

報 文 1

脂環式酸二無水物「ENEHYDE™ (エネハイド) CpODA」の開発

機能材カンパニー
機能材研究開発部
機能化学品 Gr
こまつ しんいち
小松 伸一



機能材カンパニー
機能材研究開発部
機能化学品 Gr
こいけ たけし
小池 剛



機能材カンパニー
機能材事業化推進部
機能材事業化推進 3Gr
しいばし あきら
椎橋 彬



1. はじめに

当社は石油留分の一つであるナフサをクラッキングし、エチレン、プロピレンとともに各種の石油化学製品の製造と販売を行っている。その中でもノルボルネン化合物の1種である ENB (エチリデンノルボルネン) は、当社が開発した技術により製造され、主に EPDM (エチレンプロピレンジエン) ゴムの第3成分として用いられている。ノルボルネン化合物は、炭化水素でありながら橋架け構造を分子内に有し、他の炭化水素には見られない特長を製品に付与できることから、高機能性樹脂や有機合成化学品の原料、中間体などに応用され、新しい化学品の合成に役立っている。当社では、これまで培ってきた「ノルボルネンの化学」を活かした新規化合物群の創出を進めている。その中の一つとして脂環式酸二無水物である「ENEHYDE™ (エネハイド) CpODA (以下 CpODA)」を2018年12月に販売を開始した。

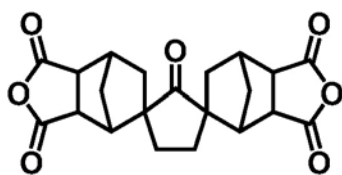


図1 CpODA の構造



図2 CpODA の外観

CpODA は、脂環式構造に加え、剛直な骨格を持つことから、CpODA の使用によりポリイミドフィルムに「高透

明性」「高耐熱性」「低熱膨張性」の特長を付与することができる。以下は、CpODA を使用して得られるポリイミド前駆体ワニスとポリイミドフィルムである。



図3 CpODA 製ポリイミド前駆体ワニス



図4 ポリイミドフィルム (左側が CpODA 製)

CpODA より得られるポリイミドフィルムの使用により、従来ガラスが使用されている部材のフィルムへの置き換えが可能になると考えており、例えばフレキシブルディスプレイの一部材として適用されることを想定している。

2. 一般的なポリイミドの用途や市場など

一般的なポリイミド(黄～褐色に着色)は、強固な分子構造(図5)をもつ最も耐熱性に優れたプラスチックであり、熱的性質だけでなく、機械的性質や化学的性質に関しても優れた性能を有している。

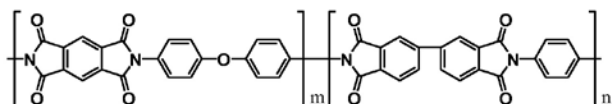


図5 一般的なポリイミド (Kapton-EN) の構造¹⁾

熱分解する温度は他のプラスチックよりも高く 500℃以上である。また耐寒性、耐摩擦性、誘電率、引張強度、伸び特性、引張弾性率、熱膨張係数にも優れ、薄膜化することもできるため半導体の分野においても使用されている。一般的なポリイミドの用途としては、フィルム、コーティング剤、保護膜、感光性樹脂、電気絶縁材料全般、ベアリング、耐熱塗料、断熱軸、断熱トレー、電子部品、自動車部品等があげられ、強固な性質から宇宙放射線耐性があり、人工衛星や宇宙探査機にも使用されている。

そのうち約 50% はフィルムとして使用され、その大部分が電子機器等のフレキシブルプリント回路基板 (FPC: Flexible Printed Circuit) 用として使われている。残りの約 30% は電線 (エナメル線) などの絶縁被覆用であり、10% が成形体、その他が 10% という比率になっている。トータルの使用量は 8,000t/年 (2011 年) と推定されている²⁾。主用途の FPC フィルムで、薄膜化 (25 μm ⇒ 12.5 μm) が進んでいることから、近年においても数量の大きな変化はほとんど無いと推測されている。

3. 透明ポリイミドとは

一般的なポリイミドは、原料に全芳香族モノマーを使用するため化学構造上、黄～褐色を呈するが、原料を脂環式モノマーやフッ素系モノマーに置き換えることで化学構造的に着色を無くすることができる³⁾。ただし、従来の透明ポリイミドは、無色透明ではあるものの、耐熱性や寸法安定性 (低熱膨張性) の点で十分でなかったため、一般的な有色ポリイミドが使われている用途に使用することは困難であった。それに対し、当社が開発した CpODA は、脂環式構造に加え、橋架け構造やスピロ構造を含む非常に剛直な骨格を持つことから、CpODA の使用によりポリイミドフィルムに「高透明性」「高耐熱性」「低熱膨張性」の特徴を付与することができる。CpODA 系ポリイミドのような透明ポリイミドを用いれば、これまでガラスが使用されてきた製品を、軽くて割れにくく、曲げたり折り畳んだりすることが可能となる。さらに有色ポリイミドを CpODA 系ポリイミドに置き換えることで FPC の意匠性向上が可能となる。適用可能な具体的用途としては、ガラス代替用途として、フレキシブルディスプレイ、フレキシブル太陽電池、フレキシブル有機 EL 照明等があり、有色ポリイミド代替用途として、透明 FPC、透明コーティング剤、透明保護膜、透明感光性樹脂、透明電気絶縁材料全般、透明耐熱塗料、透明断熱トレー、透明電子部品、透明自動車部品などを挙げることができる。

4. 透明ポリイミドに対する要求特性

液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイなどには、ガラスが多く用いられている。近年「曲面ディスプレイ」や「フレキシブルディスプレイ」に注目が集まっており、それを実現するためのガラス代替材料候補の一つとして透明ポリイミドに関心が寄せられている。フレキシブルディスプレイ以外のガラス代替用途であるフレキシブル太陽電池やフレキシブル有機 EL 照明などのデバイスに関しても、フレキシブルディスプレイと同様に透明ポリイミドフィルム上に無機層 (バリア層、透明導電層、半導体層など) を積層して作製する検討がなされている。それらの無機層を透明ポリイミドフィルム上に積層するには、通常 300℃ 以上のプロセス温度が必要となる。一方、透明 FPC など有色ポリイミド代替用途に関しても、透明ポリイミドフィルムと銅箔との積層体をハンダ溶融温度 (280 ~ 320℃) まで加熱するプロセスがある。高温時の寸法安定性の観点から、基板となる透明ポリイミドフィルムには無機層と同水準の熱膨張係数 (CTE: Coefficient of Thermal Expansion) が求められる。無機層と透明ポリイミドフィルムの CTE が異なると、位置ずれや剥がれやカール等の問題が生じる。無機層の CTE は 20ppm / K 以下であることから、透明ポリイミドフィルムにも無機層と同水準の CTE が要求される。一方、液晶型フレキシブルディスプレイ向けの透明ポリイミドには、視野角特性改善の点から低 Rth (厚み方向レターデーション) 特性などの光学特性が必要となる。

したがって、上記で例示したフレキシブルデバイス向けの透明ポリイミドフィルムには、300℃ 以上の耐熱性とともにも無機層と同水準の CTE が求められる。さらに、当該用途向けの透明ポリイミドフィルムには、光学特性や熱特性以外に製造プロセスや実際の使用に耐え得る機械強度 (引張強度、破断伸び、引張弾性率など) が必要となる。また透明 FPC 用の透明ポリイミドフィルムには、汎用 FPC 向け有色ポリイミドに求められる諸特性 (機械強度、銅との密着性、銅レベルの CTE、耐薬品性、折り曲げ耐性、ハンダ耐熱、低誘電率、低誘電正接など) も必要となる。

5. 透明ポリイミドモノマーの分子設計と合成

前述の要求特性を基に、透明かつ耐熱性が高く、CTE が小さなポリイミド用モノマーを分子設計するために、文献^{3)、4)}の以下の指針を基に新規ポリイミド用モノマーの分子設計を行った。

- ・脂環式でかつ分子鎖に分子運動を抑制する構造
 - ※多環構造、橋架け構造、スピロ構造 (ダイヤモンド構造) など
- ・主鎖が直線的で剛直な骨格構造
- ・水素結合や van der Waals 力等の分子間力の大きな置換基 (例: ケトン基など) を有すること

上記の指針をもとに図6に示すシクロアルカノン型酸二無水物を分子設計し合成を試みた。

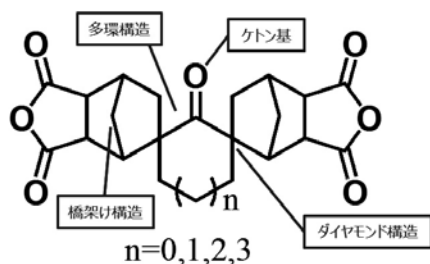


図6 シクロアルカノン型酸二無水物

出発原料は、シクロヘキサノンやシクロペンタノンなどの環状ケトンのマンニッヒ反応によって得られるβ-アミノカルボニル化合物とシクロペンタジエンとのDiels-Alder反応によって得られるビススピロノルボルネン(BSN)を利用した⁵⁾。反応経路を図7に示す。

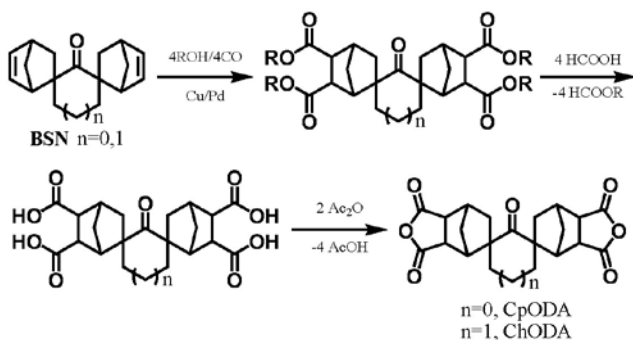


図7 シクロアルカノン型酸二無水物の反応経路

図7の反応経路に従って、シクロペンタノン型(CpODA)とシクロヘキサノン型(ChODA)の酸二無水物を合成した^{6), 7)}。CpODAやChODAは昇華精製法によって純度を向

上させることができる。より高純度化が可能なCpODAを選び、市販のジアミンとの重合およびフィルム化の検討を行った。

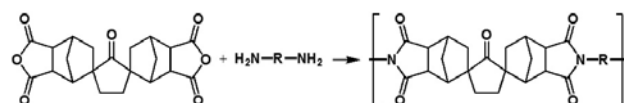


図8 CpODAとジアミンとの反応およびCpODA系ポリイミド

6. CpODA系透明ポリイミド

CpODAと代表的なジアミンより得られたポリイミドフィルムの各種データを表1に示す。表1に記載したフィルムの重合および製膜条件の概略を以下に記載する。まず窒素中で正確な化学量論量のCpODAとジアミンとのN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)溶液を調製し(濃度15~25mass%)、25℃で24時間攪拌することによって溶液重合を行う。得られたポリアミック酸ワニス(CpODAとジアミンとの付加反応物溶液)を製膜後の膜厚が10μmになるようガラス上にスピコートし、70℃のホットプレート上で1時間ほど溶剤を乾燥する。コートガラスをイナートオープン(酸素濃度<100ppm)に投入し窒素フロー下、室温から所定のバイク温度まで加熱する。バイク温度はジアミン種やイナートオープンの加熱方式によって異なるが300~400℃の範囲に設定する。バイク温度で1時間ほど保持した後、窒素フローのまま室温まで冷却する。CpODA/FDAに関しては、25℃での溶液重合では分子量が向上せず製膜しても脆いフィルムとなるため、DMAc/γ-ブチロラクトン=1/4(トリエチルアミン:5mol%)を用いる180℃溶液重合法でポリイミドワニスを作製した後、ポリアミック酸ワニスと同様の方法でフィルム化を行う。ガラスからフィルムを剥離する場合は90℃の湯浴に浸漬し、フィルムが剥離した後80~100℃のオープンで2時間ほど乾燥させる。

表1 CpODA系ポリイミドフィルムの各種データ

ポリイミド	バイク温度、℃	YI*	全光線透過率、%	HAZE	Rth* nm	屈折率 594nm	CTE ppm/K	Tg ℃	Td5% ℃	比誘電率 10GHz	誘電正接 10GHz
CpODA+DDE	360	1	90	0.4	140	1.60	50	376	496	2.77	0.0190
CpODA+DABAN	370	2	89	0.6	790	1.66	11	439	506	3.66	0.0170
CpODA+DATP	300	4	86	0.9	1080	1.70	7	352	498	2.55	0.0096
CpODA+FDA	300	1	89	0.7	80	1.60	31	454	502	2.91	0.0208
CpODA+BAPS-M	350	1	90	1.0	0	1.61	61	282	484	2.44	0.0124
CpODA+BAM	300	1	90	0.9	1	1.59	61	298	493	2.93	0.0099
CpODA+BPTP	300	6	87	1.3	888	1.66	17	491	483	3.02	0.0039
CpODA+TPE-Q	350	1	89	0.5	152	1.62	53	305	490	3.05	0.0110
CpODA+TPE-R	360	1	90	1.1	6	1.63	60	295	496	2.88	0.0110
CpODA+BAPB	350	1	88	0.6	96	1.64	52	307	499	2.65	0.0125
有色ポリイミド	-	21	25	17.4	570	1.73	27	n.d.	550	3.56	0.0196

*膜厚10μm換算 略称 DDE:4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、DABAN:4,4'-ジアミノベンズアニリド、DATP:4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、FDA:9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、BAPS-M:ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、BAM:1,3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、BPTP:ビス(4-アミノフェニル)テレフタレート、TPE-Q:1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、TPE-R:1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、BAPB:4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル

表1より何れのジアミンを用いてもYI（イエローインデックス）が6以下の透明ポリアイミドフィルムが得られ、特にジアミンとしてDDEやFDA、BAPS-M、BAM、TPE-Q、TPE-R、BAPBを用いるとYIが1程度の極めて無色透明なフィルムが得られた。表1に記載は無いがCpODA系ポリアイミドフィルムは紫外可視赤外線透過率も高く、TPE-Q、DDE、FDAに関しては340～2720nmの波長領域で80%以上の光線透過率を示した。全光線透過率に関しても86%以上を示し、特にYIが優れているフィルムほど全光線透過率が高い傾向を示した。一方、有色ポリアイミド（市販フィルム）は、褐色を呈しているためYIや全光線透過率は表1の通りYIが大きく、全光線透過率が小さな値を示し、紫外可視赤外線透過率（80%以上）に関しても810～2120nmと範囲が狭かった。HAZE（曇り度）は何れも1.3以下を示し、市販の有色ポリアイミド（HAZE：17.4）よりも優れた値を示した。厚み方向複屈折（ Δn_{th} ）はCTE（熱膨張係数）とトレードオフの関係を示すことが知られている⁸⁾。Rth（厚み方向レターデーション）は、 Δn_{th} に膜厚を乗じた値であるため、RthとCTEもトレードオフの関係を示す。CpODA系ポリアイミドも同様にCTEが小さい程Rthは大きく、逆にCTEが大きい程Rthは小さな値を示した。屈折率は、市販の有色ポリアイミドよりも低く、1.59から1.70の値を示した。エーテル含有ジアミン系で1.60前後の値を示し、アミドやエステルやビフェニル含有ジアミン系で1.65前後、共役系の長いテルフェニル含有ジアミン系で1.70の値を示した。CTEは、直線状のジアミンであるDABAN、DATP、BPTPを用いると20ppm/K以下の値を示した。ガラス転移温度（Tg）は、DABAN、FDA、BPTPを用いると400℃以上の値が得られ、5%重量減少温度（Td5%）については、DABAN、FDAが500℃以上の値を示した。比誘電率は膜厚ムラによって値が変化するためラボ作製フィルムの測定値は参考値となるが、市販の有色ポリアイミドよりも全般的に小さな値を示した。これは市販の有色ポリアイミドが全芳香族ポリアイミドであるのに対し、CpODA系ポリアイミドは脂環式ポリアイミドのためと推測される。一方の誘電正接は理論上、膜厚ムラに対しあまり影響を受けないため、測定値は比誘電率よりも正確な値と言える。DATPやBAMによって0.01以下の値が得られ、特にエステル含有ジアミンであるBPTPで優れた値が得られた。このようにCpODA系ポリアイミドは、透明高耐熱や低CTE以外に、ジアミンの種類を変えることにより、低Rthや高屈折率、低誘電正接など用途に応じて多種多様な特長を有する透明ポリアイミドを与えることが分かった。

前記で得られたCpODA系ポリアイミドを用いて、実際にフレキシブル太陽電池の試作を試みた結果、発電させることができた。図9の写真がフレキシブル太陽電池の試作品である。



図9 CpODA系ポリアイミドを用いたフレキシブル太陽電池

さらにCpODA系ポリアイミドを用いて、フレキシブル有機EL素子の試作を試みた結果、発光させることができた。図10の中央付近で2つ白く発光しているのが有機EL素子である。



図10 CpODA系ポリアイミドを用いたフレキシブル有機EL素子

7. 終わりに

当社で2018年12月に上市した「ENEHYDE™ (エネハイド) CpODA」は、脂環式構造に加え、剛直な骨格を持つことから、ポリアイミドフィルムに「高透明性」「高耐熱性」「低熱膨張性」の特長を付与することができる。当社では、今後もこれまで培ってきた「ノルボルネンの化学」を活かした新規化合物群の創出を進めている。

8. 謝辞

本研究の一部は、東京工芸大学の松本利彦名誉教授との共同研究の成果である。松本利彦名誉教授に感謝する。フレキシブル太陽電池を作製して頂いた東京大学 先端科学技術研究センター附属産学連携新エネルギー研究施設特任教授 久保貴哉博士に感謝する。

— 参考文献 —

- 1) 安藤慎治, 長谷川匡俊ら; 新訂 最新ポリアイミド—基礎と応用—, 第1章 低熱膨張・低吸湿膨張性ポリアイミド, (株) NTS, 288 (2010)
- 2) 永野広作; ポリアイミド・芳香族高分子最近の進歩 2013年,

- 38 (2013)
- 3) 松本利彦；有機合成化学協会誌, Vol.58, No.8, 62 (2000)
 - 4) 扇澤敏明；電子材料・実装技術における熱応力の解析・制御とトラブル対策, ～低熱膨張・高耐熱性エレクトロニクス関連材料の開発～ 技術情報協会, 27 (2006)
 - 5) 小松伸一, 足立倫明；特開 2011-162479
 - 6) 松本利彦, 小松伸一；WO2011-099518
 - 7) 木村亮介, 松本利彦；高分子論文集, Vol.68, No.3, 127 (2011)
 - 8) 佃壮一, 石井淳一, 長谷川匡俊；ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 2015 年, 175 (2015)