

透明ポリイミドの複屈折制御 (12) 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

【要旨】本研究では、核水素化ピロメリット酸二無水物 (H^+ -PMDA および H'' -PMDA) より得られる脂環式ポリイミド(PI)をベースポリマーとして共重合により様々な構造単位を導入することで、リタレーションの波長分散特性を制御し、塗布型低波長分散性ポリイミドフィルムを開発したので報告する。

【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)として剛直なPI系に見られる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。

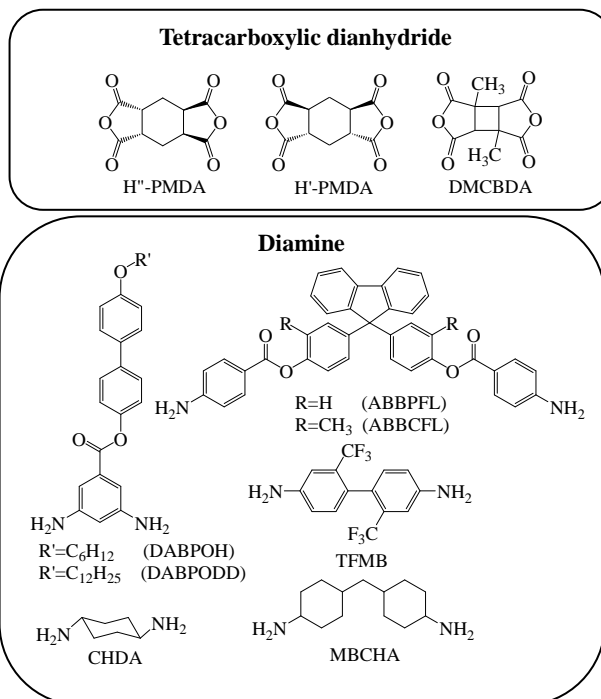


図1 使用したモノマー

【実験】1. モノマー合成

臭化アルキルをDMF中で K_2CO_3 存在下、過剰の4,4'-ビフェノールと80°C/5h反応させモノエーテル体を得た。続いて、モノエーテル体をTHFに溶解し、3,5-ジニトロベンゾイルクロリドとピリジン存在下水浴上で反応させジニトロ体を得た。得られたジニトロ体はPd/C存在下で80°C/5h接触水素還元した。粗結晶は適切な溶媒を用いて再結晶を行い、側鎖ビフェニル基含有ジアミンを精製した。合成したモノマーはFT-IR, ¹H-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(Δn)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(λ_{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、分光光源より光ファイバーを介して導光したAbbe屈折計1Tを用いて評価した。

【要求特性】

1. 光透過率@400 nm (T_{400}) > 80 % (膜厚 20 μm)
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: $R_{450}/R_{550} = \Delta n_{450}/\Delta n_{550} \doteq 1.00$

【分子設計】図 2 に透明で溶液加工性のある 6FDA/TFMB 系 PI の複屈折(リタデーション)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 PI 系について Δn 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配向するため、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る総合的な効果として、低波長分散特性が得られるのではないかと考えた(図 4)。

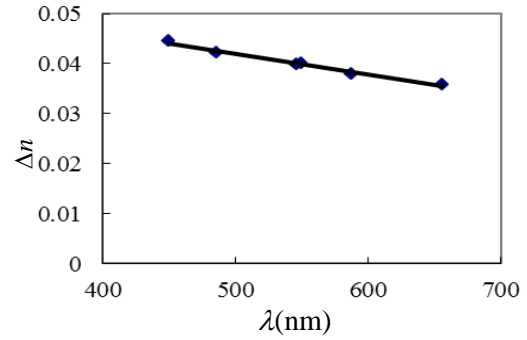


図 2 6FDA/TFMB 系の複屈折とその波長依存性

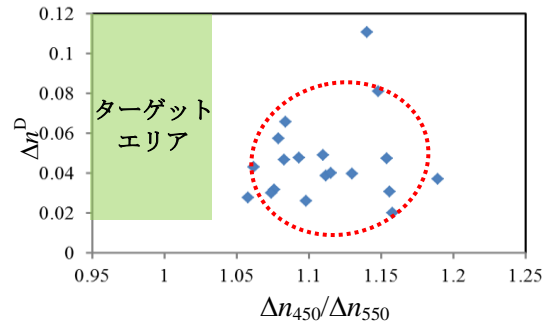


図 3 $\Delta n^D - \Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ の関係

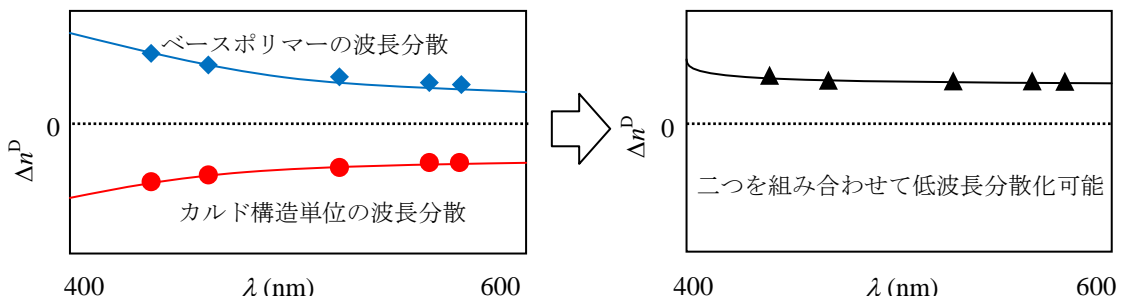


図 4 低波長分散化へのアプローチ

【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(①および②)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。

これは後者の方が主鎖の立体的直線性がより高いため、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 Δn が大きくなる傾向が見られた。これは配向緩和がより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''-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。

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 | $[\eta]_{PI}$ (dL/g) | Δn^D | $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ |
|---------------|--------|-------------------------|--------------|---------------------------------|
| H'-PMDA/TFMB | ① | 3.06 | 0.0455 | 1.092 |
| | ② | | 0.0468 | 1.083 |
| | ① | 2.48 | 0.0399 | 1.071 |
| | ② | | 0.0431 | 1.062 |
| H''-PMDA/TFMB | ① | 2.02 | 0.0264 | 1.095 |
| | ② | | 0.0302 | 1.074 |
| | ① | 1.03 | 0.0233 | 1.089 |
| | ② | | 0.0276 | 1.058 |

2. カルド型ジアミンの導入の効果

H''-PMDA/TFMB 系 PI 粉末は優れた CPN 溶解性(>10 wt%)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、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}=1.095$ と平凡な値であった。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 20 mol% 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メチル基を有する 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''-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(λ_{cut})と Δn 波長依存性との関係を示す。相関係数はそれほど高くないが、 λ_{cut} の低下に伴い、低波長分散になる傾向が見られた。そこで本研究では、H''-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 π 電子を減らし、 λ_{cut} の値を更に下げの方策を検討した。表 3 にその結果を示す。MBCHA を 20 mol% 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''-PMDA/TFMB(80):MBCHA(20)共重合系で 1.036, H''-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 PI フィルム(DMCBDA/CHDA)についても調査した。この系

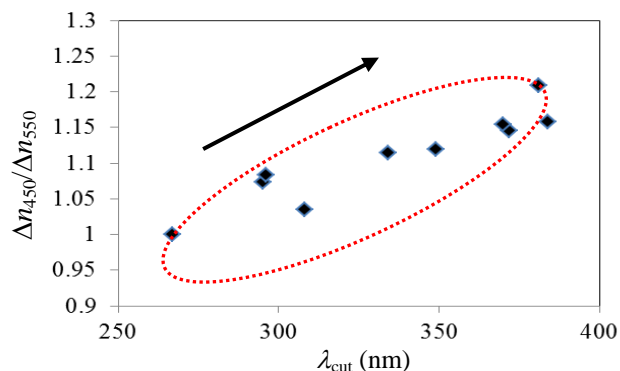


図 5 λ_{cut} と $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ の相関

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 Δn 値は 0.0071 と低く目標値には達しなかったが、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 値は 1.000 となり、目標とする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溶液加工性や複屈折の低下といった問題が生じることがわかった。

表 3 ジアミン側に脂環構造を導入した PI 系の光学特性(製膜条件：②)

| 系 | T_{400} (%) | λ_{cut} (nm) | n_{ave} | Δn^D | $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ |
|----------------------------|------------------|-------------------------|-----------|--------------|---------------------------------|
| H"-PMDA/TFMB(80):MBCHA(20) | 86.6 | 292 | 1.5473 | 0.0213 | 1.036 |
| H"-PMDA/TFMB(50):MBCHA(50) | 86.3 | 290 | 1.5456 | 0.0138 | 1.013 |
| DMCBDA/CHDA ^{a)} | 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

4. 側鎖ビフェニル含有ジアミンの効果

カルド型のジアミンを共重合することにより、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ の値を低下させるのに効果が見られた。そこで更なる低波長分散を目指して、図 1 に示す側鎖にビフェニル基を有するジアミン (DABPOH, DABPODD) を合成し、H'-PMDA/TFMB の系に共重合した。DABPOH を共重合した系では、値に波長分散特性の顕著な改善は見られなかったが、より炭素鎖の長い DABPODD を 50 mol% 共重合した系では、 $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ の値が目標値である 1.00 を達成した。これは、DABPODD の長い炭素鎖が主鎖のイミド環に反発し、ビフェニル基が垂直配向しやすくなったためだと考えられる。

表 4 側鎖ビフェニル含有ジアミンを共重合した PI 系の光学特性(製膜条件：②)

| 系 | T_{400} (%) | λ_{cut} (nm) | n_{ave} | Δn^D | $\Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ |
|------------------------------|------------------|-------------------------|-----------|--------------|---------------------------------|
| H'-PMDA/TFMB(80):DABPOH(20) | 85.1 | 324 | 1.5600 | 0.0266 | 1.051 |
| H'-PMDA/TFMB(70):DABPOH(30) | 83.9 | 327 | 1.5663 | 0.0240 | 1.078 |
| H'-PMDA/TFMB(80):DABPODD(20) | 86.4 | 325 | 1.5616 | 0.0226 | 1.054 |
| H'-PMDA/TFMB(70):DABPODD(30) | 86.1 | 331 | 1.5591 | 0.0203 | 1.029 |
| H'-PMDA/TFMB(50):DABPODD(50) | 84.7 | 338 | 1.5786 | 0.0104 | 1.000 |

【まとめ】 温和なキャスト条件と急激なキャスト条件では、温和なキャスト条件の方が高複屈折、低波長依存性を得るのに有利であった。一方、高分子量体と低分子量体では、高分子量体の方が高複屈折になる傾向が見られた。

カルド型ジアミン ABBCFL を 20 mol% 共重合した系(プロット■)や側鎖ビフェニル基含有ジアミン DABPODD を 50mol% 共重合した系(プロット▲)では波長分散特性が顕著に改善された。また、脂環式ジアミンである MBCHA を 50mol% 共重合すること(プロット●)でも同様な改善効果が見られた。また、全脂環式 DMCBDA/CHDA 系(プロット×)では波長依存性の値が 1.00 となり、目標とする低波長分散特性を示した。これらの結果から、複屈折の低波長分散化のためには、負の複屈折性モノマーの共重合または、脂環式ジアミンの共重合が有効であることがわかった。

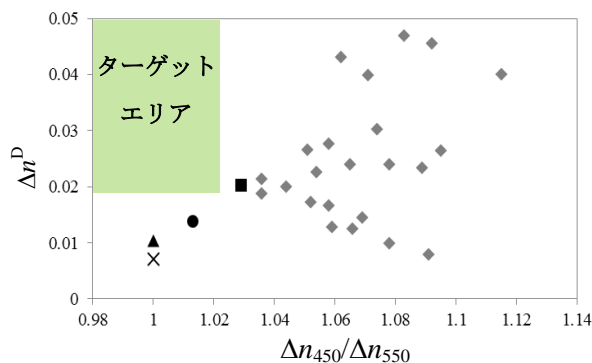


図 6 $\Delta n^D - \Delta n_{450}/\Delta n_{550}$ 図まとめ