

仮接着法(PITAT)に適合する低熱膨張性透明ポリイミド(2)

東邦大理 中台 海夏太, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

東洋紡 奥山 哲雄, 徳田 桂也, 涌井 洋行, 渡辺 直樹, 北村 幸太

【要旨】現在、液晶ディスプレイ等の各種フラットディスプレイ(FPD)には、ガラス基板が用いられているが、FPDの薄型化と共に軽量化のためガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ熱寸法安定性(低熱膨張特性)を有する透明プラスチック基板の開発が検討されている。ガラス支持体上に形成されたプラスチック基板の上に素子を形成した後に、レーザー剥離法によりガラス支持体を剥離・除去する方法が通常用いられるが、レーザー剥離法は点光源であるため剥離にスキャン時間を要することに加え、透明プラスチック基板が激しく損傷(着色・焦げ)するという欠点があった。透明プラスチック基板に損傷を与えない方法として、東洋紡(株)が開発したPIフィルム仮接着・易剥離技術(Polyimide Temporary Attach Technique : PITAT法)が知られている。本研究では、PITAT法に適した低熱膨張性・透明ポリイミドの開発を試みた。

【緒言】近年、液晶ディスプレイ(図1)や有機ELディスプレイをはじめとする各種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おり、FPDの薄型化・軽量化が次世代ディスプレイの重要な開発課題となっている。現行のガラス基板は、低熱膨張性・高透明性・高耐熱性を有する反面、重い・厚い・割れやすい・折り曲げ不可という欠点がある。そのためガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ柔軟で、寸法安定性(低熱膨張特性)を有する透明プラスチック基板の開発が求められている。

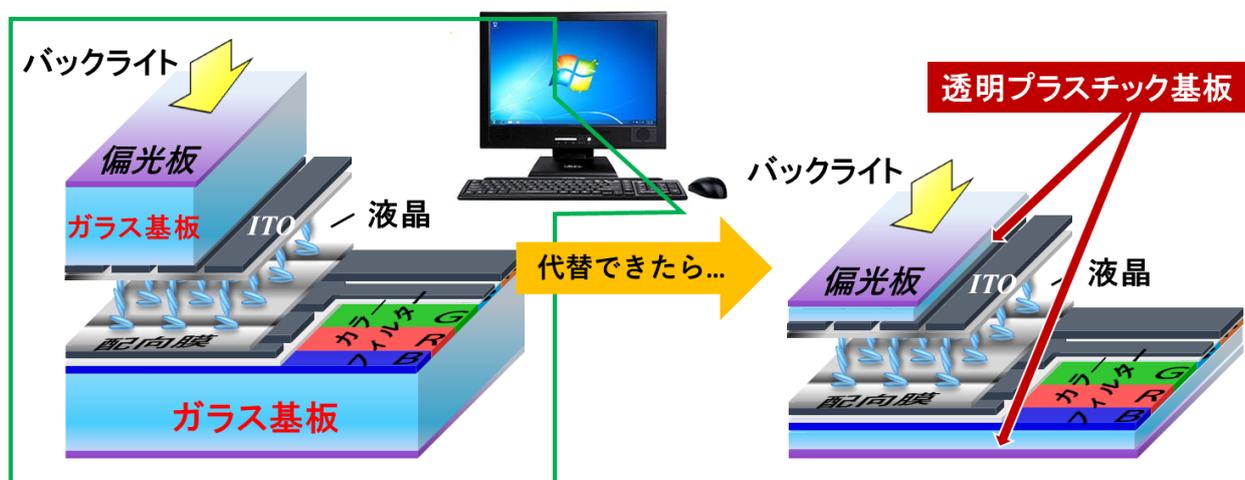


図1 液晶ディスプレイの断面模式図

しかし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($T_g=220^\circ\text{C}$)やポリカーボネート($T_g=145^\circ\text{C}$)などは耐熱性と低熱膨張性が不十分であり、製造工程時の熱プロセスに耐えられないという問題がある。この問題を解決するのに現在最も期待されているのが、透明ポリイミド(PI)である。PI フィルムを透明にするためには、電荷移動(CT)相互作用を阻害するため、テトラカルボン酸二無水物がジアミンモノマー成分のうち少なくともどちらかに脂肪族モノマーを用いることが有効である [1]。これまで様々な透明 PI の検討がなされてきたが[2]、脂肪族ジアミンを用いると、芳香族ジアミンと比べてその強すぎる塩基性により、ポリアミド酸(PAA) 重合初期に生成した低分子量アミド酸のカルボン酸と未反応アミノ基との間で無水のアミド系溶媒に不溶な塩が形成され、その結果、スムーズな重合反応が妨害され、高分子量が得られにくくなるといった重大な問題が生じる。分子量が十分でないと、ポリマー鎖同士の絡み合いが不十分となり、膜靱性が低下する。一方、脂環式テトラカルボン酸二無水物を用い、芳香族ジアミンと組み合わせると、塩形成を起こすことなく、スムーズに重付加反応が進行し、十分高分子量の PAA が得られ、透明で柔軟な PI フィルムを得ることができる。しかしながら、入手可能な脂環式テトラカルボン酸二無水物は種類が少なく、物性改質が限定されてしまう。光反応により工業的に生産されているシクロブタン型のテトラカルボン酸二無水物(CBDA)を用いると、PI フィルムの透明性や寸法安定性を高めるのに有利であるが[3]、PI の溶液加工性が大きく低下することが知られている。そこで本研究では、CBDA とは異なる数種類の脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いた。

ガラス基板代替材料としてプラスチック基板を用いた場合、支持基板となるガラスの上にプラスチック基板を形成し、そこに透明電極や各種素子を作製した後、最後に支持基板からプラスチック基板を剥離する必要がある。剥離手段として現在、レーザーリフトオフ(LLO)があるが、この方法ではプラスチック基板の損傷が激しく、透明プラスチック基板が強く着色する(焦げる)という欠点がある。

本研究ではプラスチック基板に損傷を与えない方法として、東洋紡(株)が開発した接着剤を用いないポリイミド仮接着技術 PolyImide Temporary Attach Technique : PITAT 法に着目した。この方法は、デバイス形成するのに十分な密着力且つ、デバイス形成後容易に剥離可能な“ちょうどいい”密着力(約 0.2 N/cm)を制御・発現させるものである。しかし、この技術はどのポリイミドに対しても適合できるわけでは無い。そこで本研究では、PITAT に適合する低熱膨張性透明ポリイミドを検討した。

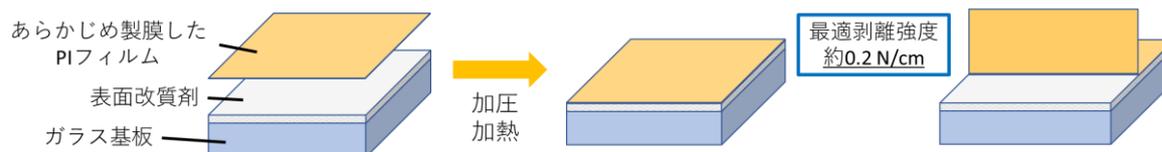


図2 PITAT法の概要

【実験】2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB)と脂環式テトラカルボン酸二無水物より、改良ワシポット法(溶液還流イミド化法)により均一なPI溶液を得た。ガラス基板に得られた均一なPI溶液をキャスト製膜し、所定の条件で乾燥・熱処理し、更にフィルムの残留応力を除去するために基板から剥離後、所定の条件で熱処理してPIの自立フィルムを得た。これを表面処理済みのガラス

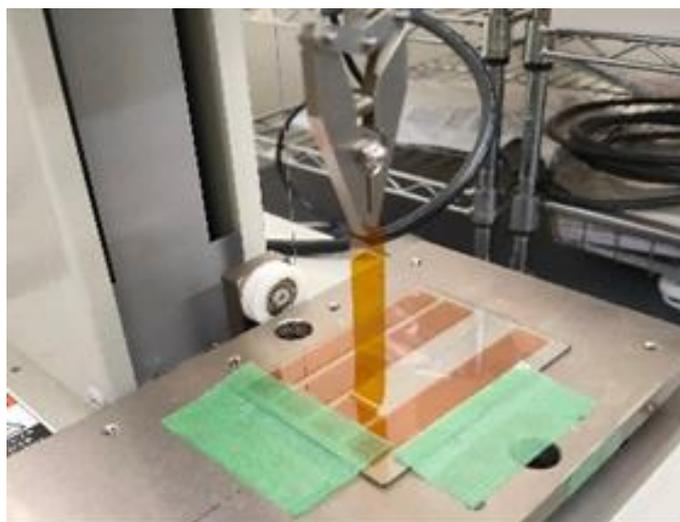


図3 剥離試験の概観

基板に所定の条件で圧着し、図3に示す剥離試験より剥離強度を評価した。

また、PIフィルムの各種物性も評価した。イミド化の完結は¹H-NMRにより確認した。PAAまたはPIの溶液をガラス基板上に塗布・乾燥・熱処理して得られたPIフィルムについて熱的特性(T_g 、線熱膨張係数 CTE)、光学的特性(400 nmにおける光透過率 T_{400} 、濁度 Haze、黄色度 YI)および機械的特性等の膜物性を評価した。

【結果と考察】参照サンプルとして市販の XENOMAX[®]フィルム(■)を用いると、剥離強度はPITAT法に最適な約 0.2 N/cmであった。本研究で検討した脂環式PIフィルムの物性を表1に示す。最初に検討した透明PI(#1)は、高い還元粘度(2.46 dL/g)、高透明性(T_{400} = 89.1%)、極めて高い T_g (414°C)および低CTE(18.7 ppm/K)を有していた。しかし、密着性が低すぎてPITATに適合しなかった。一方、別の脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いた系(#2)は、高い還元粘度(2.68 dL/g)、高透明性(T_{400} = 87.4%)、高 T_g (374°C)および比較的低いCTE(30.3 ppm/K)を示し

たが、#1 とは逆に高すぎる剥離強度を示し、PITAT 法に適合しなかった。そこで適切な組成でこれらを共重合したところ(#3)、比較的高い還元粘度(1.76 dL/g)、高透明性($T_{400} = 87.0\%$)、高 T_g (385°C)、低 CTE (20.3 ppm/K)を維持したまま、PITAT 法に適した密着性が得られた。

表1 本研究で検討した透明ポリイミドの膜物性

No.	$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	T_{400} (%)	YI	全光線透過 率(%)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)	ϵ_b (%) ave/max	平均剥離強 度 (N/cm)	仮接着・ 易剥離性
1	2.46	89.1	0.9	90.7	414	18.7	7.2/11.3	0.10	×
2	2.68	87.4	1.6	90.4	374	30.3	13.2/49.3	1.87	×
3	1.76	87.0	1.8	90.4	385	20.3	13.0/28.9	0.21	○

図4 に剥離試験結果の一例を示す。

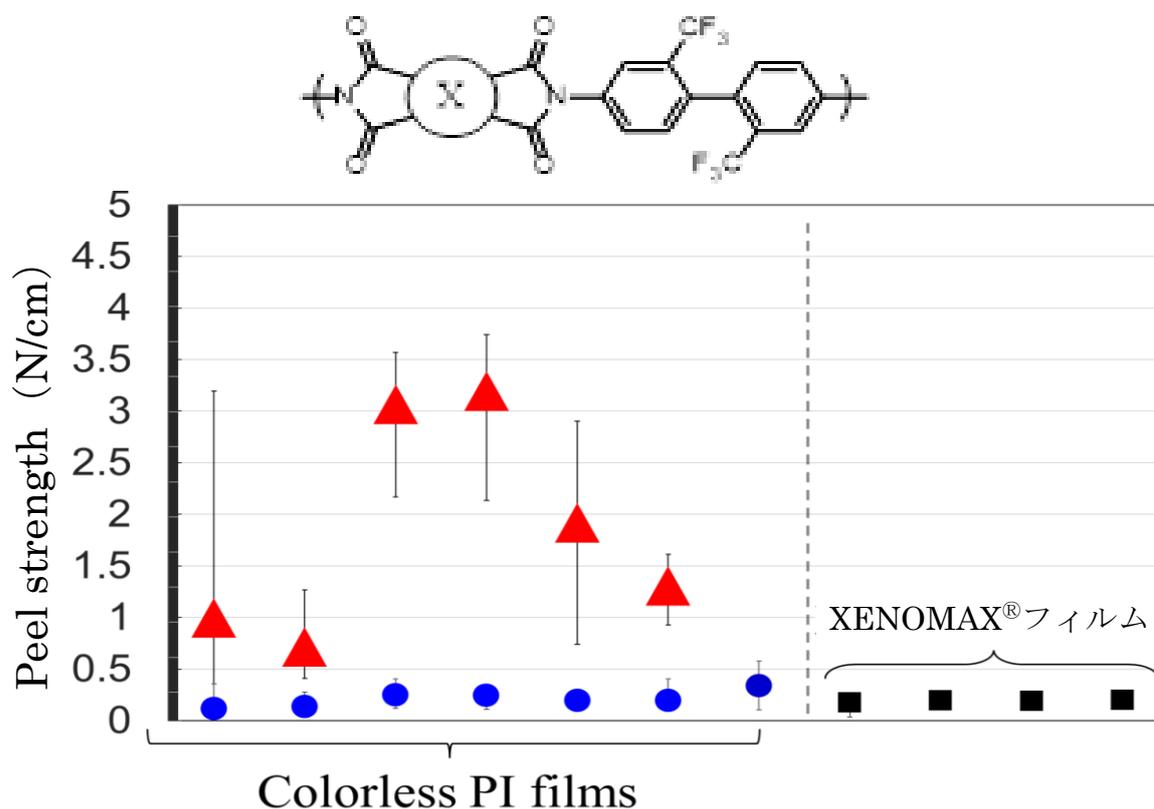


図4 透明ポリイミドの剥離試験結果。本研究で検討した透明 PI:(▲)#2, (●)#3, および XENOMAX®フィルム

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 259 (2001).
- [2] M. Hasegawa, *Polymers* (MDPI), 9, 520 (2017).
- [3] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda J. Ishii, *Polym. Int.*, 65, 1063 (2016).