

熱架橋性基を有する液晶性前駆体から調製したポリイミドの 面内一軸配向制御と熱物性評価

(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) は高い耐熱性, 機械的強度から回路基板の絶縁膜などに利用されているが, 体積熱膨張係数 (CVE) が無機基板に比べて大きく, 加熱により剥離や亀裂などの欠陥の原因となるため, CVE の低減が望まれている. 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, 分子鎖と垂直の方向は分子間力のみが作用するため, 熱膨張率 ($\alpha_{\perp}$) が大きい[1]. 我々はジフェニルアセチレン (DPA) を主鎖骨格に有する非晶性 PI に対し, 熱処理により分子間架橋を導入することで $\alpha_{\perp}$ および CVE の低減が可能であることを示した[2]. また PI の前駆体の一種で直線性の高い主鎖構造を有するポリアミド酸エステル (PAE) が NMP 溶液中において繰り返し単位が層を形成するスメクチック (Sm) 液晶相を発現することを報告した[3]. この Sm 層構造の内部では非晶質に比べ架橋反応が効率的に進行すると考えられ, さらに低熱膨張化が期待できる. そこで Fig. 1 に示す液晶性 PAE を新規に設計・合成し, その分子配向性, 架橋度, 熱膨張率を偏光 (温度可変) 近赤外 FT-IR・遠赤外 FT-IR により定量的に評価・解析した.

【実験】熱架橋性の DPA (Ph-C≡C-Ph) 基を有する酸二無水物 (EBPA) のハーフエステル体と TFDB ジアミンの重縮合により PAE を合成した (Fig. 1). この PAE をスピコート法により製膜し, 架橋反応の開始温度より低温で熱処理を行い, PI 膜を調製した. 熱イミド化後, 300~400°C の範囲で温度を変化させて架橋反応を進行させた. また, 室温で液晶相を発現する PAE 溶液に剪断を印加することで PAE 配向膜を作製し, 偏光 FTIR スペクトルに基づき, 一軸配向秩序度 S を評価した. ここで $S = 0, 1$ の場合, それぞれ等方, 完全な一軸配向性に対応する.

【結果と考察】偏光顕微鏡観察により, PAE の濃度が 50 wt% の NMP 溶液が液晶性を発現することを確認した. PAE のスピコート膜を 300°C で熱処理することで得た PI 薄膜を未架橋試料として, 425 cm⁻¹ 付近に観測される主鎖 DPA 基に由来する遠赤外吸収ピーク面積から架橋反応率を評価した (Fig. 2). 熱架橋は熱処理温度が 350°C を超えると急速に進行し, 最終的な反応率は 68% に達した. これは酸二無水部に EBPA を用いた他の非晶性 PI で得られた反応率 (45%) を大きく上回っており[2], 前駆体の Sm 相に起因する層構造による効率的な架橋反応の進行が示唆される. さらに熱機械測定から評価した膜面内の線熱膨張率は, 架橋反応の進行にともない 44 ppm/K から 30 ppm/K に低下することを確認した. 液晶溶液の剪断印加により調製した PAE 配向膜および熱処理後の PI 膜の x, y 方向の偏光 FTIR スペクトルを Fig. 3 に示す (x, y はそれぞれ剪断印加, 膜の幅方向の各方向に対応する). 配向秩序度 S は分子鎖軸に平行な遷移モーメントを有する吸収 (PAE では芳香環の C=C 伸縮振動, PI では C-N 伸縮振動) のピーク面積の二色比から評価した. PAE および熱処理後の PI 配向膜の S 値はそれぞれ 0.79, 0.68 であった. これより液晶相により誘起された一軸配向は, イミド化後もほぼ保持されることが示された. この配向剪断膜は, 熱架橋に伴う分子間の共有結合の生成と熱物性の相関の検討における基盤試料となりうる.

【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).

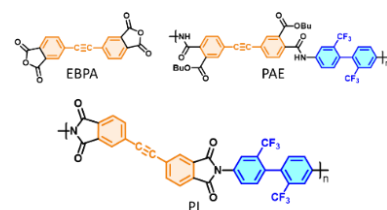


Fig. 1 Chemical structures of EBPA, PAE and PI.

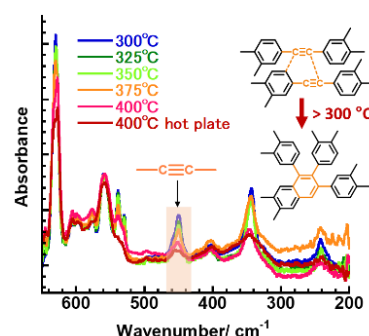


Fig. 2 Far-infrared absorption spectra of spin coated PI films after thermal curing at various temperatures.

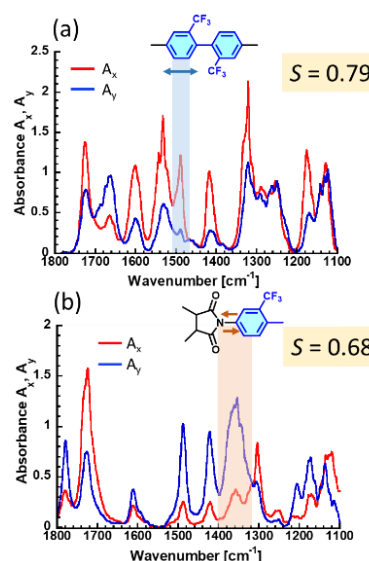


Fig. 3 Linearly polarized FT-IR absorption spectra of (a) PAE and (b) PI film.

Uniaxial orientation and thermal properties of thermally crosslinkable polyimides prepared from liquid crystalline precursors

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