

光架橋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

【緒言】 全芳香族ポリイミド(PI)は高い耐熱性, 機械的強度を有し, 回路基板の絶縁膜などに利用されている. 高分子は一般に体膨張しやすく, PI と回路基板に用いられる無機・金属材料の間の体積熱膨張率(CVE)の大きな差が, 剥離・亀裂などの欠陥の原因になるため, PI の CVE 低減が求められている. 一般に, 剛直な PI 分子鎖は強く面内配向し, 面外方向の CTE が大きく, これは膜厚方向に架橋(共有結合)を導入することで低減できる[1]. 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ている[2]. Sm 相の層構造内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, 効率的な架橋による CVE の低減を期待した. しかし先行研究では, 液晶性 PAE (EBPA-TFDB)から調製した PI の CVE は, 架橋後に増加した. 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で, 架橋に伴う形態変化によって液晶の秩序構造が消失したことと起因すると推察した. そこで本研究では, PAE の主鎖骨格に光二量化能を有するフェニレンジアクリル酸(PDAA)を導入し(**Fig. 1**), 液晶秩序性を乱さない高効率の架橋とそれに基づく CVE の低減を目指した.

【実験】 ジフェニルアセチレン骨格からなる酸二無水物(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(EB4-TFDB)を合成した. EB4-TFDB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非晶性を示すPAEを合成し, 同様の熱処理により非晶性PI膜(Non LC PI_270), これを熱架橋したPI膜(Non LC PI_400)を得た. これらの膜について密度をCCl₄/Hexane溶液を用いた浮沈法により測定した. さらに, このPI膜の光物性を紫外可視, および蛍光分光法により調査した.

【結果と考察】 各PI膜の密度と先行研究で計測されたCVEの関係を**Fig. 2**に示す. 非晶性PIでは熱架橋によってCVEが減少し, 密度は増加した. これに対し, 液晶性PAE溶液から調製したPIは液晶様の明確な秩序構造を示し, 熱架橋によってCVEは増加し, 密度は減少した. これは液晶配向場中においてが面内方向に選択的に架橋し, 面外方向の共有結合の生成頻度が低かったことにより, 膜厚方向の分子鎖間距離, ひいては自由体積が増加したことを示唆する. なおLC PI_270はそのポリドメイン構造に起因して光を散乱するため, 紫外可視吸収測定では広範囲に吸収を示すスペクトルが得られた(**Fig. 3**). また, EB4-TFDBの光吸収の基礎的知見を得るため光励起/発光測定を行ったところ, 励起スペクトル(蛍光波長=490 nm)に378 nmピークを示し, この波長で励起した発光スペクトルには490 nmのピークを認めた(**Fig. 4**). 現在, EB4-TFDBの低分子モデル化合物を用いて, この発光現象の原理究明, およびPDAAを導入したEB4-TFDBの合成検討を進めている.

【参考文献】 [1] Ando et al, *Polymers*, **2018**, 10, 761. [2] Tanaka and Ishige et al., *Macromolecules*, **2019**, 52, 5054.

Evaluation of optical properties of fully aromatic polyimide with layered order aimed at photocrosslinking, Yodai TANNÔ, Yuta OHSAKO, Ryohei ISHIGE(Dept. Chem. Sci. Eng. Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan) TEL & FAX: +81-5734-3757, E-mail: tanno.y.ab@m.titech.ac.jp

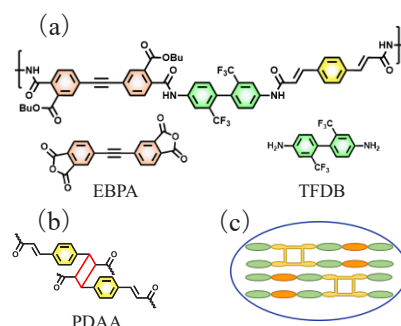


Fig. 1 (a) Chemical structures of PAE and monomers, (b) photodimerization of PDAA, (c) photocrosslinking between molecular chains.

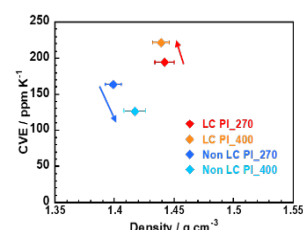


Fig. 2 CVE vs. density of PI via amorphous and liquid crystalline phases, before and after thermal cross-linking.

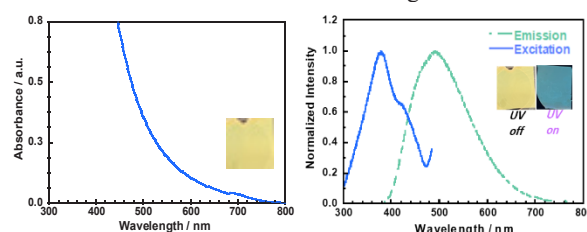


Fig. 3 UV-vis absorption spectrum of LC PI_270. **Fig. 4** Excitation and emission spectra of LC PI_270.