

## ポリイミド薄膜の体積熱膨張挙動における分子鎖の凝集状態と局所運動性の相関

東工大院理工 ○岡田 朋大・溝呂木 将・関口 健治・安藤 慎治

【緒言】我々は種々のポリイミド(PI)薄膜の面内・面外方向の熱膨張係数 (CTE) を系統的に評価した結果、面内・面外の熱膨張挙動は分子鎖の剛直性に起因する分子鎖の面内配向性が支配的な要因であり、一方、体積膨張挙動には分子鎖の凝集状態や運動時の掃引体積、立体障害など分子鎖の繰り返し単位の構造がより強く反映されることを報告している[1]。本研究では、同一の繰り返し構造を持つ PI について秩序性と熱膨張挙動の相関を解明するとともに、掃引体積が大きく回転運動性の低い屈曲基導入による熱膨張挙動への影響を評価した。

【実験】PI 薄膜はポリアミド酸溶液をスピコートで Si 基板上に製膜後、N<sub>2</sub> 気流下 350°C 1.5 h の熱イミド化を行い作製した(Fig. 1)。また sBPDA-MPD はイミド化温度への到達速度を変化させ、異なる秩序化度を持つ sBPDA-PPD 薄膜を調製した (Fig. 2 の透過広角 X 線回折(WAXS)パターンを参照)。PI 薄膜は基板から剥離後、残留応力除去のため 350°C で再熱処理を行った。全ての PI 薄膜の膜厚は 10 μm 程度とした。WAXS は JASRI/SPRING-8 BL40B2 にて、面外 CTE は光干渉法[2]、面内 CTE は熱機械分析(Shimadzu TMA-60)、動的緩和挙動は動的熱機械分析(Seiko Exstar-DMS-6100)にて測定した。

【結果・考察】Fig. 3 に示すように秩序度の低い sBPDA-PPD 薄膜は 140 °C 付近から体積熱膨張係数(CVE)が上昇し、秩序度の高い薄膜と比べ 180~280 °C の CVE は約 25 ppm/K も大きい。つまり凝集構造が疎な PI は自由体積分率が高いことから体積熱膨張が増進される。一方、ジアミンに MPD を用いた PI は 180~280 °C の CVE が 115 ± 5 ppm/K であり、秩序性の高い sBPDA-PPD 薄膜と比較して約 20 ppm/K も小さな CVE を示した。MPD から合成される PI は非晶性が高く (Fig. 2)、sBPDA-MPD は sBPDA-PPD の構造異性体であるにもかかわらず、平均屈折率は約 0.05 小さい。従って前者の小さな CVE は自由体積分率の多寡[3]では説明できない。Fig.4 に示すとおり、sBPDA-PPD ではガラス転移の前哨運動に対応する緩和ピークが広い温度域で観測されるが、ジアミンに MPD を用いた PI 系ではガラス転移温度( $T_g$ )付近にのみに顕著な動的緩和ピークを生じ、前哨運動に由来するピークは観測されなかった。従って、 $T_g$  近傍における前哨運動の起こりやすさによって当該の温度域における熱膨張挙動が変化すると考えられる。

[1] K. Sekiguchi, S. Ando, *Polym. Prep. Japan*, **60**(1), 665 (2011).[2] K. Sekiguchi, S. Ando, *Polym. Prep. Japan*, **58**(2), 3009 (2009). [3] K. Hagiwara, T. Ougizawa, T. Inoue, K. Hirata, Y. Kobayashi, *Rad. Phys. Chem.*, **58**, 525 (2000).



Fig. 1 Molecular structures of PIs.

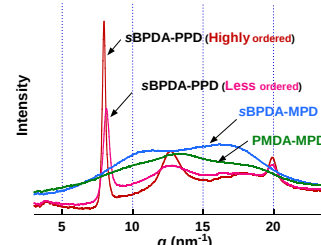


Fig. 2 WAXS patterns of PIs.

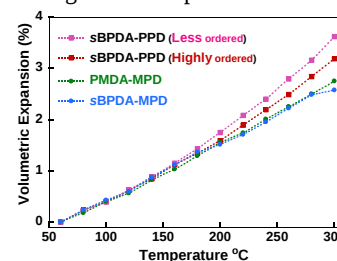


Fig. 3 Volumetric thermal expansion behavior of PIs.

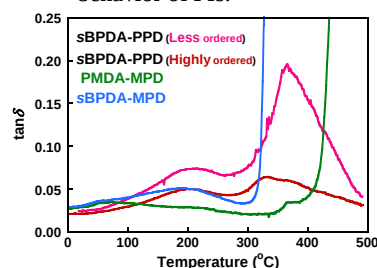


Fig. 4 Dynamic tanδ curves of PIs. (f=10Hz)

## Correlation between Aggregation Structure and Local Motion of Main Chain in the Thermal Expansion Behaviors of Polyimide Films

Tomohiro OKADA, Masashi MIZOROKI, Kenji SEKIGUCHI, Shinji ANDO (Dept. Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax : +81-3-5734-2889, e-mail : [tokada@polymer.titech.ac.jp](mailto:tokada@polymer.titech.ac.jp)

**Key Words:** Polyimide / Volumetric thermal expansion / Local motion of main chain / Aggregation structure

**Abstract:** Influences of aggregation structure and localized motion of main chains on volumetric thermal expansion behaviors of polyimide (PI) films were extensively examined. Coefficients in-plane and out-of-plane thermal expansion were precisely measured using thermal mechanical analysis and near-infrared optical interferometry. Dense aggregation of molecular chains leads to a smaller coefficient of volumetric thermal expansion (CVE) above 140 °C in case of sBPDA-PPD PIs having the same repeating unit. Dynamic mechanical analysis (DMA) indicated that amorphous phase in a highly ordered PI film has restricted local mobility of main chain which is associated with glass transition. Nevertheless, the PIs derived from a *meta*-connected MPD diamine are less ordered with lower refractive indices, compared with PIs derived from a rigid and linear PPD diamine. They demonstrated lower CVEs above 180°C. DMA analysis indicated that a bent structure with *meta*-connection prevents local molecular motions under the glass-transition temperature ( $T_g$ ). In the neighborhood of  $T_g$ , CVE is not only affected by molecular packing, but also affected by local mobility of main chain.