

前駆体の液晶秩序構造を保持した全芳香族ポリイミドの 配向と熱拡散率の相関

(科学大物質理工) [○]小島 知大, 大山 数起, 石毛 亮平

【要旨】

本研究はリオトロピック・スメクチック(Sm)液晶性を示すポリアミド酸エステル(PAE)前駆体から調製した全芳香族ポリイミドを基盤材料として、分子鎖の配向および高次構造と熱伝導性の相関を明らかにすることを目的としている。液晶性 PAE は製膜条件によって配向度 S が調整可能であり、 $S = -0.43 \sim 0.73$ までの広範な配向度を示す試料群に対して熱拡散率を比較した。 S の増加に伴い、試料の熱拡散率の異方性が増加するだけでなく、 S に依存しないと期待された全方向の熱拡散率の総和(熱拡散率テンソルの対角和)も 70%以上増加した。この熱拡散率の総和は偏光顕微鏡で観察される配向方向が同一な領域(液晶ドメイン)の寸法と正の相関を示したことから、ドメインの境界が熱の移動を阻害することが示唆された。

【緒言】

耐熱性と電気絶縁性に優れるポリイミド(PI)は電子回路の絶縁層に好適である。近年の電子回路の集積化や消費電力の増大に伴い排熱の重要性が増しており、PI にも高い熱伝導性が要求されている。一般に高分子は分子鎖軸方向の熱拡散率が高いため、分子鎖配向制御により配向方向への高熱伝導化が見込める^[1]。ただし、化学構造を変えずに高次構造を制御することが困難であるため、分子配向以外の因子と熱拡散率の相関については未解明な点が多い。本研究では、PI の前駆体の一種であり、濃厚溶液中で Sm 液晶を発現するポリアミド酸エステル(PAE)^[2]を活用して、分子配向と秩序性を制御した PI 膜を調製した。また、これらの PI 膜の熱拡散率を比較することで、配向度、結晶性、および液晶ドメインなどの高次構造と、熱拡散率の相関について検討した。

【実験】

本研究で用いた PAE および PI の構造を Fig. 1 に示す。濃度の異なる PAE の NMP 溶液に対する昇温過程の偏光顕微鏡(POM)観察から、相転移温度・濃度を決定した。また、配向の異なる試料を調製するため、PAE 膜を2種類の方法(1),(2)で製膜した。(1): PAE の濃厚溶液にガラス棒でせん断変形を印加し、せん断配向膜を調製した。この方法では、分子鎖がせん断方向に一軸配向するため、せん断方向が C_{∞} 回転軸になる (Fig. 2 (a))。

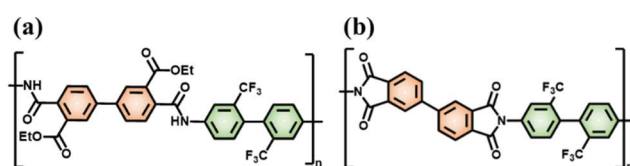


Fig. 1 Chemical structures of (a) PAE and (b) PI.

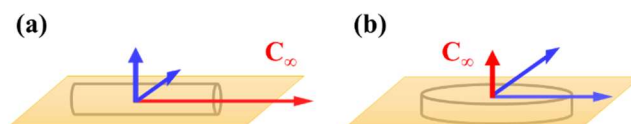


Fig.2 Schematic of orientation of (a) shear-oriented film, and (b) planar-oriented film.

(2): 等方相を示す PAE 希薄溶液をキャスト法により製膜し, 分子鎖軸が面内に等方的に分布し, 面外方向に C_{∞} 回転軸を有する面内配向膜を調製した (Fig. 2 (b)). (1), (2) の方法で製膜した各 PAE 試料をホットプレート上で 70°C で静置して溶媒を除去した後, 270°C で熱処理することで配向 PI 試料を得た (乾燥・熱処理は窒素気流下で実施). プリズムカップリング法により測定した屈折率から分子鎖の配向方向を決定し, 透過偏光 FTIR と偏光 ATR-FTIR を用いてせん断配向膜と面内配向膜の S をそれぞれ評価した. なお, $S=1$ は全分子鎖が C_{∞} 軸方向に平行に配向, $S=-0.5$ は全分子軸が C_{∞} 軸方向に垂直に配向した状態に対応する. 熱拡散率は面内成分を Laser PIT^[3], 面外成分を ai-Phase^[4] を用いてそれぞれ計測し, C_{∞} 軸方向の熱拡散率 $\alpha_{//}$, それと垂直な方向の熱拡散率 $\alpha_{\perp}$, それらの総和 $\alpha_{\text{total}} = \alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}$, および熱拡散率の異方性 $\lambda = (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) / (\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp})$ を評価した. さらに各試料について, 微小角入射広角 X 線散乱 (GI-WAXS) 法によって液晶様の秩序構造と結晶性を評価し, POM 像から液晶ドメインの寸法を計測した.

【結果と考察】

POM 観察に基づき作成した PAE 溶液の相図を Fig. 3 に示す. 図中の Iso, Iso+LC, LC, LC gel はそれぞれ, 等方相, 液晶/等方相の共存相, 液晶相, 液晶ゲル相に対応する. この相図をもとに, せん断配向膜は液晶相である 40–55 wt%, 面内配向膜は等方相である 5 wt% の溶液を用いて作製した. 試料の S は, せん断配向膜で 0.40 ~ 0.75, 面内配向試料で -0.43 ~ -0.35 となり, 2 つの製膜法を用いることで配向度が異なる試料を調製できた.

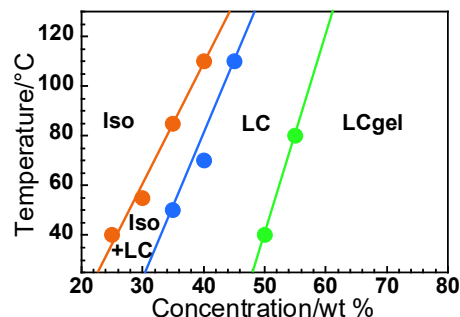


Fig. 3 Phase diagram of PAE.

S が異なる PI 膜について, 各方向の熱拡散率を測定した. 試料の S が増加すると, $\alpha_{//}$ は増加, $\alpha_{\perp}$ は減少した (Fig. 4 (a), (b)).

また異方性 λ は, 二階テンソル量に対して一般的に予測される結果^[2]と同様に S に比例した (Fig. 5 (a)). その一方, 熱拡散率の総和 α_{total} は, S が正の領域 (せん断配向膜) と負の領域 (面内配向膜) で値が大きく異なり, 最大で 70% もの差が認められた (Fig. 5 (b)). α_{total} は配向に依存しない不変量であるため, これが S によって変化した結果は, 分子配向以外の因子の寄与を示唆している.

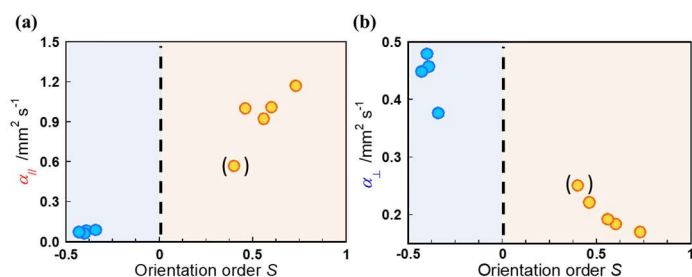


Fig. 4 Relationship of S and (a) $\alpha_{//}$, (b) $\alpha_{\perp}$.

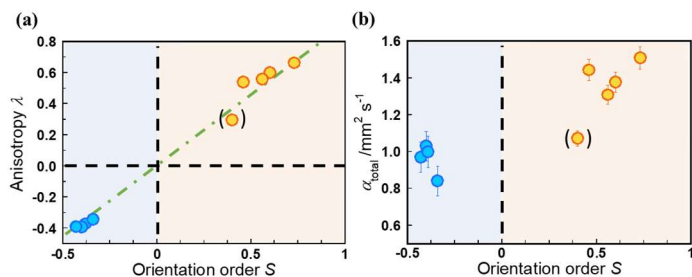


Fig. 5 Relationship of S and (a) anisotropy λ , and (b) α_{total} .

熱拡散に対する秩序構造の寄与を検討するため、各試料に対し GI-WAXS 測定を実施した。面内配向膜の GI-WAXS 像には、Sm 液晶の層反射が赤道線上に、隣接する分子鎖の最近接距離に対応する散漫散乱が子午線上にそれぞれ集中して観測された (Fig. 6 (a))。一方で、せん断配向膜では Sm 液晶様の散乱の他に、鋭い回折斑点が複数観測され (Fig. 6 (b))、面内配向膜と比べ結晶化度が高いことが示唆された。そこで、結晶部の熱拡散率への寄与を評価するため、結晶の回折が明瞭なせん断配向試料について、異なる温度 (270, 300, 330, 350°C) で再熱処理することで、結晶化度が異なる試料を調製し、GI-WAXS 測定を行った。試料の相対結晶化度は Fig. 7 (a) に示す GI-WAXS 像の回折斑点の面積強度から計算することで評価した (Fig. 7 (b))。熱処理温度の増加に伴い、相対結晶化度は単調に増加した一方、 α_{total} の変化は最大で 10% 内にとどまり、せん断配向膜と面内配向膜の間の α_{total} の大きな差には、結晶性以外の因子が寄与していると考えた (Fig. 7 (c))。

そこで、GI-WAXS 法では捉えられていない μm スケールの構造を POM 観察により評価した。各試料の代表的な POM 像を Fig. 8 に示す。せん断配向膜ではせん断印加方向と垂直な方向に縞模様が確認された一方、面内配向膜では粒状模様が確認された。これらの模様は偏光子の回転に応じて明るさが変化するため、配向が異なる液晶ドメインとその境界に対応すると考えられる。そこで、これらの POM 像から、せん断膜の長軸、短軸長、および面内配向膜のドメイン寸法を評価した (Fig. 9)。

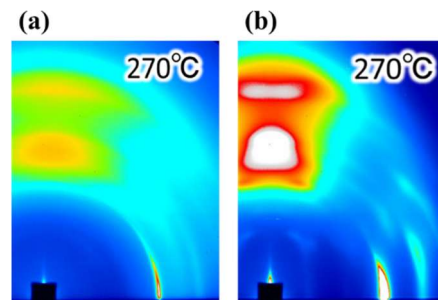


Fig. 6 GI-WAXS images of (a) planar and (b) shear oriented PI. The X-ray beam was irradiated perpendicular to shear.

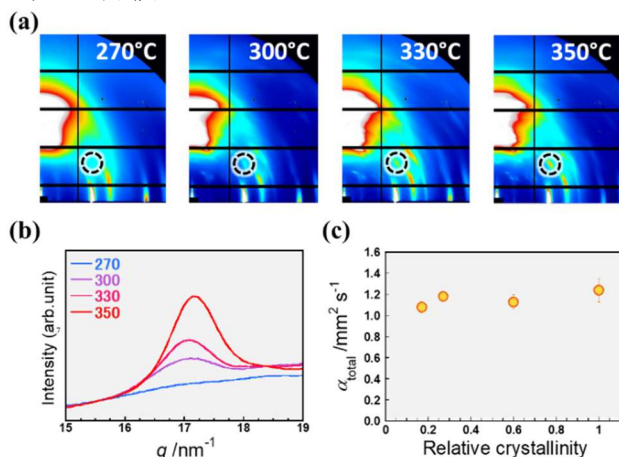


Fig. 7 (a) GI-WAXS images of shear-oriented films imidized at different temperatures, (b) comparison of the peak intensity of crystalline diffraction spots, and (c) relationship between relative crystallinity and α_{total} .

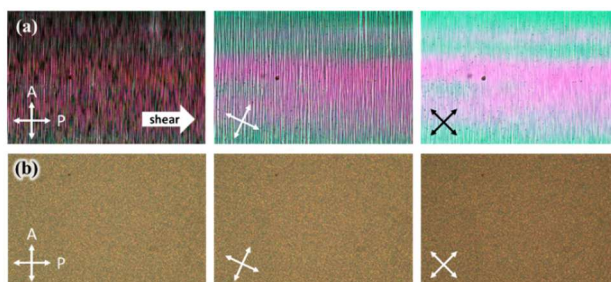


Fig. 8 Polarized optical micrographs of (a) shear and (b) planar oriented PI films.

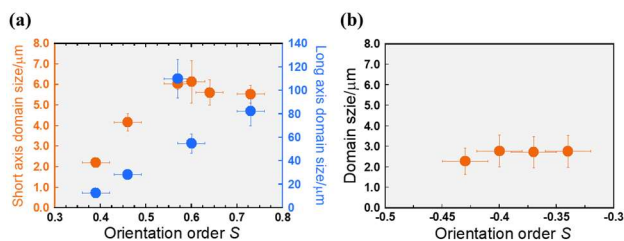


Fig. 9 S dependence of domain size: (a) shear oriented, (b) in-plane oriented film.

ドメインの寸法は S の増加に伴って増大する傾向を示し、せん断配向膜の短軸では面内配向膜のドメイン寸法の数倍に達した。これは、せん断によってドメイン同士が融合して境界が減少し、巨視的な配向が生じたためと考えられる。また、ドメインの面積から POM 像内でのドメイン数密度を評価すると、ドメイン数密度と α_{total} の間には負の相関が認められた (Fig. 10)。このことから、 S が異なる試料間での α_{total} の差はドメインの数密度の差に起因しており、ドメインの境界の比表面積が大きい、(ドメイン寸法が小さい) 面内配向膜において α_{total} が減少したと考えた (Fig. 11)。

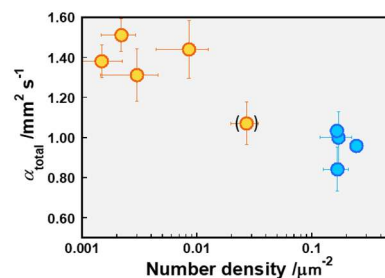


Fig. 10 Relationship between α_{total} and number density of domain.

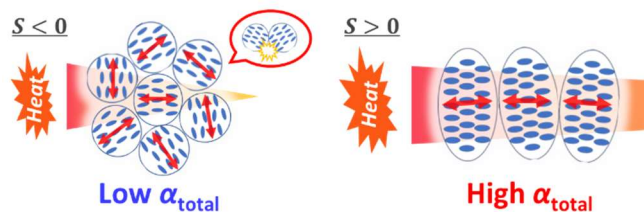


Fig. 11 Schematic diagram of α_{total} decrease mechanism.

【結論】

本研究では、液晶性 PAE 前駆体の製膜法を変えることで配向性の異なる PI 膜試料を調製し、それらの熱拡散率を比較した。その結果、 S が大きいせん断配向膜では熱拡散率の異方性が増加するだけでなく、試料の全方向の熱拡散率の総和である α_{total} も面内配向膜と比較して最大で 70%以上増加することが明らかとなった。 α_{total} は GI-WAXS 測定から評価した結晶化度にはほぼ依存しなかった一方、POM 像から評価した液晶ドメインの数密度に対しては強い負の相関が見られた。同一の化学構造をもつ配向試料において α_{total} が変化した結果から、配向平均化の計算過程では考慮していないドメイン境界が熱の移動を阻害すると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Murabayashi, *Int. J., Thermophys.*, **2001**, 22, 277.
- [2] S. Hara, S. Ando, R. Ishige, *Polymer*, **2023**, 281, 126100.
- [3] F. Takahashi, K. Ito, J. Morikawa, T. Hashimoto, and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, 7200.
- [4] J. Morikawa, T. Hashimoto, *J Appl Phys*, **2009**, 43, 7200.