

ベンゾアゾール環を含む変性ポリイミド（23） 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（候補として全芳香族ポリイミド：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、分子内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、超低線熱膨張係数（CTE）および十分な膜靱性を併せ持つ新規な変性 PI の開発を検討した。

【緒言】

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、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、広い視野角に渡ってコントラストが非常に高く、低消費電力で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、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・高透明性・超低 CTE の無アルカリガラス基板が用いられているが、無機ガラス基板は重く、脆い（割れやすい）といった欠点があるため、画像表示デバイスを軽量化・フレキシブル化する為の障害となっており、無機ガラス基板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、耐熱性に優れる全芳香族 PI は通常着色しているため、本目的には不向きである。テトラカルボン酸二無水物側かジアミン側少なくともどちらかに脂環式モノマーを用いることで、無色・透明な PI フィルムが得られるが、全芳香族 PI に比べて熱安定性・長期耐熱性（低 VOC 性）に著しく劣るため、本目的に適していない。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。

一方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とは反対方向であるため、プラスチック基板の着色の有無は基本的に不問である。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。

以前我々はベンゾオキサゾール（BO）基含有 PI（PBOI）がその有望な候補材料であることを提案した[1]。本研究では更に高性能化した PBOI の開発とその問題点および解決策について述べる。

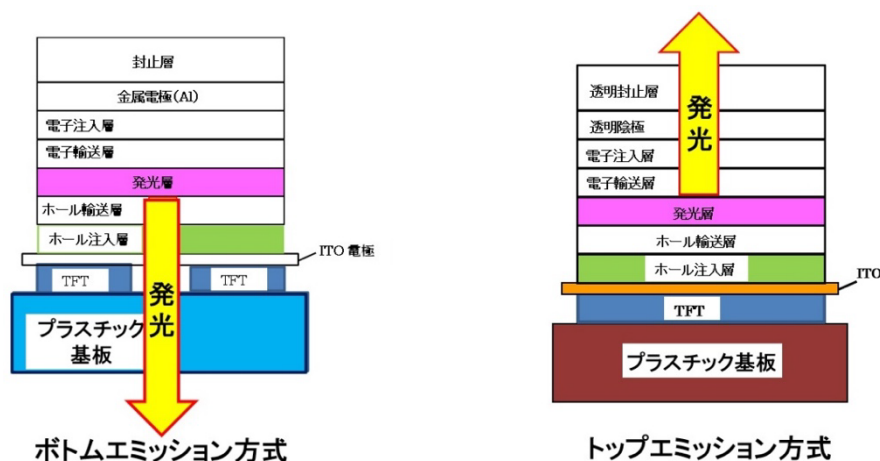


Fig.1. Schematic structures of the bottom- and top-emission-mode OLED.

【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 (TCDA : TA-BO および 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、残留歪を除くため更に真空中 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 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 (W_A) および機械的特性等を評価した。

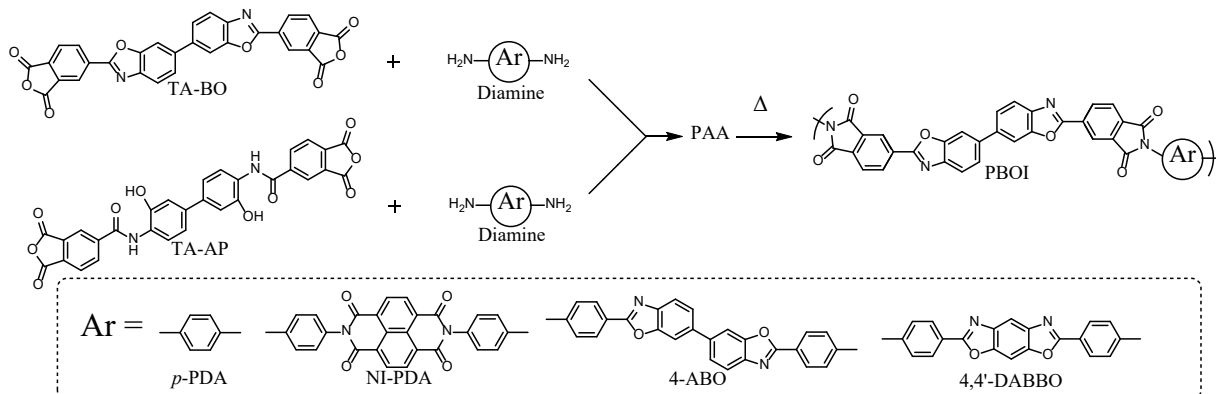


Fig.2. Polymerization scheme of PBOIs.

【結果と考察】

表1に本研究で検討した PBOI フィルムの物性、図3にその外観を示す。閉環型 BO 基含有 TCDA (TA-BO) と *p*-PDA を組み合わせた系 (#1) は、スムーズに重合が進行して高分子量の PAA が問題なく得られ、その PBOI フィルムは超低 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。この意外により膜靱性は、ベンズイミド基よりも分子間力が低いと推定される PBOI 中の BO 基が、引張試験の間の chain slippage[2]を助けたことに起因しているのではないかと考えられる。また#1 は、 T_d^5 (N₂) は 586 °C、 T_d^5 (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 (N₂) 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 系 PI フィルムよりもやや高い値であった。

比較のため、閉環型 TCDA (TA-BO) の代わりに、対応する開環型 TCDA (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、系#1 と同一の化学構造になる。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 (N₂) = 582 °C、 T_d^5 (air) = 558 °C〕を有していた。

一方、閉環型 TCDA (TA-BO) と剛直な 1,4,5,8-ナフタレンジイミド基含有ジアミン (NI-PDA、図 2) を組み合わせた系 (#3) では、PAA を重合する際にゲル化が起り、製膜不可であった。これに対して、この 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、良質な PBOI フィルムの作製が可能になった。これは用いた TA-AP 中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 (N₂) 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 with various diamines.

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 (air) (°C)	E (GPa)	σ_b (GPa)	ϵ_b (%) [av/max]	W_A (wt%)
1	TA-BO	<i>p</i> -PDA	3.25	N.D.	4.1	586	560	8.36	0.263	13.3 23.0	---
2	TA-AP	<i>p</i> -PDA	1.78	N.D.	4.1	582	558	7.81	0.249	5.2 6.9	0.78
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	6.61	0.231	5.0 6.8	1.04
5	TA-BO	4-ABO	PAA 重合時ゲル化								
6	TA-AP	4-ABO	1.23	N.D.	8.4	586	554	7.02	0.234	7.2 9.6	---
7	TA-BO	4,4'-DABBO	PAA 重合時ゲル化								
8	TA-AP	4,4'-DABBO	1.90	N.D.	-3.6	593	569	8.49	0.281	6.7 11.4	0.66

また、閉環型 TA-BO と BO 基含有ジアミン (4-ABO、図 2) を組み合わせた系 (#5) でも、PAA を重合する際にゲル化が起り、製膜不可であった。これに対して、この TA-BO に対応する開環型 TA-AP を用いたところ (#6)、ゲル化問題なく高重合度の 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。この PBOI フィルム (#6) は高い熱安定性 [T_d^5 (N₂) = 586 °C] を有していた。

更に T_d^5 (N₂) 値を改善するために、BO 基含有ジアミン (4,4'-DABBO、図 2) を用いた系 (#7) 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 および#5 系と同様に PAA 重合時にゲル化が起り、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 (#8)、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。得られた PBOI フィルム (#8) 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 °C] を有していた。また、このフィルムの 10 GHz (50%RH、 23 °C) での誘電正接 ($\tan \delta$) は 0.00650 であった。得られた超高 T_d^5 と超低 CTE は TCDA および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。また、本研究で検討した PBOI フィルムは全て、曲率半径実質ゼロで実施したハゼ折試験で破断せず、必要最低限の膜靱性を保持していた。

図 4 に CTE- $T_d^5(N_2)$ 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

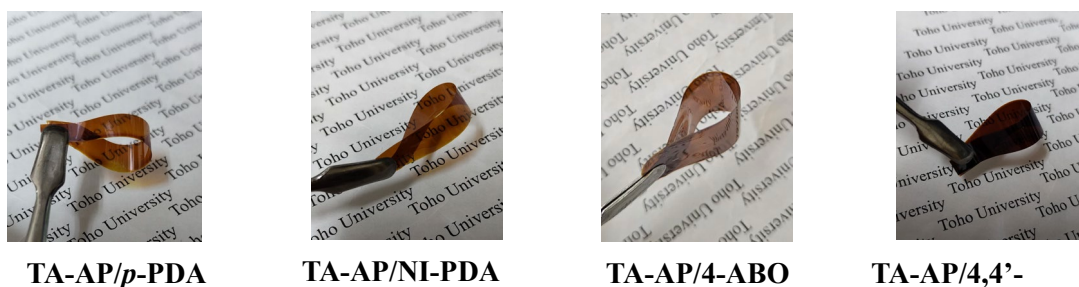


Fig.3. Appearance of PBOI films.

ある *s*-BPDA/*p*-PDA 系 PI フィルムに比べて、更なる CTE の低減と、 T_d^5 (N_2) の改善を目指し、 $CTE \leq 10$ ppm/K および T_d^5 (N_2) ≥ 600 °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。従来の全芳香族 PI 系（■）は、ターゲットエリアからかなり外れていることから、本目標が如何に達成困難であるかがわかる。検討した PBOI 系（●）のプロットは、ターゲットエリアに明らかに近づいた。その中でも TA-AP/4,4'-DABBO 系 PBOI (#8) は、 T_d^5 (N_2) = 593 °C、 $CTE = -3.6$ ppm/K であり、検討した系の中ではターゲットエリアに最も近い物性を有する新規耐熱フィルムが得られた。

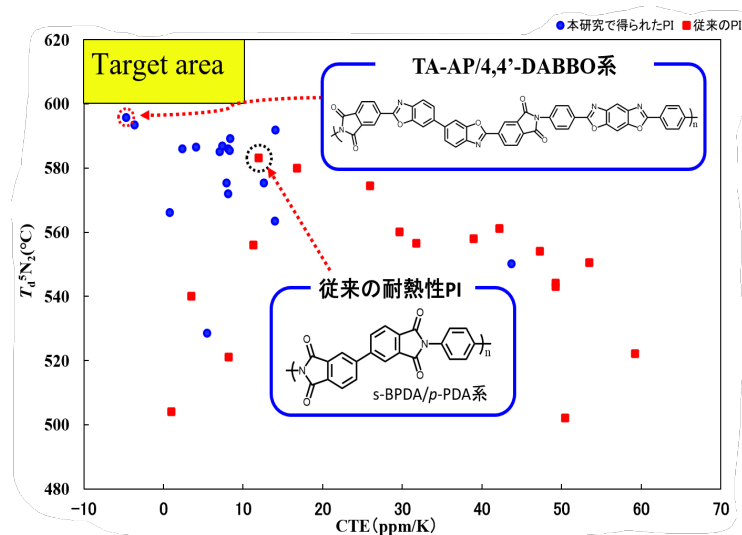


Fig.4. CTE- $T_d^5(N_2)$

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, Y. Hoshino, N. Katsura, J. Ishii, *Polymer*, **111**, 91 (2017).
- [2] M. Hasegawa, M. Fujii, Y. Wada, *Polym. Adv. Technol.*, **29**, 921 (2018).