

熱イミド化反応によって誘発されるポリイミド鎖の面内配向。 ～側鎖の種類および位置の効果～

東邦大理 長谷川匡俊・清水奈緒子・石原伸章・泉水伸幸・進藤洋一

〒274 千葉県船橋市三山2-2-1. TEL&FAX: 0474-72-4960

E-mail: mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

【緒言】ある直線性の高いポリイミド系では基板上にキャストされたポリアミド酸(PAA)フィルムを熱イミド化することによりポリマーセグメントが自発的にフィルム面に平行に並ぶ(面内配向する)ことを以前見出した。このメカニズムを探るため、(1)主鎖構造、(2)イミド化条件(昇温速度、キュア温度)、(3)膜厚、(4)基板/枠の有無、(5)残存溶媒の種類および量、(6)屈曲性PIとのブレンド、のイミド化に伴う面内配向度のジャンプに対する影響を調べてきた[1,2]。その結果、主鎖の直線性が高く、しかも密な分子パッキングをとれるPI系ほど自発的な面内配向が顕著に起こることがわかった。これは一種の協同的分子配向促進現象であると解釈でき、rigid/flexibleポリイミドブレンドにおける剛直鎖の分子配向のブレンド組成依存性の結果はこのことを支持した[2]。また熱イミド化時の分子運動性も影響を与えることがわかってきた[1,2]。本研究では主鎖の剛直性は変えずに側鎖のみ変えて分子間相互作用の強さを変化させ、自発的な面内配向挙動に対する影響を調べた。

【実験】用いた反応性吸収2色性色素 perylentetracarboxydiimide (PEDI) およびポリイミドを図1に示す。微量のPEDIを共有結合(PEDI/unit=1/450)させた3つのPAA即ちBPDA/TFDB, BPDA/m-TOL, BPDA/o-TOLを重合した(ここでBPDA: biphenyltetracarboxylic dianhydride, TFDB: 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl, m-TOL: m-tolidine, o-TOL: o-tolidine)。ガラス板上にキャスト後、段階的に熱処理(窒素雰囲気中、各温度で10分間保持)して熱イミド化した。全ての測定で一定の屈折角($\alpha=28^\circ$)になるようにフィルムの屈折率(フィルム面および膜厚方向)に基づいて入射角 θ を調節してPEDIの吸収二色比D(at 535nm)を測定し、面内配向度 $f = (1-D)/(1-D_0)$ ($D_0=\cos^2\alpha$ は完全に面内配向したときの二色比)を各Cure段階で求めた[1]。Tg以上でのフィルムの軟化の程度(分子運動性)を見るために上記の3種類のPIフィルム(200℃+250℃+300℃各1hでフリーキュア)について動的力学測定を行った(マックスサイエンス, TMA4000, load frequency 0.1 Hz)。テストピース ($n_D=1.92$) 上にPAAをキャストし、段階的に熱処理して各段階での複屈折をアッペ屈折計4Tを用いて測定した。

【結果と考察】主鎖が半剛直性で側鎖を持たないBPDA/PDAでは段階的熱処

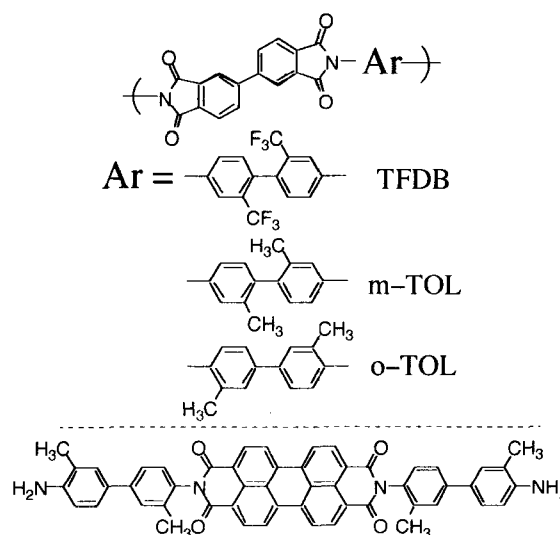


Fig.1 Structures of PIs and dichroic dye used.

理過程においてイミド化反応の進行と平行に面内配向度が飛躍的に増加した。しかしイミド化が完了するとさらに高温で熱処理してもはや面内配向度の増加は止まり、一定になった[1]。これはPI(BPDA/PDA)鎖の分子運動性があまりにも乏しいためであると考えられる。

それではもし T_g 以上で十分な分子運動が得られたならば T_g 以上での熱処理によって面内配向度は増加するか、あるいは減少するか？これを調べるため主鎖骨格は同じであるが分子間相互作用の強さが異なると推測される上記の3種類PI系を比較して見た。図2における粘弾性曲線で特に T_g での E' の低下の大きさに着目すると、側鎖として CF_3 基を有するBPDA/TFDBでは T_g を超えたところで急激に E' が低下しているが、 CH_3 基をメタ位に持つBPDA/m-TOL、オルト位に持つBPDA/o-TOLでは E' の低下がより緩やかになっている。このように T_g での軟化の程度の違いから判断すると T_g での分子運動性はBPDA/TFDB > BPDA/m-TOL > BPDA/o-TOLのように序列がつけられる。

図3に段階的熱処理に伴う面内配向度 f の変化を示す。BPDA/TFDB系では2段階で f 値が増加した。即ち①約220℃まで f 値が増加していき一旦一定になる、②その後約300℃を越えたところで再び f 値がジャンプする。①はイミド化反応と平行であり、②はPIの T_g を越えて再配向に十分な分子運動を獲得したことに対応する。②での f -jumpの程度は T_g での分子運動性(BPDA/TFDB > BPDA-m-TOL > BPDA-o-TOL)の低下と共に小さくなった。通常、ポリマーを T_g 以上に加熱すると巨視的な配向は緩和してしまう(微結晶生成が起こったとしても各結晶ドメインの配向方向はランダムになるはずである)ことを考えると、この現象は簡単には説明はできないが非常に興味深い。熱イミド化時に起こる①での f -jumpの程度は逆にBPDA/TFDB < BPDA/m-TOL < BPDA/o-TOLの順に増加した。側鎖のないBPDA/PDA系ではイミド化時の自発的配向は極めて顕著に起こるが、PDA上に2つのメチル基を導入したBPDA/DMPDA系では殆ど自発的配向を示さないという事実[1]から、イミド化時の自発的配向にはポリマー鎖間の密接な接触、言い替えると強いポリマー鎖間相互

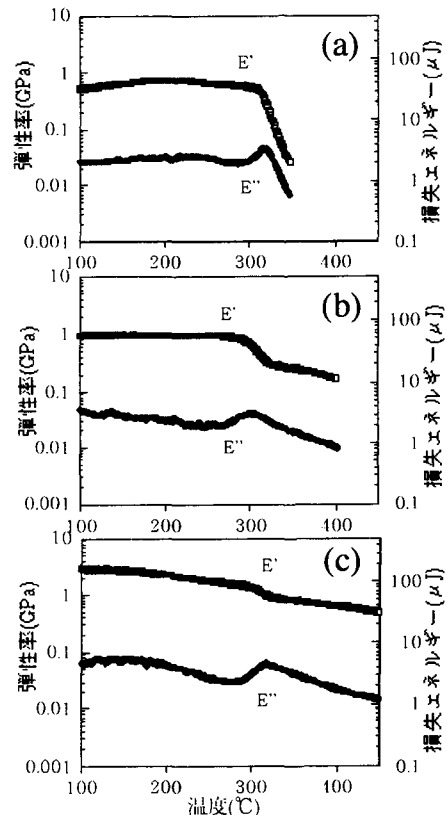


Fig.2 E' and E'' curves of (a) BPDA/TFDB, (b) BPDA/m-TOL and (c) BPDA/o-TOL cured at 200°C + 250°C + 300°C each 1h.

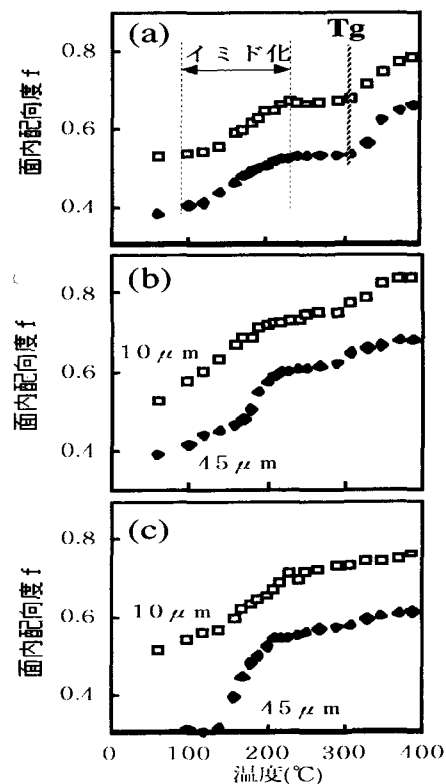


Fig.3 Changes in the f value upon step heating of (a) BPDA/TFDB, (b) BPDA/m-TOL, and (c) BPDA/o-TOL.

作用が必要条件であると考えられる。分子間相互作用の強さを異種PIの間で比較することはそれほど簡単ではないが、結晶化度がそれほど大きく違わない場合、 T_g 直後でのE'曲線の低下の程度が1つの指標になると我々は考えており[3]、それに従えば図2と図3から分子間相互作用が強いほど熱イミド化時の自発的面内配向は顕著に起こると言うことができる。

図2において薄膜の方(10 μm)が厚膜(45 μm)に比べてPAAキャスト時ですでにより高い面内配向を示しており、PAA時のf値の差はイミド化過程であまり大きくは変わらなかった。図4に200 $^{\circ}\text{C}$ +250 $^{\circ}\text{C}$ でイミド化した場合の面内配向度の膜厚依存性を示す。BPDA/m-TOLおよびBPDA/o-TOL系では熱イミド化に伴うf-jumpの程度は膜厚に大きく依存せず、40 μm 程度の厚膜でも顕著な自発的配向が見られた。これに対してBPDA/TFDB系では約20 μm を境にしてそれより膜が薄い場合はある程度自発的配向が見られるが、厚い場合は逆に配向緩和が見られた。これは図2の膜厚依存性の結果と異なっている。これは昇温速度の差に起因すると考えられる(図2の段階的熱処理は非常に遅い昇温速度に対応している)。これらの結果よりBPDA/TFDBのような分子間相互作用が比較的弱い(分子運動性の高い)系では熱イミド化の際の昇温速度は遅い方がf-jumpにとって有利であるといえる。

図5はBPDA/TFDBポリイミドフィルムに対する T_g 以上でのポストキュア温度の効果を示す。熱処理温度が高いほど即ち分子運動が激しいほどf-jumpにとって有利であることがわかる。このことは熱イミド化時(150–200 $^{\circ}\text{C}$)はより穏和な熱条件の方が自己配向に有利であるという前述の結果とは全く逆になっている。このように自発的配向に対する①および②の効果は一見類似の現象のように見えるが、それらのメカニズムを分離して考える必要がある。

【謝辞】TFDBを提供いただいたNTTの松浦氏に感謝します。

【文献】[1] M.Hasegawa, *Macromol.*, **29**, 7897 (1996)
 [2] M.Hasegawa, *Macromol.*, **30**, 5745 (1997).
 [3] M.Hasegawa, N.Sensui, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **9**, 367 (1996).

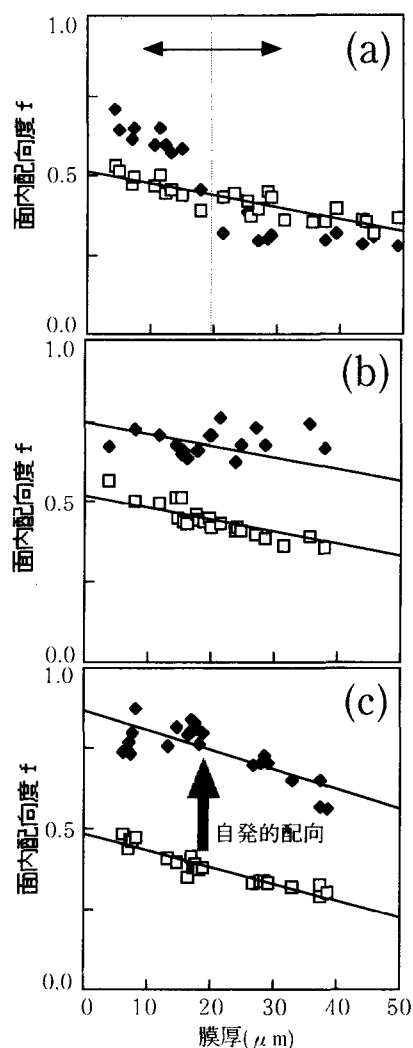


Fig.4 The f values of the PAA and PI films cured at 200 $^{\circ}\text{C}$ + 250 $^{\circ}\text{C}$ (each 1 h) as a function of film thickness for (a) BPDA/TFDB, (b) BPDA/m-TOL, and (c) BPDA/o-TOL systems.

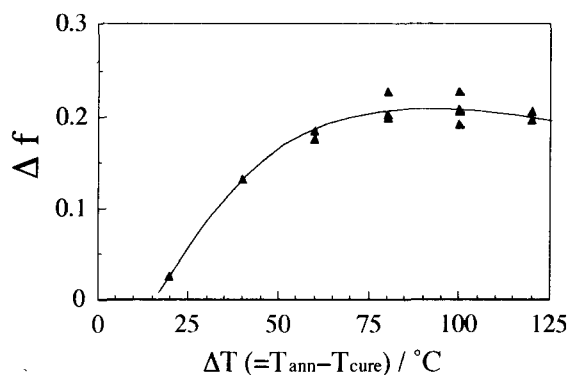


Fig.5 The degree of f-jump upon additional annealing of BPDA/TFDB films cured at 300 $^{\circ}\text{C}$ on a substrate as a function of $\Delta T (= T_{\text{ann}} - T_{\text{cure}})$.