

ベンゾアゾール環を含むポリイミド(14). 超耐熱性と低熱膨張特性を 発現するための方策

東邦大理 星野 有輝、石井 淳一、長谷川 匡俊

【緒言】最近、各種フラットパネルディスプレイの軽量化や脆弱性改善を主な目的として、ガラス基板をプラスチック基板に置き換える動きが活発化している。その際プラスチック基板材料には一般にガラス並みの高透明性、低熱膨張特性、高耐熱性が求められる。特にOLED用途でプラスチック基板を使用する場合、プラスチック基板上に発光素子を形成していく過程で400°C以上の高温プロセスがあり、基板材料からの揮発性有機化合物(VOC)が発生すると素子に悪影響を及ぼす恐れがある。そのため、OLED用プラスチック基板材料には、VOCを抑制するための超耐熱性(熱安定性)、優れた熱寸法安定性(低線熱膨張係数:低CTE)、高透明性および膜形成能(熱イミド化工程採用可能)が同時に求められている。ここで目標としている超耐熱性とは、現行の実用的なポリイミド(PI)樹脂の中で最高の熱分解温度を示すs-BPDA/p-PDA系PIフィルムを超えるレベルのものである。しかし現行の樹脂製造技術では、ガラス並みの透明性、超耐熱性および柔軟性を全て満足する材料を得ることはハードルが高すぎる。幸いなことに、従来のボトム・エミッション方式のOLEDに対して、高精細化等の有利性から最近検討されているトップ・エミッション(TE)方式のOLEDでは、射出光がプラスチック基板とは反対側に取り出されるため、プラスチック基板の着色の有無はとりあえず不問である。このような事情から本研究では、TE方式OLED用超耐熱性・低熱膨張性プラスチック基板材料に開発のターゲットを絞った。

超耐熱性、低CTE特性および製膜性の観点から、選択可能な材料として、剛直で直線的な主鎖構造を有するPI系かポリベンゾアゾール系[モノマー入手の観点からポリベンゾオキサゾール(PBO)系]に絞られる。s-BPDA/p-PDA系PIフィルムのCTEは膜厚にもよるが、10~15 ppm/K程度であり、更にCTEを下げるには今のところ、PMDAを共重合する方法しかない。しかしながらこの方法では、熱分解温度と膜靱性の低下が避けられず、実際には第4のモノマー成分として更に4,4'-ODAを共重合してバランスを保つ方法がとられる。そうすると今度はCTEが増加することになる。従ってs-BPDA/p-PDAよりもCTEを下げて且つ熱分解温度を上げるには、新たな発想による新規モノマーが必要となる。

以前我々はある剛直なPBO系の熱安定性を評価したところ、類似骨格のPI系と同等かそれ以上の熱安定性を示すことに気付いた。この結果より、物性面だけでいえば剛直なPBO系は本目的に適用可能かもしれないが、PBO系の重合・精製・製膜工程は、PI系のそれに比べてかなり煩雑である。そこで本研究では、PI系の簡便な重合・製膜プロセスとPBO系の超耐熱性を併せ持つベンゾオキサゾール(BO)基含有低熱膨張性PI系について検討した。以下に示す要求特性を設定した。

1. 超耐熱(より高温までVOCを抑制): $T_d^5 > 600^\circ\text{C}$ (in N_2)
2. 製造時の温度サイクルに対する寸法安定性: $\text{CTE} < 5$ ppm/K
3. 膜靱性: $\epsilon_b > 20\%$
4. フィルム成形加工性(熱イミド化工程採用可)

【実験】BO基含有ジアミンを合成・精製し、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析、DSCより高純度の目的物が得られたことを確認した。図1に示すモノマーより常法にてポリアミド酸(PAA)を重合し、この溶液をガラス基板上に塗布、80°C/3h乾燥後、真空中400°Cで熱イミド化を行なった。

更にこれをガラス基板から剥離後、所定の温度で熱処理して残留歪みを除去し、ガラス転移温度 (T_g)、CTE、5%重量減少温度 (T_d^5)、機械的特性等を評価した。また同様な条件で s-BPDA/p-PDA 系 PI フィルムも作製して物性を比較した。

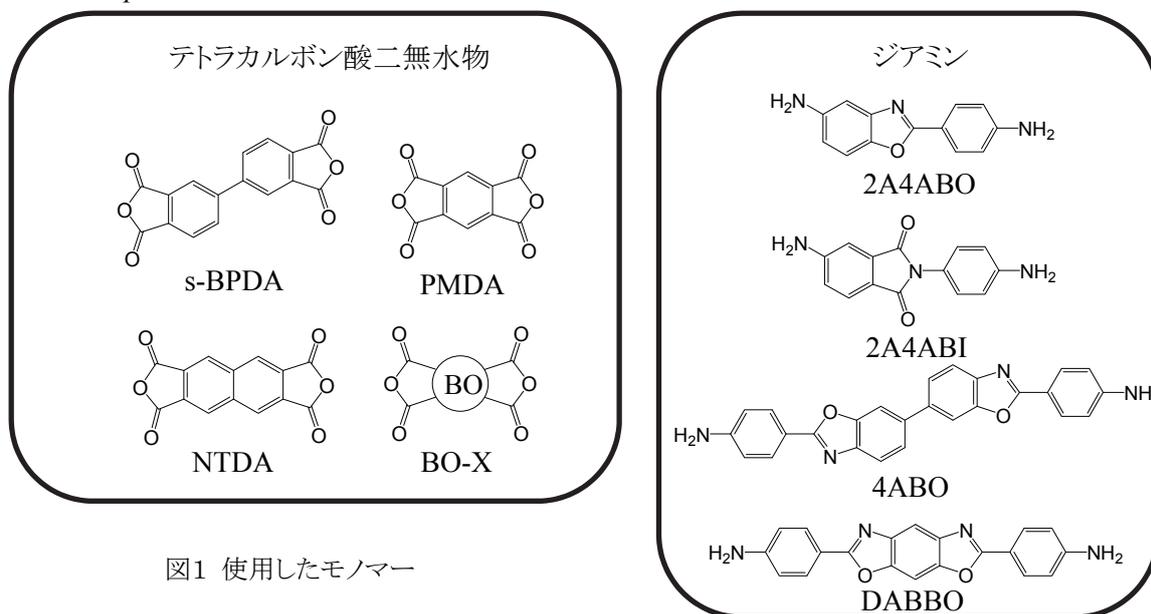


図1 使用したモノマー

【結果と考察】 (1) T_d^5 に対する連結基Xの影響

テトラカルボン酸二無水物を s-BPDA に固定し、これと連結基の異なる各種ジアミン (図2) より得られるPIフィルムについて、 T_g 、CTE、および T_d^5 を比較した。表1に示すように、熱分解温度の序列は、ほぼ連結基における結合エネルギーによって支配されており、連結基Xがエーテル基やカルボニル基の場合極めて高い熱分解温度を示したが、フェニル基には及ばないことがわかる。このように、本研究の目標を達成するためには、エーテル基のような連結基でさえもできるだけ導入せずに、フィルムの靱性を確保する新たな分子設計が必要となる。

表1 s-BPDA系PIの熱特性に対する連結基Xの影響

Diamine	$[\eta]_{PAA}$ (dL/g)	T_g ($^{\circ}C$)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(N_2)$ ($^{\circ}C$)
4,4'-ODA	2.56	260	47.3	554
MDA	2.71	306	49.3	544
DABA	2.84	ND	11.3	556
DDS	0.46	360	46.1	514
4,4'-TDA	2.23	294	51.6	549
BPhDA	1.12	356	36.4	559
TPDA	4.52	ND	4.5	591
APAB	1.37	ND	3.6	540

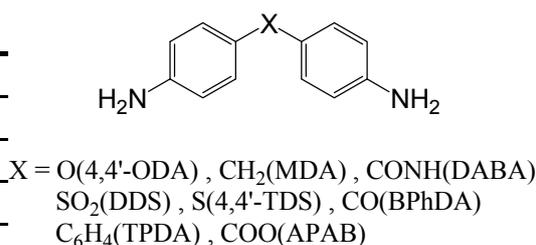


図3 連結基Xの異なる各種ジアミン

(2) 2A4ABO系PIフィルムの物性

膜物性を表2に示す。s-BPDA/2A4ABO系(#1)は、比較的低いCTE(23 ppm/K)および高い熱分解温度(窒素中 $T_d^5=579^{\circ}C$)を有していたが、目標とする熱分解温度には届かなかった。そこで、s-BPDAの代わりにNTDAを用いたところ(#5)、更に低CTE化(12.9 ppm/K)および高耐熱化($T_d^5=601^{\circ}C$)し、s-BPDA/p-PDAとほぼ同等の特性が得られた。

次に、2A4ABO 中の BO 基をイミド基に変更したジアミン(2A4ABI、図1)を用い、これを 50 mol%共重合することで耐熱性が低下するのがあるいは高まるのか調べた。その結果、表2に示すように、2A4ABI を共重合すると、s-BPDA 系および NTDA 系において熱分解温度が約 20°C 低下することがわかった。これは、イミド基よりも BO 基の方が耐熱性に優れていることを示唆しており、次のステップとして2A4ABOよりもBO基含有率が更に高くなるジアミン(4ABO)を用いれば、熱安定性を更に向上できることが期待される。

表2 2A4ABO 系 PI の膜物性

No	Tetracarboxylic Dianhydride	2A4ABO (mol %)	2A4ABI (mol %)	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(\text{N}_2)$ (°C)	$T_d^5(\text{air})$ (°C)
1	s-BPDA	100	0	1.48	ND	23.0	579	500
2	s-BPDA	50	50	0.58	442	25.3	560	---
3	PMDA	100	0	1.31	ND	3.4	565	---
4	PMDA	50	50	0.50	419	14.3	564	---
5	NTDA	100	0	2.79	ND	12.9	601	575
6	NTDA	50	50	0.61	406	7.9	579	---
11	s-BPDA/ <i>p</i> -PDA	---	---	2.63	ND	12.0	588	564

(3) 4ABO 系 PI フィルムの物性

更なる高性能化を目指すため、BO 基含有率がより高くなるジアミン、4ABO を用いて PI フィルムを作製し、膜物性を評価した(表3)。s-BPDA/4ABO 系(#7)は、低 CTE (15 ppm/K) および高い熱分解温度(窒素中 $T_d^5=592^\circ\text{C}$)を有し、s-BPDA/2A4ABO 系(#1)よりも低い CTE および高い熱分解温度を有していた。NTDA を用いた系(#9)は、明らかに s-BPDA/*p*-PDA 系よりも優れた特性(CTE=8.4 ppm/K、 $T_d^5=603^\circ\text{C}$)を示した。また、これらの BO 基含有 PI フィルムはエーテル結合等の屈曲部位を一切含んでいないにもかかわらず、意外にも十分な膜靱性を有していることがわかった。

表3 4ABO 系 PI の膜物性

No	Tetracarboxylic Dianhydride	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(\text{N}_2)$ (°C)	$T_d^5(\text{air})$ (°C)	E (GPa)	ϵ_b (%)
7	s-BPDA	1.83	384	15	592	567	4.1	55.7
8	PMDA	0.76	ND	-0.3	576	549	3.5	48.8
9	NTDA	1.15	408	8.4	603	592	3.8	55.7

(4) DABBO 系 PI フィルムおよび BO-X 系 PI フィルムの物性

ジアミン成分として DABBO を使用することで、汎用の s-BPDA を使用しても(#10)、極めて低い CTE (12.4 ppm/K) と極めて高い熱安定性(窒素中 $T_d^5=594^\circ\text{C}$)を同時に発現することが可能であった。低 CTE 化の結果は、DABBO の完全棒状構造によるものであり、熱分解温度の上昇は、2A4ABO、4ABO の代わりに DABBO を使用したことに伴い BO 基含有率が増加したことによるものと考えられる。残念なことに NTDA/DABBO 系は PAA の重合の際に均一な溶液が得られず、重合が困難であった。一方、NTDA/DABBO(50);2A4ABO(50)共重合体(#12)は、s-BPDA/*p*-PDA 系を凌ぐ熱安定性(窒素中 $T_d^5=609^\circ\text{C}$)とシリコン基板並みの超低 CTE (3.3 ppm/K)を同時に発現し、且つ十分な膜靱性($\epsilon_b=14.5\%$)も示すことがわかった。本研究

では、テトラカルボン酸二無水物側にも BO 基を導入したモノマー(BO-X、図1)も合成し、まず初めに市販の剛直なジアミン:*p*-PDA と組み合わせた BO-X/*p*-PDA 系について検討した。この系はs-BPDA/*p*-PDA 系よりも高い熱安定性(窒素中 $T_d^5=603^\circ\text{C}$)を示すことから、主鎖骨格中に BO 基を導入する本研究のアプローチは、ジアミン側に限らずテトラカルボン酸二無水物側に対しても有効であることがわかった。

表4 DABBO 系 PI の膜物性

No	Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g ($^\circ\text{C}$)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(\text{N}_2)$ ($^\circ\text{C}$)	E (GPa)	ϵ_b (%)
10	s-BPDA	DABBO	0.77	ND	12.4	594	5.5	12.7
11	s-BPDA	DABBO(50) 2A4ABO(50)	1.04	ND	8.2	592	5.7	8.1
12	NTDA	DABBO(50) 2A4ABO(50)	1.29	ND	3.3	609	6.8	14.5
13	BO-X	<i>p</i> -PDA	0.55	ND	20	603	---	---

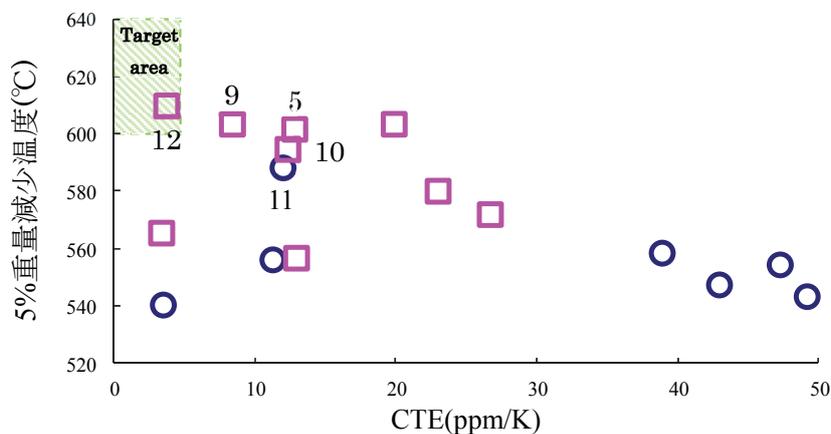


図3 T_d^5 -CTE ダイアグラム(5: NTDA/2A4ABO, 9: NTDA/4ABO, 10: s-BPDA/DABBO, 12: NTDA/2A4ABO(50);DABBO(50))

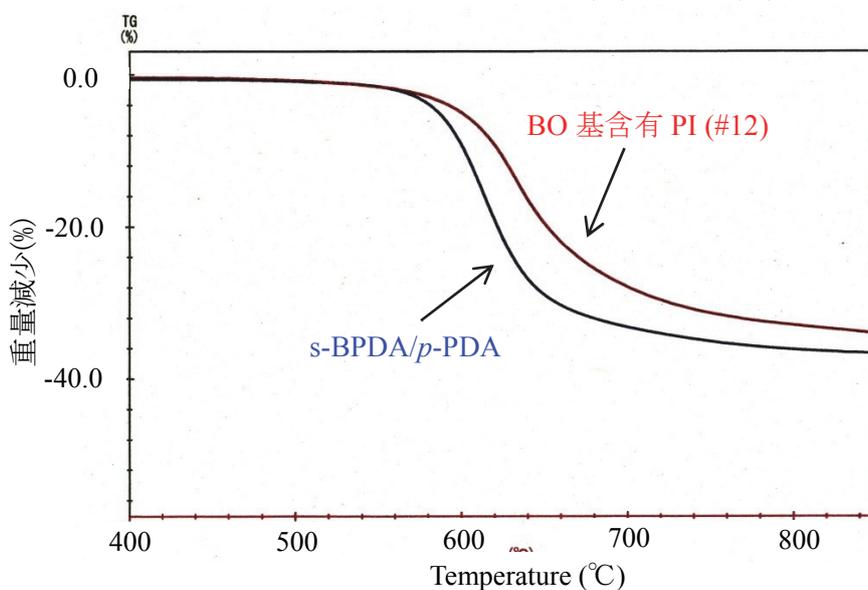


図4 BO 基含有 PI フィルム重量減少曲線