

仮接着法（PITAT）に適合する低熱膨張性透明ポリイミド（５）

（東邦大理）[○]中台海夏太，石井淳一，長谷川匡俊

（東洋紡（株）コーポレート研究所）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（LLO）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、LLO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）するという問題があった。LLO法に代わる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法に適合する低熱膨張性・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

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 ($T_g = 145^\circ\text{C}$) 等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った。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か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、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・析出し、その結果スムーズな重付加反応が妨害され、高分子量の PAA が得られにくくなるといった重大な問題が生じる[2]。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と芳香族ジアミンの組み合わせでは、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、重合反応性等実用的な脂環式テトラカルボン酸二無水物は実質的に入手が限られており、PI 改質が限定されるという問題があった。無水マレイン酸を溶液中で光 2 量化反応させて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 フィルムの高い透明性や優れた熱寸法安定性を確保するのに有利であるが、PI の溶液加工性および化学イミド化・ワンポット重合適用性が大きく損なわれることが知られている[3]。そこで本研究では、CBDA とは異なる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適用する場合、ガラス支持基板上にプラスチック基板を形成し、その上に透明電極や各種素子を作製した後、最後にプラスチック基板からガラス支持基板を剥離・除去する必要がある。剥離手段として現在適用されている LLO 法では、透明プラスチック基板を用いると、レーザーによりフィルムとデバイスが損傷するという問題があった。

本研究では、レーザーを使用せず (上記のような損傷の心配なく) 容易に剥離できる方法として、東洋紡 (株) が開発した接着剤を用いない PITAT 法 (図 2) に着目した。この方法は、フィルム上にデバイス形成中は十分な密着力を維持し、且つデバイス形成終了後に PI フィルムからガラス支持基板を容易に剥離・除去可能な“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。しかしながら、PITAT 法はどの PI 系にも万能に適合するとは限らず、PI 系によっては密着力が弱すぎたり、逆に強すぎる場合が多々あり、PI の化学構造と密着性の関係は複雑である。本研究では、無着色・透明で低熱膨張性を示し、且つ PITAT に適合する PI 系の開発を検討した。

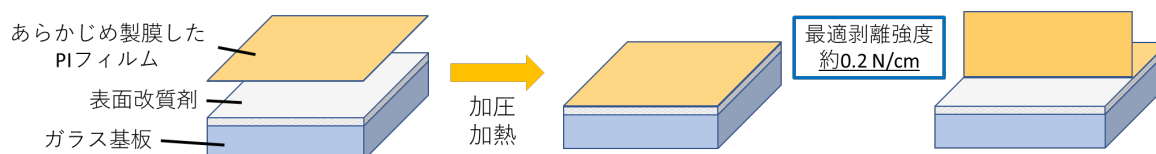


図2 PITAT 法

【実験】

2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB) と等モルの脂環式テトラカルボン酸二無水物より、改良ワンポット法（溶液還流イミド化法）[4,5]によって均一な PI 溶液を得た。イミド化の完結は $^1\text{H-NMR}$ により確認した。PI 溶液をガラス基板にキャスト製膜し、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自立 PI フィルムを得た。これを表面処理済みのガラス支持基板に所定の条件で圧着し、図 3 に示す剥離試験より平均剥離強度を評価した。

また、PI フィルムの熱的特性 (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} 、全光線透過率 T_{tot} 、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。

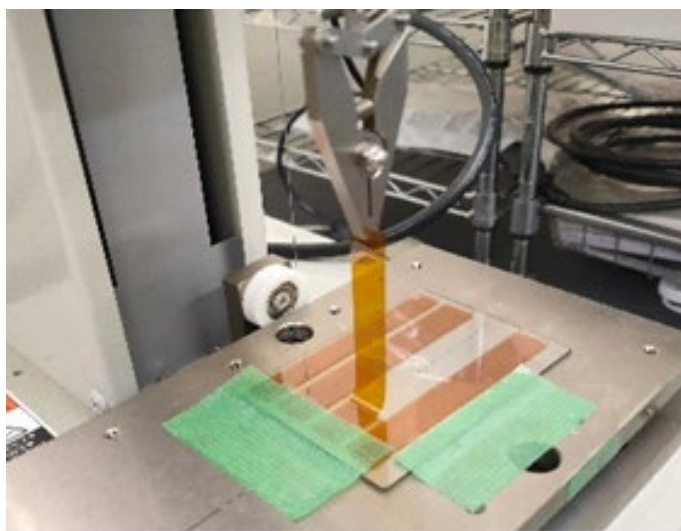


図 3 剥離試験の様子

【結果と考察】

参照サンプルとして、XENOMAX[®]フィルム (■) を用いて、PITAT 法を適用したところ、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。最初に検討した半脂環式 PI 系 (#1) は、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。しかしながら、この系は低すぎる剥離強度 (0.10 N/cm) のため、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 PI 系 (#2) は、高透明性 ($T_{400} = 87.4\%$)、高 T_g (374°C)、比較的低い CTE (30.3 ppm/K) および高靱性を示したが、#1 とは逆に高すぎる剥離強度 (1.87 N/cm) を示し、これも PITAT 法に適合しなかった。そこで、適切な組成で系 #1 と #2 を共重合したところ (#3)、高透明性 ($T_{400} = 87.0\%$)、非常に高い T_g (385°C)、低 CTE (20.3 ppm/K) および十分な膜靱性を維持したまま、PITAT 法に適した剥離強度 (0.21 N/cm) が得られた。一方、熱イミド化を経て作製した比較的透明な全芳香族 PI フィルム系 (#4) では、密着性が不十分 (0.07 N/cm) であり、PITAT に適合しなかった。

表1 本研究で検討した透明ポリイミドの膜物性

No.	$[\eta]$ (dL/g)	T_{400} (%)	YI	T_{tot} (%)	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	○
4	1.59	36.9	4.0	88.0	335	26.2	30.8/37.2	0.07	×

図4に剥離試験の結果（一例）を示す。

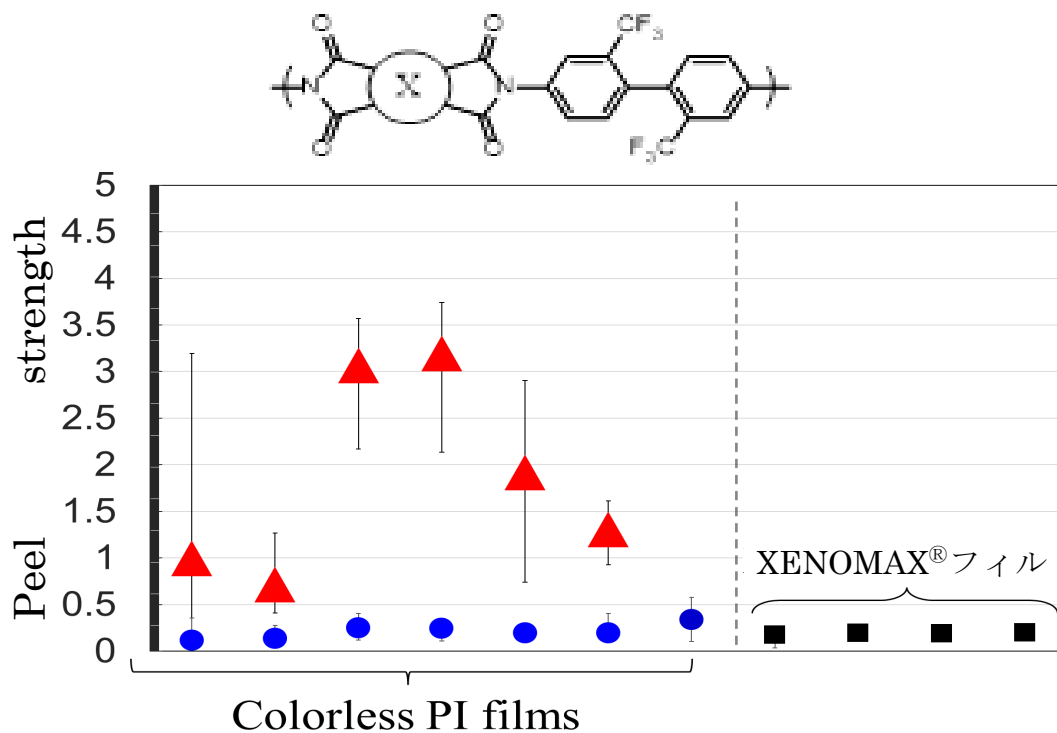


図4 透明ポリイミドの剥離試験結果: (▲) #2,

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
- [2] M. Hasegawa, *Polymers*, **9**, 520 (2017).
- [3] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda, J. Ishii, *Polym. Int.*, **65**, 1063 (2016).
- [4] M. Hasegawa, K. Ichikawa, S. Takahashi, J. Ishii, *Polymers*, **14**, 1131 (2022).
- [5] M. Hasegawa, T. Miyama, J. Ishii, D. Watanabe, A. Uchida, *Polymers*, **15**, 3838 (2023).