

可溶性ポリベンゾオキサゾールのフィルム特性とリオトロピック液晶性(1)

東邦大理 宮崎 達也、 長谷川 匡俊

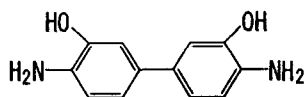
【緒言】

ポリアミド酸を熱イミド化して金属基板上にポリイミド膜を形成する際、イミド化反応に300°C以上の高温を必要とするため、膜と基板とのCTE差が大きい場合、室温に戻した時大きな熱応力が発生することになる。これに対して可溶性ポリイミドを塗付する方法では溶媒を蒸発させるのにそれほど高温を必要としないため、たとえCTE差があっても室温まで冷却した時の熱応力を抑えることが可能になる。しかしながら、多くの可溶性ポリイミドはT_gや機械的特性の点で十分でないのが現状である。更にポリイミドにおける強い分子間力は溶解性にとって不利である。そこでイミド基を含まずより分子間力の弱いと推測されるポリベンゾオキサゾール(PBO)に着目した。PBOは通常ポリリン酸(PPA)を用いて重合されるが[1]、ポリリン酸には可溶でも、有機溶媒に対する溶解性に乏しくキャスト製膜できないという難点がある。本研究では様々なPBO系の探索をした。その結果、有機溶媒に高い溶解性を示すPBO系を見出したのでPBOフィルムを作製し、膜物性の評価を行った。

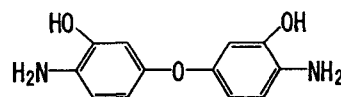
【実験】

PPAにビス(o-アミノフェノール) 即ち3,3'-Dihydroxybenzidine (DHB)、3,3'-Oxybis[4-aminophenol] (ADPE、日本化薬より供与)、4,6-Diaminoresorcinol dihydrochloride (DAR)、2,2'-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane (6F-BAPh)とジカルボン酸即ち2,2'-Bis(4-carboxyphenyl) hexafluoropropane (BIS-B-AF、セントラルガラスより供与)、4,4'-Dicarboxydiphenyl ether (DCDPE)、Terephthalic acid (TPA)、Hexanedioic acid bis(4-carboxyphenyl) ester (HABE)、1,10-Bis(4-carboxyphenoxy)decane (1,10-BCPD、和歌山科学より供与)を加え窒素気流中で100°Cまで加熱してモノマーを溶解させた後(モノマー濃度10wt%)、約10°C/minの昇温速度で200°Cまで加熱し、10分~3時間反応させて粘稠な溶液をえた。反応溶液の粘度が増加し、ほぼ一定となった時を重合の終点とした。反応溶液を大量の水中に滴下してポリマーを沈殿させ、メタノールで洗浄、乾燥させてPBOを得た。

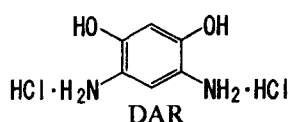
Bis(o-aminophenol)



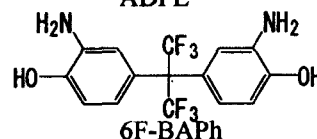
DHB



ADPE

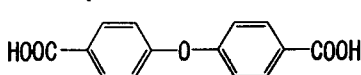


DAR

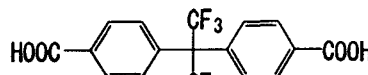


6F-BAPh

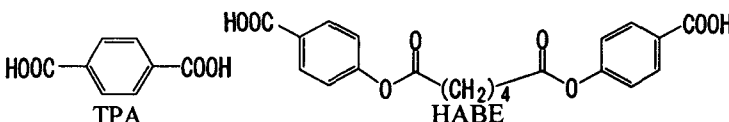
Dicarboxylic acid



DCDPE

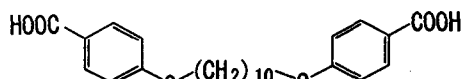


BIS-B-AF



TPA

HABE



1,10-BCPD

Fig. 1 Structures of monomers used.

還元粘度はNMP中30°C、0.5wt%の濃度でオストワルド粘度計を用いて測定した。NMPに可溶なPBOについて60~80°Cでキャストし、各温度(250~400°C、1時間)で熱処理をしてPBOフィルムを作製し、線熱膨張係数(CTE)、T_g、5%重量減少温度(T_d⁵)の測定を行なった。また屈折率を測定し、平均屈折率(n_{av})より誘電率(ε_{cal}=1.1n_{av}²)を見積もった。またPBO溶液およびキャスト膜の偏光顕微鏡観察を行い光学異方性を調べた。

【結果と考察】

①重合反応性

Table 1 に重合条件および重合結果をまとめた。メチレン鎖を含むジカルボン酸を用いた重合系

(DAR/HABE、DAR/1,10-BCPD)ではジカルボン酸のPPAに対する溶解性に乏しく、さらに200°Cまで上げると反応溶液が著しく黒色化することから、これらのジカルボン酸はPPA中では化学的に安定ではないようであった。そのためか反応溶液の粘度は全く上がらず、重合はほとんど進行しなかった。BIS-B-AFやDCDPEもPPAに対する溶解性はあまり高くないが、200°Cまで加熱することでPPAに溶解し、重合が進行した。ジカルボン酸の中でDCDPEを用いた場合特に重合速度が最も高いことから用いたジカルボン酸の中では最も反応性が高いと思われる。また、ビス(o-アミノフェノール)の中では6F-BAPhを用いた場合、高反応性のDCDPEとの組み合わせでさえも特に長い反応時間を必要としたことから、最も低反応性であるといえる。Table 1の中で5つの系について固有粘度を測定したところ、0.87~1.46 dl/gと比較的高分子量であった。その他多くの系でPPA溶液の粘度が増加し高分子量化されたことがうかがえたが、NMPに再溶解せず還元粘度を測定することは出来なかった。

Table 1 Polymerization conditions and reactivity.

	反応温度(°C)	反応時間(min)	重合反応性	η_{red} (dl/g)
ADPE/BIS-B-AF	200	70	○	1.46
ADPE/DCDPE	190	10	◎	0.872 ^{a)}
ADPE/TPA+BIS-B-AF	200	120	△	—
DHB/BIS-B-AF	200	120	○	1.31
DHB/DCDPE	190	10	◎	—
DHB/TPA+BIS-B-AF	200	120	△	—
6F-BAPh/DCDPE	200	180	△	0.891 ^{b)}
6F-BAPh/BIS-B-AF	200	150	△	0.890 ^{b)}
DAR/BIS-B-AF	200	120	○	—
DAR/HABE	130	240	×	—
DAR/1, 10-BCPD	200	390	×	—
DAR+DHB/BIS-B-AF	200	120	○	—
DAR+ADPE/BIS-B-AF	200	60	○	—

^{a)}0.5wt% in m-cresol ^{b)}0.5wt% in THF : NMP (v/v) = 1 : 1

②溶解性

Table 2に重合したPBOの各種有機溶媒に対する溶解性を示す。DHB/BIS-B-AF、ADPE/BIS-B-AF、ADPE/DCDPE、6F-BAPh/DCDPE以外は各種溶媒に対してほとんど溶解しなかった。特に含フッ素ジカルボン酸(BIS-B-AF)からなるPBOは有機溶媒に対して高い溶解性を示した。例えばDHB/BIS-B-AF系ではNMP(150°C)に対して7wt%、ADPE/BIS-B-AF系では14wt%まで溶解した。しかし、溶液の貯蔵安定性はそれほど良くはなく、DHB/BIS-B-AFの系では室温で6日後に、ADPE/BIS-B-AFの系では室温で3日後に溶液がゲル化した。そのため、PBOフィルムのキャストは溶解後すぐに行った。得られたPBOキャストフィルムは全て透明均一で強靱であった。

③膜物性と液晶性

熱重量分析よりキャストフィルム中に残留するNMPは250°Cで完全に蒸発することから、最低熱処理温度を250°Cとし、物性を測定した。また熱処理温度(250,300,350,400°C)依存性についても調べた。DHB/BIS-B-AF系は熱処理温度に大きく依存せずおよそ $T_g=340^\circ\text{C}$ と非常に高いガラス転移温度を示した。これに対し、ADPE/BIS-B-AF系では熱処理温度の増加と共にわずかに T_g が増加するがおよそ $T_g=300^\circ\text{C}$ であった。これは後者が屈曲性のエーテル結合を含むためである。また、両系とも T_g の熱処理依存性が小さいことから熱処理による結晶化や秩序構造形成はほとんど起こっていないと考えられる。これは嵩高くしかも凝集エネルギーの低いヘキサフルオロイソプロピリデン基の存在によるものであろう。両PBO系とも低熱膨張性は示さなかったが、DHB/BIS-B-AF系はおよそ40ppm/KのCTEを示した。これはこれまでいくつか報告されている可溶性系ポリアイミドと比べても低いCTE値であるといえる。これら2つのPBO系はCTEの大小関係は複屈折の大きさとも対応している。また、平均屈折率から見積もられた

誘電率はDHB/BIS-B-AF系ではK=3.07、ADPE/BIS-B-AF系ではK=2.91と比較的低い値を示した。さらに、60°CでキャストしたADPE/BIS-B-AFフィルムでは光学異方性はあまりみられなかったが、80°CでキャストしたDHB/BIS-B-AFフィルムでは明らかな光学異方性が確認された。この結果は前者がCTE=60ppm/K、後者がCTE=40ppm/Kであることとよく対応している。即ち、DHB/BIS-B-AFにおける可溶性ポリマーとしては比較的低いCTE値は液晶性に起因しているものと考えられる。また、60°Cでキャストした6F-BAPh/DCDPEも同様に光学異方性を示した。これは、キャスト中の溶媒の蒸発に伴う濃縮により、液晶状のモルフォロジーが形成されたことを示唆している。

Table 2 Solubility of PBOs.

	DMAc ^{a)}	NMP ^{a)}	m-cresol ^{a)}	HMPA ^{a)}	THF ^{b)}	1,4-dioxane ^{b)}	DMSO ^{a)}	γ -butyrolactone ^{a)}
ADPE/BIS-B-AF	×	○	○	○	○	×	×	×
ADPE/DCDPE	×	×	○	×	×	△	△	×
ADPE/TPA+BIS-B-AF	△	△	△	△	×	×	×	×
DHB/BIS-B-AF	×	○	○	○	△	×	×	×
DHB/DCDPE	×	×	×	×	×	×	×	×
DHB/TPA+BIS-B-AF	△	△	△	△	△	×	△	×
6F-BAPh/DCDPE	△	○	○	○	○	○	×	×
6F-BAPh/BIS-B-AF	○	○	○	○	○	○	×	×
DAR/BIS-B-AF	×	×	×	×	×	×	×	×
DAR+DHB/BIS-B-AF	×	△	△	△	×	×	×	×
DAR+ADPE/BIS-B-AF	×	△	△	×	×	×	×	×

○...soluble (>1wt%) △...partially soluble ×...insoluble

^{a)} dissolved at 150°C ^{b)} dissolved at 60°C

Table 3 Properties of PBO films.

	熱処理 温度(°C)	CTE (ppm/K)	T _g (°C)	T _d ⁵ in N ₂ (°C)	T _d ⁵ in air (°C)	n _{av}	Δn	ϵ_{cal}
DHB/BIS-B-AF	250	41	338	526	519	1.6665	0.0479	3.06
	300	40	340	529	524	1.6683	0.0545	3.06
	350	42	338	526	523	1.6634	0.0441	3.04
	400	51	343	531	521	1.6599	0.0340	3.03
ADPE/BIS-B-AF	250	58	293	527	512	1.6195	0.0207	2.89
	300	57	298	528	517	1.6215	0.0156	2.89
	350	63	303	528	519	1.6249	0.0062	2.90
	400	63	310	530	520	1.6265	0.0017	2.91

Table 5 Optical anisotropy of PBO films.

DHB/BIS-B-AF	○
ADPE/BIS-B-AF	○
ADPE/DCDPE	×
6F-BAPh/DCDPE	○

(参考文献)

[1] E. W. Choe, S. N. Kim, *Macromolecules*, **14**, 920 (1981).