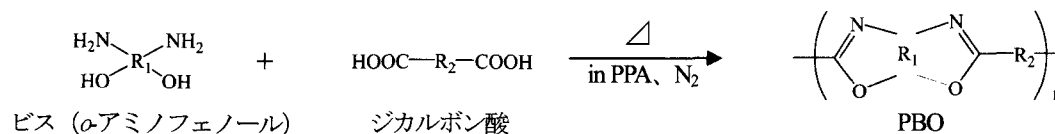


## 高靱性・高透明性・可溶性ポリベンゾオキサゾール (IV)

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(LCD)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が重要な課題になりつつある。また携帯電話、電子手帳、携帯用パーソナルコンピューター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も指摘されている。最近、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、耐衝撃性プラスチック基板が注目されている。中程度の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、ポリエーテルスルホンがごく一部で用いられたが、そのT<sub>g</sub>は220°Cであり、TFT液晶パネル製造工程時に要求される耐熱性の点で十分とはいえないのが現状である。我々はガラス基板代替材料としてポリベンゾオキサゾール(PBO)に着目し、これまでビス(*o*-アミノフェノール)として含フッ素モノマー(6F-BAPh)およびジカルボン酸として脂環構造の1,3-CHDCA(mix)および1,4-CHDCA(mix)を用いてフッ素含有の半脂環式PBOを検討した。このフッ素化半脂環式PBOは比較的高いT<sub>g</sub>(=244°C)を持ち、更に高透明でNMP等の有機溶媒に可溶であったが、破断伸び(E<sub>b</sub>)は9%程度であり、靱性の点で課題があった[1]。そこで屈曲性のエーテル結合を含むADPEからなる半脂環式PBOを検討した。膜は極めて高靱性(E<sub>b</sub>=84%)であったが、T<sub>g</sub>は195°C程度と十分ではなかった[2]。そこで本研究では透明でかつT<sub>g</sub>増加および溶解性向上が期待させるスルホン基含有ビス(*o*-アミノフェノール)から得られるPBOについて検討したので重合反応性および膜物性について報告する。

### PPA 法



### PHA 熱閉環法

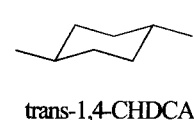
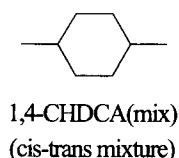
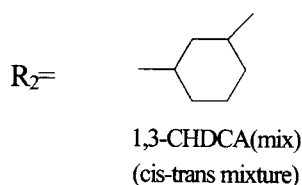
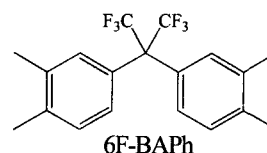
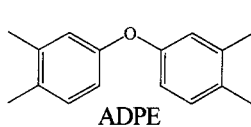
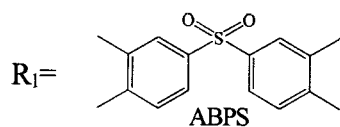
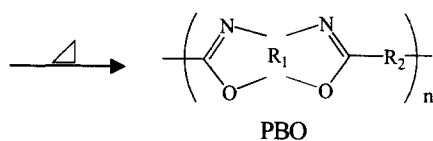
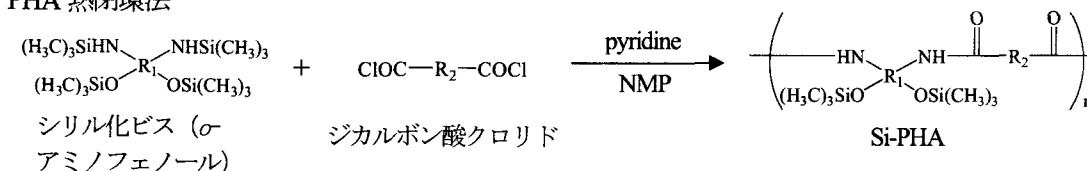


Fig.1 Synthetic schemes of PBOs and structures of monomers used.

**【実験】** ポリリン酸(PPA)法による典型的な PBO の重合および、製膜条件は以下のとおりである。図 1 に示すように PPA 中にビス(*o*-アミノフェノール)としてスルホニル基を有する ABPS と等モルの各種ジカルボン酸を加え、攪拌機でゆっくりと攪拌しながら窒素気流中で 100°C まで加熱し(モノマー濃度 10wt%)、約 10°C/min の昇温速度で 200°C まで加熱し、200°C で数時間反応させて粘稠な溶液を得た。重合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。

ポリヒドロキシアミド(PHA)の熱閉環による重合条件と製膜条件は以下のとおりである。まず ABPS を NMP に溶解し、その後 7 倍モルのピリジンを加え、5 倍モルのクロロトリメチルシランでシリル化を行った。1 時間後、ABPS と等モルのジカルボン酸クロリドを加え、1 日攪拌し、粘稠で均一な溶液を得た。副生成物であるピリジン塩酸塩等を除くため、重合溶液を水中に再沈殿させ、ろ別し、数回水を交換し、120°C 真空乾燥を 24h 行った。

固有粘度( $\eta_{inh}$ )は NMP 中 30°C、0.5wt% の濃度でオストワルト粘度計を用いて測定した。

PPA 法では NMP に PBO を再溶解し、その溶液を 100°C で 1 時間乾燥してガラス基板上に製膜し、ガラス基板から剥がして更に 280°C で 1 時間、真空中で熱処理を行った。PHA の熱閉環法では PHA を NMP に再溶解し、80°C で 2 時間乾燥してガラス基板上に製膜し、280°C で 1 時間、窒素中で熱閉環を行った。その後、基板から剥がし、285°C で 1 時間、真空中で熱処理を行った。PHA 法から得られた PBO 薄膜の IR スペクトルは PPA 法の PBO 薄膜のものとはほぼ完全に一致した。得られた PBO フィルムについて、透過率、吸水率(JIS K 7209)、破断伸び( $E_b$ )、弾性率、CTE、T<sub>g</sub> を評価した。また屈折率を測定し、平均屈折率( $n_{av}$ )より誘電率( $K_R=1.1n_{av}^2$ )を見積もった。

**【結果と考察】** 重合反応性( $\eta_{inh}$ )および各種有機溶媒に対する溶解性を表 1、2 および 3 に示す。まず表 1 に ABPS/1,3-CHDCA(mix)系と 1,4-CHDCA(mix)系の比較を示す。1,4-CHDCA(mix)系では 1,3-CHDCA(mix)系に比べずっと高い固有粘度(1.74dL/g)であり、高分子量体が得られた。これは、非常に短期間で重合が終了したことからもわかるように 1,4-CHDCA(mix)系は 1,3-CHDCA(mix)系に比べ反応性が高いためであると考えられる。両 PBO とも各種有機溶媒に対して高い溶解性を示し、溶解性に大きな差は見られなかった。以前報告した 6F-BAPh 系の場合、1,3-CHDCA(mix)を用いると NMP に可溶であるが、1,4-CHDCA(mix)を用いると、溶解性が大きく低下してしまう結果[1]とは対照的である。

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。この際脂環式ジカルボン酸として、PHA 重合反応性の最も高い trans-1,4-CHDCA を用いて比較を行った。PPA 法で得られた PBO は各種有機溶媒に室温で高い溶解性を示したが、PHA の熱閉環を経て得られた PBO では、溶解するのに加熱(100°C)が必要であった。 $\eta_{inh}$  からわかるように PPA 法からの PBO の方が高分子量体が得られ、PPA 法の優位性が見られた。

重合反応性の高い ABPS/1,4-CHDCA(mix)系に対して、エーテル結合を有するビス(*o*-アミノフェノール)、ADPE を共重合させた結果を表 3 に示す。ADPE ホモ PBO では *m*-cresol にしか溶解性を示さなかったが、ABPS に少量 ADPE を共重合した系では ABPS/1,4-CHDCA (mix) ホモ PBO と同様に極めて高い溶解性を保持していた。また、ホモ PBO より若干固有粘度が低下したが、依然として高分子量体が得られた。

表 4 に PPA 法より得られた半脂環式 PBO 膜の膜物性を示す。どちらの PBO フィルム(20 $\mu$ m)も同程度の高い透明性を示した(図 2)。ABPS/1,3-CHDCA(mix)系では T<sub>g</sub>=265°C と比較的高い T<sub>g</sub> を示したが、 $\eta_{inh}=0.552$ dL/g とそれほど高重合体が得られなかったこともあり  $E_b=9\%$  と韌性は不十分であった。一

Table 1 Solubility of ABPS-based PBOs in various solvents.

R <sub>2</sub>	DMAc	NMP	<i>m</i> -cresol	HMPA	THF	$\eta_{inh}$ (dL/g)	重合時間 (200°C)(min)
1,3-CHDCA (mix)	++	++	++	+	-	0.552 (NMP)	120
1,4-CHDCA (mix)	++	++	++	+	-	1.74 (NMP)	10

(++) Soluble at room temperature (+) Soluble upon heating (-) Insoluble

方、1,4-CHDCA(mix)を用いると、 $T_g=294^\circ\text{C}$ と高い $T_g$ を示し、かつ $\eta_{\text{inh}}=1.74\text{dL/g}$ と高分子量体が得られたため $E_b=24\%$ と比較的高靱性を示した。 $K_{\text{RI}}$ は両PBOとも3.0以下と比較的低い値を示した。しかし、ABPS/1,4-CHDCA(mix)系の吸水率が2%と高いことは解決すべき問題として残されている。この原因は、ABPS中に含まれるスルホン基の存在によるものと考えられる。

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

方法	DMAc	NMP	m-cresol	HMPA	THF	$\eta_{\text{inh}}$ (dL/g)	重合時間 (min)
PPA 法	++	++	++	+	-	0.965 (PBO in NMP)	60(200°C)
熱閉環法 <sup>a</sup>	+	+	+	+	-	0.514 (PHA in NMP)	24h(25°C)

a) PHA film was converted to PBO upon thermal cure at 280°C/1h in N<sub>2</sub>.

Table 3 Solubility of PBOs (ABPS ; ADPE/1,4-CHDCA mixture) in various solvents.

R <sub>1</sub>	DMAc	NMP	m-cresol	HMPA	THF	$\eta_{\text{inh}}$ (dL/g)	重合時間 (min)
ABPS 90;ADPE 10	++	++	++	+	-	1.19(NMP)	60
ABPS 80;ADPE 20	++	++	++	+	-	1.46 (NMP)	10
ABPS 70;ADPE 30	++	++	++	+	-	1.06 (NMP)	10
ADPE100	-	-	++	-	-	-	5(180°C)

Table 4 Properties of ABPS-based PBOs films obtained by the PPA method.

R <sub>2</sub>	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	cut off (nm)	T% (400nm)	E <sub>b</sub> (%)	弾性率 (GPa)	n <sub>av</sub>	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	吸水率 (%)
1,3-CHDCA (mix)	265	51.0	302	77.1	9.26	3.07	1.6322	0.0027	2.93	0.67
1,4-CHDCA (mix)	294	65.3	310	81.3	23.7	2.56	1.6351	0.0097	2.94	2.01

Table 5 Properties of ABPS/trans-1,4-CHDCA PBO films prepared by the PPA method and thermal cyclization of PHA.

方法	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	cut off (nm)	T% (400nm)	E <sub>b</sub> (%)	弾性率 (GPa)	n <sub>av</sub>	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	吸水率 (%)
PPA 法	296	64.8	310	78.9	24.6	3.09	1.6355	0.0100	2.94	2.08
熱閉環法 <sup>a</sup>	269	71.1	315	43.7	-	-	1.6618	0.0007	3.04	-

Table 6 Properties of PBO films (ABPS;ADPE/ 1,4-CHDCA mix).

R <sub>1</sub>	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	cut off (nm)	T% (400nm)	E <sub>b</sub> (%)	弾性率 (GPa)	n <sub>av</sub>	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	吸水率 (%)
ABPS 90 ;ADPE 10	287	65.7	311	77.1	30.4	2.45	1.6366	0.0098	2.95	1.82
ABPS 80 ;ADPE 20	283	67.2	311	77.2	30.5	2.30	1.6379	0.0079	2.95	1.90
ABPS 70 ;ADPE 30	274	68.9	311	73.5	36.5	2.56	1.6375	0.0083	2.95	1.59

表5はABPS/trans-1,4-CHDCA系PBO膜物性の製造方法依存性を示している。PPA法で得られたPBO膜は前述のABPS/1,4-CHDCA(mixture)系(表4)とほぼ同程度の物性、例えば $T_g=296^\circ\text{C}$ で $E_b=25\%$ と同程度の靱性であり、400nmでの透過率は79%と極めて高透明性を示した。これに対し、PHAを熱閉環して得られたPBOフィルムは $T_g=269^\circ\text{C}$ とPPA法に比べて低い値を示し、また、透過率も44%と低く膜は着色していた。透明性の差は図3の透過率曲線を比較すれば明らかである。このように膜物性についてもPPA法の明らかな優位性が示された。

なぜPPA法と熱閉環法とでこれほど膜の透明性に差が生じるのか、その原因は環化温度の差によるものと思われる。PPA法では重合と閉環が同時に進行し、分子運動が容易な液層反応であるため200°C程度の低温でPBOが生成する。さらに溶媒兼縮合剤であるPPAが酸化防止剂的役割を演じている可能性もある。

一方、PHA法では分子運動させにくい固相中で環化を行うため、より高温を必要とするため、PHA末端のフェノール性水酸基やアミノ基が熱酸化を受けやすいことが考えられる。

表6にABPS;ADPE/1,4-CHDCA(mix)共重合系の膜物性を示す。エーテル結合の導入による膜靱性の向上を期待したが、 $T_g$ が若干低下し、わずかな $E_b$ の増加が見られたが、ADPE/1,3-CHDCA(mix)ホモPBOが $E_b=84\%$ を示したことを考えると、共重合効果はあまり大きくなかった。また、ADPEモノマー自体が着色しているために透過率のわずかながらの低下が見られたが、全ての共重合系においてPBOフィルムは透明であった。共重合による効果が一番現れたのは吸水率であり、ABPS/1,4-CHDCA(mix)ホモPBOで吸水率2%であったのが、ADPEを30%共重合したところ吸水率が1.6%にまで低下した。これはポリマー中のスルホニル基濃度の低下によるものと思われる。

#### 【結論】

- PPA中でABPSを用いて1,3-CHDCA(mix)および1,4-CHDCA(mix)と重合を行った。両PBOとも高い溶解性を示し、透明なフィルムが得られ、1,4-CHDCA(mix)を用いた場合、 $T_g=294^\circ\text{C}$ 、 $E_b=24\%$ と高 $T_g$ ・高靱性・高透明性PBOフィルムを得ることが出来た。
- ABPS/trans-1,4-CHDCA系においてPPA法は熱閉環法に比べフィルムの着色のなく、さらに $T_g$ が高いPBOフィルムを与えた。
- ADPEを共重合することで $T_g$ こそ若干低下したが、 $E_b$ をわずかながら増加させることが可能であり、低吸水性化にも効果が現れた。
- ABPS/1,4-CHDCA(mix)系が高靱性・可溶性・高透明性を示し、フレキシブルフィルム液晶ディスプレイ用プラスチック基板として要求させる特性(吸水率を除いて)をほぼ満足し、有望な材料であることがわかった。

- [1] 宮崎達也, 長谷川匡俊, ポリイミド最近の進歩 2005  
 [2] 宮崎達也, 長谷川匡俊, 高分子討論会予稿集, 54,4166(2005).

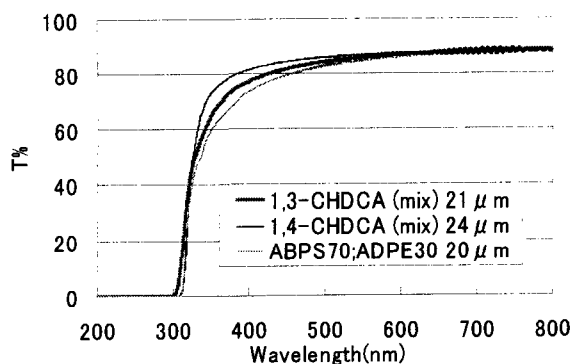


Fig. 2 Transmittance curves of PBO films.

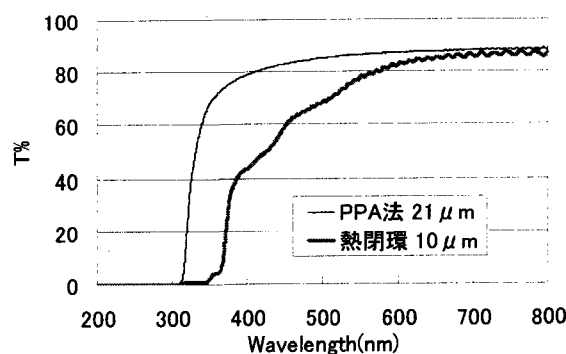


Fig.3 Transmittance curves of PBO (ABPS/trans-1,4-CHDCA) films.