

液晶性前駆体を利用した熱架橋性ポリイミドの 面内一軸配向制御と配向度・架橋度評価

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, 他的高分子材料と同様に体積熱膨張係数 (CVE) が無機材料に比べて大きく, 高温下での剥離や亀裂などの欠陥の原因となることが懸念されるため, 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 ($\alpha_{\parallel}$) は小さい一方, 分子鎖と垂直方向は弱い分子間力のみが働くため, 熱膨張率 ($\alpha_{\perp}$) は大きい[1]. 我々は熱架橋性の三重結合を主鎖骨格に有する非晶性 PI に対し, 熱処理により分子鎖間を架橋することで $\alpha_{\perp}$ 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, 非晶質に比べて効率的な架橋反応とさらなる低熱膨張化が期待できると考えた. 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・架橋度を定量的に評価・解析した.

【実験】熱架橋性のジフェニルアセチレン ($\text{--C}\equiv\text{C--}$) 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 をスピンコート法により製膜し, 適切な温度で熱処理を行い, PI 膜を調製した. 熱イミド化後, 最終熱処理温度を 300~400°C の範囲で変化させて PI 膜を作製した. 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 50wt% の濃厚 NMP 溶液は室温で複屈折と流動性を示し, 液晶性を発現することを確認した. スピンコート法で調製した PAE 膜を 300°C で熱処理することで得た PI 薄膜を未架橋の基準試料として, 425 cm^{-1} 付近に観測される PI の $\text{C}\equiv\text{C}$ 基に由来する遠赤外吸収帯のピーク面積の減少からこのスピンコート PI 膜の架橋度を評価した (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 を用いた非晶性 PI の架橋度を約 20% 上回っており[2], 前駆体の Sm 層構造が PI でも維持され, それにより効率的に架橋が進行したことが示唆される. 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 に低減することを確認した. また, 液晶溶液の剪断により調製した PAE 配向膜の x, y 方向の偏光 FTIR スペクトルを Fig. 3 (a) 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 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動, PI では C--N 伸縮振動) の面積強度の二色比から評価した. PAE 配向膜の S 値は 0.79 であり, 熱処理後の PI 膜の S 値は 0.68 であった (Fig. 3 (b)). これより液晶相で誘起された分子配向秩序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, 分子間の共有結合の生成と熱物性の相関の検討において極めて重要な試料となりうる.

【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).

Orientation and crosslinking reaction analyses of uniaxially oriented cross-linkable polyimide prepared from lyotropic liquid crystalline precursor

Yuta OHSAKO Shohei HARA, Shinji ANDO, Ryohei ISHIGE (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Oookayama 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

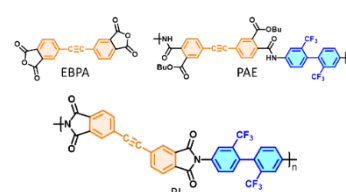


Fig. 1 Chemical structures of EBPA, PAE and PI.

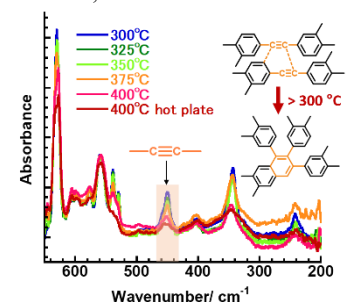


Fig. 2 Far-infrared absorption spectra of spin coated PI films after thermal curing at various temperatures.

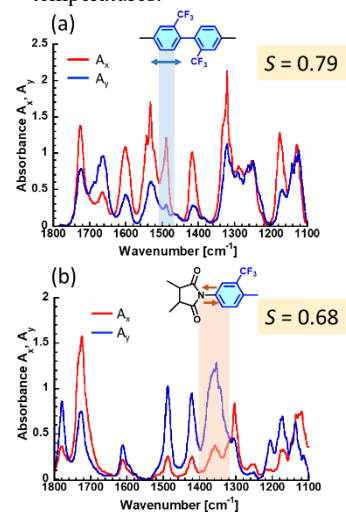


Fig. 3 Linearly polarized FT-IR absorption spectra of (a) PAE and (b) PI film.