

新規スピロ型モノマーより得られる透明ポリイミド(6). 低熱膨張性と低複屈折の両立を目指した検討

東邦大理 伊熊 透也、寺田 慶彦、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】画像表示装置用プラスチック基板材料として、高い透明性、耐熱性、高度な熱寸法安定性、溶液加工性および低複屈折を有する耐熱樹脂が求められる。本研究では、原理的に両立困難な低熱膨張係数と低複屈折を同時に満たすことを目的として、新規なスピロ型ジアミンを合成した。これを用いて得られた透明ポリイミドの他の物性についても報告する。

【緒言】現在、液晶ディスプレイ等の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)。無機ガラス基板は超耐熱性・寸法安定性および優れた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プラスチック基板が求められている。現行の透明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、耐熱性および熱寸法安定性の点で必ずしも十分ではない。ディスプレイデバイス用プラスチック基板材料の有望な候補として、耐熱性に優れた透明ポリイミド(PI)が検討されている。しかしながら、透明PIフィルムの熱寸法安定性(低熱膨張性)を高めるため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($\Delta n_{th} = n_{in} - n_{out}$)が増加する結果を招くことになり、XY方向の低熱膨張係数(Linear Coefficient of Thermal Expansion: CTE)と低複屈折の両立は原理的に困難である。この問題を打開するために、我々はこれまでスピロ型モノマー(図2)を用いた溶媒可溶性透明PIを検討してきた[1]。

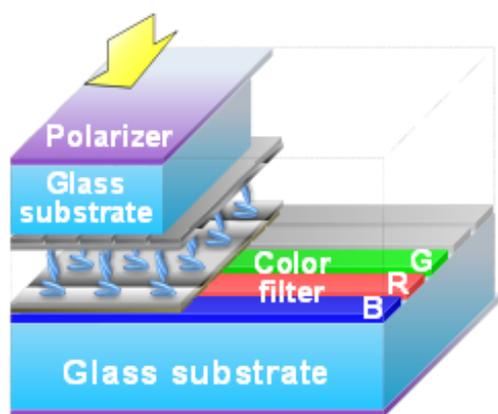


Fig.1. Schematic diagram of LCDs.

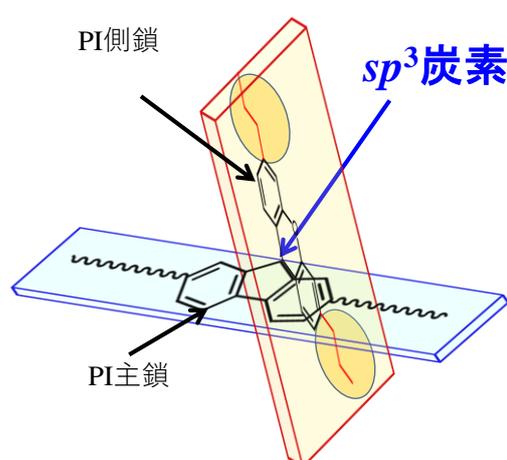


Fig.2. Steric structure of spiro-type monomer

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。また、製膜プロセスもCTEに大きな影響を及ぼす。図3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[2]。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も重要である。

我々が当初検討したスピロ型ジアミンは図4aに示すように、キサントン骨格側にエステル基を介して官能基を導入した構造であり、カルド型に比べると直線性はかなり高いが、完全に直線状というわけではないため、これを PI 主鎖中に導入した場合、CTEは幾分下がるものの、超低 CTE の発現には至らなかった[1]。この問題を解決するため、本研究では、図4bに示すようにフルオレニル基側に官能基を導入した新規なスピロ型ジアミンを合成し、これを用いて高耐熱性、高透明性を保持したままで、超低 CTE と低複屈折を両立する溶液加工性 PI の開発を検討した[3]。

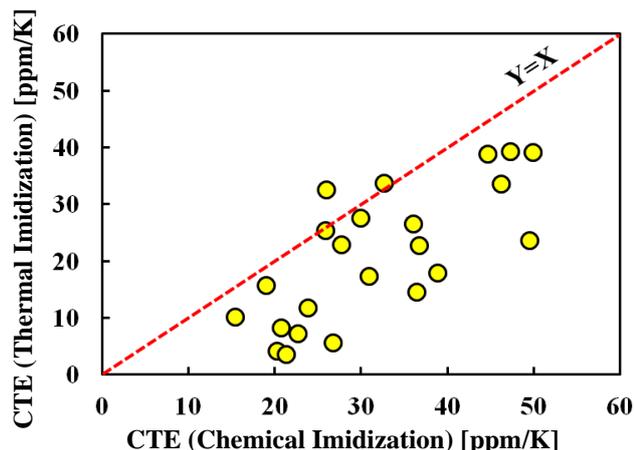


Fig.3. The comparison of CTE between thermal imidization and chemical imidization from the same systems.

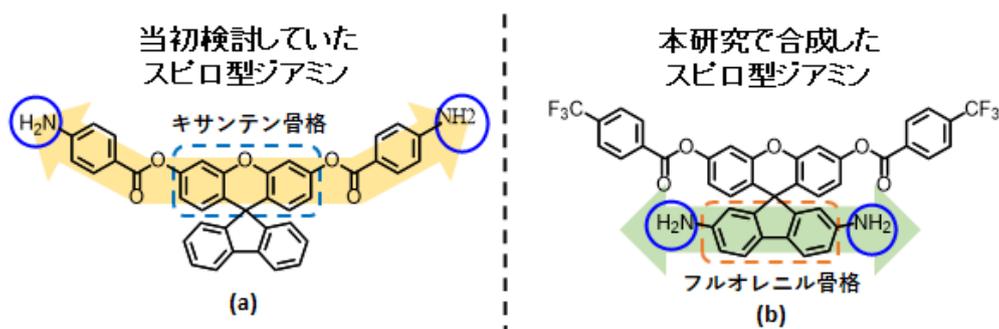


Fig.4. Chemical structure of spiro-type diamines.

【実験】図5に新規スピロ型ジアミン(図4b)の合成スキームを示す。また、図6にこのジアミンを用いたPIの合成スキームを示す。合成・脱色した新規スピロ型ジアミンは FT-IR、¹H-NMR、元素分析、DSC より分子構造および純度を確認した。脂環式テトラカルボン酸(X)と等モルのジアミン(Y)より、化学イミド化法またはワンポット法(溶液還流イミド化法)を用いて均一で高粘性の PI 溶液を得た。こ

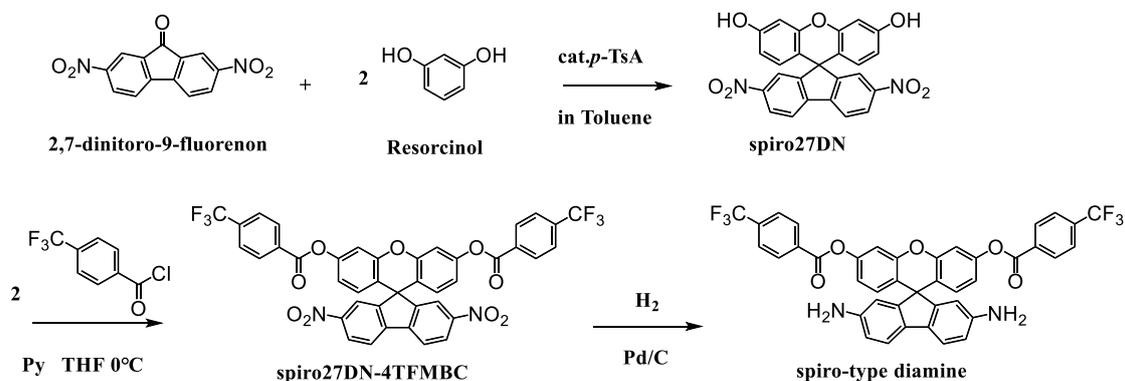


Fig.5. Reaction schemes for the synthesis of spiro-type diamine.

れを貧溶媒中に滴下して PI 粉末を析出させ、ろ過・洗浄・乾燥して PI 粉末を単離し、次いでこれを純溶媒に再溶解し、ガラス基板に塗付、所定の条件で乾燥・熱処理して PI フィルムを得た。得られた PI フィルムのガラス転移温度 (T_g)、CTE、 Δn_{th} 、 T_{400} 、YI、濁度を評価した。

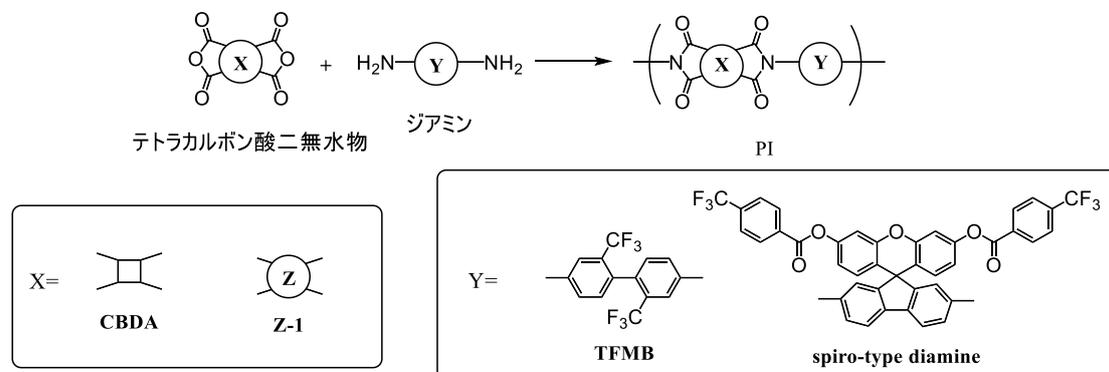


Fig.6. Reaction schemes for the synthesis of polyimides.

【結果と考察】合成した新規スピロ型ジアミンと CBDA より得られた PI フィルムの膜物性を表1に示す。CBDA/spiro-type diamine 系 (#1) では、重付加反応より高分子量の PI 前駆体 (PAA) が得られた。またゲル化することなく化学イミド化が可能であった。この結果は、spiro-type diamine 中の sp^3 炭素における大きく捻じれた立体構造により発現した優れた溶媒溶解性によるものである。またこの系 (#1) は比較的低い複屈折 ($\Delta n_{th} = 0.0133$) および比較的低い CTE (38.3 ppm/K)、高いガラス転移温度 ($T_g = 378$ °C)、高い透明性 ($T_{400} = 72.2$ %、YI = 5.5)、低い濁度 (Haze = 0.95 %) を示した。更に低 CTE 化を期待して、#1 に TFMB を共重合した系を検討した。CBDA/spiro-type diamine (70) TFMB (30) 系 (#2) は #1 よりも低い CTE (28.5 ppm/K) を示したが、複屈折は増加した ($\Delta n_{th} = 0.0247$)。またこの系 (#2) は #1 より高いガラス転移温度 ($T_g = 390$ °C)、同程度の高透明性 ($T_{400} = 72.0$ %、YI = 5.9)、低い濁度 (Haze = 1.87 %) を示した。TFMB 含有量を 50 mol% に増加した共重合系 (#3) では、CTE は更に低下した (15.6 ppm/K)。しかしながら、複屈折は更に増加した ($\Delta n_{th} = 0.0414$)。ガラス転移温度や透明性、濁度は #2 と同程度の値を示した ($T_g = 394$ 、 $T_{400} = 73.0$ %、YI = 5.8、Haze = 3.84 %)。図7に CTE と複屈折の関係を示す。従来の透明 PI 系 (◇) では、低 CTE と低複屈折を両立することは極めて困難であり、越えることが難しい下限曲線 (図7、黒破線) が存在する。一方、本研究で検討した系 (#1、#2、#3、△) は従来の下限曲線を下側に越え、ターゲットエリアに近づいたプロットが得られた (図7、赤一点鎖線)。これらの結果は、キサテン骨格の長手方向が膜厚方向にホメオトロピック配向したことによることが偏光 IR スペクトルより確かめられた。

さらなるターゲットエリアへの接近を実現するためにテトラカルボン二無水物である Z-1 を #1、#2 に共重合した。Z-1 は CBDA と比べ主鎖のイミド基含有率が低下するため主鎖の分極率が下がり、低複屈折化に期待される。図7に Z-1 を共重合した系をプロットした (□)。これらは新たな下限曲線 (図7、赤一点鎖線) 上に乗る結果が得られた。これらの結果から、Z-1 を共重合するアプローチでは、新

たな下限曲線(図7、一点鎖線)を越えてターゲットエリアに更に接近する結果を得ることはできなかった。この問題を解決するために、新たなアプローチを検討中である。

Table 1. Properties of the PIs derived from CBDA and spiro-type diamine and related copolyimides.

No.	ジアミン	重合経路	$\eta_{red}(PI)$ [dL/g]	T_g [°C]	CTE [ppm/K]	Δn_{th}	T_{Ann} [%]	YI	Haze [%]
1	Spiro	C	2.27	378	38.3	0.0133	72.2	5.5	0.95
2	Spiro(70) TFMB(30)	C	3.08	390	28.5	0.0247	72.0	5.9	1.87
3	Spiro(50) TFMB(50)	C	7.80	394	15.6	0.0414	73.0	5.8	3.84

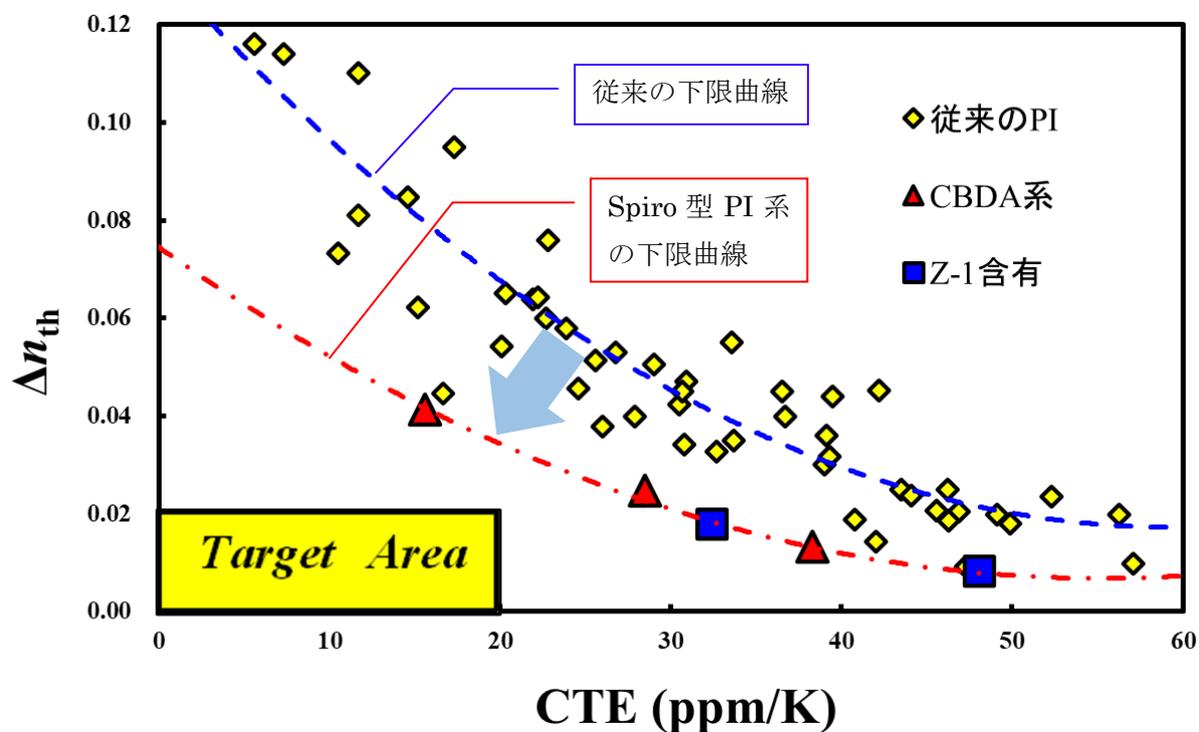


Fig.7. Relationship between of CTE and birefringence.

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, S. Takahashi, S. Tsukuda, T. Hirai, J. Ishii, Y. Yamashina, Y. Kawamura, *Polymer*, **169**, 167 (2019).
- [2] M. Hasegawa, *Polymers*, **9**, 520 (2017).
- [3] 伊熊透也, 寺田慶彦, 石井淳一, 長谷川匡俊, 高分子討論会, **71**, 2Pa081 (2022).