

熱架橋性ポリイミドの高次構造と架橋反応度および熱物性の相関解明

(東工大・物質理工) ○大迫勇太・原 昇平・安藤 慎治・石毛 亮平

【要 旨】

前駆体が液晶相を示すポリイミド (PI) の架橋前後の秩序構造, 分子配向, 熱膨張率を定量評価し, 高次構造と架橋反応度および熱物性の相関解明を目指した. 液晶相を経由した PI は架橋反応に伴い体積熱膨張率が増加した. 一般に共有結合の生成は熱膨張を抑制するが, 本系では分子鎖が形成する層秩序構造が乱れ, 自由体積が生じることで熱膨張率が増加したと考えられる.

【緒 言】

電子回路の絶縁層などに利用されているポリイミドの線熱膨張係数 (CTE), またその 3 方向の CTE の和で近似される体積熱膨張率 (CVE) は基板や配線に使われるシリコンや金属と比べて著しく大きい¹. これは高分子の熱膨張率が, 共有結合の連なる分子鎖方向では小さい一方で, 共有結合がほとんど存在せず, 主に弱い分子間力が作用して凝集する分子鎖と垂直方向では大きいためである². 高分子膜と無機材料との熱膨張率の差は膜の解離や亀裂の原因となるため, 高分子膜の CVE 低減が求められており, 構造と熱膨張の関係を明らかにすることが重要である.

高分子は架橋によって CVE が低減することが知られている. Harada ら³は, 非晶性 PI の主鎖骨格に熱架橋性のジフェニルアセチレン基 (Ph-C≡C-Ph, DPA) を導入し, 分子鎖間を熱架橋することで, フィルム面外方向の線熱膨張率 CTE_⊥および CVE が低減することを報告した. また Tanaka ら⁴は, PI の前駆体の一種である直線性の高いポリアミド酸エステル (PAE) が NMP 濃厚溶液中において繰り返し単位が層をなすスメクチック (Sm) 液晶相を発現することを報告した. この Sm 相層構造の内部においては, 非晶質に比べて架橋基の衝突頻度が高まるため, 高効率な架橋反応進行と, それに伴うさらなる低熱膨張化が期待できる. そこで本研究ではジフェニルアセチレン基を主鎖骨格とする含フッ素新規液晶性 PAE を合成した (Fig. 1). また, その分子構造, 架橋反応率, 熱膨張を架橋前後において定量的に評価・解析し, CVE との相関を検討した.

【実 験】

4,4'-(エチン-1,2-ジイル)ジフタル酸無水物 (EBPA) から合成したハーフエステル体 (4,4'体) と TFDB を *N*-メチルピロリドン (NMP) 中で低温溶液重合することにより PAE を合成した (Fig. 1). ハーフエステル誘導体の異性体分率を調整し, 直線性の高い PAE (Linear PAE, 4,4'体分率 >95%) と直線性の低い PAE (Bend PAE, 4,4'体分率 <70%) を合成した. Linear PAE については 10 wt %, Bend PAE については 20 wt% の PAE 溶液を親水化したシリコン基板上に滴下し, スピンコート法 (60 秒間 300 rpm, 3 秒間 600 rpm) により基板上に塗り広げた. この液膜を 70°C で 1 h 乾燥させると白濁した Linear PAE 膜と透明な Bent PAE 膜が得られた. Linear PAE 膜を窒素雰囲気下で 270°C で 1.5 h 熱イミド化すると, 不透明な淡黄色の PI 膜 (LC PI_270 °C) が得られた. 熱イミド化後の試料を, 温度を 300, 325, 350, 375, 400 °C に設定したオープン内, および 400 °C に設定したホットプレート上にて 1.5 h ずつ熱処理することで架橋反応率が異なる PI 膜を作製した (LC PI_*T*°C). また同様の方法で Bend PAE 膜から不透明な淡黄色の PI 膜 (Non LC PI_270 °C) を作製した. 微小角入射 X 線散乱 (GI-WAXS) は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設フォトンファクトリーにて実施し, X 線の波長は 1.0 Å, 入射角は 0.12°とした (課題番号 2021G139). また遠赤外吸収スペクトル測定は, 日本分光製 FT/IR-6100 型フーリエ変換赤外分光光度計を用い, 真空脱気下において室温で, 分解能 2 cm⁻¹, 積算回数 150 回, 650~200 cm⁻¹ の領域で測定した.

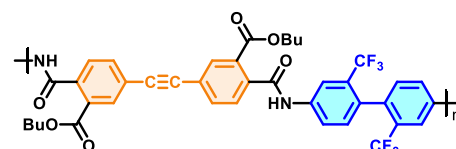


Fig. 1 Chemical structure of PAE.

【結果と考察】

Linear PAE, LC PI_{270 °C} の GI-WAXD 像を Fig. 2 (a), (b)に示す. Linear PAE においては赤道方向に現れる[002][003][004]回折ピークからスメクチック相層構造の形成が確認された. また LC PI においても赤道方向に鋭い[004]回折ピークが観測され, 面外方向には隣接分子鎖間の距離に対応する d-spacing を有する散漫な散乱が観測されたことから, イミド化後も層構造は保持され, 分子鎖が面内に配向していることが判明した.

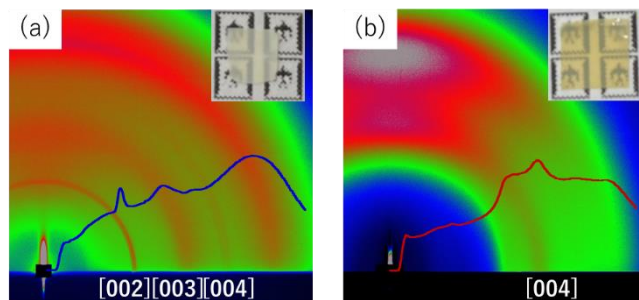


Fig. 2 2D GI-WAXD patterns of (a) Linear PAE, (b) LC PI_{270 °C} films on hydrophilic Si wafers.

LC PI の架橋反応度を遠赤外吸収スペクトル測定により評価した. Fig. 3 に最終熱処理温度の異なる PI の遠赤外スペクトルを表す. DPA 基を有する PI は, 450 cm⁻¹ 付近に DPA の三重結合の伸縮振動に帰属される吸収ピークが観測される. 450 cm⁻¹ 付近に観測される吸収ピークの面積強度 (A_{450}) が 300 °C の熱処理の前後で変化していないことから, 最終熱処理温度を 300 °C として作製した PI では熱架橋反応は進行していないと判断した. 架橋反応度 r は, 架橋反応が進行していない最終熱処理温度が 300 °C の PI 膜を未架橋の基準試料として, A_{450} との面積比と式(1)に基づき評価した.

$$r = \left(1 - \frac{A_{450,T}}{A_{450,300}} \right) \times 100 \quad (1)$$

ここで, $A_{450,T}$ は $T^{\circ}\text{C}$ で熱処理後の PI の 450 cm⁻¹ 付近に観測される吸収帯のピーク面積である. 最終熱処理温度ごとの架橋反応度 r を Table 1 に示す. 最終熱処理温度の上昇に伴って, 架橋反応度も増加している. また 350 °C までは緩やかに架橋反応が進行し, 350 °C を超えると反応が急速に進行することが判明し, 最終的な架橋反応度は 68 % と見積もられた.

Sm 相の層構造が架橋反応に与える影響を評価するために, Non LC PI の架橋反応度を測定した. Non LC PI_{270 °C} とそれをホットプレート上で 400 °C, 1.5 h 熱処理したフィルム (Non LC PI_{400 °C}) の遠赤外吸収スペクトルを Fig. 4 に示す. 遠赤外スペクトルから Non LC PI の架橋反応度は 57 % であり, LC PI の最終架橋反応度を約 10 % 下回った. これは LC PI では PAE が形成する Sm 液晶相の層構造が熱イミド化後も保持され, 架橋性反応基が層構造内に束縛され衝突確率が増加することで架橋反応がより効率的に進行したためと考えられる.

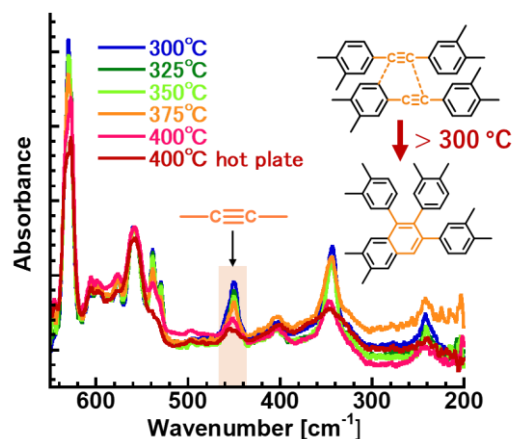


Fig. 3 Far-infrared spectra of spin coated PI films after thermal curing at various temperature.

Table. 1 Thermal curing temperature and degree of crosslinking.

Temperature (°C)	Degree of crosslinking (%)
300	0
325	9.2
350	13
375	40
400	58
400 (hot plate)	68

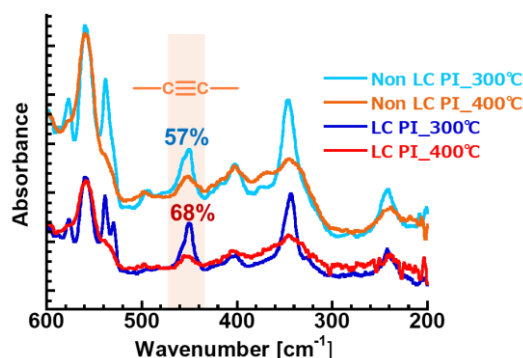


Fig. 4 Far-infrared spectra of LC PI and Non LC PI before and after crosslinking.

LC PI の架橋反応に伴う面内配向性の変化を評価するため、架橋前後の試料に対して、プリズムカップラ法による屈折率計測、偏光 ATR-FTIR 測定を実施した。偏光 ATR-FTIR 測定から得られる吸収スペクトルと各方向の屈折率から面内と面外の消衰係数スペクトルを算出し、C-N 伸縮振動の吸収の面積強度から面内配向度 S を評価した。 $S=0$ は分子鎖がランダムに配向していることを示し、 $S=-0.5$ は分子鎖が完全に面内配向していることを示す。LC PI_270 °C の S 値は -0.39 と評価され、液晶相を経由することで分子鎖の面内配向性が增強することが判明した。また LC PI_400 °C の S 値は -0.25 と評価され、架橋反応に伴い面内配向性は低下した。この結果より、架橋反応により分子鎖が屈曲し、面内配向性が減少したと考えられる。架橋前後の2次元 GI-WAXD 像を **Fig. 5** に示す。LC PI_400 °C は赤道方向の鋭い回折ピークが消え、子午線付近に集中した散漫散乱のピークが小角シフトした。これは LCPI が架橋反応に伴って層構造が崩れ、面外方向においては分子鎖間距離が増加したことを示唆する。また波長 1310 nm における平均屈折率は架橋反応に伴って 1.632 から 1.600 に低下した。架橋反応により分子分極率は増加すると予想されたため、この実験結果は密度が低下することを示唆し、GI-WAXD 測定の結果とも整合する。

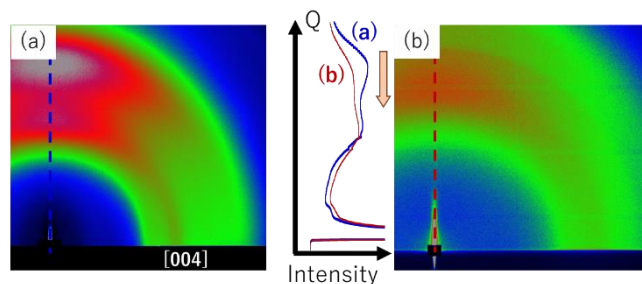


Fig. 5 2D GI-WAXD patterns of (a)LC PI_270 °C, (b) LC PI_400 °C films on hydrophilic Si wafers.

TMA 測定により、PI 膜の面内熱膨張係数 ($CTE_{//}$) を計測した。LC PI_270 °C と LC PI_400 °C の TMA 曲線 (各測定の平均値) を **Fig. 6** に示す。 $CTE_{//}$ は LC PI_270 °C については 39 ppm/K, LC PI_400 °C については 29 ppm/K であった。一般に $CTE_{//}$ は面内配向性が強いほど低下する²。しかし本系においては、熱架橋後に面内配向性が低下しているにもかかわらず、 $CTE_{//}$ も低下している。これは架橋反応により面内方向の共有結合が増加したためと考えられる。

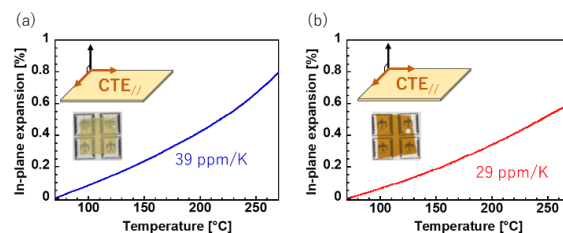


Fig. 6 In-plane thermal strains measured by TMA method of (a) LC PI_270 °C and (b) LC PI_400 °C.

PI 膜の面外熱膨張係数 ($CTE_{\perp}$) は近赤外光干渉法によって評価した^{2,5}。測定には赤外光を 50 ミクロン四方に集光可能な顕微 FTIR 法を干渉縞測定に適用した。LC PI_270 °C および LC PI_400 °C に対して測定した 50, 100, 150, 200, 250 °C の近赤外干渉スペクトルを **Fig 7 (a)**, **Fig 8 (a)** に示す。これらの温度可変・近赤外吸収スペクトルから評価した面外熱膨張率を **Fig 7 (b)**, **Fig 8 (b)** に示す。面外の熱歪みは温度に比例して変化しており、また熱膨張率 (傾き) は妥当な値を示した。

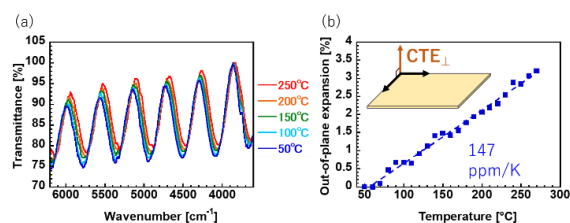


Fig. 7 (a) Near-infrared transmittance spectra of LC PI_270 °C at 50, 100, 150, 200 and 250 °C. (b) $CTE_{\perp}$ of LC PI_270 °C.

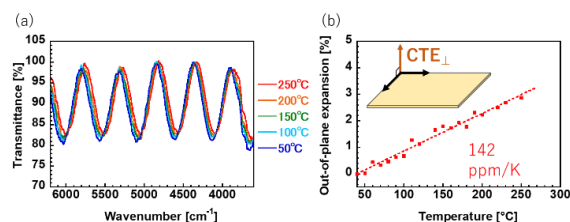


Fig. 8 (a) Near-infrared transmittance spectra of LC PI_400 °C at 50, 100, 150, 200 and 250 °C. (b) $CTE_{\perp}$ of LC PI_400 °C.

LC PI_270 °C について 3 回, LC PI_400 °C について 5 回 $CTE_{\perp}$ を測定した。すべての結果を **Fig. 9** に示す。**Fig. 9** は横軸が室温時の干渉スペクトルから評価した屈折率、縦軸が $CTE_{\perp}$ を表している。架橋前の $CTE_{\perp}$ は測定箇所により大きく異なる値を示

した．これは，顕微 FTIR では限られた数のドメインに対して干渉スペクトルを取得しており，ポリドメイン構造を有するフィルムではドメインごとに配向度，面外の CTE が異なるため，熱膨張率が観測点に依存すると考えられる．各測定について平均化した $CTE_{\perp}$ は架橋前が 117 ppm/K，架橋後は 164 ppm/K となった．

各測定で得た $CTE_{\perp}$ の平均値と $CTE_{//}$ から得られる CVE は，架橋前後で 195 ppm/K，222 ppm/K となり，架橋反応に伴って CVE は増加した．面内の配向度が低下し，架橋反応により共有結合が生成したにもかかわらず膜厚方向の熱膨張率は大きく増加した．秩序性 PI では重量密度と CVE に負の相関があり⁶，この CVE の増加は架橋反応に伴う重量密度の低下を示唆する．以上の結果を踏まえ，架橋による CVE 増加機構について説明する．架橋前後の遠赤外スペクトル測定，面内配向度，GI-WAXD の結果より，架橋反応前は分子鎖がスメクチック相に由来する層構造を形成しており，高秩序性で密度が高い．しかし架橋をすることで，共有結合が生成される一方，分子鎖の秩序性が低下して膜厚方向の分子鎖間距離が広がり，自由体積が生じる（密度が低下する）．この密度低下が共有結合生成による熱膨張抑制の効果を上回り， $CTE_{\perp}$ が増大したと考えられる（Fig. 10）．

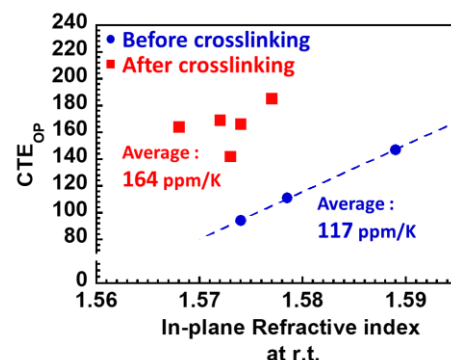


Fig. 9 Correlation between $CTE_{\perp}$ (CTE_{OP}) and refractive indices of PI films before and after crosslinking.

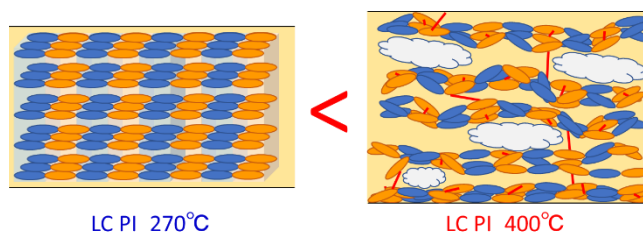


Fig. 10 Schematic diagram of $CTE_{\perp}$ increase mechanism.

【結 論】

本研究では前駆体の液晶相を経由して調製した PI (LC PI) と液晶相を発現しない前駆体から調製した PI (Non LC PI) の 2 種の試料について，その熱膨張挙動と構造を評価した．LC PI は架橋後も層構造が保持されることを GI-WAXD 測定により確認し，層構造内で効率的に架橋反応が進行することが判明した．また予想に反して LC PI は架橋に伴い CVE が増大した．この結果は自由体積の増加による熱膨張増大の効果が，共有結合生成による熱膨張抑制の効果を上回ったためであることを明らかにした．

【参考文献】

1. 永野広作，赤堀廉一，最新ポリイミド．日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編，株式会社エヌ・ディー・エス，(2002)．
2. S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.*, 1700354 (2017)．
3. S. Ando, M. Harada, T. Okada, R. Ishige, *Polymers*, **10**, 761-774 (2018)．
4. K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, 5054–5066 (2019)．
5. Zhang et al, *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905–916 (1998)．
6. R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, *Macromolecules*, **50**, 2112–2123, (2017)