

ベンゾアゾール環を含む変性ポリイミド(20). 分子内環化反応性モノマーの効果

東邦大理 一場裕人, 坂口勇二, 石井淳一, 長谷川匡俊

【要旨】トップエミッション方式 OLED 用プラスチック基板には、できるだけ高温まで熱分解低分子成分:揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds、VOC)を出さない超耐熱性樹脂(候補としてポリイミド:PI)が求められている。しかしながら、超耐熱性を目指すと PI 主鎖が剛直になりすぎて、PI 前駆体(ポリアミド酸:PAA)を重合する際にしばしばゲル化や沈殿が生じたり、フィルムが脆弱になるという、重大な問題があった。そこで本研究では、分子環化反応性を有する新規なヒドロキシアミド基含有モノマーを合成し、これを用いて PAA を重合することで、上記の問題を解決しながら、超耐熱性と超低線熱膨張係数(CTE)を併せ持つ新規な変性 PI の開発を検討した。

【緒言】次世代フラットパネルディスプレイ(FPD)や面発光照明として有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL:OLED)方式の表示デバイスが注目されている。OLED の最大の特徴として、発光層をはじめ固体薄膜を積層して成り、3 mm 以下の薄型化が容易に達成できること、そして液晶ディスプレイ(LCD)とは異なり、自発光型であるため、コントラストが非常に高く、高精細な表示が可能であることが挙げられる。OLED の素子形成用に用いる基板として、通常、透明薄膜トランジスタ(TFT)を形成する高温工程を考慮して、超耐熱性の無機ガラス基板(無アルカリガラス)が用いられているが、ガラスは重く、脆い(割れやすい)といった欠点があり、画像表示デバイスを軽量化・フレキシブル化する為にも、ガラスに替わるプラスチック基板の開発が強く望まれている。

OLED デバイスは図1のようにトップエミッション型とボトムエミッション型の2種類があるが、ボトムエミッション型 OLED の場合、発光層からの取り出し光がプラスチック基板を通過するため、プラスチック基板にはガラス並みの無色・透明性が求められる。

しかしながら、PI フィルムを透明化するには、脂環式モノマーを用いる必要があり、そうすると長期耐熱性(低 VOC 性)の致命的な低下が避けられない。TFT 形成等の高温プロセスで生じた VOC は、各種素子の汚染源となるため、その抑制は必須である。このような事情から、ガラス並みの透明性と超低 VOC 性を両立することは、分子設計上非常に困難である。それに対して、トップエミッション型 OLED では、光取り出し方向がプラスチック基板の反対側であるため、プラスチック基板の着色の有無は基本的に不問である。そこで本研究では、超低 VOC 性と低 CTE の両立に特化したトップエミッション型 OLED 用プラスチック基板材料の開発を検討した。

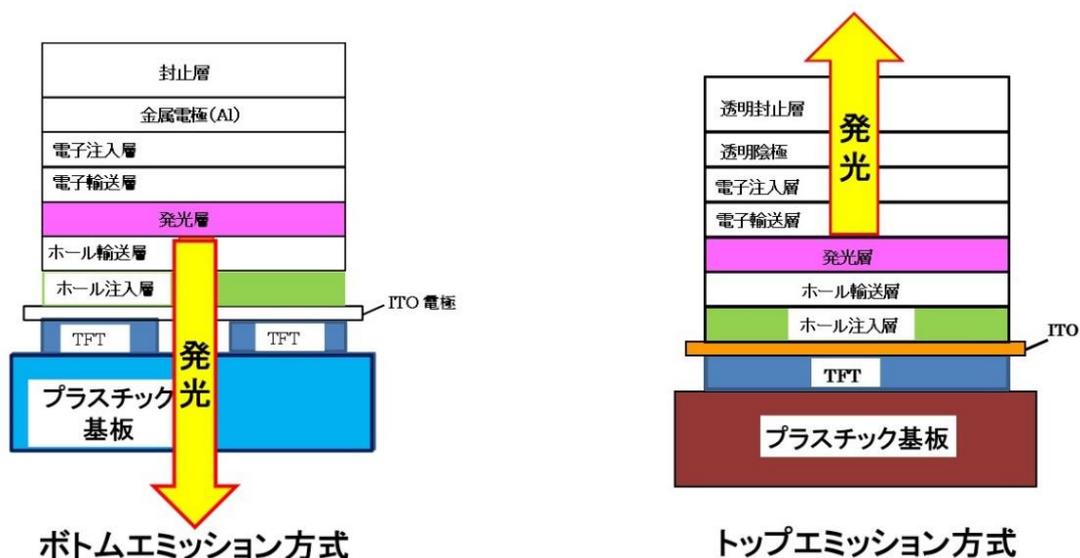


Fig.1. Two types of OLEDs with different light-extraction directions.

【実験】図2にモノマー構造および重合経路を示す。合成したテトラカルボン酸二無水物（例えば、TA-BO、TA-AP）と等モルのジアミンを NMP 中で重付加反応させて、均一で高粘性のポリアミド酸 (PAA) の溶液を得た。この PAA 溶液をガラス基板上に塗布し、熱風乾燥器中 80°C/3h 乾燥後、得られた PAA フィルムを真空中 250°C/1h+350°C/1h+400°C/1h+430°C/1h で熱イミド化した。ガラス基板上から剥離後、更に真空中 400°Cで熱処理した。アミド酸基及びヒドロキシアミド基の熱閉環の完了は FT-IR 及び TG-DTA より確認した。得られた PBOI 自立フィルムの T_g 、線熱膨張係数 (CTE)、5% 重量減少温度 (T_d^5)、吸水率、機械的特性等々を評価した。

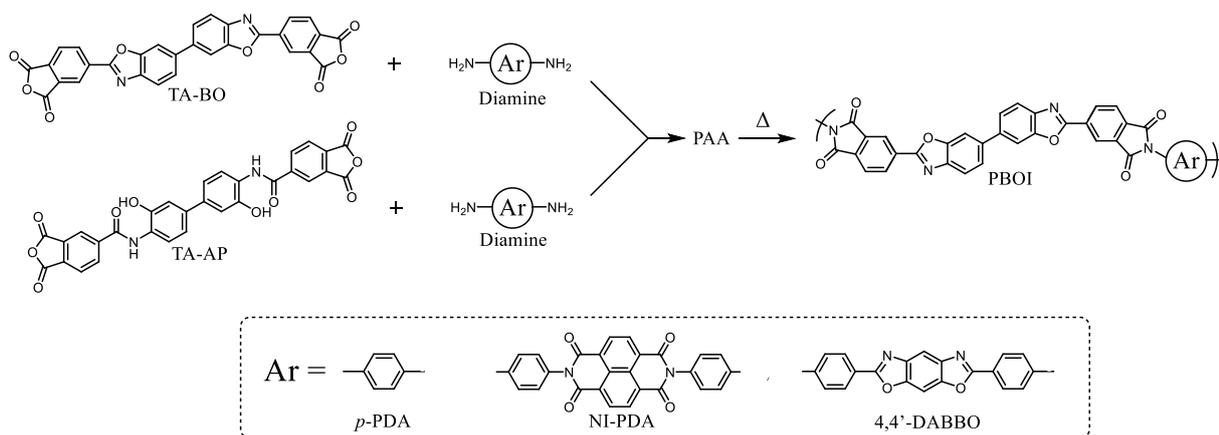


Fig.2. Polymerization scheme of PBOIs.

【結果と考察】表1および表2に得られた PBOI フィルムの物性と外観(図3)を示す。閉環型 BO 基含有テトラカルボン酸二無水物 (TA-BO) と *p*-PDA を組み合わせた系 (#1) は、超低 CTE (4.1 ppm/K) を示し、DMA で明瞭な T_g は観測されなかった (not detected: ND)。これは極めて高い主鎖の剛直性に起因している。それにかかわらず、十分な膜靱性を有していた。ベンズイミド基よりも分子間力が低い

と推定されるベンゾオキサゾール(BO)基がこの変性 PI(#1) 構造中に含まれており、引張試験の間のポリマー鎖間の“滑り”が意外によい膜韌性に寄与しているのではないかと考えられる。また#1 は、 $T_d^5(N_2)$ は 586°C、 $T_d^5(\text{air})$ は 560°Cと極めて高い熱安定性および熱酸化安定性を示した。この $T_d^5(N_2)$ 値は、現在知られている PI の中で最も化学的耐熱性に優れていると認知されている *s*-BPDA/*p*-PDA フィルムよりもやや高い値であった。

比較のため、TA-BO の代わりに開環型 BO 基(ヒドロキシアミド基地テトラカルボン酸二無水物(TA-AP))を用いた系(#2)についても検討した。この系はヒドロキシアミド基が分子内熱環化すると #1 と同じ構造になる。実際にこの PBOI フィルム(#2)は、#1 と同等な物性[超低 CTE(4.1 ppm/K)、 $T_d^5(N_2) = 582^\circ\text{C}$ 、 $T_d^5(\text{air}) = 558^\circ\text{C}$]を示した。

一方、閉環型 TA-BO と剛直なナフタルイミド基含有ジアミン(NI-PDA)を組み合わせた系(#3)では、PAA を重合する際にゲル化が起こり、製膜不可であった。これに対して、TA-BO に対応する開環型 TA-AP を用いたところ(#4)、ゲル化することなく高重合度の PAA の均一溶液が得られ、PBOI フィルムの作製が可能になった。これは TA-AP のヒドロキシアミド基による溶解性改善効果によるものである。この PBOI フィルム(#4)は超低 CTE(0.8 ppm/K)を示した。また、 $T_d^5(N_2)$ は比較的高いレベル(566°C)であったが、期待に反してジアミンに *p*-PDA を用いた系(#1、#2)に比べてやや低下した。

Table 1. Properties of PBOI films obtained from TA-BO and TA-AP.

No.	TCDA	ジアミン	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	$T_d^5(\text{air})$ (°C)	ϵ_b (%) [av/max]	E (GPa)
1	TA-BO	<i>p</i> -PDA	3.25	N.D.	4.1	586	560	13.3/23.0	8.36
2	TA-AP	<i>p</i> -PDA	1.78	N.D.	4.1	582	558	5.2/6.9	7.81
3	TA-BO	NI-PDA	PAA 重合時ゲル化						
4	TA-AP	NI-PDA	1.79	N.D.	0.8	566	554	5.0/6.8	6.61

更に $T_d^5(N_2)$ 値を改善するために、BO 基含有ジアミン(4,4'-DABBO、)を用いた系(#5)を検討した。閉環型 BO 基含有 TA-BO と 4,4'-DABBO より重付加反応を行ったところ、#3 系と同様にゲル化が起こり、製膜不可であった。これに対して、TA-BO の代わりに開環型 TA-AP を用いたところ(#6)、ゲル化することなく高重合度の PAA の均一溶が得られ、PBOI フィルムの作製が可能になった。得られた PBOI フィルム(#6)は超低 CTE(-3.6 ppm/K)を示し、*s*-BPDA/*p*-PDA 系や#1 を凌駕する高い熱安定性($T_d^5(N_2) = 593^\circ\text{C}$)を有していた。これらの結果はテトラカルボン酸二無水物、ジアミン両方に剛直な BO 基を導入したことによるものと考えられる。

Table 2. Properties of PBOI films obtained from 4,4'-DABBO .

No.	TCDA	ジアミン	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(\text{N}_2)$ (°C)	$T_d^5(\text{air})$ (°C)	ϵ_b (%) [av/max]	E (GPa)
5	TA-BO	4,4'-DABBO							PAA 重合時ゲル化
6	TA-AP	4,4'-DABBO	1.90	N.D.	-3.6	593	569	6.7/11.4	8.49



TA-AP/p-PDA



TA-AP/NI-PDA



TA-AP/4,4'-DABBO

Fig.3. Appearance of PBOI films.

図4に CTE- $T_d^5(\text{N}_2)$ ダイアグラムを示す。現在知られている最も耐熱性の高い PI である *s*-BPDA/*p*-PDA 系フィルムに比べて、更なる CTE の低減と、 $T_d^5(\text{N}_2)$ の改善を目指し、 $\text{CTE} \leq 10$ ppm/K および $T_d^5(\text{N}_2) \geq 600^\circ\text{C}$ の両立を本研究の目標特性(ターゲットエリア)に設定した。従来の PI 系のプロット(■)は、ターゲットエリアからほど遠いことから、本目標の達成が如何に困難であるかがわかる。図4に本研究で検討した PBOI 系(●)もプロットした。従来の PI 系(■)に比べると、ターゲットエリアに明らかに近づいていることがわかる。その中でも TA-AP/4,4'-DABBO 系 PBOI フィルム(#6)は、 $T_d^5(\text{N}_2) = 593^\circ\text{C}$ 、 $\text{CTE} = -3.6$ ppm/K であり、ターゲットエリアに近い物性を有する新規耐熱フィルムが得られた。

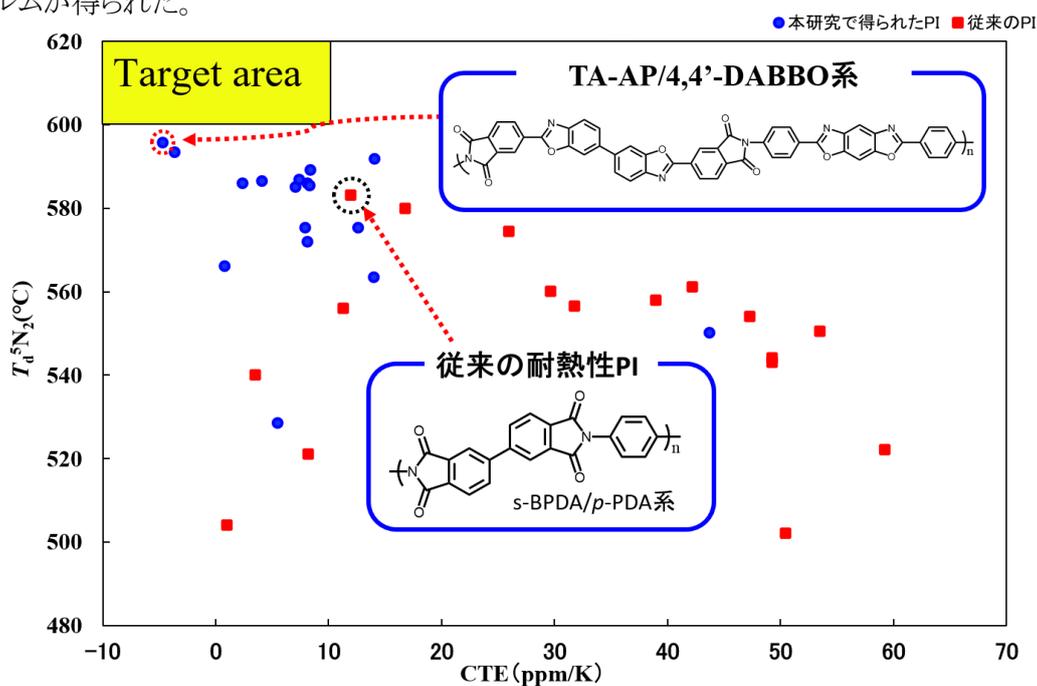


Fig.4. CTE- $T_d^5(\text{N}_2)$ diagram.