有しており、加熱によりイミダゾールを発生させることにより、イミダゾール単独添加よりも貯蔵安定特性が優れていた。ポリアミック酸の低温加熱におけるイミド化により、ポリアミック酸のさまざまな用途への展開が期待され、ポリアミック酸のさらなる可能性が見出されたと考える。

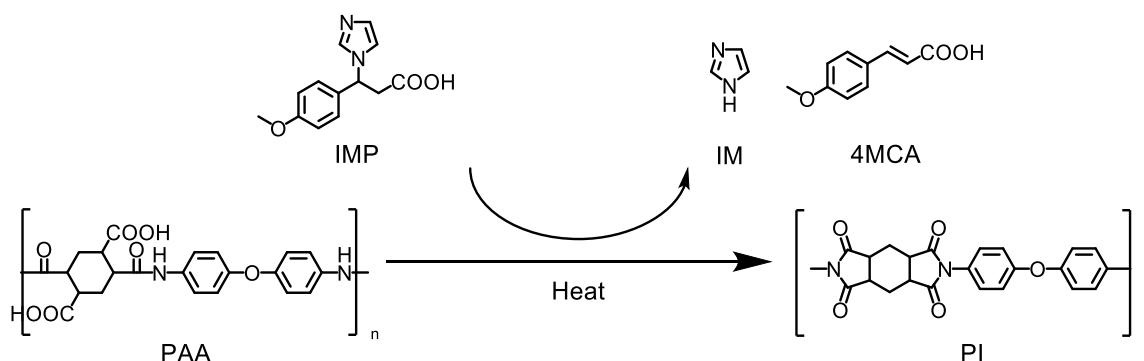
2.6 参考文献

- [1] 大石 實雄, 牧野嶋 高史, 毛戸 耕, 木原 秀太, ポリイミドフィルムの製造方法, **2006**, 公開番号 WO/2006/112286.
- [2] M.Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda, and J. Ishii, Solution-processable colorless polyimides with ultralow coefficients of thermal expansion for optoelectronic applications, *Polym Int.*, **2016**, 65, 1063-1073.
- [3] K.Fukukawa, Y. Shibasaki, and M. Ueda, Efficient Catalyst for Low Temperature Solid-Phase Imidization of Poly(amic acid), *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 1156-1157.
- [4] K.Fukukawa, Y. Shibasaki, and M. Ueda, Direct patterning of poly(amic acid) and low-temperature imidization using a photo-base generator, *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, 17, 131-136.
- [5] T.Ogura, K. Mizoguchi, and M. Ueda, Development of Negative-type Photosensitive Polyimide, Based on Poly(amic acid)s, Photo Base Generator and Thermal Base Generator, *J. Photopolym Sci.Technol*, **2008**, 21, 125-130.
- [6] K. Fukukawa, T. Ogura, Y. Shibasaki, and M. Ueda, Thermo-base Generator for Low Temperature Solid-phase Imidation of Poly(amic acid), *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1372-1373.
- [7] Y. J. Lee, B. Chae, Y. Park, Y. M. Jung, and S. W. Lee, 2D infrared correlation study of the effect of base catalyst on thermal imidization of polyamic acid, *J. Mol. Struct.*, **2020**, 1217, 128383.
- [8] K. Noda, H. Chisaka, Y. Tadokoro, and D. Shiota, 硬化性組成物, **2016**, 公開番号 WO/2016/093254.
- [9] K. Noda, H. Chisaka, D. Shiota, and S. Komatsu, ポリイミド前駆体組成物, **2017**, 公開番号 WO/2017/026448.
- [10] 今井 淑夫, ポリイミド生成反応における副反応の制御, ポリイミド最近の進歩 **1992**, **1922**, 5-15.

3 熱塩基発生剤を用いる半脂環式ポリイミドフィルムの機械特性の改善

3.1 はじめに

本章では、(半)脂環式ポリイミド膜の作製の手法を考案するため、塩基がポリアミドからポリイミドへの反応を促進することに着目し、塩基によるポリイミド化を形成する検証を行った。



スキーム 1. IMP を用いたで半脂環式ポリアミック酸 PAA の熱イミド化反応

3.2 (半)脂環式ポリイミド

一般的な芳香族ポリイミドは黄色から褐色に着色しており強固な分子構造を有することで耐熱性に優れたプラスチックであり、機械特性や化学的安定性にも優れている[1-3]。芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンから合成される全芳香族ポリイミドは 260 °C で通常のスーパーエンジニアリングプラスチックと同等の引張強度を持ち、400-450 °C での使用も可能である。また熱膨張係数が小さく寸法安定性に優れているということも特徴である。ポリイミドの着色性は酸二無水物部分とジアミンの部分の間の電荷移動(Charge Transfer, CT)という化学構造そのものに起因することが知られている[4-6]。そこで水素原子を電気陰性度と原子半径の大きいフッ素原子に置換した原材料を用いて CT を抑制し、無色なポリイミドを合成した例もある[7-8]。しかしフッ素を導入した材料は高額であること、フッ素の導入率が高いと基板との密着性や多層化した場合の層間密着性が低減するなどの問題がある。

また近年では環境に配慮し、フッ素原子を用いた化学構造を禁止物質として指定する国が増え、年々取り扱いが困難になっていることも課題となっている。

液晶ディスプレイや有機 EL デバイスにはガラス材料が用いられており、近年のディスプレイパネルにおいてはフレキシブル特性の需要が高まっている。これまでは解像性の高い画質の良いデバイスの開発が中心となってきたが、折り畳みが可能なスマートフォンやパネルの端を曲面にするデザイン性の変化に対して高付加価値と判断されることが増加していることにある。これらを製品化するには従来のガラス材料では難しく、ガラス代替材料として透明ポリイミドが注目されている。そこで上述のことを考慮し、フッ素原子を用いずに透明性を担保するため、半脂環式ポリイミド、もしくは全脂環式ポリイミドの研究が進んでいる[9-19]。脂環構造を有するポリイミドは CT がなく透明性が高いことが知られているが、2 章で示したポリアミック酸を基板にキャストし、加熱工程を経て熱イミド化させたポリイミド膜を形成させる工程においてはポリイミド膜がひび割れていることが多々ある。この要因としてアミド反応性が芳香族と比較して低いため分子量が低く、熱イミド過程における部分的な解重合反応により分子量が低下し、反応収縮に膜が耐えきれなくなったためであるとされている。芳香族系ポリアミック酸は元々の分子量が高いため解重合が多少起きても割れなど生じないからである。

そこで2 章で示した低温加熱でイミド化が進行する熱塩基発生剤 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸(IMP)を用いれば分子量の低下が抑制され、ディスプレイパネルに適用可能な熱耐性に優れ、高透明、高靱性なポリイミドを合成することが可能となるか検討した。本章で用いたポリアミック酸は2 章で用いた 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと入手が容易な 1,2,4,5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物で重合したポリアミック酸(H'PMDA-ODA)で評価した。

3 章

3.3 実験

3.3.1 試薬

本研究は下記に示す試薬を用いて実施した。なお、すべての試薬は精製せず、そのまま合成に用いた。

表 3-1 本章で使用した試薬

試薬名	製造元
3-(4-メトキシフェニル) アクリロイルクロライド	Alfa Chemistry Product List
ジエチルエーテル	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
トリエチルアミン	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
イミダゾール	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
炭酸水素ナトリウム	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
塩酸	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
硫酸マグネシウム	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
ヘキサン	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
酢酸エチル	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
メタノール	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
水酸化カリウム	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
テトラヒドロフラン	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(H ⁺ PMDA)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
ジメチルアセトアミド	Mitsubishi Gas Chemical

3.3.2 装置

合成した化合物の同定には、下記の機器を使用した。

NMR: Bruker 社製 NMRADVANCEIII (600MHz) , DMSO を重水素化溶媒として使用した。

FT-IR: JASCO 社製 FT-IR600, KBr を用いたタブレット法で評価した。

TG-DTA: Shimadu 社製 DTG-60

重合したポリアミック酸の熱挙動の評価には下記の機器を使用した。

GPC: TOHSO 社製 HLC-8320GPC、DMF を溶解液、溶離液はリン酸と LiBr を使用した。

合成した熱塩基発生剤とポリアミック酸の熱挙動の評価には下記の機器を使用した。

TG-DSC-MS: 下記連結装置

TG-DSC: NETZSCH 社製 STA 449 F1 Jupitar

GC: Agilent Technologies 社製 GC 7890B

MS: JEOL 社製 JMS-Q1500GC

加熱成膜用の加熱装置と膜厚測定、膜物性評価には下記の機器を使用した。

① ポリイミド膜作製

Hot Plate: AS ONE 社製 HPR-4030

VCD 乾燥器: KASHIYAMA INDUSTRY 製 MU600P-018

N₂ Oven: Espec 社製低酸素クリーンオーブン SCO-22H-BL

Laser lift off(LLO): LightMoohme 社製 IPEX-848

3 章

②膜厚評価

接触式膜厚測定器：ULVAC 社製 Dektak³

② 膜物性評価

FT-IR: JASCO 社製 FT-IR600,

TG-DSC : NETZSCH 社製 STA 449 F1 Jupiter

MS : JEOL 社製 JMS-Q1500GC

EZ-Test : SHIMADZU 社製 EZ-Test CE

UV-Vis-NIR Spectrophotometer : SHIMADZU 社製 UV-3600

Refractive index : Metricon 社製 Model 2010 / M

TMA : NETZSCH Japan 社製 TMA-4000

3.3.3 熱塩基発生剤の合成

第 2 章と同様に 3-イミダゾリル-3-(4-メトキシフェニル)-プロピオン酸(IMP)を合成した。

3.3.3.1 H'PMDA-ODA 型ポリアミック酸(PAA)の合成

18.00 g (0.09 mol) の 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと 162.3 mL のジメチルアセトアミドを、還流冷却器を備えた 200 mL の 3 つ口フラスコに、窒素雰囲気下、室温で溶解した。次に、20.15g (0.09mol) の 1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を 3 回に分けて加え、混合液を 6 時間攪拌して重合を進め、重合液を得た。得られたポリマー溶液の分子量分散度は GPC にて評価した (図 3-1)。重合した H'PMDA-ODA の分子量及び分散度を表 3-2 に示す。

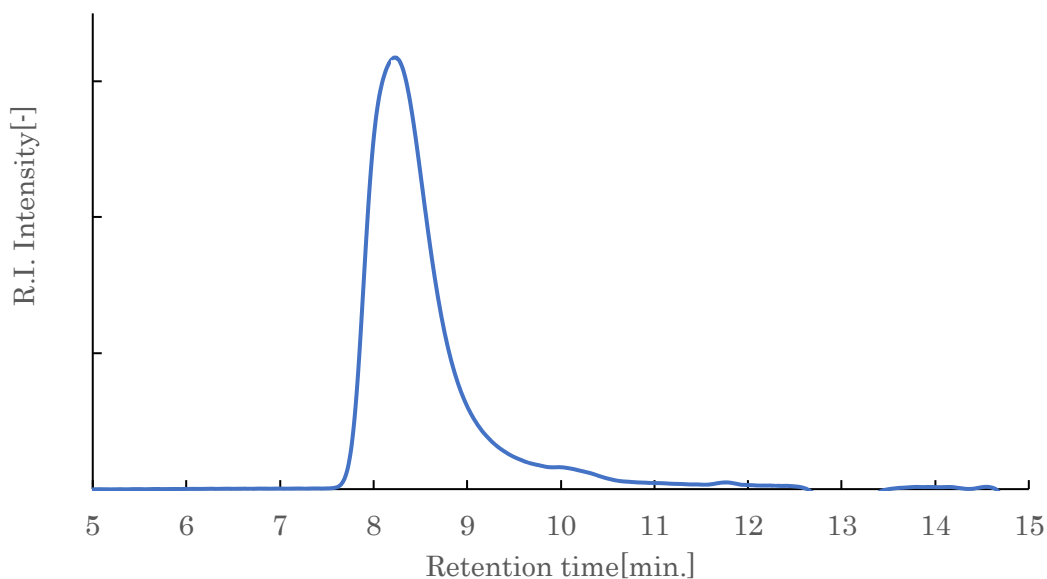


図 3-1 H'PMDA-ODA ポリアミック酸 GPC スペクトル

表 3-2 H'PMDA-ODA ポリアミック酸の平均分子量(M_w)

	M_w	M_w/M_n
PAA(H'PMDA-ODA)	47,500	4.70

3.3.3.2 H'PMDA-ODA 型ポリイミド(PI)フィルムの作製

第 2 章同様に加熱プロセスを使用して、PI フィルムを形成した。ガラス基板上にポリアミック酸溶液をスピコートし、VCD 装置を用いて 13Pa まで真空乾燥し、空気中で 80°C で 10 分間ホットプレートにて加熱をした。その後低酸素オープン内を窒素で酸素濃度を 20 ppm 以下にし、各温度で 2 時間加熱することにより、ガラス基板上にポリイミドフィルムを作製した。イミド化は FT-IR によってアミドピークの消失とイミドピークの発現で確認した。

3.3.4 評価方法

3.3.4.1 FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率の算出

3.3.4.1.1 塗膜形成用溶液の調製

サンプルの濃度を 15wt% に固定するため、15 wt% の H'PMDA-ODA 型ポリアミック酸の 100g の固形分に対して 25wt% の IMP 3.8 g (15.2 mmol) とジメチルアセトアミド 21.5g を 200 cc バイアルに投入し、超音波で 2 時間かけて溶解し塗膜形成用の溶液とした

表 3-3 各ポリアミック酸(PAA)の組成と表記

加熱前	加熱後	PAA	添加剤
PAA-1	PI-1	H'PMDA-ODA (31.2 mmol)	-
PAA-2	PI-2	H'PMDA-ODA (31.2 mmol)	IMP (15.2 mmol)

3.3.4.1.2 測定用フィルムの作製

3.3.4.1.1 で調製された溶液を 10 x 10 cm のガラス基板に滴下してスピンコートした後、ホットプレートにて 80°C - 10 分加熱(1st 加熱)させ、20~30 μm の塗膜を形成した。この 1st 加熱 で形成されたポリアミック酸膜に低酸素オープンを用いて、N₂ 雰囲気下に変更後に 2nd 加熱を実施した。以下は N₂ を用いた酸素濃度調整と温度変更の手順である。

Oven 条件：①80°C -Air, ②80°C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ③120, 150, 200, 250, 300, 350°C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm) -2 時間, ④80°C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ⑤80°C -Air, 昇温速度: 10°C / 分

また従来のポリイミドの完全イミド化の加熱結果と比較するため、同 Oven を用いてリファレンスは下記の様に N₂ 雰囲気下において 2 時間の加熱を実施した。

リファレンス Oven 条件：①80°C -Air, ②80°C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ③350°C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm) -2 時間, ④80°C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ⑤80°C -Air, 昇温速度: 10°C / 分

加熱後に基板からポリイミドを剥離するため、カッターを用いて基板の縁のポリイミド膜を削り、ポリイミド膜をピンセットで掴み、物理的に剥離させて各評価を実施した。こ

の手法で剥離できない IMP を含まないポリイミド膜は Laser lift off(LLO)で単層膜を剥離した。具体的な手法としてガラスの代わりに、アモルファスシリコンを 20 nm の厚さで形成したガラス基板上に IMP を含まないポリアミック酸を成膜させた。そして加熱後に 308 nm のエキシマレーザーを照射してポリイミドフィルムを剥離した。

3.3.4.1.3 FT-IR によるイミド化率の算出方法

3.3.4.1.2.で得られた検体を FT-IR によりイミド化率を下記の条件で確認した。2 章同様にイミド化率の評価方法は第 2 章同様に赤外 (IR) 分光法により、1370 および 1500 cm^{-1} の C-N および芳香族 C=C 結合に対応するピークからイミド化率を計算した。IR スペクトルのこれら 2 つの吸収率から、次の式を使用してイミド化の程度を決定しました。

$$\text{Imidization} = \frac{a/b[\text{sample}] - a/b[\text{initial}]}{a/b[\text{imide}] - a/b[\text{initial}]} \times 100$$

式の a/b に続く括弧の間の下付き文字は、ポリイミド膜の状態を示している。例えば [Sample]は各加熱温度レベル 120, 150, 180, 200, 250, 300, 350°C でサンプリングされたポリイミドである。[Initial]は、最初に大気下において 80°C でポリアミック酸を加熱した状態のフィルムである。[Imide]は窒素雰囲気下において 350°C で 2 時間完全にイミド化した状態と用いた。

3.3.4.2. ポリイミドフィルムの光学特性評価

3.3.4.1.2.で得られた検体を基板から剥離し、UV-Vis-NIR Spectrophotometer により透過率を測定した。

3.3.4.3. ポリイミドフィルムの耐熱性評価

3.3.4.1.2 で得られた検体と同様にポリイミド膜を形成し、膜を単離後に熱特性を測定した。CTE 評価は前処理として、窒素雰囲気下で 10°C から 220°C まで加熱し、220°C で 10 分間保持した後、30°C 以下まで冷却した。(10°C / 分) 本測定条件は、窒素気流中で 30 °C から 550 °C まで加熱した(10°C / 分)。引張荷重は 50 mN、サンプル幅は 4 mm とした。

3 章

熱重量減少評価は削ったポリイミド膜 (30 mg) をアルミ容器に投入後、穴の開いたアルミ蓋を置いたものを測定検体とした。加熱時の吸発熱挙動の観察と発生したガスの解析を同時に実施できるように、TG-DSC と GC-MS を連動させ、各々下記の条件に設定し、熱分解の挙動を観察した。

評価装置 : TG-DSC

測定温度範囲 : 40~500 °C

測定雰囲気 : He

流量 : 50 mL/min

昇温速度 : 10 °C/min

センサータイプ : type E

評価装置 : GC

オープン温度 : 300°C

カラム : Agilent 製 HP-5

カラム長 : 30 m

カラム内径 : 0.32 mm

カラム温度 : 300 °C

測定雰囲気 : He

評価装置 : MS

測定時間 : 47 min

EM 電圧 : 750 V

イオン化電流 : 25 V

イオン化エネルギー 70 eV

イオン源温度 : 250 °C

Q-pole 温度 : 70 °C

3.3.4.4. ポリイミドフィルムの屈折率による配向性評価

3.3.4.1.2 で得られた検体と同様にポリイミド膜を形成しプリズムカプラーによる面内方向の屈折率(TE)を測定し、配向性の指標とした。

3.3.4.5. 加熱温度におけるポリイミドフィルムの分子量評価

ポリイミドフィルムは 3.3.4.1.2 で得られた検体と同様に形成した。分子量を測定するための加熱条件は、窒素中で 2 時間、80、120、および 150 °C が限界であり、180 °C 以上で加熱したポリイミドフィルムは、DMF に完全には溶解しなかったため分子量は未評価となった。

3.3.4.6. ポリイミドフィルムの機械特性評価

3.3.4.1.2 と同様の操作で得られたポリイミド膜を引張試験によって機械特性を測定した。第 2 章同様に得られたポリイミド膜から ISO527 規格に準拠した形状のダンベル型試験片を打ち抜き、引張伸び測定用試験片を得た。得られた試験片を用いて、小型卓上試験機にて、チャック距離 20 mm、引張速度 5 mm/min.の条件でポリイミド膜の破断伸びを測定した。

3.3.4.7. 計算科学によるイミド化促進の反応機構

半脂環式ポリアミック酸からポリイミドの反応機構においては各中間体の安定化エネルギーを算出するため gaussian09 を用いた。また反応機構においては 2 章同様に先行文献を参考に算出した。算出の際は無溶媒条件における B3LYP 6-31+G(d,p)の基底関数を使用した。

3.3.4.8. 半脂環式ポリイミドの加熱温度における着色の評価

半脂環式ポリアミック酸(H'PMDA-ODA)を加熱温度別に透過率が変化していること考察するため gaussian09 を用いて、シミュレーションされる透過率を用いて評価した。

3.4 結果と考察

3.4.1 FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率

イミド化率の評価方法として、第 2 章同様に赤外 (IR) 分光法により、C-N および芳香族 C=C 結合に対応するピークからイミド化率を計算した。図 3-2 のポリイミドフィルムは、IMP を添加したポリアミック酸を 80°C で 10 分間加熱することにより得られ、N₂ 雰囲気下で各温度での加熱プロセスを追加することで作製した。加熱温度が高くなるにつれてイミド化が促進され、リファレンスの 350°C で加熱した無添加ポリイミドフィルム PI-1 のイミド化率と IMP 添加の PI-2 の 150°C で加熱した条件とイミド化率は同等であった (図 3-3)。

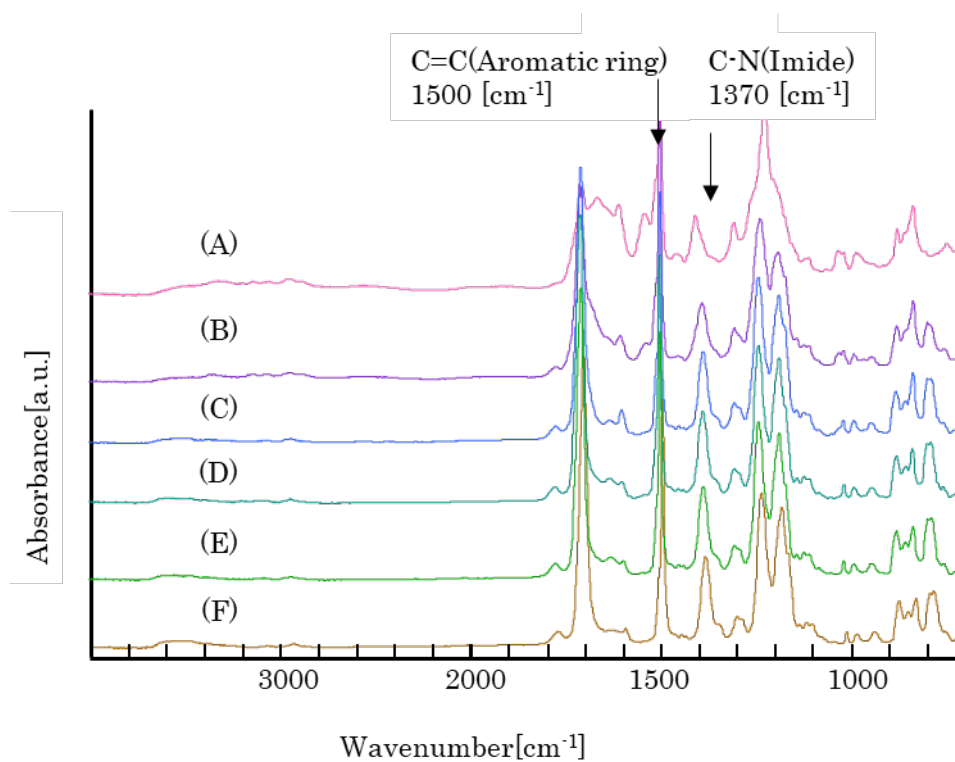


図 3-2 IMP を添加した PAA 膜を各温度 2 時間加熱した 80°C (A)、150°C (B)、180°C (C)、200°C (D)、250°C (E) とリファレンス PAA 膜の IR スペクトル

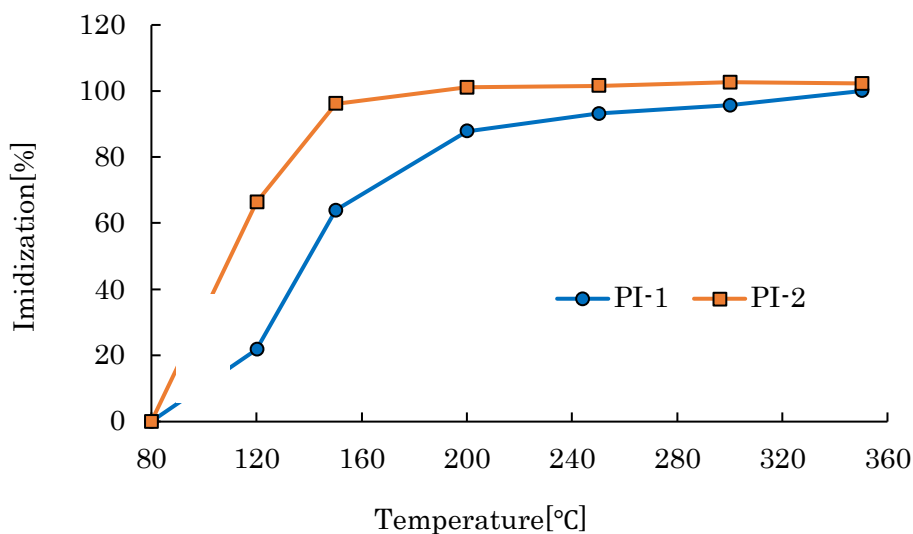


図 3-3 PI-1, 及び PI-2 の各温度のイミド化率

3.4.2 ポリイミドフィルムの光学特性

膜厚約 10 μm のポリイミドフィルムを形成し、剥離したポリイミドフィルムの光学特性を測定した。その結果、250 $^{\circ}\text{C}$ で硬化した無添加フィルム PI-1 はもろく、剥がすことができなかったため、レーザーリフトオフ (LLO) を使用して PI フィルムを単離した。300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱では PI-1 は加熱後に割れてしまい測定は不可能であった。

一方、IMP を添加したポリイミドフィルム PI-2 は破断せず、レーザーを使用せずにフィルムを単離することが可能であった。IMP を添加した PI フィルムは 320 nm 付近に吸収を示したが、可視光領域への影響は小さく、Yellow index (Y.I.) は無添加フィルム PI-1 と同等であった(図 3-4)。また、その他の屈折率や複屈折も IMP 添加による変動はなく同等であり、光学特性に影響がないことも確認された (表 3-4)。

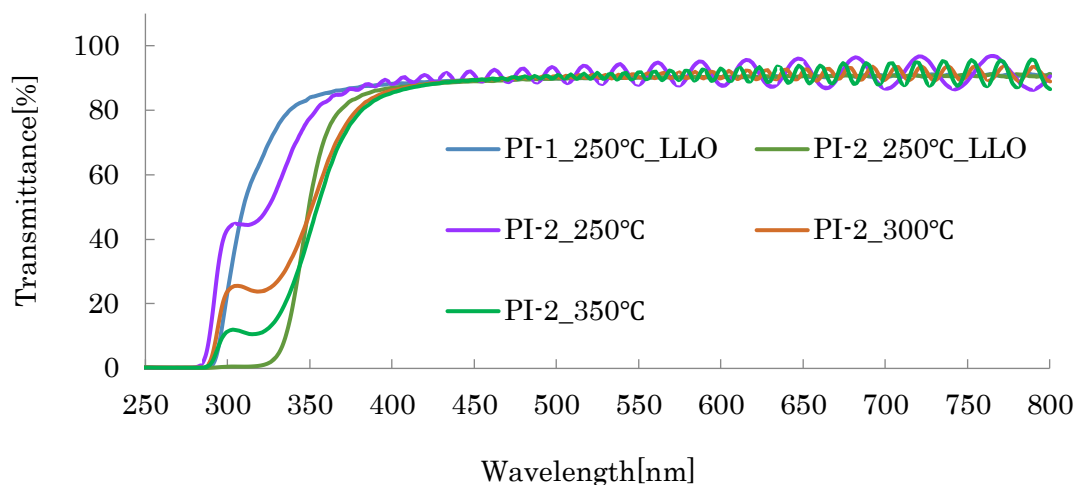


図 3-4. 各温度 2 時間で作製された各 PI 膜の透過率スペクトル

表 3-4. 各温度 2 時間で作製された各 PI 膜の光学特性

PI	添加剤	剥離方法	Temp. [°C]	T ₄₀₀ [%]	Y.I. [-]	λ _{cut} [nm]	Haze [%]	n ₅₈₉ [-]	Δn _{th} [-]
PI-1	無添加	LLO	250	88.2	1.2	292	0.30	1.611	0.004
PI-2	IMP	LLO	250	86.9	1.6	320	0.15	1.611	0.004
PI-2	IMP	剥離	250	88.1	1.1	286	0.66	1.613	0.006
PI-2	IMP	剥離	300	86.2	1.9	290	0.28	1.613	0.004
PI-2	IMP	剥離	350	85.5	1.9	290	0.40	1.612	0.003

3.4.3 ポリイミドフィルムの耐熱性

3.4.3.1 ポリイミドフィルムの熱膨張係数(CTE)

膜厚約 10 μm のポリイミドフィルムを作製し、ポリイミドフィルムの熱線膨張係数(CTE)を測定した。無添加フィルム PI-1 は脆いため、光学評価と同様にレーザーでフィルムを剥がし、IMP 含有ポリアミック酸はレーザーを使用せずに加熱したポリイミドフィルムを剥がした。250°C の加熱成膜では IMP を使用したポリイミドフィルムは、熱塩基発生剤を使用しない PI-1 と比較して、同等レベルの CTE を有し、特性に影響を与えないことが確認された (図 3-5)。また IMP を用いることで 300°C 以上の加熱工程に耐えられるポリイミド膜の作製が可能となり、T_g を更に向上させ、高耐熱ポリイミド化が容易に作製可能となった(表 3-5)。

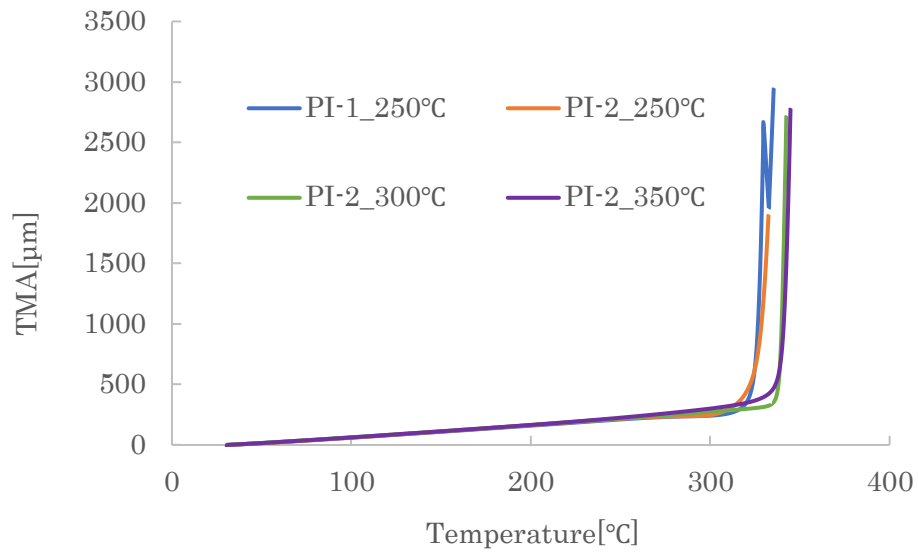


図 3-5 各温度 2 時間で作製された各 PI 膜の TMA スペクトル

表 3-5 各温度 2 時間で作製された各 PI 膜の CTE と Tg 値

PI	添加剤	Temp. [°C]	CTE 100⇒200°C [ppm/°C]	Tg [°C]
PI-1	無添加	250	49.41	325.9
PI-2	IMP	250	52.11	327.6
PI-2	IMP	300	50.66	338.9
PI-2	IMP	350	51.71	340.1

3.4.3.2 ポリイミドフィルムの熱重量減少

膜厚約 10 μm のポリイミドフィルムを形成し、ポリイミドフィルムの TG-MS 評価を行い熱重量減少 1%(T_g^1)と熱重量減少 5%の(T_g^5)を評価した(表 3-6)。ポリイミド化加熱温度 250°C では IMP の影響はなく T_g^1 は同等レベルで T_g^5 は約 5°C 向上した。これまで同様にポリイミド膜の加熱温度を高く設定可能となったためポリイミドフィルムの T_g^1 は 487°C まで向上した(図 3-6)。

TG-MS 測定において各ポリイミドは 500°C 付近で大きく重量減少しており、この時に検出されたガスを GC-MS で解析した(図 3-7~3-10)。各原材料由来のメインピーク m/z を GC-MS にて事前に確認した。

(A) H'PMDA: $m/z = 63, 77, 105, 119, 148, 178, 192$

(B) ODA: $m/z = 52, 107, 141, 170$

(C) DMAc: $m/z = 72, 87$

(D) IMP: $m/z = 68, 103, 119, 134, 161, 178,$

TG-MS 測定で温度 500°C 付近で検出されるピークのメインは ODA 由来であり、H'PMDA 由来のピークも僅かに検出された。IMP 含有の PI-2 においては ODA 由来のピークがブロードになることから IMP、もしくは IMP 由来の化合物と ODA が結合、もしくは配位状態である可能性が高いことが示唆された。

ポリイミド化の加熱温度 250°C では IMP 由来と想定される熱分解されたガスが 300 °C 付近で検出されており、ポリイミド化の加熱温度 300°C のポリイミド膜においては IMP 由来のピークが大きく減少していることから、ポリイミド化の加熱温度は 300°C 以上が望ましいことが判明した。

また加熱温度が高いほど検出されたガスの量は少ないため、残留している IMP や酸二無水物やジアミン、オリゴマーが少なく熱分解しにくいことが推察された。

表 3-6 各 PI 膜を各温度でイミド化させたときの熱重量減少 1%と 5%の温度

	イミド化温度[°C]	Tg ¹	Tg ⁵
PI-1	250	450	467
PI-2	250	449	472
PI-2	300	487	494
PI-2	350	487	497

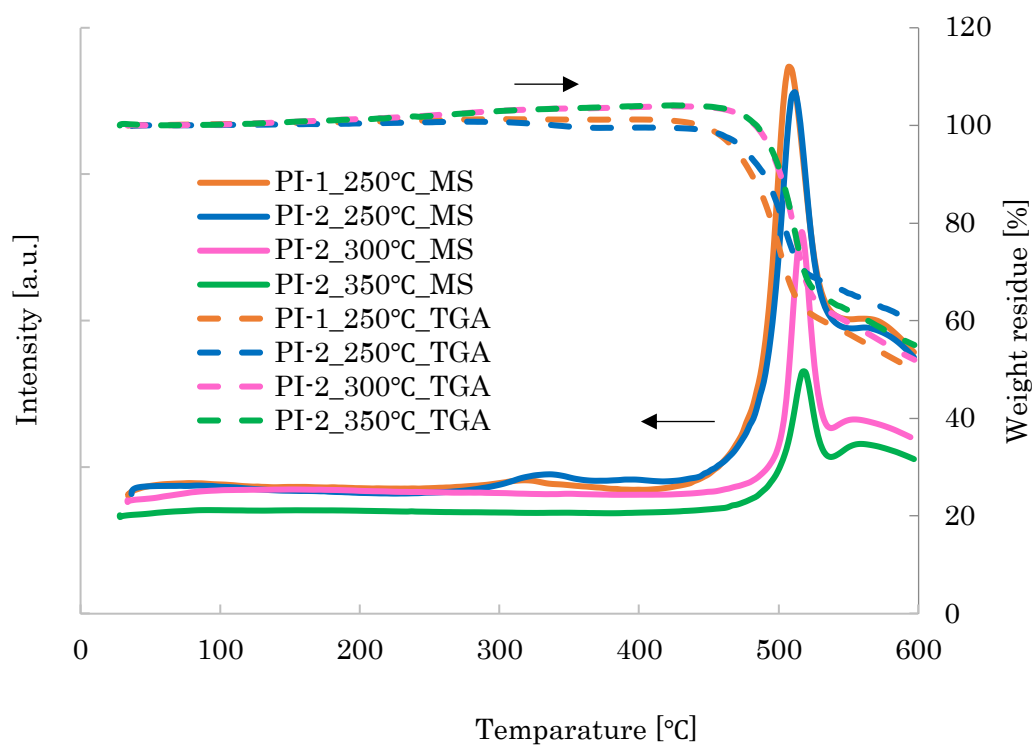


図 3-6 各温度でポリイミド化させた各 PI 膜の TGA と MS スペクトル

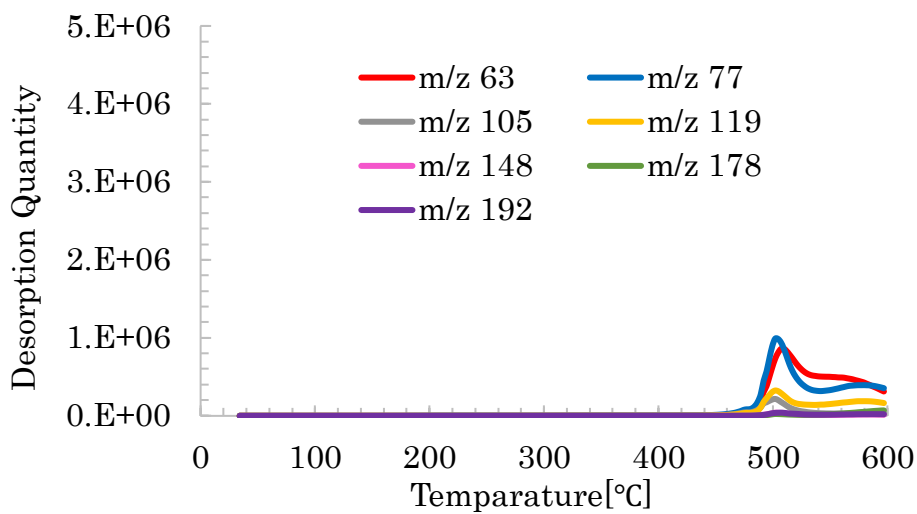


図 3-7(A) 250°Cでイミド化させた PI-1 の H'PMDA 由来の GC-MS スペクトル

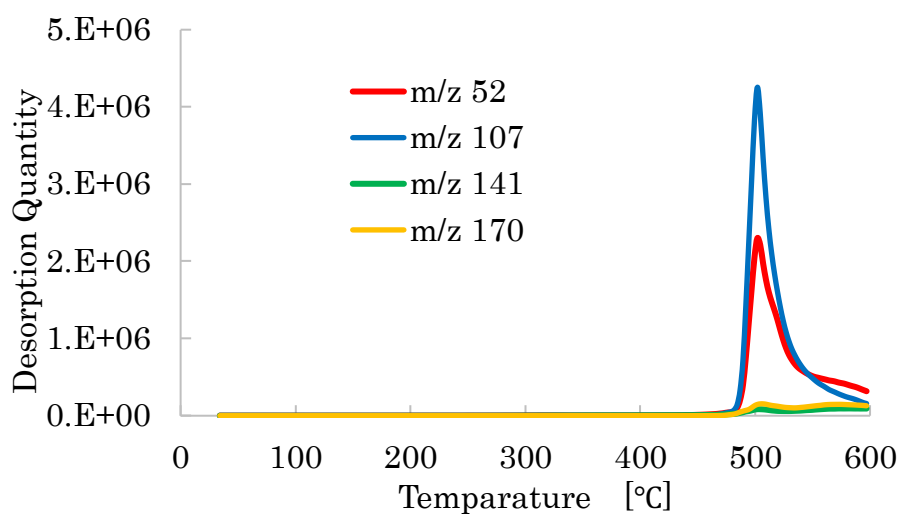


図 3-7(B) 250°Cでイミド化させた PI-1 の ODA 由来の GC-MS スペクトル

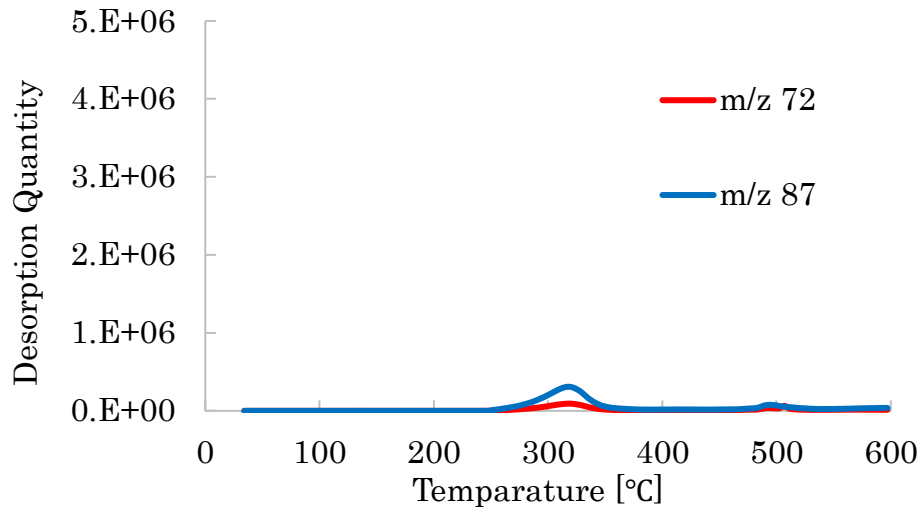


図 3-7(C) 250°Cでイミド化させた PI-1 の DMAc 由来の GC-MS スペクトル

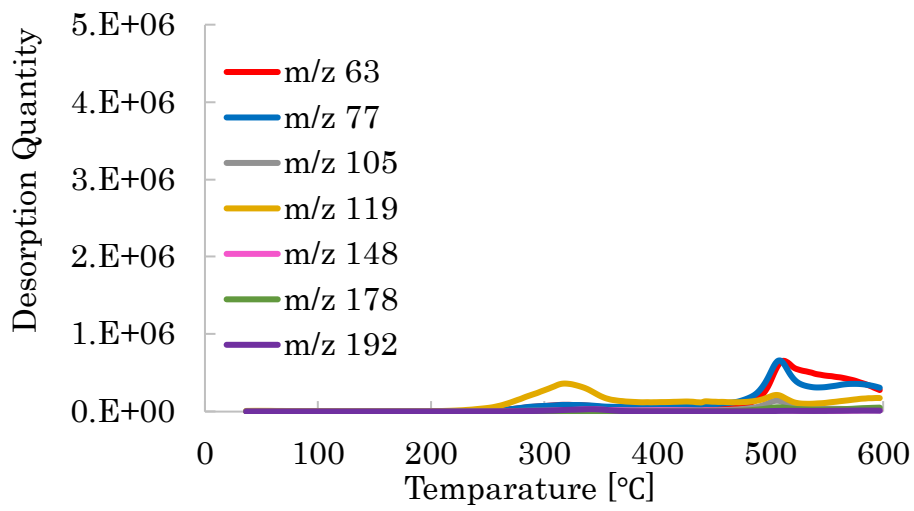


図 3-8(A) 250°Cでイミド化させた PI-2 の H'PMDA 由来の GC-MS スペクトル

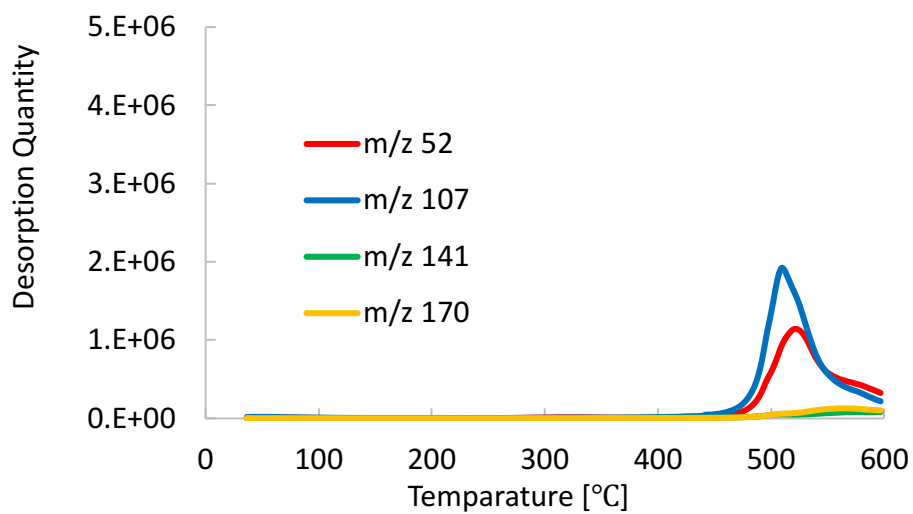


図 3-8(B) 250°Cでイミド化させた PI-2 の ODA 由来の GC-MS スペクトル

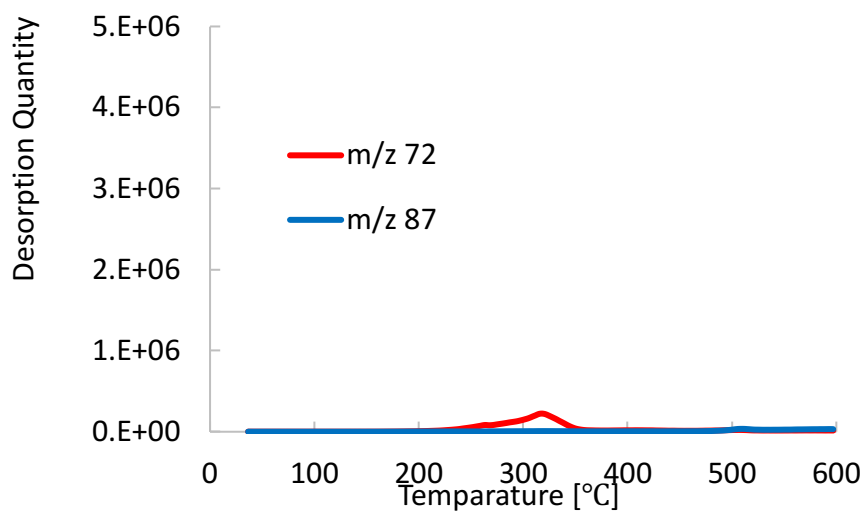


図 3-8(C) 250°Cでイミド化させた PI-2 の DMAc 由来の GC-MS スペクトル

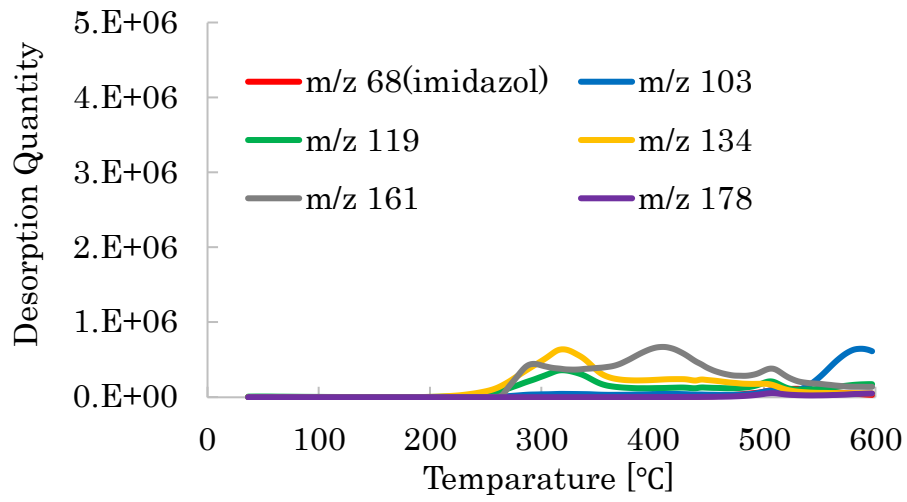


図 3-8(D) 250°Cでイミド化させた PI-2 の IMP 由来の GC-MS スペクトル

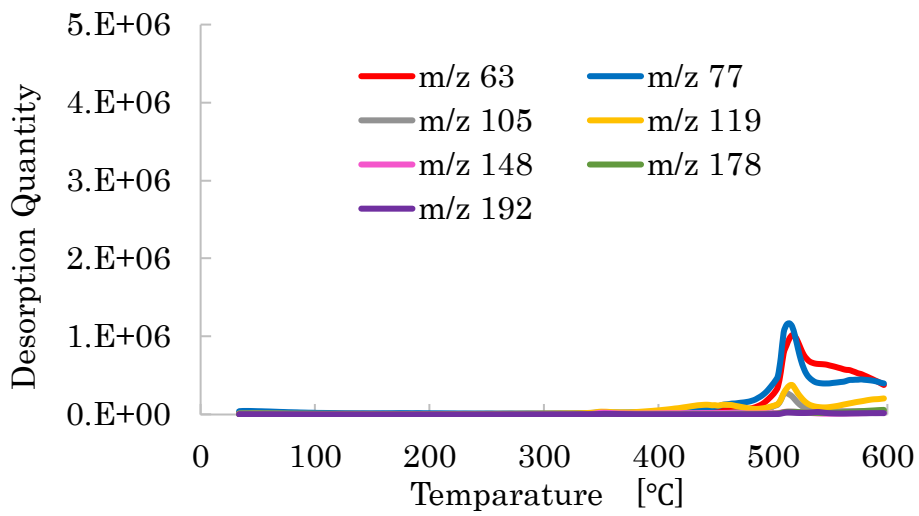


図 3-9(A) 300°Cでイミド化させた PI-2 の H'PMDA 由来の GC-MS スペクトル

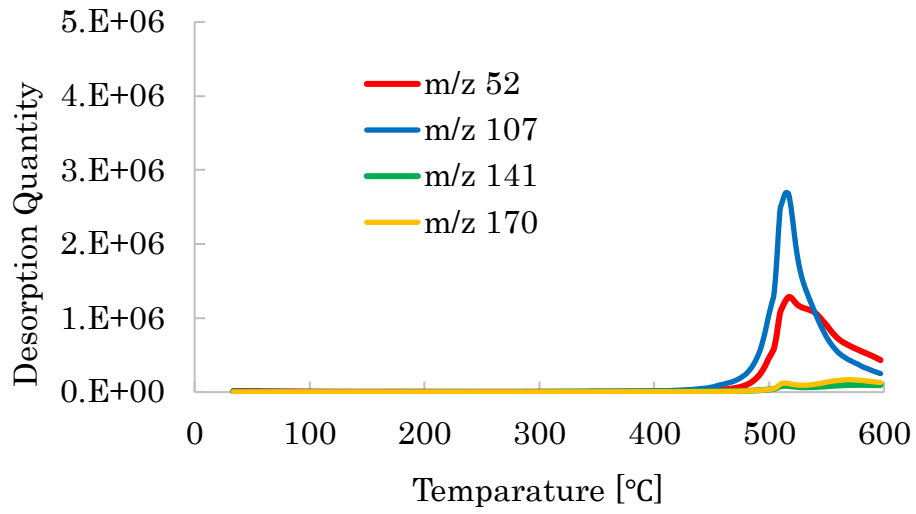


図 3-9(B) 300°Cでイミド化させた PI-2 の ODA 由来の GC-MS スペクトル

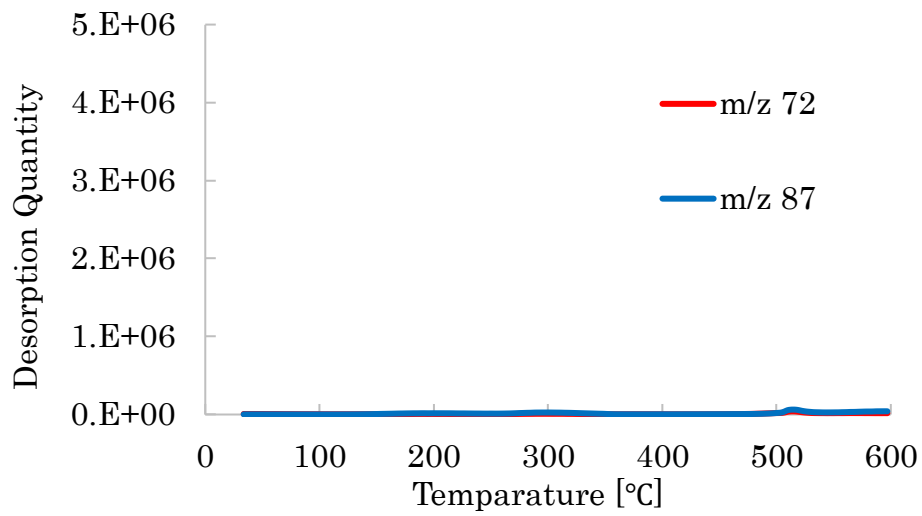


図 3-9(C) 300°Cでイミド化させた PI-2 の DMAc 由来の GC-MS スペクトル

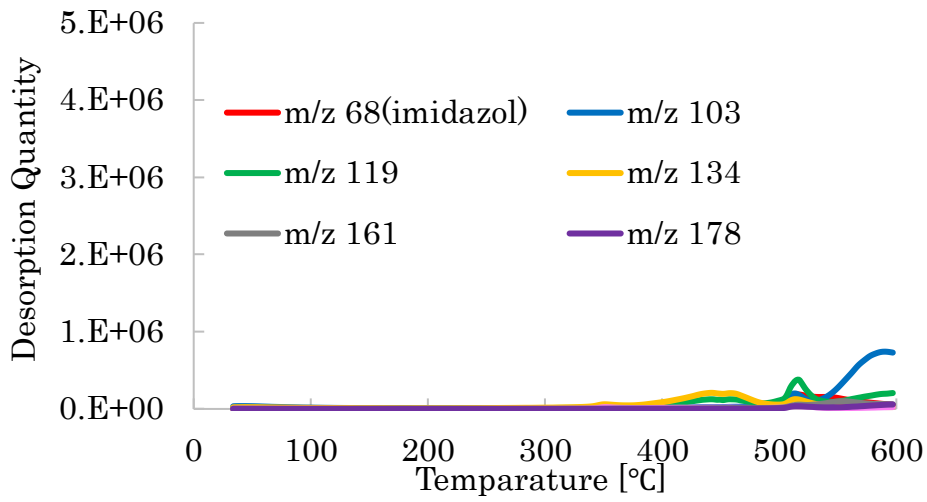


図 3-9(D) 300°Cでイミド化させた PI-2 の IMP 由来の GC-MS スペクトル

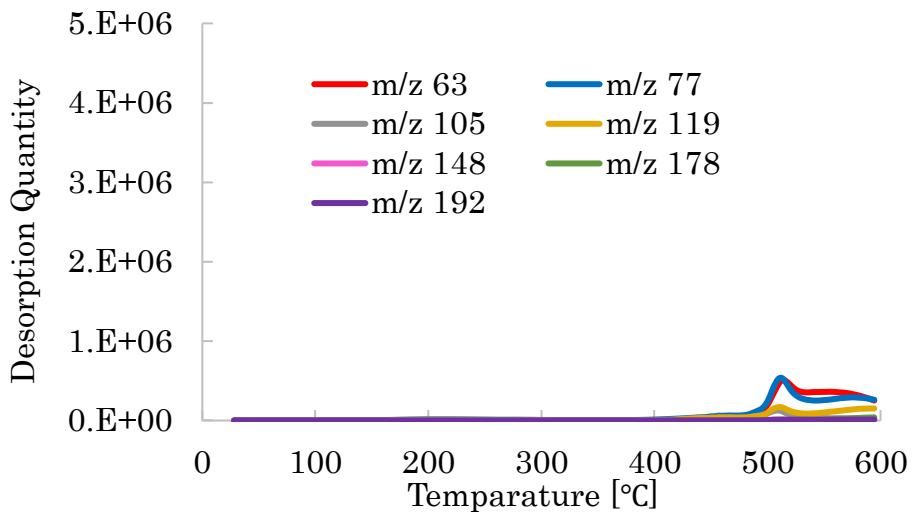


図 3-10(A) 350°Cでイミド化させた PI-2 の HPMDA 由来の GC-MS スペクトル

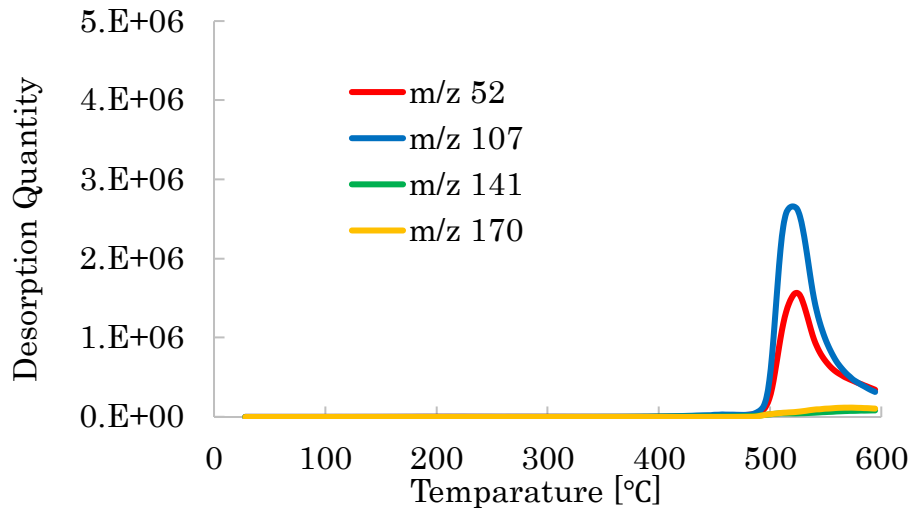


図 3-10(B) 350°Cでイミド化させた PI-2 の ODA 由来の GC-MS スペクトル

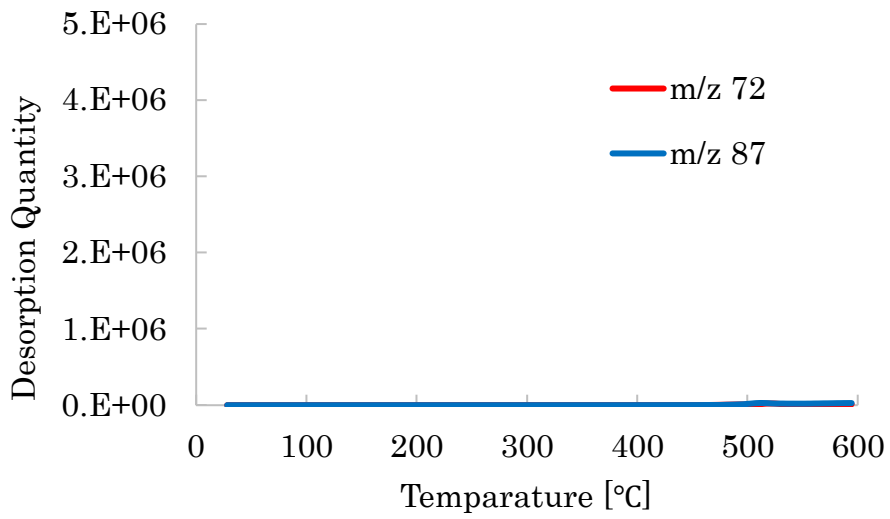


図 3-10(C) 350°Cでイミド化させた PI-2 の DMAc 由来の GC-MS スペクトル

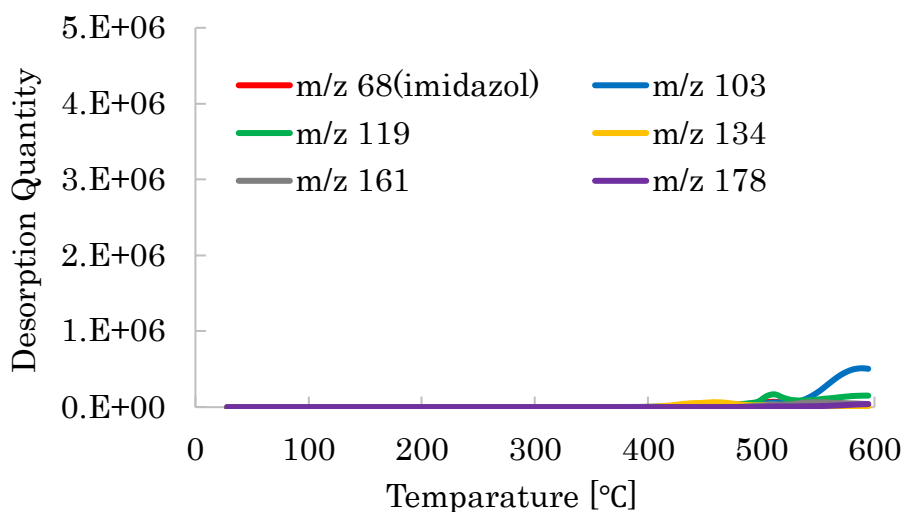


図 3-10(D) 350°Cでイミド化させた PI-2 の IMP 由来の GC-MS スペクトル

3.4.4 ポリイミドフィルムの屈折率による配向性

厚さ約 10 μm のポリイミドフィルムを形成し、ポリイミドフィルムの屈折率を測定した。加熱温度が 250 $^{\circ}\text{C}$ 未満の場合、IMP を添加したポリイミドフィルムは、添加剤を添加していないポリアミック酸よりも TE が高く、面内配向が高いことが示唆された (図. 3-11)。加熱温度が 250 $^{\circ}\text{C}$ 以上では屈折率の値は IMP 無添加のポリイミドフィルム(PI-1)の値と同じであり、配向も同等と判断された。これは第 2 章で示された加熱温度が高温であれば IMP が残留せずに分解するためと推定される。また平均屈折率(n_{av})や複屈折率(Δn)においても 250 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱工程で IMP の有無に関わらず同等になることが確認された。

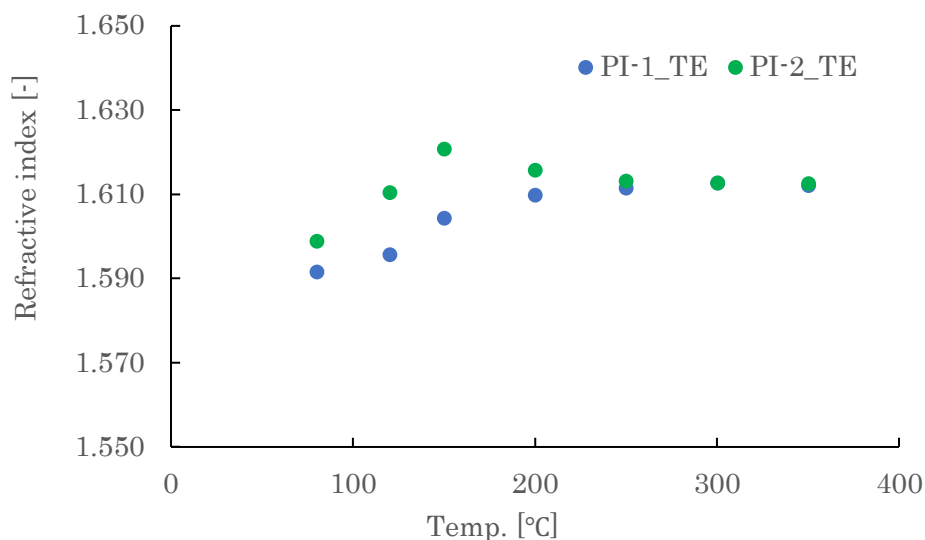


図 3-11 各温度でイミド化させた各 PI 膜の 589 nm の面内方向(TE)の屈折率

表 3-6. 各温度でイミド化させた 589nm の PI 膜の面内、面外、平均屈折率と複屈折率

Temp. [°C]		80	120	150	200	250	300	350
PI-1	TE	1.591	1.596	1.604	1.610	1.611	1.613	1.612
	TM	1.581	1.589	1.602	1.606	1.608	1.610	1.610
	n_{av}	1.588	1.593	1.604	1.608	1.610	1.612	1.611
	Δn	0.011	0.007	0.002	0.004	0.004	0.003	0.002
PI-2	TE	1.599	1.610	1.621	1.616	1.613	1.613	1.612
	TM	1.590	1.608	1.615	1.610	1.607	1.609	1.609
	n_{av}	1.596	1.610	1.619	1.614	1.611	1.611	1.611
	Δn	0.008	0.002	0.005	0.006	0.006	0.004	0.003

3.4.5 加熱温度におけるポリイミドフィルムの分子量

各加熱温度で形成した厚さ約 10 μm のポリイミドフィルムを DMF に溶解して分子量を測定した。加熱温度が 180°C を超えると、不溶成分が発生し測定不可となった。これはイミド化が進行したことで不溶化したと推定される。ポリアミック酸状態の GPC 測定結果を加熱 0°C とし、この状態からの変化率を表 3-7 に示した。120°C までは分解による低分子量化が進行し、150°C からは解重合が抑制されていた。IMP 存在ポリアミック酸は IMP 無添加のポリアミック酸と比較して高分子量体になっていることが確認された(図 3-12)。可

溶性ポリイミドにおいて先行文では加熱工程時の加水分解により分子量が低下し、150～200°C程度の温度領域で Mw と Mn が共に向上した事例はある[20]。しかし本研究の 120°C～150°C のように高分子量化が発生した報告例はない。これは H'PMDA-ODA がイミド化し化学構造が変化したことで、ポリスチレン相対評価において見かけで高分子量化したように観測されたという見方がある。しかし 3.4.1 のイミド化率の結果において PI-1 の加熱温度 150°C と PI-2 の加熱温度 120°C のイミド化率は同等レベルにあるにも関わらず、本分子量評価においては明確に差があり、PI-1 の 150°C の Mw は 42% に対して、PI-2 の 120°C の Mw は 117% であったことから高分子量化している可能性が高いと推察される。

表 3-7 各温度でイミド化させた各 PI 膜の分子量評価(Mw, Mn)

	イミド化温度[°C]	Mn	Mw	Mw/Mn
PI-1	0	100%	100%	100%
	80	98%	91%	93%
	100	58%	45%	77%
	120	28%	25%	89%
	150	41%	42%	104%
PI-2	0	100%	100%	100%
	80	113%	89%	79%
	100	63%	44%	85%
	120	112%	117%	105%
	150	275%	493%	179%

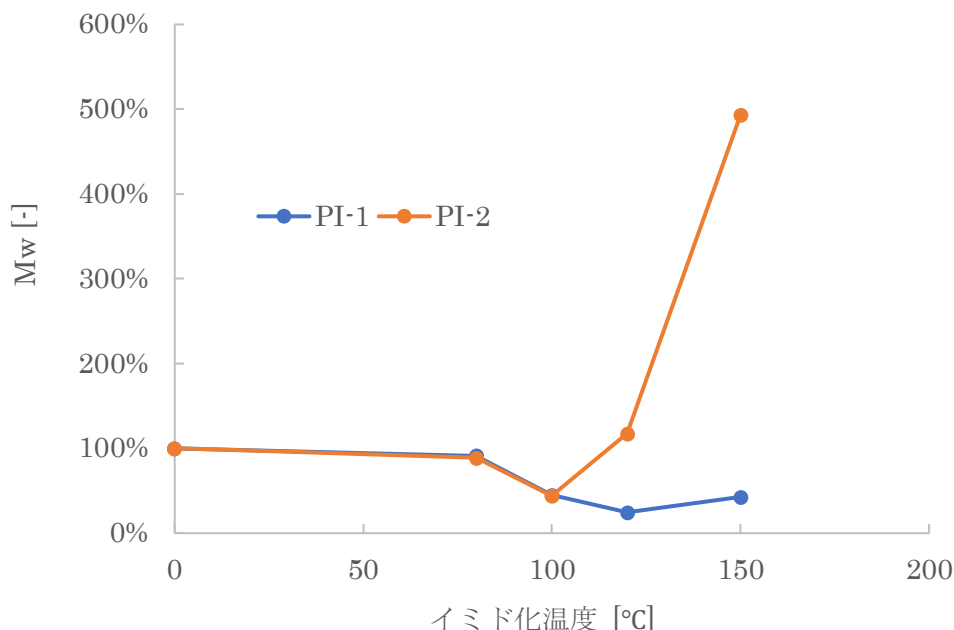


図 3-12 各温度でイミド化した各 PI 膜の分子量グラフ(Mw)

3.4.6 ポリイミドフィルムの機械特性

膜厚約 10 μm のポリイミドフィルムを作製し、ポリイミドフィルムが破断するまでの伸度を測定した。熱塩基発生剤が無添加のフィルム(PI-1)は脆いため、レーザーリフトオフ手法を用いてフィルムを剥がした。IMP を添加して 250 $^{\circ}\text{C}$ で加熱したポリイミドフィルムは無添加ポリイミドフィルムに比べて伸度が 0.7%から 7.5%と向上し、機械的特性が向上していることが確認された。また、IMP を用いることで前述同様に 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱でポリイミドフィルムが形成可能となり、350 $^{\circ}\text{C}$ の加熱工程においては伸度 30.3%と非常に靱性が向上した(表 3-8)。

この要因として 3.4.5 で示されたように IMP はイミド促進効果と解重合が抑制されるため分子量の低下を防ぎ、かつ高分子量化が確認されていた。ポリイミドの機械特性は分子量に大きく寄与することは一般的に知られており、分子量が IMP 無に比べて大きくなったことで機械特性が向上したと推察される。

表 3-8 各温度でイミド化した各 PI 膜の機械特性

PI	添加剤	イミド化温度 [°C]	T _s [MPa]	E [%]	M [GPa]
PI-1	無添加	250	86.3	0.7	5.2
PI-2	IMP	250	122.1	7.5	3.6
PI-2	IMP	300	91.3	11.5	2.9
PI-2	IMP	350	81.3	30.3	2.8

ポリイミドフィルムの IMP の添加、並びにポリアミック酸の加熱温度による物性の一覧表を下記に示した。IMP を添加することで加熱温度を向上させることが可能となり、加熱温度の向上で機械特性の向上が確認された。また IMP を添加することでその他の光学特性、熱特性が低下することがなく、半脂環式ポリイミド膜の特性を向上させることが確認できた。

表 3-8 各温度 2 時間でイミド化させた H'PMDA0ODA ポリイミド膜 PI-1 と IMP を組み合わせた PI-2 ポリイミド膜の特性一覧

			PI-1	PI-2		
項目			H'PMDA-ODA	H'PMDA-ODA + IMP		
イミド化温度			250°C	250°C	300°C	350°C
光学特性	透過率@400 nm	%	88.2	88.1	86.2	85.5
	Y.I.	-	1.2	1.1	1.9	1.9
	Haze	-	0.30	0.66	0.28	0.40
	n@589 nm	-	1.61	1.61	1.61	1.61
	$\Delta n@589$ nm	-	0.004	0.006	0.004	0.003
熱特性	CTE(100-200°C)	ppm/°C	49.4	52.1	50.7	51.7
	Tg	°C	326	328	339	340
	Tg ¹	°C	450	449	487	487
	Tg ⁵	°C	467	472	494	497
機械特性	Ts	MPa	86.3	122.1	91.3	81.3
	E	%	0.7	7.5	11.5	30.3
	M	GPa	5.2	3.6	2.9	2.8

3.4.7. イミド化促進の反応機構の考察

B3LYP/6-31G(d,p) の関数を用いて、第 2 章同様に塩基（イミダゾール）の存在の有無によるイミド化反応のエネルギー安定性を算出した。結果として塩基存在下でラクトン、イソイミドを経由してポリイミドとなる反応経路の方が無触媒で加熱によるポリイミド反応より熱エネルギーが低いことが判明した。したがって塩基存在下の方が半脂環式ポリイミドにおいてもイミド化は促進し、FT-IR のイミド化率が高いことの説明となる (図 3-13)。

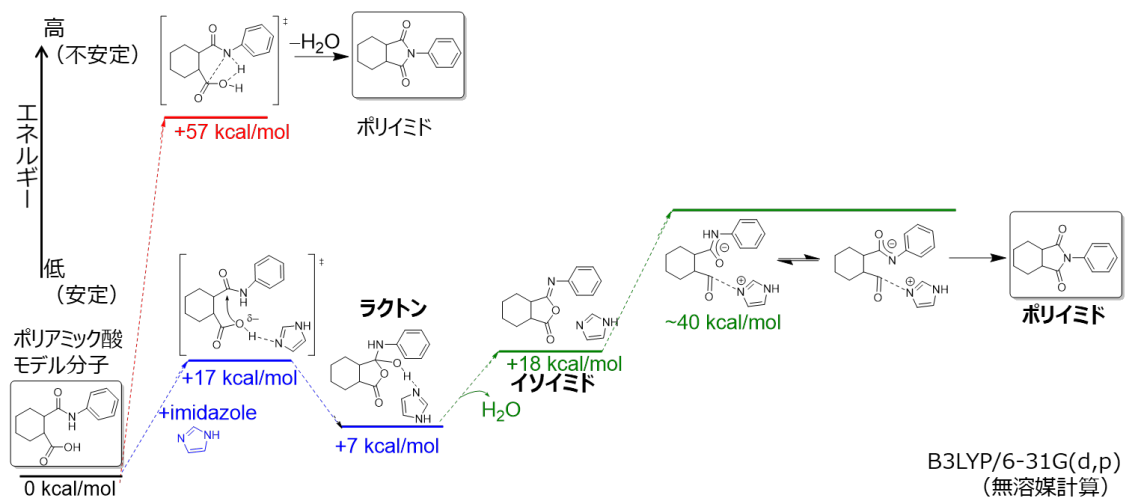


図 3-13 半脂環式ポリアミック酸のイミド化の反応のエネルギーダイアグラム

3.4.8. 半脂環式ポリイミドの加熱温度における着色の考察

3.4.2 で得られたデータから加熱温度を上げるにつれ、400 nm 以下の波長領域で透過率が低下していた。末端アミンのニトロ化が着色の要因ということも想定されるが、ニトロ基の FT-IR のピークは 1540 cm^{-1} であるため芳香族のピークと重なり見分けることが困難であり、官能基の変化が少量でも着色する可能性がある。実際測定した結果が図 3-14 であるが、ニトロ基の伸縮が想定される 1540 cm^{-1} ではピークの増加は確認できなかった。またレーザーリフトオフ工程でも透過率が変化していることから化学変化、もしくは構造変化によって透過率が変化している可能性がある。そこで①ポリイミド鎖間のスタックによる透過率変化、②IMP や IMP 由来の化合物である 4MCA による着色の影響を検証した。

①のポリイミド鎖間のスタックによる影響は Anti stack-cis 構造が最も着色する可能性があるが、弱い CT 吸収であり、モノマー (1 本鎖)、ダイマー (二本鎖) も吸収は小さく、長波長シフトはほとんどしないことが示された。Anti stack-cis 構造の吸収は ODA 環からイミド部位の電子移動と推察される (図 3-15)。②の IMP や IMP 由来の 4MCA による着色を検証したところ、末端アミンに 4MCA が結合した 4MCA edgeamide (末端アミド型 4MCA) が最も吸収が強いことが示された (図 3-16)。これは 3.4.3.2. の評価で得られた 500 C 付近で検出される末端 ODA が IMP 存在下ではブロードになることと連動しているように考えられる。

すなわち IMP 由来の 4MCA が末端の ODA と反応することで分解しにくくなり、ピークがブロードになった可能性があるためである。続いて 4MCA interamide(中間アミド型)も吸収が強いが、立体的に込み合っているため不安定な可能性が高いと予想され、本条件下では発現しにくいと想定される。また IMP が配位する水素結合型では CT 吸収がない、もしくは ODA と距離があるため CT 相互作用が小さいため透過率には影響がないことが示された。

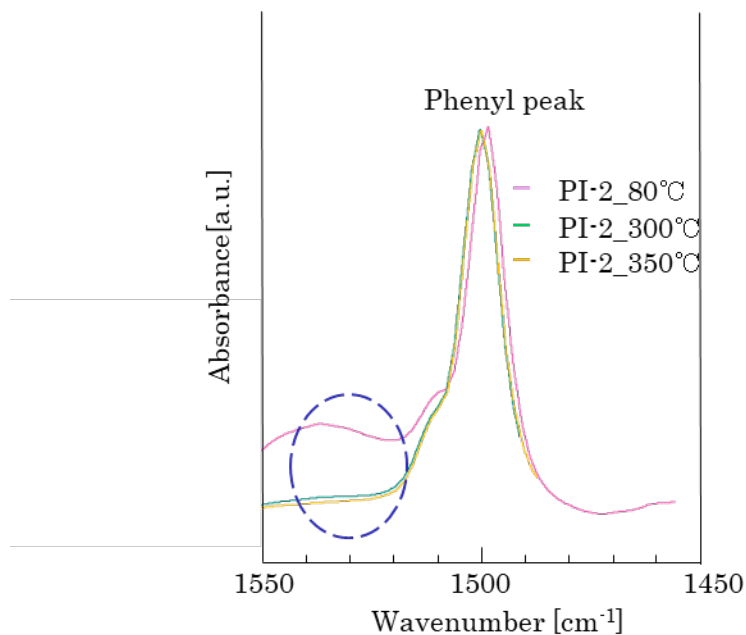


図.3-14. 各温度で 2 時間加熱イミド化した PI-2 の IR スペクトル

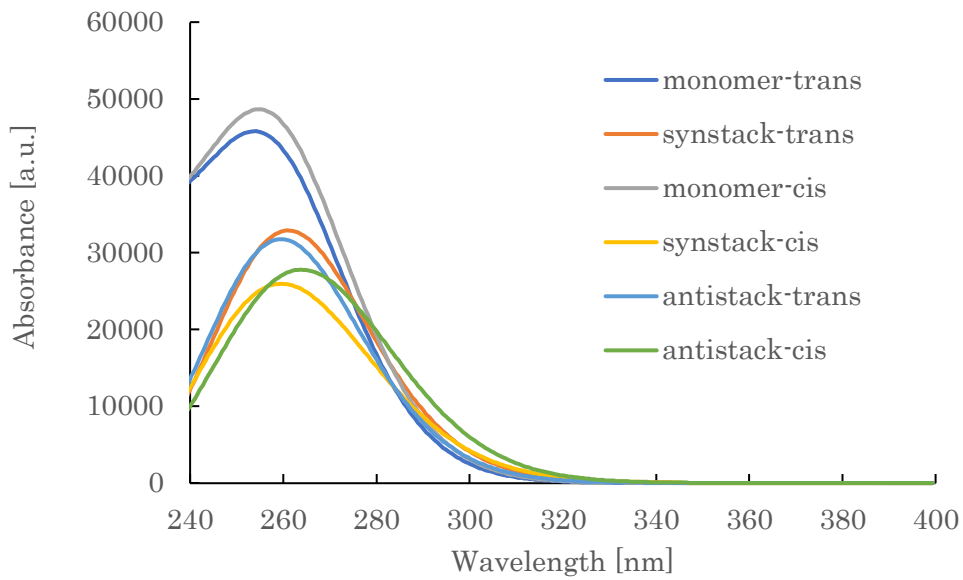
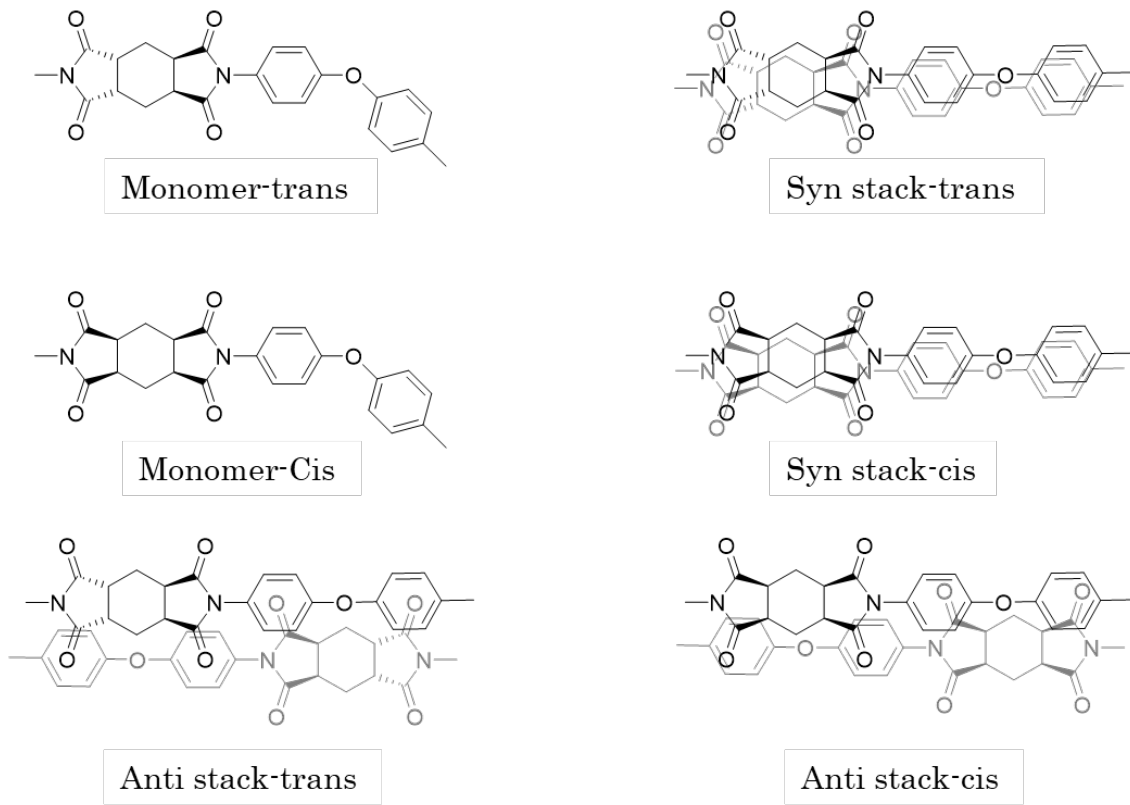


図 3-15 ポリイミド鎖の 1 本鎖、及び 2 本鎖のスタッキングによる
吸収波長のシミュレーション

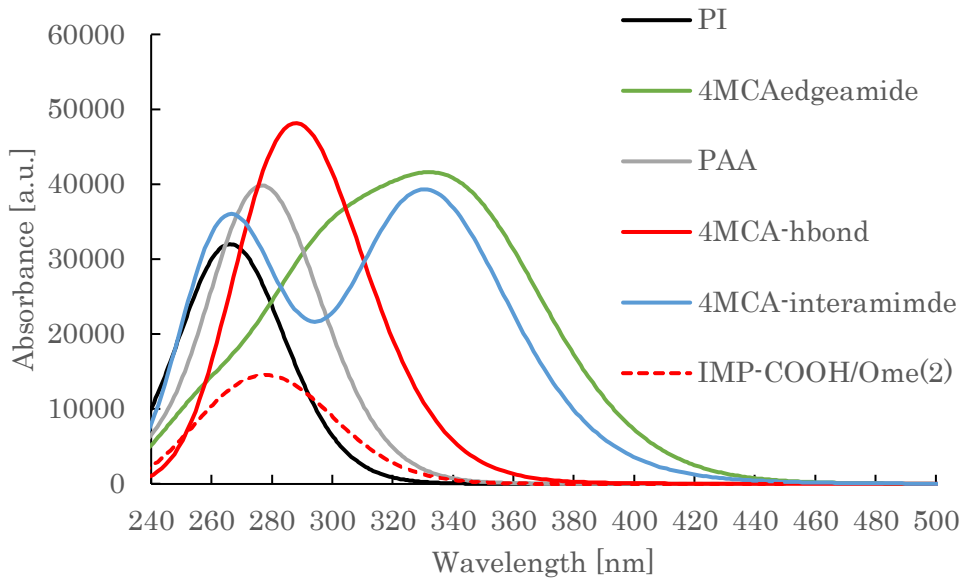
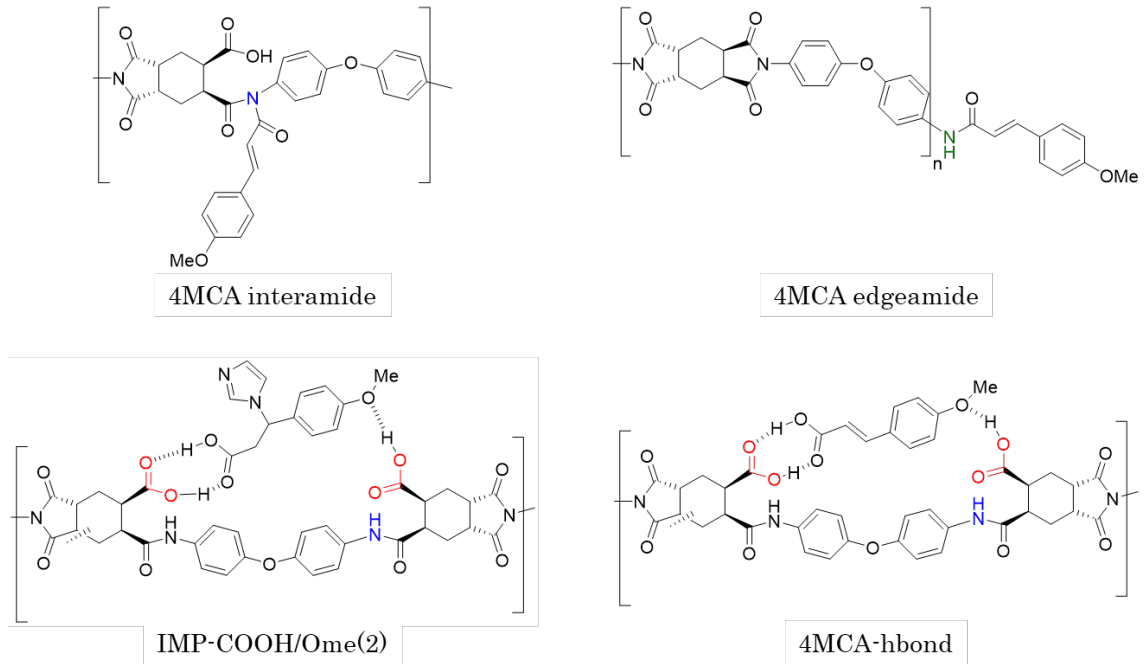


図 3-16 IMP, 及び 4MCA の付加反応による吸収波長のシミュレーション

3.5 まとめ

本研究では、(半)脂環式ポリイミド膜の合成においてポリアミック酸をポリイミド化させる手法を考案するため、潜在性熱塩基発生剤 IMP を用いてポリイミド膜の機械強度向上が可能か検証した。

まず芳香族ポリアミック酸同様に半脂環式ポリイミド(H'PMDA-ODA)は FT-IR によるイミド化促進の傾向が確認され、リファレンスの 350°C で焼成した無添加ポリイミドフィルムのイミド化は、150°C での IMP 触媒条件の場合と同等であった。

光学特性においては IMP を添加したポリイミドフィルムは 320 nm 付近に吸収を示したが、可視光領域への影響は小さく、Y.I.は無添加フィルムと同等であった。また、その他の屈折率や複屈折も加熱 250°C 以上においては IMP による変動はなく同等であり、光学特性に影響がないことも確認された。

耐熱評価において CTE 評価では 250°C では、IMP を使用した ポリイミドフィルムは、添加剤を使用しない場合と比較して、同等レベルの CTE を有し、特性に影響を与えないことが確認された。また IMP を用いることで 300°C 以上の加熱工程に耐えられるポリイミド膜の形成が可能となり、T_g の向上も可能となった。熱重量減少では加熱 250°C の時 T_g¹ は IMP 無と IMP 有のポリイミド膜は同等レベルで T_g⁵ は約 5°C 向上した。しかし加熱温度を高く設定可能となった IMP 有のポリイミドフィルムの T_g¹ は 487°C まで向上した。

屈折率による配向性評価では加熱温度が 250 °C 未満の場合、IMP を添加したポリイミドフィルムは、添加剤を添加していないポリアミック酸よりも TE が高く、面内配向が高いことが示唆された。このことから IMP は存在しているとポリイミド鎖と配位し異方性を有している可能性が高い。加熱温度が 250 °C 以上では屈折率の値は IMP 無の PI フィルムの値と同じであり、配向も同等であった。これは第 2 章で示された加熱温度が高温であれば IMP が残留せずに分解するためと推察される。

各加熱温度で形成したポリイミドフィルムの分子量変化において、加熱温度が 180°C を超えると不溶成分が発生し測定は不可能であったが、150°C 以下では測定が可能であった。ポリアミック酸状態の評価結果を加熱 0°C とし、この状態からの変化率を追跡すると、120°C までは分解による低分子量化が進行し、150°C からは解重合が抑制されていた。IMP 存在ポリイミドは IMP 無のポリイミドと比較して高分子量体になっていることが確認された。

機械特性においては IMP を添加して 250 °C で加熱したポリイミドフィルムは無添加に比べて伸度が 0.7% から 7.5% と増加し、機械的特性が向上していることが確認された。また、IMP を用いることで前述同様に 300 °C 以上の加熱でポリイミド膜が形成可能となり、350 °C の加熱工程においては伸度 30.3% と非常に靱性が向上した。この要因として 3.4.5 で示されたように IMP はイミド促進効果と解重合が抑制されるため分子量の低下を防ぎ、かつ高分子量化が確認されていた。ポリイミドの機械特性は分子量に大きく寄与することは一般的に知られており、分子量が IMP 無に比べて大きくなったことで機械特性が向上したと推察される。

IMP のイミド化促進においては芳香族ポリアミック酸の時と同様にエネルギー安定性が低く、イミド化の進行が容易になることが計算科学からも示された。

また半脂環式ポリイミドの着色メカニズムにおいては末端アミンのニトロ化に加えて、末端アミンに IMP 由来の 4MCA が配位することで着色している可能性があることを導き出した。この着色においてはポリイミド鎖間の配位の影響は少ないことも示された。

本研究は上記のことから熱塩基発生剤 IMP の低温加熱におけるイミド化以外に、(半)脂環式ポリイミド膜の作製を容易にする可能性を見出した。すなわち、膜が割れて産業的に難しい脂環式ポリイミドの成膜性を向上させ、かつ高温での加熱が可能となり膜特性の向上が可能となった。このことは H'PMDA-ODA 以外の構造でも適用が可能であり、産業的には使用できない酸二無水物とジアミンを使用できることになったことを意味する。このことから透明ポリイミドの開発において、ポリイミドのさまざまな用途への展開が期待され、ポリイミドのさらなる可能性が見出されたと考える。

ディスプレイパネル用途においてはガラス代替えとして Tg が 400 °C 以上を要望されることが多く、CTE も 15 以下が望ましいため、次章においては高耐熱特性を目指した高透明・高靱性ポリイミド膜の研究内容に関して発表する。

3.6 参考文献

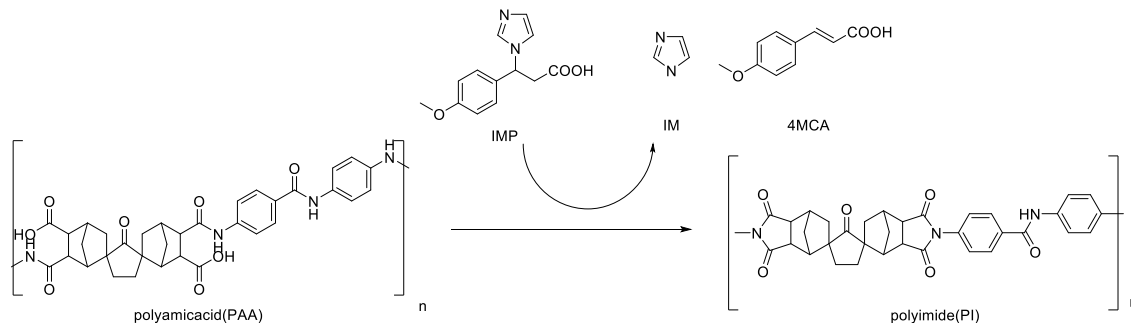
- [1] 柿本雅明, ポリイミド材料の基礎と開発, **2011**, 22-28.
- [2] 柿本雅明, 江坂明, 耐熱性高分子電子材料の展開, **2008**, 44-52.
- [3] 松本利彦, 脂環式ポリイミド: モノマー合成からのアプローチ, 有機合成化学協会誌, **2000**, 776-786.
- [4] M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M Kochi, R. Yokota, I. Mita., Photophysical Processes in Aromatic Polyimides. Studies with Model Compounds, *J Polym Sci B Polym Phys*, **1993**, 31, 1617-1625,
- [5] S. Itamura, M. Yamada, S. Tamura, T. Matsumoto, T. Kurosaki, Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structures. 1. Polyimides from Bicyclo[2.2.2]oct -7-ene-2-exo, 3-exo, 5-exo, 6 -exo-tetracarboxylic 2, 3:5, 6- Dianhydrides, *Macromolecules.*, **1993**, 26, 3490-3493
- [6] M. Hasegawa, K. Horie, Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 259-335,
- [7] M. Hasegawa, M. Fujii, J. Ishiia, S. Yamaguchi, E. Takezawa, T. Kagayama, A. Ishikawa, Colorless polyimides derived from 1S,2S,4R,5R-cyclohexanetetracarboxylic dianhydride, self-orientation behavior during solution casting, and their optoelectronic applications, *Polymer*, **2014**, 55, 4693-4708,
- [8] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukada, J. Ishii, Solution-processable colorless polyimides with ultralow coefficients of thermal expansion for optoelectronic applications, *Polym Int.*, **2016**, 65, 1063-1073
- [9] M. Yamada, M. Kusama, T. Matsumoto, T. Kurosaki, Soluble polyimides with polyalicyclic structure. 2. Polyimides from bicyclo[2.2.1]heptane-2-exo, 3-exo, 5-exo, 6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides, *Macromolecules.*, **1993**, 26, 4691-4963.
- [10] M. Kusama, T. Matsumoto. T. Kurosaki, Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure.3. Polyimides from (4arH,8acH)-Decahydro-1t,4t:5c,8c-dimethanonaphthalene- 2t,3t,6c,7c-tetracarboxylic 2,3:6,7-Dianhydride, *Macromolecules.*, **1994**, 27, 1117-1123
- [11] T. Matsumoto, T. Kurosaki, Soluble and colorless polyimides with polyalicyclic structures, *React Funct Polym.*, **1996**, 30, 55-59

- [12] T. Matsumoto, T. Kurosaki, Soluble and Colorless Polyimides from Bicyclo[2.2.2]octane-2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydrides, *Macromolecules*, **1997**, 30, 993-1000.
- [13] T. Matsumoto, Semiaromatic polyimides based on bis(aminomethyl) bicyclo[2.2.1]heptane, *High perform. Polym.* **1999**, 11, 367-377.
- [14] T. Matsumoto, Nonaromatic Polyimides Derived from Cycloaliphatic Monomers, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4933-4939
- [15] T. Matsumoto, Aliphatic polyimides derived from polyalicyclic monomers, *High perform. Polym.* **2001**, 13, 85-92
- [16] M. Hasegawa, M. Horiuchi, Y. Wada, Polyimides Containing Trans-1,4-cyclohexane Unit (II). Low-K and Low-CTE Semi- and Wholly Cycloaliphatic Polyimides, *High perform. Polym.* **2007**, 19, 175-193
- [17] T. Matsumoto, D. Mikami, T. Hashimoto, M. Kaise, R. Takahashi, S. Kawabata, Alicyclic polyimides – a colorless and thermally stable polymer for opto-electronic devices, *Journal of physics*, **2009**, 187, 012005, 1-11.
- [18] T. Matsumoto, S. Kawabata, R. Takahashi, Alicyclic Polyimides based on bicyclo[2.2.1]heptane- 2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides, *High perform. Polym.* **2006**, 18, 719-726.
- [19] T. Matsumoto, Alicyclic polyimides with polyalicyclic structure - A colorless and high-temperature polymer for flexible plastic substrate, *Current Trends in Polymer Science*, **2009**, 13, 107-114.
- [20] P. R. Young, J. R. J. Davis, A. C. Chang, J. N. Richardson, Characterization of a thermally Imidized Soluble Polyimide film, *J. Polym. Sci. A*, **1990**, 28, 3107-3122.

4 熱塩基発生剤を用いる高透明・高耐熱・低 CTE を有する半脂環式ポリイミドフィルムの作製

4.1 はじめに

本章では、高耐熱性の(半)脂環式ポリイミド膜の作製の手法を考案するため、第3章同様に塩基がポリアミドからポリイミドへの反応を促進することに着目し、塩基によるポリイミド化を形成する検証を行った。高耐熱特性を目的とするため酸無水物は CpODA で検討した。第1章や第3章で確認されたように脂環式ポリイミドは靱性が低く、膜が脆い傾向にある。それは CpODA も例外ではなく、高温加熱を実施すれば膜割れが発生し産業的な適用は困難である。そのため化学イミド化などのプロセスの工夫を実施することで特性を評価できている[1]。またジアミンに関しては参考文献から低 CTE 化が予測される DABA で検討した。DABA は平面構造のアミド結合を有し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られている[2-4]。また昨今の REACH 規制や SVHC 規制において NMP や DMAc が該当しているため溶剤は TMU(Tetramethylurea)を用いて検討した。



スキーム 1. IMP を用いた CpODA を有する半脂環式ポリアミック酸 PAA の熱イミド化反応

従って、3章で示したように熱塩基発生剤をポリアミック酸と組み合わせることで膜割れは改善し、さらに加熱温度の設定などの成膜工程に自由度が広がるため高耐熱・高透明・高靱性ポリイミドの形成は可能と考え検討した。

4 章

また昨今の先行研究において膜の構造評価の一つとして膜の配向性を評価する事例が報告されている。FT-IR[5-8]、X線[9-15]、屈折率[16-18]などを用いており、本発表では第3章同様に屈折率とXRDを用いた膜構造の結果を報告する。

4.2 実験

4.2.1 試薬

本研究は下記に示す試薬を用いて実施した。なお、すべての試薬は精製せず、そのまま合成に用いた。

表 4-1 本章で使用した試薬

試薬名	Manufacturer
3-(4-メトキシフェニル) アクリロイルクロライド	Alfa Chemistry Product List
ジエチルエーテル	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
トリエチルアミン	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
イミダゾール	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
炭酸水素ナトリウム	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
塩酸	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
硫酸マグネシウム	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
ヘキサン	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
酢酸エチル	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
メタノール	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
水酸化カリウム	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.

テトラヒドロフラン	FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd.
ノルボルネン-2-スピロ- α -シクロペンタン - α' -スピロ-2"-ノルボルネン-5, 5", 6, 6"-テト ラカルボン酸二無水物(CpODA)	ENEOS Holding
4,4'-ジアミノベンズアニリド(DABA)	SEIKA GROUP
テトラメチルウレア (TMU)	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

4.2.2 装置

合成した化合物の同定には、下記の機器を使用した。

NMR: Bruker 社製 NMRADVANCEIII (600MHz) , DMSO を重水素化溶媒として使用した。

GPC : TOHSO 社製 HLC-8320GPC、DMF を溶解液、溶離液はリン酸と LiBr を使用した。

合成した熱塩基発生剤とポリアミック酸の熱挙動の評価には下記の機器を使用した。

TG-DSC-MS : 下記連結装置

TG-DSC : NETZSCH 社製 STA 449 F1 Jupiter

GC : Agilent Technologies 社製 GC 7890B

MS : JEOL 社製 JMS-Q1500GC

加熱成膜用の加熱装置と膜厚測定、膜物性評価には下記の機器を使用した。

① ポリイミド膜形成

ホットプレート: AS ONE 社製 HPR-4030

VCD pump : KASHIYAMA INDUSTRY 製 MU600P-018

N₂ オープン: Espec 社製低酸素クリーンオープン SCO-22H-BL

4 章

②膜厚評価

接触式膜厚測定器 : ULVAC 社製 Dektak³

② 膜物性評価

FT-IR: JASCO 社製 FT-IR600, ガラス基板に成膜し、ATR 法で評価した。

TG-DSC : NETZSCH 社製 STA 449 F1 Jupiter

MS : JEOL 社製 JMS-Q1500GC

EZ-Test : SHIMADZU 社製 EZ-Test CE

UV-Vis-NIR Spectrophotometer : SHIMADZU 社製 UV-3600

Refractive index : Metricon 社製 Model 2010 / M

TMA : NETZSCH Japan 社製 TMA-4000

XRD: 株式会社リガク製 SmartLab

4.2.3 熱塩基発生剤の合成

第 2, 3 章と同様に 3-Imidazolyl-3-(4-methoxyphenyl)-propionic acid (IMP) を合成した。

4.2.3.1 CpODA-DABA 型ポリアミック酸(PAA)の合成

11.80 g (0.05 mol) の 4,4'-ジアミノベンズアニリドと 180.3 mL のテトラメチルウレアを、還流冷却器を備えた 300 mL の 3 つ口フラスコに、窒素雰囲気下、室温で溶解した。次に、20.00 g (0.05 mol) のノルボルネン-2-スピロ- α -シクロペンタン- α' -スピロ-2''-ノルボルネン-5, 5'', 6, 6'''-テトラカルボン酸二無水物を 3 回に分けて加え、混合液を 6 時間攪拌して重合を進め、重合液を得た。得られたポリマー溶液の分子量分散度は GPC にて評価した。(図 4-1) 重合したポリアミック酸 CpODA-DABA の分子量及び分散度を表 4-2 に示す。

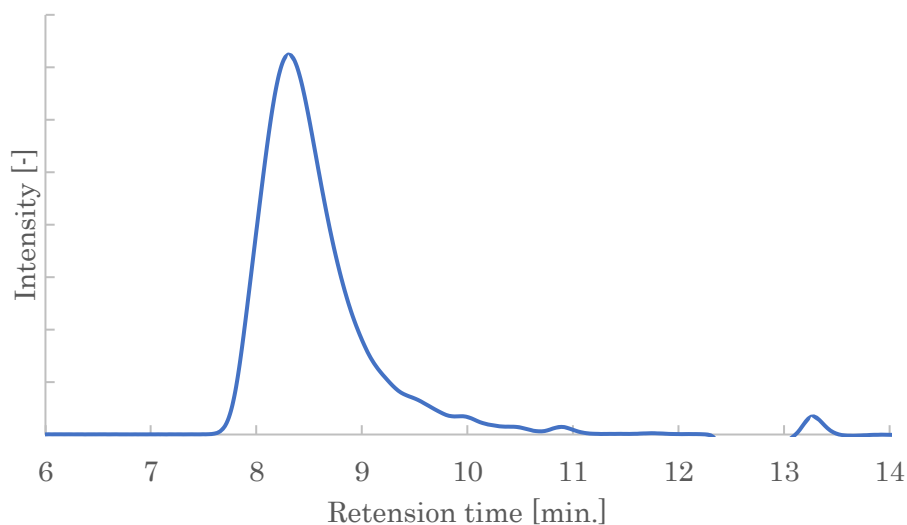


図 4-1 CpODA-DABA ポリアミック酸 GPC スペクトル

表 4-2 CpODA-DABA ポリアミック酸の平均分子量(M_w)

	M_w	M_w/M_n
PAA(CpODA-DABA)	40,760	2.94

4.2.3.2 CpODA-DABA 型ポリイミド(PI)フィルムの作製

第 2, 3 章同様に加熱イミド化プロセスを使用して、ポリイミドフィルムを形成した。ガラス基板にポリアミック酸溶液をスピンコートし、VCD 装置を用いて 13 Pa まで真空乾燥し、空気雰囲気下において 100 °C で 10 分間ホットプレートにて加熱をした。その後低酸素オープン内を窒素で酸素濃度を ≤ 10 ppm にし、各温度条件で加熱することにより、ガラス基板にポリイミドフィルムを形成した。イミド化は FT-IR によってアミドピークの消失とイミドピークの発現で確認した。

4.2.4 評価方法

4.2.4.1 FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率の算出

4.2.4.1.1 塗膜形成用溶液の調製

15 wt%の CpODA-DABA 型ポリアミック酸と CpODA-DABA 型ポリアミック酸の 100g の固形分に対して 25wt%の IMP 3.80 g(15.23 mmol) を 100 cc バイアルに投入し、超音波で 2 時間かけて溶解し塗膜形成用の溶液とした

表 4-3 各ポリアミック酸(PAA)の組成と表記

加熱前	加熱後	PAA	添加剤
PAA-1	PI-1	CpODA-DABA (23.4 mmol)	-
PAA-2	PI-2	CpODA-DABA (23.4 mmol)	IMP (15.2 mmol)

4.2.4.1.2 測定用フィルムの作製

4.2.4.1.1 で調製された溶液を 10 x 10 cm のガラス基板に滴下してスピコートした後、ホットプレートにて 100 °C で 10 分間加熱(1st 加熱)させ、20~30 μm の塗膜を形成した。この 1st 加熱で形成されたポリアミック酸膜に低酸素オープンを用いて、N₂ 雰囲気下に変更後に 2nd 以降の加熱を実施した。また特性を向上させるためにステップ加熱を実施した条件もある。以下は N₂ を用いた酸素濃度調整と温度変更の手順である。

①1 ステップ条件：①100 °C -Air, ②100 °C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ③120, 150, 200, 250, 300, 380 °C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm) -2 時間, ④80 °C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ⑤80 °C -Air

昇温速度: 10 °C /分

③ ステップ加熱条件：①100 °C -Air, ②100 °C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ③130, 300 °C -30 分 (O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ④ 380 °C -30 分, (O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ⑥80 °C -Air

昇温速度: 10 °C /分

加熱後に基板からポリイミドを剥離するため、カッターを用いて基板の縁のポリイミド膜を削り、ポリイミド膜をピンセットで掴み、物理的に剥離させて各評価を実施した。こ

4 章

の手法で剥離できない IMP を含まないポリイミド膜は膜割れしており、第 3 章で用いた Laser lift off(LLO)での単層膜を剥離が不可能であった。

4.2.4.1.3 FT-IR によるイミド化率の算出方法

第 2, 3 章同様に 4.2.4.1.2 で得られた検体を FT-IR によりイミド化率を下記の条件で確認した。イミド化率の評価方法は第 2 章同様に赤外 (IR) 分光法により、1370 および 1500 cm^{-1} の C-N および芳香族 C=C 結合に対応するピークからイミド化率を計算した。IR スペクトルのこれら 2 つの吸収率から、次の式を使用してイミド化の程度を決定した。

$$\text{Imidization} = \frac{a/b[\text{sample}] - a/b[\text{initial}]}{a/b[\text{imide}] - a/b[\text{initial}]} \times 100$$

4.2.4.2 ポリイミドフィルムの光学特性評価

4.2.4.1.2. で得られた検体を基板から剥離し、UV-Vis-NIR Spectrophotometer により透過率を測定した。

4.2.4.3 ポリイミドフィルムの耐熱性評価

4.3.4.2 で得られた検体と同様にポリイミド膜を形成し、膜を単離後に熱特性を測定した。CTE 評価は前処理として、窒素雰囲気下で 10 °C から 220 °C まで加熱し、220 °C で 10 分間保持した後、30 °C 以下まで冷却した。(10 °C / min.) 本測定条件は、窒素気流中で 30 °C から 550 °C まで加熱した。(10 °C / min.) 引張荷重は 50 mN、サンプル幅は 4 mm とした。

熱重量減少評価(TGA-MS)は各原材料や削ったポリイミド膜 を 30 mg アルミ容器に投入後、穴の開いたアルミ蓋を置いたものを測定検体とした。加熱時の吸発熱挙動の観察と発生したガスの解析を同時に実施できるよう、TG-DSC と GC-MS を連動させ、各々下記の条件に設定し、熱分解の挙動を観察した。

評価装置 : TG-DSC

測定温度範囲 : 40~500 °C

測定雰囲気 : He

4 章

流量：50 mL/min.

昇温速度：10 °C/min.

センサータイプ：type E

評価装置：GC

オープン温度：300°C

カラム：Agilent 製 HP-5

カラム長：30 m

カラム内径：0.32 mm

カラム温度：300 °C

測定雰囲気：He

評価装置：MS

測定時間：47 min.

EM 電圧：750 V

イオン化電流：25 V

イオン化エネルギー：70 eV

イオン源温度：250 °C

Q-pole 温度：70 °C

4.2.4.4 ポリイミドフィルムの機械特性評価

4.3.4.2 で得られた検体と同様にポリイミド膜を形成後に剥離し、引張試験による機械特性を測定した。ISO527 に則り、引張速度は 5 mm/min.、サンプル幅は 4 mm で長さ 20 mm のダンベル形状に切り抜き評価した。

4.2.4.5 ポリイミドフィルムの屈折率による配向性評価

4.3.4.2 で得られた検体と同様にポリイミド膜をガラス基板の上に作製し、プリズムカップラーによる面内と面外方向の屈折率を測定し、ポリイミド膜内のポリイミド鎖の配向性を評価した。

4.2.4.6. ポリイミドフィルムの XRD による配向性評価

4.3.4.2 で得られた検体と同様にポリイミド膜をガラス上に作製し、XRD によるポリイミド膜内のポリイミド鎖間の距離と半値幅(FWHM)による秩序性を評価した。

機材 : Rigaku SmartLab

線源 : Cu K α 、管電圧 45 kV、管電流 200 mA

検出器 : 1 次元検出器 D/teX Ultra

測定配置 : Bragg-Brentano θ -2 θ geometry

測定範囲 : $2\theta = 3 \sim 60$ deg、0.02 deg/step

測定スピード : 5.0 deg/min.

4.2.4.7. 計算科学によるポリイミド鎖間の安定性の評価

半脂環式ポリイミド鎖の相互作用のエネルギー安定性を算出するため gaussian09 を用いた。算出の際は無溶媒条件における B3LYP 6-31G(d,p)の基底関数を使用した。

4.2.4.8. CpODA-DABA 型ポリイミドの加熱温度における着色の評価

加熱温度条件による CpODA-DABA の着色の要因として末端アミンの酸化における着色を想定した。しかし FT-IR では有意差が確認できないため、酸化による透明性変化のシミュレーションを実施した。吸収スペクトルは TD-B3LYPD3/6-31G(d,p)を用いて算出した。

4.3 結果と考察

4.3.1 FT-IR によるポリイミド膜のイミド化率

イミド化率の評価方法として、第 2, 3 章同様に赤外 (IR) 分光法により、1370 および 1500 cm^{-1} の C-N および芳香族 C=C 結合に対応するピークからイミド化率を計算し、IR スペクトルのこれら 2 つの吸収率からイミド化の程度を決定した。図 4-2 のポリイミドフィルムは、1 ステップ条件にて形成しており、IMP を添加したポリアミック酸を 100 °C で 10 分間加熱し、 N_2 雰囲気下で各温度での加熱プロセスを追加することで作製した。PI-1 は膜割れが発生し、 ≥ 200 °C の加熱温度で IR 測定が可能となった。

CpODA-DABA はこれまでのポリアミック酸と比較し、イミド化の反応性が低いため IMP 無添加の PI-1 は 380 °C -2 時間の加熱サンプルと IMP 添加の PI-2 よりもイミド化を示す 1370 cm^{-1} 付近のピーク面積が小さかった。そのためリファレンスを IMP 有の PI-2 の 380 °C -2 時間の条件とした。

硬化温度が高くなるにつれてイミド化が促進され、リファレンス(PI-2)の 380 °C で加熱したポリイミドフィルムのイミド化率が 100%の時、IMP 無の PI-1 は 95.2%であった (図 4-3)。IMP 含有の PI-2 は 300 °C と 380 °C のイミド化率が同等であるため、380 °C では飽和していると想定できた。

またステップ加熱条件に用いて 3rd 加熱 380 °C まで実施したポリイミド膜は 1 ステップで 380 °C -2 時間加熱したポリイミドと同等レベルのイミド化率であった。そのためイミド化率に関しては 2nd 加熱の影響はなく、最終加熱温度 30 分で決定することが確認された。

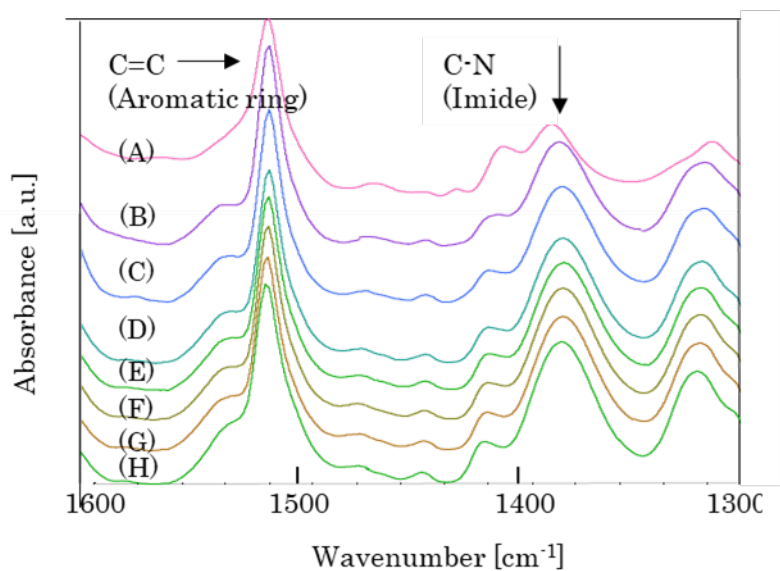


図 4-2 IMP を添加した PAA 膜を各温度で加熱した 80°C (A)、120°C (B)、150°C (C)、200°C (D)、250°C (E)、300°C (F)、380°C (G) とリファレンス PAA 膜(H) の IR スペクトル

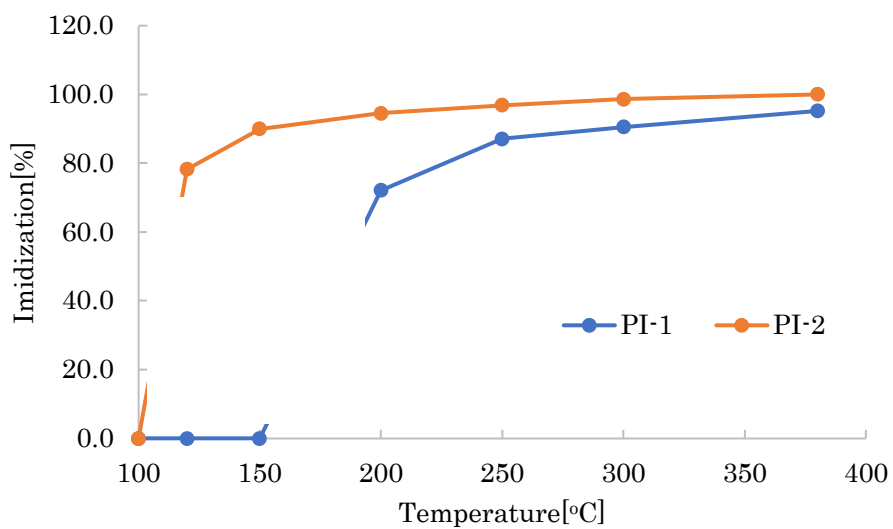


図 4-3 PI-1, 及び PI-2 の各温度のイミド化率

表 4-4 各温度条件における PI-1, 及び PI-2 のイミド化率

PI	加熱イミド化条件	イミド化率
PI-1	100 °C -2 hours	-
	120 °C -2 hours	-
	150 °C -2 hours	-
	200 °C -2 hours	72.1%
	250 °C -2 hours	87.1%
	300 °C -2 hours	90.5%
	380 °C -2 hours	95.2%
	130 °C -30 min., 380 °C -30 min.	95.5%
	300 °C -30 min., 380 °C -30 min.	95.8%
PI-2	100 °C -2hours	-
	120 °C -2hours	78.3%
	150 °C -2hours	90.0%
	200 °C -2hours	94.5%
	250 °C -2hours	96.9%
	300 °C -2hours	98.6%
	380 °C -2hours	100%
	130 °C -30 min., 380 °C -30 min.	99.9%
	300 °C -30 min., 380 °C -30 min.	99.9%

4.3.2 ポリイミドフィルムの光学特性

膜厚約 10 μm のポリイミドフィルムを形成し、剥離したポリイミドフィルムの光学特性を測定した。IMP 無添加の PI-1 は膜が割れて測定不可のため PI-2 の加熱温度条件別のみ評価した。

3rd 加熱温度が高いと黄色化が進行し Y.I. の値が顕著に向上した。3rd 加熱温度を 380 $^{\circ}\text{C}$ 固定で 2nd 加熱を 300 $^{\circ}\text{C}$ から 130 $^{\circ}\text{C}$ に低下させると僅かに Y.I. の値が低減した。高透明なフレキシブルパネルでは Y.I が 4 を超えるのは望ましくないため 3rd 加熱温度の上限値は 380 $^{\circ}\text{C}$ 程度と判断できた。

表 4-5. IMP を添加した PI-2 の加熱イミド化条件における 400 nm の透過率、及び Y.I..

PI-2	加熱イミド化条件			T @ 400 [nm]	Y.I. [-]
A	100 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$	380 $^{\circ}\text{C}$	82.7%	2.8
B	100 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	380 $^{\circ}\text{C}$	81.5%	3.0
C	100 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	78.0%	4.3
D	100 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	420 $^{\circ}\text{C}$	76.5%	4.9

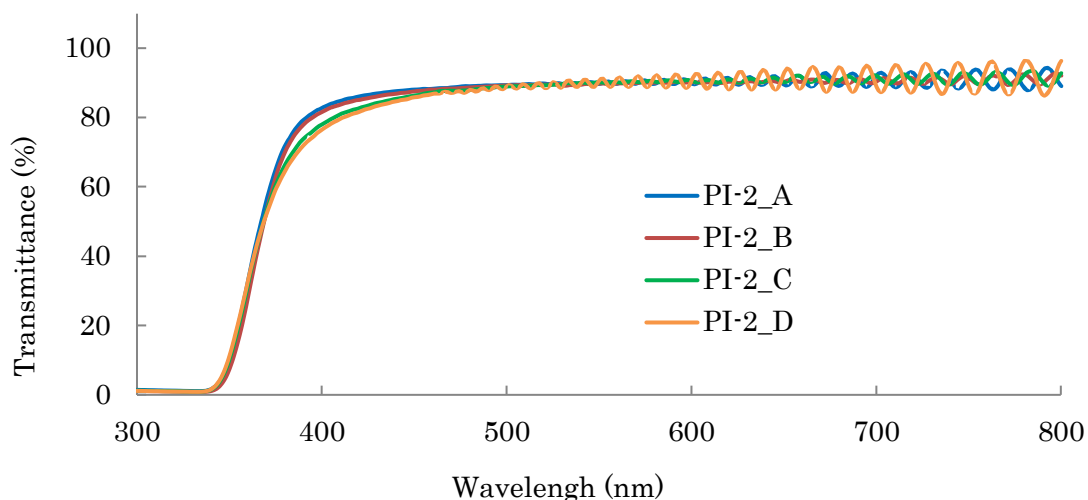


図 4-4 IMP を添加した PAA 膜を各温度条件で加熱イミド化した 100 $^{\circ}\text{C}$ -130 $^{\circ}\text{C}$ -380 $^{\circ}\text{C}$ (A)、100 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ -380 $^{\circ}\text{C}$ (B)、100 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ -400 $^{\circ}\text{C}$ (C)、100 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ -420 $^{\circ}\text{C}$ (D) の透過率スペクトル

4.3.3 ポリイミドフィルムの耐熱性

4.3.3.1 ポリイミドフィルムのガラス転移温度(Tg)および CTE

膜厚約 10 μm のポリイミドフィルムを作製し、ポリイミドフィルムの TMA 測定にて、熱線膨張係数(CTE)と Tg を算出した。無添加フィルム PI-1 は脆く測定が不可能であったため IMP を添加した PAA-2 をイミド化した PI-2 の加熱条件変更のみ評価した。

表 4-6 の結果から 3rd 加熱温度が高い程 Tg 値が高い値となった。また 2nd 加熱温度も高温の方が僅かに Tg は高いことも確認された。

CTE(100-350 °C 領域)は 2nd 加熱、3rd 加熱温度共に高い程 CTE は低い傾向にあった。

表 4-6 IMP を添加した PAA 膜を各温度条件で加熱イミド化した 100°C-130°C-380°C (A)、100°C-300°C-380°C (B)、100°C-300°C-400°C (C)、100°C-300°C-420°C (D)の

Tg と CTE 値

PI-2	Heat condition			Tg	CTE (100-350 °C)
A	100 °C	130 °C	380 °C	441 °C	11.2 [ppm]
B	100 °C	300 °C	380 °C	446 °C	10.6 [ppm]
C	100 °C	300 °C	400 °C	449 °C	9.9 [ppm]
D	100 °C	300 °C	420 °C	455 °C	10.1 [ppm]

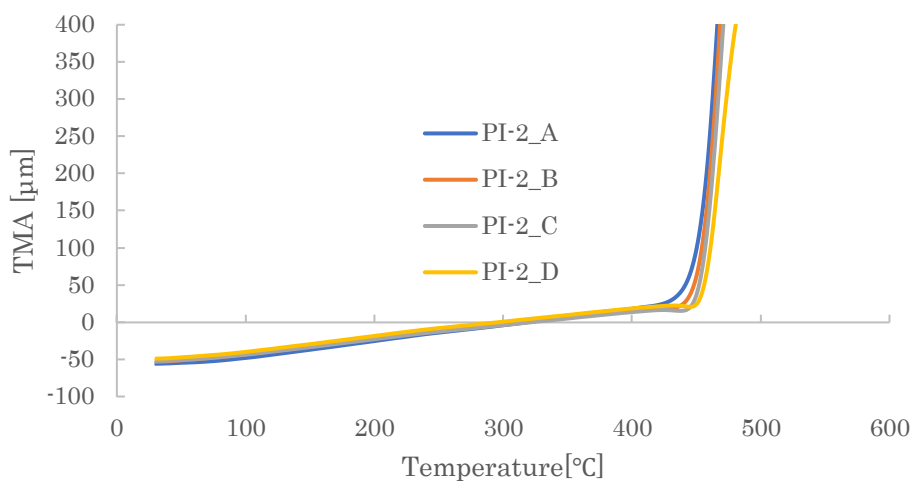


図 4-5 IMP を添加した PAA 膜を各温度条件で加熱イミド化した 100° C-130° C-380° C (A)、100° C-300° C-380° C (B)、100° C-300° C-400° C (C)、100° C-300° C-420° C (D) の TMA カーブ。

4.3.3.2 ポリアミック酸の熱イミド化過程の熱分解物

ポリアミック酸(CpODA-DABA)がポリイミド化する加熱工程において添加された IMP の分解挙動を評価するため、まず各原材料の TG-MS 評価を実施した。MS の測定範囲は熱重量減少が発生している領域でイオン総量が高い領域を測定した。図 4-7 は図 4-6 の緑色範囲の合算ピークであり、各原材料由来のメインピーク m/z は以下であった。 $m/z = 18, 28, 44$ は水、窒素、二酸化炭素と判断しメインピークからは除外した。

(A) CpODA: $m/z = 63, 91, 134, 161, 178$

(B) DABA: $m/z = 53, 80, 108,$

(C) IMP: $m/z = 68, 91, 134,$

(A)

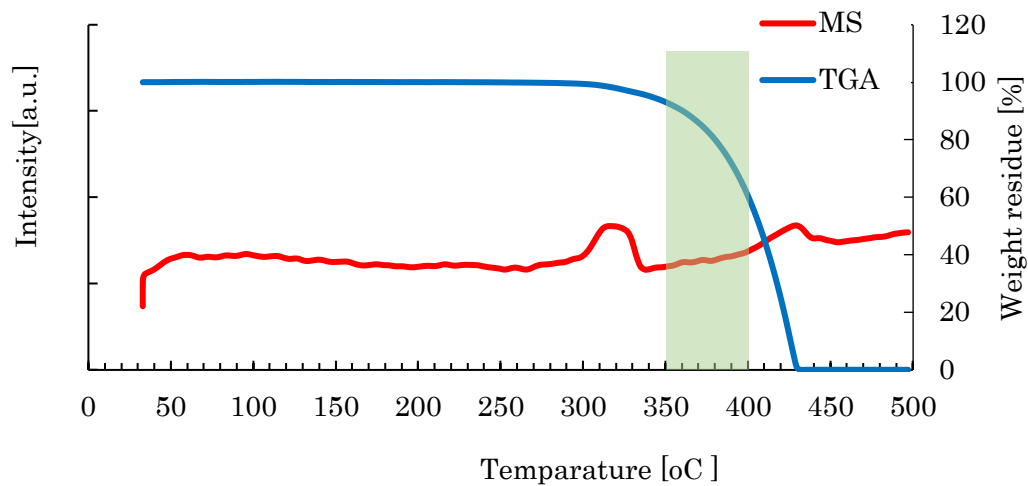


図 4-6(A) CpODA の TG-MS スペクトル

(B)

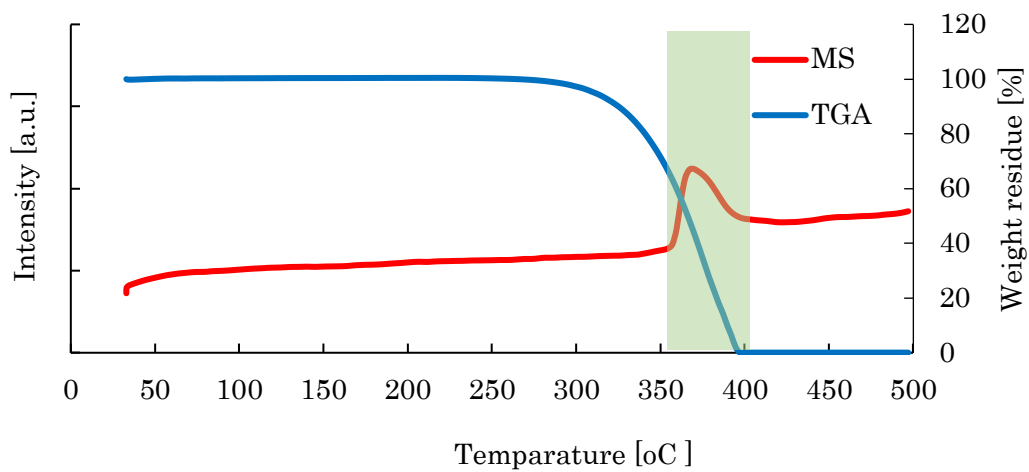


図 4-6(B) DABA の TG-MS スペクトル

(C)

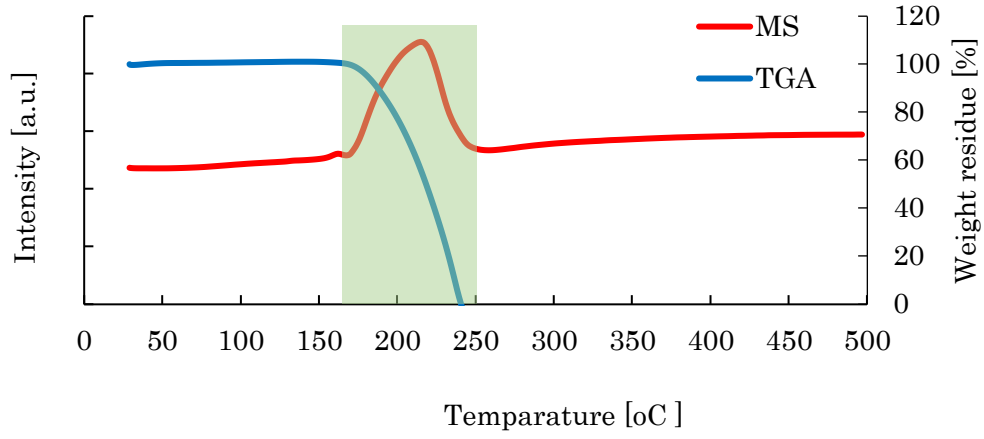


図 4-6(C) IMP の TG-MS スペクトル

(A)

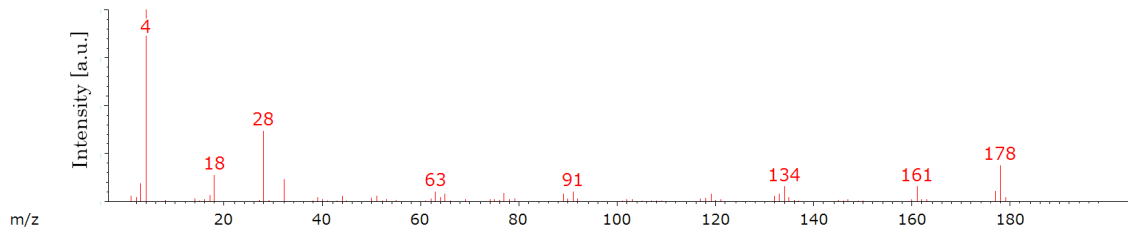


図 4-7(A) CpODA のメイン MS スペクトル

(B)

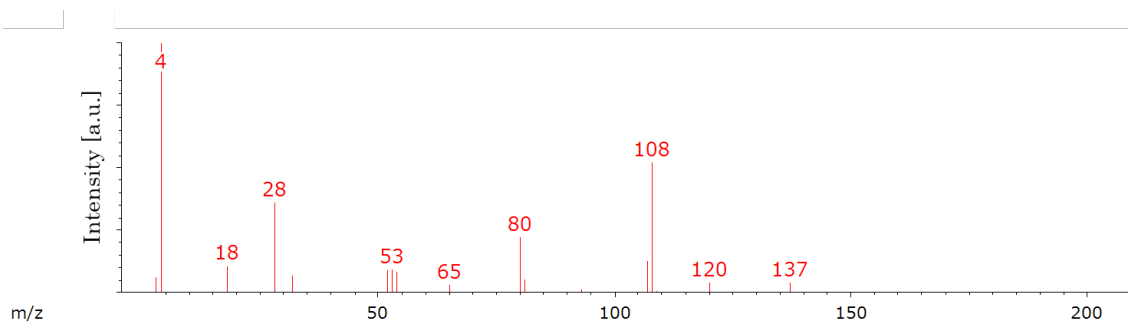


図 4-7(B) DABA のメイン MS スペクトル

(C)

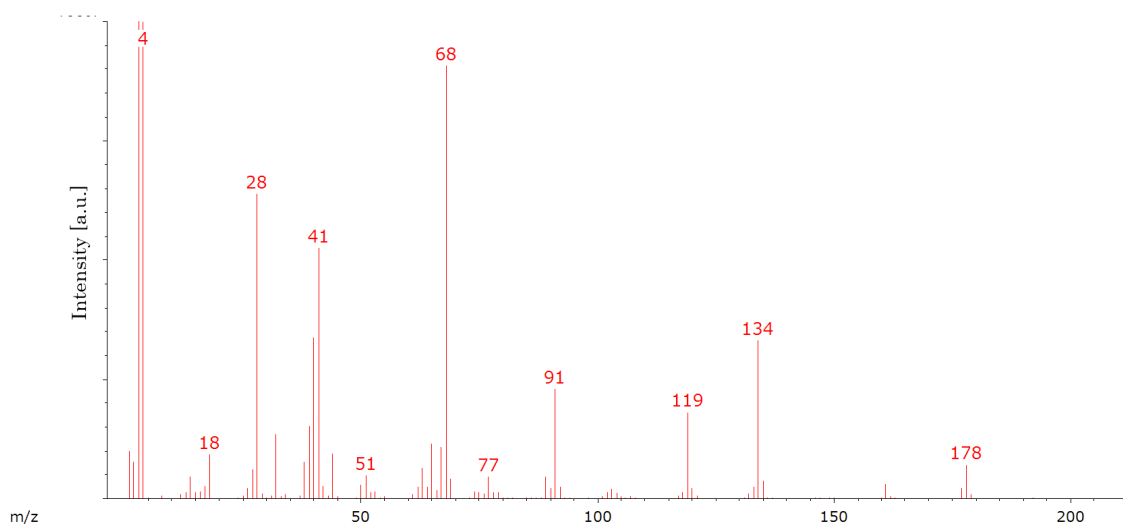
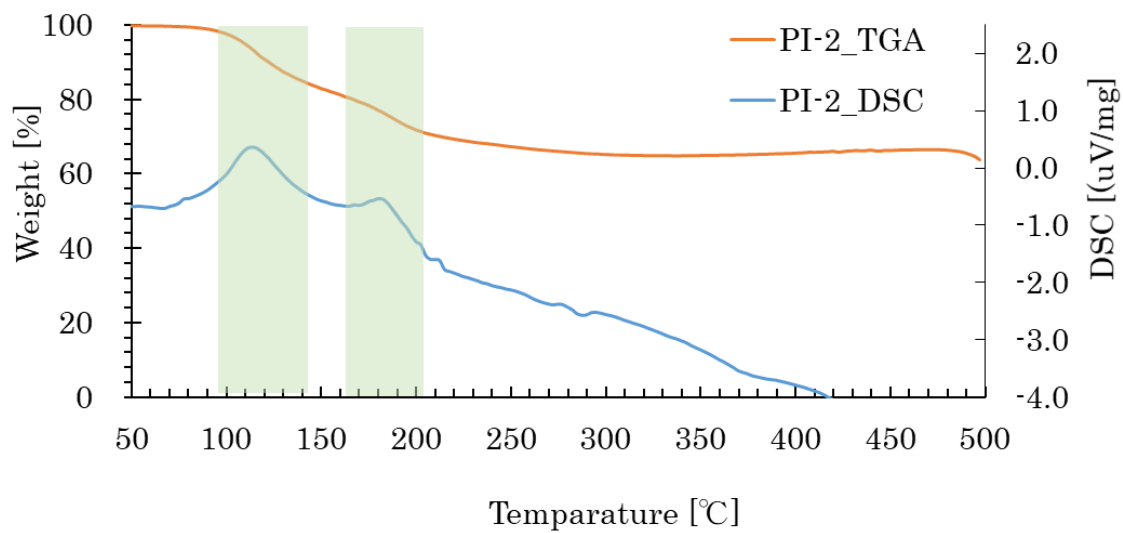


図 4-7(C) IMP のメイン MS スペクトル

次にガラス基板上にポリアミック酸溶液(PAA-2)をスピコートし、VCD 装置を用いて 13Pa まで真空乾燥し、空气中で 100°C で 10 分間ホットプレートにて加熱をした。このポリアミック酸膜を TG-DSC-MS 測定器で評価した。TG-DSC-MS の測定条件は 4.2.4.3 と同様である。図 4-8 から 100~140 °C で重量減少が発生し発熱ピークも同時に観測された。また 160~200 °C でも重量減少と発熱ピークが観測されたため、溶剤の TMU と添加剤の IMP 由来のイオンピークを追跡した(図. 4-9)。

最初の 100~140 °C 領域においては TMU 由来のイオンピークが観測されたことから TMU の蒸発反応が発生していたと推察される。その後の 160~200 °C では IMP の分解と想定されるイオンピークが確認されたため、本サンプル条件の CpODA-DABA 構造、溶媒が TMU のポリアミック酸において IMP は 150 °C 以下であればポリイミド膜内に残存しやすく、150 °C 以上の加熱工程で分解し始めることが確認された。

(A)



(B)

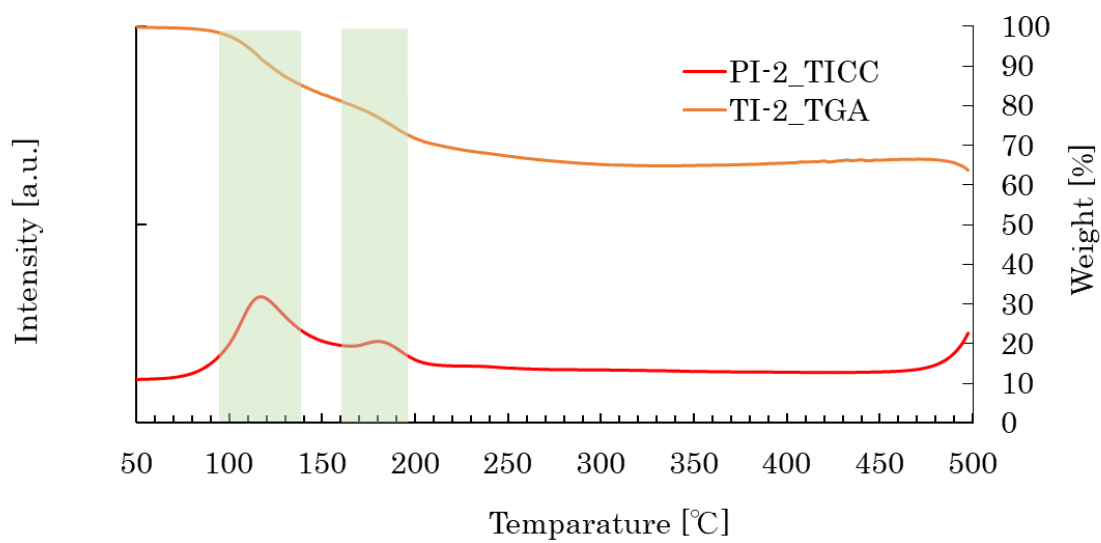
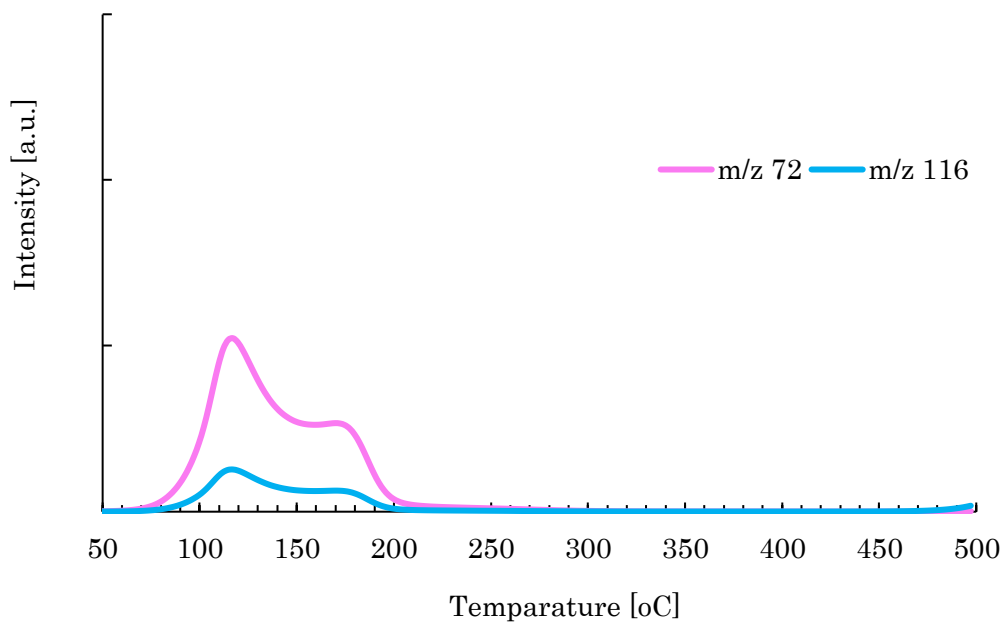


図 4-8 PI-2 の TG-DSC(A) と TG-MS(B) スペクトル

(A)



(B)

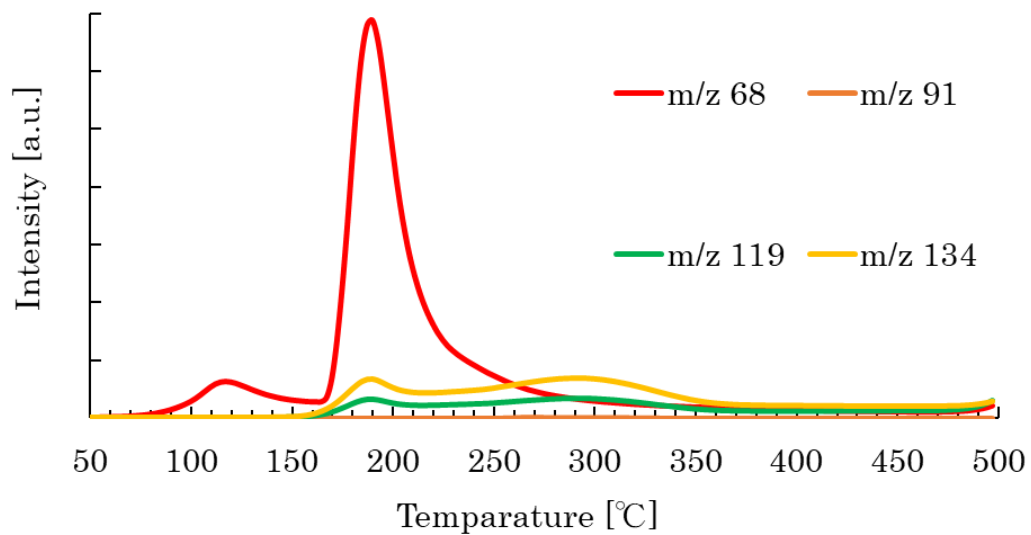


図 4-9 PI-2 に含有している TMU 由来の GC-MS スペクトル(A)と IMP 由来の GC-MS スペクトル(B)

4.3.3.3 ポリイミドフィルムの熱重量減少

第3章同様に加熱イミド化後のポリイミド膜の熱重量減少を評価した。また IMP の残存評価のため、IMP 無添加ポリイミドと IMP 添加ポリイミド膜を GC-MS にて評価した。膜厚約 10 mm のポリイミド膜の作製は以下の昇温条件であり、成膜後に TG-MS 評価を実施した。

ステップ加熱条件：①100 °C -Air, ②100 °C -(O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ③130 °C -30 min. (O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ④ 380 °C -30 min, (O₂ 濃度 ≤ 20 ppm), ⑥80 °C -Air, 昇温速度: 10 °C / 分

TG-MS 測定は 4.2.4.3 の条件通り、ポリイミド膜を削って測定するため、本評価は IMP 無添加のポリイミド膜がクラックによる破断が発生していても評価可能であった。

各ポリイミドは 470 °C 付近から熱重量減少が確認され、GS-MS のピークも大きくなった。作製したポリイミド膜の中で加熱中に分解している成分を確認するため、各原材料の GC-MS のメインピークを用いて評価した。

PI-1 は 470 °C 以上で CpODA と DABA 由来と想定されるイオンピークが検出された。CpODA と DABA は単体評価で 300~400 °C 領域でも分解し、イオンピークが発生していたがポリイミド化することで高温領域でのみ熱分解した。

PI-2 は 420 °C 付近で CpODA, DABA, IMP 由来のイオンピークが確認され、PI-1 と比較して熱分解されやすい傾向にあった。また PI-1 と PI-2 では熱重量減少 1% の Td¹ が 477 °C と 467 °C と有意差があった。PI-2 は IMP 由来のイオンピークが顕著に発生していることから、ポリイミド膜作製時に IMP の分解物が残存していた可能性が高いと想定された。

表 4-7. 2-step 条件の 100-130-380 °C で加熱イミド化した各ポリイミドの
1%熱重量減少温度

加熱前	加熱後	PAA	添加剤	Td ¹
PAA-1	PI-1	CpODA-DABA	-	477 °C
PAA-2	PI-2	CpODA-DABA	IMP	467 °C

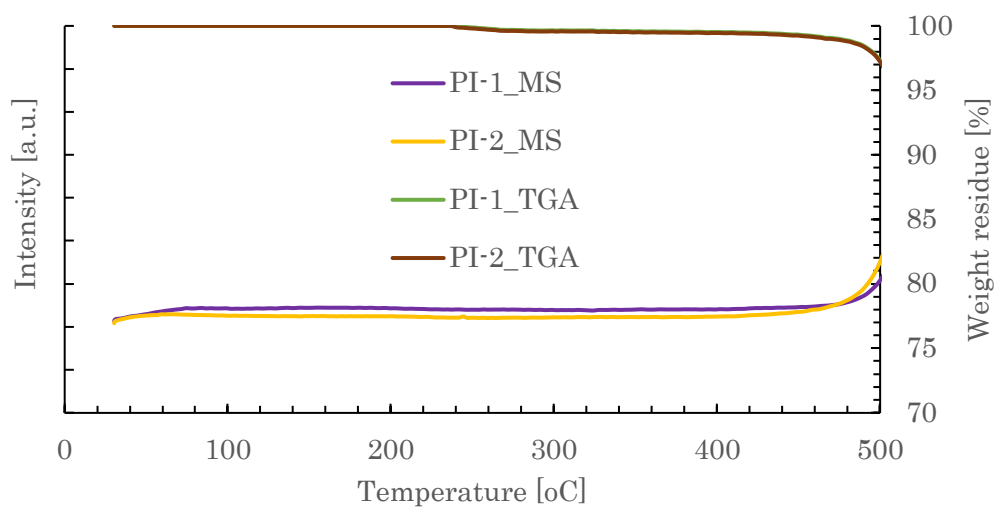


図 4-10. 2-step 条件の 100-130-380 °C で加熱イミド化した各ポリイミドの TGA と GC-MS のスペクトル

(A)

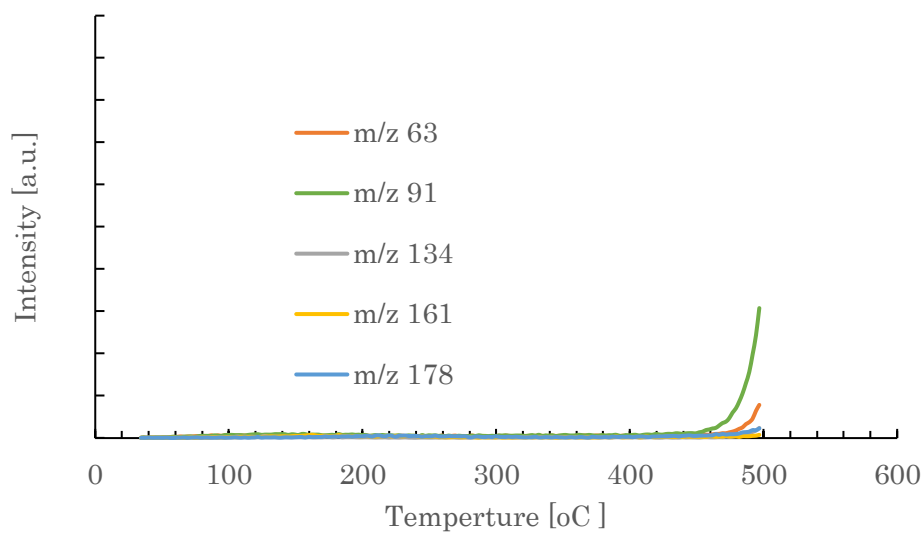


図 4-11(A) 2-step 条件の 100-130-380 oC で加熱イミド化した PI-1 の CpODA 由来の GC-MS スペクトル

(B)

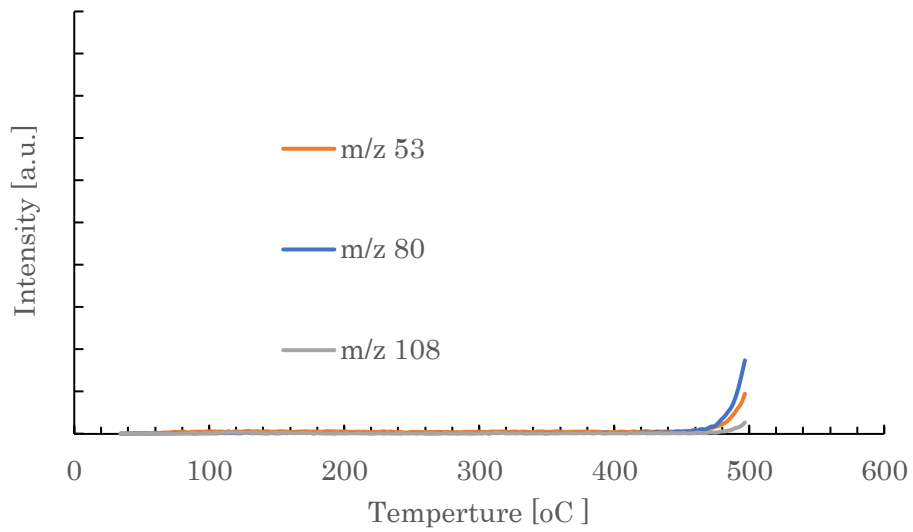


図 4-11(B) 2-step 条件の 100-130-380 °C で加熱イミド化した PI-1 の DABA 由来の GC-MS スペクトル

(A)

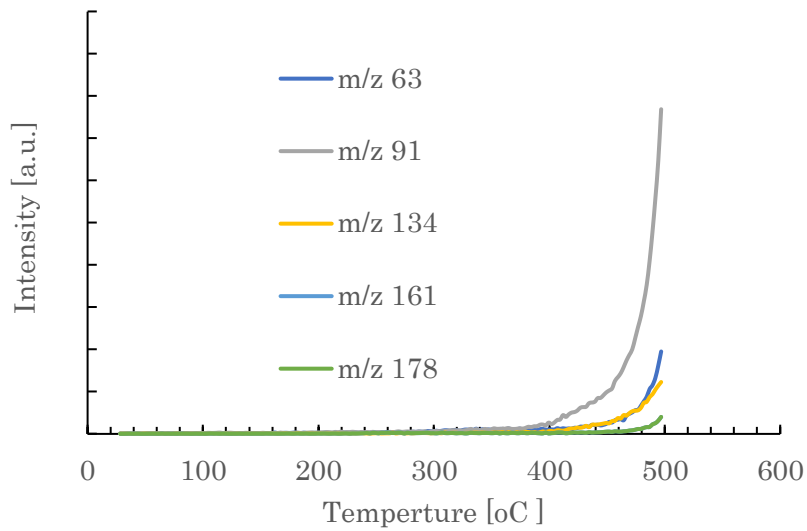


図 4-12(A) 2-step 条件の 100-130-380 °C で加熱イミド化した PI-2 の CpODA 由来の GC-MS スペクトル

(B)

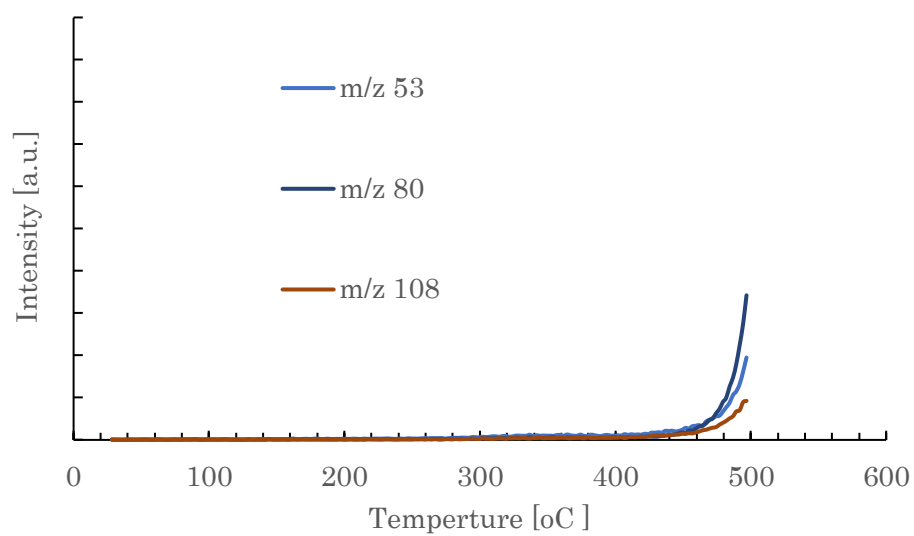


図. 4-12(B). GC-MS spectrum of derived from DABA in PI-2

(C)

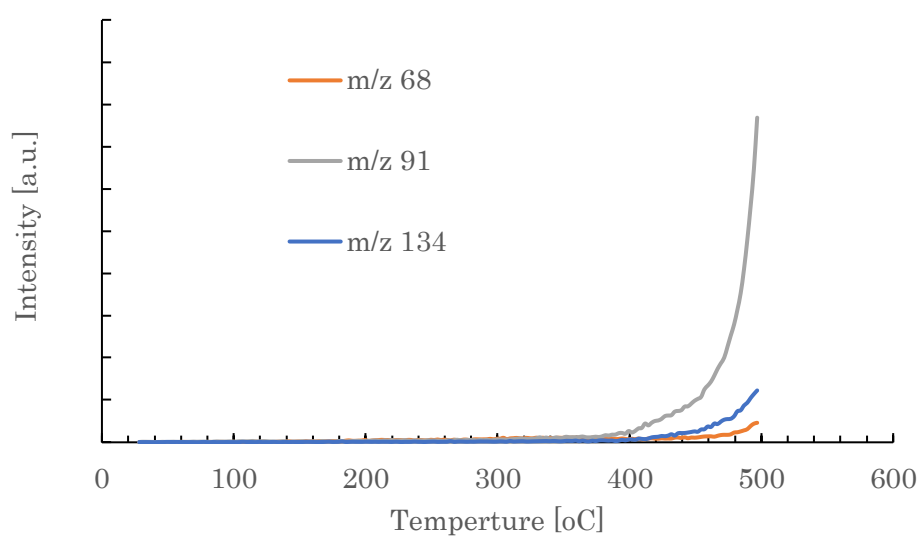


図. 4-12(C). GC-MS spectrum of derived from IMP in PI-2

IMP を添加することでポリイミド膜作製時の加熱温度を向上させることが可能となったため、成膜時の加熱条件変更による耐熱性の変化を評価した。膜厚約 10 μm のポリイミドフィルムを形成し、ポリイミドフィルムの TG 評価を行い熱重量減少 1% の Td^1 と熱重量減少 5% の Td^5 を評価した(表 4-8)。2nd 加熱 130 °C より 300 °C の方が Td^1 は低い傾向にあった。これは 2nd 加熱の温度が 130 °C の方は IMP が残存しやすく、300 °C は総加熱温度が高いことで総エネルギーが多くなり、IMP の分解物が少なくなったと想定される。3rd 加熱の温度は高い程に耐熱性が向上していた。

表 4-8 IMP を添加した PAA 膜を各温度条件で加熱イミド化した 100 °C-130 °C -380 °C (A)、100 °C -300 °C -380 °C (B)、100 °C -300 °C -400 °C (C)、100 °C -300 °C -420 °C (D) の熱重量減少 Td^1 と Td^5 温度

PI-2	加熱イミド化温度条件			Td^1	Td^5
A	100 °C	130 °C	380 °C	467 °C	492 °C
B	100 °C	300 °C	380 °C	482 °C	497 °C
C	100 °C	300 °C	400 °C	479 °C	497 °C
D	100 °C	300 °C	420 °C	482 °C	499 °C

4.3.4 ポリイミドフィルムの機械特性

膜厚約 10 μm のポリイミドフィルムを作製後にガラス基板から剥離し、フィルムが破断するまでの伸度を測定した。IMP を添加して 3rd 加熱の温度が高ければ伸度は向上した。

表 4-9 IMP を添加した PAA 膜を各温度条件で加熱イミド化した 100 °C-130 °C -380 °C (A)、100 °C -300 °C -380 °C (B)、100 °C -300 °C -400 °C (C)、100 °C -300 °C -420 °C (D) の機械特性一覧

PI-2	加熱イミド化条件			Ts [MPa]	E [%]	M [GPa]
A	100 °C	130 °C	380 °C	216.4	16.8	6.40
B	100 °C	300 °C	380 °C	223.1	17.6	4.24
C	100 °C	300 °C	400 °C	201.8	20.2	4.75
D	100 °C	300 °C	420 °C	210.9	20.6	3.95

機械特性向上の要因として第 3 章同様に加熱温度による高分子量化現象が発現したことが想定される。そのため加熱温度別に GPC 評価を試みたが、CpODA-DABA 系は剛直で溶解性が低いことから DMF 等の溶媒に不溶であったため、GPC での分子量評価は不可能であった。

これまでの各ポリイミド作製条件別の膜の物性評価を一覧化させた。高 T_g・高靱性のポリイミド膜を作製するには加熱工程を高温する方が優位になるが、Y.I. も向上し透明性の担保が不可となった。この透明性悪化に関して第 1 章でも述べ、第 3 章でも検証したポリイミドの化学構造起因による着色と分子内や分子間で形成される CT 錯体形成によるものが想定される。

ポリイミドの化学構造起因としては第 3 章同様にポリイミドの末端部のジアミンが酸化によりニトロ化している可能性が想定されるため、FT-IR を用いてニトロ基の増加を追跡、またニトロ化による透明性の変化について計算科学を用いて評価した。また第 3 章のように IMP の分解物 4MCA が末端に結合する可能性も高いと想定される。本論においてはそれ以外の着色の可能性を考慮し、CT 錯体形成に関しては、半脂環式構造であるためアミン由来の電子供与性の芳香環(ドナー)からテトラカルボン酸無水物に由来する電子吸引性置換基の芳香環(アクセプター)に可視光吸収による分子内の電荷移動による着色は発生しにくいと想定され、ポリイミド分子鎖間の CT 錯体形成は発現する可能性があるため、ポリイミド膜の配向性とポリイミド鎖間の評価と計算科学による透明性の変化についてシミュレーションで検証した。

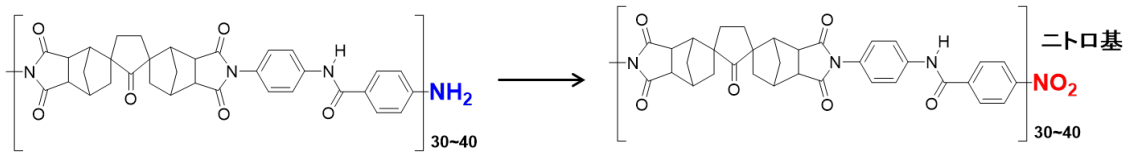
表 4-10 各加熱イミド化条件における IMP を添加した PI-2 ポリイミド膜の特性一覧

項目			PI-2		
			CpODA-DABA + IMP		
イミド化温度条件			100— 130-380 °C	100— 300-380 °C	100— 300-400 °C
光学特性	透過率@400 nm	%	82.7	81.5	78.0
	Y.I.	-	2.8	3.0	4.3
熱特性	CTE	100-350 °C ppm/°C	11.2	10.6	9.9
	Tg	°C	441	446	449
	Td ¹	°C	467	482	479
	Td ⁵	°C	492	497	497
機械特性	Ts	MPa	216	223	202
	E	%	16.8	17.6	20.2
	M	GPa	6.4	4.2	4.8

4.3.5 CpODA-DABA 型ポリイミドの末端アミノ基の変化による着色の考察

加熱温度向上に伴い Y.I. の向上と波長 400 nm の透明率が低下していた。この要因として末端アミンのニトロ化が着色の要因の可能性と考えられるが、ニトロ基の FT-IR のピークは 1500~1540 cm⁻¹ であり、第 3 章同様に有意差が確認されなかった(図. 4-10)。これは芳香族のピークが 1500~1530 cm⁻¹ であるため、重なり見分けることが困難なこと、またニトロ基に酸化して変化している官能基が少ないことが想定された。

そこで初期のポリアミック酸の GPC の結果から 1/40 の末端部 (両端なら 1/20) で可視吸収が顕著に増えれば無視できない可能性があるため、末端がアミノ基からニトロ基に変化した時の透過率のシミュレーションし着色性を検証した。その結果 400 nm 付近からニトロ基による顕著な吸収が確認され、可視光領域が増大する可能性が高いことが確認された。そのためアミノ基からニトロ基への変化が僅かであっても透明性に影響する可能性が高いことが示された。



スキーム 2. 半脂環式ポリイミドの末端アミン基の酸化.

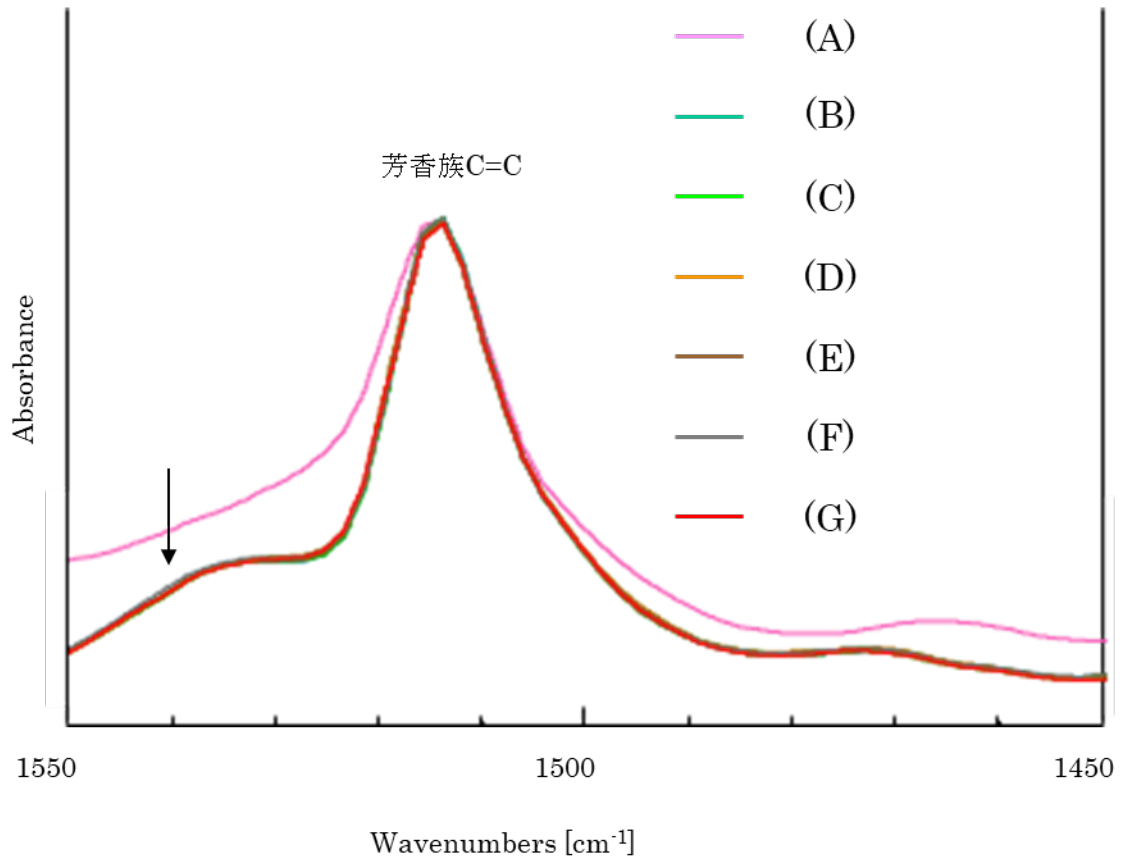


図 4-10 IMP を添加した PAA 膜を各温度で加熱した 100 °C (A)、200 °C (B)、250 °C (C)、300 °C (D)、380 °C (E)、130 °C-380 °C (F)、300-380 °C (G) の IR スペクトル

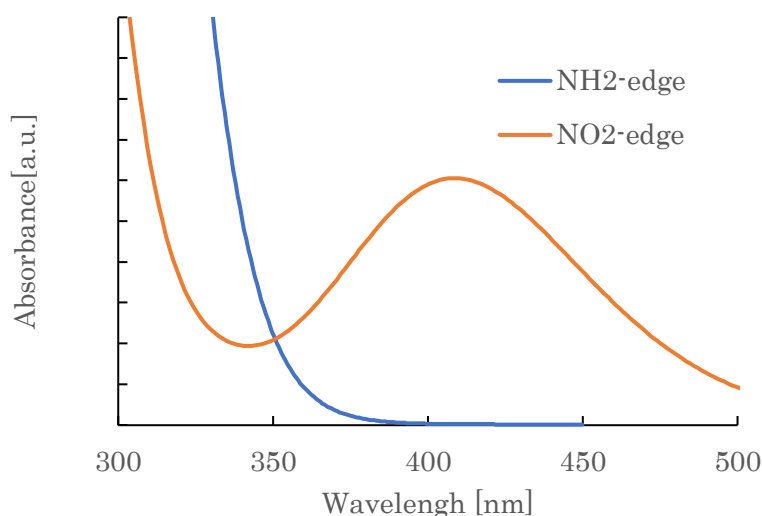


図 4-11 TD-B3LYPD3/6-31G(d,p)を用いた半脂環式ポリイミドの末端ニトロ化による吸収波長のシミュレーション

4.3.6 ポリイミドフィルムの屈折率による配向性

次にポリイミド鎖間の CT 錯体吸収の検証にあたり、ポリイミド膜の配向性を評価するためプリズムカップラーによる面内・面外の屈折率を測定した。3 章同様に面内の屈折率が高ければ、ガラス基板に対してポリイミド鎖が平行な状態で配列していることを意味している。そのためガラス基板に対しての官能基の平行性や垂直性を言及していることではなく、ポリイミド鎖の並びを示している。

ガラス基板の上に厚さ約 10 μm のポリイミドフィルムを作製し、フィルムの屈折率を測定した。IMP 無添加の PI-1 は 200 $^{\circ}\text{C}$ 程度から面内方向の屈折率(TE)が飽和したのに対し、IMP を添加した PI-2 は 150 $^{\circ}\text{C}$ 程度で飽和していた。このことから IMP は面内配向性を向上させていることが確認された。

また 3 章では更に加熱温度が向上すると IMP の分解由来と想定される屈折率の低下が最大値から 0.01 程度あったが、CpODA-DABA 構造では面内方向の屈折率 TE はほとんど低下せず、0.003 程度であった。これは CpODA-DABA は直鎖で剛直な構造であり、CpODA はスピロ構造で分子運動が抑制され、ケトン基や DABA の由来の水素結合やファンデルワールス力等の分子間力が大きいことで一度形成された配向性が崩れにくいためと想定された。

3rd 加熱温度 380 °C に固定して 2nd 加熱の温度を変化させたサンプルでは TE 方向の屈折率に有意差はなかったため、IMP 存在下では加熱温度 130~150 °C 程度で配向性が確定していると考えられる。

また 3 章同様に IMP は 300 °C 以上の加熱で平均屈折率 n_{av} や複屈折率 Dn は影響がないことが確認された。

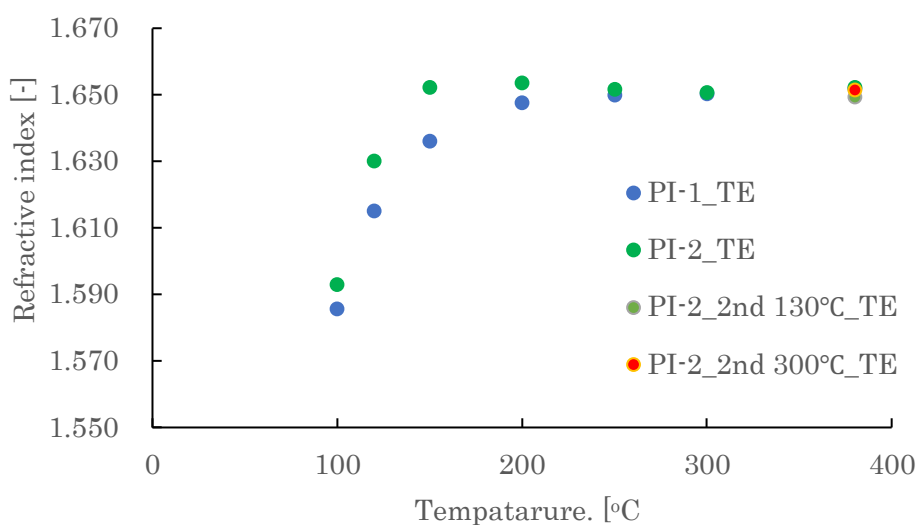


図. 4-12. 各温度条件で加熱イミド化された PI-1 と PI-2 の面内方向(TE)の屈折率のプロット

表 4-11. 各温度条件で加熱イミド化された PI-1 と PI-2 の光学特性

	Temp. [°C]	100	120	150	200	250	300	380	130_380	300_380
PI-1	TE	1.586	1.615	1.636	1.648	1.650	1.650	1.652	1.652	1.651
	TM	1.569	1.568	1.575	1.579	1.577	1.568	1.576	1.576	1.575
	n_{av}	1.580	1.599	1.616	1.625	1.626	1.623	1.627	1.627	1.626
	Δn	0.017	0.047	0.061	0.069	0.073	0.082	0.076	0.076	0.076
PI-2	TE	1.593	1.630	1.652	1.654	1.652	1.651	1.652	1.649	1.651
	TM	1.578	1.588	1.588	1.583	1.576	1.577	1.575	1.577	1.576
	n_{av}	1.588	1.616	1.631	1.630	1.627	1.626	1.627	1.625	1.626
	Δn	0.014	0.042	0.064	0.071	0.075	0.074	0.077	0.073	0.075

4.3.7 ポリイミドフィルムの XRD による配向性

次にポリイミド鎖間の距離やその秩序性を評価するため XRD を用いて検証した。ガラス基板上に厚さ約 10 μm のポリイミドフィルムを作製し、フィルムの XRD によるポリイミド鎖間の距離を 2θ から算出、また半値幅 (FWHM) による秩序性を評価した。IMP 無添加の PI-1 はひび割れによる測定の誤差が大きかったため、IMP を添加した PI-2 のみ測定した。本章で述べる秩序性はポリイミド鎖間の距離のばらつきを意味しており、ポリイミド鎖間の距離は 2θ で示している。

2^{nd} 加熱温度 130 $^{\circ}\text{C}$ では 2θ は 16.66 であったが、300 $^{\circ}\text{C}$ では 2θ は 16.76 となりポリイミド鎖間の距離は短くなっていた。また 3^{rd} 加熱温度が高くなると 2θ は大きくなっていることから、ポリイミド鎖間の距離は短くなっていることが示唆される。つまり加熱温度が高いとポリイミド鎖間の距離が短くなる傾向にあり、それは途中の 2^{nd} 加熱においても高温であればポリイミド鎖間の距離は短くなった。

また FWHM は 3^{rd} 加熱の温度が高い条件では狭くなったため、ポリイミド鎖間の秩序性は向上していることが示唆される。しかし 2^{nd} 加熱 130 $^{\circ}\text{C}$ と 300 $^{\circ}\text{C}$ で FWHM は 300 $^{\circ}\text{C}$ の方が僅かに広いことから高温条件下であれば FWHM が狭くなるわけではないことが確認された。 2^{nd} 加熱 130 $^{\circ}\text{C}$ 固定で 3^{rd} 加熱を 380 $^{\circ}\text{C}$ と 400 $^{\circ}\text{C}$ で比較すると 2θ と FWHM は同等であった。

そのため 2^{nd} 加熱の温度領域(130~300 $^{\circ}\text{C}$)は 2θ の値、つまりポリイミド鎖間の距離や秩序性を整えるタイミングであり、この時に急激な高温条件下に設定した場合はポリイミド鎖間の距離が複数形成されたまま固定され、FWHM の値が広がってしまったことが想定される。これは 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度領域では 4.2.3.2 で示された IMP の分解が発生することも寄与していることが想定される。

また屈折率の配向性評価を考慮すると 2^{nd} 加熱において配向性が確定され、 3^{rd} 加熱では配向性が崩れることなくポリイミド鎖間の距離が縮小されたと考えられる。

表 4-12. IMP を添加した PAA 膜を各温度条件で加熱イミド化した 100 °C-130 °C -380 °C (A)、100 °C -300 °C -380 °C (B)、100 °C -300 °C -400 °C (C)、100 °C -300 °C -420 °C (D) の XRD から算出された 2θ と FWHM の値

PI-2	加熱条件[°C]			2θ [deg.]	FWHM [deg.]
A	100 °C	130 °C	380 °C	16.66	3.98
B	100 °C	300 °C	380 °C	16.76	4.05
C	100 °C	300 °C	400 °C	16.78	3.97
D	100 °C	300 °C	420 °C	16.80	3.92

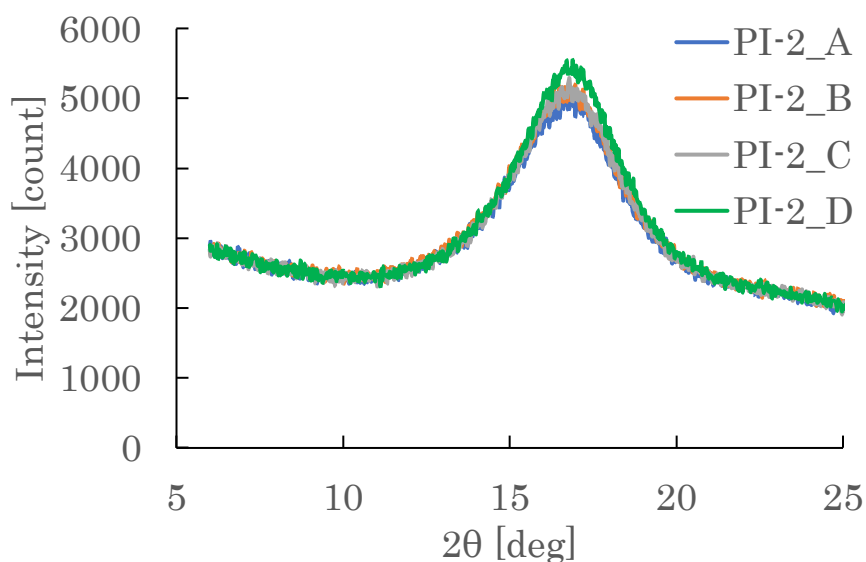


図. 4-13. IMP を添加した PAA 膜を各温度条件で加熱イミド化した 100 °C-130 °C -380 °C (A)、100 °C -300 °C -380 °C (B)、100 °C -300 °C -400 °C (C)、100 °C -300 °C -420 °C (D) の XRD スペクトル

4.3.8. 計算科学によるポリイミド鎖間の安定性の考察

B3LYP/6-31G(d,p) の関数を用いてポリイミド鎖間のエネルギー安定性を算出した。これは 2nd 加熱の影響でポリイミド鎖間の距離が変化して透過率, 屈折率, XRD の結果に差異が生じたため、予想されるポリイミド膜の状態を評価した。

各ポリイミド鎖間のシミュレーションによる結果から、相同型スタック構造は交互型スタック構造に比べて安定エネルギーであり、形成しやすいことが推定される。(図. 4-8) しかし図. 4-9 に示すように相同型スタック構造は最も吸収性が高く着色しやすいことが示された。

実際の透過率測定結果において 2nd 加熱温度 130 °C と 300 °C では Y.I. や 400 nm の透過率に有意差があり、300 °C の方が透過率は低下していることから、2nd 加熱温度が高くなると相同型スタックの膜構造になりやすい可能性が高く着色したと推定される。2nd 加熱温度 130 °C の方が透明である理由としては安定エネルギーのことを考慮すると交互型構造が多い可能性は低く、プリズムカップラーの屈折率は 2nd 加熱温度が 130-300 °C であれば影響がないことからことから面内配向性は同等と想定できる。また XRD によるポリイミド鎖間の距離は 2nd 加熱温度が 130 °C の方が広くポリイミド鎖間の距離が広いことで着色性が抑制されたと想定できる。シミュレーションにおいても DABA の $\pi\pi$ スタックは 0.35 nm 以下の距離で発生し、相互作用のエネルギーが安定になる。この配向性を低下させることなく、ポリイミド鎖間の距離を広げた要因として IMP が考えられる。すなわち IMP 添加ポリイミドであれば、2nd 加熱温度が低いと IMP が存在するため相同型スタックに近い構造体であってもポリイミド鎖間の距離は遠ざけられ、着色が抑制されると予想される。特に IMP は二量体を形成していた場合は、ポリイミド鎖間がより広げられる可能性がある。その後の 3rd 加熱で IMP が分解するとポリイミド鎖間の距離は短くなり着色されるが、2nd 加熱温度を 130 °C と低温に設定し、3rd 加熱で 380-400 °C に設定すれば 2θ を増大させず (ポリイミド鎖間の距離広げたまま) FWHM を下げられる (秩序性向上) ことから、熱硬化性の高い本研究のような CpODA-DABA ポリイミドであれば 2nd 加熱温度でポリイミド鎖間の距離を確保しつつ、3rd 加熱で配向性を崩すことなく秩序性が向上したと考えられる。

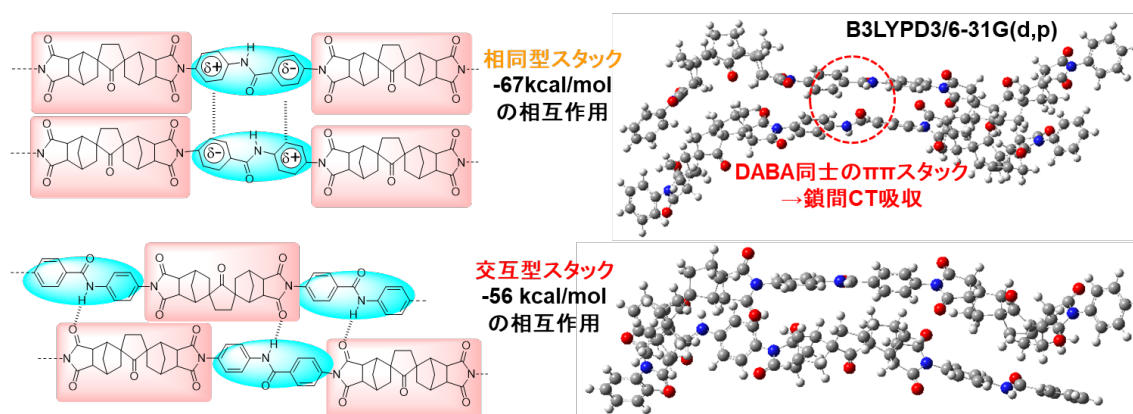


図 4-14 B3LYP/6-31G(d,p)を用いたポリイミド鎖のスタック構造の
安定性のシミュレーション

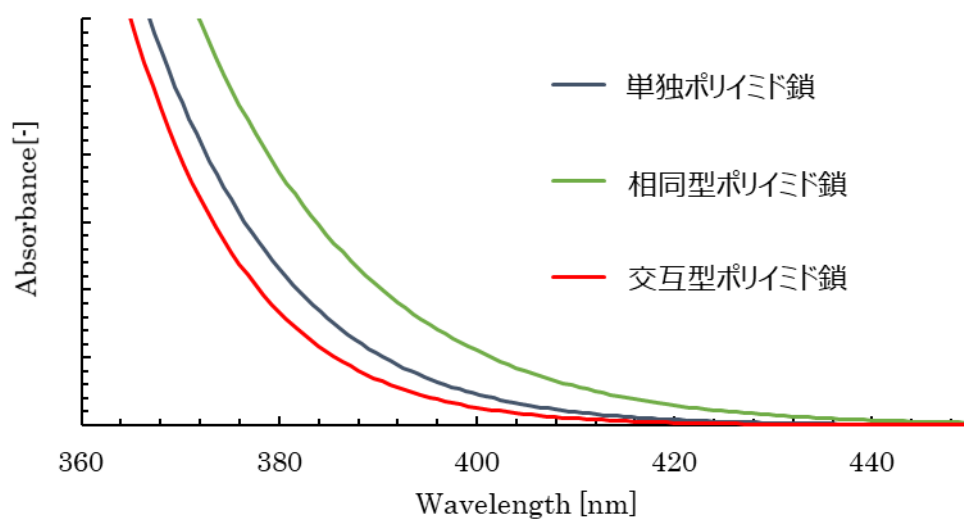


図 4-15 B3LYP/6-31G(d,p)を用いたポリイミド鎖のスタック構造による
吸収のシミュレーション

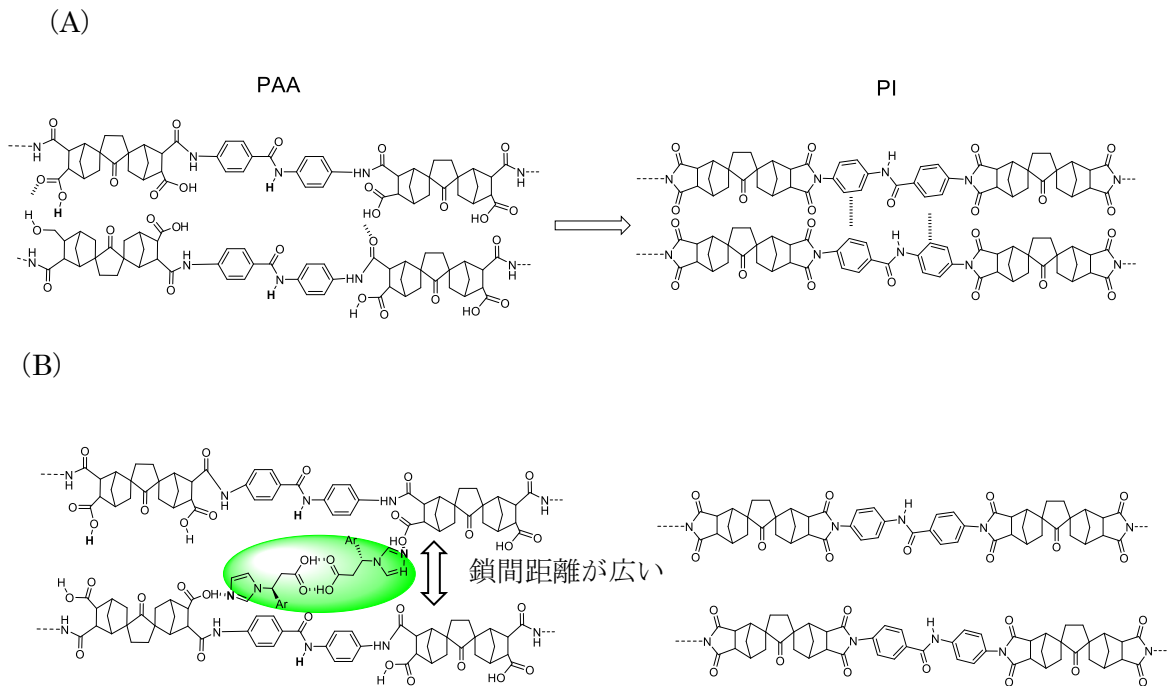


図 4-16. 予想される IMP の影響によるポリイミド鎖のスタック構造の変化

(A) PI-1, (B) PI-2

しかしポリイミド鎖間の距離を広げることはポリイミド鎖間の相互作用は低下させることにも連動し、耐熱性 T_g , CTE や靱性にも悪影響であることは先行研究例でも明白である。また IMP はポリイミド鎖間の距離を広げているが、相同型スタック構造を有しやすい配位をしている可能性がある。(図. 4-16) そのため IMP の影響で相同型スタック構造を形成しやすいと仮定するのであれば、今後の発展として IMP に代わる熱塩基発生剤として嵩高くない塩基発生剤で下記のような交互型スタックを誘発する化合物であれば更なる高透明、高耐熱性を有するポリイミド膜を形成する可能性が見出された。

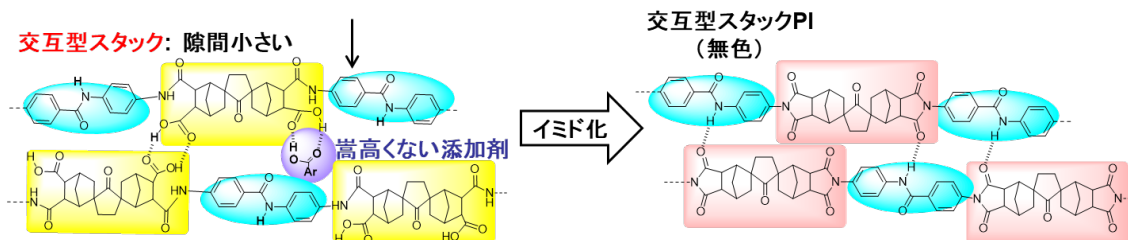


図 4-17. IMP に代わる塩基によるポリイミド鎖のスタック構造の変化

4.4 まとめ

本研究では、高耐熱、高透明、高靱性を有するポリイミド膜の作成に関して(半)脂環式ポリイミド膜の研究を実施した。ポリアミック酸からの合成においての手法を考案するため、潜在性熱塩基発生剤 IMP を用いてポリイミド膜の特性向上が可能か検証した。

まず高耐熱性を有するとされている CpODA と直鎖上の構造となり、ポリイミド鎖間の水素結合性が強いと予想される DABA を組み合わせた半脂環式ポリアミック酸 (CpODA-DABA) は FT-IR によって IMP のイミド化促進の傾向が確認され、リファレンスの 380 °C 加熱においてイミド化率がサチレートしていることを確認した。

光学特性においては IMP を添加したポリイミドフィルムは膜の割れを考慮せず、高温加熱が可能となったため、Y.I が ≤ 3 になる温度設定を検証した。その結果 3rd 加熱温度 380 °C であればターゲット値達成を確認した。

耐熱評価において CTE(100-350 °C 領域)は 2nd 加熱温度、3rd 加熱温度が高い程 CTE は低い傾向にあった。この結果について CTE は直鎖構造を有するポリイミド膜で低い値を示すことが一般的であり、CpODA-DABA の構造起因と想定される DABA の $\pi\pi$ スタック効果によるものと推察された。

屈折率による配向性評価では第 3 章と異なる興味深い結果を示した。すなわち CpODA-DABA のような高耐熱性を有するリジットな骨格のポリイミドは加熱温度を向上させ IMP が分解する温度領域においても TE の屈折率が低減しなかったため、一度配向したポリイミド膜は後続の加熱工程を実施しても配向性が崩れにくいことを示唆する結果となった。

XRD によるポリイミド鎖の距離の結果においては、2nd 加熱温度が 130 と 300 °C、3rd 温度が 380 °C と同じでも 2θ がわずかに変化した。これは 2nd 加熱温度が高いとポリイミド鎖間が短くなっていることを示していた。そのため屈折率の配向性と関連させて考察すると CpODA-DABA のような高 Tg な構造設計の場合、2nd 加熱温度(≤ 300 °C)で面内の配向性が決定し、3rd 加熱においては配向性を崩すことなくポリイミド鎖間が小さくなることを意味している。そのため Tg や伸度が 3rd 加熱の温度依存であったことはポリイミド鎖間の相互作用が強く影響していることが示唆されている。高 Tg、高伸度を有するポリイミド膜に設計するにはポリイミド鎖間の相互作用が必要と想定される。しかし高温加熱においては透過性が著しく低下するため透過性を維持しながらポリイミド鎖間の相互作用を強める必要がある。末端のアミンの酸化による着色であれば酸化防止剤の適用が必要であるが、

4 章

ポリイミド鎖間の相互作用の場合はポリイミド鎖間の状態をコントロールすれば高透明・高耐熱・低 CTE を有するポリアミック酸と熱塩基発生剤を用いたポリイミド膜の構築が可能となる可能性が見出せた。

4.5 参考文献

- [1] 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, **2011**, 68, 3, 127-131.
- [2] T. Matsumoto, H. Ozawa, E. Ishiguro, S. Komatsu, Properties of Alicyclic Polyimides with Bis-spiroornbornane Structure Prepared in Various Solvents, *J. Photopolym Sci. Technol*, **2016**, 29, 2, 237-242.
- [3] 小松伸一, 小池剛, 椎橋彬, 脂環式酸二無水物「ENEHYDE™ CpODA」の開発, *JXTG Technical Review*, **2019**, 61, 3, 110-114.
- [4] H. Ozawa, E. Ishiguro, Y. Kyoya, Y. Kikuchi, T. Matsumoto., Colorless Polyimides Derived from an Alicyclic Tetracarboxylic Dianhydride, CpODA, *Polymers*, **2021**, 13, 2824, 1-11.
- [5] 馬石平, 佐々木隆, 櫻井謙資, 高橋利禎, 熱可塑性ポリイミドの圧延による高次構造の発現, 高分子論文集., **1995**, 52, 6, 336-348.
- [6] 長谷川匡俊, 横田力男, FTIR によるビフェニル型ポリイミドの秩序構造形成の研究, ネットワークポリマー, **1998**, 19, 1, 18-33.
- [7] N. J. Everall, A. BiBBY, Improvements in the Use of Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Dichroism for Measuring Surface Orientation in Polymers, *Appl Spectrosc.*, **1997**, 51, 8, 1083-1091.
- [8] R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, In Situ Analysis of Chain Orientation Behavior in Thin Film Aromatic Polyimides by Variable Temperature pMAIRS during Thermal Imidization, *Macromol. Chem. Phys*, **2018**, 219, 1-13.
- [9] M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands, S. K. Kumar, Near-surface alignment of polymers in rubbed films, *Nature*, **1995**, 374, 20, 709-711.
- [10] M. Ree, W. H Goh, Y. kim, Thin films of organic polymer composites with inorganic aerogels as dielectric materials: polymer chain orientation and properties, *Polymer Bulletin*, 1995, 35, 215-222.

- [11] I. Hirosawa, N. Sasaki, H. Kimura, Characterization of molecular orientation of rubbed polyimide film by grazing incidence X-ray scattering, *Jpn. J Appl. Phys*, **1999**, 38, 583-585.
- [12] J. Wakita, A. Jin, T. J. Shin, M. Ree, S. Ando, Analysis of Molecular Aggregation Structures of Fully Aromatic and Semialiphatic Polyimide Films with Synchrotron Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering, *Macromolecules*, **2010**, 43, 1930-1041.
- [13] R. Iqbal, M. K. Khosa, M. A. Jamal, S. Iiyas, M. T. Hussain, M. Hamid, Rubbia Iqbal, Muhammad Kaleem Khosa, Muhammad Asghar Jamal, Sadia Ilyas, Muhammad Tahir Hussain, Mazhar Hamid, *Polym. Adv., Technol.* **2016**, 27, 221-227.
- [14] R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, Precise Analysis of Thermal Volume Expansion of Crystal Lattice for Fully Aromatic Crystalline Polyimides by X-ray Diffraction Method: Relationship between Molecular Structure and Linear/Volumetric Thermal Expansion, *Macromolecules*, **2017**, 50, 2112-2123.
- [15] K. Tanak, S. Ando, R. Ishige, Spontaneous Chain Orientation of Aromatic Polyimides Evolved during Thermal Imidization from Shear-Oriented Glassy Liquid Crystalline Precursors, *Macromolecules*, **2019**, 52, 5054-5066.
- [16] M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo, T. Sugimura, Spontaneous Molecular Orientation of Polyimides Induced by Thermal Imidization. 2. In-Plane Orientation, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7897-7909.
- [17] D. Yorifuji, S. Ando, Molecular Structure Dependence of Out-of-Plane Thermal Diffusivities in Polyimide Films: A Key Parameter for Estimating Thermal Conductivity of Polymers, *Macromolecules*, **2010**, 43, 7583-7593.
- [18] 照井貴陽, 松田祥一, 安藤慎治, 偏光 ATR FT-IR 法により評価したポリイミド薄膜中の分子鎖の配向状態と複屈折率の相関, ポリイミドの進歩, **2002**, 78-81.

5 総括

本論文では低温加熱におけるポリアミック酸をポリイミド化させる手法を考案するため、潜在性熱塩基発生剤を用いてイミド化率を促進させ、ポリイミド膜の機械強度向上の検討と、(半)脂環式ポリイミド膜の合成においてポリアミック酸をポリイミド化させる手法を考案するため、潜在性熱塩基発生剤 IMP を用いてポリイミド膜の機械強度向上の検討、並びに高耐熱性を有する高透明ポリイミド膜を形成する研究を実施した。

第1章では、大容量情報のデジタル処理や通信ネットワークの著しい発達に伴って、高品位の画像や動画を手軽に扱えるようになり、ディスプレイの多様性について述べた。今後はガラスで構成されているようなフラットパネルだけではなく、軽くて薄く自由に曲げられるディスプレイが要望されていくと予想される。そこでフレキシブル材料としてプラスチック基板の開発が進められており、高透過率、低線膨張率、表面平坦性、耐熱性、耐薬品性、水蒸気バリア性など多くの性能が必要となるためポリイミドが注目されている。ポリイミドの成膜性においては酸、塩基発生剤を用いて光と熱で反応させる感光性材料の研究が盛んである。これは高機能性であるポリイミド、またはポリイミドも類するポリベンズオキサゾールを任意的に反応させて永久膜として残存させている事例であるが、光と熱両方が成膜工程として必要となる。感光性を要さないのであれば容易に作業が可能な熱だけでの成膜性向上が望ましいことを言及した。また透明性があるフレキシブル材料であれば用途が広がることも示したが、(半)脂環式ポリイミドは脆く機械特性が低いため産業には適さない。そこで活用される化学イミド化による分子量低下を防ぐ研究事例が多数報告されているが、化学イミド化に使用される液剤は水での除去が必要であるため、難溶性の高耐熱ポリイミドの産業化は困難である。そこで容易にイミド化が進行すると想定される熱塩基発生剤の検討について言及した。

第2章ではエポキシ硬化促進剤として研究していた材料をポリイミド促進剤として適用可能か検証した。はじめに熱塩基発生剤の熱に対する挙動を確認し 140~150°C の加熱があれば塩基であるイミダゾールが発生することが確認された。PMDA-ODA 型のポリアミック酸に添加し、イミダゾール単独添加したポリアミック酸よりも容器安定性は高く、高分子量化やイミド化は抑制されることが確認された。イミド化の促進においても 150°C の加熱で 90%以上のイミド化率が FT-IR によって確認され、低温の加熱でもイミド化が進行していることが証明された。一方、IMP を用いたポリイミド膜に IMP が残留しているか検証するため、ポリイミド膜を TG-MS を用いて評価し、150°C・30 分ではまだ IMP 由来のイ

ミダゾール($m/z = 68$) が 220°C 以上で検出された。しかし 180°C -30 分の加熱工程では ($m/z = 68$) のピークが不検出であるため 180°C 以上であれば IMP が残留しないことが示された。また 150°C の加熱条件で IMP を添加したポリイミド膜の方が無添加のポリイミド膜よりも熱重量減少が少ないことから、IMP が残留していても無添加ポリイミド膜よりも耐熱性が高いことが示された。ポリイミド膜の機械特性は塩基を添加したポリイミド膜の方が伸度は 61%から 88%と上昇しており、機械特性が向上していた。これはイミド化率の促進に伴いポリイミド鎖の剛直性が向上したことによってポリイミド膜の靱性が向上したと想定される。

第 3 章では、(半)脂環式ポリイミド膜の合成においてポリアミック酸をポリイミド化させる手法を考案するため、潜在性熱塩基発生剤 IMP を用いてポリイミド膜の機械強度向上が可能か検証した。まず芳香族ポリアミック酸同様に半脂環式ポリイミド(H'PMDA-ODA)は FT-IR によるイミド化促進の傾向が確認され、リファレンスの 350°C で焼成した無添加ポリイミドフィルムのイミド化は、 150°C での IMP 触媒条件の場合と同等であった。光学特性においては IMP を添加したポリイミドフィルムは 320 nm 付近に吸収を示したが、可視光領域への影響は小さく、Y.Lは無添加フィルムと同等であった。また、その他の屈折率や複屈折も $\geq 250^{\circ}\text{C}$ 加熱においては IMP による変動はなく同等であり、光学特性に影響がないことも確認された。耐熱評価において CTE 評価は 250°C では、IMP を使用したポリイミドフィルムは、添加剤を使用しない場合と比較して、同等レベルの CTE を有し、特性に影響を与えないことが確認された。また IMP を用いることで 300°C 以上の加熱工程に耐えられるポリイミド膜の形成が可能となり、 T_g の向上も可能となった。熱重量減少では 250°C 加熱の時 T_g^1 は無添加と IMP 添加フィルムは同等レベルであり、 T_g^5 は約 5°C 向上した。同様に加熱温度を高く設定することが可能となったためポリイミドフィルムの T_g^1 は 487°C まで向上した。屈折率による配向性評価では加熱温度が 250°C 未満の場合、IMP を添加したポリイミドフィルムは、添加剤を添加していないポリイミドよりも TE が高く、面内配向が高いことが示唆された。このことから IMP が存在しているとポリイミド鎖と配位し異方性を有している可能性が高いことが推察された。加熱温度が 250°C 以上では屈折率の値は IMP 無のポリイミドフィルムの値と同じであり、配向も同等であった。これは第 2 章で示された加熱温度が高温であれば IMP が残留せずに分解するためと推察される。各加熱温度で形成したポリイミドフィルムの分子量変化において、加熱温度が 180°C を超えると不溶成分が発生し測定は不可能であったが、 150°C 以下では測定が可能であった。ポリアミック酸状態の分子量を 100%としたときに、この状態からの変化率を追跡すると、120

°C までは分解による低分子量化が進行し、150 °C からは解重合が抑制されていた。IMP 存在ポリイミドは IMP 無のポリイミドと比較して高分子量体になっていることが確認された。機械特性においては IMP を添加して 250 °C で加熱したポリイミドフィルムは無添加に比べて伸度が 0.7% から 7.5% と増加し、機械的特性が向上していることが確認された。また、IMP を用いることで前述同様に 300 °C 以上の加熱でポリイミド膜が形成可能となり、350 °C の加熱工程においては伸度 30.3% と非常に靱性が向上した。この要因として 3.4.5 で示されたように IMP はイミド促進効果と解重合が抑制されるため分子量の低下を防ぎ、かつ高分子量化が確認されていた。ポリイミドの機械特性は分子量に大きく寄与することは一般的に知られており、分子量が IMP 無に比べて大きくなったことで機械特性が向上したと推察される。IMP のイミド化促進においては芳香族ポリアミック酸の時と同様にエネルギー安定性が低く、イミド化の進行が容易になることが計算科学からも示された。また半脂環式ポリイミドの着色メカニズムにおいては末端アミンのニトロ化に加えて、末端アミンに IMP 由来の 4MCA が配位することで着色している可能性があることを導き出した。この着色においてはポリイミド鎖間の配位の影響は少ないことも示された。本研究は上記のことから熱塩基発生剤 IMP の低温加熱におけるイミド化以外に、(半)脂環式ポリイミドの作製を容易にする可能性を見出した。すなわち、膜が割れて産業的に難しい脂環式ポリイミドの成膜性を向上させ、かつ高温での加熱が可能となり膜特性の向上が可能となった。このことは H'PMDA-ODA 以外の構造でも適用できる可能性が高く、産業的には使用できない酸二無水物とジアミンを使用できることになったことを意味する。このことから透明ポリイミドの開発において、ポリアミック酸のさまざまな用途への展開が期待され、ポリアミック酸のさらなる可能性が見出されたと考えられる。ディスプレイパネル用途においてはガラス代替えとしての用途が期待され、Tg が 400 °C 以上を要望されることが多く、CTE も 15 以下が望ましいため、更なる高機能化が必要であること述べた。

第 4 章では高耐熱、高透明、高靱性を有するポリイミド膜の作製に関して(半)脂環式ポリイミド膜の研究を実施した。ポリアミック酸からの合成においての手法を考案するため、潜在性熱塩基発生剤 IMP を用いてポリイミド膜の特性向上が可能か検証した。

まず高耐熱性を有するとされている CpODA と直鎖上の構造となり、ポリイミド鎖間の水素結合性が強いと予想される DABA を組み合わせた半脂環式ポリアミック酸 (CpODA-DABA) は FT-IR によって IMP のイミド化促進の傾向が確認され、380 °C 加熱においてイミド化率がサチレートしていることを確認した。

光学特性においてはIMPを添加したポリイミドフィルムは膜の割れを考慮せず、高温加熱が可能となったため、Y.Iが ≤ 3.0 になる温度設定を検証した。その結果3rd加熱380°C以下であればターゲット値達成を確認した。

耐熱評価においてCTE(100-350°C領域)は2nd加熱温度、3rd加熱温度が高い程CTEは低い傾向にあった。この結果についてCTEは直鎖構造を有するポリイミド膜で低い値を示すことが一般的であり、CpODA-DABAの構造起因と想定されるDABAの $\pi\pi$ スタック効果によるものと推察された。

屈折率による配向性評価では第3章と異なる興味深い結果を示した。すなわちCpODA-DABAのような高耐熱性を有するリジットな骨格のポリイミドは加熱温度を向上させIMPが分解する温度領域においてもTEの屈折率が低減しなかったため、一度配向したポリイミド膜は後続の加熱工程を実施しても配向性は崩れないことを示唆する結果となった。

XRDによるポリイミド鎖の距離の結果においては、2nd加熱温度が130と300°C、3rd温度が380°Cと同じでも 2θ がわずかに変化した。これは2nd加熱温度が高いとポリイミド鎖間が小さくなっていることを示していた。そのため屈折率の配向性と併せて考察するとCpODA-DABAのような高Tgな設計の場合、2nd加熱温度(300°C以下)で配向性が決定し、3rd加熱においては配向性を崩すことなくポリイミド鎖間が小さくなることを意味している。そのため3rd加熱の温度依存であったTgや伸度はポリイミド鎖間の相互作用が強く影響していることが示唆されている。

そのため高Tg、高伸度を有するポリイミド膜に設計するにはポリイミド鎖間の相互作用が必要と想定される。しかし高温加熱においては透過性が著しく低下するため透過性を維持しながらポリイミド鎖間の相互作用を強める必要がある。

末端のアミンの酸化による着色であれば酸化防止剤の適用が必要であるが、ポリイミド鎖間の相互作用の場合はポリイミド鎖間の状態をコントロールする必要がある。

今後の発展としてIMPに代わる熱塩基発生剤として嵩高くない塩基発生剤で交互型スタックを誘発する化合物であれば更なる高透明、高耐熱性を有するポリイミド膜を形成する可能性が見出された。

研究業績

論文

1) Novel Thermobase Generator for Low Temperature Imidization of Polyamic Acid,
Jiro Hikida, Yoshinori Tadokoro, Naohiko Ikuma, Dai Shiota, Tadashi Tsukamoto, Yuji
Shibasaki, Yoshiyuki Oishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **36** (2023), in press.

2) Efficient thermal base generator for improving mechanical properties of
semi-alicyclic polyamic acid film,

Jiro Hikida, Naohiko Ikuma, Dai Shiota, Tadashi Tsukamoto, Yuji Shibasaki,
Yoshiyuki Oishi, submitted to *J. Photopolym. Sci. Technol.*

学会発表

1) Efficient Thermal-base Generator for Low Temperature Imidization of Polyamic Acid
Film,

Jiro Hikida, Yoshinori Tadokoro, Naohiko Ikuma, Dai Shiota, Tadashi Tsukamoto, Yuji
Shibasaki, Yoshiyuki Oishi, The 38th International Conference of Photopolymer Science
and Technology (ICPST38), B1-12, June 15, 2021

特許出願

1) ポリイミド前駆体組成物、ポリアミド酸、ポリイミド樹脂、ポリイミド膜、及び光学装
置、引田二郎、西條秀樹、塩田 大、小松伸一、特開 2019-189832.

2) 組成物、硬化物、硬化物の製造方法、塩、並びにポリイミド膜形成用組成物の経時変化
抑制及び成膜性向上剤、引田二郎、チョウエンセイ、塩田 大、特開 2020-19839.

謝辞

稿を終えるにあたり、本博士課程研究の機会を与えてくださるとともに、日頃より丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました岩手大学理工学研究科 大石 好行教授に深い感謝の意を表します。

学位論文をまとめるに当たり、副査を引き受けて下さり、多くのご支援と丁寧なご指導を賜りました、岩手大学理工学研究科 平原 英俊教授、芝崎 祐二准教授に深い感謝の意を表します。

本社会人博士課程過程への進学のための環境を整えて下さいました東京応化工業株式会社 佐藤 晴俊様、土井 宏介様のご両名に感謝の意を表します。

本社会人博士課程過程への進学と日頃の博士課程の遂行にあたり、多大なるご支援とご配慮を賜りました東京応化工業株式会社 塩田 大様、嶋谷 聡様、信太 勝様、佐藤 梓実様に感謝致します。

本博士課程研究において、塩形成の挙動や計算科学についての数多くのご助言を賜りました東京応化工業株式会社 伊熊 直彦様に感謝の意を表します。

本博士課程研究において、ポリアミック酸と熱塩基発生剤の合成、ポリイミド膜作製の手法について丁寧なご指導を頂きました東京応化工業株式会社 田所 恵典様に深い感謝の意を表します。

本博士課程研究における知的財産権利に関わる案件を、短期間にも関わらずご尽力頂きました東京応化工業 原田 知恵様に感謝の意を表します。

本博士課程研究における XRD の測定と解析において、丁寧なご指導を頂きました東京応化工業 佐々木 友彰様に深い感謝の意を表します。

本博士課程研究におけるプリズムカップラーの測定において、丁寧なご指導を頂きました岩手大学 塚本 匡助教に深い感謝の意を表します。

本博士課程研究における CpODA を用いたポリイミドの取り扱いの丁寧なご指導、並びに原材料の手配にご協力頂きました ENEOS 株式会社 小松 伸一様に深い感謝の意を表します。

最後に、今まで育ててくれた両親、兄と兄家族の皆様、そして、博士課程在籍中、陰ながら私を支えてくれた妻さくらこに感謝致します。