

# ポリイミドワニスからのキャスト製膜により誘起される 透明ポリイミドの面内配向(20)

東邦大理 高橋 信也、佃 壮一、石井 淳一、長谷川 匡俊

**【要旨】**我々はポリイミド(PI)の自己面内配向性を利用して、溶液キャスト製膜するだけで(熱イミド化工程無しで)、高透明性を維持したまま低熱膨張性を示す系を検討してきた。これらの系は原理的に大きな Z 方向複屈折( $\Delta n_{th}$ )を示す。本研究では、スピロ構造を有する新規なモノマーを用いて、透明性、低熱膨張性、溶液加工性を犠牲にすることなく、複屈折を低減することを試みた。

**【緒言】**現在、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。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耐熱プラスチック基板が求められている。我々はその有望な候補として、優れた耐熱性( $T_g = 329^\circ\text{C}$ )と超低線熱膨張係数(CTE=7.3 ppm/K)を有する、溶液加工性透明PIを開発した[1]。

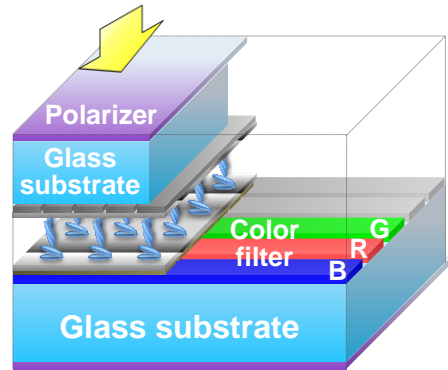


Fig.1. Schematic view of LCD.

しかしながら低CTE化には主鎖の高度な面内配向が必須となるため、原理的に厚み方向複屈折( $\Delta n_{th} = n_{in} - n_{out}$ )が増加することになり、XY方向の低CTE化と低複屈折化の両立は困難である。そこで本研究では、スピロ構造を有するモノマーを合成し、これを部分的に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フィルムの複屈折( $\Delta n_{th}$ )をどこまで低減できるか検討した。

**【実験】**図2に示す各種ジアミン[CF<sub>3</sub>基含有ジアミン:2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine

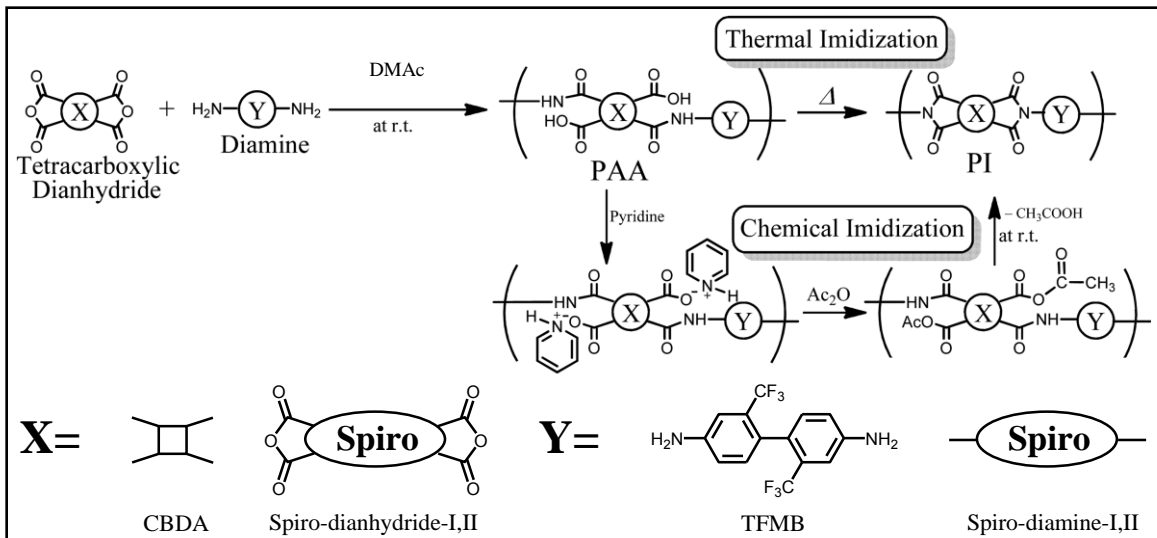


Fig.2. Reaction schemes and molecular structures of monomers used in this work.

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

No.	System	Cure	$\eta_{red}$ (PAA) [dL/g]	$T_g$ [°C]	CTE [ppm/K]	$\Delta n_{th}$	$T_{400}$ [%]	YI	Haze [%]
1	s-BPDA/t-CHDA	T	1.66	330	11.3	0.1100	80.1	7.80	1.30

(TFMB)、及び本研究で合成・精製した数種類のスピロ型ジアミン]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)。無水酢酸/ピリジン (7/3) を PAA 溶液中に滴下して室温で 24 時間攪拌して化学イミド化を完結させた。この均一溶液を大量のメタノールに滴下・析出させ、更によく洗浄・真空乾燥して繊維状の PI 粉末を得た。これを溶媒に再溶解して得られた均一な PI ワニスをガラス基板に塗布・乾燥・熱処理して  $T_g$ 、CTE、光透過率@400 nm ( $T_{400}$ )、黄色度 (YI)、濁度 (Haze)、 $\Delta n_{th}$  等を評価した。

**【結果と考察】**低熱膨張性透明 PI として s-BPDA/t-CHDA 系が知られている[2]。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[3]と主鎖面内配向の促進を同時に引き出して低 CTE、高  $T_g$  及び高透明性を実現している。しかしながら YI 値から示唆されるようにわずかながら着色している。また、この系は本質的に溶媒に不溶であるため、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 ( $\Delta n_{th}$ ) である。低 CTE 化に不可欠な高度な面内配向は、Z 方向複屈折の上昇を招き、低 CTE と低  $\Delta n_{th}$  は原理的に両立困難である。そのため、複屈折をできるだけ抑制するという観点から、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した。表2に検討した透明 PI 系の膜物性を示す。熱イミド化 (T) によって製膜した CBDA/TFMB 系 (#6) は高い透明性 ( $T_{400}=84.2\%$ )、比較的低い CTE (22.9 ppm/K)、及びそれほど高くない複屈折 ( $\Delta n_{th}=0.0477$ ) を示すが、溶媒溶解性が不十分であり、化学イミド化 (C) は適用不可である。この系にスピロ型ジアミンを共重合 (#4, #5) したところ、溶解性が改善され、ゲル化すること

**Table 2 Properties of CBDA-based PI films.**

No.	Diamine	Cure	$\eta_{red}$ (PAA) [dL/g]	$T_g$ [°C]	CTE [ppm/K]	$\Delta n_{th}$	$T_{400}$ [%]	YI	Haze [%]
2	Spiro-diamine-I	C	1.53	371	39.0	0.0300	79.2	5.66	1.20
3	Spiro-diamine-II	C	0.94	—	—	0.0348	83.8	1.74	0.81
4	TFMB(50) Spiro-diamine-I(50)	C	1.07	364	26.0	0.0378	82.8	3.67	2.29
5	TFMB(50) Spiro-diamine-II(50)	C	1.26	316	17.9	0.0632	77.3	4.66	2.68
6	TFMB	T	1.63	345	22.9	0.0477	84.2	3.97	0.87

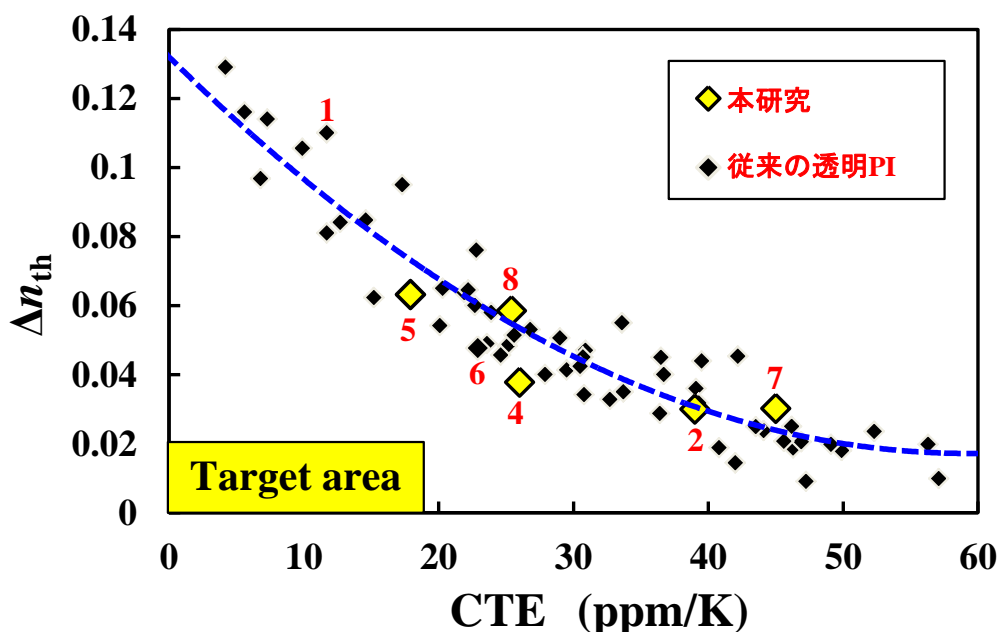
**Table 3 Properties of Spiro-type tetracarboxylic dianhydride / TFMB films.**

No.	Dianhydride	Cure	$\eta_{red}$ (PAA) [dL/g]	$T_g$ [°C]	CTE [ppm/K]	$\Delta n_{th}$	$T_{400}$ [%]	YI	Haze [%]
7	Spiro-dianhydride-I	C	1.28	315	45.0	0.0302	47.8	5.46	0.67
8	Spiro-dianhydride-II	C	1.48	268	25.4	0.0585	28.9	11.86	2.09

なく均一溶液のまま化学イミド化可能であった。スピロ型ジアミン-I を共重合した系 (#4) では高い透明性 ( $T_{400} = 82.8\%$ ) を維持しており、CBDA/TFMB (#6) よりも約  $20^\circ\text{C}$  高い  $T_g$  を示し、複屈折の低減が見られた。これに対して、スピロ型ジアミン-II を用いると (#5)、顕著な CTE の低減効果 (17.9 ppm/K) が見られた。

また、スピロ構造をテトラカルボン酸二無水物側に導入したモノマーも合成し、これらを用いて同様に重合し、PI フィルムを得た。表3に膜物性を示す。スピロ型テトラカルボン酸二無水物-II/TFMB 系 (#8) はスピロ型テトラカルボン酸二無水物-I を用いた系 (#7) より CTE が大幅に低減した。これはスピロ型テトラカルボン酸二無水物-II のより剛直な構造を反映した結果であると解釈できる。

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 (#4) は従来の透明PI系や半脂環式ジアミン (#1) に比べて若干ターゲットエリアに近い特性を示し、スピロ型ジアミンを用いた一定の効果が見られた。また、スピロ型テトラカルボン酸二無水物-II を用いることで顕著な CTE 低減効果が見られた (#8)。



**Fig.3. Relationship between CTE and  $\Delta n_{th}$  for various PIs.**

【参考文献】 [1] M. Hasegawa et al., *Polym. Int.*, **65**, 1063 (2016).  
 [2] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, **15**, 47 (2003).  
 [3] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).