

温度可変広角 X 線回折による全芳香族ポリイミドの結晶構造と熱膨張挙動の解析[III]

東工大院理工¹, 岡山大院環境² ○安藤 慎治¹・小崎 友紀子¹・谷本 瑞香¹・木村 邦生²

[緒言] 半導体部品の耐熱性絶縁部材として薄膜の面内熱膨張係数(CTE)を抑制した高分子材料が開発されているが、これらは一般に大きな面外 CTE をもつため層間方向には大きな熱応力が生じる。近い将来、CTE の異方性に加えて体積熱膨張係数(CVE)を制御した絶縁材料が望まれることから、我々はその基礎検討として、放射光施設(Spring-8)での温度可変広角 X 線回折(VT-WAXD)を用いたポリイミド(PI)結晶部の CTE 及び CVE の評価を行い、代表的な PI 結晶粉末 3 種の CVE が 116~147 ppm/K であり、かつ結晶軸方向の CTE に大きな異方性があることを報告した[1]。一方、剛直な構造を有するパラ系アラミド繊維において、*b* 軸方向に分子間水素結合に起因すると考えられる小さな CTE が報告されている[2]。本研究では、主鎖構造の剛直性/直線性に加えて、自由回転可能な屈曲性基や *p*-フェニレン環の数、かさ高い側鎖(−CH₃, −CF₃)の効果、分子間水素結合の形成能に着目し、異なる化学構造を有する 13 種の PI の結晶性粉末を合成して、VT-WAXD による熱膨張特性の解析を行った。

[実験] Fig.1 に示す酸無水物とジアミンから溶液熱イミド化法[3]により結晶性 PI 粉末を調製し、400°C で 1 h 熱処理を行った。VT-WAXD は放射光施設 JASRI/SPRING-8 の BL40B2 (光源波長: 0.8 Å, 検出器: Rigaku R-Axis-IP) にて、Mettler サーモシステム (FP90+FP82HT) により温度管理を行い、N₂ 気流下 50°C~350°C を 20°C 毎に測定した (設定温度到達後 3 min 保持して 60 s 露光)。IP に露光された WAXD 回折像は円積分した後、露光強度で規格化することで回折パターンを得、斜方晶を仮定して各ピークの指数付けを行った。次いで各ピークの *q* 値の温度係数を求め、主要なピークについて温度係数の挙動と Miller 指数が矛盾せず、かつ *d* 値より求めた格子定数が合致するように Miller 指数を決定した。その後、最小二乗法により各温度で最も適切な格子定数を算出し、格子定数の温度係数から *a*, *b*, *c* 軸方向の CTE (α_a , α_b , α_c) を求め、3 軸の CTE 和として CVE (β) を算出した。

[結果と考察] 最も単純な直線構造を有する PMDA/PPD を基準として、代表的 PI である sBPDA/PPD と PMDA/ODA の CTE, CVE の比較を図 2a に示す。sBPDA/PPD はその剛直な構造を反映して PMDA/PPD に類似の熱膨張挙動を示すが、PMDA/ODA は *a* 軸方向に

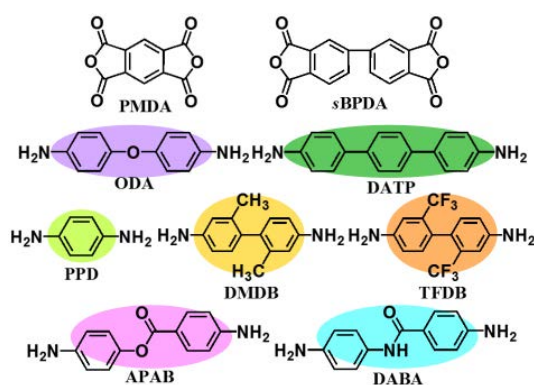


Figure 1. Dianhydrides and diamines used for synthesis of crystalline polyimide (PI) particles. (4,4'-diaminobiphenyl (BZ) is not shown).

Analysis of Thermal Expansion Behaviors of Aromatic Polyimides Based on VT-WAXD Measurements [III]

Shinji ANDO¹, Yukiko KOZAKI¹, Mizuka TANIMOTO¹, and Kunio KIMURA² (¹Dept. Chem. & Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, ² Graduate School of Environmental & Life Science, Okayama University, Tsushima-naka, Kita-ku, 700-8530 Okayama, Japan)
Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

Key Word: Aromatic polyimide / WAXD measurement / volumetric thermal expansion / crystal structure

Abstract: For development of thermally stable dielectric materials exhibiting low thermal expansion, crystalline powders of 13 kinds of aromatic polyimides (PIs) were prepared, and thermal expansion behaviors of their crystal lattices were analyzed by variable temperature synchrotron wide-angle X-ray diffraction (VT-WAXD). Coefficients of linear thermal expansion of the crystal lattice along *a*-, *b*-, and *c*-axes (CTEs) as well as those of volumetric thermal expansion (CVE) were precisely evaluated, and their expansion behaviors were discussed in terms of a) linearity/rigidity of chemical structure, b) number of rotatable *p*-phenylene rings, c) effects of bulky side chains (−CH₃ and −CF₃) and 4) formation ability of intermolecular hydrogen bonding (*i.e.* ester and amide linkages).

負, *b* 軸方向に巨大な正の CTE を示し, その熱膨張挙動は極めて異方的である. これはエーテル(C-O-C)結合が *ac* 面に存在するため, 温度上昇に伴って分子鎖が *b* 軸方向の鎖間を大きく広げるような *c* 軸回りの稜動運動を起こし, かつ *a* 軸方向の CTE が *b* 軸方向の大きな熱膨張を補償するため負になると考えられる. 次に, 酸無水物を PMDA に固定し, 種々のジアミンから合成された PI の CTE, CVE の比較を図 2b-d に示す. すべての PI で分子鎖軸 (*c* 軸) 方向の CTE は非常に小さく CVE には寄与しない. 図 2b に見るように, 剛直な構造を有しジアミン部の回転可能な *p*-フェニレン(Ph)環数が 1 → 3 と増えるに従い, CVE は +9, +30 ppm/K 増加する. これは分子鎖周りの Ph 環の回転運動が室温付近においても CVE を増加させることを示唆している. 図 2c に見るように, 直線的な構造の PI に側鎖 (-CH₃, -CF₃) 2 つを導入すると CVE は +34, +126 ppm/K と大幅に増加する. 特に, -CF₃ による *b* 軸方向の CTE 増加 (125 ppm) は大きく, これは -CF₃ の大きな分子体積と低い分極率による分子間相互作用の低下, それにともなう自由体積の増加を反映している. 図 2d に見るように, 直線的な構造を有する PI 主鎖にアミド(-NHCO-), エステル(-COO-)結合を導入すると CVE は +8, +55 ppm/K 増加するが, 前者では *b* 軸方向の CTE が 6 ppm/K 低下している. -NHCO-は中央部が *anti*-構造で固定され, かつ分子間に強固な水素結合が形成されるのに対し, -COO-は分子内回転が可能で, かつ強い相互作用を有しないことから, 前者ではアラミド繊維と類似の異方的な CTE 抑制が発現していると考えられる. 図 3 には, ジアミンが同じ構造で, PMDA と *s*-BPDA を用いた場合の CVE の比較を示す. DABA を除き, *s*-BPDA 系 PI が PMDA 系 PI に比べ CVE が有意に低下する傾向が見られるが, これは前者のビフェニル構造のβ-緩和温度が 150℃付近であるのに対し, 後者のピロメリットジイミドの回転緩和が室温を含む広い温度域で観測されることに関係すると考えられる. 結果として, 最も単純な直線構造を有する PMDA/PPD が最小の CVE (104 ppm/K) を示し, エーテル結合や *p*-フェニレン環, かさ高い側鎖, 主鎖への連結基導入は CVE の増加を引き起こすが, 分子間水素作用の導入や PI 主鎖の局所的運動の抑制 (β-緩和温度の上昇) は PI の CVE 抑制に効果的であることが示された.

【謝辞】 本研究の VT-WAXD 実験は, 理研/JASRI の SPring-8 / BL40B2 で行いました (課題番号 2011A1237, 2012A1247, 2012B1317). JASRI の太田昇氏に感謝いたします.

[1] 白田圭, 安藤慎治, 木村邦生, 高分子学会予稿集, **61**(1), 832 (2012), **62**(1), 841 (2013). [2] T. Ii, K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **19**, 1772 (1986). [3] 永田康久, 大西祐輝, 梶山千里, 高分子論文集, **53**(1), 63-69 (1996).

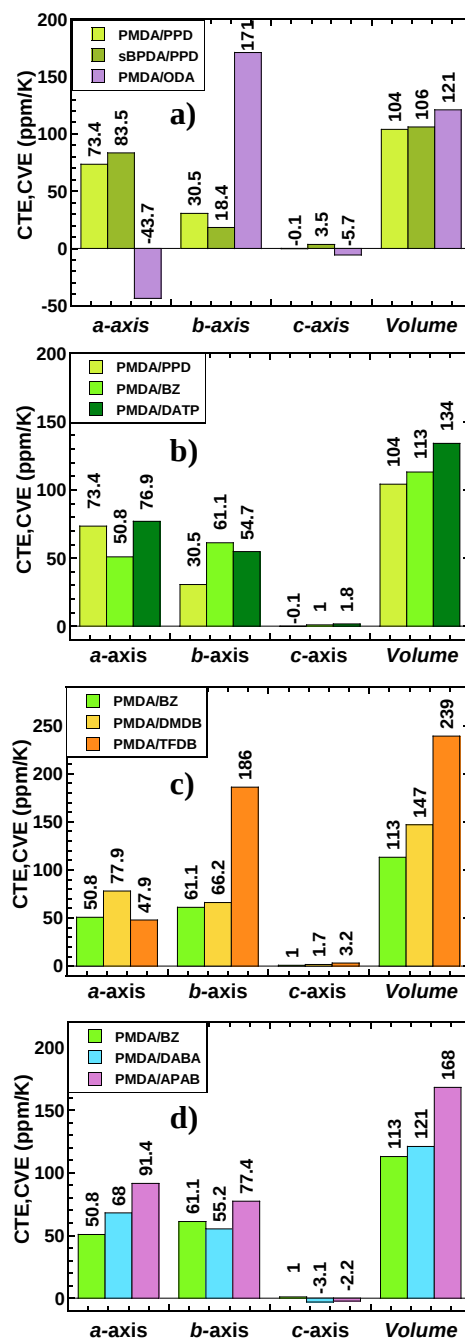


Figure 2. Comparison of CTEs along each crystalline axis (*a*-, *b*-, and *c*-) and CVEs for PIs derived from source materials depicted in Fig. 1.

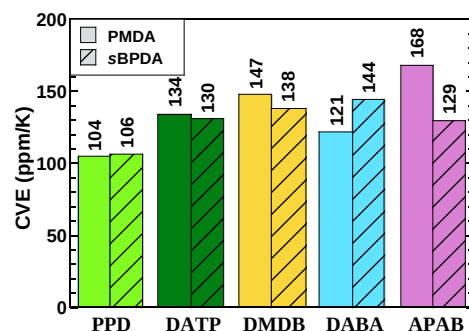


Figure 3. Comparison of CVEs for PIs derived from PMDA and sBPDA dianhydrides with the same diamine structure.