

透明ポリイミドの複屈折制御(14). 新規スピロ型モノマーの効果

東邦大理 佃 壮一、石井 淳一、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(図1)。ガラス基板は高い寸法安定性と透明性を有しているが、重く脆弱であり、FPDを飛躍的に軽量化するための障害となっている。そのためガラスに代わる透明プラスチック基板が求められている。現在その候補として、透明ポリイミドが検討されているが、低熱膨張特性を高めるためには主鎖の高度な面内配向が必須となるため、原理的にどうしても厚み方向複屈折($\Delta n_{th} = n_{in} - n_{out}$)が増加する結果を招くことになり、XY方向の低熱膨張係数(Linear Coefficient of Thermal Expansion: CTE)と低複屈折の両立は困難である。そこで本研究では、新規なスピロ構造を有するモノマーを合成し、これを用いることで高い耐熱性、透明性、低CTEを保持したままでPIフィルム

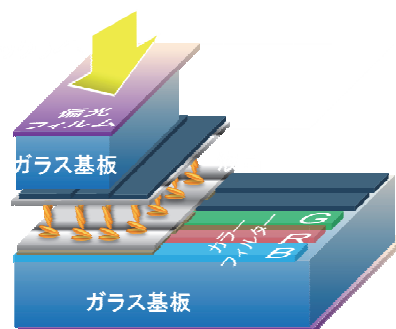


Fig.1 Schematic illustration of LCD.

の複屈折(Δn_{th})をどこまで低減できるか検討した。

【実験】スピロ構造を有する新規なジアミンを合成・精製し、分子構造を¹H-NMR、FT-IR及び元素分析より確認した。図2に示す各種ジアミン[CF₃基含有ジアミン:2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB)、及びスピロ型ジアミン]をDMAcに溶解し、これと等モルの1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)粉末を添加して常法によりPI前駆体(PAA)を重合した(図2)。これを2通りの方法(熱および化学)でイミド化した。化学イミド化の場合は、無水酢酸:ピリジンの混合溶液をPAA溶液中に滴下して室温で脱水環化させた後、その均一溶液を大量のメタノールに滴下・析出させ、最後に水でよく洗浄・真空乾燥してPI粉末を得た。

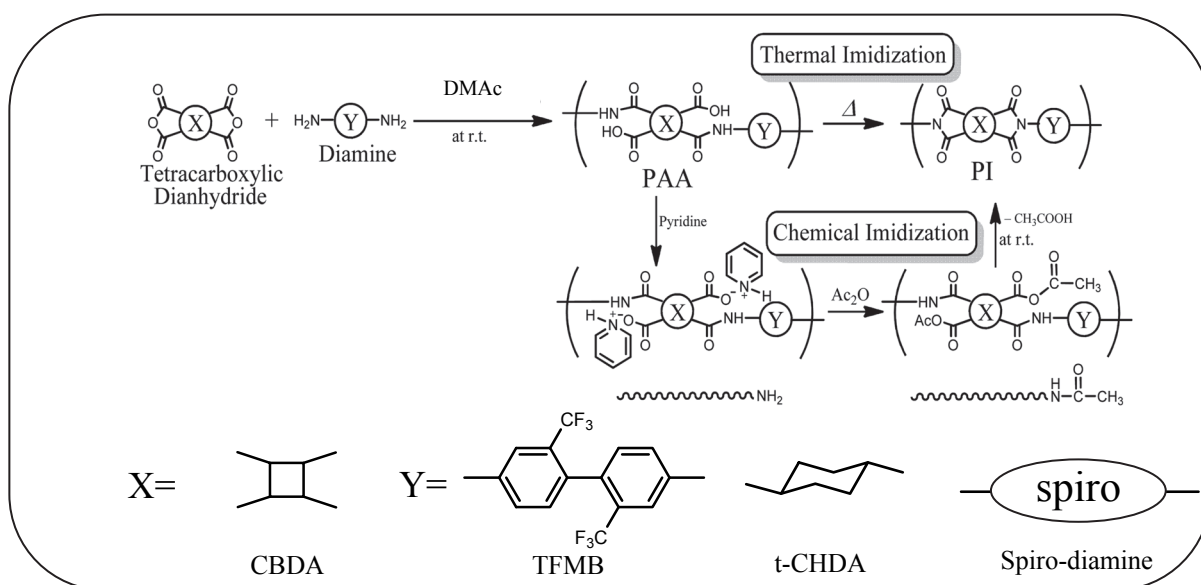


Fig.2 Reaction schemes and molecular structures of monomers used in this work.

これを溶媒に再溶解させて均一な PI ワニスとし、ガラス基板に塗布・乾燥・熱処理して、ガラス転移温度(T_g)、CTE、光透過率@400 nm (T_{400})、黄色度指数 (YI)、膜の濁り度 (Haze)、 Δn_{th} ($=n_{in} - n_{out}$)、機械的特性等を評価した。

Table 1 Properties of thermally imidized *s*-BPDA / *t*-CHDA film.

No	System	Cure	η_{red} (PAA) [dL/g]	T_g [°C]	CTE [ppm/K]	Δn_{th}	T_{400} [%]	YI	Haze [%]	ϵ_b^{max} (%)
1	<i>s</i> -BPDA/ <i>t</i> -CHDA	T	1.66	330	11.3	0.1100	80.1	7.80	1.30	9.0

【結果と考察】従来より知られている低熱膨張性透明 PI は *s*-BPDA/*t*-CHDA 系に限られていた[1]。表1にその膜物性を示す。この系では剛直な脂環式ジアミン(*trans*-CHDA)を用いることにより、電荷移動相互作用の抑制[2]と主鎖面内配向の促進を同時に引き出して低 CTE、高 T_g および高透明性を実現している。しかしながら透明とは言っても YI 値から示唆されるようにわずかながら着色しており、改善の余地がある。とはいうものの、この系は本質的に溶媒に殆ど不溶であるため、透明性にとって不利な 300°C 以上での熱イミド化高温プロセスを経由しないと製膜不可であり、透明性の改善には限界がある。更に解決困難な問題は高い複屈折(Δn_{th})である。低 CTE 化に不可欠な高度な面内配向は、複屈折の上昇を招くことになり、低 CTE と低 Δn_{th} は原理的に両立困難である。特に、*s*-BPDA/*t*-CHDA 系のように、テトラカルボン酸二無水物側が芳香族のケースでは、中央の芳香環とこれに直結したイミドカルボニル基との間の電子共役により、 Δn_{th} 値が大きくなりやすい状況にある。*s*-BPDA/*t*-CHDA 系では、その他にも重合時の塩形成といった製造プロセス上の問題もある。これを回避するためには、テトラカルボン酸二無水物側は脂肪族、ジアミン側は芳香族とする必要がある。また、複屈折をできるだけ抑制するという観点からもテトラカルボン酸二無水物側は脂肪族であることが好ましい。そこで、本研究では脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いる系として、比較的低 CTE で比較的低複屈折を示す CBDA/TFMB 系をベースポリマーに設定し、これを改質して特性改善する方針で検討を行った。

Table 2 Properties of CBDA-based PI films.

No	Diamine	Cure	η_{red} (PAA) [dL/g]	T_g [°C]	CTE [ppm/K]	Δn_{th}	T_{400} [%]	YI	Haze [%]	ϵ_b^{max} (%)
2	Spiro-diamine	C	1.53	371	39.0	0.0300	79.2	5.66	1.20	8.4
3	TFMB(50) Spiro-diamine (50)	C	1.07	364	26.0	0.0378	82.8	3.67	2.11	12.9
4	TFMB	T	1.63	345	22.9	0.0477	84.2	3.97	0.87	6.0
5	TFMB(50) <i>t</i> -CHDA(50)	T	1.20	359	32.7	0.0328	80.9	4.02	0.82	6.9

Table 3 Solubility of spiro-diamine-based PIs (chemically imidized powder samples).

No	CPN	CHN	DMF	DMAc	NMP	DMSO	GBL	Tri-GL
2	++	++	++	++	++	++	++	—
3	++	++	++	++	++	++	+	—

(++) soluble at room temperature, (+) soluble upon heating, (—) insoluble.

CPN: Cyclopentanone, CHN: Cyclohexanone, GBL: γ -Butyrolactone, Tri-GL: Triethyleneglycol dimethyl ether.

表2に示すように CBDA/TFMB 系 (#4) は高い透明性 ($T_{400} = 84.2\%$) および比較的低い CTE を有しながら、複屈折は 0.0477 とそれほど高くはなかった。そのためこの系をベースとして共重合等で修飾すれば低 CTE を維持したまま、目標とする低複屈折 ($\Delta n_{th} < 0.02$) を実現できる可能性がある。まず、CBDA/TFMB 系の低 CTE を維持したまま、複屈折の低減を期待して、CBDA/TFMB に対して

t-CHDA を共重合した系 (#5) を検討した。しかしながら、複屈折はやや低下したものの、CTE の増加も見られ、t-CHDA の効果はあまりなかった。またホモ CBDA/TFMB 系では、化学イミド化剤を PAA 溶液に添加するとゲル化が起こり、化学イミド化工程の適用は不可であった。一方、スピロ型ジアミンと CBDA より得られるホモ PI 系 (#2) では、化学イミド化時にゲル化は全く起こらず、化学イミド化を経て製膜可能であった。

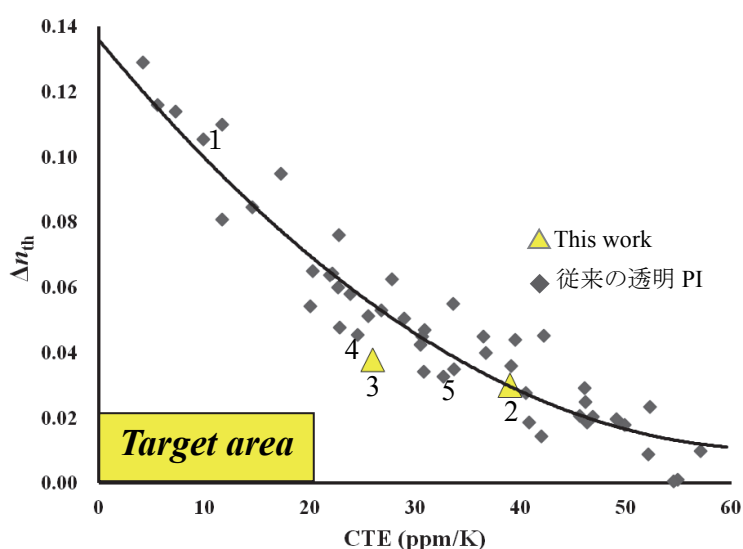
**Fig.3 Relationship between CTE and Δn_{th} for various PIs.**

表3に示すように PI 粉末 (#2) はシクロペンタノン (CPN) のような低吸湿性溶媒にも室温で優れた溶解性を示した。この PI フィルム (#2) は極めて高い T_g (371°C) を有していたが、CTE (39.0 ppm/K) は改善の余地を残していた。そこで CBDA/TFMB に対して 50 mol%スピロ型ジアミンを共重合した系 (#3) について検討した。この共重合系でも、化学イミド化法の適用は可能であり、#2 と同等の優れた溶解性を保持していた (表3)。この PI フィルム (#3) は依然として高い透明性 ($T_{400} = 82.8\%$) を維持しており、CBDA/TFMB (#4) よりも約 20°C 高い T_g を示した。図3に CTE-複屈折ダイアグラムを示す。本研究で得られた PI (#3) は従来 (従来) の透明 PI 系や脂環式ジアミンを用いた系 (#5) に比べて若干ターゲットエリアに近い特性を示し、少しではあるがスピロ型ジアミンを用いた効果が見られた。

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, **15**, 47 (2003).
- [2] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).