

高靱性・高透明性ポリイミド（7）

東邦大理 長谷川 匡俊、堀内 正人、和田 祐里子、藤井 真理

〒274-8510 千葉県船橋市三山2-2-1

TEL & FAX: 047-472-4960, E-mail: mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

【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、ガラス基板は衝撃に弱いためモバイル用電子機器にとって問題である。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、ガラス並の高透明性をもち、かつ TFT-LCD の製造工程時の熱(220℃)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も実現可能となる。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。STN-LCD 用にポリエーテルスルホン(PES)が一部用いられていたが $T_g=220^\circ\text{C}$ であり、耐熱性の点で十分とは言えない。一方ポリイミド(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それほど容易ではなく、いまのところ知られていない。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。ポリイミドをガラス基板の代わりに用いる場合、100 μm 厚程度の PI シートを作製する必要がある。その際ポリイミド前駆体を経由するよりも可溶性ポリイミドを用いた方が、厚膜作製がより容易である。このような観点から本研究では上記高靱性透明ポリイミドの溶解性向上についても検討を行った。

【実験】詳細な重合条件、熱イミド化条件は結果と考察で示す。得られたポリイミドフィルムについて紫外-可視透過率曲線、破断伸び(Eb)、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、 $\epsilon_{\text{cal}} = 1.1 \times n_{\text{av}}^2$ 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】

1. 高靱性・高透明性ポリイミドの分子設計

PI膜の高靱性化には言うまでもなくポリマー鎖同士の絡み合いが必要である。絡み合いが殆ど期待できない棒状ポリイミド PMDA/PDA では、引張試験を実施できないほど膜は脆弱である。一方、高屈曲性のエーテル結合を含む PMDA/ODA では80%以上の高い破断伸びを示す。エーテル基、メチレン基、カルボニル基、スルホニル基等の屈曲結合の中ではエーテ

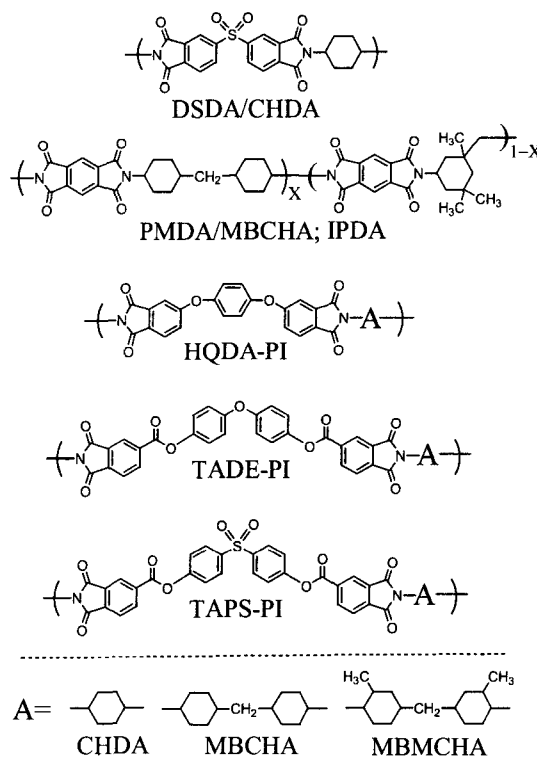


Fig.1 Candidates of highly tough and highly transparent polyimides for the plastic substrates in flexible LCDs.

ル基が最も膜韌性に寄与するようである。絡み合いを高めるのに重合度も重要である。大雑把に言って、固有粘度にして0.5dL/g あたりを越えると膜韌性や熔融粘度が急激に上昇することを考えると、少なくとも固有粘度0.5dL/g 以上は絡み合いのために必要となる。一時的な目標値としては固有粘度が1.0dL/g 以上はほしい。膜韌性のためには重合度はできるだけ高いに越したことはないが、ある重合度で破断伸びは事実上一定値に達するであろう。

一方、PI膜を完全に透明化するのに最も有効な方法は脂肪族(耐熱性を考慮して脂環族)モノマーを用いることである。どちらか一方のモノマーに脂環族を用いるのであれば、脂環式ジアミンを用いても、透明性に大きな支障はないが、テトラカルボン酸二無水物側に脂環族を用いた方がより紫外域まで透明となる(カットオフ波長がより短波長となる)傾向がある。しかしながら、極めて高重合体を導く入手可能な脂環式酸二無水物は非常に限られており、反応性の点で問題がある。一方、脂環式ジアミンは芳香族ジアミンより塩基性ははるかに高いので、元来の重合反応性は高いはずであるが、ポリアミド酸(PAA)重合初期に塩形成を引き起こし、場合によっては重合が完全に妨害される。

用いる脂環式ジアミンによっては、たとえ塩形成が起こっても、室温で長期間攪拌することで徐々に塩が溶解していき、最終的に均一・高粘性のPAA溶液が得られることがある。しかし塩形成系では一般に、最終的に得られるPAA重合度の再現性がかなり低く、工業化にとっての大きな障害となる。塩が早く溶解する程、比較的再現よく高重合体が得られる傾向が見られることから、塩が生成してもそれを如何に速やかに溶解できるかが重要である。

2. 重合反応性

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[1,2]。特にジアミン成分として剛直なtrans-1,4-cyclohexanediamine(CHDA)(図1)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PMDA/CHDA系およびCBDA/CHDA系では常法で重合反応を行う限り重合初期に非常に強固な塩形成が起こり如何なる反応条件(モノマー濃度、反応温度、溶媒の種類)でも重合が全く進まなかった。ここで塩結合は低分子量アミド酸中のCOOH基とフリーのNH₂基との間で生成し、架橋構造を形成すると推測される。塩は無水の重合溶媒に対する溶解度が極めて低いいため、沈殿してしまう。しかしながら興味深いことに唯一、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がわかった。これはDSDA部位のベンゼン環が振れて嵩高い立体構造を取っていることにより、塩結合による架橋密度が低下し、塩の溶解度が増加したことによると推測できる。

この結果に基づき、後述するように、ジフェニルスルホン単位を、エステル結合を介して導入したテトラカルボン酸二無水物(TAPS)を合成し、図1に示す脂環式ジアミンとの重合反応性を調査したところ、DSDA/CHDA系同様、塩が速やかに溶解し、高重合度のPAAが容易に得られた。

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)を用いて、重合反応を行うと、PMDAやCBDAとの組合せでさえ、室温で長時間攪拌すれば常法でも重合が進行し、高重合体が得られた。この結果はCHDAに比べてMBCHAにおけるアミノ基間のスペーサーが長い(架橋点間距離が長くなる)ことや、MBCHAがいくつかの立体異性体の混合物から成っていることで、結果として架橋密度が低下したことによるものと解釈できる。CHDA(トランス100%)の代わりにシス/トランス混合物を用いても同様に塩が溶解しやすくなる。後述するようにPMDA/MBCHA系に対して、共重合成分としてより嵩高いIPDAを少量使用すると、塩の溶解速度が速くなる傾向が見られた。このように塩の溶解度を高めるためにはできるだけ嵩高く不規則な構造単位の導入が有効である。

3. 高韌性・高透明性PIの膜物性

3.1 DSDA/CHDA系

一般に脂肪族ユニットを導入したポリア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 ポリアミドフィルムは破断伸びが 20%以上と、比較的高い膜韌性を示した[3]。また、線熱膨張係数こそ 55ppm/Kと高いものの、非常に高いTg(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、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つ折にしても折れ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 ODP/CHDA 系においても比較的高韌性(破断伸び 21%)および PES よりもはるかに高い Tg(349°C)を示す事がわかった。その他の酸二無水物と CHDA からなるPI系では、高透明性こそ示すものの同時に高韌性を示さなかった[3]。

Table 1 Properties of DSDA/CHDA film.

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_{cal}	CTE (ppm/K)	Δn	$T_d^{5N_2}$ (°C)	T_d^{5air} (°C)
DSDA	1.43	320	25	3.51	0.11	363	2.88	55	0.0030	450	437
PES	---	305	40~80	2.5	0.0778	220	3.5	54	---	510	---

3. 2 PMDA/MBCHA;IPDA 共重合体系

様々な酸二無水物とMBCHAとの組合せたPI系について検討した[3]。殆どの系で破断伸びが10%程度であり、膜韌性の点で十分ではなかったが、ODPA/MBCHA 系で破断伸び23%、PMDA/MBCHA 系で38%を示した。後者は高透明性(Cut off = 330nm)も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、均一な PAA 溶液が得られるまで長時間を必要とし、モノマーが安価に入手でき低コストではあるものの、重合再現性及び生産性の点で改善の余地がある。

PMDA/MBCHA 系では固有粘度 1.67dL/g と、高重合度の PAA を得ることができたので、塩の溶解をもっと早く行えばより高粘度になる可能性がある。更にあわよくば溶解性も得られるかもしれないと期待して、3つのメチル置換を有し嵩高い構造の IPDA を用いて共重合を行った。表2に PI 前駆体の固有粘度と PI の膜物性を示す。IPDA の含有量を増加していくと、期待通り塩が早く溶ける傾向が見られたが 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。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。

Table 2 Properties of PI(PMDA/CHDA;IPDA) films.

共重合体 組成	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	cut off (nm)	T% at 400 nm	CTE (ppm/K)	複屈折	弾性率 (GPa)	破断伸 び (%)
IPDA0%	1.67	342	330	85.5	55	0.0079	2.08	37.6
IPDA5%	2.08	330	342	81.7	52.4	0.0106	1.82	42.1
IPDA10%	2.55	334	342	84.7	52.7	0.0111	1.59	60.9
IPDA20%	2.65	317	332	83.7	52.2	0.0015	1.80	57.3
IPDA30%	0.99	323	348	80.5	51.5	0.0013	1.61	54.4
IPDA40%	1.05	335	340	81.8	51.6	0.0033	2.02	26.4
IPDA50%	0.96	338	350	79.1	51.8	0.0056	2.25	9.6
IPDA60%	0.95	----	352	80.4	49.5	0.0054	2.09	6.8

IPDA の含有率が変化しても透過率に大きな変化は見られず、全て高透明性を示した。PMDA/IPDA ホモ PI では膜物性を評価できないほど膜が脆弱であるという事実にもかかわらず、PMDA/MBCHA 系に IPDA を 5—30mol% 共重合することにより、靱性を更に大幅に高めることが可能であった。特に IPDA をわずか 10mol% 含む系では 60% 以上の高い破断伸びを示した。IPDA を少量使用したことによる破断伸びの大幅改善は、恐らく分子量効果によるものではない。なぜなら同組成 (IPDA10%) でずっと低分子量 (固有粘度 0.541dL/g) のものでさえ、相変わらず 50% 程度の高い破断伸びを保持しているからである。この IPDA 添加効果のメカニズムは今のところ不明である。

上記のように PMDA/CHDA;IPDA 系は要求膜特性およびコストの点で非常に有望な材料であるが、通常の有機溶媒に対する溶解性に乏しいのが唯一の欠点である。IPDA0%~IPDA20% までは有機溶媒に殆ど溶解しないが、IPDA30% 以上では m-クレゾールにのみ可溶であった。

3.3 HQDA 系

前述のように、屈曲性のエーテル結合を有する半脂環式 PI、ODPA/MBCHA が高透明性と比較的高い膜靱性を示した結果に基づき、2つのエーテル結合を有する酸二無水物 HQDA を用いて膜靱性改善効果を調べた。表3に PI 前駆体の固有粘度と PI 膜物性を示す。HQDA と脂環式ジアミンとの重合反応においても塩形成は避けられないが、室温で長時間 (1日から3日) 攪拌することで徐々に塩が溶解していき、重合が進行し、高重合体が得られた。HQDA/CHDA 系においては常法では重合が進まず、CHDA のシリル化が必要であった。

Table 3 Properties of HQDA-based PI films.

Diamine	$[\eta]$ PAA (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Δn	ϵ_{cal}	吸水率 (%)	Cut off (nm)	T% at 400nm	E_b (%)	Modulus (GPa)
ODA	1.89	245	57.0	0.0018	3.14	0.60	363	49.5	85	2.7
CHDA	0.81	291	62.9	0.0094	2.97	-----	339	80.6	16	2.9
MBCHA	1.50	217	75.2	0.0002	2.87	0.11	354	68.3	27	1.9
MBMCHA	1.17	226	63.1	0.0002	2.82	0.38	361	76.1	8	2.5

ジアミンにもエーテル結合を含む HQDA/ODA 系は極めて高い破断伸び (85%) を示したが、全芳香族系なので電荷移動相互作用により膜の着色が見られた。一方、3つの半脂環式 PI、HQDA/CHDA、HQDA/MBCHA、HQDA/MBMCHA は共に高い透明性を示した。HQDA 系全般の特徴として吸水率が極めて低いことが挙げられる (HQDA/MBCHA 系では 0.11%)。膜靱性の点では HQDA/MBCHA が破断伸び 27% と十分な靱性を示した。しかしながら、Tg=217°C と、Tg の点では満足のものではなかった。このように HQDA 系半脂環式 PI では膜靱性は克服できるが Tg が低くなってしまうことが問題である。

4. 溶解性向上策

前述のように DSDA/CHDA 系におけるビフェニルスルホン残基が重合初期の塩形成を妨害するのに有効に作用するという結果に基づいて、これをエステル結合を介して導入したモノマー、TAPS を用いて塩形成を抑制しつつ PI 時の溶解性改善を目論んだ。エステル基含有酸二無水物から得られるポリエステルイミド (PEsI) は対応するエーテル基含有酸二無水物からの PI と比べて、明らかに Tg が高くなることを報告した [4]。従ってエステル基を介してビフェニルエーテル残基を導入した酸二無水物 (TADE) は HQDA 系より Tg の増加が期待される。

表4に TAPS および TADE 系半脂環式 PEsI 前駆体の固有粘度と PEsI の膜物性を示す。TAPS/MBCHA 系では期待した通り、酸二無水物添加終了後わずか数分で反応溶液が均一

になり DSDA/CHDA 系並に極めて速やかに重合が進行し、高重合体が得られた。TADE/CHDA 系でも10分程度で塩が完全に溶解し、速やかに重合が進行した。その他の半脂環式 PEsi 系では塩が溶解するのに数時間を要したが、表1～3に示した系に比べれば早く重合が完了した。

これらの半脂環式 PEsi 膜は全て高い透明性を示した。表4の中では TAPS/MBCHA 系が最も高い Tg(237°C)を示したが、目標とする 250°Cには僅かに届かなかった。膜靱性も破断伸び10%と十分ではなかった。TADE 系では期待したほどの膜靱性は得られなかったが、TADE/MBMCHA 系では固有粘度が低い(0.540 dL/g)割りに、19%の破断伸びを示した。この系では MBMCHA 中のメチル置換基が内部回転を抑制し、Tg を高めるのに寄与している。期待に反し、TADE/MBCHA 系の Tg は HQDA/MBCHA とほぼ同じであった。表4の中で最も特徴的なのは TADE/CHDA 系はエーテル結合を含むにもかかわらず DMTA 曲線上に明瞭な Tg が観測されなかったことと、意外に CTE が低く、弾性率も高い点である。後者は比較的高い複屈折値(0.0836)即ち面内配向と対応している。

Table 4 Properties of Poly(ester imide) films.

System	[η]PAA (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Δn	ϵ_{cal}	Cut off (nm)	T% at 400nm	E _b (%)	Modulus (GPa)
TAPS/MBCHA	0.911	237	63.4	0.0010	2.86	333	69.0	10	1.82
TADE/CHDA	1.31	ND	27.6	0.0836	2.99	350	69.8	6	4.33
TADE/MBCHA	0.945	215	51.6	0.0784	2.95	347	68.1	7	1.83
TADE/MBMCHA	0.540	231	66.2	0.0010	2.83	350	60.5	19	2.27

表5に検討した PEsi の溶解性試験結果を示す。期待したとおり TAPS/MBCHA 系は NMP や DMAc 等に溶解性を示した。一方、TADE 系ではメチル置換基を有する TADE/MBMCHA 系のみ若干溶解性を示しただけで、TAPS 系に比べて溶解性が低かった。

Table 5 Solubility test for Poly(ester imide) films.

System	NMP	DMAc	DMF	DMSO	m-cresol	THF	Acetone
TAPS/MBCHA	+	+	+	+	-	-	-
TADE/CHDA	-	-	-	-	-	-	-
TADE/MBCHA	-	-	-	-	+	-	-
TADE/MBMCHA	+	-	-	±	+	-	-

(++) soluble at room temperature, (+) soluble upon heating, (±) partially soluble, (-) insoluble.

参考文献

- [1] M. Hasegawa, *High Perform. Polym.*, **13**, S93 (2001)
- [2] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, **15**, 47 (2003)
- [3] 長谷川匡俊, 堀内正人, *ポリイミド最近の進歩 2005*, 繊維工業技術振興会, 2005, p 162.
- [4] M. Hasegawa, K. Koseki, *High Perform. Polym.*, in press.