

【緒言】芳香族ポリイミド(PI)は高耐熱性を備え、前駆体のポリアミド酸(PAA)溶液からの製膜が容易であるだけでなく、機械強度、電気絶縁性、耐摩耗性にも優れることから、シームレスベルト、各種の電気配線の絶縁被覆、液晶ディスプレイの配向層など様々な用途に適用されている。高分子膜の耐摩耗性は、結晶化度、配向度、分子鎖の絡み合い量などの分子鎖間相互作用を決定するパラメータに依存すると予想されるが、同一の化学構造と分子量を有する高分子について上記のパラメータを自在に調整することは困難であるため、構造と耐摩耗性の相関を定量的に検討した例は少なく、その詳細は未解明である。最近われわれは、含フッ素PIであるsBPDA-TFDB (Fig. 1)をPAA膜から調製する工程で、イミド化温度まで加熱するときの昇温速度を変化させると、高速昇温($> 100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)の場合には高結晶性PI膜が、低速昇温($< 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)の場合には非晶質PI膜が得られることを見出した。本研究では、これらの同一の化学構造を有しつつ秩序性が異なるPI膜について耐摩耗性を比較し、さらに遠赤外スペクトルから得られるsBPDA(ビフェニル)部の分子形態(二面角)の情報に基づいて、耐摩耗と秩序性の相関を検討した。

【実験】sBPDA-TFDBの前駆体であるPAAの溶液をSi基板上にスピンコート法にて展開した後、 70°C で1時間乾燥することでPAA膜を得た。このPAA膜を平均昇温速度 $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ にて 350°C まで加熱し30分保持して調製した試料(Slow-PI)、PAA膜を 350°C に設定したホットプレート上へ移し急速加熱して60分保持して調製した試料(Fast-PI)をそれぞれ測定に用いた。さらに、sBPDA-TFDBの前駆体であり、溶液中で液晶性を発現する直線性の高い前駆体BP2を既報[1]に従い合成し、Slow-PIと同様の方法で熱処理することでPI膜を得た(LC PI, Fig. 1)。各試料の熱処理は全て乾燥室素気流下にて実施した。微小角入射X線散乱(GI-WAXD)測定は、高エネルギー加速器研究機構のPFのBL-10Cにて実施した(課題番号2019G673)。X線の波長は $1.00\text{ }\text{\AA}$ とした。各PI薄膜(膜厚 500 nm 未満)の配向度 S は、pMAIRS法により取得した面内・面外(IP/OP)スペクトルの二色比 D から評価した。なお S は $0 < S < -0.5$ であり、面内配向性の増大に伴い0から -0.5 へ減少する。遠赤外分光(Far-FTIR)測定には、TGS検出器、PE製窓、PET製ビームスプリッタを備えた日本分光製FT/IR-6100型フーリエ変換赤外分光光度計を用いた。薄膜干渉を避けるため、入射光をp偏光とし、入射角がBrewster角となるように試料基板を設置した。吸光度の小さい遠赤外領域の吸収ピークを検出するため、Far-FTIR測定は厚みが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の膜を使用して真空中で実施した。また耐摩耗性の評価では、Si基板上の薄膜に対して約 1 kg 程度の荷重をかけながら市販の消しゴム(MONO, Tombow製)で奥から手前側へ繰り返し擦り、生じた消し屑の重量と膜厚を断続的に計測した。膜厚の計測にはDektak3を用いた。

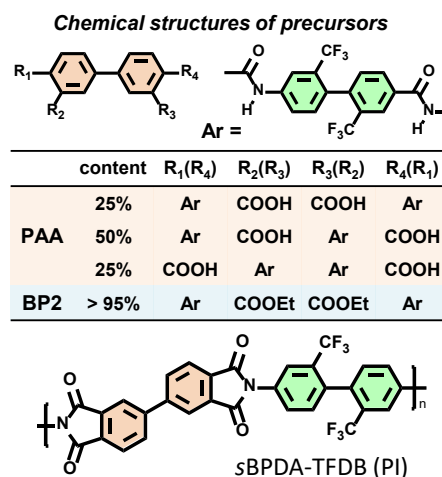


Fig. 1 Chemical structures of the PAA and BP2 precursor and sBPDA-TFDB.

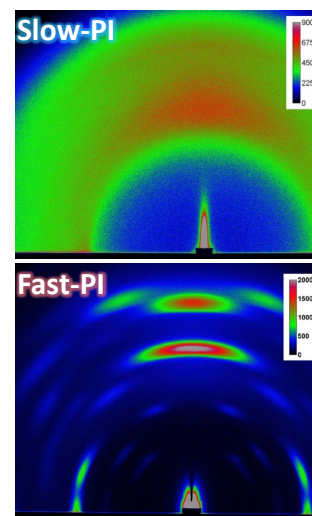


Fig. 2 GI-WAXS images of Slow-PI and Fast-PI.

Relationship between abrasion resistance and chain conformation in amorphous film of aromatic polyimide

Ryohei ISHIGE, Shohei HARA, Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., School of Mater. Chem. Technol., Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan), Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ishige.r.aa@m.titech.ac.jp

【結果と考察】Fig. 2 の GI-WAXS 像から、Slow-PI が散漫散乱のみを示す非晶質である一方、Fast-PI は異方性が強く鋭い回折ピークを複数示す高配向の結晶質であることが判明した。また pMAIRS 法より得た IP/OP スペクトルの D から評価した S は Slow-PI が -0.05 、Fast-PI が -0.2 となり、GI-WAXS と矛盾しない結果となった。

さらに、PI 膜を消しゴムで擦った際に生じる消しくずの生成量に対して膜厚 d をプロットすると、Fast-PI では膜厚が顕著に減少したのに対し、Slow-PI では膜厚減少がわずかであった (Fig. 3)。ここで消しくずの生成量は、摩擦運動により散逸したエネルギー (外部から加えられた仕事) に比例すると考えられるため、摩擦強度の指標に適すると判断し、各試料の摩耗量の比較に用いた。また、Fig. 3 の外観写真(a)~(d)より、Slow-PI 膜では摩擦により基板から剥離する様子が観察された一方、Fast-PI では膜厚が漸減している様子が見て取れる。上記の結果から、Fast-PI では表面から徐々に PI 分子が脱離して摩耗していく一方で、Slow-PI では摩擦を受けても PI 分子が表面から脱離しづらく基板から膜全体が剥離するまで耐摩耗性を示したと考えられる。

Fig. 4 に示す遠赤外スペクトルには、両 PI に共通して 550 cm^{-1} 付近に明確な吸収が確認された。密度汎関数法に基づくモデル化合物の振動計算から、この吸収のピーク波数は sBPDA のビフェニル部の二面角 φ に応じて偏移することが見出されている[2]。すなわち、直線性の高い形態に対応する $\varphi = 180^\circ$ から屈曲した形態に対応する $\varphi = 0^\circ$ へと二面角が変化すると予測されている。一方、本研究の PI については、Slow-PI は Fast-PI に比べて 550 cm^{-1} 付近のピークが幅広であり、そのピーク波数は高波数偏移している。さらに、液晶性を発現する前駆体 BP2 から調製した PI 膜は Fast-PI と同じ位置にピークを示した。BP2 は製膜中に完全に液晶化するため、分子鎖は伸長した状態でイミド化し、PI 鎖は主に $\varphi = 180^\circ$ のコンホマーからなると考えられる。以上の結果を合わせると、Slow-PI では sBPDA 部の φ が 0° を中心に広く分布し、主鎖が屈曲することで秩序性を喪失し非晶質となる一方、Fast-PI は φ が 180° 付近に局在化し、主鎖が伸長して高配向結晶を形成したと考えられる。Fast-PI では伸長した分子鎖が結晶中で基板に対して平行に配向し、分子鎖間には弱い分子間力しか作用しないために、外力により膜が表層から剥離したと考えられる。一方 Slow-PI は、屈曲した主鎖間に絡み合いが生じ、摩擦時に分子鎖が表面から脱離するのを抑制したために、耐摩耗性を示したと考えられる。

以上の検討より、遠赤外分光法に基づき PI の固体中における分子鎖の局所形態を評価することで、絡み合いが生じる屈曲した形態を誘起することで PI に耐摩耗性が発現することを解明した。

【参考文献】 [1] R. Ishige, C-L. Song, S. Hara, S. G. Kazarian, *Polymer* **2021**, 221, 123616. [2] T. Okada, S. Ando, *Polymer* **2016**, 86, 83–90.

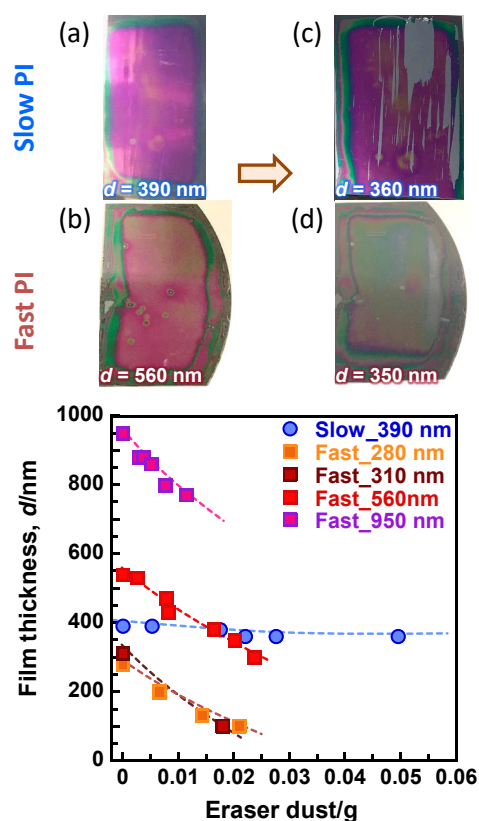


Fig. 3 Photographs of Slow PI and Fast PI films: (a), (b) before and (c), (d) after rubbing with the eraser. Relationship between film thickness and amount of the eraser dust during the rubbing process.

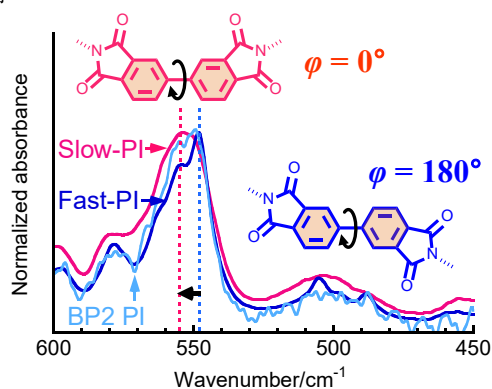


Fig. 4 Far FTIR spectra of Fast-PI (blue), Slow-PI (red), and PI prepared from BP2 (sky blue). Schematic models of conformers for sBPDA with $\varphi = 0, 180^\circ$ are inset