

透明フレキシブルポリイミドの技術開発動向

(後藤技術事務所) 後藤幸平

(要旨)

有機ELディスプレイのフレキシブル基板に耐熱性に優れたポリイミドの透明化設計の期待が大きい。主要な要求特性の光学的、熱的、機械的諸特性について、国内の透明ポリイミド開発各社の開示資料のデータから開発技術を考察し、到達度を整理した。未達の必要特性を満足するには、剛直構造のポリイミドの役割の理解とそれに適合する合理的な構造設計が重要と結論した。主要な特性に適合できる高分子設計のアプローチとして、剛直性高分子の性能を活かす多相系高分子の分子複合材料の可能性を挙げた。

1. はじめに

有機EL (OLED) フレキシブルディスプレイは、2017年の日韓中の企業の試作品の発表から、翌年には中韓企業の折りたたみスマホへの製品化に至っている。このフレキシブル基板に耐熱性の透明ポリイミドが注目され、国内企業でも、プレスリリース、展示会やHPなどの情報から、モノマー開発も含め15社以上の参入が推定される。本稿では、透明基板の基本的な要求性能、1) 光学(透明性)、2) 熱的(ガラス転移温度(T_g)、熱線膨張係数(CTE))、3) 機械的(靱性)について、開発動向と到達度を整理した。実際は個々のポリイミド材料メーカーとフレキシブルOLEDメーカーとの要求特性や課題が水面下にあるので、ここでは各社の開発品(製品)の技術データや出願特許などの開示資料からの情報をもとに考察した私見を述べてみたい。

2. 技術開発の現状と動向

2.1. ディ스플레이基板の開発の経緯

OLEDが実用化された以降、応用された製品のフレキシブルディスプレイ基板の開発が現実味を帯びてきた。以下に主要な開発動向のメディア情報を整理してみる。

2017年にフレキシブルOLEDの開発試作品が、日本の半導体エネルギー研究所、ジャパンディスプレイ(JDI)、JOLED、韓国のサムソン、LG、中国のAUO、BOEと続き、フレキシブル化OLED元年の位置づけとなるほどの発表が相次いだ。翌2018年には、スマホのフレキシブル基板へのシフト、例えば、「従来のガラス基板の”リジッド”型から、2017年には自由度の高い”フレキシブル”ディスプレイ品の生産を増やした。新規参入メーカーもフレキシブル品を中心に展開する」(日経、2/15)の報道もあり、各社のフレキシブル化の開発進展が窺われた。次いで、日本国内メーカーの透明ポリイミドが韓国企業の折りたたみスマホに採用された(9/13)開発進展の報道もあった。11月には中韓のスマホ各社から、折りたたみ型(Foldable)スマホの相次ぐ製品化、Royole(中国)(11/1)、サムソン(韓国)(11/7)、Huawei(中国)(11/9)・・・が次々に発表された。水面上に現われてきた情報からみても、非常に速い展開であり、以前から、特定の有力なポリイミドサプライヤーとの水面下での検討が行われていたと推測される。2019年にFoldableスマホの画面割れトラブルの報道(4/18)があり、フレキシブル化への技術課題が顕在化した。そのような負の報道があったが、中国では折りたたみスマホ以外でフレキシブルディスプレイの多様な展開(BOE、天馬)と複数の日系メーカーのポリイミドワニスが生産していること、新たに参入仕様とする日系メーカーの存在も報じられている(化学工業日報、7/16)。この頃には、個々のディスプレイメーカーと日系ポリイミドのサプライヤーとの協業

関係から、一部の企業間では強い関係ができていたことが窺われた。

2.2. 日本国内の透明ポリイミド開発企業¹⁾

国内企業の開発動向を知る情報として、“透明ポリイミド”の国内の公開特許の出願年の経緯を調べた。1984年から2018年までの検索結果を(図1)に示した。透明ポリイミドの出願には1980年代後半から90年前半にかけての動きと2010年以降の大きな動きがある。前者の開発企業のニーズ指向は、固体撮像素子、受光素子、太陽電池部材など多様な用途開発に対し、後者の主たる用途は今回の話題とするフレキシブルディスプレイ基板という違いがある。

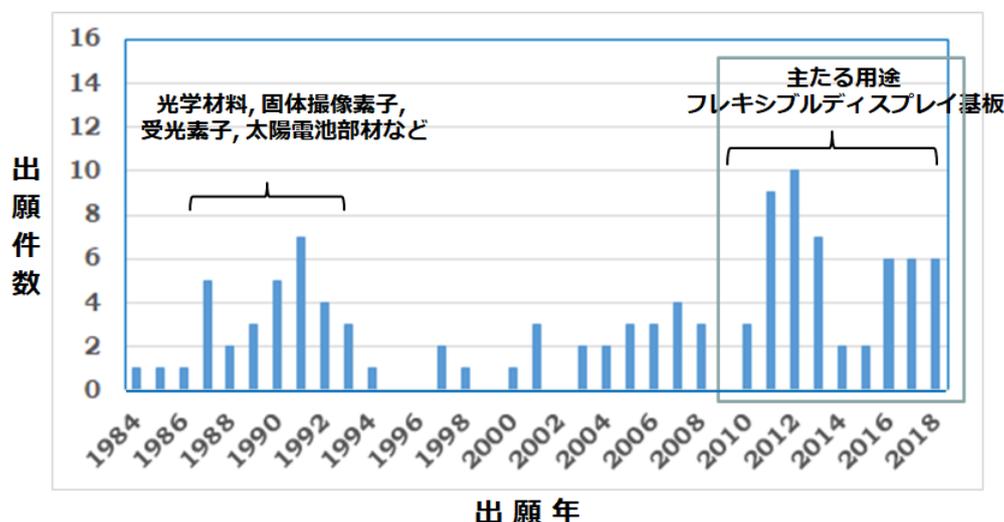


図1 透明ポリイミドの特許出願(国内)の経年変化

開発企業について、整理してみる。プレスリリース、HPの記載や展示会出展の調査の範囲で、製品化も含めて開発をアピールした企業は15社と推定できる。内訳は、モノマー2社、ポリマー(ワニス)5~6社、フィルム5~7社の内訳になる。また、開発ステージで見れば、製品化5~7社、開発品5~8社になる。フレキシブル基板用途にはフィルムか、ワニスかの出荷形態があるが、それは採用メーカーのフレキシブルOLEDの製造プロセスによる。フィルムを提供できるメーカーは、もちろんワニスも供給できることになる。

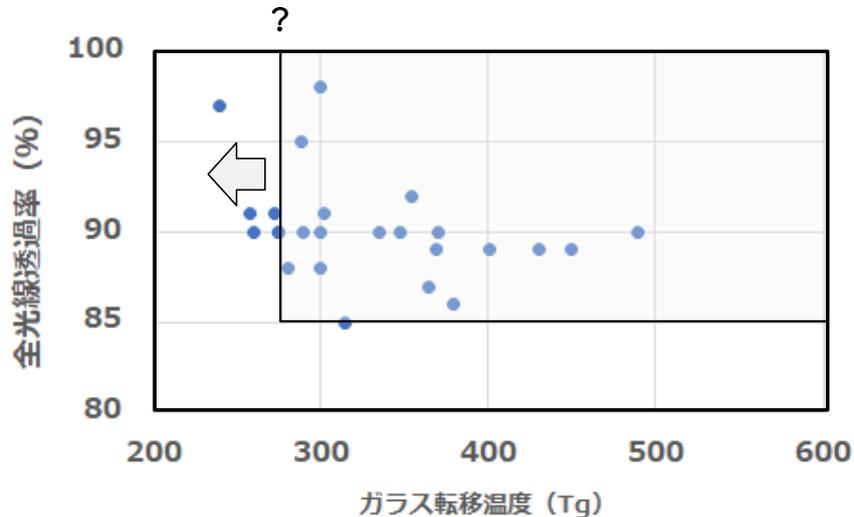
フレキシブル基板展開は、国内の化学企業にとっては大きな開発テーマである。また、今までポリイミドに注力していない化学メーカーも参入していることから、業界でも関心の高いテーマであることがわかる。

2.3. 透明ポリイミド開発の到達性能の現状

フレキシブルディスプレイ基板の要求特性は多くは水面下で個々の企業での対応事項となっており、表(おもて)には出ないので、ガラス代替の一般的な特性として、1) ガラスと同様な光透過性、2) デバイスなどの加工時に必要な耐熱温度と低熱線膨張係数、3) 繰り返し折り曲げに耐える強度的性質(耐折性(靱性))を挙げておく。他にフィルムなら、表面平滑性や硬度なども重要であろうが、未開示のことが多いので、開示されていることが多いこれらの基本的特性の1)、2)、3)のデータに絞った。

1) 光学特性 (透明性 vs.耐熱性)

企業が開発した透明ポリイミド(透明ポリイミド用モノマーも含む)の最も重要な指標の全光線透過率は85~92%の範囲にある。吸収端波長や開発品の屈折率($n_D=1.52\sim 1.68$)からの光線透過率から考えて、透明高分子材料としては妥当な透明性を発現している。



(図2) 開発ポリイミドの耐熱性vs. 透明性 (全光線透過率)

光学特性では脂環族系が芳香族系よりも有利である。またテトラカルボン酸2無水物に脂環族を選択した場合、吸収端波長↓や選択できる芳香族ジアミンモノマー種を拡げることができ、機能設計にも適している。透明性の発現に有利な全脂環族系は均質な重合工程も考慮した製造プロセス、機能設計に関してモノマーの選択性や入手性も含め選択範囲が狭いことが難である。複屈折↓には構造的に有利であるが、要求特性値としては明らかになっていない。

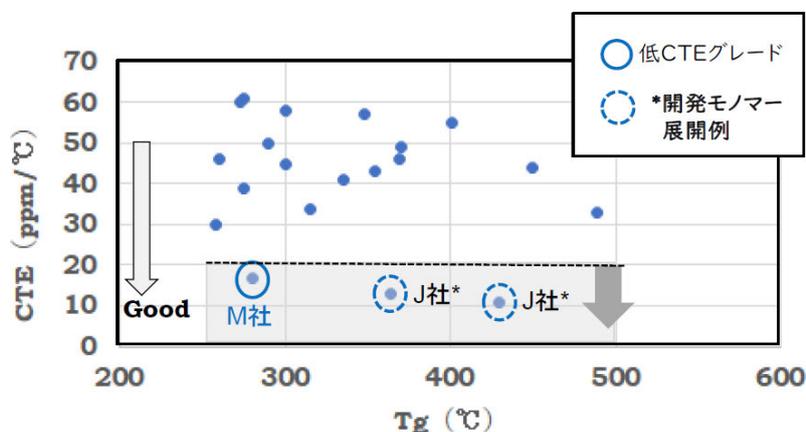
この用途の透明性はあくまで、耐熱性がある透明性であるので、耐熱性は非晶構造によるガラス転移温度(Tg)を指標とした。(図2)に開発されている各社のポリイミドの透明性(全光線透過率)と耐熱性(Tg)の関係のプロットを示した。耐熱性の目標値のTgは、フレキシブルOLED製造時のTFT工程の情報から、個々のメーカーの温度条件にもよるが、おそらく $Tg > 280^{\circ}\text{C}$ の設計が好ましいと推測した。実際の製品・開発品も $Tg > 300^{\circ}\text{C}$ の設計例も多い。好ましい範囲を(図2)に口で囲んだ。今後のプロセス温度は矢印で示すように、より低温化の方向に期待できる。その分、ポリイミドの耐熱性(Tg)にも余裕が出てくる。発表企業は透明ポリイミド開発を表明しているので、多くの企業はこの関係はクリアできていると考えて良い。

耐熱性(Tg)を維持した透明ポリイミドの開発各社は、着色の要因となるドナー・アクセプターのCT錯体化を抑制、もしくはフリー化する手法として、1) 芳香環に代わる脂環族構造により、高Tgを維持した半芳香族系の透明化設計、2) 嵩高い置換基($>(\text{CF}_3)_2$) (例えば、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA))や捻じれ剛直鎖(例えば、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB))の導入による芳香環の共平面化構造を抑制しつつ、Tgの低下を抑制する全芳香族系の透明化設計になっている。

2) 熱的特性 (熱線膨張係数(CTE))^{1b), 2)}

TFT工程での耐熱性が重要である。ここでの耐熱性は温度変化に対する形状安定性であり、低い熱線膨張係数 (CTE) が必要になる。表立っての目標値は開示されていない、関連の周辺情報を分析して、目標は20ppm/°C以下とした。

現状の低CTEの到達レベルを、Tgを軸にしてプロットした(図3)。開発品で<20ppm/°Cが発現されているが、まだ事例は少ない。ポリイミドの開発企業でI社、他はモノマー開発会社のポリイミド展開例のデータである。到達レベル的には、課題が残るといえる。ガラス基板並みの要求であれば、さらなる低減化が必要であるが、どこまでかは明らかでない。



(図3) 開発されている透明ポリイミドの耐熱性 (CTE vs Tg)

開示されている製品や開発品のデータからの達成事例は少ないのは懸念事項ではあるが、透明ポリイミドのCTE特性は学会や学術論文のみならず、特許にも発表されているデータが多い^{1b)}。CTEが、現状どのようなアプローチでどこまで低減できるかを整理して、そこからの到達点と開発の方向性を考察したい。まずは、その技術の流れを(表1)で説明する。併せて参考に開発された低CTEの透明ポリイミドの構造イメージ図((A)~(F))も描いておいた。

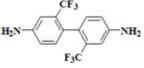
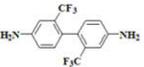
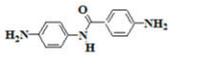
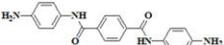
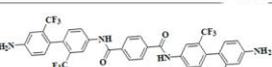
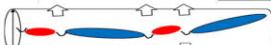
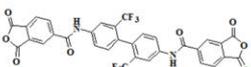
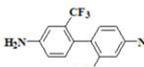
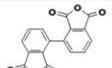
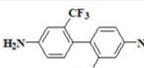
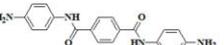
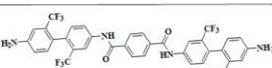
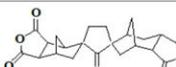
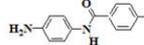
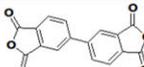
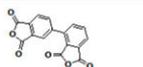
(表1)に着色系ではあるが、低CTEで著名なポリイミド FLUPI®-10 (NTT) (ピロメリット酸無水物(PMDA)/TFMB)のCTE=-5ppm/°Cを参考データとして転載した。剛直高分子構造で、配向しているなら、CTEはマイナスとなる。いずれも着色系ではあるが、他の剛直高分子のp-アラミド(Kevlar®)、PBO(Zylon®)なども、ポリイミドに限らず共通している。熱膨張は分子間で起こり、分子軸方向は熱膨張しない(収縮する)ことから、CTEの低減には、剛直分子構造が必要十分条件となる。イメージ的には(A)に示す棒状の剛直構造の高分子である。

先の透明性発現のためにイミド基濃度低減に代わる耐熱性(Tg)の担保に脂環族基も含む嵩高い置換基(例えば、>(CF₃)₂基)や剛直ユニットの導入を挙げたが、低CTE化を考えると、Tgの担保の考え方は剛直ユニットに絞ってよい。本開発のキーワードは“剛直構造”である。

それでは剛直分子鎖構造にどのような構造要請があるのか整理してみる。(表1)a)~d)はp-アラミド応用の剛直鎖ユニットの芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸2無水物は酸2無水物の結合が立体制御できない脂環族の2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸無水物(TCA)からの透明ポリイミドの結果である。ジアミンの剛直鎖の連鎖長(芳香環数2~5)↑によって、CTEの低減効果は観察される。イミド基結合方向の立体制御ができないが、それでも~20ppm/°C程度である。イメージ的には(B)の剛直鎖部分はジアミンユニットのみで、脂環族基の官能基の置換位置の選択性はないので、イミド結合方向が規制できず、この結合部が膨張に参与するこ

とになる。

(表1) 学会発表、文献、特許に見られる低CTE透明ポリイミドと構造イメージ図

| | テトラカルボン酸2無水物 | | ジアミン | Tg ℃ | CTE ppm/℃ | 備考 |
|----|---|---|---|--|--------------------------------------|---|
| | rigid 構造 | flexible 構造 | | | | |
| 参考 |  PMDA | |  TFMB | >450 | -5 | (参考) 着色系 FLUPI®-10 (NTT) |
| | (A)  | | | | | |
| a) | |  TCA |  TFMB | 350 | 50 | Uno, Gotoら (2012) |
| b) | | |  DABA | >350 | 35 | |
| c) | | |  DATA | >350 | 20 | |
| d) | | |  TFMB | >350 | 27 | |
| | (B)  | | | | | |
| e) |  | |  TFMB | 350 | 7 | カネカ (2011) |
| | (C)  | | | | | |
| f) |  i-BPDA | |  TFMB | 340 | 10 | Rozhanskii, Gotoら(2000) |
| | (D)  | | | | | |
| g) |  | |  DATA | >350 | 18 | Uno, Gotoら (2012) |
| h) |  trans-CPDA | |  TFMB | >350 | 6 | |
| i) |  trans-endo-trans CPDA | |  DABA | 335 ¹⁾ 348 ²⁾ | 15 ¹⁾ 13 ²⁾ | 1) Matsumotoら (2012) 2) JXTGエネルギー (2018) |
| | (E)  | | | | | |
| j) |  s-BPDA s-/a=-90/10 |  a-BPDA |  t-1,4-DACH | - | 10 | 宇部興産 (2012) |
| | (F)  | | | | | |

理想的には剛直構造の着色していない捻じれ構造の芳香族テトラカルボン酸であれば、CT錯体形成条件の共平面性を阻害する捻じれ構造のTFMBの組み合わせによって、低CTEの透明ポリイミドが合成できることになる。e)、f)の全芳香族系がその例である。e)は先a)～d)のジアミン同様に*p*-アラミド合成を応用したテトラカルボン酸2無水物からの剛直ポリイミドであり、そのCTEは~7ppm/℃になる^{2a)}。イメージ的には(C)のように棒状分子であるが、両者のモノマーが捻じれており、繰り返し単位のそれぞれのモノマーに相当する棒が同じ平面にないイメージに

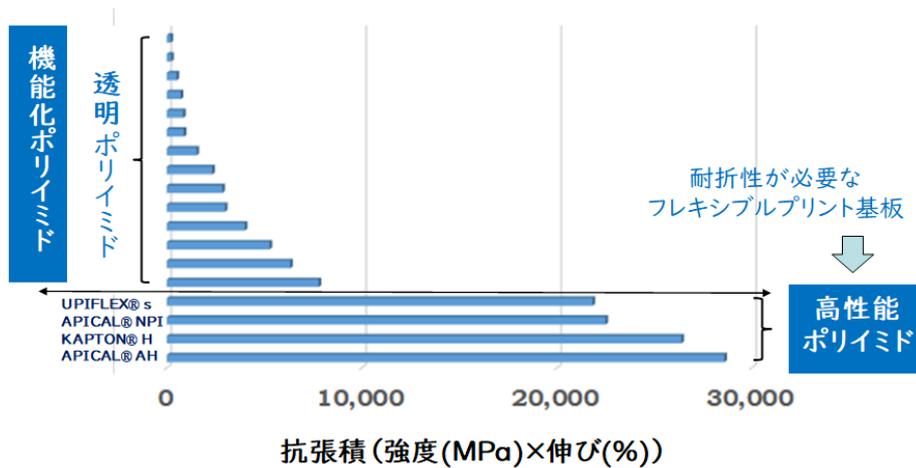
なる。TFMBの振じった構造が有効に機能しているといえる。振じり構造がCT錯体化の要件となる共平面性を崩すなら、無水物当量の小さなビフェニルテトラカルボン酸2無水物 (BPDA) も、f) 振じり構造となる異性体、*l*-BPDA (2,2',3,3'-BPDA)、とTFMBを組み合わせが考えられる。(D)で表現したクランクシャフト様の振じり構造で、全体としてジグザグで配置の円筒状のポリイミド分子のイメージとなり、 $\sim 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ が可能となる。全芳香族の場合はCT錯体化抑制(フリー化)のためには、ドナー・アクセプターの共平面性を崩すことが重要となるので、振じった剛直構造の導入が大きな意味をもつ。

主鎖骨格の振じる構造のイメージ(D)は芳香族では特殊な構造である。この考え方の延長上に立体構造を制御した脂環族モノマーの g)、h)、i)の展開がある。テトラカルボン酸2無水物を脂環族にすれば、芳香族ジアミンの選択肢も広がるが、 sp^3 結合のために高分子鎖結合の方向が定まらず立体構造の制御はできない。シクロペンタンテトラカルボン酸2無水物は入手可能な立体異性体は*cis*-体であるが、加熱条件で*trans*-体に異性化できる。このg)、h)に示す剛直ジアミンを用いた*trans*-異性体系からのポリイミドのCTEは $\sim 6\text{ppm}/^\circ\text{C}$ まで低減できる。a)~d)で示した立体制御できない脂環族からのポリイミドのCTE $\sim 20\text{ppm}/^\circ\text{C}$ から、*trans*-異性体構造で $\sim 6\text{ppm}/^\circ\text{C}$ まで低減できることになる。ただしモノマー合成に異性化プロセスが加わることになる。合成から立体選択性に合成できれば、プロセス的にも有利である。脂環族では課題となる立体異性体の選択合成に有利な i) CPODAがある。モノマーの主構造は*trans-endo-trans*-構造となるので、剛直性の芳香族ジアミンと組み合わせたイメージは(E)のクランクシャフト様のジグザグ構造で $\sim 15\text{ppm}/^\circ\text{C}$ に低減できている^{2b)}。脂環族ジアミンの立体異性体の例もある。j) *trans*-1,4-ジアミノシクロヘキサン (*l*-1,4-DACH)と*s*-BPDA (3,3',4,4'-体)の系で $\sim 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ の特許実施例^{2c)}がある。イメージは(E)と同様な(F)になる。

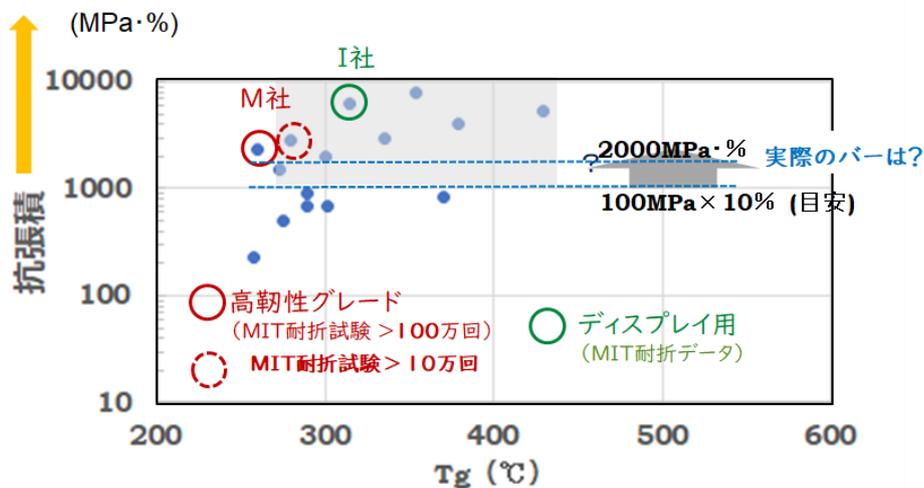
まとめると、全芳香族系では、CT錯体化抑制に効果のある剛直振じり構造による棒状剛直連鎖のポリイミドで $\sim 5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。クランクシャフト様ジグザグ構造で $\sim 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。半芳香族系では、剛直ジアミンの採用で $\sim 20\text{ppm}$ 、ジグザグ様の線状立体構造制御のモノマーと剛直性芳香族ジアミンの採用で $\sim 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 程度が制御可能と整理できる。この差は全芳香族の棒状剛直構造と半脂環族のクランクシャフト様のジグザグ構造の違いである。また、全体的には剛直鎖(円筒)の半径が大きくなるほど、分子アスペクト比が小さくなるので、制御能は低下すると考えられる。

3) 機械的特性(耐折性(靱性))

フレキシブルな特性を活かした用途から、耐折性は重要な特性であるが、要求値や評価方法についての開示はない。関連したMIT耐折データは2社の資料に開示しているに過ぎず、開発製品の到達度の考察は難しい。本稿では、耐折性の基礎となる靱性の工学的指標の抗張積(強度 \times 伸度)から考えて推測することにした。従来の高性能ポリイミドと開示されている透明ポリイミドの抗張積を(図4)にまとめた。高靱性グレードと謳っている透明PIの抗張積が 10^3 オーダーであるのに対し、Kapton[®]などの高性能PIでは 10^4 オーダーである。分子間相互作用をフリーにした透明機能化ポリイミドと高性能ポリイミドには線引きできる抗張積の大きな差がある。それでは、耐折性にはどれくらいの抗張積がクライテリアになるのか、公開された特許実施例^{2d)}や開示された技術資料などを考察して、(図5)にまとめた。MIT試験10万回以上(もちろん試験条件にもよるが)の靱性グレードは、データの仕分けから、抗張積は、強度100MPaなら、伸度20%以上の、2000MPa・%以上が必要と推定した。発表されている製品・開発品のデータから、これだけの靱性評価のクライテリアはかなり厳しく、達成のバーが高い材料開発の懸念がある。一般的に剛直性構造と靱性の両立は難しく、耐折性向上には大きなブレークスルーの考え方が必要である。



(図4) 高性能ポリイミドと機能化(透明)ポリイミドの抗張積



(表5) 工学的指標の抗張積と耐折性の関係の類推

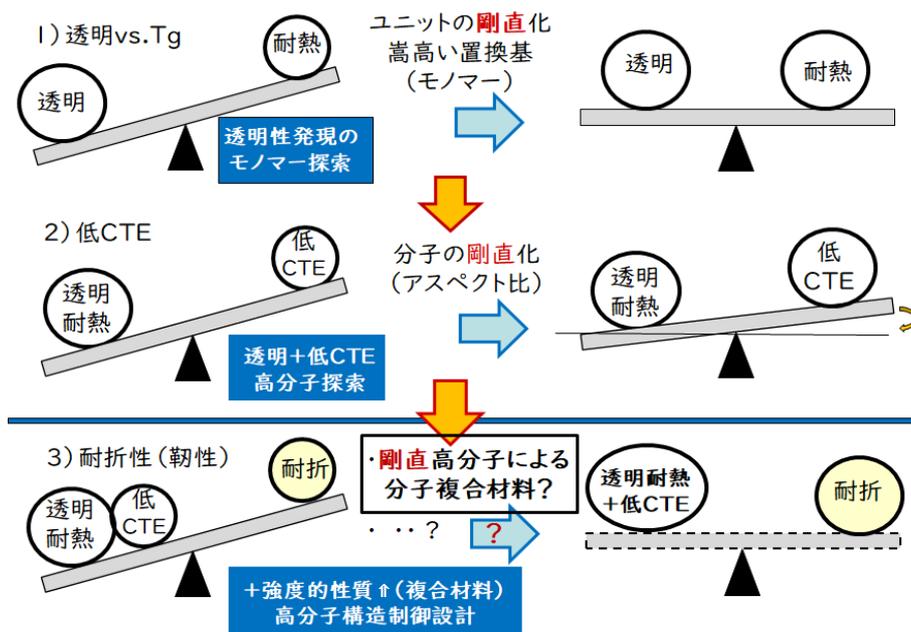
3. 材料開発の方向性

低CTE発現には剛直分子の考え方(異方性構造の問題はあるが)が最も妥当な考えであり、外すわけにはいかない。フレキシブルディスプレイ基板の技術開発のキー技術は剛直構造ポリイミドの活かし方と多くの要求特性の要請に応じた剛直分子構造をいかに合理的に設計できるかにつくる。

今までの技術の流れの解説から整理したのが(図6)になる。この材料開発の主要技術は、透明化から、1) 高耐熱(高Tg) ⇒ 透明性発現のためのイミド基濃度の低減をモノマーユニットの高高さや剛直成分のモノマーによる高Tgの維持、2) 高耐熱(低CTE) ⇒ 剛直連鎖ポリイミド構造(直線状or円筒状)による熱膨張抑制……⇔ 3) 靱性(耐折性) ⇒ 剛直性構造への靱性の付与となる。

以下に 3)に関して私見を述べる。剛直性高分子はCTEの低減化に必須の分子構造要素である。剛直性構造を活かしながらの靱性、しかもその分子のアスペクト比は大きい方が良いことは、剛直分子を補強材として用い、かつ靱性のベースを屈曲構造のマトリックスポリイミドで分担する分子複合材料の概念になる(高柳1977年)³⁰⁾。剛直高分子とマトリックス高分子の界面の問題、相分離構造

のサイズから考えて、重合系からの多相系高分子材料になる。



(図6) 透明vs耐熱(Tg) ⇒耐熱(低CTE) ⇒耐折(靱性)の課題解決の考え方

実際にも分子複合材料で剛直高分子(ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド))をマトリックスの屈曲性高分子とのブロック共重合体で抗張積の向上が観察されている(高柳・緒方ら(1980)、高柳・後藤(1984)^{3b)})。分子複合材料の複合則は短繊維強化複合材料の修正Halpin-Tsai式が参考になる。分子複合材料に適応すると、補強効率は剛直性高分子の弾性率↑、剛直高分子のL/D(分子軸比)↑(⇒分子量↑)と、分子複合材料の剛直性高分子組成比↑となる。これからも分かるが、分子複合材料ではL/Dを大きくできるので、強化効率は非常に高い。ましてやブロック共重合体の分子複合材料を調製することで、剛直高分子の分子末端の欠陥部をフリーにできること、剛直高分子と屈曲性高分子の界面強度の向上からの靱性の増大などの強度的性質の向上が期待できることである。繊維強化複合材料の数10vol%の充填量は、分子複合材料では数vol%の剛直高分子組成の強化に匹敵する。ただ、ポリイミドのブロック共重合体の調製には重合組成がランダム化しない工夫が必要である。低CTE発現の剛直性ポリイミドのブロック共重合体の効果が福川ら⁴⁾(2013)に報告されている。多相系ポリイミドの性能向上の知見として有用である。

(参考文献)

- 1) a) 後藤幸平, マテリアルステージ, **18** (No.5) 48 (2018). b) *Idem*, 耐熱性高分子材料の最新技術動向, 第2章 9. フレキシブルディスプレイ基板の研究開発動向, シーエムシー出版 (2018). 2) a)カネカ, 再表2011-065131, 2013-121917. b) E. Ishiguro, K. Taneda, Y. Iguchi, R. Kimura, T. Matsumoto, *2012 Asia-Pacific Polyimides and High Performance Polymers Symposium*, p.127. c) 宇部興産, 登録5903789 (2016) (出願 2011). d) 三井化学, 再表 2010-114312, 2014-041816, 2014-174838. 3) a) 高柳素夫, 特開昭52-131436 (1977). b) *Idem*, 日本ポリイミド研究会編 ポリイミド最近の進歩 1995, p.19. 4) K. Fukukawa, M. Okazaki, Y. Sakata, T. Urakami, W. Yamashita, S. Tamai, *Polymer*, **54**,1053 (2013).