

ポリイミドワニスのキャスト製膜により誘起される透明ポリイミドの 面内配向(23)新規スピロ型ポリイミド

東邦大理 高橋 信也、佃 壮一、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】ポリイミド(PI)主鎖中にスピロ型構造を導入して溶媒溶解性を劇的に高め、PI の自己面内配向性を利用して、溶液キャスト製膜するだけで(熱イミド化工程無しで)、高透明性を維持したまま低熱膨張性(低 CTE)を示す系を開発した。

【緒言】現在、フラットパネルディスプレイ(FPD)にはガラス基板が用いられている(図1)。ガラス基板は高い寸法安定性と透明性を有しているが、重く脆弱であり、FPD を飛躍的に軽量化するための障害となっている。そのためガラスに代わる透明耐熱プラスチック基板材料が求められている。現行の透明スーパーエンジニアリングプラスチック、例えばポリエーテルスルホン(PES)は高い透明性、良好な溶液加工性(溶解性)を示すが、ガラス転移温度(T_g)が 223°C、寸法安定性の指標である線熱膨張係数(CTE)は 54 ppm/K であり、耐熱性および熱寸法安定性の点で不十分である。そのため候補として、耐熱性に優れた透明ポリイミド(PI)が検討されている[1]。PI を透明化し更に溶媒溶解性を改善するために脂環構造や嵩高い構造、屈曲構造を導入すると、主鎖の面内配向が阻害されてしまうため低 CTE の発現が困難になる。また、製膜プロセスも CTE に大きな影響を及ぼす。図2に示すように、同一化学組成同士で比較した場合、熱イミド化(T)よりも化学イミド化(C)の方が低 CTE の発現に有利である。そのため、本研究の目標特性を達成する観点から化学イミド化適合性が成否を左右する。そこで本研究では、主鎖の直線性と嵩高い側鎖構造を有するスピロ構造に着目し、スピロ型モノマー(TA-spiro, spiro-DA)を合成した。さらに主鎖の直線性を高めた非対称型スピロ型モノマー(TA-a-spiro, a-spiro-DA)も検討し、これより得られる PI フィルムの膜物性について調査した。

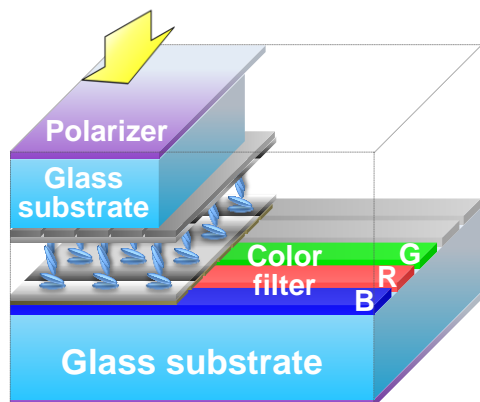


Fig.1. Schematic view of LCDs.

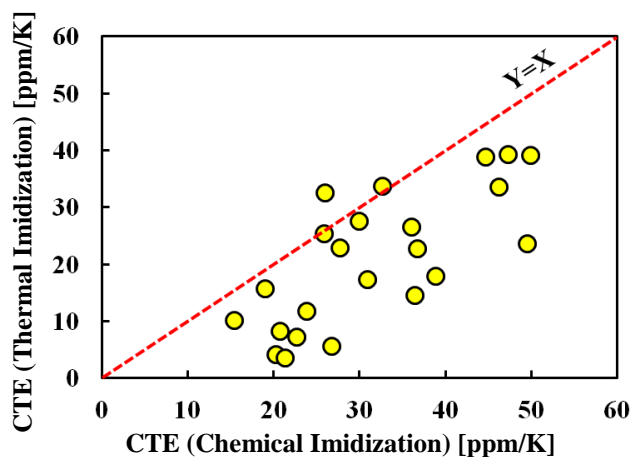


Fig.2. The comparison of CTE between thermal imidization and chemical imidization from the same systems.

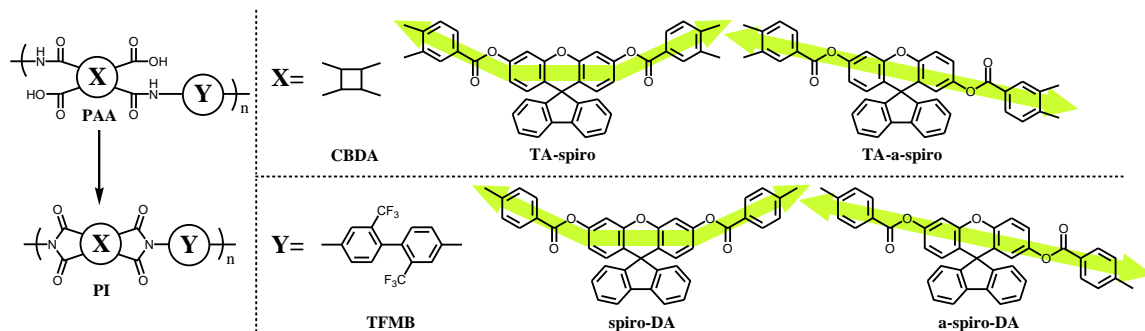


Fig.3. Reaction schemes and molecular structures of monomers used in this work.

【実験】図3に示す各種ジアミン〔CF₃基含有ジアミン：2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB)、及び本研究で合成・精製した数種類のスピロ型ジアミン〕をDMAcに溶解し、これと等モルの1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)粉末を添加して常法によりPI前駆体(PAA)を重合した。無水酢酸/ピリジン(7/3, v/v)をPAA溶液中に滴下して室温で24時間攪拌して化学イミド化を完結させた。この均一溶液を大量のメタノールに滴下・析出させ、更によく洗浄・真空乾燥して繊維状のPI粉末を得た。これを各種純溶媒に再溶解して得られた均一なPIワニスガラス基板に塗布・乾燥・熱処理してT_g、CTE、光透過率@400 nm(T₄₀₀)、黄色度(YI)、濁度(Haze)、機械的特性等を評価した。

Table 1 Properties of thermally imidized CBDA/TFMB film.

No.	System	Cure	$\eta_{red}(PAA)$ [dL/g]	T _g [°C]	CTE [ppm/K]	T ₄₀₀ [%]	YI	Haze [%]	ϵ_b [%] av/max
1	CBDA/TFMB	T	1.63	345	22.9	84.2	3.97	0.87	3.2/6.0

【結果と考察】従来の高透明PIとしてCBDA/TFMB系が知られている。表1にその膜物性を示す。この系では比較的剛直な脂環式テトラカルボン酸二無水物(CBDA)を用いることにより、電荷移動相互作用の抑制と主鎖の面内配向の促進を同時に引き出して、高透明性(T₄₀₀=84.2%)で比較的low CTE(22.9 ppm/K)が得られる。また高T_g(345 °C)も実現している。しかしながらYI値から示唆されるようにわずかながら着色している。また、この系は本質的に溶媒に不溶であるため、330°C以上での熱イミド化プロセスを経由する方法でのみ製膜可能である。熱イミド化法はわずかな着色も抑制するという観点からはできれば避けたいところであり、透明性および低熱膨張性の更なる改善には限界がある。そこで本研究では、嵩高い側鎖構造を有するスピロ型モノマーをCBDA/TFMB系に共重合することで、特性改善に必須である化学イミド化適合性を付与することを検討した。

Table 2 Properties of PI films obtained from spiro-type diamines.

No.	Diamine	Cure	$\eta_{red}(PAA)$ [dL/g]	T _g [°C]	CTE [ppm/K]	T ₄₀₀ [%]	YI	Haze [%]	ϵ_b [%] av/max
2	spiro-DA	C	1.53	371	39.0	79.2	5.66	1.20	5.6/8.4
3	a-spiro-DA	C	0.94	—	—	83.8	1.74	0.81	—
4	TFMB(50) spiro-DA(50)	C	1.07	364	26.0	82.8	3.67	2.29	7.2/12.9
5	TFMB(50)	C	1.26	352	17.9	77.3	4.66	2.68	—
5'	a-spiro-DA(50)	C	2.38	351	10.5	80.8	3.36	2.81	3.7/6.0

Table 3 Properties of PI films obtained from spiro-type tetracarboxylic dianhydrides with TFMB.

No.	Tetracarboxylic Dianhydride	Cure	$\eta_{red}(PAA)$ [dL/g]	T_g [°C]	CTE [ppm/K]	T_{400} [%]	YI	Haze [%]	ϵ_b [%] av/max
7	TA-spiro	C	1.28	337	45.0	47.8	5.46	0.67	6.0/9.5
8	TA-a-spiro	C	1.48	290	25.4	28.9	11.86	2.09	4.9/7.1

表2に検討した透明スピロ型PI系の膜物性を示す。CBDA/TFMB系にスピロ型ジアミンをそれぞれ 50 mol% 共重合(#4, #5, #5')したところ、溶解性が改善され、ゲル化することなく均一溶液のまま化学イミド化可能であった。対称構造である spiro-DA を 50 mol% 共重合した系(#4)では高い透明性($T_{400}=82.8$ %)を維持しており、CBDA/TFMB系(#1)よりも約 20°C 高い T_g (364 °C)を示した。これに対して、非対称構造を有する a-spiro-DA を 50 mol% 共重合すると(#5')、高い透明性($T_{400}=80.8$ %)、高い耐熱性($T_g=351$ °C)および顕著な CTE の低減効果(10.5 ppm/K)が見られた。表2中、同一共重合組成の#5 と#5'を比較すると、後者の方がより低い CTE を示した。これは後者の方が分子量が高く、キャスト製膜の際により高度に面内配向したためであると考えられる。さらに、スピロ構造をテトラカルボン酸二無水物側に導入したモノマーも合成し、これらを用いて同様に重合し、PI フィルムを得た。表3に膜物性を示す。TA-a-spiro/TFMB系(#8)は TA-spiro を用いた系(#7)より CTE が大幅に低減した。これは TA-a-spiro のより直線性の高い構造を反映した結果であると解釈できる。

図4に対称スピロ型PIと非対称スピロ型PIのCTEの比較を示す。全てのプロットが $Y=X$ の直線より下側に分布していることから、非対称構造は対称構造よりも低 CTE 化に明らかに有利であることが確かめられた。

また、図5にCBDA/TFMB系(#1)および本研究で得られたスピロ型PI(#4, #5')の要求特性に関するスパイダーチャートを示す。この図が均等により広く広がっているほど、特性バランスがより高く、実用性に優れていることを表している。従来のCBDA/TFMB系PI(1)に比べ、これに対称・非対称スピロ型モノマーを共重合した系(4, 5')では、溶解性(溶液加工性および化学イミド化適合性)を中心に膜物性の向上が見られ、特性バランスの改善が見られた。

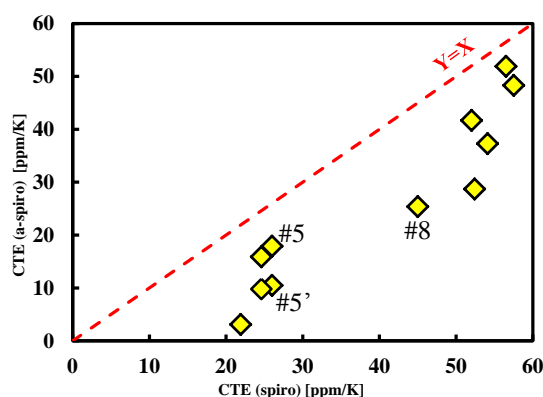


Fig.4. The comparison of CTE between spiro-type PIs and a-spiro-type PIs.

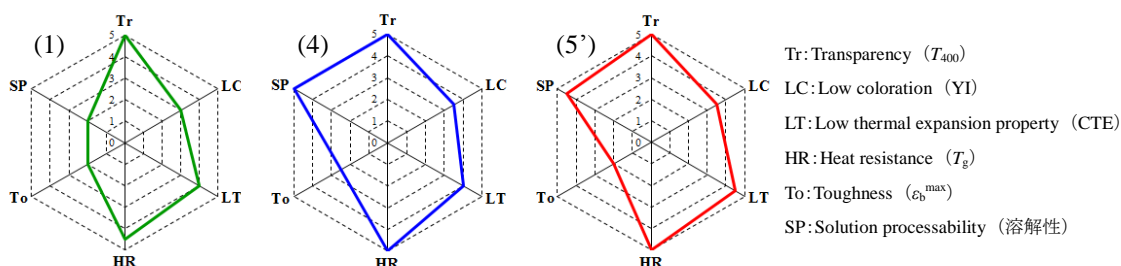


Fig.5. Performance balance for some systems : (1) CBDA/TFMB, (4) CBDA/TFMB50;spiro-DA50, (5') CBDA/TFMB50;a-spiro-DA50

【参考文献】 [1] M. Hasegawa, *Polymers (MDPI)*, **9**, 520 (2017).