

(東工大・物質理工) ○大迫 勇太、原 昇平、安藤 慎治、石毛 亮平

【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では、体積熱膨張係数 (CVE) や熱伝導率などの熱物性の制御が重要であり、構造の秩序化や架橋[1]による機能化が試みられてきた。ポリイミド (PI) の前駆体であるポリアミド酸エステル (PAE) は結合異性を制御することで、溶液状態において等方相やリフトロピック・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[2]。また PAE の高い分子設計自由度から、熱架橋性のジフェニルアセチレン基を主鎖骨格に導入可能である。本研究ではこの PAE を基盤材料として、同一の一次構造でありながら非晶性および秩序構造をそれぞれ形成する 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) や架橋により分子鎖間に生じる共有結合が、熱物性に及ぼす影響について詳細に検討した。

【実験】架橋性基 (DPA) を主鎖骨格に有する PAE (Fig. 1) の結合異性を制御することで液晶性 PAE および非晶性 PAE を合成した。Si 基板上に調製した PAE 膜を N_2 気流下 270°C で 1.5 h 熱処理し、イミド化を行った。その後、 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ での追加熱処理により、架橋反応率 χ_c の異なる試料を得た。PI 膜の面外線熱膨張率 $CTE_\perp$ は近赤外干渉法により評価した[3,4]。面内、面外の熱拡散率測定にはそれぞれ Laser PIT, ai-phase を用いた。微小角入射 X 線散乱 (GI-WAXD) は放射光施設 PF にて実施し、X 線の波長は $1.0\text{ \AA}$, 入射角は 0.12° とした。

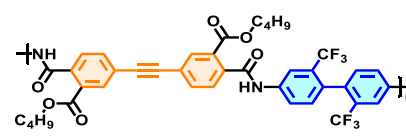


Fig. 1 Chemical structure of PAE.

【結果と考察】GI-WAXD 像 (Fig. 2 (a)) より液晶相を示した PAE 膜から調製した PI 膜 (LC PI T_i , T_i は最終熱処理温度) はイミド化後も層構造を維持していた。また LC PI $_{400^\circ\text{C}}$ の GI-WAXD 像 (Fig. 2 (b)) から、架橋反応の進展に伴って層構造が崩壊し、面外方向の分子鎖の間隔が増加することが判明した。

遠赤外スペクトル測定により評価した χ_c は LC PI で 68%, 非晶性 PAE をイミド化した PI 膜 (N-LC PI T_i) では 57% であり、層構造により架橋反応がより効率的に進行することが示された。N-LC PI と LC PI について、架橋前後の $CTE_\parallel$ ($\alpha_\parallel$), $CTE_\perp$ ($\alpha_\perp$), CVE (β) を Table. 1 に示す。架橋前の試料を比較すると、LC PI は完全に秩序化しているにもかかわらず、N-LC PI に比べ CVE が増大した。これは N-LC PI では各分子鎖の CTE は独立ではなく、交差した分子鎖間で働く強い極性相互作用による物理架橋によって熱膨張が抑制される一方、LC PI では異なるドメインに属し、粒界で隔てられた分子鎖同士が相互作用することなくほぼ独立に熱運動し、試料全体の CTE が各ドメインの CTE の単純な線型和になるためと考えられる。また LC PI は非晶性 PI と異なり[1], 架橋に伴って CVE が増加した。これは架橋反応に伴う自由体積の増加に起因した CVE の増加効果が、共有結合の生成による熱膨張の抑制効果を上回ったためと考えられる[5]。膜厚方向の熱拡散率は架橋の前後で $9.09 \pm 1.76 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ から $7.89 \pm 1.53 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ に低下しており、CVE の結果と整合する。本検討から架橋構造はもとより、秩序相に特有のポリドメイン構造の制御が、秩序化に基づく熱物性向上の鍵であるという重要な知見が得られた。

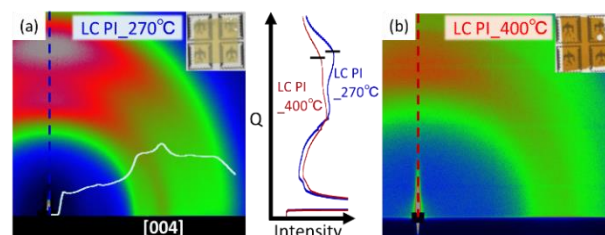


Fig. 2 2D GI-WAXD patterns and photographs of (a) LC PI $_{270^\circ\text{C}}$, (b) LC PI $_{400^\circ\text{C}}$ films on hydrophilic Si wafers.

Table. 1 CTEs ($\alpha_\parallel$ and $\alpha_\perp$), CVE (β) of LC PI and N-LC PI before and after crosslinking.

Sample	$\alpha_\parallel$	$\alpha_\perp$	β
LC PI $_{270^\circ\text{C}}$	39	117	195
LC PI $_{400^\circ\text{C}}$	29	164	222
N-LC PI $_{270^\circ\text{C}}$	27	110	164
N-LC PI $_{400^\circ\text{C}}$	38	51	127

【参考文献】[1] Ando, Harada et al, *Polymers*, 10, 761-774 (2018). [2] Tanaka, Ando, Ishige, *Macromolecules*, 52, 5054-5066 (2019). [3] Zhang et al, *Int. J. Thermophys.*, 19, 905-916 (1998). [4] Ando, Sekiguchi et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 219, 1-10 (2018). [5] Ishige, Ando et al, *Macromolecules*, 50, 2112-2123 (2017).

Unique volumetric thermal expansion properties of thermally crosslinkable polyimides prepared from liquid crystalline precursors

¹Yuta OHSAKO, ¹Shohei HARA, ¹Shinji ANDO, ¹Ryohei ISHIGE (¹Dept. 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)