

高い表面硬度を有する低熱膨張性透明耐熱フィルム

(東邦大理) ○佐藤賢宙, 石井淳一, 長谷川匡俊

【要旨】

近年、OLED ディスプレイのカバーウィンドウ材に適した透明耐熱フィルムの開発が検討されている。これまで知られている高透明・高耐熱フィルムは、カバーウィンドウ材に適用するには表面硬度がそれほど高くないという問題があった。本研究では、新規なカバーウィンドウ材として、高い表面硬度を有する高透明性ポリアミドイミド (PAI) を検討した。

【緒言】

近年透明耐熱フィルムは、各種ディスプレイのガラス代替プラスチック基板、透明フレキシブルプリント配線基板 (FPC) 用絶縁基板、OLED ディスプレイのカバーウィンドウ材等、様々な用途への検討が行われている。カバーウィンドウ材の要求特性として、高透明性、高耐熱性、高い表面硬度、繰り返し折り曲げに対する耐久性が求められている。しかしながら、これらの全ての要求特性を満たす透明耐熱フィルムは知られていない。表面硬度を高めるには高弾性率化が必要と考えられているが、表面硬度と弾性率との間の相関関係は十分にわかっていない。本研究では、新規なカバーウィンドウ材として、透明ポリアミドイミド (PAI) 系を検討した。以下のような目標特性が求められている。

1. 光学的透明性：400 nm における光透過率 $T_{400} > 80\%$ 、黄色度 $YI < 1.0$ 、Haze $< 1.0\%$
2. 短期耐熱性：ガラス転移温度 $T_g > 300^\circ\text{C}$
3. 熱寸法安定性：線熱膨張係数 $CTE < 20 \text{ ppm/K}$
4. 溶液加工性：汎用の非アミド系溶媒に可溶 ($> 10 \text{ wt}\%$)
5. 膜靱性：破断伸び $\epsilon_b > 50\%$
6. 表面硬度：鉛筆硬度 $\geq 4H$

【実験】

PAI は図 1 に示すスキームで常法にて PAA を重合後、化学イミド化し、得られた均一溶液を大量のメタノール中に滴下して PAI 粉末を単離し、 $120^\circ\text{C}/12 \text{ h}$ 真空乾燥した。これを DMAc に再溶解し、得られた均一な溶液をガラス基板上に塗布・乾燥、所定の温度で熱処理して PAI フィルムを作製し、 T_g 、CTE、 T_{400} 、Haze、YI、機械的特性および表面硬度 (鉛筆硬度) を評価した。

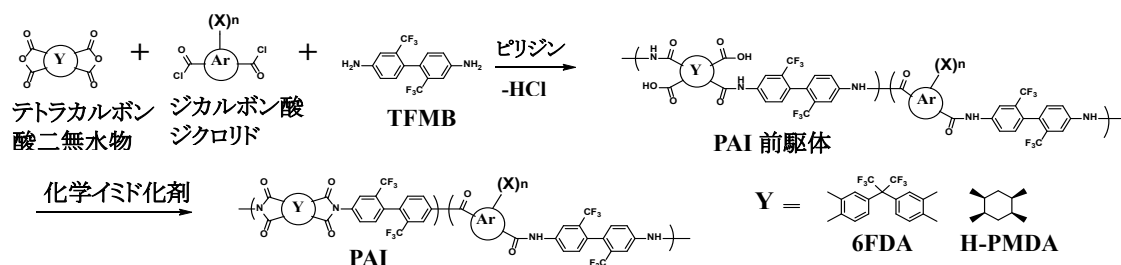


Fig.1. Polymerization scheme for PAIs.

【結果と考察】

(1) テレフタル酸ジクロリド (TPC) を用いた系

表 1 にジカルボン酸ジクロリドとして TPC を用いた系について、重合の成否および膜物性を示す。高い表面硬度および高弾性率発現を期待して、まず TPC/TFMB ホモポリアミド系 (PA, #1) の重合を試みた。しかしながら、重合初期にゲル化が起こり、後工程で製膜不可であった。そこでゲル化を防ぐため、この系に 6FDA を 20 mol% 共重合した (#2)。しかしながら、PAI 前駆体の重合中にやはりゲル化が起こった。一方、6FDA を 30 mol% に増加したところ (#3)、ゲル化は抑制され、均一状態を維持しながら化学イミド化が可能であった。この PAI を単離・DMAc に再溶解した均一溶液からのキャスト膜 (#3) は、高透明性 ($T_{400}=79.0\%$)、高 T_g (303℃) で、比較的低い CTE (30.5 ppm/K) を示し、更に比較的高い鉛筆硬度 (2H) を有していた。これに対して、6FDA/TFMB ホモ PI 系 (#6) は低 CTE を示さず (60.1 ppm/K)、鉛筆硬度も低かった (B)。この結果から、6FDA を剛直な芳香族ジカルボン酸 (テレフタル酸: TPA) 成分にできるだけ置き換えることが表面硬度を高めるのに有利であることがわかった。PAI (#3) は曲率半径実質ゼロでのハゼ折試験で破断は見られず、必要最小限の膜靱性は保持していたが、破断伸びは不十分であった ($\epsilon_b < 7\%$)。

Table 1. Properties of TFMB-based PA, PI, and PAI films.

No	6FDA (mol%)	TPC (mol%)	$[\eta]_{\text{red}}$ (dL/g)	T_{400} (%)	Haze	YI	CTE (ppm/K)	T_g (℃)	ϵ_b (%) ave/max	表面 硬度
1	0	100								重合時ゲル化のため製膜不可
2	20	80								重合時ゲル化のため製膜不可
3	30	70	0.75	79.0	0.63	2.6	30.5	303	3.9/6.0	2H
4	40	60	0.92	82.2	0.48	1.9	35.4	319	8.3/11.7	H
5	60	50	0.71	88.9	0.78	1.6	40.6	309	4.9/6.3	F
6	100	0	1.40	84.6	1.89	1.8	60.1	316	7.2/13.0	B

(2) ジカルボン酸ジクロリド (X) を用いた系

表面硬度の更なる改善しようとして、TPC の共重合組成を高めるすぎると、重合初期にゲル化し、製膜不可になるという問題があった。そこで TPC を別のジカルボン酸ジクロリド (X) へ変更した系について検討を行った。

X/TFMB ホモ PA (#5) は #1 とは異なり、重合時にゲル化せず、均一な PA 溶液が得られた。これを単離・再溶解してキャスト製膜したものは、極めて高 T_g (392℃) と非常に高い鉛筆硬度 (6H) を発現したが、図 2 a のように白濁しており脆弱であった (ハゼ折試験で破断: ×判定)。そこでこの系に

6FDA を 5 mol% 共重合したが (#6)、白濁は解消されず、透明なキャスト膜は得られなかった (ハゼ折試験: ×判定)。一方 6FDA を 10 mol% 共重合したところ (#7)、図 2 b のように白濁が解消され高透明性 ($T_{400}=79.8\%$)、高 T_g (300℃) で且つ低 CTE (11.8 ppm/K) を示した (ハゼ折試験で破断無し: ○判定)。しかし鉛筆硬度は 3H に低下し

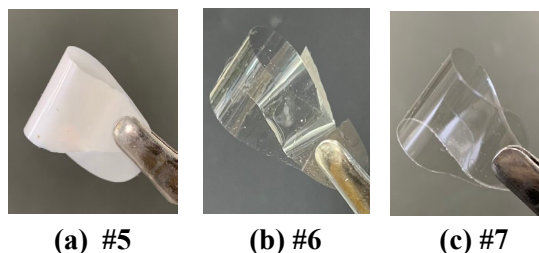


Fig.2. Appearance of PA and PAI films.

た。そこで 6FDA の代わりに H-PMDA を用いたところ (#8)、図 2 c のように高透明 ($T_{400}=79.3\%$) で高 T_g (299 °C) および高い鉛筆硬度 (4H) が得られた。この系 (#8) は、ジカルボン酸ジクロリド X を全く用いない H-PMDA/TFMB 系ホモ PI (#9) よりもずっと低い CTE (28.8 ppm/K) を保持していた。この結果は、ジカルボン酸ジクロリド X の優れた CTE 低減効果を反映している。

一方、H-PMDA/4,4'-ODA 系ホモ PI (#10) は非常に高い透明性 ($T_{400} = 81.3\%$)、高 T_g (334 °C) および非常に高い膜靱性 ($\epsilon_b^{\max} = 100\%$) を示したが、低 CTE は示さなかった。また、表面硬度は 6FDA/TFMB 系 (B) よりも高い 3H であったが、透明な PAI (最大 4H) よりやや低く、表面硬度と低 CTE の点では改善の余地があった。

以上のように、検討した PA や PAI は比較的高い鉛筆硬度を示したが、破断伸びが不十分であるという問題が残された。

また、引張弾性率と表面硬度の相関関係をプロットして調べたところ、当初の予想に反して、明瞭な相関は殆ど見られなかった。即ち、引張弾性率は表面硬度のあまりよい指標にはならないことがわかった。

Table 2. Properties of TFMB-based PA, PI, and PAI films.

No	TCDA (mol%)	X (mol%)	TFMB (mol%)	4,4'-ODA (mol%)	$[\eta]_{\text{red}}$ (dL/g)	T_{400} (%)	Haze	YI	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	ϵ_b (%) ave/max	表面 硬度
5	0	100	100	0	4.93	2.3	98.6	49.1	38.2	392	0.9/1.4	6H
6	6FDA(5)	95	100	0	2.00	3.9	96.5	13.5	膜が脆弱なため測定不可			6H
7	6FDA(10)	90	100	0	1.83	79.8	0.62	2.3	11.8	300	4.5/7.9	3H
8	H-PMDA(20)	80	100	0	1.06	79.3	0.78	2.2	28.8	299	2.8/4.4	4H
9	H-PMDA(100)	0	100	0	1.24	86.9	0.51	1.9	57.1	340	7.4/8.9	4H
10	H-PMDA(100)	0	0	100	1.47	81.3	2.4	4.0	49.4	334	51/100	3H

表 3 に示す各物性の評価基準 (文献[1]に今回表面硬度の基準を追加) 基づいて、本研究で得られたキャスト膜の特性バランスをスパイダーチャートの広がりから評価した (図 3)。汎用の 6FDA/TFMB 系 PI は、透明性や耐熱性、溶液加工性の点では優れているが、膜靱性、低 CTE 特性および表面硬度が不十分であった。また、H-PMDA/TFMB 系 PI は、透明性、耐熱性、溶液加工性、表面硬度に優れていたが、低 CTE 特性および膜靱性が不十分であった。一方、本研究で得られた新規なジカルボン酸ジクロリド X を用いた PAI 系 (図 3 c, d) は高い透明性と高い T_g を維持したまま、低 CTE および比較的高い表面硬度を達成した。しかし膜靱性改善の課題は残された。

Table 3. Criteria established for ranking the achievement level for each target property.

項目	評価レベル				
	1	2	3	4	5
光透過率 T_{400} (%)	≤ 5	20–30	40–60	70–75	≥ 80
低黄色度 YI	≥ 20	10–7	6–4	3–2	≤ 1
濁り度 Haze	≥ 10	4–3	3–2	2–1	≤ 1
低熱膨張性 CTE (ppm/K)	≥ 70	60–50	45–35	30–20	≤ 10
ガラス転移温度 T_g (°C)	≤ 200	220–240	250–270	280–300	≥ 360
靱性 ($\epsilon_b^{\max}$)	脆弱 or < 2	5–10	20–30	40–60	≥ 80
表面硬度 (鉛筆硬度)	B	HB–F	H–2H	3H–4H	5H–6H
溶解性	不溶	アミド系に 溶解 (≤ 1 w t %)	アミド系に 溶解 (3–5 w t %)	アミド系に 溶解 (> 10 w t %)	非アミド系に 溶解 (> 10 w t %)

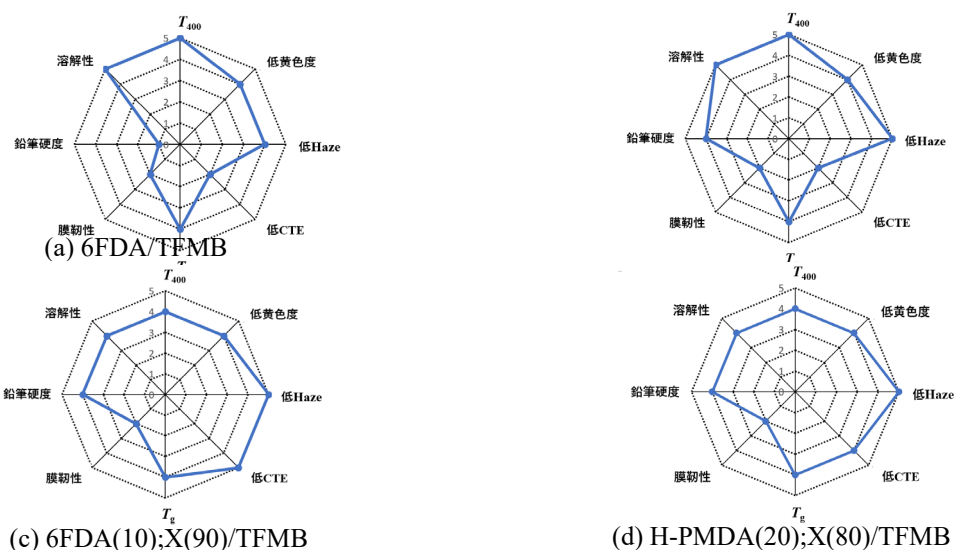


Fig.3. Performance balance of the PIs and PAIs obtained in this study.

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, T. Miyama, J. Ishii, D. Watanabe, A. Uchida, *Polymers*, **15**, 3838 (2023).