

# 透明ポリイミドの複屈折制御(7)リタレーションの低波長分散特性

東邦大理 真坂 亮介、石井 淳一、長谷川 匡俊

**【緒言】**液晶ディスプレイ用の光学補償フィルムとして、シクロオレフィンポリマー(COP)等の延伸フィルムが用いられている。液晶形成・硬化型を除けば、塗布型の光学補償フィルムは知られていない。そこで本研究では、新規な塗布型光学補償材料(ネガティブ C プレート)としてポリイミド固有の自己面内配向性に着目し、延伸することなく基板上に塗布・乾燥しただけで比較的大きな複屈折( $\Delta n = n_{in} - n_{out}$ )を発現し且つ、高い透明性を有する脂環式ポリイミドの開発を試みた。更に、リタレーションの低波長分散特性を付与することを目的として、フルオレン環が主鎖に対して垂直に配向しうるカルド型モノマーを共重合するアプローチを検討した。なお、PVA/ヨウ素系偏光膜保護フィルムであるトリアセチルセルロース(TAC)フィルム上に本材料をキャスト製膜することを想定し、TAC の熱変形や溶媒による浸蝕を抑制する製膜プロセスを念頭において検討を進めた。

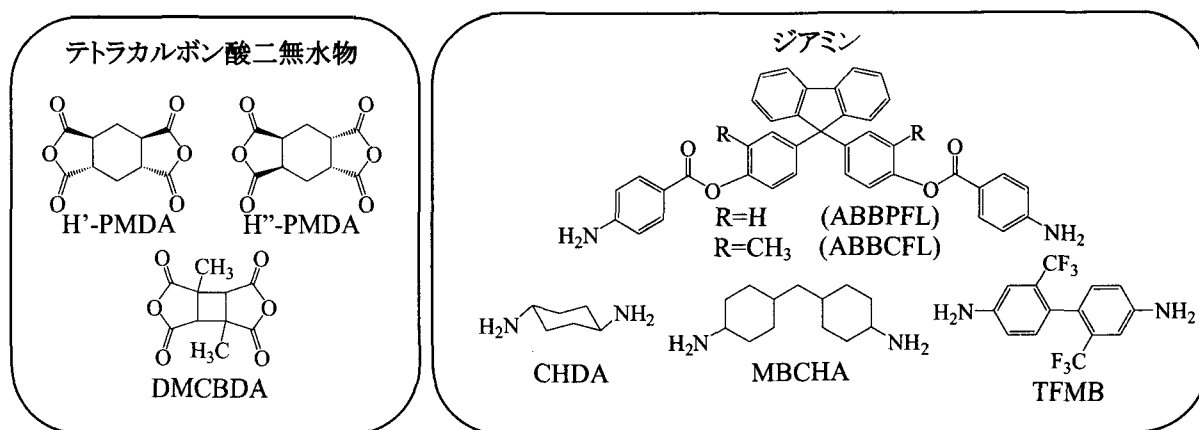


図1 使用したモノマー

## 【実験】1. モノマー合成

カルド型のジオールを脱水した THF に溶かし、脱酸剤としてピリジン存在下、この溶液に2倍モル量の4-ニトロベンゾイルクロリド(4-NBC)の THF 溶液を、シリンジを用いて滴下し、氷浴中で数時間反応させ、更に室温で 24h 反応させた。析出物を水で洗浄してピリジン塩酸塩を除去した後、100°C/12h 真空乾燥を行った。得られたジニトロ体を水素雰囲気中 Pd/C 存在下で 80°C/4h 反応させて還元した。適切な溶媒を用いて再結晶を行ってカルド型ジアミンを得た。

合成したモノマーは FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, 元素分析, 示差走査熱量分析(DSC)より、極めて高純度であることが示唆された。

## 2. 重合、イミド化、製膜および物性評価

本研究で用いたモノマーを図1に示す。DMAc 中、常法にて、PI 前駆体(PAA)を重合し、そこに過剰量のピリジン/無水酢酸(7/3)の混合溶液を滴下して化学イミド化を行い、大量のメタノール中に滴下・析出・濾過して PI 粉末を得た。TAC フィルムを溶かさず、沸点がそれほど高くないシクロペンタノン(CPN)にこの PI 粉末を再溶解して安定なワニスとし、ガラス基板上に2種類のキャスト条件(①60°C/1h+100°C/10min+150°C/15min, ②30°C/1h+60°C/10min+100°C/10min+150°C/15min)で製膜した。PI フィルムをガラス基板から剥がした後、真空中 150°C/30min 熱処理を行い、膜厚約 20μm の PI フィルムを得た。

得られた PI フィルムについて複屈折( $\Delta n$ )とその波長依存性[ $\Delta n_{450}/\Delta n_{550} = R_{450}/R_{550}$ =波長 450nm と 550nm での複屈折(リタレーション)の比]、400nm における光透過率( $T_{400}$ )、カット・オフ波長( $\lambda_{cut}$ )などの光学特性を評価した。なお、リタレーションの波長依存性は分光光源付 Abbe 屈折計 1T を用いて評価した。

## 【要求特性】

1. 光透過率@400nm ( $T_{400}$ ) > 80% (膜厚 20μm)
2. 複屈折  $\Delta n^D > 0.02$
3. CPN 溶解性, PI ワニスの安定性
4. 複屈折の低波長分散性:  $R_{450}/R_{550} = \Delta n_{450}/\Delta n_{550} \approx 1.00$

**【分子設計】**図 2 に透明で溶液加工性のある 6FDA/TFMB 系 PI の波長分散を示す。一般的には曲線となるが、狭い波長領域では、ほぼ直線で近似でき、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$  値により、急峻さ(平坦さ)の程度を表すことができる。この系では  $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$  は 1.10 程度であり、低波長分散性を示さなかった。図 3 に様々な透明

表 1 光学特性に対するキャスト条件と分子量の影響

系	キャスト条件	PI 固有粘度 (dL/g)	再溶解溶質濃度 (wt%)	$\Delta n^D$	$\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$
H'-PMDA/TFMB	①	3.06	10	0.0455	1.092
	②			0.0468	1.083
	①	2.48	10	0.0399	1.071
	②			0.0431	1.062
H''-PMDA/TFMB	①	2.02	20	0.0264	1.095
	②			0.0302	1.074
	①	1.03	20	0.0233	1.089
	②			0.0276	1.058

PI 系について  $\Delta n$  と波長分散性のプロットを示す。一般に複屈折の大きいポリイミド系では  $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$  値は 1.10 前後に分布しており、十分な複屈折を有しながら、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$  値が低い材料はこれまでに知られていなかった。本研究では、複屈折が十分に大きく ( $\Delta n > 0.02$ )、また、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$  値が 1.00 に限りなく近い値を示す材料の開発の検討を行うため、半脂環構造から成る透明ポリイミドにカルド型のジアミンを共重合するアプローチを検討した。カルド構造を導入するとフルオレン環が主鎖に対して垂直に直交するため、カルド型ポリマーフィルムの一軸延伸試料は、複屈折の逆波長分散特性を示すことが知られている。本研究では、一軸延伸は行わないが、カルド構造を部分的にベースポリマー(半脂環 PI)に導入した PI 鎖が面内配向することにより総合的な効果としての低波長分散特性が得られるのではないかと考えた(図 4)。

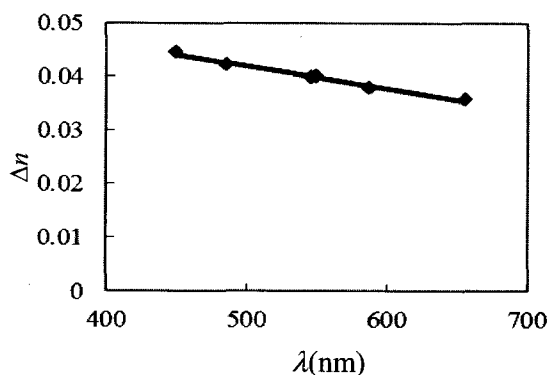


図 2 6FDA/TFMB 系の複屈折とその波長依存性

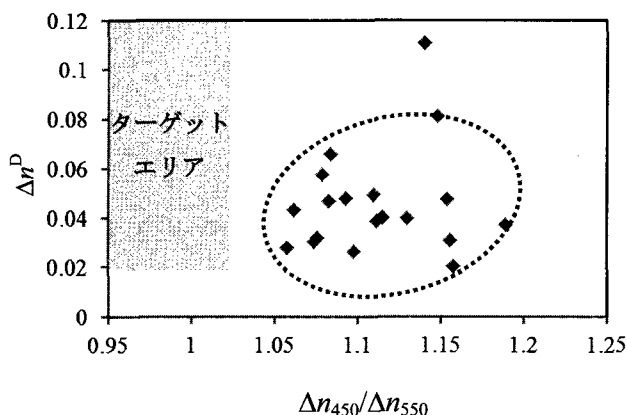


図 3  $\Delta n^D - \Delta n_{450}/\Delta n_{550}$  図

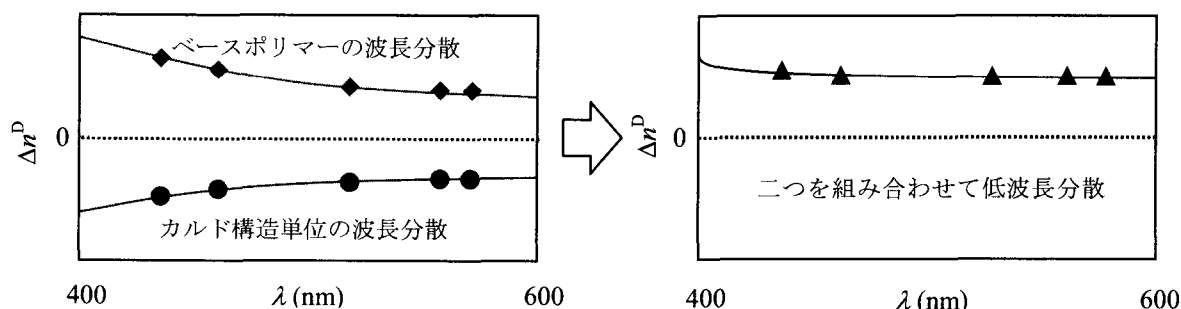


図 4 低波長分散化へのアプローチ

**【結果と考察】1. 分子量およびキャスト条件の影響**

半脂環式 PI 系(H'-PMDA/TFMB および H''-PMDA/TFMB)をそれぞれ 2 種類の条件でキャスト製膜した。また、分子量依存性についても調査した。表 1 にその結果を示す。得られた PI フィルムはいずれの系も無色透明で、十分な複屈折を示し、H''-PMDA/TFMB 系よりも H'-PMDA/TFMB 系の方が明らかに高い複屈折を示した。これは後者のより剛直な主鎖構造が、面内配向に有利に働いた

ためであると考えられる。また、分子量が大きいほどそして、製膜条件が温和であるほど $\Delta n$ が大きくなる傾向が見られた。これは配向緩和が抑制された結果を反映しているものと考えられる。

一方、低波長分散特性の観点からはH<sup>o</sup>-PMDA/TFMB系の方が若干有利であることがわかった。また、温和な条件で製膜した方が $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値も低下する傾向が見られた。

## 2. カルド型ジアミンの導入の効果

H<sup>o</sup>-PMDA/TFMB系PI粉末は優れたCPN溶解性(>10wt%)を示し、キャストフィルムは高い透明性を有していたが、乾燥条件①で製膜した場合、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}=1.095$ であった。これをより温和な乾燥条件②で製膜してみたが、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値の低下はわずかであった。そこで、この系をベースポリマーとし、図1に示すフルオレン基含有カルド型ジアミン(ABBPFL)を20mol%共重合して、条件②で製膜したところ、表2に示すように $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値を1.044まで下げることができた。更に共重合成分としてR=メチル基であるABBCFLを用いたところ、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ の値を1.029まで下げることが可能であった。このようにカルド構造導入の効果が見られた。

表2 カルドジアミンを共重合したH<sup>o</sup>-PMDA系PIフィルムの光学特性

ジアミン	キャスト条件	$\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$
TFMB	①	1.095
	②	1.074
TFMB(80)	①	1.058
ABBPFL(20)	②	1.044
TFMB(80)	①	1.036
ABBCFL(20)	②	1.029

## 3. ジアミン側への脂環構造導入の効果

図5に透明性の指標の1つであるカットオフ波長と $\Delta n$ 波長依存性との相関を示す。相関係数はそれほど高くないが、 $\lambda_{cut}$ がブルーシフトするにつれて、低波長分散になる傾向が見られた。そこで本研究では、H<sup>o</sup>-PMDA/TFMB系をベースポリマーとして脂環式ジアミンを部分的に共重合して $\pi$ 電子を減らし、 $\lambda_{cut}$ の値を下げる方策を検討した。表3にその結果を示す。MBCHAを20mol%共重合した系では反応溶液がゲル化することなく定量的に、化学イミド化することが可能で、比較的フレキシブルなPIキャスト膜が得られた。透明性もかなり高く、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ の値もH<sup>o</sup>-PMDA/TFMB(80):MBCHA(20)の系で1.036、H<sup>o</sup>-PMDA/TFMB(50):MBCHA(50)の系で1.013まで下げることができた。しかしながら、複屈折値は0.02を下回った。全脂環式のPIフィルムについても調査した。この系は溶媒にまったく不溶であるため、常法(熱イミド化法)で製膜した。その結果 $\Delta n$ 値は0.0071と低く目標値には達していないが $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値は1.000と完全な低波長分散特性を示した。このように低波長分散化しようとするとう溶液加工性や複屈折の低下といった問題が発生することがわかった。

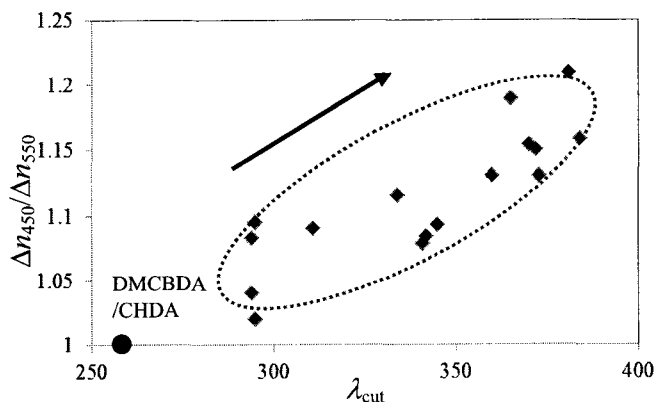


図5  $\lambda_{cut}$ と $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ の相関

表3 ジアミン側に脂環構造を導入したPI系の光学特性(溶媒:CPN, 製膜条件:②)

系	$T_{400}$ (%)	$\lambda_{cut}$ (nm)	$n_{ave}$	$\Delta n^D$	$\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$
H <sup>o</sup> -PMDA/TFMB(80); MBCHA(20)	86.6	292	1.5473	0.0213	1.036
H <sup>o</sup> -PMDA/TFMB(50); MBCHA(50)	86.3	290	1.5456	0.0138	1.013
DMCBDA/CHDA <sup>a)</sup>	86.6	267	1.5467	0.0071	1.000

a) 60°C/2h でキャスト、250°C/2h+320°C/3h 真空中で熱イミド化

## 【参考文献】

- (1) 長谷川匡俊, 藤井真理, 羽賀美沙子, 第58回高分子討論会予稿集, **58**, 3966 (2009)
- (2) 真坂亮介, 石井淳一, 長谷川匡俊, 第60回高分子学会年次大会予稿集, **60**, 1554 (2011)