

# 全芳香族ポリイミドにおける酸二無水物およびジアミン部化学構造が体積熱膨張へ及ぼす影響

東工大・物質理工 ○原田 真梨・岡田 朋大・石毛 亮平・安藤 慎治

## 【要 旨】

各種芳香族酸二無水物とフェニレンジアミンの異性体メタ体 (MPD) またはパラ体 (PPD) のいずれかの組み合わせからなる各種全芳香族ポリイミド (PI) 薄膜の熱膨張挙動を測定し、一次構造、ポリイミド鎖の凝集状態、配向性及び局所分子運動性に基づき議論した。ジアミンに PPD を用いた PI 薄膜は強い面内配向および密な凝集を形成し、小さな面内熱膨張率および大きな面外熱膨張率を示した。同じ酸二無水物から合成される PI の比較から、MPD 含有 PI は PPD 含有 PI と異なりフェニレン部が軸対称でないために回転運動が抑制され、小さな CVE を示すことを解明した。同一のジアミン部を有する PI についての比較から、主鎖の局所運動がより低温から活性化する PI において CVE が低下する傾向を見出し、分子鎖凝集の稠密化と局所運動の抑制が CVE の低減に効果的であることを明らかにした。

## 【緒 言】

ポリイミド (PI) は、高い耐熱性や電気絶縁特性を持つことから、電気・電子産業や航空宇宙産業において広く用いられており、特に回路基板用の耐熱絶縁層としての需要が大きい。配線部の銅や基板のシリコンと比較して、絶縁体である PI の体積熱膨張係数 (CVE) は著しく大きく、回路の発熱や内部応力に伴って剥離欠陥の原因となり得るため、PI 膜の熱膨張抑制が今後重要な課題になると考えられる。

本研究では各種芳香族酸二無水物部とメタまたはパラフェニレンジアミンからなる各種 PI の薄膜を調製し広い温度域で CVE を計測した。さらに凝集状態と分子鎖の配向性及び動的粘弾性 (DMA) 測定に基づく局所的な運動性との比較から、分子構造と熱膨張挙動の相関を解明することを目的とした。

## 【実 験】

各種酸二無水物 (Fig. 1(a)-(e)) とフェニレンジアミンの置換位置異性体 (Fig. 1(f), (g)) から合成される全芳香族 PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸溶液をスピンコートで Si 基板上に塗布・乾燥後、N<sub>2</sub> 気流下 300 °C で 1.5 h 熱イミド化を行うことで得た。PI 薄膜の面内及び面外方向の熱膨張係数 (CTE<sub>||</sub>, CTE<sub>⊥</sub>) を、それぞれ熱機械分析と赤外光干渉法[1]により 80~280 °C の温度範囲で測定した。膜の各方位の屈折率はプリズムカップラー、振動周波数 10 Hz における損失正接 (tan δ) は動的熱機械分析法を用いて計測した。また、PI の繰り返し単位当たりの分極率は密度汎関数法 (DFT) により計算し、汎関数には B3LYP、基底関数系には 6-311+G(2d,p)を用いた。実測の複屈折と分極率の計算値から配向係数  $P_{200}$  および凝集状態の指標であるパッキング係数  $K_p$  を算出した。

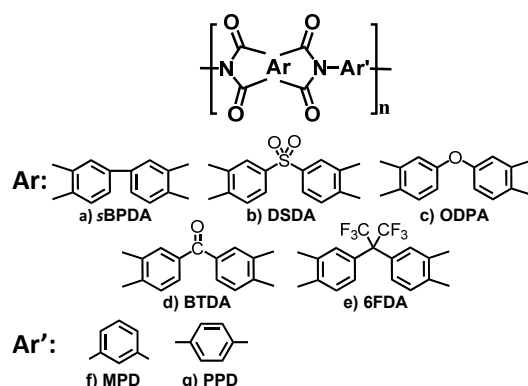


Fig.1 Chemical structures of PIs.

## 【結果・考察】

PI 薄膜 10 種の (a)面内方向, (b)膜厚方向の熱膨張挙動を Fig. 2 に示す. また, Table 1 に  $P_{200}$ ,  $K_p$ , CTE の異方性  $\eta$  ( $= \text{CTE}_{\parallel} - \text{CTE}_{\perp} / \text{CVE}$ ),  $\text{CVE}$  ( $= 2 \cdot \text{CTE}_{\parallel} + \text{CTE}_{\perp}$ ),  $\tan \delta$  のピークから得た  $\beta$  緩和温度  $T_{\beta}$  を示す. PPD を有する PI (PPD-PI) は, MPD を有する PI (MPD-PI) に比べ小さな  $P_{200}$  および  $K_p$  を示したことから, 強い面内配向と密な凝集となることが示された. PI 薄膜の CTE の異方性  $\eta$  は分子鎖の配向度に強く依存し, 分子鎖が剛直で面内配向性の強い PI 薄膜では,  $\text{CTE}_{\parallel}$  が減少する一方,  $\text{CTE}_{\perp}$  は増大した. これは, PI 分子鎖軸方向の熱膨張は強固な共有結合により抑制されるのに対し, 分子鎖と垂直方向には弱い相互作用のみが作用するためと考えられる[2].

同じ酸二無水物部を有する PI を比較すると, PPD-PI が, MPD-PI に比べ大きな CVE を示した.  $\tan \delta$  曲線には全試料において主鎖の局所運動に帰属される  $\beta$  緩和に由来するピークが観測され (Fig. 3), かつその緩和強度は MPD-PI に比べ PPD-PI が大きかった. 前者は後者と異なりフェニレン部結合が軸対称でないことから分子鎖軸周りの回転運動が抑制され[3], 緩和強度および CVE が減少したと考えられる.

同一のジアミン部を有する PI を比較すると, エーテル結合および  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -結合を導入した PI が大きな CVE を示した.  $\beta$  緩和のピーク温度より, 主鎖の局所運動が低温から活性化する PI で CVE が低下する傾向を見出した. 特に, 6FDA/PPD は他の PPD-PIs と比べ, 小さな  $K_p$  を有することから,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -基の導入によって凝集が疎となり, 主鎖の運動性が増加したため大きな CVE を示したと推測される.

以上より, PI 薄膜の熱膨張挙動は主鎖の化学構造に大きく依存し, 分子鎖凝集の稠密化と局所運動の抑制が CVE の低減に効果的であることを明らかにした.

## 【参考文献】

[1] Zhang, Z.M., Lefever-Button, G., Powell, F.R., *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905–916 (1998). [2] 関口, 安藤, 高分子学会予稿集, **60**(1), 665 (2011). [3] Okada, T., Ando, S., *Polycondens.*, **1**, P22 (2014).

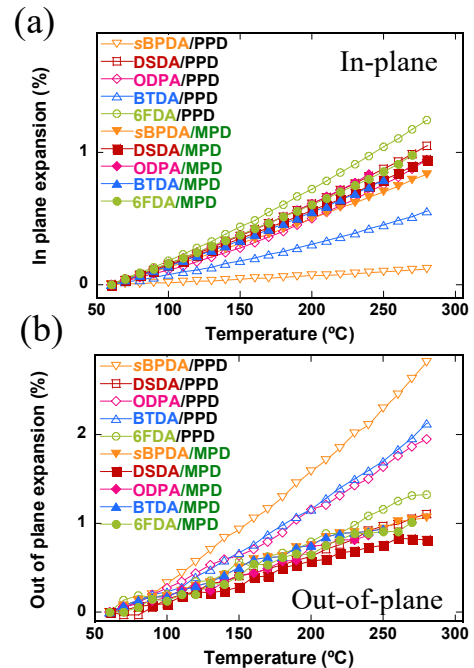


Fig.2 Thermal expansion of PIs (a) in-plane (b) out-of-plane directions.

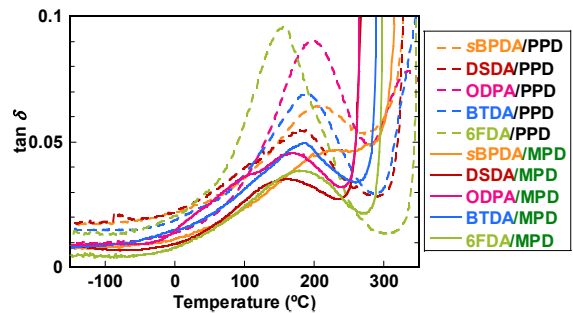


Fig.3 Temperature dependence of  $\tan \delta$  of PI films at a frequency of 10 Hz.

Table 1 Chain orientations coefficient  $P_{200}$ , packing coefficients  $K_p$ , anisotropy in thermal expansion  $\eta$ , coefficients of volumetric thermal expansion CVE and  $\beta$ -relaxation temperatures  $T_{\beta}$  of PPD- and MPD-PI films.

|           | $P_{200}$ | $K_p$ | $\eta$ | CVE   | $T_{\beta}$ (°C)     |
|-----------|-----------|-------|--------|-------|----------------------|
| sBPDA/PPD | -0.375    | 0.648 | 0.909  | 141.3 | $\approx 200$        |
| DSDA/PPD  | -0.090    | 0.624 | 0.038  | 152.2 | $\approx 165$        |
| ODPA/PPD  | -0.136    | 0.630 | 0.267  | 180.7 | $\approx 100, 185^*$ |
| BTDA/PPD  | -0.196    | 0.624 | 0.490  | 151.3 | $\approx 185$        |
| 6FDA/PPD  | -0.063    | 0.614 | 0.024  | 177.7 | $\approx 185$        |
| sBPDA/MPD | -0.033    | 0.603 | 0.013  | 117.1 | $\approx 210$        |
| DSDA/MPD  | -0.046    | 0.620 | -0.010 | 129.5 | $\approx 180$        |
| ODPA/MPD  | -0.018    | 0.604 | 0.024  | 144.1 | $\approx 195$        |
| BTDA/MPD  | -0.021    | 0.606 | 0.075  | 136.8 | $\approx 190$        |
| 6FDA/MPD  | -0.026    | 0.614 | -0.008 | 137.9 | $\approx 155$        |

\*ODPA/MPD のみ 0~300 °C においてピークが二点観測された.