

光架橋に基づく体膨張抑制を志向した層状秩序を有する 全芳香族ポリイミドの光物性評価

(東工大物質理工) [○]丹野陽大, 大迫勇太, 石毛亮平

【要旨】

一次構造が異なる前駆体を用いて、高次構造のみが異なる熱架橋性ポリイミド (PI) 膜を作製し、熱物性と高次構造の相関について再検討した。リオトロピック液晶相を示す前駆体、および等方相を示す前駆体から得られた PI を比較すると、予想に反して前者は、架橋の前後いずれにおいても後者より大きい体膨張率 (CVE) を示した。非晶質では、網目状に配列した分子鎖が分子鎖間方向の膨張を相互に抑制する一方、液晶構造中では分子間距離の増大を妨げる因子がないために CVE が増加したと考えた。また液晶構造をもつ PI では熱架橋が面内で異方的に進行し、面内に広がる自由体積が生じて密度が低下し、CVE が増加したと考えた。さらに本研究では、より密度が高い室温の状態を固定化することを企図して光架橋性の PI とその低分子モデル化合物を設計し、その光特性についても評価した。

【緒言】

全芳香族 PI は高い耐熱性、電気絶縁性、機械的強度をもつことから、回路基板の絶縁膜などに利用されている。PI などの高分子材料は一般に線熱膨張係数 (CTE)、および CVE が、回路基板や配線に用いられるシリコンや銅などの無機・金属材料に比べて著しく大きい[1]。両者の熱膨張率の大きな差は絶縁層の剥離や亀裂などの欠陥の原因となるため、PI には特に CVE の低減が求められている。また、高分子では共

有結合が連なる分子鎖方向の熱膨張率は比較的小さい一方、弱い分子間力のみが働く分子鎖と垂直方向の熱膨張率は比較的大きいことが知られる[2]。したがって、分子鎖が強く面内配向した剛直 PI 膜では面外方向の CTE が大きくなるが、架橋によって膜厚方向に共有結合を導入できればその低減が見込める[3]。当研究室では、PI の前駆体の一種であるポリアミド酸エステル (PAE) の濃厚溶液がスメクチック (Sm) 液晶相を発現することを見出した[4]。Sm 相の層構造の内部では閉じ込め効果により非晶質 PI に比べて架橋反応が効率的に進行するため、より効率的な架橋に基づく CVE の低減が可能になると考えた。しかし予想に反して、主鎖にジフェニルアセチレン骨格 (Ph-C≡C-Ph) を含む液晶性 PAE (EBPA-TFDB, Fig. 1(a)) の CVE は、熱架橋により増加した。これは、架橋が面内方向に選択的に生じて自由体積が増加したことに起因すると推察された。そこで本研究では、熱架橋前後における液晶性および非晶質 PI 試料の密度を精密に計測することで上記のモデルを実証するとともに、配向度の異なる液晶性 PI の比較から CVE の支配因子について再検討した。さらに自由体積の増大を伴

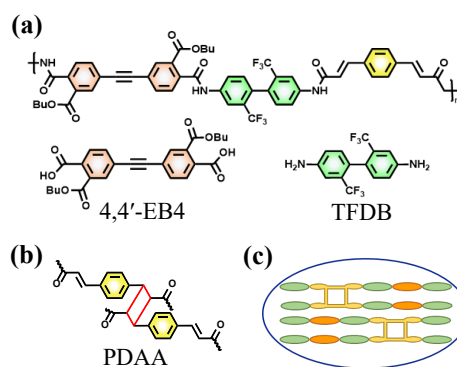


Fig. 1 (a) Chemical structures of PAE and monomers, (b) photodimerization of PDAA, (c) photocrosslinking between molecular chains.

わない共有結合の導入を企図して、光二量化能を有するフェニレンジアクリル酸 (PDAA) (Fig. 1 (b, c)) の導入を検討した。

【実験】

ジフェニルアセチレン骨格からなる 4,4'- (エチン-1,2-ジイル) ジフタル酸二無水物 (EBPA) と *n*-ブタノールの反応によりハーフエステル (異性体混合物) を得た後、酢酸ブチルで3回洗浄することで直線性の高い 4,4' 体 (EB4) のみを分離した。EB4 の酸塩化物と TFDB の低温溶液重合によりリオトロピック液晶性を示す PAE (Linear PAE) を合成した。Linear PAE の等方相溶液をスピコート後、70°C で乾燥、270°C で熱イミド化した PI 膜 (LC PI_270), さらに 400°C で熱架橋した PI 膜 (LC PI_400) を得た。また、ハーフエステルの異性体混合物を用いて、上記 PAE と一次構造が同じ PI を生成し、かつ非晶性を示す PAE (Bend PAE) を合成し、同様に熱イミド化した PI 膜 (Non LC PI_270), および熱架橋した PI 膜 (Non LC PI_400) を得た。これらの膜について、面内および面外の線熱膨張係数 $CTE_{//}$ および $CTE_{\perp}$ を、それぞれ TMA 法、顕微鏡観察および近赤外域の干渉スペクトル法によって評価し、 $CVE \approx 2 CTE_{//} + CTE_{\perp}$ の関係式から CVE を評価した。また、四塩化炭素/ヘキサン (CCl_4 /Hexane) 溶液を用いた浮沈法により試料の密度を測定した。

【結果と考察】

各 PI 膜の架橋前後における $CTE_{//}$, $CTE_{\perp}$, CVE, 熱膨張の異方性 η , および配向秩序度 S を Table. 1 に示す。ここで $\eta = (CTE_{\perp} - CTE_{//}) / CVE$ と定義した。また、配向度 S はプリズムカップラーを用いた屈折率測定、および偏光 ATR-FTIR 測定により評価した。 $S = 0$ は分子鎖がランダム、 $S = -0.5$ はすべての分子鎖が対称軸に対して直交、 $S = 1$ は全ての分子鎖が対称軸に平行に配向した状態に対応する。Non LC PI は熱架橋によって CVE が低下した。一方、LC PI は架橋反応に伴って CVE が増加した。Sm 相構造内では架橋反応率は向上するが、共有結合が面内に選択的に生じ、かつ分子鎖の面内配向性が低下するために膜厚方向の分子鎖間距離が広がる。その結果、扁平な自由体積が生じ (密度が低下し)、 $CTE_{\perp}$, および CVE が増加したと考えられる (Fig. 2)。また、LC PI, Non LC PI の架橋前後の密度と、各 PI の CVE の関係を Fig. 3 に示す。Non LC PI は架橋に伴い密度が 1.39 g cm^{-3} から 1.41 g cm^{-3} に増加した一方、LC PI は架橋に伴い密度が 1.44 g cm^{-3} から 1.43 g cm^{-3} へわずかに減少した。これは、自由体積の生成による密度低下を支持する結果となった。

Table. 1 CTE, CVE, η , and S of spin-coated films.

Sample	$CTE_{//}$	$CTE_{\perp}$	CVE	η	S
	(ppm/K)				
LC PI_270°C	39	117	195	0.40	-0.39
LC PI_400°C	29	164	222	0.61	-0.25
Non LC PI_270°C	27	110	164	0.51	-0.16
Non LC PI_400°C	38	51	127	0.10	-0.09

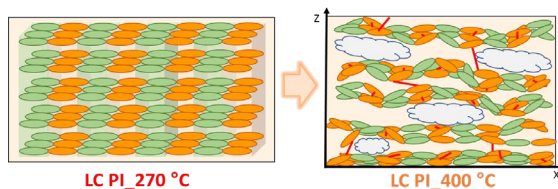


Fig. 2 Schematic mechanism of increase in $CTE_{\perp}$ of LC-PI.

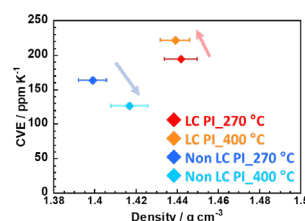


Fig. 3 CVE vs. density of PIs.

続いて、液晶の配向性・ドメイン構造と CVE の相関を検討するため Linear PAE の液晶溶液をせん断配向処理後、70°C で乾燥、270°C でイミド化し、高配向度の PI せん断膜 (S-EB4-LC, Linear PAE の 50wt% 溶液：液晶相) と低配向度の PI せん断膜 (S-EB4-LI, Linear PAE の 40wt% NMP 溶液：液晶等方相) の 2 種類を作製し、比較した。

S-EB4-LC と S-EB4-LI の TMA 曲線を Fig. 4 に示す。せん断方向の熱膨張係数 CTE_s は S-EB4-LC については -19 ppm K^{-1} , S-EB4-LI については 43 ppm K^{-1} であった。なお、S-EB4-LC と同様の負の線熱膨張率は PI 結晶格子において観測されている[5]。また、せん断配向 PI 膜の幅方向の熱膨張係数 (CTE_w) は、偏光顕微鏡観察で寸法を直に計測することで評価した。45–270°C の温度範囲でクロスニコル下における偏光顕微鏡写真を撮影し、写真の黄色実線に沿った透過光強度の位置分布を Image J により取得し、寸法を計測した (Fig. 5)。なお熱ドリフトにより温度ごとに試料位置が変動するため、各曲線は平行移動している。幅方向の寸法の温度依存性 (Fig. 6 の直線の傾き) から評価した CTE_w は、S-EB4-LC では 105 ppm K^{-1} , S-EB4-LI では 74 ppm K^{-1} であった。

せん断配向 PI 膜はせん断方向を対称軸として分子鎖が一軸配向しているため、幅方向と膜厚方向の線熱膨張率は一致すると仮定し、各パラメータを評価した (Table. 2)。

液晶構造を有する PI 膜の CVE は S に依存しないことが判明した。各試料のドメイン数密度は S に依存し、 $S < 0$ ではポリドメイン、 $S \sim 1$ ではモノドメインであるため、本結果はドメイン構造よりも微視的な構造が CVE の支配因子であることを示唆する。非晶、液晶構造をもつすべての試料について、 η の S 依存性を Fig. 7 に示す。液晶構造をもつ PI は非晶 PI と比較して傾きが大きく、前者が後者に比して CVE が大きいことがあらためて実証され

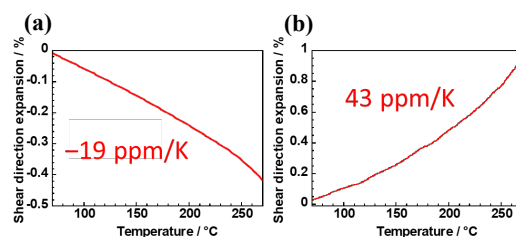


Fig. 4 In-plane thermal strains of (a) S-EB4-LC and (b) S-EB4-LI measured by TMA method.

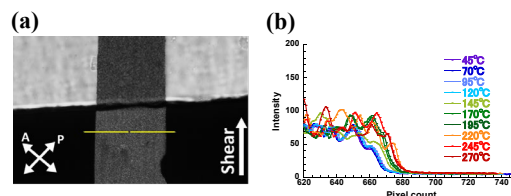


Fig. 5 (a) Polarized light micrograph of sheared PI film under cross-nicole, (b) Thermal variation of the positional distribution of transmitted light intensity.

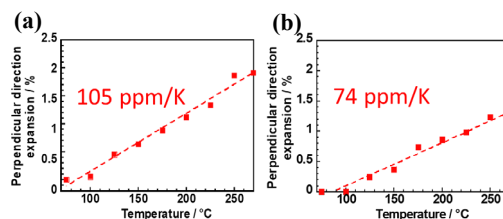


Fig. 6 Thermal strains in the width direction of (a) S-EB4-LC, (b) S-EB4-LI measured by POM method.

Table. 2 CTE , CVE , η , and S of sheared

Sample	CTE _s	CTE _w	CVE	η	S
	(ppm/K)				
S-EB4-LC PI	-19	105	191	-0.65	0.67
S-EB4-LI PI	43	74	191	-0.16	0.47

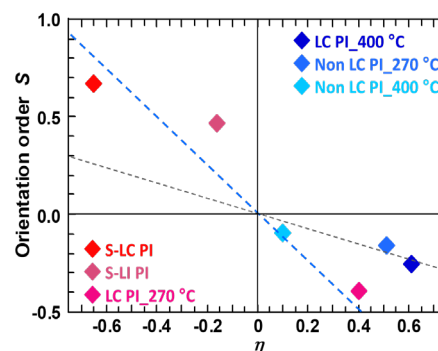


Fig. 7 S vs. η of PIs.

た．非晶質では分子鎖同士の接点が多いため，分子鎖間隔を増大させる運動が妨げられ CVE が低下する．これに対して，液晶構造内の分子鎖は互いに平行に配向し，分子鎖間距離の増大を妨げる因子が存在しないため，大きい CVE を示したと考えられる．

光二量化反応の条件を検討するにあたり，LC PI 膜の光吸収スペクトル測定を実施したところ，ポリドメイン構造に起因する散乱により，吸収波長の特が困難であった (Fig. 8 (b))．そこで光励起/発光測定を行ったところ，励起スペクトル (青線，蛍光波長 $\lambda_{em} = 490$ nm) に 378 nm のピークを示し，この波長で励起した発光スペクトル (緑線，励起波長 $\lambda_{ex} = 378$ nm) には 490 nm の蛍光が観測された (Fig. 8 (a))．また，EBPA-TFDB，および PDAA と TFDB からなる重合体の低分子モデル化合物 (それぞれ EBPA-TFDB-MC，PDAA-TFDB-MC) の粉末試料の励起/発光スペクトルを測定すると前者は 358 nm に励起ピーク ($\lambda_{em} = 486$ nm)，486 nm の蛍光ピーク

($\lambda_{ex} = 358$ nm) を示し後者は，352 nm に励起ピーク ($\lambda_{em} = 442$ nm) を示し，442 nm の蛍光ピーク ($\lambda_{ex} = 352$ nm) を示した (Fig. 9)．PDAA-TFDB-MC の蛍光過程と二量化反応の励起状態が同一であるとすれば，その吸収波長ピークは EBPA-TFDB-MC のそれと競合するため，PDAA 部の架橋には 350 nm より長波長の紫外光が有効と考えられる．今後は本知見を基に，PDAA と EBPA-TFDB の共重合体の光架橋を実施する．

【結論】

液晶構造をもつ PI は熱架橋の前後に関わらず，非晶 PI と比較して高い CVE を示した．これは，液晶 PI は構造中に分子鎖間距離の増大を妨げる鎖間をまたぐ分子鎖が存在せず，また架橋が面内方向で選択的に生じ，自由体積が増加して CVE が増加したと考えた．光架橋を利用して自由体積の増加を伴わない CVE の低減を志向して，PAE に導入する光架橋基のモデル化合物に対する光励起/発光測定を行い，主鎖と光架橋基の吸収ピークが重なることから，光架橋にはより長波長の紫外光が適すると考えられる．

【参考文献】

- [1] 永野広作，赤堀廉一，最新ポリイミド．日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編，株式会社エヌ・ティー・エス，2002．
- [2] Ando, S.; Sekiguchi, K.; Mizoroki, M.; Okada, T.; Ishige, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, 219(3).
- [3] Ando, S.; Harada, M.; Okada, T.; Ishige, R. *Polymers (Basel)* **2018**, 10 (7), 761.
- [4] Tanaka, K.; Ando, S.; Ishige, R. *Macromolecules*, **2019**, 52(13), 5054–5066.
- [5] Bai, L.; Zhai, L.; He, M.; Wang, C.; Mo, S.; Fan, L. *React. Funct. Polym.* **2019**, 141, 155–164.

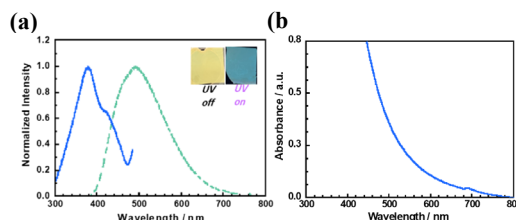


Fig. 8 (a) Emission excitation spectrum and (b) absorption spectrum of LC PI.

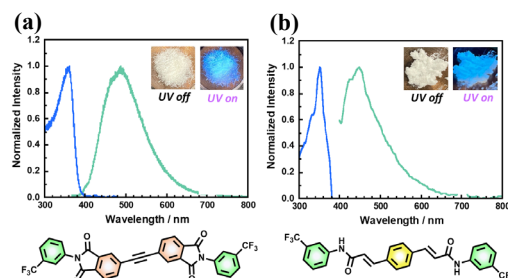


Fig. 9 Emission excitation spectrum of model compound of (a) EB4-TFDB-MC and (b) PDAA-TFDB-MC.