

ポリアゾメチンのフィルム特性(2)

東邦大理 長谷川 匡俊、大島 奈央子

【緒言】現在信頼性の高い有機絶縁材料としてハンダ耐熱性を有するポリイミド(PI)樹脂が用いられているが、低誘電率、低線熱膨張係数(CTE)、高T_gを同時に満たす実用上有益なPIは今のところ非常に限られている。我々は主鎖中に剛直な脂環構造を導入して低誘電率・低熱膨張を同時に満たすポリイミドについて検討してきた[1-3]。また高分極性のイミド基を含まず、剛直な骨格を有するポリベンゾオキサゾール(PBO)についても低誘電率・低CTE材料としての可能性を検討している[4,5]。本研究では剛直

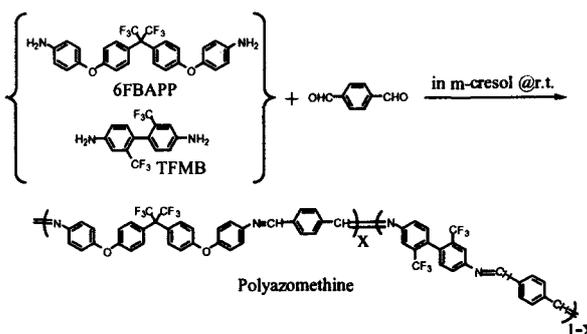


Fig.1 Structure of PAzM and its monomers used.

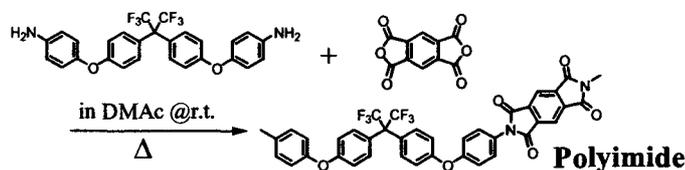


Fig.2 Structure of the corresponding polyimide.

で直線的な骨格を持つポリアゾメチン(PAzM)を取り上げる。PBOがcis-ア

ゾメチン基を含むのに対しPAzMはtrans型である。これまでPAzMの重合および熔融・溶液紡糸された繊維の機械的特性についてはいくつかの報告例[6,7]があるが、フィルム特性についての報告が殆どない。PAzMの特徴は構造が剛直なため重合初期に沈殿が生じやすい傾向があり、高分子量が得られにくい[8]が、フッ素化モノマーの使用により生成ポリマーの溶解度を高め沈殿を妨げるのに有効であることが知られている[9]。本研究ではいくつかの強靱なPAzMフィルムを作製することに成功したので誘電率、CTE、T_g、熱安定性等の膜基本特性について調べ、耐熱性電気絶縁膜への応用の可能性を探った。

【実験】PAzMはterephthalaldehyde(TPAL)と等モルのジアミン:6FBAPP(和歌山化学)およびTFMB(セントラル硝子)からm-クレゾール中室温で48時間反応させて重合した(図1)。得られた粘稠な溶液をm-クレゾールで適当に希釈後、大量のメタノール中に滴下してポリマーを沈殿させた。これを乾燥後NMPに再溶解し、固有粘度(0.5wt%, @30°C)を測定した。重合時のモノマー濃度が高いほど高重合体が得られた。10wt%NMP溶液をガラス基板上150~175°Cで乾燥してPAzMフィルムを作製した。これを基板から剥離後、250°C真空中で1時間乾燥・熱処理を行った。得られたPAzMフィルム(膜厚20μm前後)について複屈折、CTE、熱重量減少温度、T_g等を評価した。誘電率(ε')は高真空下で試料フィルム表面に

Film Properties of Polazomethines (2). Masatoshi Hasegawa, Naoko Ohshima

(Fac. Sci., Toho Univ., Miyama 2-2-1, Funabashi, Chiba 274-8510) E-mail: mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

金を蒸着して薄膜電極パターンを形成し Agilent Technology 社製高精度 LCR メーターを用いて相対湿度 (RH)=20%における膜の ϵ' 値を求めた。更に $K_{RI} = 1.1 \times n_{av}^2$ に基づいて平均屈折率 n_{av} から計算により見積る方法も併用した。TPAL/6FBAPP ホモポリアゾメチンに対応するポリイミド(図2)は 6FBAPP と等モルの PMDA から DMAc 中で常法によりポリアミド酸を重合し、製膜、熱的にイミド化して PI フィルムを作製し、同様に物性評価した。

【結果と考察】本研究ではできるだけ強靱な PAzM フィルムを作製することを目的としているため、まずできるだけ高分子量体を得るための最適重合条件を検討した。PAzM 重合には一般に NMP や DMAc のような非プロトン性アミド系溶媒よりも m-クレゾールのようなプロトン性溶媒を用いた方が重合度をあげるのに有効であると報告されている[8]。重合時に生成する水を共沸によって除去しながら重合すると、除去しない場合に比べ若干分子量が上がるとの報告[9]もあるが、室温(重合温度)では生成する PAzM は殆ど加水分解を受けないと考えれば、重合の逆反応は実質的に無視できるので、本研究では生成する水を特に除去せずに重合を行った。我々の系においても NMP よりも m-クレゾールの方が分子量を上げるのに有利であった。またモノマー濃度が高いほど有利であった。表1に重合結果を示す。TPAL/6FBAPP (X=1) 系では繰り返して重合実験を行った結果、平均して固有粘度 0.5dL/g 程度のものが得られ、最高で 0.7dL/g の高分子量 PAzM が得られた。重合時のモノマー濃度が高い場合、重合の後期段階で PAzM の一部が沈澱する傾向が見られた。固有粘度 0.7dL/g のような比較的高い重合度のものであるには希釈や加温をタイミングよく行い、沈澱を防ぐことがポイントである。250℃で熱処理された PAzM フィルムを NMP に再溶解すると、重合直後に比べて固有粘度が増加していた。これは熱処理により固相重合が進行したためと考えられる。さらに熱処理温度を増加すると固相重合が更に進み、フィルムの溶解性が急激に減少し、同時に膜靱性が大幅に増加する傾向が見られた。

PAzM 製膜時のキャスト温度の選択は良質な膜を作製する上で、極めて重要であった。TPAL/6FBAPP;TFMB 共重合体中の剛直成分(TFMB)量増加と共にキャスト膜が白濁する傾向が強まり、白濁した膜は極めて脆弱であった。偏光顕微鏡観察より、白濁フィルムは光学異方性を示した。高い温度(TFMB含有量に依存するが 150~175℃)で製膜することにより、製膜過程での液晶形成が妨げられ、透明で均質なキャスト膜を得ることができた。

表1に示した系のうち TPAL/TFMB ホモポリマー (X=0)を除き、得られた PAzM フィルムは全て強靱であった。TFMB/TPAL 系では主鎖が直線的かつ剛直なためポリマー鎖間の entanglement に乏しく、それが脆さの原因であると思われる。屈折率から求めた誘電率(K_{RI})はコポリマー組成によらずほぼ 3.0 程度であった。当初、PAzM は高分極率のイミド基を含有しないため、ポリイミド系よりも低誘電率化に有利であると期待されたが、実際は対応するポリイミド(PMDA/6FBAPP) ($K_{RI} = 2.9$)よりも僅かに高い値を示した。これはアゾメチン基まわりの分子体積がイミド基まわりよりもかえって小さくなり、分子パッキングがより密になってしまったことに起因している可能性がある。Tg は剛直成分(TFMB)量の増加と共に単調に増加し、TFMB=90mol% (x=0.1)で Tg=270℃に達した。しかしながら TPAL/6FBAPP (Tg=205℃)と対応するポリイミド(Tg=278℃)を比較すると、PAzM の方がおよそ 70℃も Tg が低

いことから、PAzM はポリイミドに比べて分子間力がかなり低いことが伺える。

これまで得られた低熱膨張ポリイミドの分子設計指針によれば、低 CTE 発現には主鎖骨格は剛直で直線的でなければならない[10]。従ってこの条件をほぼ満足する PAzM コポリマー (TFMB=90mol%) は低 CTE を発現するのではないかと期待された。しかしながら表 1 に見られるように TFMB 含有量に殆ど依存せず 100 ppm/K とかなり高い CTE 値を示した。このように大きな CTE 値は非常に小さな複屈折から見て、面内配向度が低いことに起因していると考えられる。低 CTE を示す剛直な PI 系では前駆体の熱イミド化の際に面内配向度の顕著なジャンプが起こることを思い返すと、この PAzM コポリマー (x=0.1) が如何に剛直鎖であるといえども、キャスト時の溶媒蒸発だけでは高度な面内配向を誘起する因子として不十分であることを意味しているのかもしれない。低 CTE 発現のためには PI 系や PBO 系のように、自発的配向を誘起する何らかの分子内環化反応を経由する製膜方法を検討する必要がある。そこで主鎖中に部分的に熱環化反応部位を導入し、熱環化を経由してポリアゾメチンフィルムを作製してみたところ、予想通り極めて低い CTE 値 (<10ppm/K) を得ることに成功した。その詳しい結果については次回のポリイミド会議で報告する予定である。

Table 1 Inherent viscosity and properties of polyazomethine films.

Copolymer Composition (X)	η_{inh} dL/g	K_{RI}	ϵ' @1MHz	ϵ' @10MHz	CTE ppm/K	Δn	Tg/°C	T _d ⁵ /°C in N ₂
1.0	0.464	3.05	2.78	2.41	90	0.0021	205	458
0.5	0.295	3.05	3.40	3.06	101	0.0015	228	450
0.1	0.481	3.03	-----	-----	97	0.0085	269	445
0	1.282	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Polyimide	0.696	2.88	2.61	2.43	61	0.0093	278	534

参考文献

- [1] M. Hasegawa, *High Perform. Polym.*, **13**, S93-S106 (2001).
- [2] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, **15**, 47-64 (2003).
- [3] 堀内正人、長谷川匡俊, *ポリイミド最近の進歩2004*, 繊維工業技術振興会, 2004, 印刷中.
- [4] 長谷川匡俊、立花大敬、三枝康男、L. Vladimirov, *ポリイミド最近の進歩2003*, 繊維工業技術振興会, 2003, p 100-103.
- [5] 小林淳平、長谷川匡俊、L. Vladimirov, *ポリイミド最近の進歩2004*, 繊維工業技術振興会, 2004, 印刷中.
- [6] P. M. Morgan, S. L. Kwolek, T. C. Pletcher, *Macromolecules*, **20**, 729-739 (1987).
- [7] P. W. Wojtkowski, *Macromolecules*, **20**, 740-748 (1987).
- [8] 末松和実、武田順一, *有機化学合成*, **41**, 972-984 (1983).
- [9] Y. Saegusa, M. Kuriki, S. Nakamura, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1877-1889 (1994).
- [10] 長谷川匡俊, *最新ポリイミド: 基礎と応用*, 今井、横田編, NTS, 2002, p 101-138.