

P20 熱物性向上を指向した熱架橋性基を有する一軸配向ポリイミド膜の作成

東工大・物質理工 ○大迫 勇太, 原 昇平, 安藤 慎治, 石毛 亮平

【緒言】

ポリイミド (PI) は優れた耐熱性や機械的強度, 電気絶縁性を有することから回路基板の耐熱絶縁膜に用いられる. しかし PI を含む高分子材料は体積熱膨張係数 (CVE) が基盤や配線を構成する無機材料 (Si, Cu, Al) に比べ大きく, 剥離や亀裂などの欠陥の原因となるため, CVE の大幅な低減が望まれる. 一般に高分子では共有結合が連なる分子鎖方向の熱膨張率 ($\alpha_{//}$) が小さい一方で, 弱い分子間力のみが働く分子鎖と垂直方向の熱膨張率 ($\alpha_{\perp}$) は大きい[1]. 我々は熱架橋性の三重結合を非晶性 PI の主鎖骨格に導入し, 分子鎖間を熱架橋することで $\alpha_{\perp}$ および CVE が低減されることを見出した[2]. また PI の前駆体の一種である直線性の高いポリアミド酸エステル (PAE) は NMP 濃厚溶液中において層法線方向に分子鎖が配列するスメクチック (Sm) 液晶相を発現することを報告した[3]. この Sm 層構造の内部において架橋反応を進行させることで, 非晶質に比べ効率的な架橋反応が進行すれば, さらなる低熱膨張化が期待できる. そこで Fig. 1 に示す新規の液晶性 PAE を設計・合成し, その分子配向性を定量的に評価・解析した.

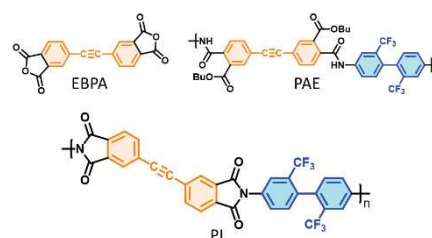


Fig. 1 Chemical structure of PAE and PI.

【実験】

熱架橋性の三重結合を有する酸二無水物 (EBPA) のハーフエステルをモノマーとして TFDB ジアミンとの重縮合により PAE を合成した (Fig. 1). この PAE 濃厚溶液は室温で液晶性を示し, これに剪断を印加することで一軸配向 PAE 膜を作製した. 膜の各軸方向の屈折率は, プリズムカップラー法を用い 4 波長にて測定した. 全反射減衰 (ATR) 配置の偏光 FTIR スペクトルに基づき, PAE 膜の基板界面近傍の一軸配向秩序度 $S = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$ を評価した. ここで, θ は剪断方向と分子鎖軸のなす角, $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す. S 値が 0, 1 の場合, それぞれ等方性, 完全な一軸配向性に対応する.

【結果と考察】

偏光顕微鏡観察の結果, PAE の NMP 溶液は室温・50 wt% 付近の濃度で複屈折性と流動性を示し, 液晶性を示した. 50 wt% の PAE 濃厚溶液に剪断力を印加して PAE 配向膜を作製し, 屈折率の波長分散を測定したところ (Fig. 2, x, y, z は剪断印加, 幅, 膜厚の各方向に対応), 剪断流動方向に大きな屈折率 ($n_x=1.75$) を示し, それと直交する二方向の屈折率 ($n_y=1.56, n_z=1.52$) との差である複屈折 (Δn) は 0.2 に達した. これは分子鎖がせん断流動方向に高度に配向していることを示している. また偏光 ATR-FTIR を用いて PAE 膜の x, y 方向の消光係数スペクトルを得た (Fig. 3). 分子鎖軸に平行な遷移モーメントを有する芳香環の C=C 伸縮振動の二色比を用いて S を評価したところ, 0.62 となった. Δn と S の値からこの PAE の固有複屈折 (Δn^0) は 0.32 と見積もられ, 全芳香族 PI (PMDA-TFDB) に匹敵することから, イミド化によりさらなる高配向・高複屈折の発現が期待される. また, 熱重量分析よりこの PAE は 200~250°C でイミド化することが確認された. 熱架橋反応は 300°C 以上で進行するため, この PAE 配向膜を基盤として熱架橋前後における熱物性 (熱膨張率, 熱拡散率) を評価・比較することにより, 分子間架橋の導入効果の定量的議論が可能になる.

【参考文献】

- [1] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.*, 1700354 (2017).
- [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).

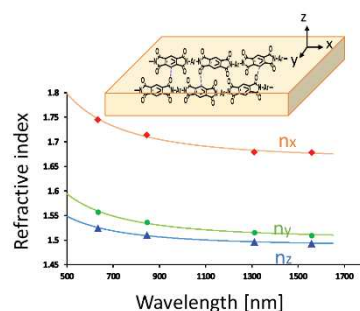


Fig. 2 Wavelength dispersion of refractive index along each axis of the PAE film.

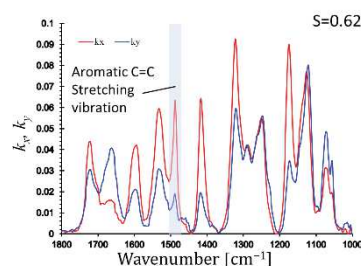


Fig. 3 Extinction coefficient spectra from polarized ATR-FTIR of the PAE film (substrate side).

Uniaxially oriented polyimide film having thermally crosslinkable group with the aim of enhancing thermal properties

Yuta OHSAKO Shohei HARA, Shinji ANDO, Ryohei ISHIGE (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: osako.y.aa@m.titech.ac.jp