

新規スピロ型モノマーより得られる透明ポリイミド(2)

東邦大理 寺田慶彦、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】ポリイミド(PI)主鎖中にスピロ型構造を導入して溶媒溶解性を劇的に高め、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(低 CTE)を示す系を開発した。

【緒言】現在、フラットパネルディスプレイ(FPD)にはガラス基板が用いられている(図1)。ガラス基板は、耐熱性、寸法安定性、透明性に優れているが、重くて脆弱であり、FPD を飛躍的に軽量化・柔軟化するための障害となっている。そのためガラス代替透明耐熱プラスチック基板材料が求められている。現行の透明スーパーエンジニアリングプラスチック、例えばポリエーテルスルホン(PES)は高い透明性、良好な溶液加工性(溶解性)を示すが、ガラス転移温度(T_g)が 223°C、熱サイクルに対する寸法安定性の指標である線熱膨張係数(CTE)は 54 ppm/K であり、耐熱性および熱寸法安定性の点で不十分である。そのため、PES をそのままガラス基板代替材料として用いることができない。そこで我々は候補として、嵩高い対称型スピロ構造を有するモノマーより、優れた溶液加工性を有する、低熱膨張性透明ポリエステルイミド(PEsI)を開発してきた[1]。PI を透明化し更に溶媒溶解性を改善するには脂環構造や嵩高い構造、屈曲構造を導入することが効果的であるが、このようなアプローチでは主鎖の面内配向が阻害されてしまうため、低 CTE の発現が困難になる[2]。また、製膜プロセスも CTE に大きな影響を及ぼす。図2に示すように、同一化学組成同士で比較した場合、熱イミド化(T)よりも化学イミド化(C)を経由して製膜した方が低 CTE の発現に有利である[1]。そのため、本研究の目標特性を達成するには、化学イミド化適合性がその成否を左右する。本研究では、主鎖の直線性と嵩高い側鎖構造を有するスピロ構造に着目し、数種類の新規スピロ型モノマー(New-Spiro Diamine)を合成し、これより得られる PI フィルムの膜物性について調査した。

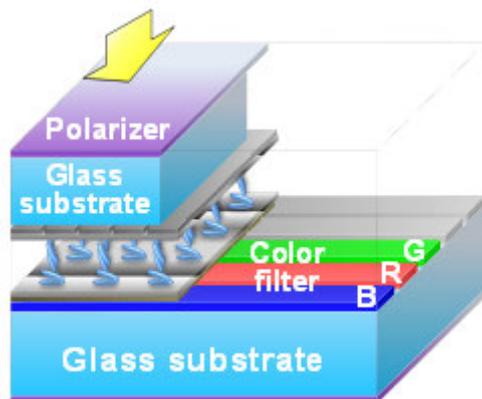


Fig.1. Schematic diagram of LCDs.

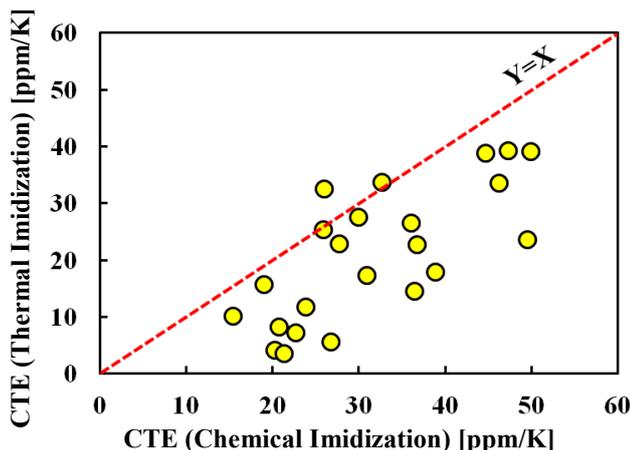


Fig.2. The comparison of CTE between thermal imidization and chemical imidization from the same systems.

研究の目標特性を達成するには、化学イミド化適合性がその成否を左右する。本研究では、主鎖の直線性と嵩高い側鎖構造を有するスピロ構造に着目し、数種類の新規スピロ型モノマー(New-Spiro Diamine)を合成し、これより得られる PI フィルムの膜物性について調査した。

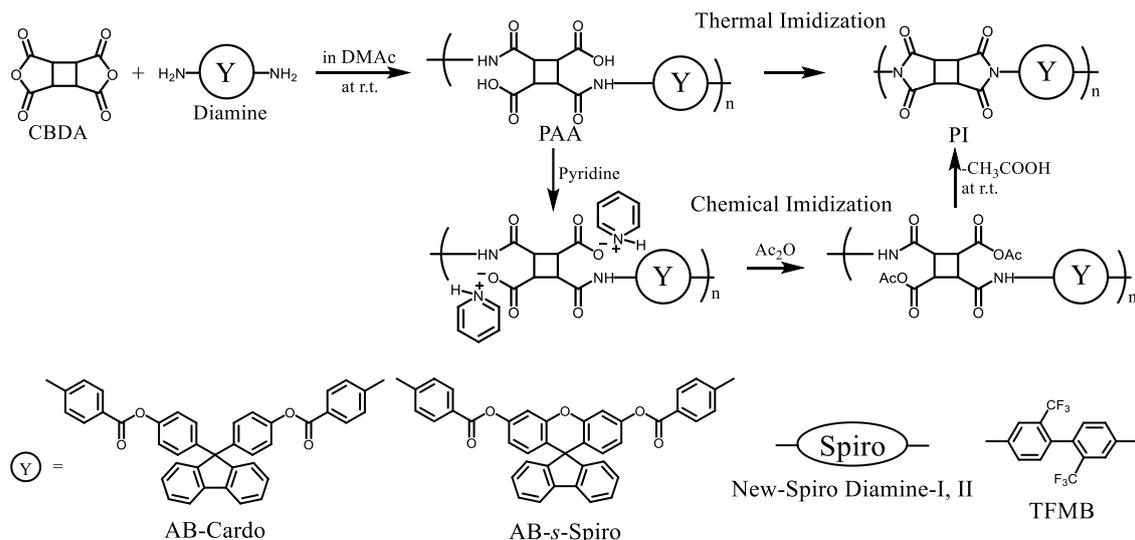


Fig.3. Reaction schemes and molecular structures of monomers used in this work.

【実験】合成・精製した New-Spiro Diamine の分子構造および純度は、FT-IR、¹H-NMR、元素分析および DSC より確認した。図 3 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 New-Spiro Diamine 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。無水酢酸/ピリジン (7/3, v/v) を PAA 溶液中に滴下し、室温で 24 時間攪拌して化学イミド化を行った。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。¹H-NMR スペクトルより、化学イミド化が完結していることを確認した。この PI 粉末を各種純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、*T_g*、CTE、光透過率@400 nm (*T₄₀₀*)、黄色度 (YI)、濁度 (Haze) および機械的特性等々を評価した。

【結果と考察】従来の高透明 PI として CBDA/TFMB 系 (#1) が知られている。表 1 にその膜物性を示す。この系では比較的剛直な脂環式テトラカルボン酸二無水物 (CBDA) を用いることにより、電荷移動相互作用の抑制と主鎖の面内配向の促進を同時に引き出して、高透明 (*T₄₀₀* = 83.3 %) で比較的低 CTE (25.7 ppm/K) が得られる。また高 *T_g* (332 °C) も実現している。しかしながらフィルムは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、330°C 以上での熱イミド化プロセスを経由する方法でのみ製膜可能である。熱イミド化法はわずかな着色も抑制するという観点からは、できれば避けたいところであり、透明性および低熱膨張性の更なる改善には限界がある。

一方、化学イミド化法は既にイミド化された溶液をガラス基板にキャストすることでフィルムを得ることができるため、それほど高温をかけなくても製膜が可能である。そこで本研究では、嵩高い側鎖構造を有する新規なスピロ型モノマーを CBDA/TFMB 系に共重合することで、特性改善に必須である化学イミド化適合性を付与することを検討した。

Table1 Properties of CBDA-based PI films.

No.	Diamine	Cure	$\eta_{red}(PAA)$ [dL/g]	T_g [°C]	CTE [ppm/K]	Δn_{th}	T_{400} [%]
1	CBDA/TFMB	T	2.33	332	25.7	0.0480	83.3
2	AB-Cardo	C	1.07	反応溶液が不均一化し、イミド化未完結			
3	AB-s-Spiro	C	1.53	371	39.0	0.0300	79.2
4	New-Spiro Diamine-I	C	0.65	280	56.8	0.0189	60.6
5	New-Spiro Diamine-II (70) TFMB (30)	C	1.32	343	15.7	—	48.0
5'	New-Spiro Diamine-II (70) TFMB (30)	T	1.32	310	99.9	0.0051	67.3

表 1 に CBDA 系 PI の膜物性を示す。ジアミン側に AB-Cardo (#2) を用いた系では溶媒溶解性が低く、化学イミド化(C)の際に反応溶液が不均一となり、化学イミド化は適用できなかった。一方、対称スピロ型ジアミン(#3)や New-Spiro Diamine を用いた系(#4, 5)では、ゲル化することなく均一溶液のまま化学イミド化が適用可能になった。これはスピロ構造がポリマー鎖の凝集を阻害した効果によるものと考えられる。

ジアミン側に New-Spiro Diamine-I を用いた系 (#4) は比較的高い T_g (280°C) を示していたが、CTE (56.8 ppm/K) と高い値を示し、熱寸法安定性が不十分であった。そこで、分子内の構造を一部変化させた New-Spiro Diamine-II を CBDA/TFMB 系に 70 mol% 共重合した。この PI 粉末 (#5) は NMP によく溶解し、均一なワニスを得ることが可能であった。この系は CBDA/TFMB 系 (#1) よりも約 10°C 高い T_g (343°C) を示し、CTE は大幅に低減した (15.7 ppm/K)。しかしながら、この PI フィルムはやや着色しており、CBDA/TFMB と比べて透明性は低下した (T_{400} = 48.0 %)。この系を PAA の DMAc 溶液より、製膜・熱イミド化した系 (#5') では T_{400} = 67.3 % であったことから、モノマー由来というよりも、再溶解溶媒として NMP を用いたことが透明性低下の一因になっているのではないかと考えられる。また、このキャストフィルム (#5) は濁っていた。化学イミド化法で得られた PI フィルム (#5) と熱イミド化法で得られた PI フィルム (#5') をそれぞれ比較すると、前者の方がより低い CTE を示したため、低 CTE 化には化学イミド化経路での製膜は必須である。本研究では低熱膨張特性を保持したまま、更に溶解性を高めるスピロジアミン構造を検討中である。

【参考文献】 [1] M. Hasegawa et al., *Polymer*, **169**, 167 (2019).

[2] M. Hasegawa, *Polymers (MDPI)*, **9**, 520 (2017).