

高靱性・高透明性ポリイミド (4)

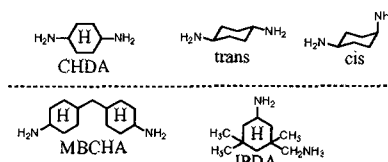
東邦大理 堀内正人、和田祐里子、長谷川匡俊

Abstract: We have been studied low-K and low-CTE polyimides (PI) derived from trans-1,4-cyclohexane diamine (CHDA) and their polymerization reactivity. In all the systems, salt was formed at the initial stage of poly(amic acid) (PAA) polymerization. Unexpectedly, only in the 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride (DSDA)/CHDA system, a considerably high molecular weight PAA was readily obtained after stirring only for 2 h without practical salt formation. This means a high production speed and a very high purity in this PI resin. The bulky steric structure of the DSDA moiety, which decreases the crosslinking density in the salt, probably contributes to its smooth polymerization. PI film of DSDA/CHDA displayed a high transparency (cut-off wavelength = 320 nm), a high T_g at 363°C, and a high thermal stability. In addition, this PI film was tough (elongation at break > 25 %) in contrast to the fact that most of aliphatic PI films are very brittle. PMDA/MBCHA also gives a transparent and a comparatively tough PI film. Surprisingly, copolymerization of a small amount of IPDA (10 %) (see Fig.1) enhanced significantly its film toughness (elongation at break > 50 %). These transparent/tough PI systems can be applicable to a plastic substrate in flexible film TFT-LCDs.

【緒言】現在の液晶ディスプレイ(LCD)にはガラス基板が用いられているが、ガラス基板は重くまた、衝撃に弱いため壊れやすいという問題点を抱えている。そこでガラス基板の代替材料として耐衝撃性があり、軽量で成型加工が容易なプラスチック基板が検討されている。

ここで要求される特性としては高靱性であり、さらにガラス並の高透明性を持ち、かつ TFT-LCD の製造工程時の熱(220°C)に耐えられる耐熱性が挙げられる。このような材料があれば、曲げたり丸めたり自在に収納可能なフレキシブルフィルム液晶ディスプレイが実現可能となる。しかしこれらの要求特性を満たす材料は今のところ知られていない。ポリエーテルスルホン(PES)が一部用いられているが T_g=220°Cで耐熱性の点で十分とは言えない。ポリイミド(PI)は極めて高い耐熱性を有するため、その候補として上げられるが、全ての要求特性を同時に満たすことは容易ではない。そこで本研究では主に脂環式ジアミンモノマーと脂環式および芳香族テトラカルボン酸二無水物を組み合わせることで、高靱性・高透明性・高 T_g を同時に有するフレキシブルフィルム(TFT-LCD)基板用 PI の開発を検討した。

Diamines



Dianhydrides

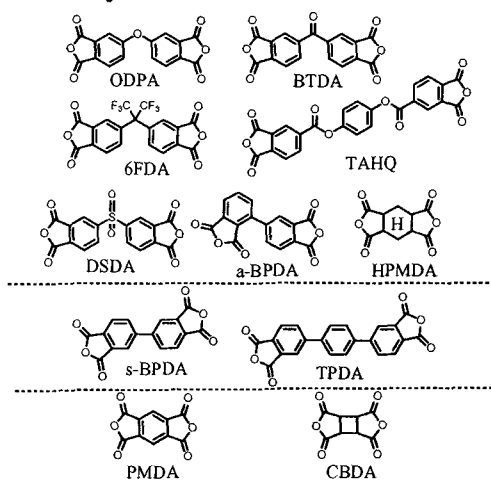


Fig.1 Structures of monomers studied.

【実験】本研究で重合反応性の検討に用いたモノマーの構造を図1に示す。詳細な重合条件、熱イミド化条件は【結果と考察】のところで示す。熱イミド化はTGAおよびFT-IRにより追跡した。得られたポリイミドフィルムについて紫外一可視透過率曲線、破断伸び(E_b)、弾性率、破断強度、複屈折、線熱膨張係数(CTE)、熱重量減少温度、 T_g 等を評価した。また誘電率は、 $K_{RI} = 1.1 \times n_{av}^2$ に基づいて平均屈折率から計算により見積った。

【結果と考察】これまで我々は主鎖中に剛直な脂環構造を導入して低誘電率・低熱膨張を同時に満たす半芳香族ポリイミドについて検討してきた [1-3]。特にジアミン成分として剛直な trans-1,4-cyclohexanediamine(CHDA)の使用は、目標とする特性を得るために有効である。しかしいくつかの重合系では重合初期に非常に強固な塩が生じ、重合が全く進まない。重合反応性を検討していた際、唯一、DSDA/CHDA系のみ塩形成が殆ど起らず、芳香族ジアミンを使用した時のように速やかに重合が進行することを見出した。一般に脂肪族ユニットを導入したポリイミドは膜韌性に乏しいといわれているが、表1に示すようにDSDA/CHDAポリイミドフィルムは破断伸びが20%以上と、比較的高い韌性を示した [3]。また、線熱膨張係数こそ 55ppm/K と高いものの、非常に高い T_g (363°C)、及び十分高い熱安定性も併せ持つことがわかった。また 250°Cでイミド化した場合、殆ど着色がなく極めて透明で、図2(g)に示すように320nm以上で高い透過率を示した。また複屈折が殆どなく、しかもフィルムは2つ折にしても折目が付きにくい等の特性を併せ持つことがわかった。

エーテル結合を含むODPA/CHDA系においても高韌性(破断伸び21%)、PESよりもはるかに高い T_g (349°C)を示す事がわかった。TAHQのようなエステル構造が韌性に寄与すると期待したが、破断伸びは4.1%と低い値であった。その他のCHDA系も図2で示すように比較的、高透明性は示すものの同時に高韌性を示さなかった。

Table 1 Properties of CHDA-derived PI systems.

酸二無水物	(η) (dL/g)	Cut off (nm)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)	T_g (°C)	ϵ	CTE (ppm/K)	Δn	$T_d^{N_2}$ (°C)	T_d^{air} (°C)
DSDA	1.43	320	25	3.51	0.11	363	2.88	55	0.0030	450	437
6FDA	0.67	315	10.8	2.63	0.112	333	2.62	58	0.0023	474	437
s-BPDA	1.50	370	10.9	5.95	0.227	350	3.15	10	0.1831	499	457
CBDA	4.40	240	7.4	4.93	0.136	ND	2.66	25	0.0199	437	397
ODPA	1.21	344	21	3.34	0.141	349	2.94	55	0.0050	487	429
TAHQ	1.14	334	4.1	5.6	0.177	ND	3.04	13	0.1350	471	423
HPMDA	0.39	240	3.4	2.19	0.0513	367	2.63	60	-0.001	436	375
BTDA	0.58	324	5.4	3.24	0.0954	337	2.96	45	0.0062	461	413
PES	-	305	40-80	2.5	0.0778	220	3.5	54	-	510	-

CHDAの代わりに同等の塩基性を持つ、メチレン結合含有MBCHA(図1)を用いた系の重合結果と膜特性を表2に示す。特にDSDA/MBCHA系では、CHDAを用いた時より強い塩形成が起り、塩がほぼ溶解して粘稠・均一な溶液になるまで、少なくとも6時間かかり、しかもCHDA系と比べて低重合度であった。また、膜韌性も十分ではなく、メチレン結合の存在により T_g 及び弾性率の減少が見られた。

また表2に示すようにPMDA/MBCHAも分子量さえ高くすればDSDA/CHDA系同様に高韌性($E_b=38\%$)、高透明性(Cut off=330nm)を同時に満たす事がわかった。しかし、PMDA/MBCHA系では重合時に塩形成が起こるため、再現性及び生産性の点で改善の余地がある。その他の候補としてはODPA/MBCHA系が破断伸び20%以上を示し

た。ODPA/CHDA系も比較的高靱性であった事を考えると、エーテル結合が靱性をだすために非常に有効であると言える。しかしながらODPA/MBCHAではジアミン、酸二無水物共に屈曲構造のためTgがそれほど高くなく、244℃であった。TAHQ/MBCHA系では、エステル結合とメチレン結合を含み、適度に屈曲構造を含むため、高靱性が期待されたが、破断伸びは5.3%と低い値にとどまった。

Table 2 Properties of MBCHA-derived PI systems.

酸二無水物	$[\eta]$ (dL/g)	Cut off (nm)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)	Tg (°C)	ϵ	CTE (ppm/K)	Δn
DSDA	0.79	320	8.4	2.54	0.129	280	2.83	59	-0.005
6FDA	0.89	320	8.6	2.47	0.106	267	-	-	-
s-BPDA	1.40	366	10.6	2.91	0.108	232	2.93	-	0.0143
CBDA	1.62	250	11.5	2.59	0.103	326	2.65	63	0.0066
ODPA	1.28	350	22.7	2.28	0.1	244	2.83	-	0.0027
TAHQ	1.64	340	5.3	3.4	0.117	ND	2.92	-	0.0963
HPMDA	0.37	240	0	-	-	301	2.58	60	0.0013
PMDA	1.67	330	37.6	2.08	0.0845	307	2.78	55	0.0079
a-BPDA	0.61	350	8.6	3.21	0.105	277	2.81	-	0.0010

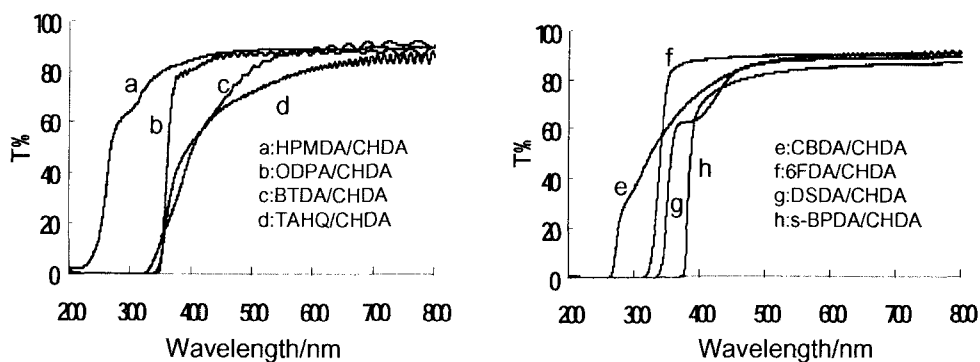


Fig.2 Transmittance curves of CHDA-based PI films.

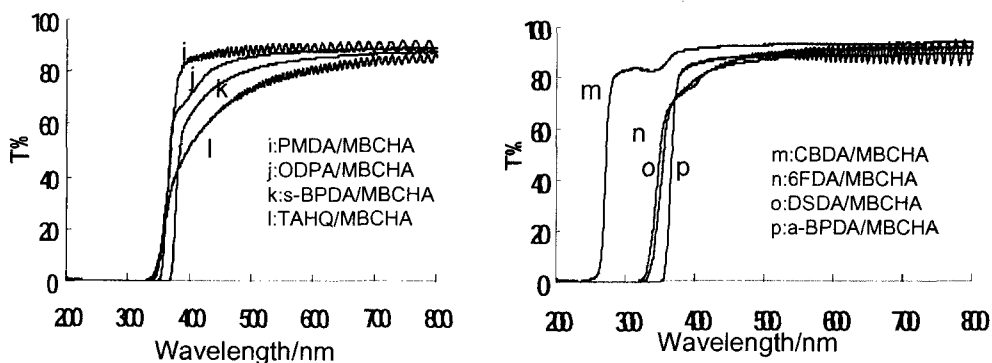


Fig.3 Transmittance curves of MBCHA-based PI films.

PMDA/MBCHA 系では固有粘度 1.5dL/g 以上の高重合度の PAA 溶液を得ることができたので、塩の溶解を早く行えばより高粘度になると考え、IPDA を用いて共重合を行った。IPDA の含有量を増加していくと、塩が早く溶ける傾向があるが IPDA が多すぎると重合度は上がらなかった。IPDA を 5~20mol%含む共重合体では IPDA 導入の効果により塩が速やかに溶解し、PMDA/MBCHA よりも高い固有粘度の PAA 溶液を得ることができた。

Table 3 Polymerization conditions and properties of PI(PMDA/CHDA:IPDA) films.

	重合濃度(wt%)	撹拌時間 (h)	還元粘度 (η)	T _g (°C)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)	Cut off (nm)
IPDA5	13.04→10.77	30	2.0753	330	42.1	1.82	0.123	342
IPDA10	13.07	24	1.4842	323	61.9	1.74	0.093	350
IPDA20	12.94→9.20	48	2.6458	317	57.3	1.8	0.0966	332
IPDA30	12.9	24	0.9927	323	54.4	1.61	0.102	348
IPDA40	13.01	24	1.0452	335	26.4	2.02	0.102	340
IPDA50	13.02	24	0.9585	338	9.57	2.25	0.113	350
IPDA60	12.99	24	0.9485	---	6.82	2.09	0.0949	352

IPDA70mol%以上導入した系では、キャストフィルム表面に亀裂が生じたため膜物性を測定することができなかった。

IPDA の含有率が変化しても透過率に大きな変化はみられなかった。IPDA5、IPDA10、IPDA60mol%の三種類の PI フィルムの透過率曲線を図 4 に示す。高靱性を示した PMDA/MBCHA 系に IPDA を 5-30mol%共重合することにより、靱性を大幅に向上させることに成功した。特に IPDA を 10mol%含む系では 60%以上の破断伸びを示した。一般に PAA の固有粘度が高いほど、PI 膜の靱性が高くなる事が期待されるので、PMDA/MBCHA:IPDA10 系において、PI 膜靱性の PAA 固有粘度依存性を調べた。しかし、固有粘度が 0.541 から 2.54dL/g まで上がっても破断伸びはあまり変わらなかった。通常、膜靱性が急激に低下する固有粘度が存在し、多くの PI 系でその閾値はおおよそ 0.5dL/g であるが、この系の閾値はもっと低い固有粘度であると考えられる。

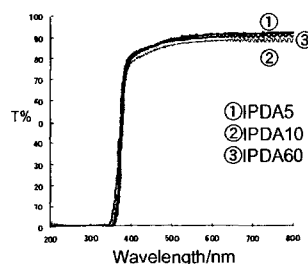


Fig.4 Transmittance curves of PMDA/MBCHA:IPDA systems.

【結論】

1. DSDA/CHDA 系において高靱性・高透明性・高 T_g を同時に満たした。
2. ODPA/CHDA 及び ODPA/MBCHA 系が高靱性を示す事からエーテル結合が靱性をだすために非常に有効であると言える。
3. PMDA/MBCHA 系では重合時に塩形成が起こるため再現性・生産性が低いという欠点があるが、この系においても高靱性・高透明性・高 T_g を同時に満たした。
4. PMDA/MBCHA 系に IPDA を導入することにより重合時の塩の溶解性、及び膜靱性を向上させることに成功した。

参考文献

- [1] M. Hasegawa, *High Perform. Poly.*, **13**, S93-S106(2001)
- [2] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Poly.*, **15**, 47-64(2003)
- [3] 長谷川匡俊、堀内正人, *ポリイミド最近の進歩 2004*, 繊維工業技術振興会, 152-154(2004)