特集 ガラスに挑む高分子材料

耐熱透明ポリマー基板材料の開発経緯と現在

安藤慎治

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
[152-8552] 東京都目黒区大岡山2-12-1-E4-5
教授，工学博士.
専門は高分子固体の分光法と構造解析，耐熱性高分子の機能化，計算化学.
sando@polymer.titech.ac.jp
www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/sando/index.htm

1. フレキシブル・ディスプレィ基板

高速・大容量の有線・無線通信に加えスマートフォンやタブレット端末の普及にともなって、高画質映像やビッグデータに容易にアクセスできる社会が到来しつつある。すでに身近になった大画面・高精細の液晶ディスプレィの後、次代の表示素子としてフレキシブル・ディスプレィ（FD）に期待する声を聞く。FDはガラス基板によるディスプレィに比べて、軽く、薄く、耐衝撃性に優れ、持ち運びが容易な携帯型ディスプレィと考えられている。また将来的には、スーパーハイビジョンなど大画面・高精細映像向けのシート型や婉曲型ディスプレィへの展開も期待されている[1)]。

FDの実現には、基材となるフィルム素材開発に加え、有機ELなどの表示デバイスや酸化物トランジスタ（TFT）などの駆動デバイスといった要素技術の開発が必要となる。FDの基板材料の要求特性として、まず表面の平坦性やTFT作製工程での耐熱性（～300℃）や耐溶剤性が挙げられる。さらに、有機デバイスの長寿命化のため吸湿性や透湿性が低いこと、表面への半導体膜のリソグラフィを可能とするため線熱膨張率（CTE）が小さいこと、加えて薄膜でも力学強度を維持するための高弾性・高靱性が要求される。また、基板側から光を取り出すボトムエミッション方式の場合は、可視光領域での高透明性と低複屈折が必須となる。

2. 耐熱透明ポリマーの基盤技術

これまで数多くの透明ポリマー材料が報告されているが、300℃を超えるT_gと高い弾性率を確保しつつ薄膜化が達成できるのは、現状では芳香族系の縮合ポリマー（ポリイミド、ポリアミド、PBOなど）か、ケイ素系のネットワークポリマーに限られるであろう。無色透明ポリイミドの歴史は古く、DuPont社が全芳香族ポリイミドKaptonを上市した1965年の1年前には、すでに下記構造の特許が登録されている[2)]。これは含フッ素ポリイミド（FPI）の原型であり、50年後の今に至るまでその特色は色褪せていない。

このFPIは無色透明で、汎用溶媒（クロロホルム・ジ

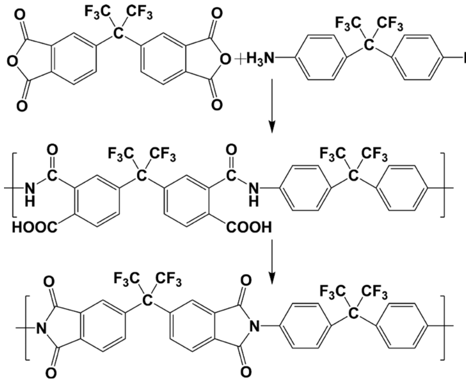

図1　DuPont社開発の透明ポリイミドとその合成[2)]

オキサン・ベンゼン・アセトン）に可溶であり、T_gは340℃、軟化温度は400℃と報告されている。筆者らの測定ではT_g：308℃、屈折率：1.55、吸収端：380 nm、5％重量減少温度475℃であり、全芳香族ポリマーとしてはほぼ最低の屈折率を示す。1980年代に入りこのFPIを基礎としてNASA（米国）がヘキサフルオロイソプロピリデン（$-C(CF_3)_2-$）の代わりにエーテル（$-O-$）やスルホン（$-SO_2-$）を用いてもPIの淡色化が可能であることを示したが、無色透明化にはやはり6FDAと呼ばれる含フッ素酸無水物が必要であった。その後、1980年代後半にIBMが上記のFPIおよびその構造異性体による無色透明FPIを使って、大型計算機用の光インターコネクション（光導波路による短距離高速通信）の可能性を示した。当時、NTTに勤務していた筆者にとってこれは画期的な成果であった。というのは、光ファイバと同様、光導波回路も石英ガラスでなければ実用的な部品は作れないだろうと言われていた中で、プラスチックの特性を保持しながら半導体系の発光素子（レーザ）や受光素子（フォトダイオード）が混載でき、しかも情報通信用のシングルモード（SM）光導波路が作製可能と予想されたからである。その後、筆者の所属するグループが上記のFPIの弱点であった溶剤溶解性と近赤外域での光吸収を改良して、T_g：337℃、共重合による屈折率精密制御によりハンダ耐熱（＞270℃）を有する初のSM光導波路として光透過損失：0.3 dB/cm（波長1.3 μm）を達成し、さらに1992～1995年には独自開発の全フッ素化ポリイミド（PFPI）とそのSM導波路

 ©2015 The Society of Polymer Science, Japan

化により0.1 dB/cm以下を達成した[3]。現在は当初期待したほどには光インターコネクション技術は広がっておらず、ポリマー系光導波路も大きな市場を形成するに至っていないが、今後のシリコンフォトニクス技術の進展とともに適用範囲が拡大することを期待したい。

汎用芳香族PIの強い着色（橙色～黄褐色）は、電子供与性のジアミンと電子吸引性の酸無水物との間の電荷移動（CT）遷移に起因するため、淡色化や無色化には多フッ素化のほか、π電子をもたない脂環式構造や、嵩高い側鎖や重原子（塩素）により芳香環とイミド環の結合を大きく捩る立体構造の導入が有効である。

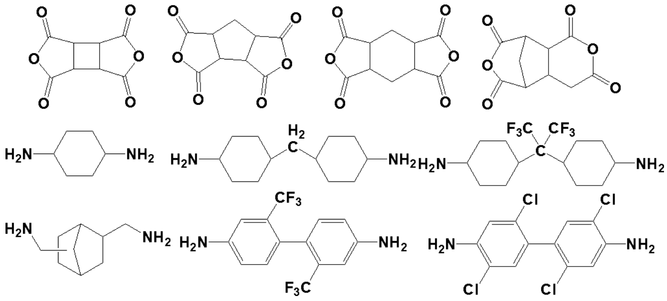

図2　無色透明ポリイミドを与えるモノマー群

分子設計の基本指針が明らかになれば、PI原料（ジアミンと酸無水物）の構造自由度の広さから、無色透明PIの材料設計にそれほどの困難はないであろう。とくにFD向け耐熱ポリマー基板の用途が見えてくると、多くの日本の化学メーカがこの領域に参入し、比較的短期間のうちに一連のポリマー材料が開発され、試供されるに至った。後藤の報告[4]などによれば、無色透明PIとして、芳香族系でIST、東レ・デュポン、ソマール、脂環式構造を含む半芳香族系で三菱ガス化学、東洋紡、三井化学、全脂環式では丸善石油化学、新日本理化、セントラル硝子による開発例が紹介されている。またPI以外の系では、東レ、東ソー、JSR、ユニチカ、クラレ、グンゼなどからも同様の材料が報告されている。これらのポリマーは吸収端波長が近紫外域にあるためほぼ無色透明であり、T_gも280℃以上とITO（酸化インジウムスズ、透明電導膜）やIGZO（酸化インジウムガリウム亜鉛、TFT用半導体膜）の蒸着、はんだリフロー工程に耐える物性を示している。最近、NHK技研[1]が発表した有機EL-FDに用いられた基板材料は、全光線透過率：89％、T_g：355℃、CTE：12 ppm/K、電気抵抗率＞10^{16} Ωcm、膜厚7 μmと優れた特性を有する透明性PI薄膜（カネカ製）であった。

FD用ポリマー基材への要求特性として、高耐熱性と透明性のほかに、低吸湿性／低透湿性と低熱膨張率が重要であるが、これらの点では無機ガラスに近づくのは容易ではない。液晶ディスプレィ用のガラス基板はCTE：0.4 ppm/K、吸水率はほぼゼロであるが、PIの一般的なCTEは27～54 ppm/K（剛直構造のPIで12～20 ppm/K、**図1**のPI＞80 ppm/K）、かつ吸水率は1.4～2.9％にも昇る。有機ELのFD基板としては、酸素と水蒸気を通さない封止技術がきわめて重要であり、最近、陽極と陰極を逆転させたiOLED方式による長寿命化[1]が報告されているが、耐熱ポリマー基板自体の水分／酸素透過性を大きく低減する材料技術は見いだされていない。一方、CTEを抑制する手法として、たとえば、屈折率を整合させたガラスクロスとの複合により～10 ppm/Kが達成されており、またポリマーの体積膨張率（CVE）は無機ガラスの100倍以上であるが、透明ポリマー基板のCTE制御はきわめて大きな異方性（分子配向を含む）の導入により達成が可能である。筆者らの放射光X線回折測定の結果では、最も剛直な構造のPI結晶部でさえ、そのCVEは100 ppm/Kを下回ることはない。しかしポリマーは無機ガラスに対して、柔軟性、軽量性、経済性、易加工性で優れるだけでなく、各種物性に大きな異方性が導入できる点に大きな長所がある。たとえば、剛直構造の含フッ素PI薄膜の面内方向のCTEは－5 ppm/Kであり、また代表的なPIであるKaptonは結晶a軸方向に－44 ppm/Kときわめて大きな負のCTEを示す。他方、ポリマーの体積熱膨張はβ緩和に代表される低温域からの局所的な分子運動と強く相関していることから、筆者らはその解析と制御により、透明性と耐熱性に加え体積膨張率を抑制した新規のPI群を開発している[5]。

3. 日本の「機能性化学産業」製品として

経産省の報告[6]では、機能性化学産業とは「すり合わせにおいて顧客ですら気づいていない潜在的な課題に対し、独自技術により材料に特殊な機能をもたせることで解決策を提案し、顧客の製品の付加価値向上を実現する化学産業」と記されている。耐熱透明ポリマーの分野では、「独自技術により材料に特殊な機能をもたせる」体制がすでに確立されているが、主要な開発ターゲットとそのリードユーザがまだ顕在化していないように見える。「顧客の製品の付加価値向上」すなわち日本の「マテリアルソリューション」技術が存分に発揮できる時代の到来が待たれている。

文　献

1）本村ほか, 電子情報通信学会論文誌, J97-C, 64（2014）
2）F. E. Rogers, U.S. Patent 3,356,648（1964）
3）S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 219（2004）
4）後藤幸平, マテリアルステージ, **14**, 27（2014）
5）岡田ほか, 日本PI・芳香族性高分子会議, p.27（2014）
6）「機能性化学産業の競争力強化に向けた研究会」報告（2013）

©2015 The Society of Polymer Science, Japan