

液晶性前駆体から作製した熱架橋性ポリイミドの構造と熱物性の相関解明

(東工大・物質理工) ○大迫勇太・原 昇平・安藤 慎治・石毛 亮平

【要 旨】

結合異性が異なる前駆体から作製した、一次構造が同一でありながら高次構造の異なるポリイミド (PI) 試料群を比較することで、液晶の高次構造 (配向性, 配向欠陥) が熱物性に及ぼす影響について詳細に検討した. ドメイン構造を形成する PI はドメイン構造を形成しない非晶性 PI に比べ熱膨張が増加した. またドメイン構造を形成する PI に架橋基を導入すると, 架橋後は熱膨張率が増大, 熱拡散率は低下し, 自由体積分率の増大が示唆された. さらに一軸配向した LCPI では, 配向方向に伸長した繊維状のドメインが観察され, 配向方向の熱拡散率は大きく増加した. 本論文より, 秩序化に基づく熱物性向上は秩序相に特有のポリドメイン構造の制御が重要であることを明らかにした.

【緒 言】

電子回路の層間絶縁材料等に用いられる高分子材料[1]では, 体積熱膨張係数 (CVE) や熱伝導率などの熱物性の制御を目的として, 秩序構造や架橋[2]の導入が試みられてきた. ポリイミド (PI) の前駆体であるポリアミド酸エステル (PAE) は異性体分率に依存して溶液状態で等方相からリオトロピック・スメクチック (LSm) 液晶相を自在に発現し, その秩序・無秩序構造はイミド化後も維持される[3]. また PAE の主鎖には熱架橋性のジフェニルアセチレン基 (DPA) などを導入でき, 分子設計の自由度が高い[2]. 本研究ではこの PAE を基盤材料として, 一次構造が同一の非晶または液晶秩序を有する PI 試料群を比較し, 液晶の配向性 (ドメイン構造) や分子鎖間に生じる共有結合 (架橋) が, 熱物性に及ぼす影響を詳細に検討した.

【実 験】

4,4'-(エチン-1,2-ジイル)ジフタル酸無水物 (EBPA) から合成したハーフエステル誘導体 (4,4'体) と TFDB を *N*-メチルピロリドン (NMP) 中, 室温で溶液重合することにより PAE を合成した (Fig. 1). ハーフエステル誘導体の異性体分率を調整し, 直線性の高い PAE (Linear PAE, 4,4'体分率 > 95%)

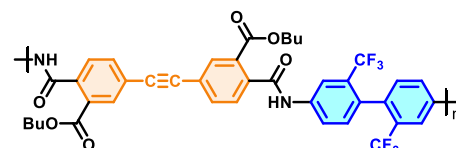


Fig. 1 Chemical structure of PAE.

と直線性の低い PAE (Bend PAE, 4,4'体分率 < 70%) を合成した. Linear PAE については 10 wt %, Bend PAE については 20 wt% の PAE 溶液を親水化したシリコン基板上に滴下し, スピンコート法 (60 秒間 300 rpm, 3 秒間 600 rpm) により基板上に塗布した. これらの液膜を 70°C で 1 h 乾燥させると, 白濁した Linear PAE 膜および透明な Bend PAE 膜が得られた. これら 2 種の PAE 膜を N₂ 気流下 270°C で 1.5 h 熱処理し, スピンコート PI 膜 (LC PI, N-LC PI) を得た. さらにこれらの PI 膜を 400°C で熱処理することで, 架橋 PI 膜 (LC PI-c, N-LC PI-c) を得た. また, 室温で LSm を発現する Linear PAE 溶液 (50wt%) に剪断を印加し, 同様に熱処理することで剪断配向膜 (S-LC PI) を得た. 微小角入射 X 線散乱 (GI-WAXS) は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設フォトンファクトリーにて実施し, X 線の波長は 1.0 Å, 入射角は 0.12°とした (課題番号 2021G139). また遠赤外スペクトル測定は, 日本分光製 FT/IR-6100 型フーリエ変換赤外分光光度計を用い, 真空中において室温で測定を実施した. 分解能は 2 cm⁻¹, 積算回数は 150 回, 測定範囲は 650~200 cm⁻¹とした. さらに面外の熱拡散率は ai-Phase, 面内の熱拡散率は Laser PIT を用いて評価した. LaserPIT の測定に用いた試料には, レーザー光を吸収する黒色の硫化銀層を被膜した.

【結果と考察】

Linear PAE, LC PI の GI-WAXD 像を Fig. 2 (a), (b)に示す. 赤道方向に現れる[002], [003], [004]回折ピークからスメクチック相に特有の層構造の形成が確認された. また LC PI においても赤道方向に鋭い[004]回折ピークが観測され, 面外方向には隣接分子鎖間の距離に対応する d-spacing をもつ散漫な散乱が観測されたことから, イミド化後も層構造は保持され, 分子鎖が面内に配向していることが判明した.

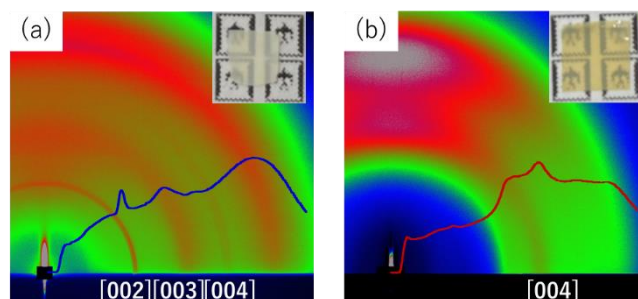


Fig. 2 2D GI-WAXD patterns of (a) Linear PAE, (b) LC PI_270 °C films on hydrophilic Si wafers.

LC PI の架橋反応度を遠赤外スペクトル測定により評価した. Fig. 3 に最終熱処理温度の異なる PI の遠赤外を表す. DPA 基を有する PI は, 450 cm^{-1} 付近に DPA の三重結合の伸縮振動に帰属される吸収ピークが観測される. 450 cm^{-1} 付近に観測される吸収ピークの面積強度 (A_{450}) が $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱処理の前後で変化していないことから, 最終熱処理温度が $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の PI では熱架橋反応は進行していないと判断した. 架橋反応度 r は, 架橋反応が進行していない最終熱処理温度が $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の PI 膜を未架橋の基準試料として, A_{450} との面積比と式(1)に基づき評価した.

$$r = \left(1 - \frac{A_{450,T}}{A_{450,300}}\right) \times 100 \quad (1)$$

ここで, $A_{450,T}$ は $T^{\circ}\text{C}$ で熱処理後の PI の 450 cm^{-1} 付近に観測される吸収帯のピーク面積である. LC PI と N-LC PI を窒素雰囲気下のホットプレート上で $325, 350, 375, 400^{\circ}\text{C}$ と順番に 1.5 h ずつ熱処理を行い, 各温度での熱処理後に遠赤外スペクトル測定を行った. 架橋反応率 r はそれぞれ架橋反応が進行していないと考えられる 270°C で熱処理したフィルムを基準試料とした. LC PI と Non LC PI の各温度での架橋反応度を Fig. 3 に示す. LC PI は N-LC PI に比べて全温度域で r がより大きく, 層構造による熱架橋促進の効果が確認された. LC PI は 375°C までは温度の上昇に伴って r が増加し, それより高温では r の増加が鈍化した. 一方で, Non LC PI は 375°C まで緩やかに架橋反応が進行し, それより高温の 400°C 熱処理で r は急増した. GI-WAXD 測定より LC PI は 350°C まで層構造が維持されるが, 375°C で層構造が崩壊することが明らかになり, LC PI の r の増加率が 375°C より高温で鈍化した現象は層構造の消失に起因するものと考えられる.

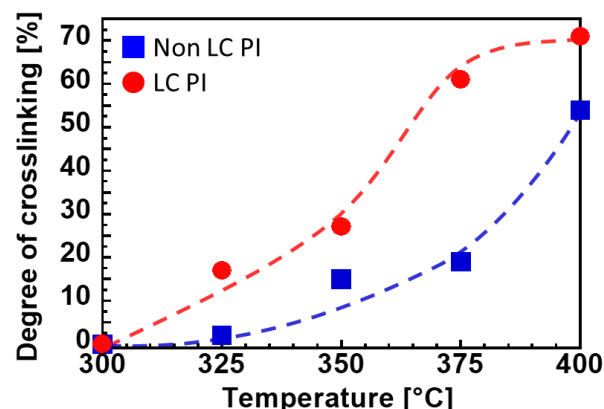


Fig. 3 Degree of crosslinking of LC PI and N-LC PI.

LC PI, N-LC PI, LC PI-c, N-LC PI-c, S-LC PI の CTE_x (α_x), $\text{CTE}_{y,z}$ ($\alpha_{y,z}$), CVE (b), 熱膨張の異方性 (λ), 配向度パラメータ (S) を Table. 1 に示す. ここで軸は膜の形状に関わらず, 分子鎖の対称軸を X 軸, 対称軸の垂直方向を Y, Z 軸と定義した. また λ は $(\alpha_x - \alpha_{y,z})/b$ で定義し, $S=1$ は分子鎖が Z 軸方向に完全に

Table. 1 CTEs (α_x and $\alpha_{y,z}$), CVE (b), anisotropy in CTE (λ) and S of LC PI, N-LC PI, LC PI-c, N-LC PI-c and S-LC PI.

Sample	α_x ppm/K	$\alpha_{y,z}$ ppm/K	b ppm/K	λ	S
LC PI	33	114	180	0.45	-0.39
N-LC PI	27	112	166	0.51	-0.20
LC PI-c	27	160	214	0.62	-0.25
N-LC PI-c	38	51	127	0.10	-0.09
S-LC PI	-16	98	180	-0.63	0.67

配向, $S = -0.5$ は YZ 面内に配向していることを示す. LC PI-c の CVE は非晶性 PI の先行研究の結果と異なり, 架橋反応に伴い増加した. 架橋前後の遠赤外スペクトル測定, 面内配向度, および GI-WAXD の結果より, 架橋反応前は分子鎖がスメクチック相に特有の層構造を形成しており, 高秩序性で密度が高いが, 架橋による共有結合の生成に伴って分子鎖配列の秩序性が低下することで膜厚方向の分子鎖間距離が増加し, 異方的な空隙(自由体積)が生じて密度が低下すると考えられる. 一般的に共有結合の生成は CVE を低下する効果があるが, 秩序性 PI においては CVE が自由体積の圧縮率に比例して増加するため[4], 本系では架橋反応に伴う自由体積の増加の効果が, 共有結合生成の効果を上回り, 結果として CVE が増加したと考えられる (Fig. 4). また N-LC PI では架橋構造と自由体積には異方性がなく三次元網目構造が形成されると考えられ, CVE が効果的に抑えられたと考えられる.

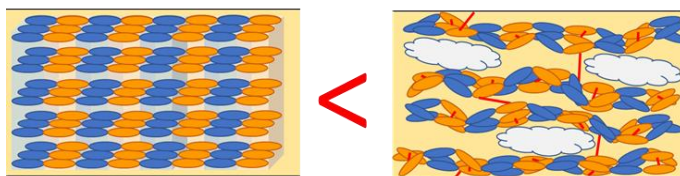


Fig. 4 Schematic diagram of $CTE_{\perp}$ increase mechanism.

さらに LC PI および S-LC PI は同じ CVE を示し, いずれもドメイン構造を形成しない N-LC PI と比較して CVE が増加した. LC PI, N-LC PI, LC PI-c, N-LC PI-c, S-LC PI の λ と S の関係を Fig. 5 (a) に示す. 分子鎖が互いに相互作用することがない(各分子の配向角が完全に独立している)と仮定した場合(完全ポリドメイン)の λ と S の間には(2)式: $\lambda = S \cdot (3\alpha_x / CVE - 1) / 2$ が成り立つ. ここで α_M は分子鎖の M 方向の CTE を表している (Fig. 5 (b)). 式(2)に基づいて評価した α_x は, ドメインを形成する試料で -60 ppm/K, ドメインを形成しない試料で -230 ppm/K と見積られ, 後者では α_x が過剰に小さく評価された. このことから PI 膜の熱膨張機構をドメイン構造の有無に基づいて考察した. ドメインを形成しない PI 膜では各分子鎖の CTE は独立ではなく極性基間の強い引力相互作用や絡み合いを通じて隣接する分子鎖が互いに熱膨張を抑制していると考えられる (Fig. 6 (a)). 一方, ドメイン構造を有する PI 膜では分子鎖間および各ドメインの相互作用が小さく, ほぼ独立に熱運動し, CTE, 特に $CTE_{\parallel}$ が増加したと考えられる (Fig. 6 (b)). 本検討から PI の低 CVE の本質の理解と秩序化に基づく CVE 低減の必要条件について, 極めて重要な知見が得られた.

さらに LC PI および S-LC PI は同じ CVE を示し, いずれもドメイン構造を形成しない N-LC PI と比較して CVE が増加した. LC PI, N-LC PI, LC PI-c, N-LC PI-c, S-LC PI の λ と S の関係を Fig. 5 (a) に示す. 分子鎖が互いに相互作用することがない(各分子の配向角が完全に独立している)と仮定した場合(完全ポリドメイン)の λ と S の間には(2)式: $\lambda = S \cdot (3\alpha_x / CVE - 1) / 2$ が成り立つ. ここで α_M は分子鎖の M 方向の CTE を表している (Fig. 5 (b)). 式(2)に基づいて評価した α_x は, ドメインを形成する試料で -60 ppm/K, ドメインを形成しない試料で -230 ppm/K と見積られ, 後者では α_x が過剰に小さく評価された. このことから PI 膜の熱膨張機構をドメイン構造の有無に基づいて考察した. ドメインを形成しない PI 膜では各分子鎖の CTE は独立ではなく極性基間の強い引力相互作用や絡み合いを通じて隣接する分子鎖が互いに熱膨張を抑制していると考えられる (Fig. 6 (a)). 一方, ドメイン構造を有する PI 膜では分子鎖間および各ドメインの相互作用が小さく, ほぼ独立に熱運動し, CTE, 特に $CTE_{\parallel}$ が増加したと考えられる (Fig. 6 (b)). 本検討から PI の低 CVE の本質の理解と秩序化に基づく CVE 低減の必要条件について, 極めて重要な知見が得られた.

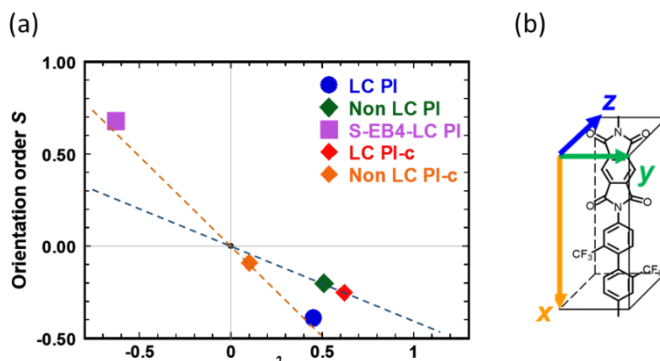


Fig. 5 (a) Correlation between S and λ . (b) Definition of crystal lattice and axes of crystal lattice.

および各ドメインの相互作用が小さく, ほぼ独立に熱運動し, CTE, 特に $CTE_{\parallel}$ が増加したと考えられる (Fig. 6 (b)). 本検討から PI の低 CVE の本質の理解と秩序化に基づく CVE 低減の必要条件について, 極めて重要な知見が得られた.

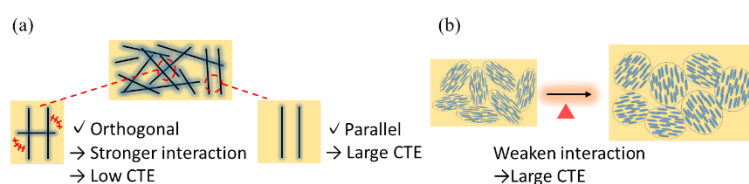


Fig. 6 Thermal expansion behavior of PI that (a) doesn't form domain and (b) forms domain.

次に各試料の熱拡散率について検討した. LC PI と LC PI-c の面内の熱拡散率 (α) と配向度の関係を Fig. 7 (a) に示す. 面内の熱拡散率は架橋反応に伴って $38.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ から $30.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ に低下した. 一般に高分子材料の熱拡散率は共有結合が連なる分子鎖の配向方向に高くな

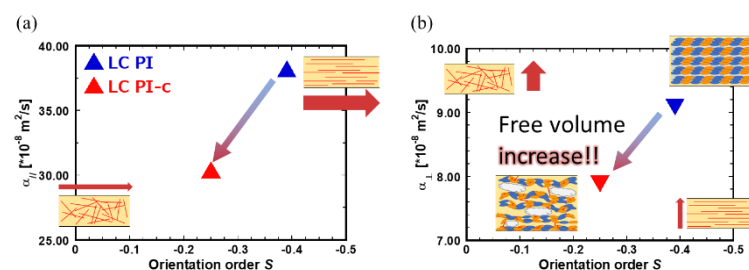


Fig. 7 Relation between (a) in-plane and (b) out-of-plane thermal diffusivity and orientation of LC PI and LC PI-c.

るとされる[5]. しかし本系では, 架橋反応により面内方向で優先的に共有結合が生成したと考えられるにもかかわらず, 面内熱拡散率は 20%ほど低下した. また膜厚方向の熱拡散率は面内配向性の増加により低下することが知られ[6], これは $\alpha_{\perp}$ に対する主鎖方向の共有結合の寄与が増加するためと考えられる. しかし本系では, 架橋により面内配向性が低下したにもかかわらず, $\alpha_{\perp}$ が $11.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ から $9.08 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ に低下した (Fig. 7 (b)). さらに架橋により LC PI の熱拡散率の総和が減少した結果は架橋反応に伴う CVE 増加と類似している. 以上の結果より, 架橋反応に伴って自由体積分率が増大し, それにより $\alpha_{\parallel}$ と $\alpha_{\perp}$ が共に減少したと結論付けられる.

LC PI, S-LC PI の各軸方向の熱拡散率と熱拡散率の総和 (α_{Total}) を Fig. 8 に示す. S-LC PI では配向方向に伸長した繊維状のドメインが観察され, 配向方向のみならず α_{Total} も増加した. 一方, ポリドメインの LC-PI は N-LC PI ($86.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) と同程度の熱拡散率を示し, 秩序化による α_{Total} の顕著な増加は認められなかった. すなわち, S-LC PI では配向処理に伴うドメイン境界面積の減少により静的フォノン散乱が抑制され熱拡散率が増加したと考えられる[7]. 本研究より, 分子鎖が高度に配向した PI では CVE が増加するものの, 熱拡散率の本質的な向上が達成されうることを明らかにした.

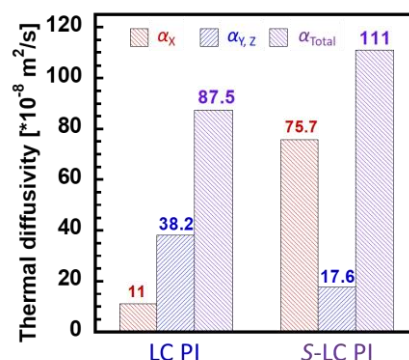


Fig.8 α_x , $\alpha_{y,z}$ and α_{Total} of LC PI and S-LC PI

【結 論】

本研究では LSm 相を示す前駆体から調製した PI (LC PI) と液晶相を発現しない前駆体から調製した PI (N-LC PI), ならびに LSm を発現する Linear PAE 溶液に剪断を印加して作製した剪断配向膜 (S-LC PI) の 3 種の試料について, その熱膨張挙動と構造を評価した. LC PI は架橋後も層構造が保持されることを GI-WAXD 測定により確認し, 層構造内で効率的に架橋反応が進行することが判明した. また予想に反して LC PI は架橋に伴い CVE が増大した. この結果は自由体積の増加による熱膨張増大の効果が, 共有結合生成による熱膨張抑制の効果を上回ったためであることを明らかにした. ドメイン形成の異なる PI を比較することでドメインを形成しない PI では各分子鎖の配向角は独立ではなく極性基間の強い引力相互作用や絡み合いを通じて熱膨張につながる運動を分子鎖が互いに抑制していることを明らかにした. さらにモノドメイン化することでドメイン境界面積が減少し熱拡散率が向上することを明らかにした.

【参考文献】

- [1] 永野広作, 赤堀廉一, 最新ポリイミド. 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, 株式会社エヌ・ティー・エス, (2002).
- [2] S. Ando, M. Harada, T. Okada, R. Ishige, *Polymers*, **10**, 761-774 (2018).
- [3] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, 5054–5066 (2019).
- [4] R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, *Macromolecules*, **50**, 2112–2123, (2017)
- [5] T. Kato, T. Nagahara, Y. Agari, and M. Ochi, *J Polym Sci B Polym Phys.*, 1419–1425 (2006).
- [6] D. Yorifuji and S. Ando, *Macromolecules*, **19**, 7583– 7593(2018)
- [7] M. Harada, *J Polym Sci B Polym Phys.*, **14**, 1739–1743 (2003).