

ベンゾアゾール環を含むポリイミド(17)超耐熱性と低熱膨張特性を同時に達成するための新規モノマーの開発

東邦大理 坂口 勇二、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】本研究では新規なベンゾオキサゾール基(BO)含有テトラカルボン酸二無水物X-DAおよびY-ジアミンを合成した。これらを用いて製膜したポリイミド(PI)は、現行で最も耐熱性が高いs-BPDA/p-PDA系PIと同等の耐熱性(T_d^5)を示し、更に低いCTEを示した。これらの特徴を有するPIは有機ELディスプレイのガラス基板代替材料としての応用が期待される。

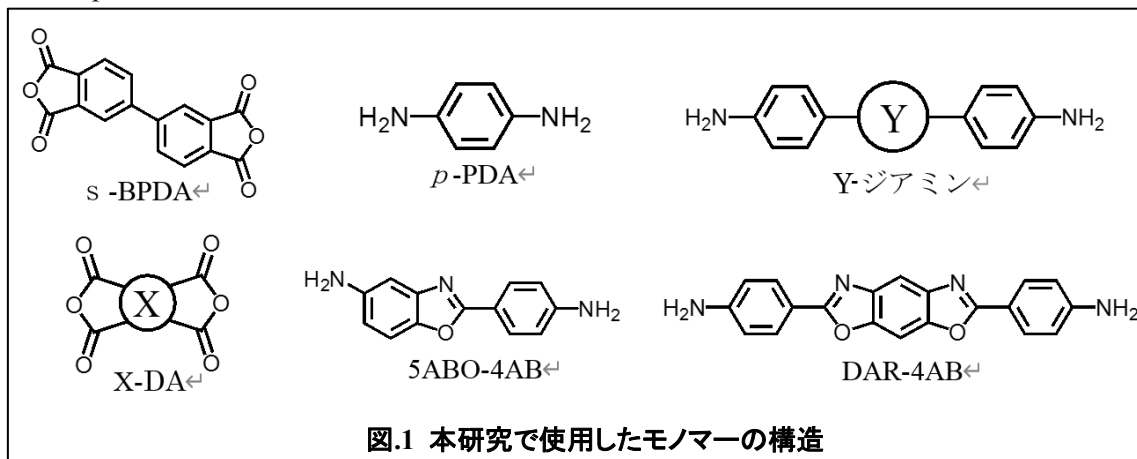
【緒言】最近、各種フラットパネルディスプレイの軽量化や脆弱性改善を主な目的として、ガラス基板をプラスチック基板に置き換える動きが活発化している。その際プラスチック基板材料には一般にガラス並みの高透明性、低熱膨張特性、高耐熱性が求められる。特にOLED用途でプラスチック基板を使用する場合、プラスチック基板上に発光素子を形成していく過程で400°C以上の高温プロセスがあり、基板材料からの揮発性有機化合物(VOC)が発生すると素子に悪影響を及ぼす恐れがある。そのため、OLED用プラスチック基板材料には、VOCを抑制するための超耐熱性(熱安定性)、優れた熱寸法安定性(低線熱膨張係数:低CTE)、高透明性および膜形成能(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の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、BO基含有PIの検討を行った。そして優れた熱安定性、低熱膨張性、膜靱性を併せ持つBO基含有PIを報告した[1]。本研究では新規なBO基含有テトラカルボン酸二無水物(X-DA)および新規なジアミン(Y-ジアミン)を用いることにより、熱安定性及び低熱膨張性の更なる改善を検討した。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: $\text{CTE} < 10 \text{ ppm/K}$
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】新規モノマーX-DA、Y-ジアミンを合成・精製し、FT-IR、¹H-NMR、元素分析、DSC より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。



【結果と考察】 (1) T_d^5 に対する連結基の影響

ジアミンを *p*-PDA に固定し、これと連結基の異なる各種テトラカルボン酸二無水物(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(T_d^5 in N₂)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、連結基がエーテル基やカルボニル基、三重結合の場合、高い熱分解温度を示したが、BO 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。

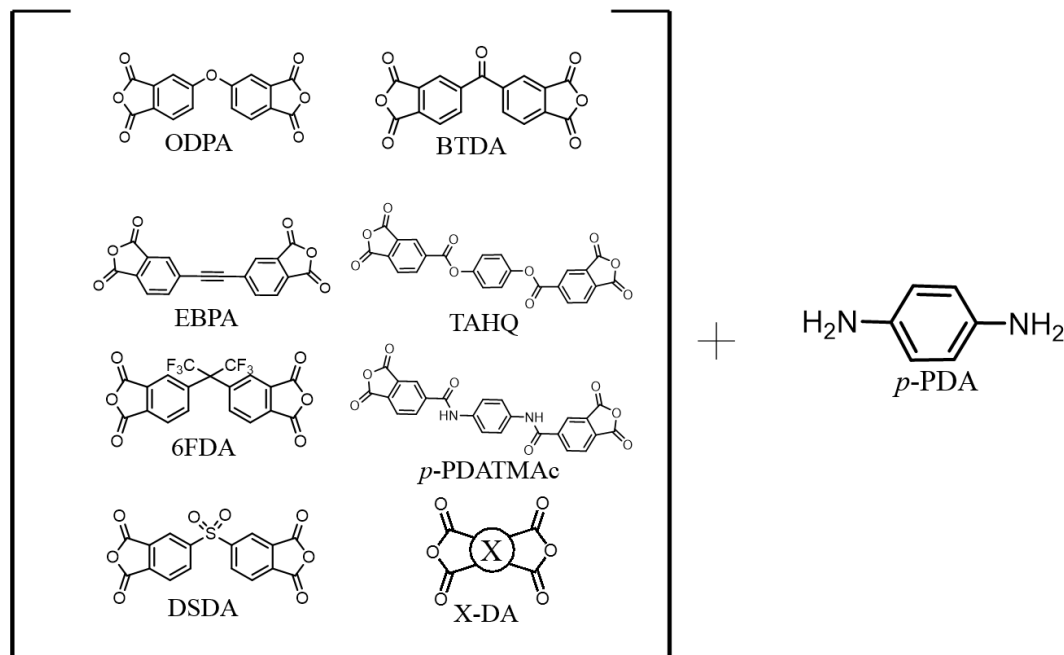


表1 *p*-PDA 系 PI の熱特性に対する連結基の影響(イミド化:250+350+400°C)

	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(\text{N}_2)$ (°C)	$\epsilon_b(\%)$ [Av/Max]	吸水率 (%)
ODPA	2.57	ND	42.2	561	6.3/10.4	1.2
BTDA	2.53	ND	29.7	560	10.4/15.8	3.1
EBPA ^a	1.40	379	5.3	566	-	-
TAHQ	3.81	ND	1.0	504	2.4/3.5	1.2
6FDA	2.19	375	59.3	522	15.8/32.0	1.8
<i>p</i> -PDATMAc	1.22	ND	8.2	521	6.4/9.5	3.3
DSDA	1.44	380	50.5	502	9.1/15.6	3.1
X-DA	3.25	ND	4.1	587	13.3/23.0	-

^a 250°C/1h + 350°C/1h でイミド化

(2) Y-ジアミン系 PI フィルムの物性

膜物性を表 2 に示す。s-BPDA/Y-ジアミン系(#1)は、低い CTE (7.4 ppm/K) および高い熱分解温度(窒素中 $T_d^5=587^\circ\text{C}$)を有していたが、空気下での熱分解温度(空气中 $T_d^5=543^\circ\text{C}$)、及び膜韌性 ($\epsilon_b^{\text{max}}=7.0\%$) において良好な値は示さなかった。そこで、ジアミンに BO 基含有ジアミン *p*-HAB-4AB を 50 mol% 共重合したところ(#2)、更に低 CTE 化(5.2 ppm/K)し、空気下での熱分解温度(空气中 $T_d^5=553^\circ\text{C}$)、及び膜韌性 ($\epsilon_b^{\text{max}}=15.5\%$) が改善した。

表2 Y-ジアミン系 PI フィルムの物性

No	Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(\text{N}_2)$ (°C)	$T_d^5(\text{air})$ (°C)	$\epsilon_b(\%)$ [Av/Max]
1	s-BPDA	Y-ジアミン	1.22	430	7.4	587	543	7.0/10.0
2	s-BPDA	Y-ジアミン(50) <i>p</i> -HAB-4AB(50)	1.68	452	5.2	586	553	11.6/15.5
3	s-BPDA	<i>p</i> -PDA	3.00	ND	12.5	583	556	19.8/32.4

(3) X-DA 系 PI フィルムの物性

更なる高性能化を目指すため、BO 基含有テトラカルボン酸二無水物 X-DA を用いて PI フィルムを作製し、膜物性を評価した(表 3)。X-DA/*p*-PDA 系()は、シリコン基板並みに超低 CTE (4.1 ppm/K) を示し、また s-BPDA/*p*-PDA 系(#3)に匹敵する良好な熱安定性(窒素中 $T_d^5=587^\circ\text{C}$) および膜韌性 ($\epsilon_b^{\text{max}}=23.0\%$) も有していた。次に、X-DA と BO 基含有ジアミン DAR-4AB、5ABO-4AB を共重合した系(#5)では低い CTE 値(7.1 ppm/K)、高い熱分解温度(窒素中 $T_d^5=585^\circ\text{C}$)を示したが、分子量が上がらず良好な膜韌性は示さなかった ($\epsilon_b^{\text{max}}=8.8\%$)。また X-DA/Y-ジアミン系(#6)は明瞭なガラス転移温度を示さず、低い CTE 値(8.1 ppm/K)、高い熱分解温度(窒素中 $T_d^5=586^\circ\text{C}$)を示したが(#1)と同様に空気下では熱分解温度が低下した ($T_d^5=548^\circ\text{C}$)。

表3 X-DA 系 PI フィルムの物性

No	Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(\text{N}_2)$ (°C)	$T_d^5(\text{air})$ (°C)	$\epsilon_b(\%)$ [Av/Max]
4	X-DA	<i>p</i> -PDA	3.25	ND	4.1	587	564	13.3/23.0
5	X-DA	DAR-4AB(50) 5ABO-4AB(50)	0.75	454	7.1	585	566	5.4/8.8
6	X-DA	Y-ジアミン	1.05	ND	8.1	586	548	9.4/16.0
3	s-BPDA	<i>p</i> -PDA	3.00	ND	12.5	583	556	19.8/32.4

【まとめ】図 3 に PI フィルムの CTE- $T_d^5(N_2)$ ダイアグラム、図 4 に CTE- ϵ_b^{\max} ダイアグラムを示す。本研究で得られた PI 系(●)は従来の PI 系(■)よりも優れた耐熱性と低熱膨張特性を示した。また s-BPDA/p-PDA 系(#3)よりも低 CTE であったが、耐熱性は同等であった。本研究で得られた X-DA/p-PDA 系(#4)は T_d^5 以外は要求特性を満たす優れた低熱膨張特性(CTE=4.1 ppm/K)と膜韌性($\epsilon_b^{\max}=23.0\%$)を示した。

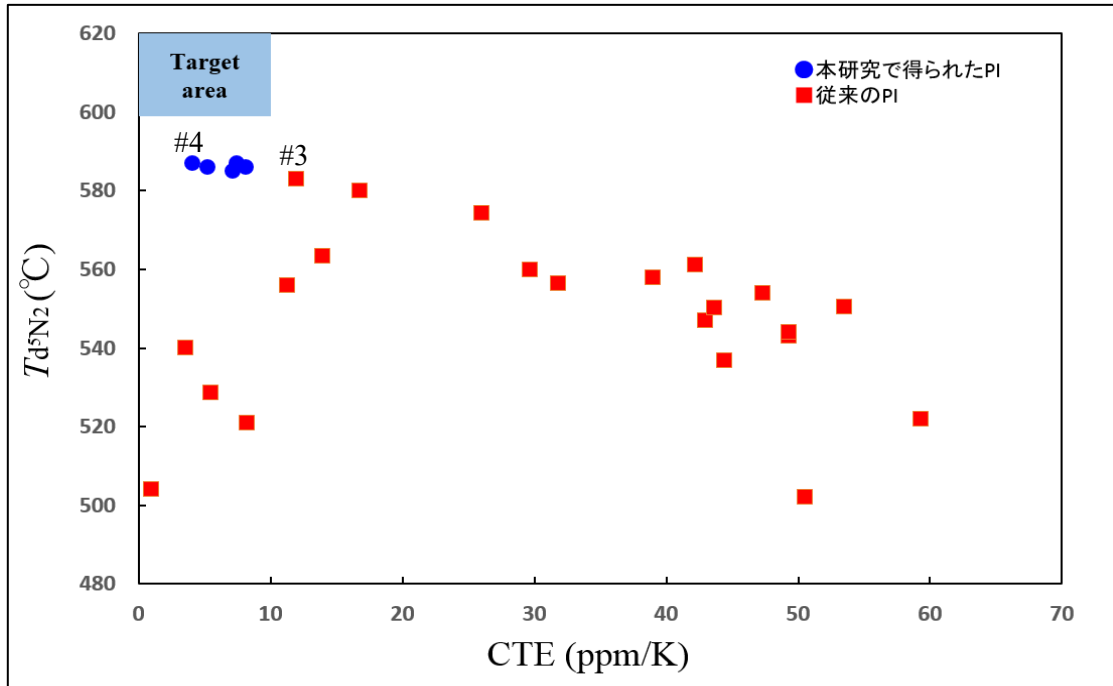


図.3 CTE- $T_d^5(N_2)$ ダイアグラム

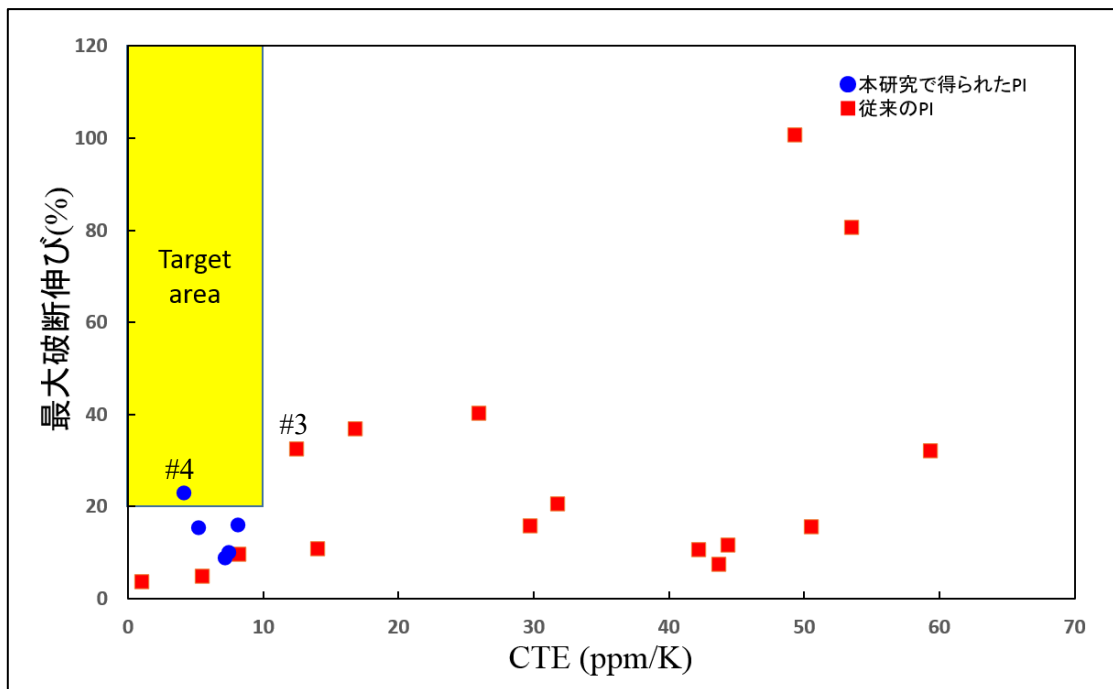


図.4 CTE- ϵ_b^{\max} ダイアグラム

【参考文献】[1] M. Hasegawa et al., *Polymer*, **111**, 91 (2017).