

## H-PMDA より得られる溶液加工性透明ポリイミド 製造方法と構造制御による製膜性と低 CTE 特性改善の試み

東邦大理 高橋 秀一、石井 淳一、長谷川 匡俊

**【要旨】**核水素化ピロメリット酸二無水物(H-PMDA)は重合反応性があまり高くないため、しばしば強靱なフィルムが得られない。またその立体構造に由来して低熱膨張特性を有するポリイミド膜が得られにくいという問題があった。これらを解決するため本研究では、剛直な構造を有する新規な高重合反応性ジアミンおよび最適な重合反応プロセスを検討した。

**【緒言】**現在、液晶ディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイ(FPD) (図1)にはガラス基板が用いられているが、FPDの薄型化と共に軽量化が重要な課題となっており、ガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ寸法安定性(低熱膨張特性)を有する透明プラスチック基板の開発が求められている。ポリエーテルスルホンやポリカーボネート等の現行の透明エンジニア

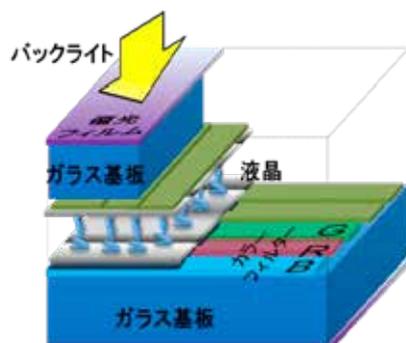


Fig.1. Schematic illustration of LCD.

プラスチックでは、耐熱性や寸法安定性が不十分であり、FPD製造工程時の熱プロセスに適合しない。上記用途の候補材料として現在透明ポリイミド(PI)が検討されているが、熱寸法安定性の点では検討の余地が残されている。全芳香族PIは電荷移動(CT)相互作用のためフィルムが強く着色しているため適用不可である。PIフィルムを透明化するにはCT相互作用を阻害する脂環構造の導入が有効である[1]。近年様々な透明PIが検討されているが、脂環構造をジアミン側に用いると重合時に塩形成が起こり、しばしば分子量が十分上がらないといった問題が生じる。本研究では塩形成の心配がない脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンより得られる系を検討した。しかしながら脂環式テトラカルボン酸二無水物は使用可能なモノマーが限定されている。シクロブタン型脂環式テトラカルボン酸二無水物(CBDA)はPIの透明性、寸法安定性に有利であるが、溶液加工性の点で不十分であり、大規模生産にも適していない。そこで本研究では溶液加工性に優れかつ現在大規模生産に適した唯一の脂環式テトラカルボン酸二無水物:核水素化ピロメリット酸二無水物(H-PMDA、図2)と芳香族ジアミン組み合わせ、透明性と耐熱性を維持しながら低熱膨張化することを試みた。H-PMDAを用いると、重合反応性の問題でしばしば十分な高分子量体得られないことがあり、製膜が困難になるという問題があった。更にH-PMDAの立体構造に起因して低熱膨張性を有するポリイミド膜が得られにくいという問題があった。本研究では、上記問題を解決するため、重合反応性と溶媒溶解性に優れた剛直な新規ジアミンを検討した。

### 要求特性の目標値

1. 高透明性……400 nmにおける光透過率  $T_{400} > 80\%$
2. 寸法安定性……線熱膨張係数  $CTE < 20 \text{ ppm/K}$
3. 溶液加工性……非アミド系汎用有機溶媒(例えば GBL)で重合可能

4. 耐熱性……製造工程時の熱プロセスに耐えられる温度  $T_g > 300^\circ\text{C}$
5. 膜韌性……破断伸び  $\varepsilon_b > 20\%$

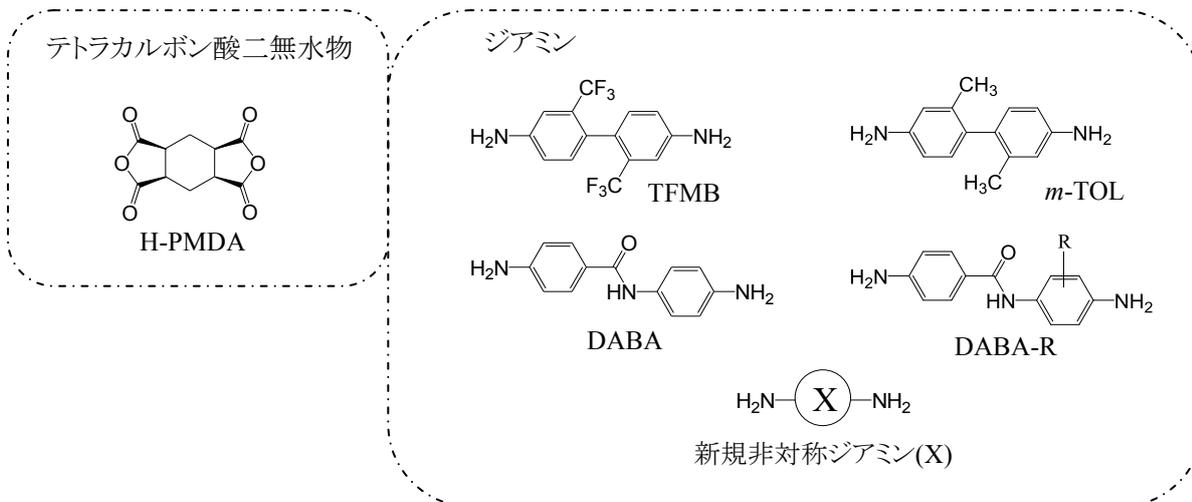


Fig.2. Molecular structures of monomers used in this work.

【実験】図2に用いたモノマーの一例を示す。新規非対称ジアミン(X)、新規ジアミン(Y)およびDABA-Rを合成・精製し、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析より分子構造を確認した。これらのモノマーは重合溶媒(GBL等)に高い溶解性を示した。PIフィルムは以下の3つの方法即ち、PAA重合・製膜・熱イミド化(方法①)、PAA重合・化学イミド化・再溶解・キャスト製膜(方法②)およびワンポット重合・キャスト製膜(方法③)により作製した。得られたPIフィルムについて、線熱膨張係数(CTE)、ガラス転移温度( $T_g$ )、400 nmにおける光透過率( $T_{400}$ )、濁度(Haze)、黄色度(YI)、機械的特性等を評価した。

【結果と考察】得られたH-PMDA系PIフィルムの膜物性は表1に示す。まずH-PMDA/TFMB系を用いて各イミド化法による還元粘度への影響及び製膜性について調査した。常法(方法①)にてPAAを重合したところ、重合度が十分に上がらず( $\eta_{\text{red}}=0.25 \text{ dL/g}$ )PAAのフィルムの製膜が困難であった。方法②で化学イミド化後( $\eta_{\text{red}}=0.31 \text{ dL/g}$ )、製膜を試みたがやはり製膜不可であった。一方、方法③で重合したところ、還元粘度が上昇した透明均一なPI溶液( $\eta_{\text{red}}=0.54 \text{ dL/g}$ )が得られ、フレキシブルなPIフィルムを作製することが可能であった。そのPIフィルム(#1)は高い透明性(高 $T_{400}$ 、低Hazeおよび低YI値)を有していたが、残念ながら低CTEは示さなかった(59.4 ppm/K)。これは複屈折( $\Delta n_{\text{th}}=0.015$ )の値からわかるようにH-PMDA部位の立体的折れ曲がり構造により、製膜過程でのPI鎖の面内配向が促進されなかったためであると考えられる。またTFMBの代わりにm-TOLを用いた系(#2)でも、CTEを低下するのに殆ど効果はなかった。ジアミンとして分子間水素結合が期待されるアミド基含有ジアミン:DABAを用いたところ、今度はPIの溶解度が低下して重合時にゲル化が起こった。そこでDABAとTFMBを共重合したところ(#3)、よい透明性を維持したまま41.0 ppm/KまでCTEが低下した。この結果に基づいて、DABAに置換基Rを導入したDABA-Rを用いたところ(#4)、重合反応性( $\eta_{\text{red}}=0.94 \text{ dL/g}$ )およびPIの溶解性が劇的に改善された。この系のもう一つの特徴としては膜韌性が挙げられ、PIフィルムは最大で37%の高い破断伸びを示した。

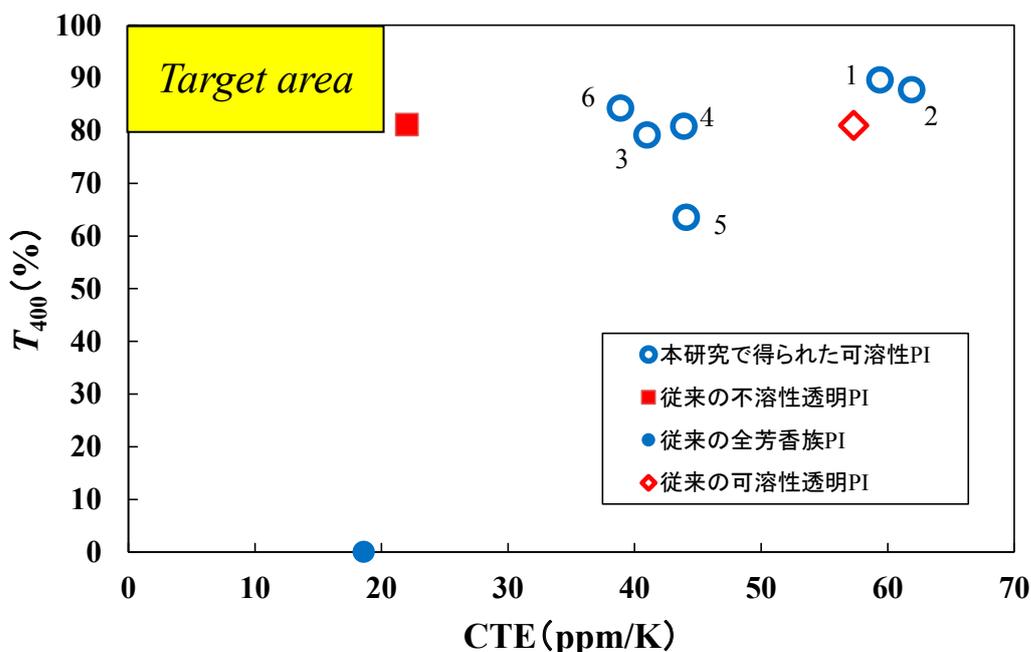
一方、新規非対称ジアミン(X)を用いた系(#5)では、高い透明性( $T_{400}=80.9\%$ )を維持したまま

CTE 低減の一定の効果(43.9 ppm/K)に加えて、膜韌性改善効果も見られた( $\epsilon_b^{\max}=23\%$ )。また、新規ジアミン(Y)を用いた系(#6)では、高い透明性( $T_{400}=84.2\%$ )を維持したまま CTE を更に低減することが可能であった(38.9 ppm/K)。これは、複屈折の値は 0.043 へ増加したことからも伺えるように、面内配向が若干促進されたことによるものと考えられる。もう一つの特徴として、この系(#6)は優れた膜韌性( $\epsilon_b^{\max}=61.7\%$ )を有していた。

**Table 1 Properties of PIs derived from solution imidization.**

No.	Diamine	$\eta_{red}$ (PI) [dL/g]	$T_{400}$ [%]	YI	Haze [%]	$\Delta n_{th}$	CTE [ppm/K]	$T_g$ [°C]	$\epsilon_b$ (%) [ave/max]	$E$ [GPa]
1	TFMB	0.54	89.6	0.7	0.48	0.015	59.4	349	5.2/6.5	2.78
2	<i>m</i> -TOL	0.52	87.7	0.9	0.28	0.014	61.9	380	3.4/4.8	3.72
3	DABA(70) TFMB(30)	0.44	79.1	3.0	0.44	0.022	41.0	357	6.9/12.0	3.53
4	DABA-R	0.94	63.5	6.2	0.97	0.028	44.1	333	16.3/36.7	3.99
5	新規非対称 ジアミン(X)	0.44	80.9	3.1	0.33	0.021	43.9	352	13.4/23.0	3.24
6	新規 ジアミン(Y)	0.92	84.2	1.9	0.59	0.043	38.9	362	26.7/61.7	4.00

図3にPIフィルムのCTE-透明性-溶解性ダイアグラムを示す。6FDA/TFMB系(◇)は高い透明性及び良好な溶液加工性を示すが、低CTE特性は示さない。s-BPDA/*p*-PDA(●)は極めて低いCTEを示すが、強く着色している。また、CBDA/TFMB系(■)は比較的低いCTEを示しながら高い透明性を有しているが、溶液加工性に乏しいという欠点がある。一方、本研究で検討したH-PMDA系は全て透明で、GBL加工性を有しており、特に#3~#6の系は、6FDA/TFMB系より、明らかに低いCTEを示した。



**Fig.3. CTE-transparency-solubility diagram.**

【参考文献】 [1] M. Hsegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).