

結晶性ポリイミドにおける体積熱膨張と単位格子の重量密度の相関

(東工大物質理工)

石毛 亮平, 増田 俊明, 小崎 友紀子, 藤原 瑛右, 岡田 朋大, 安藤 慎治

【要 旨】

本研究は、広い温度域において結晶相が安定に存在する全芳香族ポリイミド (PI) の高結晶性粉末および高配向試料に着目し、放射光 X 線源を利用した温度可変・広角 X 線回折 (SR-VT-WAXD) 測定から計測される各種 PI の結晶格子の密度、熱膨張率の比較に基づき、耐熱性高分子材料の熱膨張挙動と化学構造・高次構造の普遍的な相間を解明することを目的とした。結晶格子の体積熱膨張率 (CVE) は繰り返し単位の化学構造に依らず、格子の重量密度と強い負の相間を示すこと、一方、格子定数の線熱膨張率 (CTE) は化学構造及び結晶構造 (充填様式) に強く依存することを見出した。重量密度と CVE の間に認められた線形関係を Grüneisen の関係式に基づき解析した結果、本系における CVE が、おもに結晶中の自由体積 (空隙) の体積圧縮率、次いで繰り返し単位を要素とする格子振動に起因した定積熱容量に比例することを明らかにした[1]。

【緒 言】

近年の携帯型電子機器の発展に伴う電子回路の急速な小型・高密度化によって、回路の発熱密度・温度がますます増大し、線熱膨張率 ($CTE > 100 \text{ ppm K}^{-1}$) の大きいポリイミド (PI) 等からなる絶縁層と $CTE (\sim 10 \text{ ppm K}^{-1})$ の小さい銅配線や無機半導体基板との間の大きな CTE の差によって反りや剥がれ等の欠陥が生じることが問題視されはじめ、新たな分子設計指針に基づく PI の CTE 低減が望まれている。しかし、次に挙げる問題により、PI の熱膨張挙動を分子の化学構造のみから予測・制御することは未だ困難である。すなわち、(1) 絶縁膜に適用される PI の多くは結晶相・中間相および非晶質が混在する半結晶性高分子であるが、熱機械測定等で計測される CTE は巨視的平均値であり各領域固有の CTE は得られないため、熱膨張に対する高次構造と化学構造の効果を分離できない (2) CTE は分子鎖の配向に強く依存するが、配向度にも温度依存性があり、配向と化学構造の効果を分離できない、などの高分子特有の階層構造に起因する問題がある。そこで我々は、恒等周期を有する結晶相の熱膨張率のみを選択的に計測可能な広角 X 線回折 (WAXD) 法に着目した。WAXD においては、鋭い回折ピークを通じて結晶格子定数を広い温度領域にわたって計測可能なため、分子鎖配向や非晶質の影響を排して各格子ベクトル方向の CTE を定量化可能で、これら結晶格子の CTE、CVE は分子構造 (化学構造、形態) と直接比較できるため、熱膨張の抑制に有効な分子設計指針が得られると期待される。また、本研究の対象とする高結晶性 PI は室温から 350°C 以上の高温にわたる極めて広い温度域で単一の安定な結晶相を発現するために、結晶格子定数の温度に対する変化率 (CTE) が小さい場合においても、WAXD 測定温度域を十分に広くとることで正確な CTE を評価可能である。さらに、極めて平行性が高く、小さなビーム径でも大強度を得られる放射光 (SR) X 線源を活用することで回折線の広がりを抑え、微小な格子定数変化のより正確な検出が可能となる。本研究では、SR-WAXD を活用した結晶格子の熱膨張係数の精密計測に基づき、結晶性 PI の結晶格子の熱膨張挙動を分子構造、重量密度、比熱の観点から体系的に議論した。

【実験】

Fig. 1 に示す 13 種の PI について、高沸点溶媒中での直接イミド化法により調製した高結晶性粉末、またはポリアミド酸前駆体を加熱一軸延伸することで調製した高配向 PI 膜を測定試料とし、格子定数の温度依存性から CTE および CVE を評価した。VT-WAXD 測定は、SPRING-8, BL40B2 (JASRI, 課題番号 2013A1077) ならびに PF, BL-10C (高エネルギー加速器研究機構, 課題番号 2015G587) で実施した。X 線波長は、0.89 Å (BL-10C), 1.0 Å (BL40B2) とした。試料の加熱にはメトラート社製ホットステージ FP82HT を使用し、すべての試料は、調製時の履歴を除去するために 350 °C に昇温した後に、降温過程において WAXD 測定を実施した。

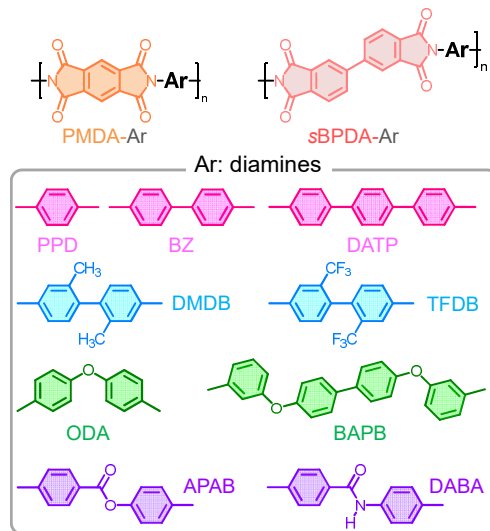


Fig. 1 Chemical structures of fully aromatic PIs and their abbreviations.

【結果・考察】

各種 PI の結晶系は、三斜晶 ($\alpha = 90^\circ$, $\beta = 45.9^\circ$, $\gamma = 78.9^\circ$) を形成する sBPDA-DMDB を除き、全て直方晶 ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) と帰属した[1]. 降温過程の各温度において測定した、粉末 WAXD 強度プロファイルまたは配向 WAXD 像の分子鎖軸方向および分子鎖軸と垂直方向に沿った強度プロファイルの hkl 回折ピークの位置 q_{hkl} から、格子定数 a , b , c を算出した (sBPDA-DMDB については角度 α , β , γ を室温下での値に固定して a , b , c を算出した). 典型例として PMDA-PPD 粉末試料の各温度での WAXD 強度プロファイルと格子定数の温度依存性を **Fig. 2a, b** に示す。格子定数が温度に対して線形的に増加する領域 (110 °C から 280 °C) の傾きから各格子定数の CTE を評価し (**Fig. 2b**), CVE は各結晶軸方位の CTE の総和と定義した。

各 PI の CTE, CVE, CTE の異方性を **Table 1** にまとめた。全試料について、分子鎖軸に対応する c 軸方向の CTE (CTE_c) の絶対値は 10 ppm K⁻¹ 以下と小さく、それと垂直な a, b 軸方向の CTE (CTE_a , CTE_b) は 30~100 ppm K⁻¹ と大きい値を示した。熱膨張の起源は振動の非調和性 (振動のポテンシャル曲線に非対称性) に起因し、振動子の弾性係数が小さいほど非調和性が増大する。すなわち、分子軸方向は共有結合により繰り返し単位が連結されるために弾性率が大きく分子振動

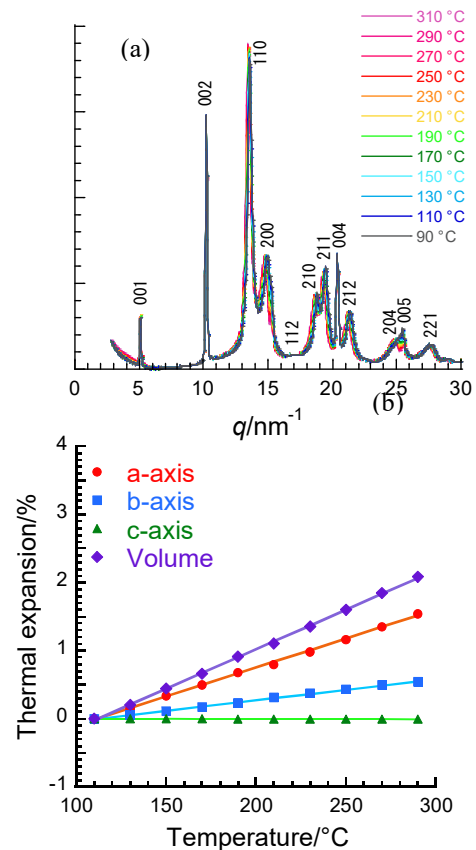


Fig. 2 (a) SR-VT-WAXD profiles and (b) temperature dependence of lattice parameters of PMDA-PPD crystalline powder sample.

の非調和性が小さいのに対し、分子間力で結合する a , b 軸方向は弾性率が小さく非調和性が大きいことに起因して、一般には $|\text{CTE}_c| \ll |\text{CTE}_a| \sim |\text{CTE}_b|$ となる。一方、CTE の異方性には各 PI の間で差異が認められ、結晶格子への分子の充填様式に大きく依存することが判明した。

Table 1 CTE, CVE, and anisotropy in CTE of crystal lattice of each crystalline PI samples

	CTE_a /ppm K ⁻¹	CTE_b /ppm K ⁻¹	CTE_c /ppm K ⁻¹	CVE /ppm K ⁻¹	$ \text{CTE}_a - \text{CTE}_b /\text{CVE}$
PMDA-PPD	85	31	-0.4	116	0.46
PMDA-BZ	98	56	-4.6	146	0.28
PMDA-DATP	91	49	-0.4	140	0.30
PMDA-DMDB	75	71	7.0	154	0.03
PMDA-TFDB	108	67	-8.0	167	0.25
PMDA-APAB	108	37	-2.0	143	0.50
PMDA-DABA	95	48	-2.0	142	0.33
PMDA-ODA	-44	196	-5.0	144	1.67
PMDA-BAPB	118	79	2.0	196	0.20
sBPDA-PPD	99	15	5	126	0.66
sBPDA-BZ	4.0	149	-8.8	144	1.01
sBPDA-DATP	86	72	-3.0	156	0.09
sBPDA-DMDB	94	63	34	185	0.17

一部の PI (PMDA-DMDB, PMDA-BAPB, sBPDA-PPD) を除き、 c 軸方向の CTE は負値を示した (高温で収縮する)。これは、(1) 熱振動による結合角変化によって、繰り返し単位の長軸が c 軸からわずかに逸脱する、(2) 温度上昇による二面角の増大 (回転自由度の増大) により分子内の立体障害が緩和されることで結合長が減少する、などに起因すると考えられる。さらに興味深いことに、カプトン®として知られる PMDA-ODA において、分子鎖軸 (c 軸) に垂直な a 軸の CTE が負値を示した。WAXD 解析から得られた格子定数を基に、格子内における PMDA-ODA の最安定構造を評価したところ、PMDA と ODA 骨格のベンゼン環が ac 面にほぼ平行となる共平面性の高い形態をとることが判明した (Fig. 3)。すなわち、高温では熱振動により共平面性が低下することによって、 b 軸方向には大きく膨張するのに対し、 a 軸方向には収縮すると考えられる。

一方、結晶格子体積から計算した重量密度 ρ と CVE 値の間には明確な負の相関が認められた (Fig. 4a)。固体全般について CVE と定積比熱、体積圧縮率の間には Grüneisen の式が成立し、鎖状高分子の場合は $\text{CVE} \approx \gamma C_{v,\text{inter}} \chi$

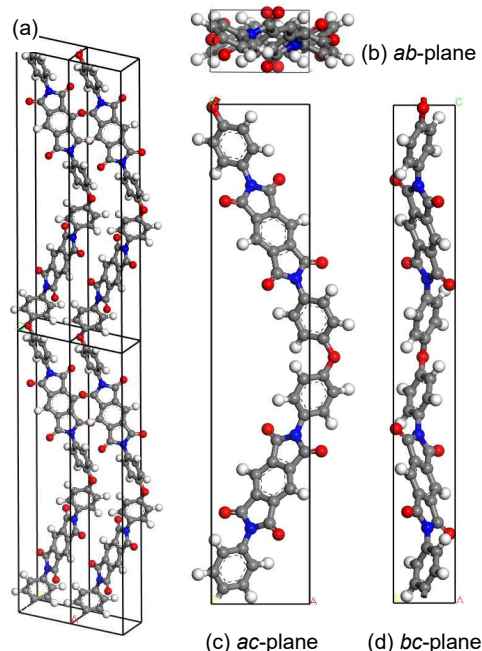


Fig. 3 (a) Predicted crystal structure of PMDA-ODA and the projection views on (b) ac -, (b) ab -, and (c) bc -planes.

である[2]. ここで, γ , $C_{v,inter}$, χ は各々 Grüneisen 定数, 分子鎖垂直方向の格子振動に起因する定積比熱, 体積圧縮率である. 定数 γ は高分子の種類に対する依存性は小さいとされ[2], また, 局所運動性が強く制限された結晶相における $C_{v,inter}$ の化学構造依存性も小さいと考えられるため, CVE の主な支配因子は χ であると考えて良い[3]. すなわち, Fig. 4a に見られる直線関係は χ と ρ の間の線形性, $\chi = k(1 - v_0\rho)$, を示唆する (k , v_0 は試料種に依らない定数). この一次式は, 体積圧縮率の定義 $\chi = (\partial V/\partial P)_T$ より, 比容 V に関する一次微分方程式と見なせ, その解は k , V_0 , v_0 を定数, P を圧力として, 次式となる.

$$V = (V_0 - v_0) \exp(-kP) + v_0$$

この解は, 常圧における試料体積を V_0 , 占有体積を v_0 として, 試料中の自由体積, $V_0 - v_0$, が圧力 P に対して指数関数 $\exp(-kP)$ に従って減少し, 高压域で v_0 に漸近するモデルにより解釈できる.

すなわち, 各 PI の自由体積の体積圧縮率が化学構造に依存しないことを示唆している. このモデルは, 剛直性が全く異なる高結晶性 PI が 0~1 GPa の圧力域において, ほぼ同じ体積圧縮率を示した結果からも支持される. このことから, 各 PI 結晶の熱膨張が自由体積の体積圧縮率に支配されると結論付けられ, PI においても高分子材料に特有の自由体積が熱膨張へ大きく寄与することが明らかとなった.

さらに, Grüneisen 定数により規格化した定積熱容量, $CVE/(k(1 - v_0\rho)) = C_{v,inter}/\gamma$, と $1/M_w$ (M_w は繰り返し単位の分子量) の間には正の相関が認められ, 繰り返し構造を一単位とする格子振動が $C_{v,inter}$ へ主に寄与することが示唆された (Fig. 4b). 以上の結果より, 結晶性高分子の熱膨張率低減には, (1) 重量密度を大きくし自由体積分率を低減する, (2) 繰り返し単位重量を大きくすることで一本鎖あたりの振動モード数 ($C_{v,inter}$) を低減する, の 2 点が重要であると結論付けた. ただし, これは分子振動が強い制限を受ける結晶格子の熱膨張に対して適用される結論であり, 分子振動の自由度が大きく $C_{v,inter}$ の寄与が χ の寄与を上回る支配因子となることが予想される非晶性高分子においては, 局所運動の抑制 ($C_{v,inter}$ の低減) が重要になると推測される.

【参考文献】

- [1] Ishige, Ando et al, *Macromolecules*, **50**, 2112–2123 (2009).
- [2] Wada et al, *J. Polym. Sci. Pt.A-2*, **7**, 201–208 (1969).
- [3] A. Guinier, R. Jullien, In *The Solid State: From Superconductors to Superalloys*; Oxford University Press: New York, p 43–45 (1989).

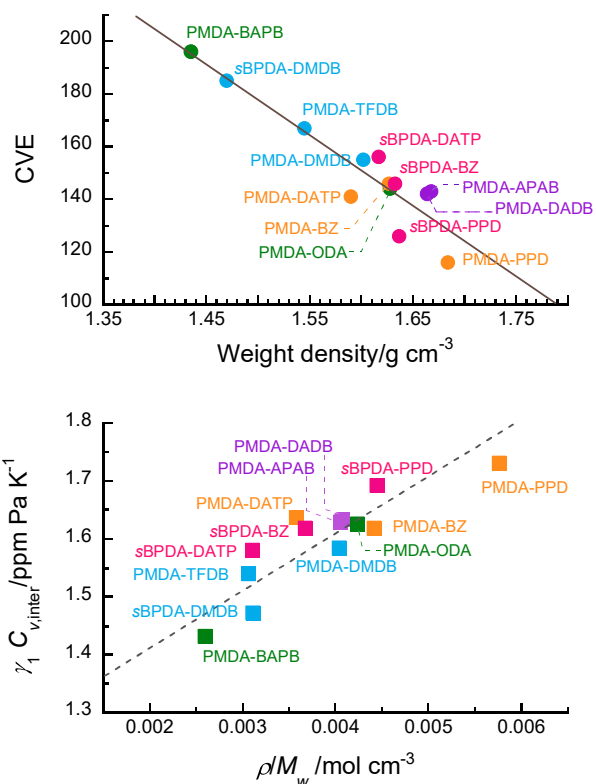


Fig. 4 Relationship between (a) CVEs of PIs and weight density, (b) normalized heat capacities at constant volume and ρ/M_w .