

高透明性・可溶性ポリベンゾオキサゾール

東邦大理 宮崎 達也、長谷川 匡俊

【緒言】 現在、液晶ディスプレイ用基板にはガラス基板が用いられているが、近年のディスプレイの大画面化の動向に伴い、軽量化および生産性向上の問題が生じてきた。また一方で携帯電話、電子手帳、携帯用パーソナルコンピュータ等のモバイル用情報・通信機器では液晶ディスプレイ中のガラス基板が小さな衝撃でも破損しやすいといった問題が指摘されている。最近、重くて割れやすいガラス基板の代替材料として、より軽量で成型加工性が高く、割れにくいプラスチック基板が注目されている。我々はこれまでに、脂環式ジアミン：トランス1,4-シクロヘキサジアミン (CHDA) を用いた系では DSDA/CHDA 系のみ塩形成が殆ど起らず、しかも得られたポリイミドフィルムは脂環式ポリイミドとしては珍しく高い韌性を示し、高透明性および高 Tg も兼ね備えていることから、DSDA/CHDA ポリイミドフィルムはフレキシブルフィルム液晶ディスプレイ(LCD)用プラスチック基板として要求される特性をほぼ満足していることを報告した[1, 2]。しかしながら DSDA/CHDA ポリイミドはNMPのような溶媒に溶解性を示さず、加工性に問題があった。耐熱性と透明性を併せ持つ、フレキシブルフィルム LCD 用プラスチック基板として、現在ポリエーテルスルホンが一部採用されているが、そのガラス転移温度は 220℃であり、TFT-LCD 製造工程時の耐熱性という点で十分であるとはいえないのが現状である。本研究では高い Tg を持ち、更に高透明で NMP 等に可溶なポリベンゾオキサゾール(PBO)について検討した。

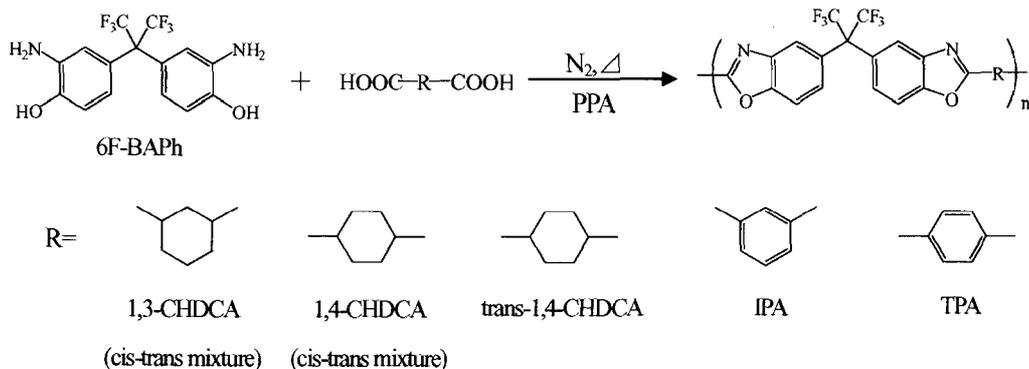


Fig.1 Synthesis of PBOs and structures of monomers used.

【実験】 ポリリン酸(PPA)中にビス(o-アミノフェノール)として6F-BAPhと等モルの各種ジカルボン酸を加えて窒素気流中で100℃まで加熱し(モノマー濃度10wt%)、約10℃/minの昇温速度で200℃まで加熱し、200℃で数時間反応させて粘稠な溶液をえた。反応溶液の粘度が増加し、ほぼ一定となった時を重合の終点とした。反応溶液を大量の水中に滴下してポリマーを沈殿させ、メタノールで洗浄、乾燥させてPBOを得た。固有粘度(η_{sp})はNMP中30℃、0.5wt%の濃度でオストワルド粘度計を用いて測定した。NMPなどの有機溶媒にPBOを再溶解し、その溶液をキャストしてフィルム

を作製した後、230℃で熱処理を行った。得られたPBOフィルムについて、CTE、T_g、5%重量減少温度(T_{d5})の測定を行なった。また屈折率を測定し、平均屈折率 (n_{av}) より誘電率(K_{Rf}=1.1n_{av}²)を見積もった。

【結果および考察】 各種有機溶媒に対する溶解性を表1 および2 に示した。1,3-CHDCAを用いた系はNMPに対して高い溶解性を示したが、6F-BAPh/1,3-CHDCA;1,4-CHDCA 共重合系では1,4-CHDCAの含有量を増加するにつれて、NMPに対する溶解性が低下した。また、1,3-CHDCAに対応する芳香族ジカルボン酸、IPAを用いた場合、NMPに対してほとんど溶解せず、TPAを用いた場合でも同様であった。表1に示すように脂環構造を導入したPBOのη_{inh}は0.5~2.16 (dL/g)の範囲であり高分子量体が得られた。1,3-CHDCA系とIPA系、1,4-CHDCA系とTPA系をそれぞれ比較すると、脂環式ジカルボン酸系は対応する芳香族ジカルボン酸系に比べてPBOの固有粘度が高いことから、反応性が高いことがうかがえる。

表2はPBOの製造方法による溶解性への影響を示している。6F-BAPh/trans-1,4-CHDCAのポリヒドロキシアミド(PHA)から熱閉環を経て得られたPBOは、有機溶媒にほとんど溶解性を示さないのに対して、PPA法で得られた同じ構造のPBOはいくつかの有機溶媒に対して可溶でかつ高分子量体が得られた。

Table 1 Solubility of PBOs in various solvent.

ジカルボン酸	DMAc	NMP	m-cresol	HMPA	THF	η _{inh} (dL/g)	反応時間 (min)
1,3-CHDCA mixture	○	○	○	○	○	0.501 (NMP)	120
1,3-CHDCA mixture 75 ; 1,4-CHDCA mixture 25	○	○	○	○	○	0.634 (NMP)	60
1,3-CHDCA mixture 50 ; 1,4-CHDCA mixture 50	○	○	○	○	○	0.772 (NMP)	60
1,3-CHDCA mixture 25 ; 1,4-CHDCA mixture 75	△	△	○	○	○	0.938 (NMP)	25
1,4-CHDCA mixture	×	×	○	○	×	2.16 (HMPA)	30
IPA	×	△	○	○	×	0.473 (HMPA)	360
TPA	×	△	○	○	×	1.11 (HMPA)	300

Table 2 Influence of synthetic route on the solubility of PBO (6F-BAPh/trans-1,4-CHDCA).

方法	DMAc	NMP	m-cresol	HMPA	THF	η _{inh} (dL/g)	反応時間 (min)
PPA法	×	×	○	○	×	1.41 (PBO in HMPA)	20
熱閉環法	×	×	×	×	×	0.476 (PHA in NMP)	—

a) PHA film was heated at 280℃/1h in N₂.

表3にPBOフィルムの膜物性をまとめた。1,3-CHDCAを用いたPBOでは $T_g=244^\circ\text{C}$ と、ポリエーテルスルホンより 20°C 以上高く、1,4-CHDCAを共重合することで更に T_g を上げることが可能であった。平均屈折率より算出した誘電率は全て 2.6 付近と、極めて低い値を示した。6F-BAPh/1,3-CHDCAホモPBOでは η_{inh} が0.501dL/gと重合度がそれほど高くないこともあり、破断伸び(E_b)が 8%と膜韌性は十分高いとはいえないが、1,4-CHDCAを 50%共重合した系では $E_b=31\%$ と高い韌性を示した。また、全ての半脂環式PBOで0.5%以下の極めて低い吸水率を示した。表4はPBO膜物性に対する合成経路の影響を示している。熱安定性については大きな差は見られないが、PPA法PBOの方が高 T_g 、低CTE、高 E_b と優れた膜物性を示すことがわかった。

図2と3の透過率曲線から明らかのように半脂環式PBOは対応する全芳香族PBOと比較しても高い透明性を示した。また、図4に示すようにPHAから熱閉環により得られたPBO膜はPPA法PBO膜と比べてかなり透過率が低下していることがわかる。これはPHAの熱閉環には 280°C という高温を必要とするため、熱閉環中に痕跡量の着色性生成物が生じたためと考えられる。一方PPA法では最高温度が 200°C と低く、PPAが酸化防止剤として働くため、着色生成の発生が抑制されたのではないかと考えられる。膜の透明性を示す指標として表5に各種PBO膜のcut off波長と波長400nmでのT%をまとめた。

Table 3 Properties of PBO films.

ジカルボン酸	T_g ($^\circ\text{C}$)	CTE (ppm/K)	Td^{N_2} ($^\circ\text{C}$)	Td^{air} ($^\circ\text{C}$)	E_b (%)	n_{av}	K_{RI}	Δn	吸水率 (%)
1,3-CHDCA	244	53	482	404	8.5	1.5400	2.61	0.0047	0.14
1,3-CHDCA 75 ;1,4-CHDCA 25	247	59	483	417	10	1.5414	2.61	0.0049	0.14
1,3-CHDCA 50 ;1,4-CHDCA 50	253	61	488	400	31	1.5432	2.62	0.0086	0.22
1,3-CHDCA 25 ;1,4-CHDCA 75	260	65	490	397	22	1.5454	2.63	0.0105	0.34
1,4-CHDCA	269	65	483	377	27	1.5428	2.62	0.0129	0.45
IPA	310	49	530	524	5.5	1.6132	2.86	0.0624	0.32
TPA	368	42	530	519	15	1.6342	2.94	0.0226	0.51

Table 4 Properties of PBO films (6F-BAPh/trans-1,4-CHDCA).

方法	T_g ($^\circ\text{C}$)	CTE (ppm/K)	Td^{N_2} ($^\circ\text{C}$)	Td^{air} ($^\circ\text{C}$)	E_b (%)	n_{av}	K_{RI}	Δn	吸水率 (%)
PPA法	271	65	489	381	43	1.5406	2.61	0.0139	0.29
熱閉環法	259	81	480	369	11	1.5431	2.62	0.0010	0.20

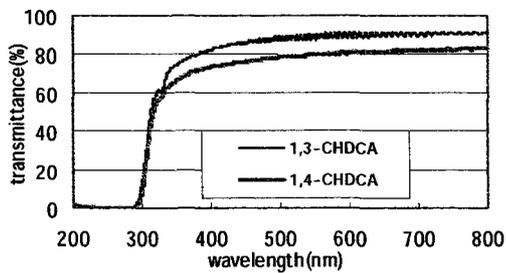


Fig. 2 Transmittance curves of PBO films.

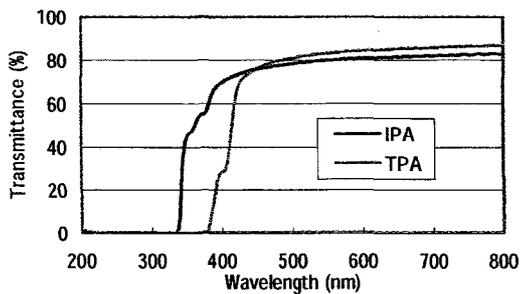


Fig. 3 Transmittance curves of PBO films.

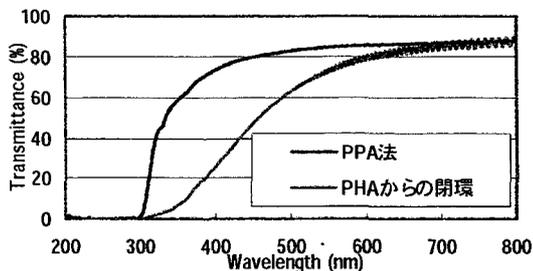


Fig. 4 Transmittance curves of PBO (6F-BAPh/trans-1,4-CHDCA) films.

Table 5 Transparency of PBO films.

ジカルボン酸	cut off(nm)	T%(400nm)
1,3-CHDCA	290	82.5
1,3-CHDCA 75 ; 1,4-CHDCA 25	294	82.0
1,3-CHDCA 50 ; 1,4-CHDCA 50	296	82.1
1,3-CHDCA 25 ; 1,4-CHDCA 75	298	81.0
1,4-CHDCA	289	73.8
IPA	336	69.8
TPA	378	28.5
trans-1,4-CHDCA (PPA 法)	298	74.0
trans-1,4-CHDCA (熱閉環法)	306	26.4

【結論】

- 6F-BAPh と脂環式ジカルボン酸を用いて PPA 中で PBO の重合を行った。ジカルボン酸に 1,3-CHDCA を用いることで可溶性で高透明性の PBO を得ることができた。
- T_gをより高めるために 1,3-CHDCAと 1,4-CHDCAを共重合し、1,4-CHDCAが 0~50%までは NMPに可溶であり、T_gも 253℃、E_b=31%とバランスのとれた透明なPBOを得ることが出来た。
- PHA からの熱閉環を経て得られた PBO と比べて、PPA 法 PBO フィルムは着色も少なく、より優れた物性を示した。

文献

- [1] 長谷川匡俊, 堀内正人, 和田祐里子, ポリイミド最近の進歩 2004
- [2] 長谷川匡俊, 堀内正人, 和田祐里子, 高分子討論会予稿集, 53,3985 (2004).