

ポリイミド前駆体の秩序構造形成とポリイミド物性

東邦大理 海老澤智志・長谷川匡俊

【はじめに】ピロメリット酸二無水物 (PMDA) とメチレンジアニリン (MDA) からなるポリイミド (PI) 前駆体-ポリアミド酸 (PAA) は高濃度溶液中で溶媒和結晶を形成することが知られている [1]。本研究ではポリアミド酸の骨格、溶媒の種類、ポリマー濃度を変化させて溶媒和結晶形成の条件について調べた。また、たとえ明らかな溶媒和結晶が見られない系でも偏光顕微鏡で確認不可能なほどより微小な秩序構造が存在しているのではないかと考え溶媒和結晶形成よりもずっと初期の段階でのローカルな秩序構造形成を粘度 (回転粘度計および蛍光プローブの蛍光強度) の変化より追跡した。さらに PI の高性能化 (特に低熱膨張化) を目的として PAA 溶媒和結晶構造を維持したままイミド化を行った場合、ポリイミド物性にどのような違いが生じるか調べた。今回は 2 つの PAA 系 (PMDA、s-BPDA 系) (図 1) に着目した。

【実験】PAA は酸無水物とジアミンより *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で重合して得た (15~25wt%)。その際、分子量調節のためにエンドキャップ剤として適量の無水フタル酸を加え還元粘度 $\eta_{red}=0.4 \sim 0.5$ (dL/g) の溶液を得た。この PAA 溶液を 70°C に加熱して等方性溶液にしたのち、直ちに室温まで冷却し、25°C での粘度 (回転粘度計) の貯蔵時間変化を追跡した。

また蛍光プローブである Diamino-PEDI (図 2) を微量 (probe/unit=1/900) 共有結合させた PAA を *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で重合した (15wt%)。このプローブは図 3 のような吸収および蛍光スペクトルを示すが PAA 鎖中の芳香族アミド基と水素結合すると蛍光強度が著しく減少することが知られている [2, 3]。

s-BPDA/PDA については通常の PAA の他に

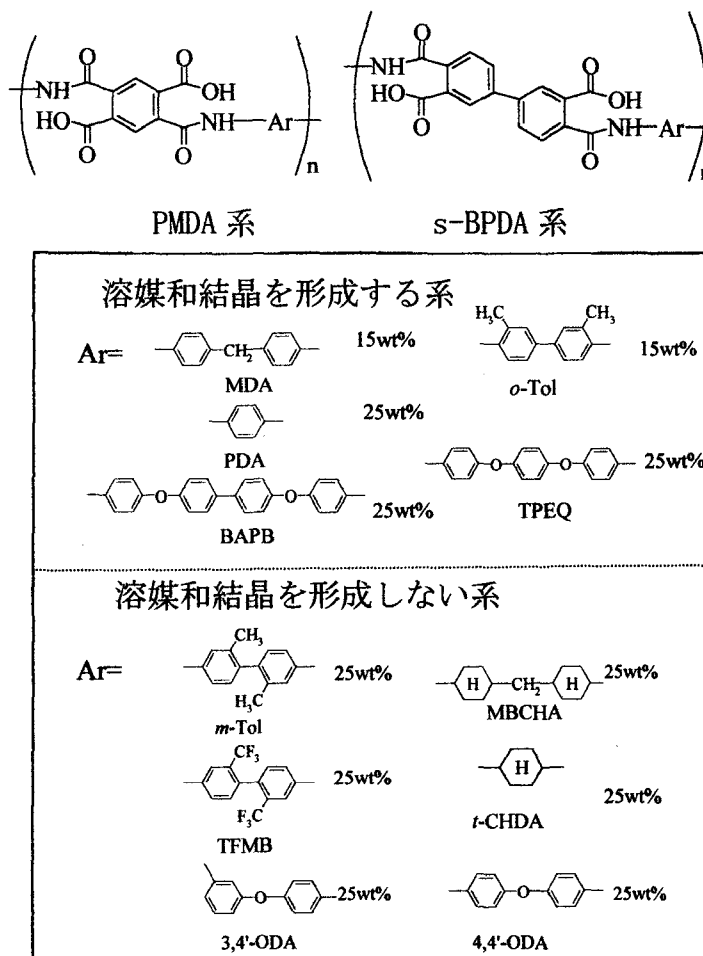
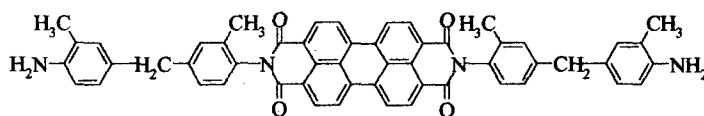


図 1. 溶媒和結晶形成能の PAA 骨格依存性



Diamino-PEDI
図 2. 使用したプローブの構造

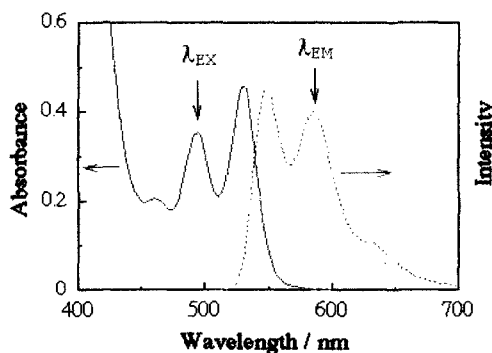


図 3. PEDI の蛍光および吸収スペクトル

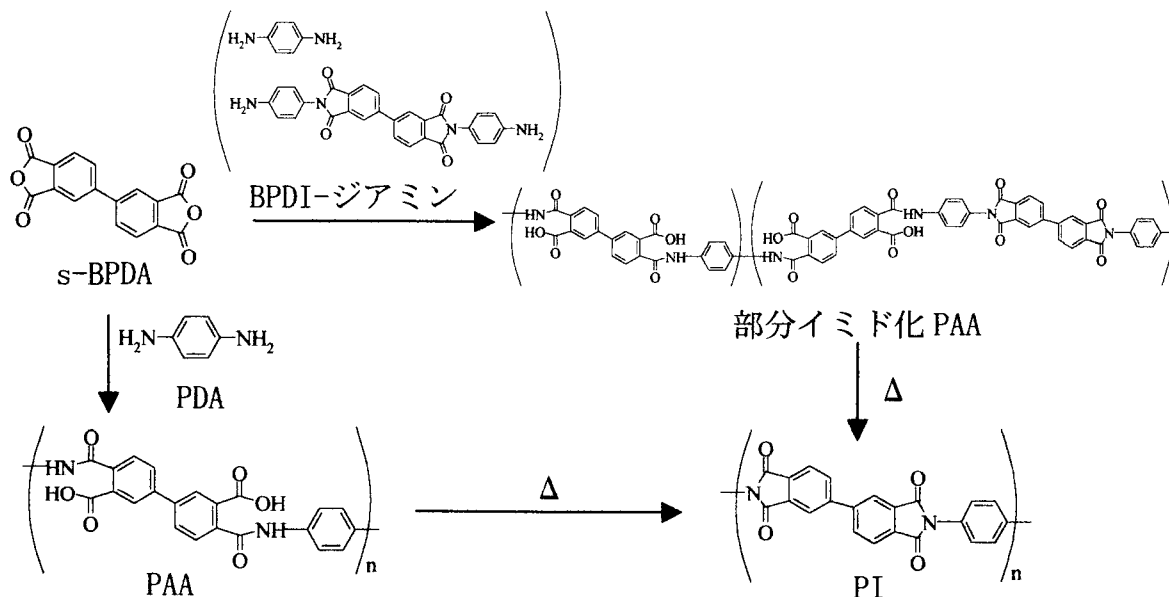


図 4. PI (s-BPDA/PDA) の合成経路

主鎖の剛直性を高めることを目的としてイミド基を有するジアミンモノマー (BPDI-ジアミン、図 4) を 0~33mol% の範囲でパラフェニレンジアミン (PDA) と共有結合して、部分イミド化した PAA に相当するものを図 4 の経路で重合した。

PAA 溶液の溶媒和結晶組織は Nikon 偏光顕微鏡 POH-II 型を使用しクロスニコルの状態で観察・写真撮影を行った。

s-BPDA/PDA の PAA フィルムを作製する際 2 通りの方法を用いた。即ち PAA 溶液を -20°C で長期貯蔵し室温に戻した後 40°C で乾燥する方法と、等方化操作として 40°C での乾燥前に一旦 $70^{\circ}\text{C}/4$ 分で PAA 溶液を加熱してから室温に戻して成膜するという方法を用いた。こうして得られた PAA フィルムをガラス基板上、窒素下 350°C で 1 時間熱イミド化を行った。さらに残留応力を除くためにフィルムを基板から剥がし真空中 350°C で 1 時間熱処理を行い、得られた PI フィルムの線熱膨張係数 (CTE、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の平均値) を測定した。

【結果および考察】

<PAA 溶媒和結晶形成の骨格依存性>

PAA 直鎖はほぼ等量のパラ体とイソ体をランダムに含んでいるが、その不規則性にもかかわらず、ある種の PAA では溶媒和結晶を形成する。例えば PMDA/MDA では重合後 1~2 時間静置すると室温で溶媒和結晶を形成し、ゲル化が起こる。本研究では新たに PMDA/TPEQ、PMDA/BAPB 系でも同様に溶媒和結晶を形成することを見出した。一例として PMDA/TPEQ の偏光顕微鏡写真を図 5 に示す。光学的に負の花びら模様組織が観察された。Brekner ら [4] は PMDA とアニリンからなる PAA モデル化合物が水素結合により NMP と高結晶性の錯体を形成することを報告した。PAA の溶媒和結晶においても、このような NMP との水素結合が重要であると推測される。また PMDA/*o*-Tol では光学的な異方性を示したが PMDA/*m*-Tol、PMDA/TFMB では置換基の位置が異なるだけであるにもかかわらず溶媒和結晶の形成が全く起こらなかった。このことから溶媒和結晶形成能の支配因子は PAA 主鎖骨格の剛直さだけではないことがわかった。また PAA 溶媒として DMAc を用いると溶媒和結晶が形成されにくくなる傾向が見られた。さらに、

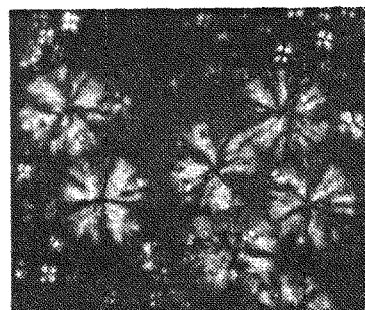


図 5. PMDA/TPEQ 溶媒和結晶ゲルの偏光顕微鏡写真 (200 倍)

溶媒和結晶形成の速度は分子量に大きく依存し、PAAの分子量が大きすぎると観測時間内に溶媒和結晶形成が見られなくなる。

PMDAの代わりにs-BPDAを用いた場合、図1に示した全てのジアミンとの組み合わせでも溶媒和結晶は観察されなかった。

〈PAA 溶液中での秩序構造形成〉

図6にPMDA/MDA系およびPMDA/BAPB系の溶媒和結晶ゲルのDSC曲線を示す。PMDA/MDA系では42~60°Cの範囲で、PMDA/BAPBでは27~50°Cの範囲で吸熱が見られた。これらの吸熱ピークと偏光顕微鏡下で観察される溶媒和結晶相→等方相転移と対応した。これより今後溶媒和結晶形成の時間依存性を調べる際は等方化操作として異方性が消えしかもイミド化が起こらない70°CでPAA溶液を加熱することにした。

溶媒和結晶形成するPMDA/MDA系では、貯蔵時間とともに蛍光および粘度の増加が観察された。測定開始から75分後に溶液は白濁し偏光顕微鏡で溶媒和結晶が観察され、105分後にPAA溶液はゲル化して完全に流動性が失われた。測定前後で分子量変化が見られなかったためこの粘度上昇はPAA鎖間の凝集によるものと思われる。

一方s-BPDA/PDA系では偏光顕微鏡による溶媒和結晶形成は全く確認できなかったが、同様な実験を行ったところこの系でも貯蔵時間と共に蛍光および粘度の増加が見られ、粘度については18時間後には280→313cPまで増加し、溶媒和結晶を形成するPAAと類似の変化が見られた(図8上)。また溶媒和結晶の形成に有利なより剛直な骨格を持った部分イミド化PAA(s-BPDA/PDA)では18時間貯蔵後2倍以上の粘度変化(472→1040cP)を示した(図8下)。この試料を再度70°C/4分で加熱すると実験開始直後の粘度(472cP)に戻った。このように粘度変化は可逆的であった。これらの結果からs-BPDA/PDA系では明かな溶媒和結晶形成は見られないが、より局所的な秩序構造の存在が示唆される。

もしこのような秩序構造が本当に存在するのならPAAキャストフィルムのイミド化挙動にも影響を及ぼすことが予想される。そこでPAAフィルムのDSC測定を行い、PAAフィルム作製前の等方化操作の有無によって吸熱ピークにどのような相違が生じるかを調べた。図9にPAAフィルムのDSC曲線を示す。等方化操作を行わな

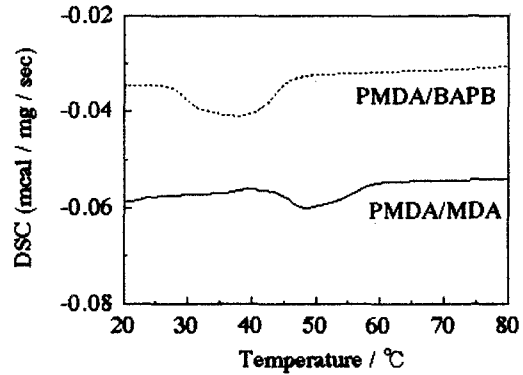


図6. 溶媒和結晶ゲルのDSC曲線

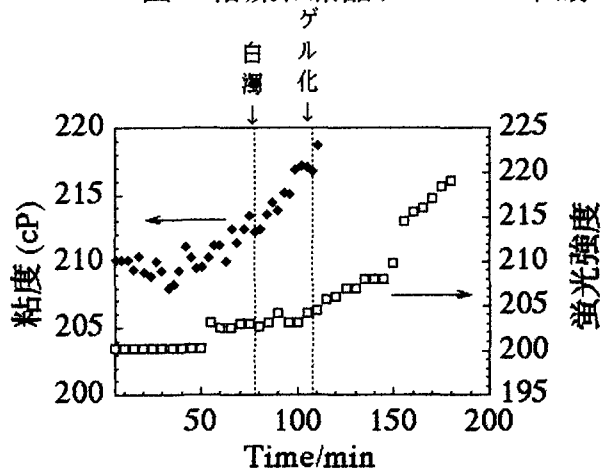


図7. PAA (PMDA/MDA)の蛍光および粘度変化：(◆)蛍光、(□)粘度

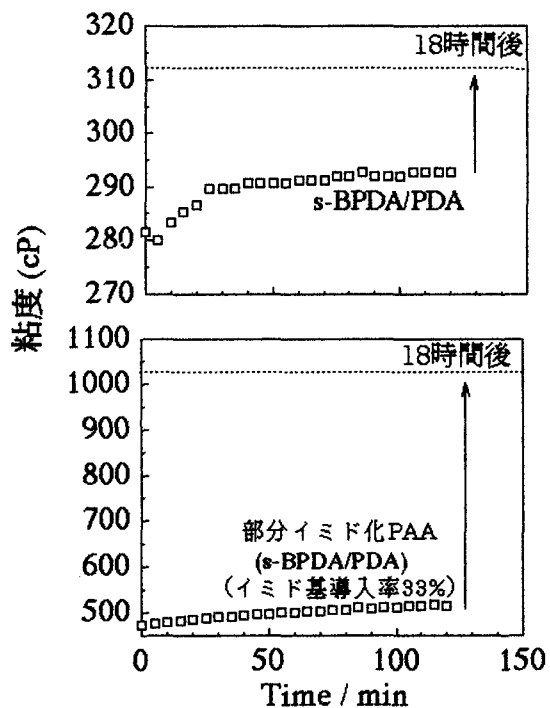


図8. PAA (s-BPDA/PDA)の粘度変化

った場合(図9左)、イミド基導入率0%のPAAでは153℃に比較的シャープな吸熱ピークが見られる。これはイミド化反応によるものである。イミド基導入率6%のものではこの吸熱ピークがいくぶんブロードなピークになり、イミド基導入率33%のフィルムではピークが分裂した。一方、等方化操作を行うと(図9右)ピークの分裂が消失した。イミド化反応ピークの分裂は秩序構造ドメインと無定形領域とのイミド化反応性の違いのため生じたのではないかと考えられる。等方化操作によるピークの単一化は秩序構造ドメインの存在を裏付けている。この推測は粘度変化の結果と矛盾しない。

<PAA 秩序構造形成が及ぼすPI物性への影響>

s-BPDA/PDAのPIフィルムは電子材料の重要な特性として非常に低いCTEを示す[5]。これは熱イミド化時における高度な自発的な面内配向による。PAAキャストの段階でフィルム中の分子配向度をあらかじめ高めることができればさらに低熱膨張化が期待できる。PAA時での秩序構造はこの目的のために実際に有利に働くはずである。PAAフィルム作製前に等方化操作を行った場合の得られたPIフィルムのCTEは、等方化操作が無い場合に比べて約1.5倍高い値を示した。これは成膜前のPAA溶液を70℃で加熱することで偏光顕微鏡では見ることのできないローカルな秩序構造が消失したためと解釈できる。また溶媒和結晶形成に有利と思われる部分イミド化PAAから得られたPIフィルムはさらに低いCTEを示した(図10)。このことから上述の仮説が支持される。

s-BPDA/PDAポリアミド酸フィルムにおける秩序構造の存在を裏付けるため、現在SAXSにより調査中である。

【謝辞】

島根大学の佐藤守之先生に有益なコメントをいただき感謝いたします。

【参考文献】

- [1] W. T. Whang et al., *J. Polym. Sci. :Part A*, **26**, 2749 (1988)
- [2] M. Hasegawa, et al., *J. Polym. Sci. :Part B*, **36**, 827 (1998)
- [3] 長谷川匡俊, ポリイミド最新の進歩2000, 寺境・柿本 編, 繊維工業技術振興会, 2000, P69
- [4] M.-J. Brekner, et al., *J. Polym. Sci. :Part A*, **25**, 2005 (1987)
- [5] M. Hasegawa, et al., *Macromolecules*, **29**, 7897 (1996)

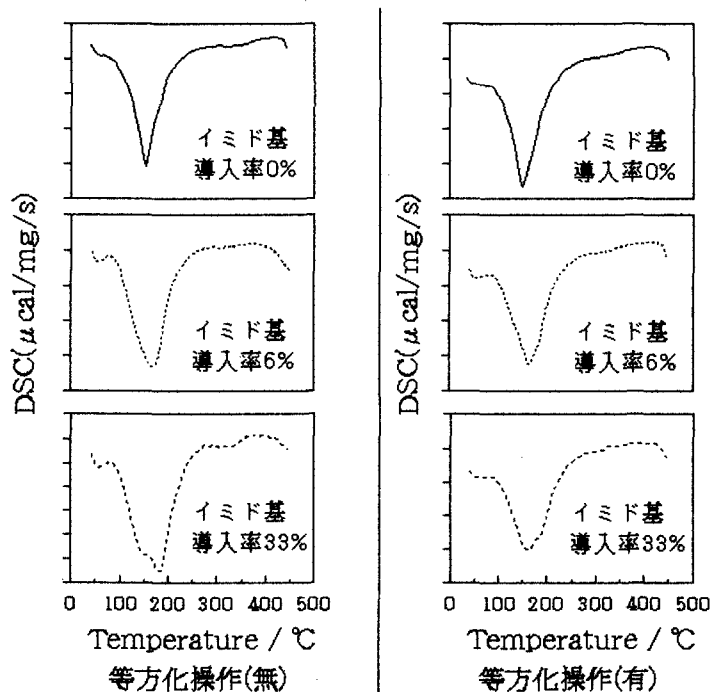


図9. PAA(s-BPDA/PDA)キャストフィルムのDSC曲線

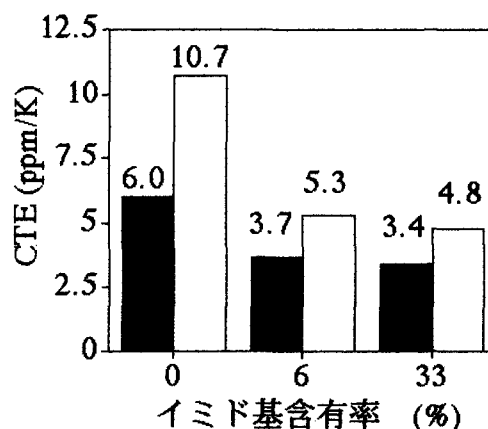


図10. PI(s-BPDA/PDA)のCTE
等方化操作: (■) 無、(□) 有