

透明ポリイミドの複屈折制御(8) リタレーションの高波長分散特性

東邦大理 石神 朋広、石井 淳一、長谷川 匡俊

[緒言] ある特定のポリイミド(PI)系は、その高い自己面内配向性に由来して、溶液キャスト製膜するだけで比較的大きな複屈折($\Delta n = n_{in} - n_{out} > 0.02$)を示す事をこれまで報告してきた。本研究では、上記特性に加え、更に急峻なリタレーション波長分散特性を有する塗布型光学補償フィルム材料(ネガティブ C プレート)の開発を検討した。PVA/ヨウ素系偏光膜の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食を抑制する製膜プロセスも念頭において検討した。以下に本研究における要求特性を示す。

—要求特性—

1. 高い複屈折 $\Delta n > 0.02$
2. 高い透明性 光透過率@400 nm (T_{400}) $> 80\%$
3. より急峻な複屈折の波長依存性: リタレーション(R)の比 $R_{450} / R_{550} > 1.3$
4. 沸点 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の TAC フィルムを浸蝕しない溶媒 (シクロペンタノン等)への溶解性

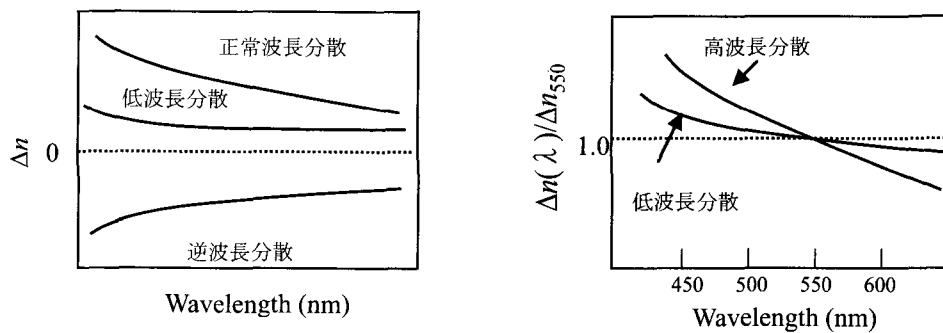


図1 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ の波長依存性

[分子設計]

図1に3タイプのリタレーション(複屈折)波長依存性を示す。正常波長分散の曲線を見ると、波長が短くなるに従って勾配がより急峻になっている。これは、樹脂そのものの長波長吸収端の影響によるものと推定される。この考えに基づけば、フィルムの透明性に悪影響を及ぼさない範囲で、光透過率の立ち上がり(カットオフ波長: λ_{cut})をできるだけ長波長域に設定すれば、波長分散を急峻化できるのではないかと考えた。この仮説に基づくと、目標とする透過率曲線は図2中、No.4のようになる($\lambda_{cut} = 350 \sim 390\text{ nm}$, $T_{400} > 80\%$)。

本研究ではまず、電荷移動相互作用が比較的弱く、透明性と溶媒溶解性を有する6FDA/TFMB系PIに着目し、これ

をベースポリマーとして、図4に示す電子共役系モノマー(s-BPDA, NTCDA, TAMB, TABD および

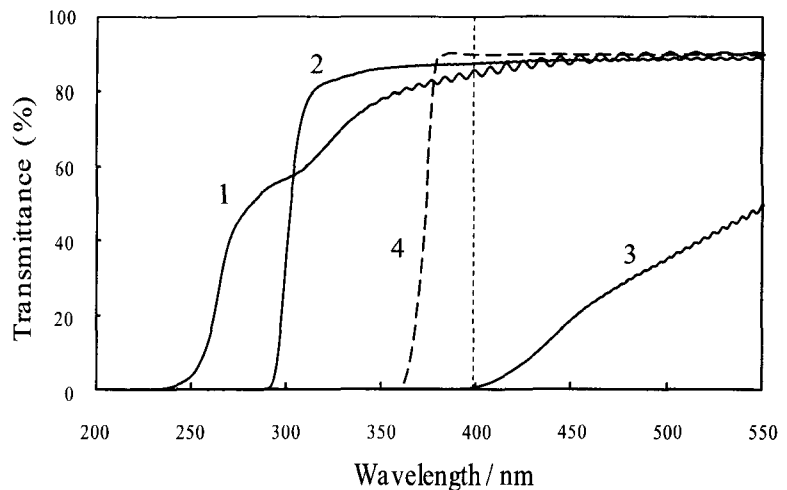


図2 PI フィルムの透過率曲線

1. 全脂環式 PI ($\lambda_{cut} < 250\text{ nm}$)
2. 半脂環式 PI ($\lambda_{cut} = 300 - 350\text{ nm}$)
3. 全芳香族 PI ($\lambda_{cut} > 400\text{ nm}$)
4. 目標とする透過率曲線

TA33DDS)を共重合することで改質を試みた。また、共役系をより長くすることで λ_{cut} を適度に増加するのに有効であると期待されるオキサゾール基含有ジアミンを合成し、共重合により目標とする透過率曲線を目指して検討した。

[実験] 1. モノマー合成

図3に一例として6FABOの合成スキームを示す。ビス(*o*-アミノフェノール)と2倍モル量の4-NBCをGBL中、200°Cで還流し、脱水閉環することでジニトロ体とし、これを水素雰囲気中、Pd/Cを触媒として還元した後、再結晶して精製した。FT-IR、¹H-NMR、元素分析およびDSCより高純度の目的物が得られたことが確認された。またABABPSは、ABPSと4-NBCより同様の方法で合成した。

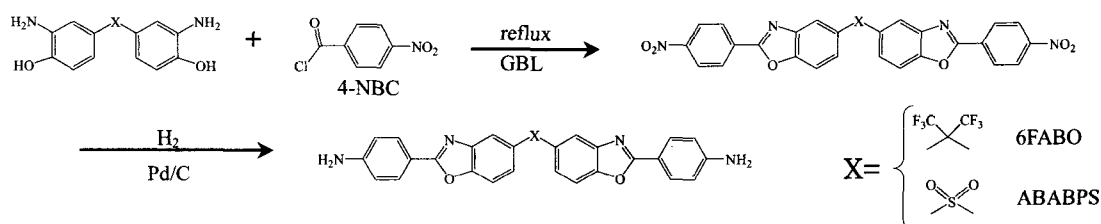


図3 6FABOの合成経路

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4に示す。ジアミンと等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末より、常法にて均一で粘調なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。これに過剰量の脱水環化試薬(無水酢酸/ピリジン混合溶媒)を滴下して化学イミド化し、メタノール中に沈殿させて得られたPI粉末を、シクロペンタノン(CPN)またはDMAcに再溶解し、そのポリアミドワニスを経ガラス基板に塗布、乾燥した。基板から剥離して得られたPIフィルムについて透明性(T_{400})、複屈折($\Delta n = n_m - n_{out}$)とその波長依存性($\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ =波長450 nmと550 nmでの複屈折の比)などの物性を評価した。

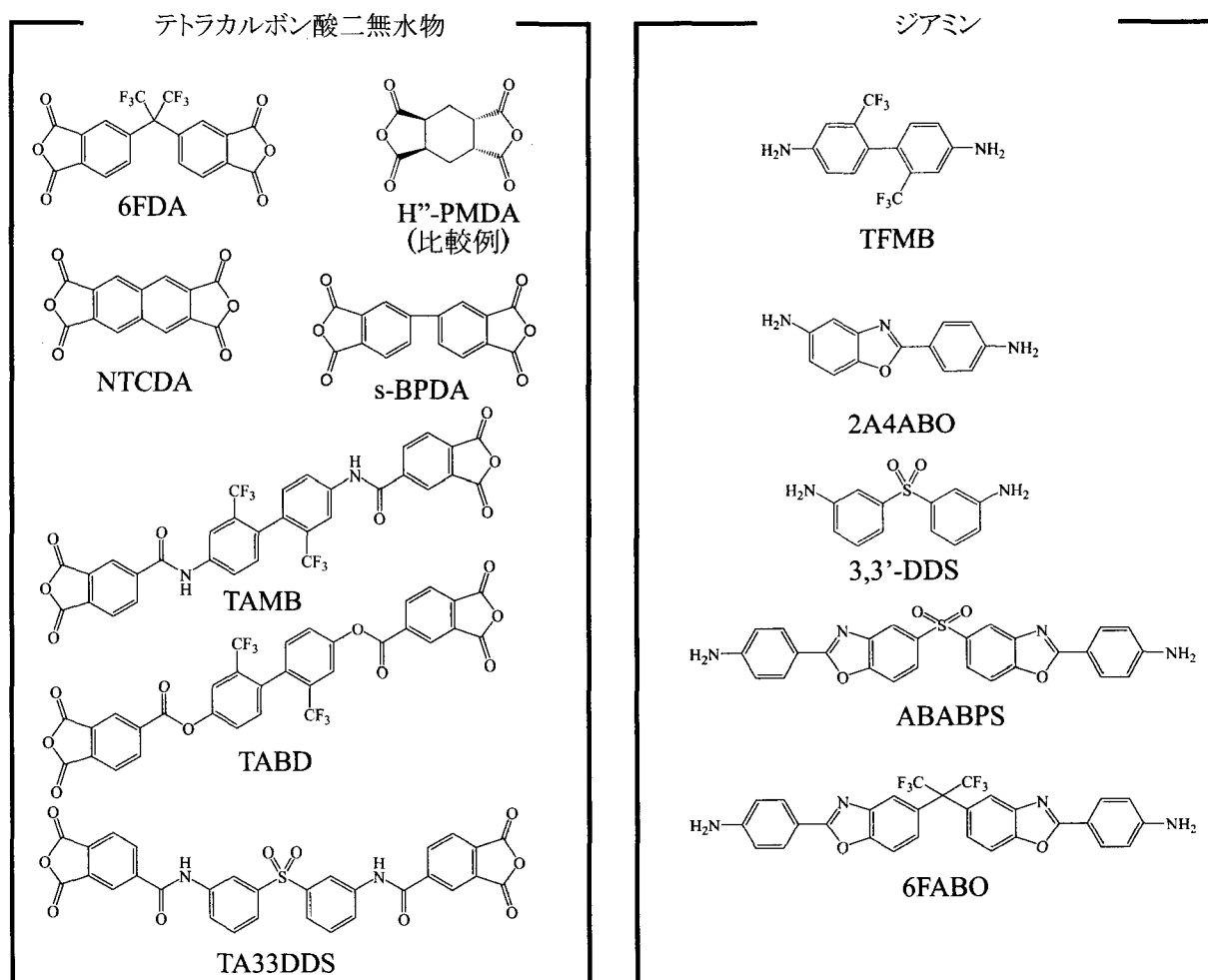


図4 使用したモノマーの構造

[結果と考察]

1. 6FDA 系 PI の膜物性

表 1 に光学特性を示す。6FDA/TFMB 系 PI フィルムは、高透明性($T_{400}=84.6\%$)、比較的高い複屈折($\Delta n > 0.02$)および CPN 加工性を示したが、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値は目標とする 1.3 にはほど遠く(1.098)、この点で更なる改善の余地が見られた。そこで、この系をベースポリマーとして図 4 に示す共役系モノマー(NTCDA、2A4ABO 等)を共重合したところ、良好な CPN 溶解性は保持されていたが、分子内電荷移動相互作用がいく分強まったため、PI 膜の透明性が若干低下した。一方、複屈折は飛躍的に高めることができた。この結果は NTCDA や 2A4ABO の剛直な構造に由来して PI 鎖の自己面内配向性が強まったためと考えられる。図 5 に表 1 中に示す PI 系の Δn 波長分散曲線を示す。 Δn の値が大きいくほどより急峻になる傾向が見られる。TFMB の代わりに 6FABO を用いた系では、透明性が低下したが、波長分散は急峻になり、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ は 1.2 近くまで増加した。

表 1 6FDA 系 PI フィルムの光学特性

テトラカルボン酸二無水物	ジアミン	η_{red} (dL/g)	T_{400} (%)	λ_{cut} (nm)	Δn	$\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$	CPN 溶解性
6FDA	TFMB	1.34	84.6	337	0.0262	1.098	◎
6FDA(70): NTCDA(30)	TFMB	1.14	75.6	379	0.0594	1.145	○
6FDA(50): s-BPDA(50)	TFMB	1.50	76.5	362	0.0714	1.136	◎
6FDA	TFMB(70): ABABPS(30)	0.42	60.9	357	0.0306	1.156	◎
6FDA	TFMB(50): 2A4ABO(50)	1.45	61.1	360	0.0436	1.129	◎
6FDA	6FABO	0.62	44.2	365	0.0370	1.189	◎

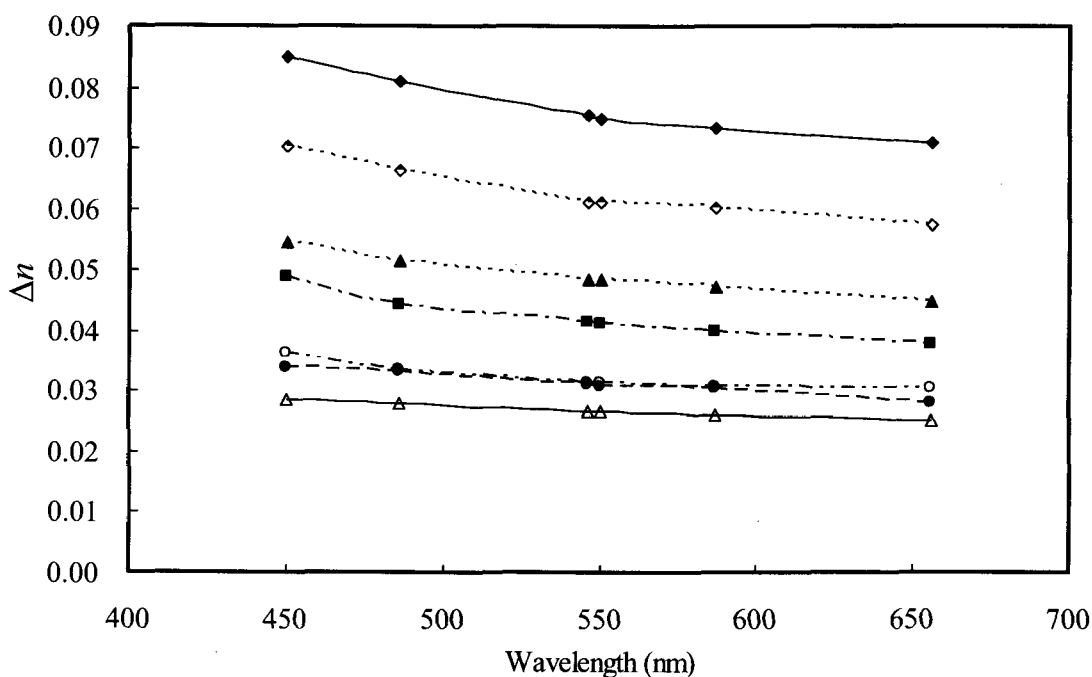


図 5 6FDA 系 PI フィルムにおける Δn の波長依存性

- (◆) 6FDA(50) : s-BPDA(50) / TFMB, (◇) 6FDA(70) : NTCDA(30) / TFMB,
- (▲) 6FDA / TFMB(50) : 2A4ABO(50), (■) 6FDA / 6FABO, (○) 6FDA / TFMB(70) : ABABPS(30),
- (●) 6FDA / TFMB, (△) H'-PMDA / TFMB (比較例)

2. TAMB 系および TA33DDS 系 PI の光学特性

TAMB および TA33DDS より得られた PI 膜の光学特性および Δn 波長分散曲線を表 2 および図 6 に示す。得られた PI は $[\eta]=0.65\sim 3.22$ dL/g と比較的高重合体であった。特に TAMB/TFMB はキャスト製膜により(熱イミド化工程なしで)高度に面内配向し、 Δn が 0.1108 と非常に高い値が得られた。これは、アミド結合によって主鎖の剛直性が高まったためと考えられる。更にこの系は、CPN 溶解性を維持していた。これは嵩高いトリフルオロメチル基によって高分子鎖の凝集が妨げられたためと考えられる。TAMB/3,3'-DDS 系では透明性は十分ではなかったが、 $\Delta n=0.0726$ とジアミン部位の屈曲性の割には比較的高い値を示した。また、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値は 1.209 と本研究で、最も高い値を示した。やはり λ_{cut} 値が高いほど $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値の増加に有利となる傾向が見られた。

表 2 TAMB 系 PI および TA33DDS 系 PI の光学特性

テトラカルボン酸二無水物	ジアミン	η_{red} (dL/g)	T_{400} (%)	λ_{cut} (nm)	Δn	$\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$	CPN 溶解性
TAMB	TFMB	3.22	43.4	372	0.1108	1.146	○
TAMB(60):6FDA(40)	TFMB	1.67	56.4	371	0.0810	1.148	◎
TAMB	3,3'-DDS	0.91	32.9	381	0.0726	1.209	◎
TA33DDS	TFMB	0.65	60.6	370	0.0474	1.154	◎

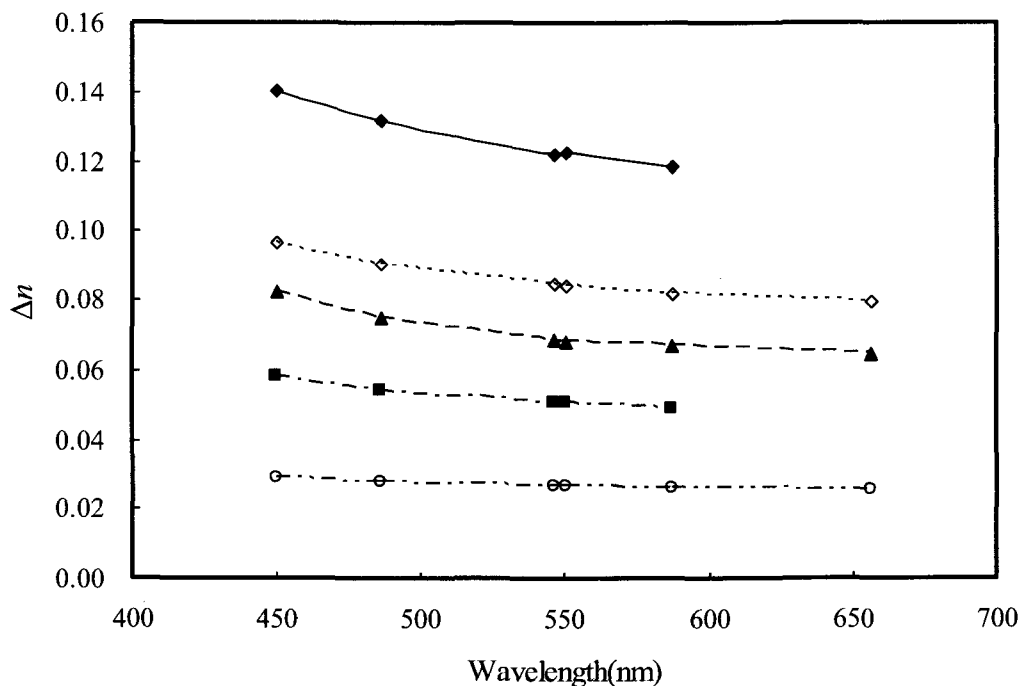


図 6 TAMB 系 PI フィルムおよび TA33DDS 系 PI フィルムにおける Δn の波長依存性

(◆) TAMB / TFMB, (◇) TAMB(60) : 6FDA(40) / TFMB, (▲) TAMB / 3,3'-DDS, (■) TA33DDS / TFMB, (○) H'-PMDA / TFMB (比較例)

3. TABD 系 PI の膜物性

TABD 系より得られた PI 系の膜物性および波長分散曲線を表 3 および図 7 に示す。TABD 系 PI は全て高透明性($T_{400}>70\%$)、高複屈折($\Delta n=0.03\sim 0.12$)を示したが、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値は TAMB 系と比較して低い値となった。これはアミド結合を、エステル結合に変更したことで共役系が短くなったためだと考えられる。特に共役系モノマー(NTCDA)や s-BPDA を TABD/TFMB 系に共重合したところ、高い透明性および高い Δn 値を保ちながら、 λ_{cut} が大幅に増加した。これは、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値の増加に寄与している。

表 3 TABD 系 PI の膜物性 (*DMAc で再溶解 **DMAc で加熱し、再溶解)

テトラカルボン 酸二無水物	ジアミン	η_{red} (dL/g)	T_{400} (%)	λ_{cut} (nm)	Δn	$\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$	CPN 溶解性
TABD	TFMB	1.34	75.2	349	0.0912	1.120	◎
TABD(70): NTCDA(30)	TFMB	1.62	74.3	378	0.1236	1.128	△*
TABD(60): s-BPDA(40)	TFMB	0.97	72.8	365	0.0846	1.139	×**
TABD	3,3'-DDS	0.48	75.2	347	0.0328	1.111	◎

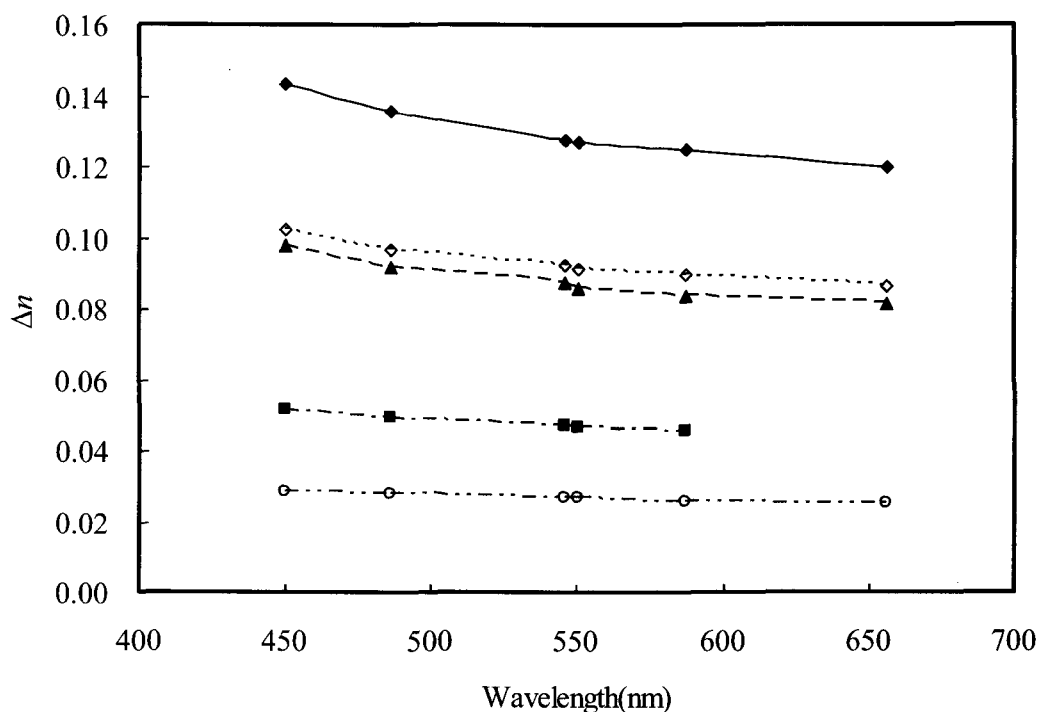


図 7 TABD 系 PI フィルムにおける Δn の波長依存性

(◆) TABD(70): NTCDA(30) / TFMB, (◇) TABD / TFMB,
 (▲) TABD(60): s-BPDA(40) / TFMB, (■) TABD / 3,3'-DDS,
 (○) H'-PMDA / TFMB (比較例)

4. λ_{cut} とリタデーション波長分散性の関係

本研究で検討した系について、 λ_{cut} と波長分散性の相関をプロットしたものを図 8 に示す。相関係数はそれほど高くないが、 λ_{cut} が増加するにつれて、波長分散曲線が急峻になる傾向が見られた。しかしながら、 λ_{cut} の増加は透明性の低下を引き起こす。この問題を解決するには λ_{cut} ができるだけ 400nm に近く、透過率曲線ができるだけ急激に立ち上がるような分子設計が必要である。

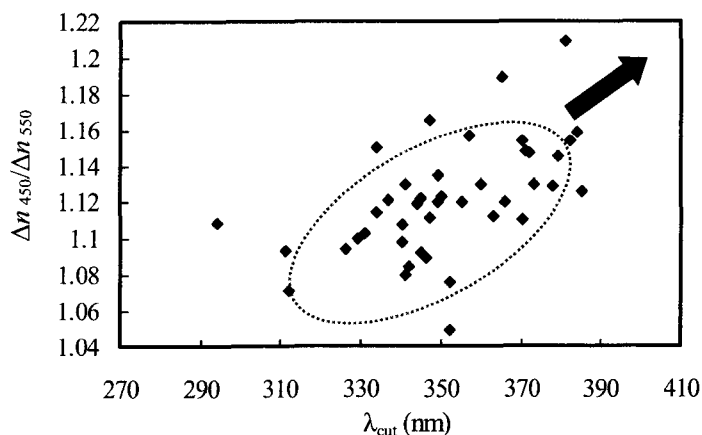


図 8 λ_{cut} - $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 図