

高い表面硬度を有する低熱膨張性透明耐熱フィルム(4)

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と膜靱性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、高い表面硬度と膜靱性を有する高透明ポリアミドイミド (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 $CTE < 10 \text{ ppm/K}$
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 $\geq 6H$

【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。

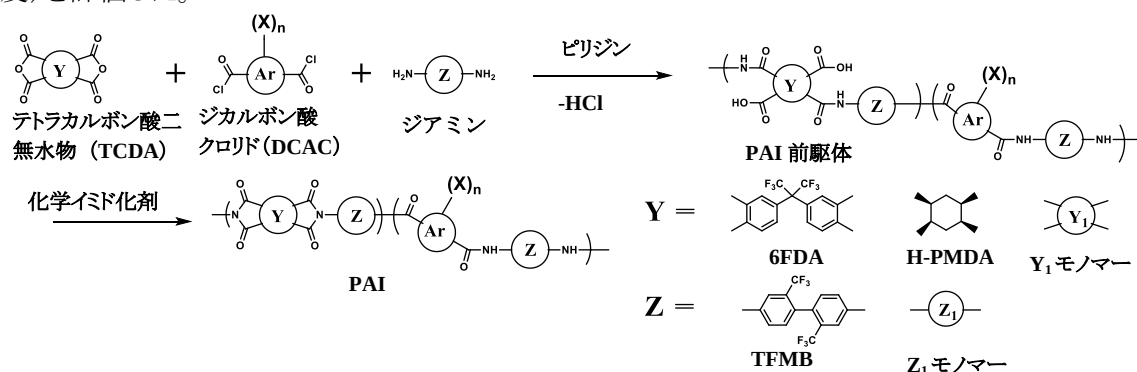


Fig.1. Polymerization scheme for PAIs.

【結果と考察】・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°C) で、比較的低い CTE (30.5 ppm/K) を示し、更に比較的高い表面硬度 (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)、表面硬度も低かった (B)。

この結果から、アミド基は表面硬度を高めるのに有利なことが示唆された。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、必要最小限の膜韌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%)	η_{red} (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	ϵ_b (%) ave/max	E (GPa)	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	2.41	2H
4	40	60	0.92	82.2	0.48	1.9	35.4	319	8.3/11.7	2.12	H
5	60	40	0.71	88.9	0.78	1.6	40.6	309	4.9/6.3	2.06	F
6	100	0	1.40	84.6	1.89	1.8	60.1	316	7.2/13.0	2.39	B

・ジカルボン酸ジクロリド(X)を用いた系

表面硬度を更に改善しようとして、TPC の共重合コンテンツを高めすぎると、重合初期にゲル化が起こり、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°C)と非常に高い表面硬度 (7H)を発現したが、そのフィルムは図 2a のように白濁しており脆弱であった。白濁した原因として、以下の要因が考えられる。(1)結晶化。(2)塗布・乾燥(溶媒の蒸発)過程でのポリマーの析出。図 2a のフィルムを偏光顕微鏡で観察したところ光学異方組織は見られなかったため、おそらく白濁は結晶化(1)によるものではないと考えられる。白濁が(2)の原因による場合、溶媒の蒸発とポリマーの析出との競争により、後者が前者より早ければ濁ることになる。これが白濁の原因であると仮定すると、ポリマーの析出をできるだけ遅くする(ポリマーの溶解度を高める)ことで白濁は解消されると予想される。そこで溶解性改善効果の高い且つ高弾性率化に有利なモノマーを用いて共重合を行い、白濁を抑制する検討を行った。

まず 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。一方 6FDA を 10 mol%共重合したところ(#7)、図 2b のように白濁が解消され高透明性($T_{400}=79.8\%$)、高 T_g (300°C)で且つ低 CTE (11.8 ppm/K)を示した。しかし表面硬度は 3H に低下した。

そこで 6FDA の代わりに H-PMDA を用いたところ(#8)図 2c のように高透明($T_{400}=79.3\%$)で高 T_g (299°C)および高い表面硬度 (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。

さらに H-PMDA (20) を Y₁ (20) に変更したところ(#10)、図 2d のように比較的高い透明性($T_{400}=63.8\%$)および T_g (299°C)を維持しながら、最高レベルの表面硬度 (7H)を示した。しかし、破断伸びが $\epsilon_b^{max} = 7.1\%$ と改善の余地があった。ジカルボン酸ジクロリド X を用いた系はいずれも最低限の $\epsilon_b^{max} = 10\%$ も満たしていない。このことからジカルボン酸ジクロリド X を使う限りは膜韌性を大幅に改善できる見込みが低いと思われる。そこで、ジカルボン酸ジクロリド X を用いることなく、高い表面硬度を維持したまま、膜韌性の改善を検討した。

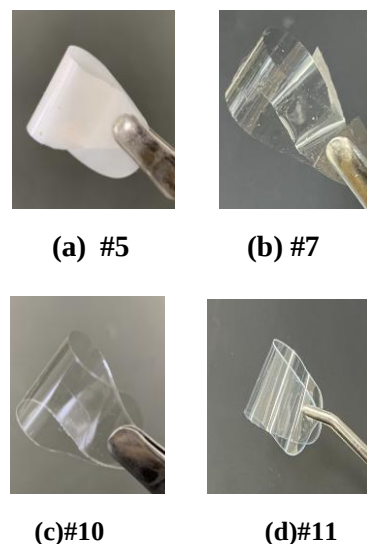


Fig.2. Appearance of PA and PAI.

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

No	TCDA (mol%)	X (mol%)	η_{red} (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	ϵ_b (%) ave/max	E (GPa)	表面硬度
7	0	100	4.93	2.3	98.6	49.1	38.2	392	脆弱なため測定不可		7H
8	6FDA(5)	95	2.00	3.9	96.5	13.5			脆弱なため測定不可		6H
9	6FDA(10)	90	1.83	79.8	0.62	2.3	11.8	300	4.5/7.9	2.41	3H
10	H-PMDA(20)	80	1.06	79.3	0.78	2.2	28.8	299	2.8/4.4	3.73	4H
11	H-PMDA(100)	0	1.24	86.9	0.51	1.9	57.1	340	7.4/8.9	3.13	4H
12	Y ₁ (20)	80	2.84	63.9	3.3	4.8	15.8	280	4.4/7.1	4.45	7H

・アミド基含有ジアミンを用いた系

まず、アミド基含有ジアミンである Z₁ を合成した。ジアミンにもアミド基を導入することで、CTE の低減、表面硬度の向上が期待される。このジアミン (Z₁) とアミド基含有テトラカルボン酸二無水物 (Y₁) より重合し、熱イミド化により PI フィルムを製膜したところ (#13T)、高 T_g (332°C)、超低 CTE (10.3 ppm/K) および極めて高い表面硬度 (7H) を示した。また、ジカルボン酸ジクロリド X から得られる系と比べ、破断伸びが $\epsilon_b^{max} = 14.3\%$ と向上した。また、このフィルムは図 3a のように比較的低下着色性 (YI=7.1) で低ヘイズ (1.11%) であった。また、この系は化学イミド化により製膜することが可能であった (#14C)。しかしながら、化学イミド化を経由して得られた PI フィルムは図 3b のようにやや白濁しており、ヘイズ抑制の改善が必要であった。このヘイズは塗膜乾燥工程で、溶解度が低下して PI 鎖が部分的に分子間水素結合により凝集したことによるものと考えられる。

そこで #14 にアミド基を含まない脂環式テトラカルボン酸二無水物 (H-PMDA) を 50 mol% 共重合したところ (#15C)、図 3c のように白濁が抑制され、低ヘイズ (1.11%) でほぼ無着色のフィルムが得られた。これは H-PMDA の優れた溶解性と電荷移動相互作用の抑制によるものだと考えられる。またこのフィルムは高 T_g (339°C)、低 CTE (25.0 ppm/K) および高い表面硬度 (6H) を有していた。破断伸びは $\epsilon_b^{max} = 16.2\%$ であり、幾分改善されたが、更なる向上が必要である。

膜靱性の大幅改善を目指して、#13 にエーテル基含有ジアミン (4,4'-ODA) を 20mol% 共重合した系では (#16T)、図 3d のように白濁が見られず、比較的低い着色性 (YI=8.4) であったが、破断伸びが $\epsilon_b^{max} = 15.3\%$ と期待していたほど改善がされなかった。しかし CTE に注目すると当初は悪化すると思われていたが 9.8 ppm/K と超低熱膨張性を示していた。

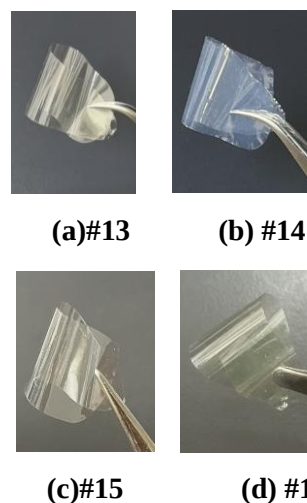


Fig.3. Appearance of PI.

Table 3. Properties of PI films.

No	TCDA (mol%)	ジアミン (mol%)	イミド化	η_{red} (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	ϵ_b (%) ave/max	E (GPa)	表面硬度
13	Y ₁ (100)	Z ₁ (100)	T	5.54	30.6	1.11	7.1	10.3	332	6.6/14.3	5.47	7H
14	Y ₁ (100)	Z ₁ (100)	C	7.98	25.2	5.59	19.6	20.4	310	15.2/22.3	5.76	7H
15	Y ₁ (50) H-PMDA(50)	Z ₁ (100)	C	1.61	48.6	1.11	5.1	25.0	339	9.9/16.2	3.41	6H
16	Y ₁ (100)	Z ₁ (80) 4,4'-ODA(20)	T	4.35	26.4	1.12	8.4	9.8	322	11.3/15.3	2.84	7H

これまで得られたフィルムについて、横軸にアミド基含有率、縦軸に離散量ではあるが表面硬度 (鉛筆硬度) を図 4 にプロットした。アミド基含有率が高いほど、表面硬度も高くなる傾向が見られた。しかしながら、前述のように、アミド基含有率が高すぎると、ヘイズが著しく高くなる

傾向があることから、最適なアミド基含有率を検討する必要がある。一方、イミド基と表面硬度の相関はあまりなかった(図は割愛)。

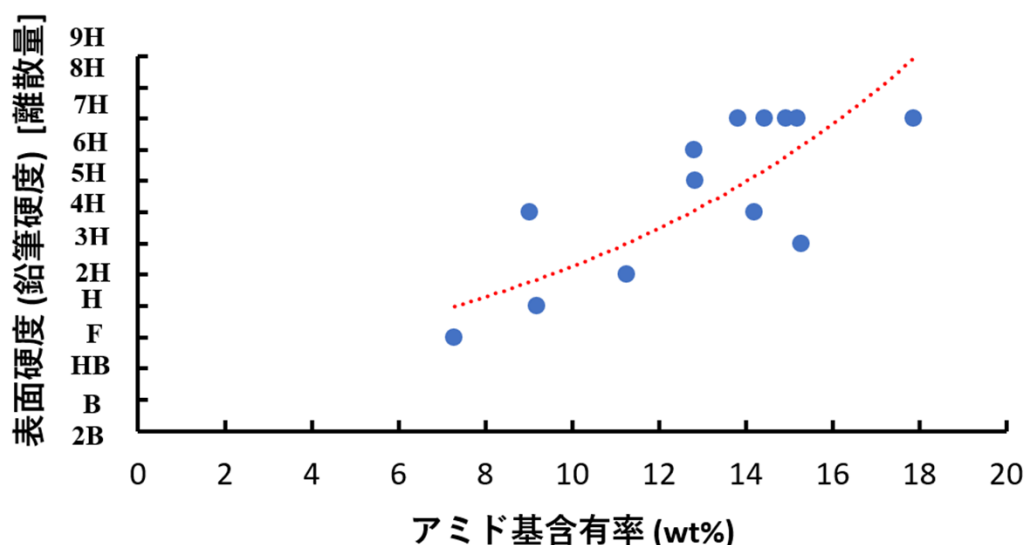


Fig.4. Relationship between amide group content and surface hardness.

また、横軸に離散量ではあるが表面硬度(鉛筆硬度)、縦軸に引張り弾性率をプロットした。図5に示すように 6FDA/TFMB 系 PI(#6)は引張り弾性率が低く(2.39 GPa)、表面硬度も低かった(B)。一方、典型的な高弾性率PIである s-BPDA/p-PDA 系 PI(#17)は極めて高い表面硬度(7H)を示した。一見、引張り弾性率が高い系ほど表面硬度も高くなる傾向があるように見えるが、PI(#16)のように、比較的低い弾性率であっても、極めて高い表面硬度(7H)を示す例もあり、表面の硬さとバルクの硬さ(弾性率)は必ずしもパラレルではないといえる。

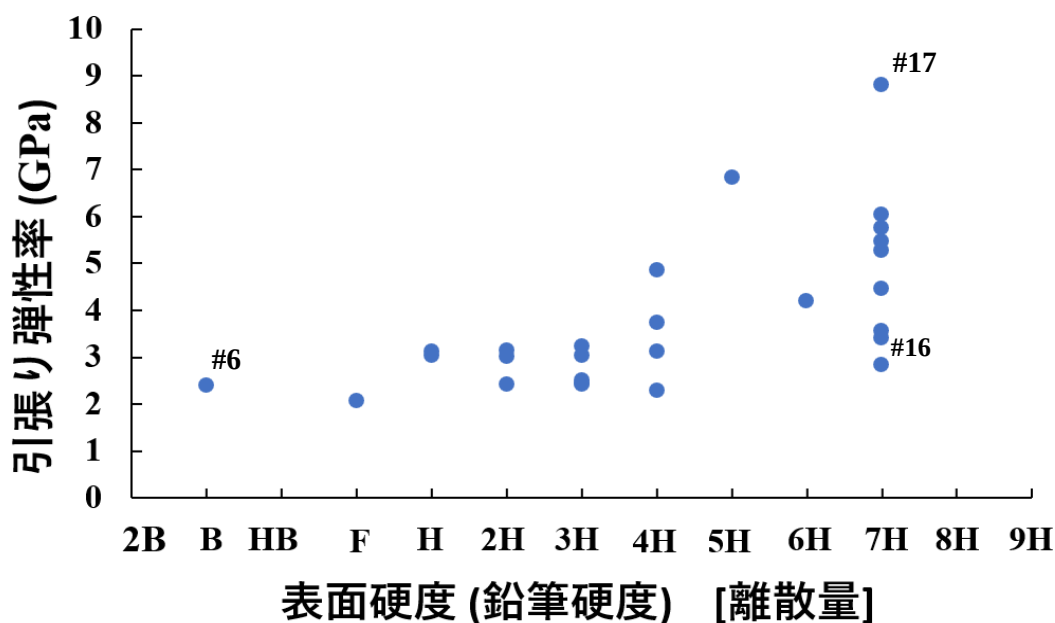


Fig.5. Relationship between surface hardness and tensile modulus.