

秩序のキャラクタリゼーション

3.1 ポリイミドフィルムの秩序構造の諸問題

静岡理科大学
古知 政勝

現在、芳香族ポリイミド (PI) の需要が、宇宙航空からマイクロエレクトロニクスの分野にまで拡大している中で、そのキャストフィルムの熱・力学・電気・光物性などと凝集構造の関係を明らかにすることは、ますます重要な課題になってきている。

磯田等¹⁾によって、イミド化温度と凝集構造の関係が初めて明らかにされて以来、分子鎖が密に充填した「秩序構造」という概念は、諸物性を説明するキーワードとして頻繁に用いられている。しかし、秩序構造と結晶構造はどこが違うのか、秩序構造中での分子鎖の並び方およびコンフィギュレーションはどうなっているのか、というような基本的なことが必ずしも明かではない。このような諸問題を整理し、解明の道筋を論ずるのが本稿の目的の一つである。一方、ポリイミドの凝集構造の形成には、ポリアミド酸 (PAA) のイミド化反応が強く関与している。したがって、秩序構造形成の動的過程とイソイミドの生成という副反応が秩序構造に及ぼす影響についても言及してみたい。

3.1.1 ポリイミド鎖の秩序構造の特徴

完全棒状ポリイミドは言うまでもないが、屈曲性のポリイミドでさえも Kuhn のセグメント長を考慮すれば、すべて剛直鎖とみなすことができる²⁾。図 1 に、典型的な剛直鎖と柔軟鎖がつくる秩序構造を示した。一般的には、剛直鎖としてはネマティックな液晶高分子を、柔軟鎖としては折り畳み状のラメラ結晶をつくる汎用高分子を想定されたい。図中の太線部は、分子鎖が密に充填している秩序構造に対応している。

剛直鎖のつくる秩序構造の一般的な特徴として、次の 3 点が考えられる。すなわち、(1) 秩序構造の存在する秩序領域の個々の大きさは小さい、(2) 秩序領域の「融点」は、非常に高い、(3) 秩序構造中の分子軸はフィルム面に配向しやすい、ことである。

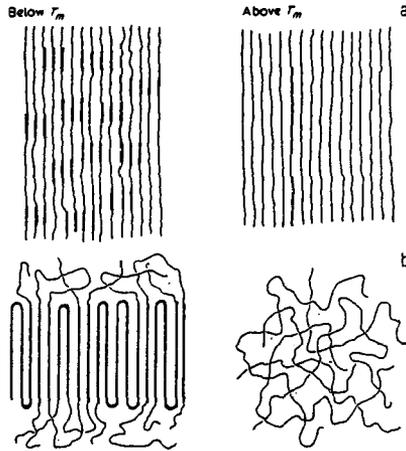
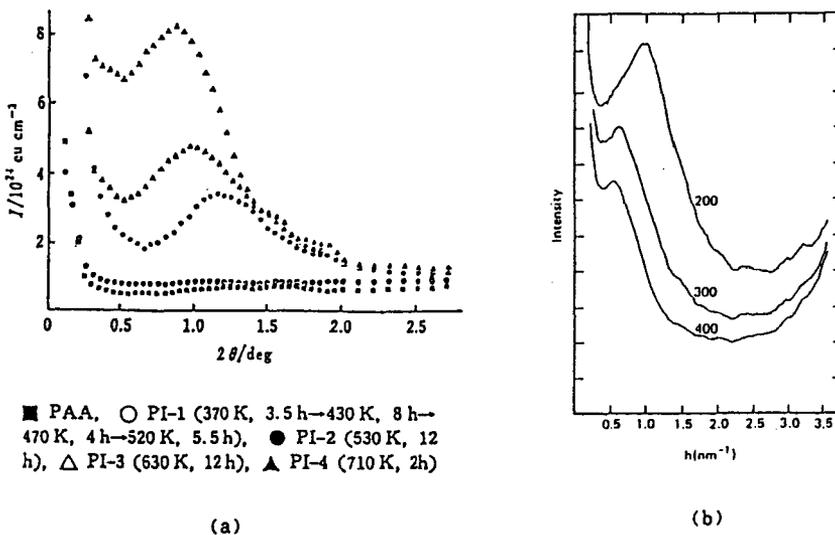


図1 剛直鎖(a)と柔軟鎖(b)とがつくる秩序構造

秩序領域の大きさが小さいことは、分子鎖が平行に並んだネマティック構造では表面エネルギーが小さくなること、および、剛直鎖は分子軸方向にはすべりにくいから核の成長が妨げられる、という2つの理由から期待される帰結である³⁾。広角X線回折測定では、結晶の大きさが50 Å程度になると、無定形高分子と区別がつかなくなる。秩序領域の体積分率が約50%のKaptonフィルムでも、その広角X線回折写真が結晶的な回折を示さないのは⁴⁾、個々の秩序領域の大きさがかなり小さいためである。

秩序領域の「融点」が高くなるのは、図1(a)で明らかなように、「融解」前後のエントロピー差が非常に小さいからである。多くのポリイミドの秩序領域の「融点」は、熱分解温度を超えていると思われる。最近、低誘電率のポリイミドフィルムの開発に伴い、分子鎖の面内配向性が詳しく調べられるようになった。柔軟鎖では、ラメラの表面エネルギーを小さくするために分子軸はフィルム面に垂直になるのに対して、ポリイミド鎖では、剛直性が増すほど分子軸は面内に配向する^{5,6)}。

3.1.2 秩序構造とイミド化条件



■ PAA, ○ PI-1 (370 K, 3.5 h→430 K, 8 h→470 K, 4 h→520 K, 5.5 h), ● PI-2 (530 K, 12 h), △ PI-3 (630 K, 12 h), ▲ PI-4 (710 K, 2h)

図2 PI(PMDA/ODA)の小角X線散乱のイミド化温度依存性:
(a) by Isoda et al.¹⁾ (b) by Russell⁷⁾

ポリイミドフィルムの凝集構造に最も大きな影響を与えるイミド化の因子は、イミド化温度である。例えば、PI(PMDA/ODA)の場合、250℃までの段階的なイミド化で得られるフィルムは無定形構造を示すが、ガラス温度付近でいきなりイミド化すると、秩序構造の形成が顕著である⁹⁾。ただし、屈曲性で剛直鎖長の小さなPI(DPO/ODA)や、不規則な屈曲性の繰り返し単位をもつPI2080などに分類されるポリイミドの凝集構造は、イミド化温度にはほとんど関係なく無定形である。

図2に、PI(PMDA/ODA)の角X線散乱曲線のイミド化温度依存性を示す。(a)は磯田等¹⁰⁾の、(b)はRussell¹¹⁾のデータである。イミド化温度の範囲は大体対応しており、ポリアミド酸フィルムは、共に基板から剥離された状態でイミド化されている。両方のデータにおいて、ピークの位置はイミド化温度の上昇と共に低角側に移動しており、高温でイミド化するほど分子鎖間秩序に対応する長周期構造が成長することを示している。しかし、秩序領域と非秩序領域の間の電子密度差に対応するの強度変化の傾向は、イミド化温度の上昇に対して逆である。この点は未だ未解決であるが、筆者らは、主として電気炉の昇温速度の違いではないかと考えている。

ポリイミド鎖の配向は、イミド化時の応力に敏感であり、基板の有無、キャスト溶媒の揮散に伴う体積収縮、膜厚などの諸因子に影響されるが⁹⁾、凝集構造との関係を定量的に明らかにすることは今後の課題である。ここで、特筆しておきたいことは、棒状ポリアミド酸鎖の延伸による一軸配向が、汎用高分子と比較して容易であることである⁹⁾。種々の延伸技術を使って、優れた高強度・高弾性率ポリイミドフィルムが得られている¹⁰⁾。

3.1.3 秩序構造と結晶構造

ポリイミドフィルムの秩序構造を1章の一般論よりも少し微視的なレベルで検討してみよう。

まず、秩序領域の分子のパッキングの程度は、どうであろうか。図3は、PI(PMDA/ODA)フィルムの密度と秩序領域の体積分率のプロットである¹¹⁾。この図から、秩序領域の密度は1.49g/cm³と推定されるが、これは結晶の密度1.58g/cm³に比較してかなり小さく、秩序構造と結晶構造では分子鎖の配列に差があることを示唆している。一方、非秩序領域の密度は1.39g/cm³と大きく、PI(PMDA/ODA)フィルムは不均一2相構造をとるとはいえ、全体の均一性は高いことがわかる。このことは、Kaptonの示す広い温度範囲にわたる優れた力学特性を説明する要因の一つである。

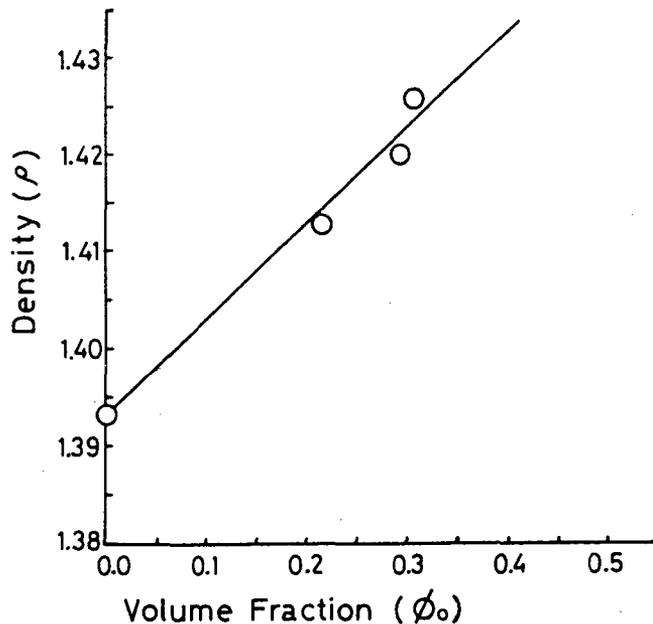


図3 PI(PMDA/ODA)フィルムの密度と秩序領域の体積分率

ところで、「ポリイミドフィルムの高いガラス温度や着色は、分子間電荷移動による^{12,13)}」という仮説は、極めて魅力的である。この仮説を図示すると図4(a)のようになる。すなわち、ある主鎖の芳香環から隣の主鎖のイミド環へ π 電子の移動が起こるのであるが、その時には、これらの環はサンドウィッチ型に配置していなければならない。長谷川等^{14,15)}は、ポリイミドのモデル化合物の蛍光スペクトルを

系統的に調べて、それらが Mulliken の分子間電荷移動理論で説明できることを明らかにした。そして、PI(PMDA/ODA) フィルムでは、イミド化温度の上昇と共に上述のサンドウィッチ構造の濃度が増し、蛍光強度が増加することを報告している。

上に述べた長谷川等の研究は、磯田等の図 2 (a) の測定結果を支持するものであるが、同時に、ポリイミドの蛍光スペクトルが、分子レベルで秩序構造を解明する有力な手法であることを示した。さらに興味深いことは、分子間電荷移動仮説が、ポリイミドの秩序構造と結晶構造の分子鎖の配置に対して、決定的な形で関わることである。良く知られていることであるが、結晶中の隣接するポリイミド鎖では、図 4 (b) のように、イミド環同士が向き合っている。ゆえに、分子間電荷移動仮説が正しければ、ポリイミド結晶では、可視領域の蛍光スペクトルは観測されないはずである。実験による検証が必要である。

ポリイミドフィルムの凝集構造の定量的な構造解析は、筆者等によって初めて行われたのであるが¹⁰、そこで最も論議を呼んだのは、秩序-非秩序の一次元 2 相模型のラメラ軸が分子鎖軸と直交している模型を提出したことであった。当時、既に、高温延伸したポリイミド繊維に対しては、ラメラ軸と分子鎖軸の方向の一致している不均-2 相構造模型が提案されていた¹⁷。結論を言えば、筆者等の模型は間違っていて、正しくは、未延伸フィルムにおいても、ラメラ軸と分子鎖軸とは同方向であると言うべきである。図 5 は、Kapton の小角 X 線散乱写真であるが⁴⁾、フィルムの edge 方向から見ると、内側の長周期と外側の繰り返し単位は、共に、水平方向に配向していることがわかる。Russell 等¹⁸⁾は、このことを Kapton の延伸フィルムでも確認している。したがって、報告されている PI(PMDA/ODA) フィルムの秩序領域の厚さは、20~40 Å なので¹⁰、分子鎖が平行に並んでいるのは、繰り返し単位の 1~2 個分ということになる。

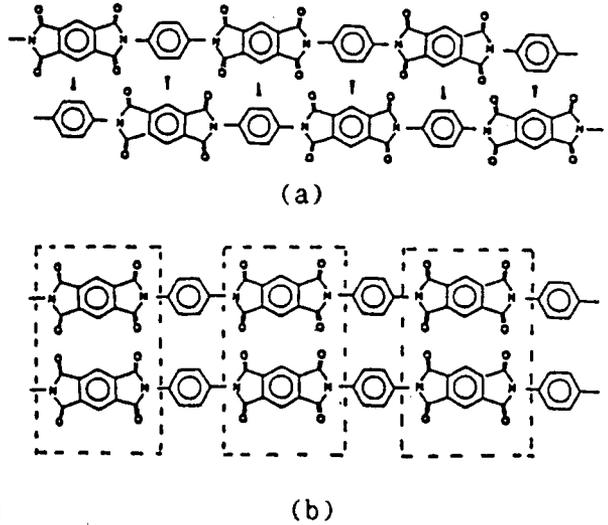


図 4 秩序領域 (a) と結晶 (b) における PI 鎖

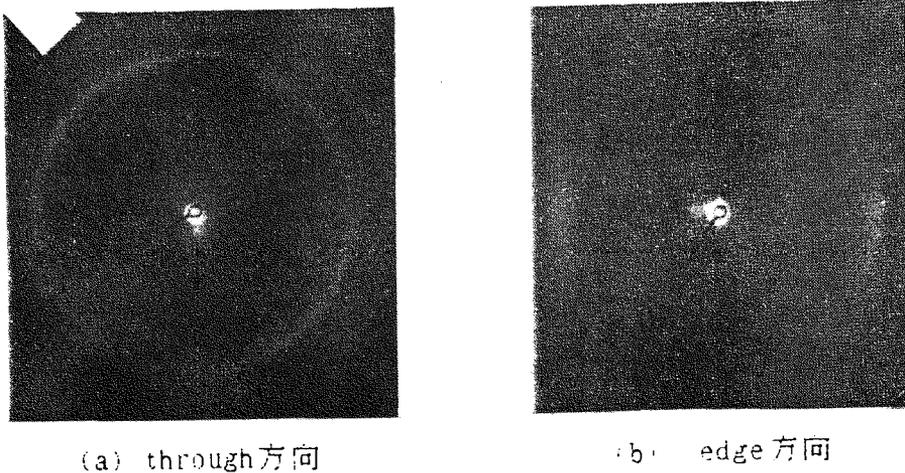


図 5 Kapton H の小角 X 線散乱写真

3.1.4 秩序構造の中の一次構造

PI(PMDA/ODA)を含むポリイミド鎖のコンフィギュレーションに関して、エーテル結合などの屈曲性結合基の両側の芳香環は、ほぼ自由回転に近いと云われている¹⁹⁾。ポリイミドフィルムで、延伸などの大変形に関与しているのは、主としてこの部分の運動である。しかし、この章では、図6に示したイミド環の内部回転に注目したい。なぜなら、隣接するイミド環と芳香環との内部回転は、降伏現象の分子論的機構²⁰⁾などの力学特性だけでなく、ポリイミドの電子状態にも深く関わっているからである。

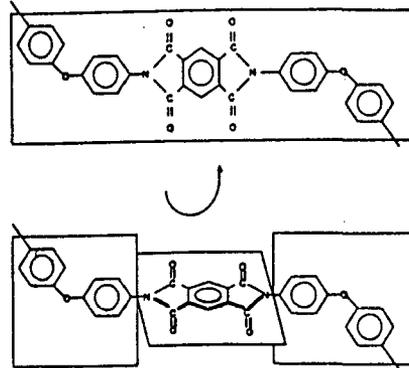


図6 イミド環の内部回転

溶液中のモデル化合物では、図6の内部回転のポテンシャル障壁は、約7kcal/molと高いので²¹⁾、分子鎖間相互作用を無視できないフィルム中のイミド環の回転はかなり高温まで凍結されていると考えられる。そして、3章で述べたように、分子鎖のバックグエネルギーおよび分子間電荷移動型蛍光スペクトルを考慮すると、秩序領域でも結晶中でも、イミド環の内部回転角 $\omega = 0$ で、イミド環と芳香環は同一平面上にあることが結論される。なお、ポリイミドフィルムの可視部の蛍光スペクトルに関して、Frank等²²⁾は、分子内電荷移動を提出している。この場合でも、同じ分子鎖内で隣接しているイミド環と芳香環が同一平面上にある時に、最も強い π 電子の電荷移動が起こる。希薄溶液中のモデル化合物の紫外部の吸収スペクトルは、分子内電荷移動モデルによって理論的にも説明できるが²³⁾、それよりはるかに長波長側に現れるフィルムの吸収および蛍光スペクトルは、やはり、分子間電荷移動に起因すると思われる。

3.1.5 秩序形成の動的過程

これまで、ポリイミドの分子鎖秩序の構造を議論してきたが、最後に、秩序形成の動的過程に関する次の二つの話題、すなわち、(1) フィルムにおける結晶成長、および、(2) イソイミド化反応の影響、をとりあげたい。

最近、ポリイミドフィルムにおける結晶形成の珍しい例が報告された²⁴⁾。3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノピフェニルから合成されるPI(BPDA/PFMB)は、反応液のメタクレゾール中で液晶を形成する。図7は、キャスト法で作成したPI(BPDA/PFMB)フィルムを400℃で700%延伸した後、425℃の定応力下で、種々の時間熱処理した時の広角X線回折の測定結果である。熱処理時間とともに成長する $2\theta = 17.1^\circ$ のピークは、結晶の(310)面に対応する。図7のデータを Avrami 則で解析すると、初期の段階では、結

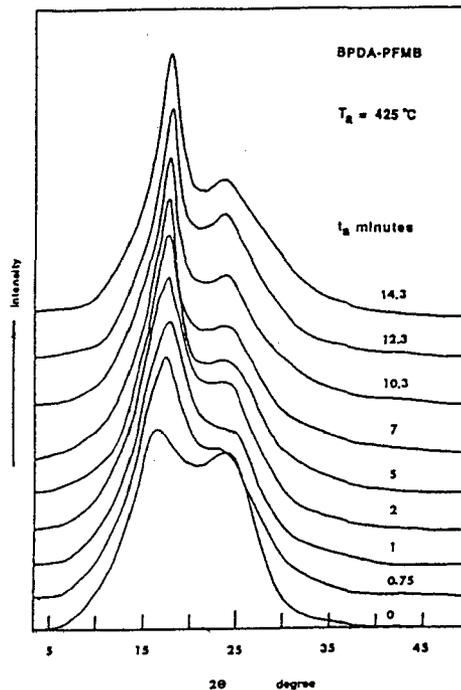


図7 PI(BPDA/PFMB)における結晶成長

晶は、長距離的な分子運動を伴って2次元的に成長していることが結論される。換言すれば、フィルムの膜厚の10分の1程度の長いポリイミド鎖が、面内配向しながら結晶をつくっていくわけで、その機構の理論的解明が期待される。また、同じPI(BPDA/PFMB)の繊維試料について、結晶部分と無定形部分との密度差が極めて小さいことが報告されている²⁹⁾。このことは、ポリイミド鎖のような剛直鎖の凝集状態においては、通常の柔軟性の高分子系で用いられている「無定形」という概念が不適当であることを意味している。

一般に、化学イミド化反応の副生成物として得られるイソイミドは、加熱により速やかに正常のイミドに変化すると云われている。しかし、ポリイミドフィルムの表面の研究が進展するにつれて、加熱イミド化法で作られるKaptonの表面のイソイミドの残存も指摘されている²⁶⁾。また、一方で、屈曲状のイソイミドを積極的に利用して、ポリイミドの加工性を改良する試みもある²⁷⁾。筆者等は、完全棒状のPI(PMDA/PDA)の分子鎖秩序に対するイソイミドの影響を調べた²⁸⁾。PI(PMDA/PDA)のフィルムは、未延伸のPAA(PMDA/PDA)から加熱イミド化で作るのは難しいが、化学イミド化を併用すれば、それが可能になる。無水酢酸とピリジンの混合溶媒を使ってイミド化する時に生ずるイソイミドは、250℃の熱処理後は、赤外スペクトル上ではほとんど観測されない。しかし、分子鎖間秩序や熱機械特性には、イミド化の方法の影響が顕著に現れる。図8は、2つのイミド化法によるPI(PMDA/PDA)フィルムの広角X線回折写真であるが、(a),(b)の試料の最終的な熱処理は550℃まで完了している。約5Åの分子鎖間距離に対応する水平方向のDebye環の線幅を比較すると、明らかに、化学イミド化を経たフィルム(b)の方が広い。これは、PI(PMDA/PDA)のガラス温度は約700℃と高いので、550℃の熱処理では、イソイミドを取り込んで歪んでいる空間格子を修正できないためと考えられる。

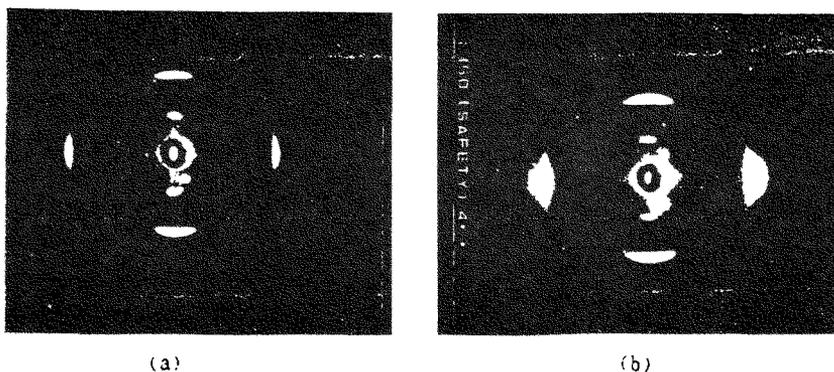


図8 PI(PMDA/PDA)の加熱イミド化(a)と化学イミド化(b)

文献

- 1) S. Isoda; H. Shimada; M. Kochi; H. Kambe, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 19, 1293 (1981).
- 2) M. Bessonov; M. Koton; V. Kudravytsev; L. Laius, "Polyimides", p 172 (Consultants Bureau, New York, 1987).
- 3) D. Blundell, *Polymer* 23, 359 (1982).
- 4) M. Kochi; H. Shimada; H. Kambe, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 22, 1979 (1984).
- 5) D. Boese; H. Lee; D. Yoon; J. Swalen; J. Rabolt, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 30, 1321 (1992).
- 6) S. Molis, "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization", p. 659 (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- 7) T. Russell, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 22, 1195 (1984).
- 8) T. Russell; H. Guggler; J. Swalen, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 21, 1745 (1983).
- 9) V. Smirnova; M. Bessonov, "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization", p. 563 (Elsevier, Amsterdam, 1989).

- 10) 古知政勝、「プラスチックフィルムの延伸技術と評価」、p. 240 (技術情報協会、1992)
- 11) M. Kochi; H. Kambe, *Polym. Eng. Rev.*, 3, 355 (1983).
- 12) M. Fryd, "Polyimide", Vol.1, p. 377 (Plenum Press, New York, 1984).
- 13) D. Erskine; P. Yu; S. Freilich, *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.* 26, 465 (1988).
- 14) M. Hasegawa; M. Kochi; I. Mita; R. Yokota, *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.*, 27, 263 (1989).
- 15) M. Hasegawa; M. Kochi; I. Mita; R. Yokota, *Eur. Polym. J.*, 25, 349 (1989).
- 16) M. Kochi, "Handbook of Polymer Science and Technology", Vol. 2, p. 697 (Marcel Dekker, New York, 1989).
- 17) L. Slutsker; L. Utevsikii; Z. Chereiskii; K. Perepelkin, *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 58, 339 (1977).
- 18) T. Russell; H. Brown, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 25, 1129
- 19) M. Bessonov; M. Koton; V. Kudravytsev; L. Laius, "Polyimides", p. 170 (Consultants Bureau, New York, 1987).
- 20) S. Wellinghoff; H. Ishida; J. Koenig; E. Baer, *Macromolecules*, 13, 834 (1980).
- 21) R. Hayashi; S. Tazuke; C. Frank, *Macromolecules*, 20, 983 (1987).
- 22) E. Wachsman; C. Frank, *Polymer*, 29, 1191 (1989).
- 23) J. Salley; C. Frank; T. Miwa; R. Roginski, "Advances in Polyimido Science and Technology", p. 441 (Technomic, Pennsylvania, 1993).
- 24) S. Cheng; F. Arnold; A. Zhang; S. Hsu; F. Harris, *Macromolecules*, 24, 5856 (1991).
- 25) S. Cheng; Z. Wu; M. Eashoo; S. Hsu; F. Harris, *Macromolecules*, 32, 1803 (1991).
- 26) C. Chauvin; E. Sacher; A. Yelon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 583 (1986).
- 27) A. Landis; A. Chow; R. Hamlin; K. Lau, "Advances in Polyimido Science and Technology", p. 110 (Technomic, Pennsylvania, 1993).
- 28) 古知政勝、「ポリイミド樹脂」、p. 213 (技術情報協会、1991)