

# 熱イミド化反応によって誘発される ポリイミド鎖の面内配向

東邦大学理学部 長谷川匡俊・俣野孝文・進藤洋一・杉村徳子

【緒言】ガラス基板上にキャストされたポリアミド酸 (PAA) フィルムを基板から剥さず、あるいは剥したフィルムの四辺を金属枠で固定したままで熱イミド化すると free-cure した場合よりも低熱膨張率のポリイミド (PI) が得られることが知られており、これは基板あるいは枠によってイミド化時の熱収縮が妨げられた結果、ポリイミド鎖のフィルム面内の配向が強まったためと説明されている<sup>1)</sup>。しかしながら反応収縮を妨げる程度ではマクロにはわずかな延伸にすぎず、PI鎖を高度に面内配向させるためのドライビングフォースとしては弱すぎるように思われる。また色々なPIあるいはPAA鎖の面内配向の程度を定量的に見積もるような有効な手段はなく、今のところフィルムの複屈折<sup>2,3)</sup>やx線法<sup>3-5)</sup>によって評価されている。PI(BPDA/PDA)のような比較的直線性のよいPIでは、低度に一軸延伸(延伸率60%程度)したPAAフィルムを熱イミド化する過程で、延伸方向にPI鎖が著しく自発的に配向することを以前報告したが<sup>6)</sup>、本研究では熱イミド化過程でPI鎖がどの程度自発的に面内配向するかに着目し、複屈折データとフィルム中に分散されたペリレンビスイミド色素の吸収二色性データを結び付けることによりPAA及びPI鎖の面内配向の程度を定量的に見積もり膜厚依存性を調べた。

【実験】二色性色素 N, N'-bis(2-methylcyclohexyl)perylenebisimide (MCPBI) (図1) を NMP に溶解し、PAA の DMAc 溶液と均一に混合後脱泡し、65℃ でガラス基板上にキャストし、色素濃度約  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  の種々の膜厚の PAA フィルムをつくった。これを 150℃, 200℃ で各 30 分、さらに 250℃ で 2 時間窒素中でイミド化した。

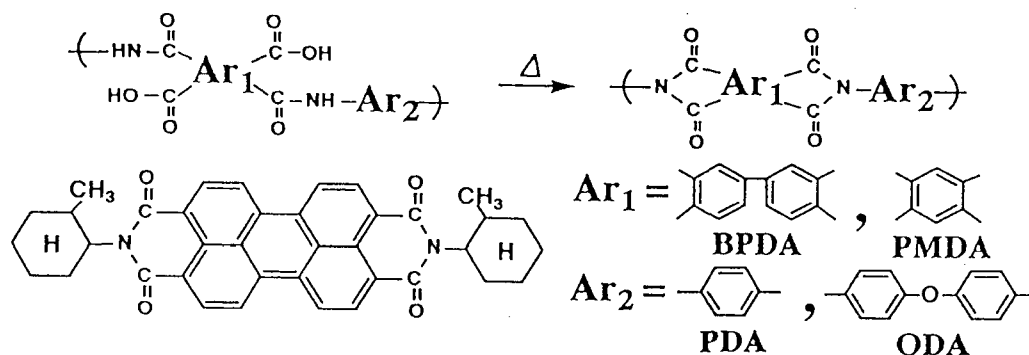


Fig.1 Chemical formulae of PAA, PI, and perylenebisimide dye.

S 及び P 偏光を入射角  $\theta$  でガラス基板上的フィルムに入射し、それぞれの光に対する吸光度 ( $A_S$  および  $A_P$ ) の比  $D (= A_P / A_S)$  を測定した。全ての試料について屈折角  $\alpha$  が  $28^\circ$  に

なるように $\theta$ を調節した。図2に2色比測定の様式図を示す。複屈折媒体ではS偏光（常光線）に対しては単純にスネル則が成り立つが、P偏光（異常光線）に対する屈折率 $n$ は屈折角 $\alpha$ の関数となる。

$$\text{スネル則 } n \sin \alpha = n_o \sin \theta \quad (\text{S偏光では } n = n_o) \quad (1)$$

$$n^{-2} = \cos^2 \alpha / n_o^2 + \sin^2 \alpha / n_e^2 \quad (2)$$

ここで $n_o$ 、 $n_e$ はそれぞれ常光線、異常光線に対する屈折率である。 $\alpha = 28^\circ$ を満足する $\theta$ を正確に求めるため、屈折率( $n_o$ 、 $n_e$ )をAbbe屈折計(アタゴ-1T、D線)を用いて測定した。各試料の面内配向の程度は3次元等方分布の場合の2色比( $D = 1$ )及び2次元等方分布(完全面内配向状態)の場合の2色比( $D_o = \cos^2 \alpha$ )を基準にして、 $f = (1-D)/(1-D_o)$ を面内配向のパラメーターとして求め比較した。

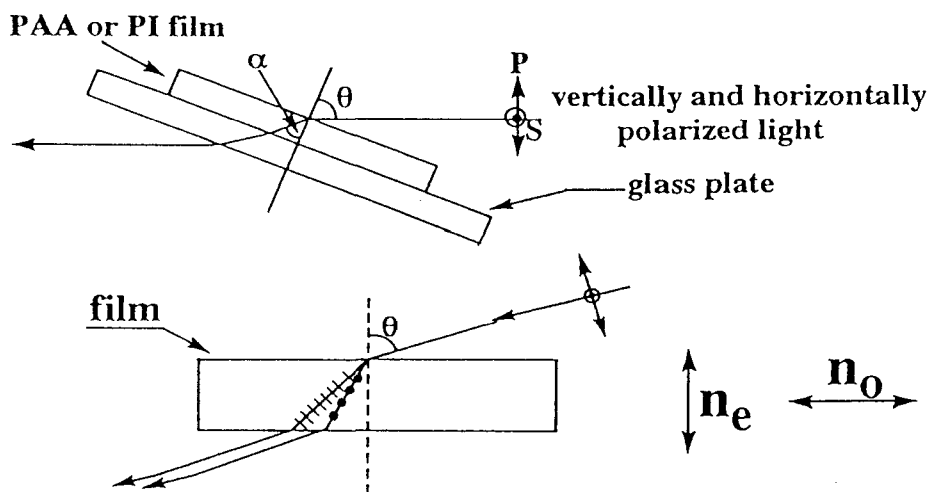


Fig.2 Schematic diagram for in-plane orientation measurement.

【結果と考察】図3にBPDA/PDA系(ガラス基板上cure)の複屈折 $\Delta n (= n_e - n_o)$ の膜厚依存性を示す。PAA、PI共に厚いフィルムほど $\Delta n$ は小さくなった。PAAでは小さな複屈折しか示さないのに比べPIでは非常に大きな $\Delta n$ を示した。これを基にして(1)、(2)式よりPAAとPI鎖(ガラス基板上cure)の面内配向パラメーター $f$ の膜厚依存性を求めた(図4 a)。分子鎖が剛直であるBPDA/PDA系ではPAAの段階でも幾分面内配向しているもののその大きさは小さい。しかし熱イミド化により面内配向が著しく高まっていることが明らかになった。またかなりフィルムが厚くなっても $f$ 値は急激には減少していない。このような自発的の面内配向挙動は、ポリマー鎖の屈曲性が高いBPDA/ODA系では全く見られなかった(図4 b)。PMDA/ODA系ではPAAの段階で幾分面内配向しており、イミド化により面内配向が高まることをx線法で定性的に示されているが、図4 cを見る限りその程度はBPDA/PDA系に比べずっと小さいことがわかった。またリファレンスとして屈曲性の高いポリ塩化ビニルの $f$ 値は約0.05であり3次元ランダム分布に近いことがわかった。このように熱イミド過程で起こるPI鎖の自発

的な面内配向挙動はそのPI鎖の直線性に強く依存しており、このことは以前報告した一軸配向に関する自発的な分子配向挙動と類似している。図5はガラス基板上でイミド化したPI (BPDA/PDA)とfree-cureしたそれとの比較を示している。明らかにfree-cureした方が面内配向の程度が低いことがわかる。なぜ直線性の高いPI系ではイミド化するとき自発的に面内配向が進むのかという疑問に対して明瞭な答は今のところないが、イミド化が部分的に起こるとサーモトロピック液晶的な性質が現れ、各ドメインの配向がわずかな配向操作（反応収縮を妨げただけの）によって誘発されたのではないかと考えている。また単イミド化でもかなり自発的な面内配向が起こることからガラスのような表面による配向の誘発が直接の原因ではないと思われる。

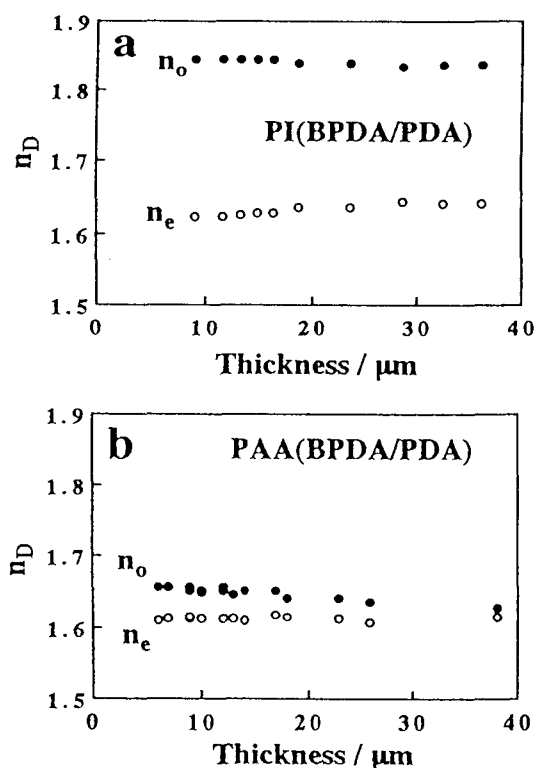


Fig.3 The ordinary( $n_o$ ) and extraordinary ( $n_e$ ) refractive indices of PAA(BPDA/PDA) and PI(BPDA/PDA) films.

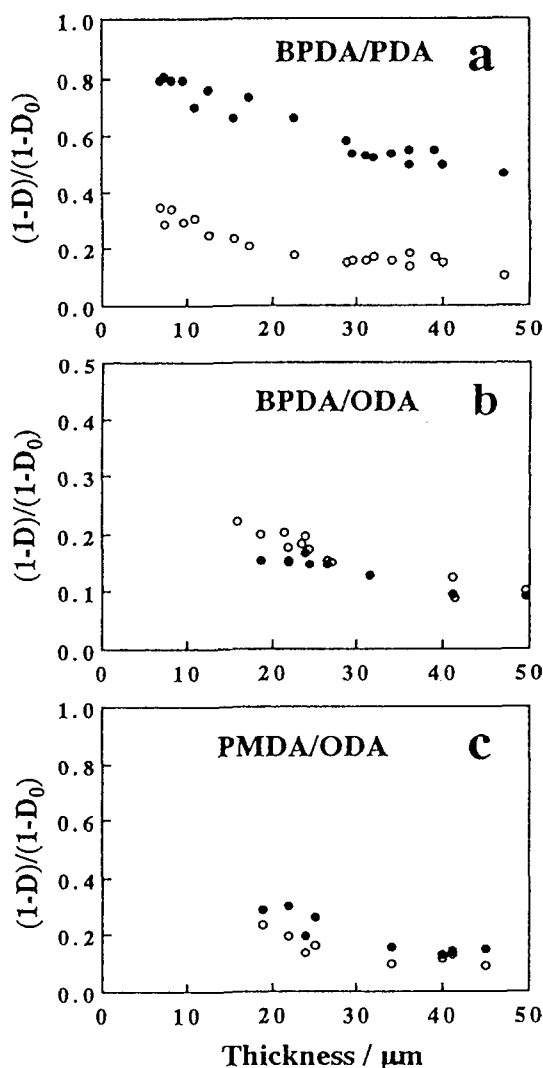


Fig.4 Thickness dependence of the in-plane orientation of PAA( $\circ$ ) and PI( $\bullet$ ) chains for (a)BPDA/PDA, (b)BPDA/ODA and (c)PMDA/ODA systems.

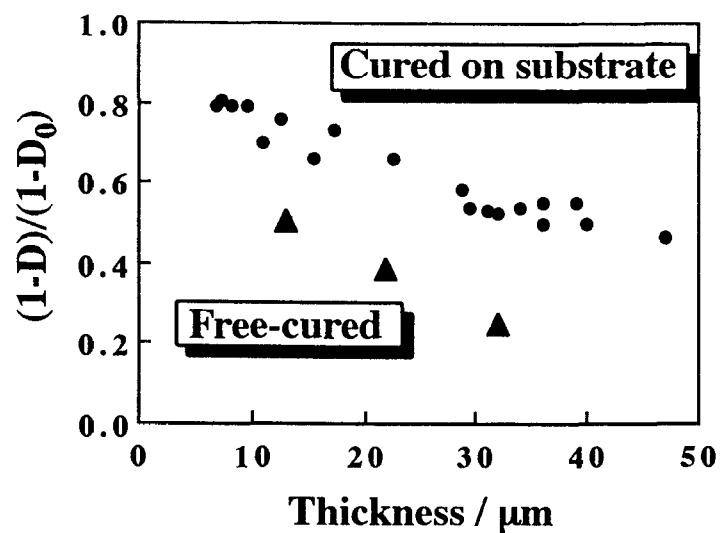


Fig.5 Thickness dependence of the in-plane orientation for PI(BPDA/PDA) cured on substrate (●) and free-cured (▲).

【文献】

- (1) S. Numata et al., *Polymer*, 28, 2282 (1987).
- (2) S. Herminghaus et al., *Appl. Phys. Lett.*, 59, 1043 (1991).
- (3) T. P. Russel et al., *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 21, 1745
- (4) N. Takahashi et al., *Macromolecules*, 17, 2583 (1984).
- (5) J. H. Jou et al., *Polymer*, 33, 967 (1992).
- (6) M. Hasegawa et al., *J. Polym. Sci. : B*, in press.