

新規スピロ型ジアミンの合成とこれより得られる透明ポリイミド(4)

東邦大理 ○杉原 光、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】スピロ型ジアミン(Spiro-I, II, III)を難溶性ポリイミド(PI)である CBDA/TFMB 系に少量共重合して PI の溶媒溶解性を劇的に改善した。特に Spiro-III を用いた系では飛躍的に PI の溶媒溶解性が向上した。また、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、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、そのままガラス基板に適用するには、耐熱性および熱寸法安定性の点で不十分である。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イミド(PI) [1] および透明ポリエステルイミド(PEsI) [2] を開発してきた。PI を透明化し更に溶媒溶解性を改善するためのアプローチとして脂環構造や嵩高い構造、屈曲構造を導入すると、主鎖の面内配向が阻害されてしまうため

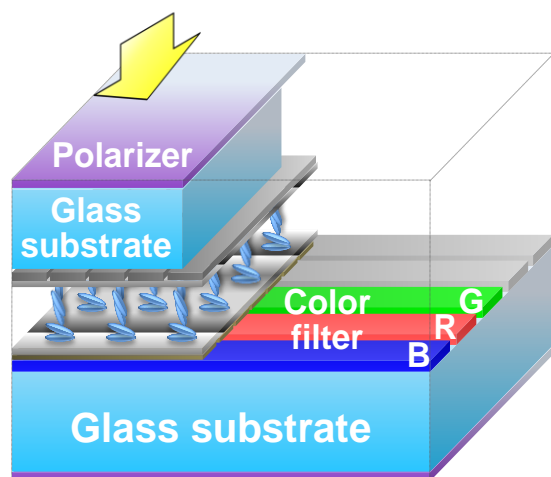


Fig.1. Schematic structure of LCDs.

低 CTE の発現が困難になる。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)や溶液還元イミド化(R)の方が低 CTE の発現に有利である。そこで我々は、優れた耐熱性($T_g = 348^\circ\text{C}$)と低熱膨張係数(CTE = 22.9 ppm/K)を有する透明ポリイミド(PI)である CBDA/TFMB に着目した。しかし、CBDA/TFMB は PI の溶解性が悪く、化学イミド化時にゲル化してしまうため、通常の 2 段階法

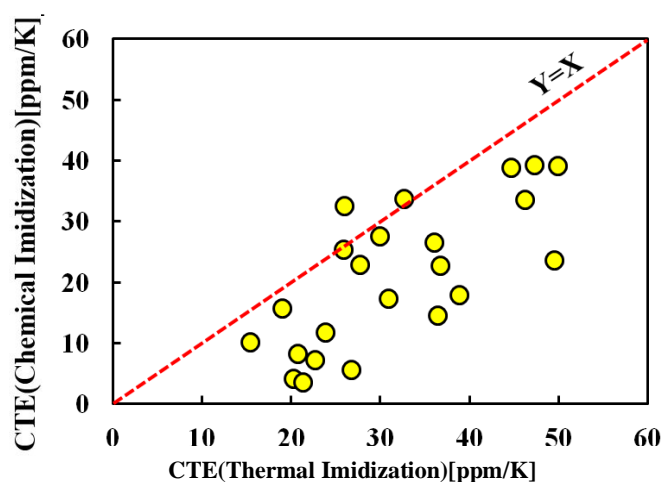


Fig.2. Effect of manufacturing process on the CTE of PI films.

である熱イミド化法(T)以外での製膜ができない。そこで本研究では、嵩高い側鎖が主鎖に対して直交しており、溶解性改善に期待できるスピロ構造に着目し、スピロ構造を有するジアミン(図4)を合成した。これをCBDA/TFMB系に少量共重合することで、CBDA/TFMBの特徴を維持したまま、溶媒溶解性を大幅に改善し、化学イミド化法や溶液還流イミド化法を適用可能にした。これにより優れた膜物性特に低熱膨張性を有する透明PIを得ることを検討した。

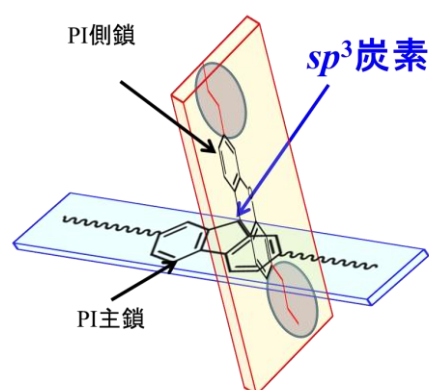


Fig.3. Schematic view of spiro structure.

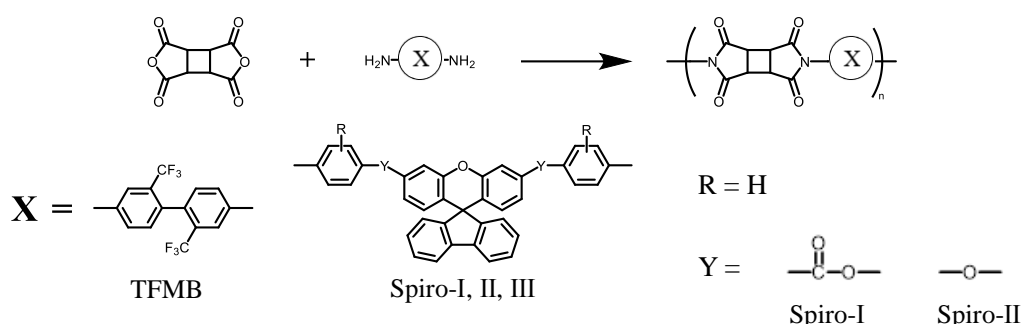


Fig.4. Polymerization scheme and molecular structures of the monomers used in this work

【実験】ジアミンと等モルのテトラカルボン酸二無水物より通常の2段階法である熱イミド化法(T)、ポリイミド酸(PAA)をピリジンと無水酢酸によりイミド化させる化学イミド化法(C)、高温溶液中にて重合、イミド化を行う溶液還流イミド化法(R)によりPIを得た。熱イミド化法(T)では得られた均一な溶液をガラス基板上に塗布・乾燥・熱処理をしてPIフィルムを作製した。化学イミド化法(C)および溶液還流イミド化法(R)では得られたPI溶液をメタノールに再沈殿し、PI粉末を回収した。PI粉末を溶媒に溶解させて調製したPI溶液をガラス基板上に塗布・乾燥・熱処理をしてPIフィルムを作製した。PI粉末の溶媒溶解性、PIフィルムの熱的特性(T_g 、線熱膨張係数CTE、 T_d^5)、光学的特性(400 nmにおける光透過率 T_{400})および機械的特性を評価した。

【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、高透明($T_{400}=83.3\%$)で比較的low 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。わずかな着色も抑制するという観点から、熱イミド化法はできれば避けたいところであり、CBDA/TFMBホモポリマー系での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、化学イミド化法や溶液還流イミド化法は既にイミド化されたPI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、PI の溶媒溶解性改善効果に期待できる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および溶液還流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	製造 経路	$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	T_{400} (%)	CTE (ppm/K)	$\epsilon_{b\ ave/max}$ (%)	T_g (°C)
1	TFMB	T	1.63 (PAA)	84.2	22.9	3.2/6.0	348
2	TFMB(50) Spiro-I(50)	C	1.63	82.8	26.0	7.2/12.2	364
3	TFMB(50) Spiro-II(50)	C	2.24	77.4	39.1	8.0/11.3	356
4	TFMB(80) Spiro-III(20)	T	2.36 (PAA)	81.2	44.1	膜が脆弱で測定不可	
5	TFMB(80) Spiro-III(20)	R	2.41	59.6	41.6	3.2/3.3	368

#1, 4 は 300 °C、#2, 3 は 250 °C、#5 は 320 °C で熱処理

Table2 Solubility of CBDA-based PIs (1 wt%)

No.	Diamine	NMP	DMAc	DMF	DMSO	GBL	CF	Acetone	Tri-GL
2	TFMB(50) Spiro-I(50)	++	++	++	++	+	-	-	+
3	TFMB(50) Spiro-II(50)	+	+	+	+	-	-	-	-
5	TFMB(80) Spiro-III(20)	++	++	++	++	++	-	++	++

(++) soluble at room temperature, (+) soluble upon heating, and (-) insoluble.

CPN: cyclopentanone GBL: γ -butyrolactone CF: chloroform

Tri-GL: triethyleneglycol dimethyl ether

PI の溶解性改善のために Spiro-I, II, III を CBDA/TFMB 系に共重合させ、化学イミド化および溶液還流イミド化法を適用可能とし、PI フィルムを作製した。エステル基を含む Spiro-I を 20 mol% 共重合させた系では、ゲル化のため化学イミド化法は困難であった。そこで Spiro-I を 50 mol% 共重合(#2)させたところ、ゲル化することなく化学イミド化法が適用可能となり、高透明性、比較的低い CTE、十分な膜靱性を有する PI フィルムが得られた。また、得られた PI 粉末は GBL や DMSO といった非アミド系溶媒にも可溶であり、良好な溶媒溶解性を有していた。

また、エーテル型の Spiro-II を 20 mol % 共重合した系では、ゲル化のため化学イミド化法は困難であった。Spiro-II を 50 mol% 共重合させた系(#3)では、ゲル化することなく化学イミド化が可能となったが、エステル基を導入した系(#2)よりも PI フィルムの CTE が大きくなった。これはエーテル基がエステル基よりも屈曲していることによるものと考えられる。得られた PI 粉末は非アミド系溶媒である DMSO に加熱溶解可能であり良好な溶媒溶解性を有していたが、エステル基を導入した系(#2)と比較すると、溶媒溶解性が低下した。

Spiro-IIIを 20 mol% 共重合させた系 (#4, #5) では、熱イミド化および溶液還流イミド化により、均一なまま重合が進行し、高透明な PI フィルムが得られた。これより、Spiro-III の溶媒溶解性改善効果が Spiro-I, II よりも高いことがわかった。しかし、得られた PI フィルムは非常に脆弱であったため、320°C で熱処理を行い PI フィルムの可とう性が改善された。得られた PI フィルム (#5) は高 T_g (368°C) を有していた。また、この PI 粉末 (#5) は Spiro-III の含有率が低い (20 mol%) にもかかわらず、GBL や DMSO といった非アミド系溶媒に室温で可溶であり、Spiro-I, II を導入した系 (#2, #3) よりも良好な溶媒溶解性を有していた。しかしながら、予想に反して含有率が低い (20 mol%) にも関わらず、CTE はあまり下がらなかった。

LCD 用プラスチック基板の場合、低 CTE に加えて厚み方向複屈折 (Δn_{th}) も重要な要求特性である。低 CTE と低複屈折は図5に示すようなトレードオフの関係があり、低 CTE と低複屈折の両立は原理的に非常に困難である。しかしながら本研究で着目したスピロ構造は、側鎖が主鎖に対して直交しているため、もし主鎖が高度に面内配向し、側鎖が膜厚方向に沿って垂直配向すれば、低 CTE と低 Δn_{th} を両立できる可能性がある。そこで本研究では、上記とは別のスピロ型モノマーを新たに合成した。このモノマーより得られた PI (#6) は低 CTE と低複屈折を両立し、ターゲットエリアに入ること成功したが (図5)、キャスト膜に濁りが見られ、透明性が不十分であった。そこで他のモノマーと共重合 (#7) したところ、透明性が大幅に改善された。また、得られた PI フィルム (#7) はターゲットエリアに極めて近い低 CTE・低 Δn_{th} を示した (図5)。

Table3 Properties of PIs derived from a new spiro-type monomer.

No.	製造経路	$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	T_{400} (%)	CTE (ppm/K)	Δn_{th}	ϵ_b ave/max (%)	T_g (°C)
6	R	—	36.6	16.4	0.0133	1.0/1.2	306
7	R	3.82	74.9	15.9	0.0211	6.5/10.2	430

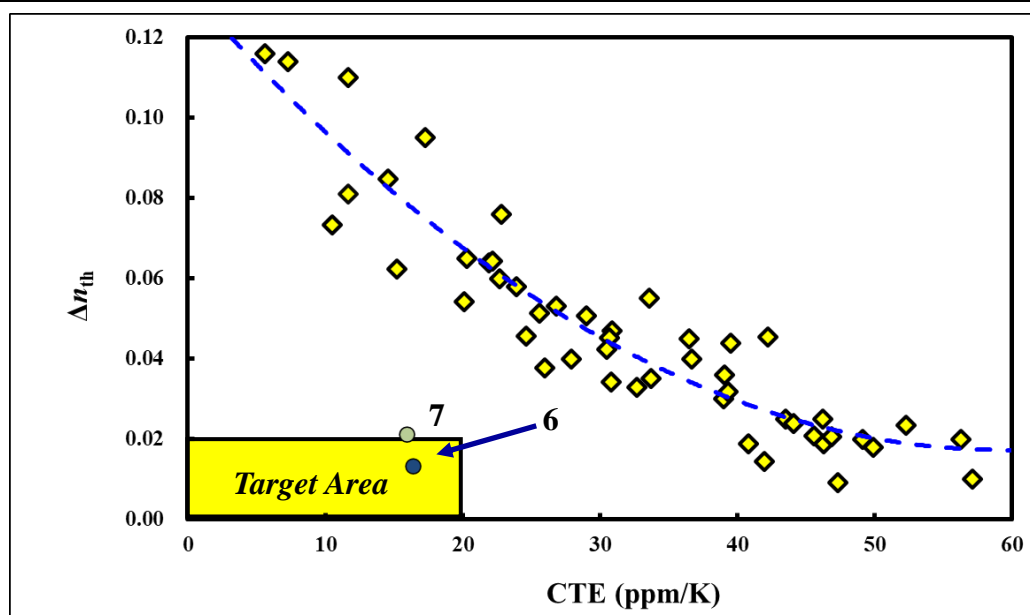


Fig.5. Relationship between CTE and Δn_{th} for various PIs.

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, *Polymers*, **9**, 520 (2017).
- [2] M. Hasegawa, S. Takahashi, S. Tsukuda, T. Hirai, J. Ishii, Y. Yamashina, Y. Kawamura, *Polymer*, **169**, 167 (2019).