

液晶性前駆体から調製したポリイミド膜の秩序構造と熱物性の相関

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を目的として、秩序構造や架橋[1]の導入が試みられてきた。ポリイミド(PI)の前駆体であるポリアミド酸エステル(PAE)は異性体分率に依存して溶液状態で等方相からリオトロピック・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 の主鎖には熱架橋性のジフェニルアセチレン基(DPA)を導入できる。本研究ではこの PAE を基盤材料として、一次構造が同一の非晶または液晶秩序を有する PI 試料群を比較し、液晶の配向性(ドメイン構造)や分子鎖間に生じる共有結合(架橋)が、熱物性に及ぼす影響を詳細に検討した。

【実験】架橋性基(DPA)を主鎖骨格に有する PAE (Fig. 1) の結合異性を制御し、直線性の異なる PAE 群(Linear PAE, Bent PAE)を合成した。スピノコート法により Si 基板上に調製したこれら 2 種の PAE 膜を N_2 気流下 270°C で 1.5 h 熱処理し、スピノコート PI 膜(LC PI, N-LC PI)を得た。これらを 400°C で熱処理し、架橋 PI 膜(LC PI-c, N-LC PI-c)を得た。また、室温で LSm を発現する Linear PAE 溶液(50wt%)に剪断を印加し、同様に熱処理することで剪断配向モノドメイン PI 膜(S-LC PI)を得た。

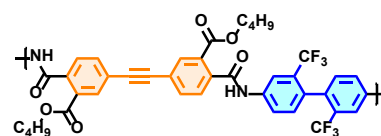


Fig. 1 Chemical structure of PAE.

【結果と考察】Linear PAE をスピノコート製膜して得た LC PI は Sm 相に特有の層構造を示し、ポリドメイン構造であった。LC PI, N-LC PI, LC PI-c, N-LC PI-c, S-LC PI の $CTE_x(\alpha_x)$, $CTE_{y,z}(\alpha_{y,z})$, CVE(β), 熱膨張の異方性(λ), 配向度パラメータ(S)を Table 1 に示す。ここで系に円筒対称性を仮定し、その対称軸を X 軸、対称軸の垂直方向を Y , Z 軸、また λ は $(\alpha_x - \alpha_{y,z})/\beta$ で定義した。なお $S = 1$ は分子鎖が X 軸方向に完全に配向、 $S = -0.5$ は YZ 面内に配向していることを示す。LC PI および S-LC PI は同じ CVE を示し、ドメイン構造を形成しない N-LC PI と比較して CVE が増大した。後者の PI 群では各分子鎖の配向角は独立ではなく極性基間の強い引力相互作用や絡み合いを通じて熱膨張につながる運動を分子鎖が互いに抑制している一方で、前者では各分子鎖・ドメインが相互に干渉することなく独立に熱運動するためと考えられる。また LC PI-c の CVE は非晶性 PI の先行研究の結果と異なり、架橋反応に伴い増加した。LC PI-c では架橋反応に伴って主鎖が屈曲して面内配向性が低下するのみならず、膜厚方向の分子鎖間距離が増加した。一般的に秩序性 PI の CVE は自由体積の圧縮率に比例して増加するため[3]、本系では架橋反応に伴う自由体積の増加の効果が、共有結合生成の効果を上回り、CVE が増加したと考えられる。さらに N-LC PI では架橋構造と自由体積の形状に異方性はなく三次元網目構造が形成されると考えられ、CVE が効果的に抑えられたと考えられる。

LC PI, S-LC PI の各軸方向の熱拡散率(α)と熱拡散率の総和(α_{Total})を Fig. 2 に示す。S-LC PI では配向方向に伸長した繊維状のドメインが観察され、配向方向のみならず α_{Total} も増加した。一方、ポリドメインの LC-PI は N-LC PI と同程度の熱拡散率を示し、秩序化による α_{Total} の顕著な増加は認められなかった。すなわち、S-LC PI では配向処理に伴うドメイン境界面積の減少により静的フォノン散乱が抑制されたと考えられる[4]。本研究より、分子鎖が高度に配向した PI では CVE が増加するものの、熱拡散率の本質的な向上が達成されうることを明らかにした。

LC PI, S-LC PI の各軸方向の熱拡散率(α)と熱拡散率の総和(α_{Total})を Fig. 2 に示す。S-LC PI では配向方向に伸長した繊維状のドメインが観察され、配向方向のみならず α_{Total} も増加した。一方、ポリドメインの LC-PI は N-LC PI と同程度の熱拡散率を示し、秩序化による α_{Total} の顕著な増加は認められなかった。すなわち、S-LC PI では配向処理に伴うドメイン境界面積の減少により静的フォノン散乱が抑制されたと考えられる[4]。本研究より、分子鎖が高度に配向した PI では CVE が増加するものの、熱拡散率の本質的な向上が達成されうることを明らかにした。

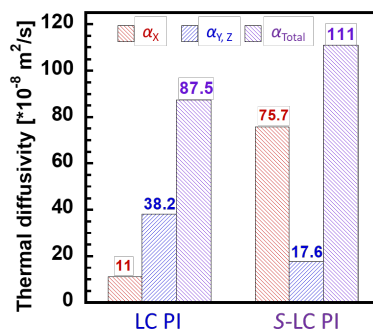


Fig. 2 α_x , $\alpha_{y,z}$ and α_{Total} of LC PI and S-LC PI

【参考文献】 [1] Ando, Harada et al, *Polymers*, 10, 761-774 (2018). [2] Tanaka, Ando, Ishige, *Macromolecules*, 52, 5054-5066 (2019). [3] Ishige, Ando et al, *Macromolecules*, 50, 2112-2123 (2017). [4] Harada et al, *J. Polym Sci., B Polym Phys*, 14, 1739-1743

Correlation between Ordered Structure and Thermal Properties of Polyimide Films Prepared from Liquid Crystalline Precursors

¹Yuta OHSAGO, 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)

¹Tel/Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: osako.yaa@m.titech.ac.jp