

新規スピロ型モノマーより得られる透明ポリイミド(12). 低熱膨張性と低複屈折の両立を目指した検討

東邦大理 長幅 皓、杉原 光、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】画像表示装置用プラスチック基板材料として、高い透明性、耐熱性、高度な熱寸法安定性、溶液加工性および低複屈折を有する耐熱樹脂が求められている。本研究では、原理的に両立困難な低熱膨張係数と低複屈折を同時に満たすことを目的として、新規なスピロ型モノマーを合成し、これを用いて得られた透明ポリイミドの物性について報告する。

【緒言】現在、液晶ディスプレイ等の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いる(図1)。従来の無アルカリガラス基板は超耐熱性・寸法安定性および優れた透明性を有しているが、重く脆弱であり、FPDを飛躍的に軽量化するための障害となっている。そのため従来の無アルカリガラスに代わる透明プラスチック基板が求められている。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(PES)は高い透明性、良好な溶液加工性(溶解性)を示すが、ガラス転移温度(T_g)が 223°C 、寸法安定性の指標である XY 方向線熱膨張係数(CTE)は 54 ppm/K であり、耐熱性および熱寸法安定性の点で必ずしも十分ではない。近年、ディスプレイデバイス用プラスチック基板材料の有望な候補として、耐熱性に優れた透明ポリイミド(PI)が検討されている。しかしながら、透明 PI フィルムの熱寸法安定性(低熱膨張性)を高めるためには、主鎖の高度な面内配向が必須であり、面内配向は原理的に厚み方向複屈折($\Delta n_{th} = n_{in} - n_{out}$)の増加を招くことになり、低 CTE と低 Δn_{th} の両立は原理的に困難である。我々はスピロ構造に着目し、主鎖の直線性を維持しつつ、側鎖のフルオレニル基を膜厚方向へホメオトロピック(垂直)配向(図2)させることで低複屈折化を検討した[1]。

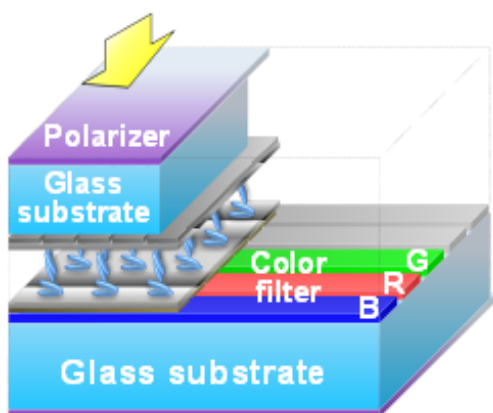


Fig.1. 液晶ディスプレイの様式

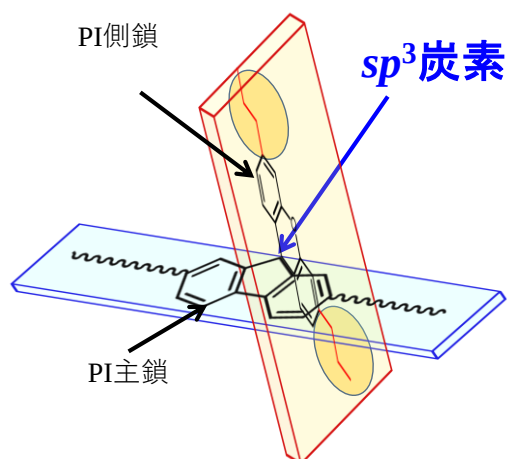


Fig.2. Steric structure of spiro-type monomer

【実験】スピロ型テトラカルボン酸二無水物 (spiro-DA) の合成経路を図3に示す。まず、触媒として *p*-トルエンスルホン酸(PTSA)の存在下、9-フルオレノンと 3,4-キシレノールよりテトラメチル体を合成し、KMnO₄ を用いてメチル基を酸化し、次いでテトラカルボン酸を脱水閉環して新規スピロ型テトラカルボン酸二無水物 (spiro-DA) の合成をした。¹H-NMR、FT-IR、元素分析および DSC よりこれらのモノマーの分子構造と純度を確認した。また、同様なコンセプトに基づいて、新規スピロ型ジアミンの合成経路についても示す。まず、2,7-ジニトロ-9-フルオレノンとレゾルシノールを *p*-トルエンスルホン酸(PTSA)の存在下で還流を行い、得られたジオール体をカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。このジオール体を 4-置換ベンゾイルクロリドと反応させ、新規ジニトロ体を合成し、水素還元によって新規スピロ型ジアミンを合成した。¹H-NMR、FT-IR スペクトルおよび元素分析により分子構造を確認した(図4)。

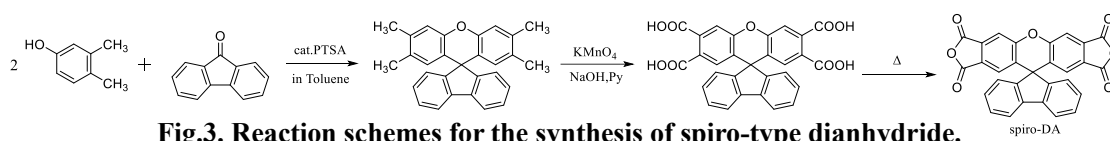


Fig.3. Reaction schemes for the synthesis of spiro-type dianhydride.

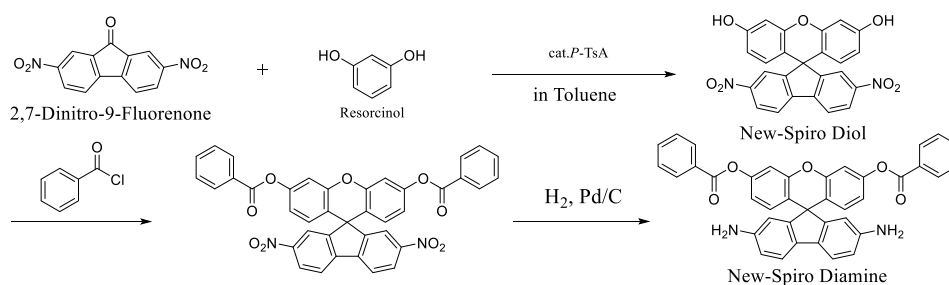


Fig.4. Reaction schemes for the synthesis of spiro-type diamine.

図5に新規スピロ型テトラカルボン酸二無水物と新規スピロ型ジアミンを用いた PI の合成スキームを示す。テトラカルボン酸二無水物と等モルのジアミンより、2段階法(T)、化学イミド化法(C)、改良ワンポット法(OP)を用いて均一で高粘性の PI 溶液を得た。これを貧溶媒中に滴下して PI 粉末を析出させ、ろ過・洗浄・乾燥して PI 粉末を単離した。次いでこれを DMAc に再溶解し、ガラス基板に塗付、所定の条件で乾燥・熱処理して PI フィルムを得た。得られた PI フィルムの *T*_g、CTE、Δ*n*_{th}、*T*₄₀₀、YI 等を評価した。

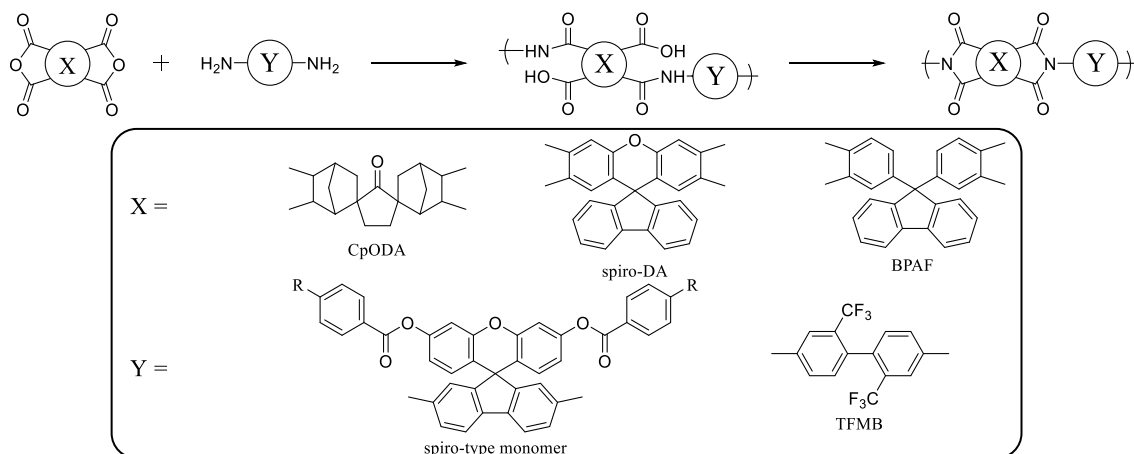


Fig.5. Reaction schemes for the synthesis of polyimides.

【結果と考察】(1)スピロ型ジアミンを用いた検討

合成した新規スピロ型ジアミン(図5、R = H, CF₃)を用いて(30 mol%)改良ワンポット重合法(OP)により重合を行い PI フィルムを作製した。得られた PI フィルムの膜物性を表1に示す。新規スピロ型ジアミン(図5、R = H)を合成し、同様の操作によって PI フィルム(#1)を作製した。高透明性(T_{400} = 81.6%、 YI = 3.2)と高短期耐熱性(T_g = 405°C)を有していた。さらに、CTE は 23.0 ppm/K と比較的低い値であった。また、低熱膨張性を維持しながら低複屈折(Δn_{th} = 0.015)も示したが、ヘイズが 2.6 %と改善の余地があった。溶解性を更に改善してヘイズを抑制するため、置換基として CF₃ 基含有新規スピロ型ジアミン(図5、R = CF₃)を合成し、同様に PI フィルム(#2)を作製した。無置換型ジアミンと比較し、CF₃ 基導入効果によりヘイズが抑制され(0.5 %)、高透明性(T_{400} = 84.3%、 YI = 2.1)が得られた。また、CTE は 23.6 ppm/K と複屈折(Δn_{th} = 0.027)共に比較的低い値を保持していた。溶解性は無置換型よりも明らかに優れていた。CTE－複屈折曲線に本研究で得られたスピロ型ジアミンを用いた PI のデータをプロットした(図6)。

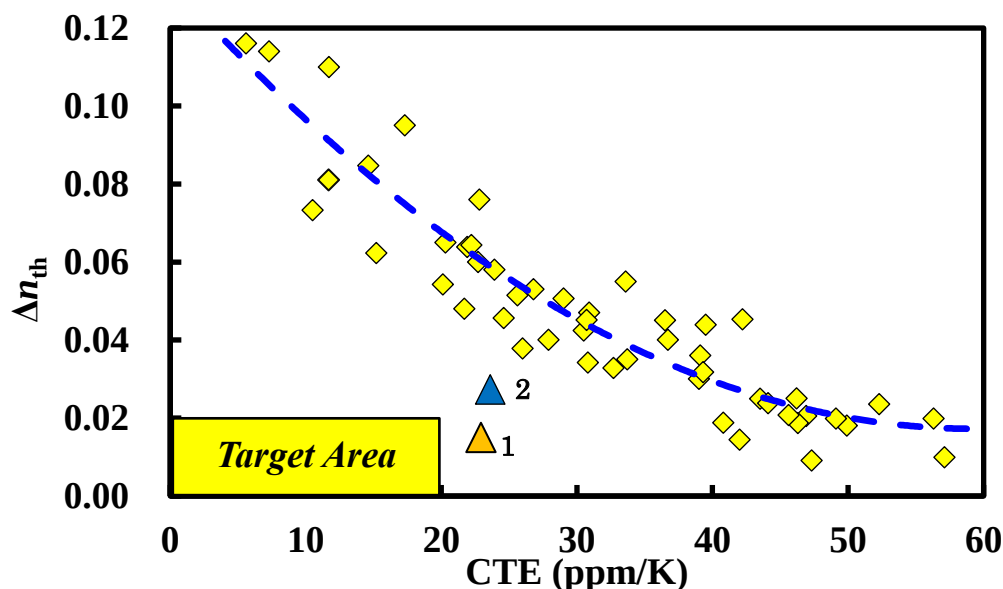


Fig.6. Relationship between of CTE and birefringence.

表 1. スピロ型ジアミンを使用した PI 膜物性 (重合経路 : OP)

No.	Monomer	置換基	η (PI) [dL/g]	T_g [°C]	CTE [ppm/K]	Δn_{th}	T_{400} [%]	Haze [%]	YI	$\epsilon_{b(max)}$
1	spiro27DA-BC (30) TFMB (70)	H	4.10	405	23.0	0.015	81.6	2.65	3.2	12.9
2	spiro27DA-4TFMBC (30) TFMB (70)	CF ₃	1.27	399	23.6	0.027	84.3	0.50	2.1	7.05

(2)スピロ型テトラカルボン酸二無水物を用いた検討

合成した新規スピロ型テトラカルボン酸二無水物より得られた PI フィルムの膜物性を表 1 に示す。熱イミド化法(T)により製膜した系では、ポリアミド酸(PAA)の分子量が不十分であったため熱処理時にクラックが生じた(#3)。化学イミド化法を経て得られた PI フィルム(#4)は、高い溶媒溶解性を示し、高透明性($T_{400} = 81.1\%$ 、 $YI = 3.7$)と高短期耐熱性($T_g = 359^\circ\text{C}$)を有していた。また、比較的低い CTE (25.8 ppm/K)も示し、低 CTE にも関わらず、比較的低い複屈折($\Delta n_{th} = 0.033$)も兼ね備えていた。合成したテトラカルボン酸二無水物の共重合組成を変更し、改良ワンポット法(OP)で得られた PI フィルム(#5)は、高溶解性、低複屈折($\Delta n_{th} = 0.016$)および比較的低い CTE (22.2 ppm/K)を示した。一方、比較例としてカルド構造型モノマー(BPAF)より得られた PI フィルム(#6)は、BPAF に由来する屈曲した構造によって、高い CTE を示した。図7に CTE と複屈折の関係を示す。従来の透明 PI 系(◇)では、低 CTE と低複屈折を両立することは極めて困難であり、超えることが難しい下限曲線(図7中、破線)が存在することがわかった。一方、本研究で検討した系(#4、#5:▲)では下限曲線を下側に越え、ターゲットエリアに近づく結果が得られた。

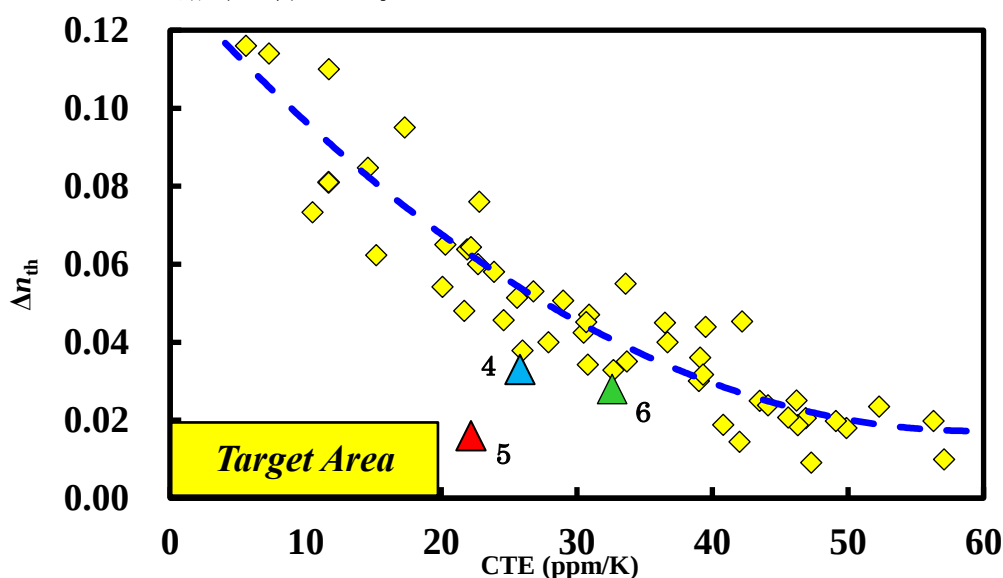


Fig.7. Relationship between of CTE and birefringence.

表 2. スピロ型テトラカルボン酸二無水物を使用した PI 膜物性

No.	Monomer	重合経路	$\eta(\text{PI})$ [dL/g]	T_g [$^\circ\text{C}$]	CTE [ppm/K]	Δn_{th}	T_{400} [%]	Haze [%]	YI	$\epsilon_b(\text{max})$
3	spiro-DA(30) CpODA(70)	T	—	—	—	ひび割れにより、測定不可				
4	spiro-DA(30) CpODA(70)	C	0.73	359	25.8	0.033	81.1	0.75	3.7	1.90
5	spiro-DA(50) CpODA (50)	OP	2.19	423	22.2	0.016	75.1	0.60	5.0	13.5
6	BPAF(50) CpODA(50)	OP	2.58	413	33.2	0.028	85.8	0.68	1.6	10.6

【参考文献】 [1] M. Hasegawa, et al., *Polymer*, **169**, 167 (2019).