

高靱性・高透明性ポリイミド (12)

様々な脂環式テトラカルボン酸二無水物から得られるポリイミドの比較

東邦大理 藤井 真理、時田 康利、長谷川 匡俊

【緒言】現在、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こと特にモバイル用 LCD にとって問題となっている。そこで LCD 基板として透明プラスチック基板の開発が求められている。ガラス基板の欠点を克服したプラスチック基板が開発できれば、曲げたり丸めたり自在に収納可能な液晶ディスプレイも可能となる。しかしながら TFT-LCD の製造工程時の熱サイクルに耐えられる実用的な透明樹脂は知られていない。本研究では、耐熱性に優れる樹脂であるポリイミド(PI)に着目し、LCD 基板としての要求特性を満たすガラス並みに高透明で $T_g > 250^\circ\text{C}$ より好ましくは $T_g > 300^\circ\text{C}$ の耐熱性及び高靱性を示し、かつ優れた溶液成型加工性即ち汎用の有機溶媒に可溶なポリイミドの開発を検討した。

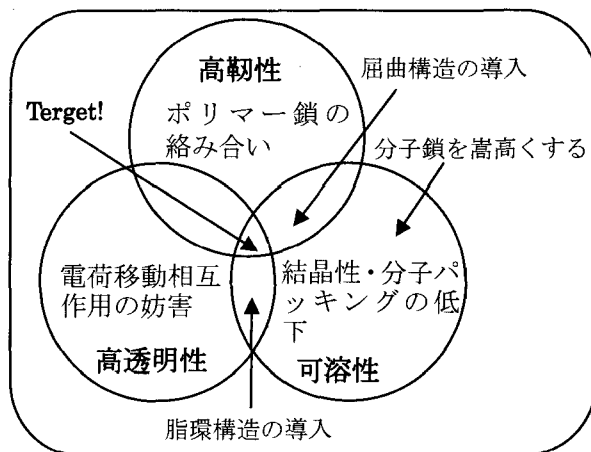


図1 LCD 用新規材料開発のコンセプト

【実験】水添トリメリット酸から誘導されるエステル基含有脂環式酸二無水物は図 2 に示すスキームで合成した。ポリイミドは図 3 に示す経路で合成した。具体的にはまず、よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒に溶解し、等モルのテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加えた。脂環式ジアミンを用いた場合、塩形成が起こるが、塩が溶解して、均一で粘稠なポリアミド酸前駆体(PAA)溶液が得られるまで攪拌した。この PAA 溶液をガラス基板に塗布し、所定の温度で乾燥して溶媒をある程度除去した後、真空中で熱イミド化するかまたは、PAA 溶液に脱水環化試薬を滴下して化学イミド化し、再沈・再溶解・キャスト及び乾燥して PI フィルムを得た。ガラス基板から PI フィルムをはがした後、残留応力を除去するために更に所定の温度で熱処理した。得られた PI フィルムについて紫外可視透過率曲線(透明性)、破断伸び、弾性率、破断強度、ガラス転移温度、熱膨張係数、有機溶媒に対する溶解性等を評価した。

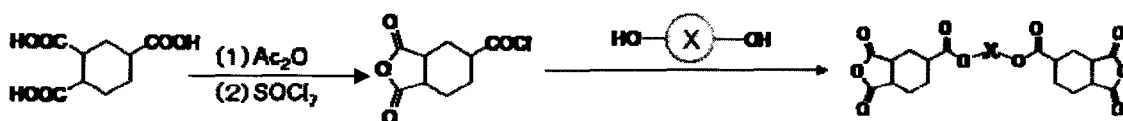


図2 エステル基含有脂環式酸二無水物 (HTAX) の合成経路

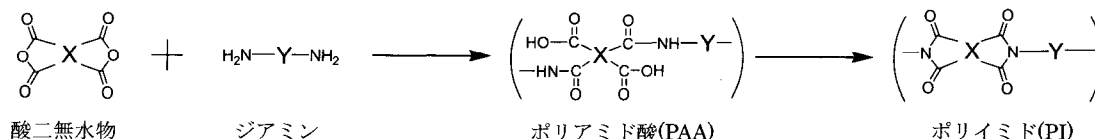


図3 ポリイミドの合成経路

【結果と考察】高透明性のポリイミドフィルムを得るためには、着色の原因である分子間および分子内電荷移動相互作用を妨害することが必要であるので、本研究では脂環式モノマーを用いた。ジアミン成分よりもテトラカルボン酸二無水物成分に脂環式モノマーを用いた方がより短波長まで高い透明性が得られると期待され、さらにポリイミドの溶解性の

観点からも有利である。そのため本研究では主に脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いた系について重点的に検討を行なった。高靱性を発現させるためにはポリマー鎖同士のエンタングルメント(絡み合い)に有利な屈曲構造が有効であると考えられるので、ジアミン成分にはエーテル結合等の屈曲結合を含むモノマーを使用した。

本研究では主に図4に示す脂環式テトラカルボン酸二無水物(X)およびジアミン(Y)を用いたPI系について検討した。

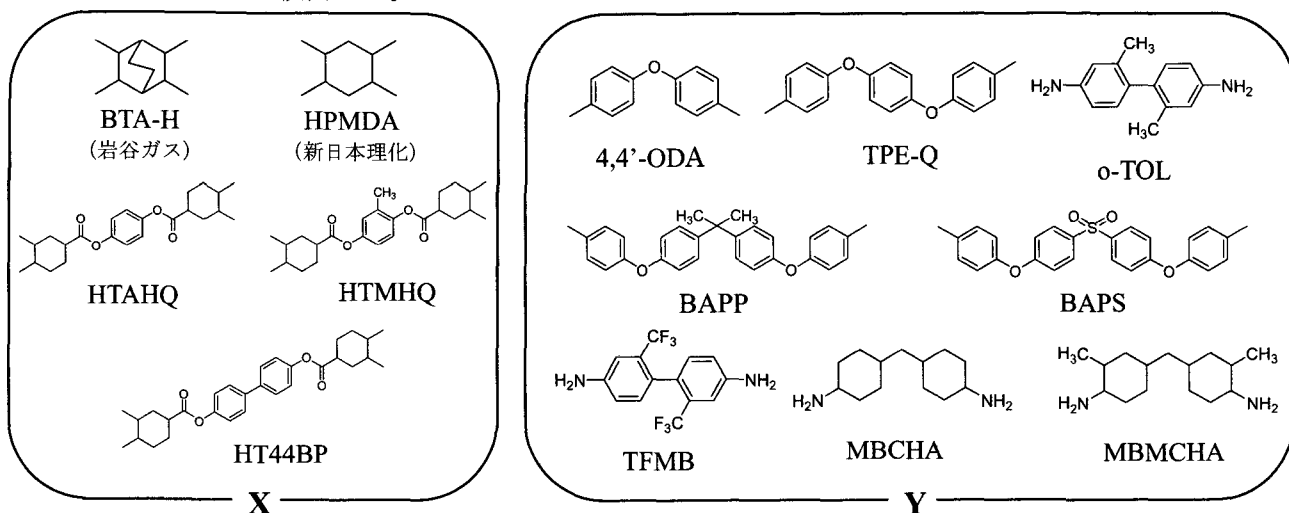


図4 本研究で使用したモノマーの構造

1. 脂環式酸二無水物から得られたPIフィルムの膜物性

まずHPMDA系およびBTA-H系PIフィルムの膜物性を表1および2にそれぞれ示す。

表1 HPMDA系PIの膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	ϵ_{cal}	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	NMP 溶解性
4,4'-ODA	0.565	335	51.4	292	83.3	2.90	1.66	100.2	△
TPE-Q	0.695	295	58.2	304	79.4	2.91	2.08	260.3	△
BAPP	0.725	265	60.0	295	74.7	2.88	1.81	236.3	△
BAPS	0.340	296	52.8	294	83.6	2.93	2.06	38.6	◎
MBCHA	0.356	301	60.0	244	83.4	2.62	1.23	20.4	×
MBMCHA	0.445	294	59.6	277	62.5	2.58	1.85	10.0	×

HPMDA系では得られた $[\eta]$ の値が0.34g/dL~0.57g/dLと低く、重合反応性は低かった。これはHPMDAの立体構造に起因するものと思われる。HPMDAの立体構造は図5に示すように2つの酸無水物基がシス配置であり、これらが空間的に近いため、ジアミンと反応するとき立体障害を生じることが原因であると考えられる。^{文献[1]}固有粘度はそれほど高くなかったにも関わらず、得られたPIフィルムは意外に高い靱性を示した。これはHPMDAから誘導されるPI鎖はその立体構造に由来してエンタングルメントに有利であることを反映している。

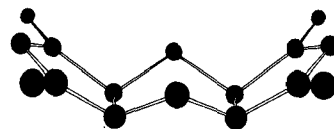


図5 HPMDAの立体構造

表 2 BTA-H 系 PI の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	ϵ_{cal}	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	NMP 溶解性
4,4'-ODA	0.795	379	48.4	295	72.2	2.88	2.28	13.2	△
TPE-Q	0.708	340	55.3	303	85.5	2.91	2.12	104.3	△
BAPP	0.530	305	62.8	294	83.6	2.87	1.83	137.0	△
BAPS	0.420	337	55.0	302	82.3	2.92	1.75	67.6	◎
MBCHA	1.88	306	56.7	250	87.2	2.64	1.65	27.2	×
MBMCHA	1.27	312	56.2	224	87.4	2.60	2.16	6.6	×

HPMDAのシクロヘキサン環上に架橋構造を有するBTA-Hを用いた系の結果を見ると、HPMDAと比べ、重合反応性がいくぶん改善され、特に脂環式ジアミンと高い重合反応性を示した。これは架橋構造が存在することにより酸無水物基の五員環に立体的なひずみが生じ、アシル化による開環が起こりやすくなったためではないかと考えられる。しかしこのひずみの存在によりPAAからPIへの閉環反応は逆に起こりにくくなることが予想され、実際に熱イミドを完結させるのにHPMDA系より高温が必要となることがわかった。ジアミン成分にBAPSを用いることで高靱性 ($\epsilon_b=68\%$)、高透明性(T=82%)、高耐熱性(Tg=337°C)および溶液加工性同時に満足するPIフィルムを得ることができた。しかし、このPAA溶液に無水酢酸/ピリジンを滴下して化学イミド化しようと試みたところ、室温ではイミド化が完結しなかった。そこで、イミド化剤を滴下した後、加熱したところ、イミド化は完結したものの、固有粘度の激しい低下が原因でキャスト時にひび割れが生じ製膜することができなくなった。そこで、BTA-H系では比較的固有粘度の高かったTPE-Qに着目しこれを 30%共重合してみたところ物性を損なうことなく、製膜可能なPI溶液を得ることができた。このBTA-H/BAPS70:TPE-Q30系PIの膜物性は $\epsilon_b=68\%$ 、T=82%、Tg=337°Cであり、NMPへの溶解性も示した。

2. 水添トリメリット酸無水物から誘導されるポリエステルイミドの膜物性

図2に示したようなスキームで合成したHTAHQ、HTMHQおよびHT44BPを用いて重合を行い、膜物性を評価した。その結果を表3~5に示した。

表 3 HTAHQ系 PI の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	ϵ_{cal}	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	NMP 溶解性
4,4'-ODA	2.32	225	84.4	293	85.7	2.81	1.77	18.9	◎
BAPS	1.65	239	70.5	299	84.1	2.86	1.73	174.1	◎
o-TOL	1.74	285	75.4	309	84.2	2.81	2.37	4.3	◎
TFMB	2.32	250	77.7	294	89.3	2.68	2.09	22.1	◎

HTAHQ系は非常に高い重合反応性を示した。しかしながらHPMDA系やBTA-H系と比較と比べTgは大きく下がった。これはスペーサーの存在によるイミド基含有率の低下によるものと考えられる。またo-TOLのような剛直なジアミンを用いた場合でも非常に高い溶解性を示した。

表 4 HTMHQ系 PI の膜物

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	ϵ_{cal}	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	NMP 溶解性
4,4'-ODA	2.26	208	82.9	292	86.1	2.80	2.36	98.4	◎
BAPS	1.04	229	64.1	297	87.1	2.86	1.53	55.3	◎
o-TOL	1.41	270	71.5	317	82.0	2.81	2.84	97.4	◎
TFMB	1.09	270	71.5	317	82.0	2.81	2.84	97.4	◎

HTMHQ系PIはHTAHQ系と同様に非常に高い重合反応性を示した。メチル基の置換基効果により、T_gが若干低下する一方で、膜韌性は大幅に改善される傾向が見られた。T_gの低下はメチル基の存在によりパッキングが更に低下したためであろう。

表5 HT44BP系PIの膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	ε _{cal}	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	NMP 溶解性
4,4'-ODA	3.30	228	76.0	305	76.8	2.88	-	-	△
BAPS	1.83	249	62.0	281	82.6	2.90	2.09	72.6	◎
o-TOL	1.86	295	63.3	316	81.6	2.87	3.04	127.6	◎
TFMB	1.00	266	71.4	302	88.5	2.73	2.40	27.9	◎

HT44BP系は検討したテトラカルボン酸二無水物の中で最も高い重合反応性を示した。スペーサーがビフェニレン基になったことで、4,4'-ODAを用いた場合に若干の溶解性の低下が見られた。しかし一方で、T_gを高めるためには有利に働き、例えばo-TOL系でT_g=295°Cと高い耐熱性を示した。この系は同時にε_b=128%と極めて高い膜韌性を示した。

3. 脂環式テトラカルボン酸二無水物から得られたPIの膜物性の比較とまとめ

HPMDA系、BTA-H系、水添トリメリット酸無水物から誘導されるテトラカルボン酸二無水物系（以下、HTAX系と表記する）の各種物性を比較考察した。

まず固有粘度の値から判断した重合反応性を比較すると、HTAX>BTA-H>HPMDAの順序となった。HPMDAは立体障害のために反応性が低いが、無水物基同士の距離をスペーサーを導入して離れたHTAX系は立体障害がなくなり、高い重合反応性を示した。また架橋構造が存在するBTA-Hは無水物環にひずみが生じ、開環反応は起こりやすくなったために、HPMDAと比較すると、若干高い重合反応性を示した。

耐熱性はBTA-H>HPMDA>HTAXの順であった。BTA-Hは架橋構造によりシクロヘキサン環のコンフォメーション変化が抑制されたことが高耐熱性に有利に働いたと考えられる。HTAX系は繰り返し単位あたり*cis-cis*配置のシクロヘキサンイミド環が2環存在することでより屈曲した構造をとり、熱による分子運動が容易に起きるために低いT_gの値を示したと考えられる。

膜韌性はジアミンに依存するが、ある固定したジアミン系で比較するならば大体、HPMDA>HTAX>BTA-Hの順となった。屈曲した構造であるHPMDA系、HTAX系は非常に高い韌性を示した。

透明性には大きな差は見られなかった。また溶解性はHTAX系が非常に優れており、BTA-H、HPMDAにおいてはジアミンにBAPSを用いた系のみ溶解性を示すという結果となった。即ち、溶解性の順序はHTAX≫BTA-H≒HPMDAである。BAPSは屈曲性のエーテル結合を有することで膜韌性に寄与し、またスルホン基を有することで溶解性に有利に働いたと考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, M. Horiuchi, and Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175 (2007).