

温度可変遠赤外吸収分光法と動的粘弾性測定を用いた ポリイミド薄膜の熱膨張挙動の解析

東工大院理工 ○岡田 朋大・溝呂木 将・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局所運動の掃引体積、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きた[1]. 本研究では、同一の繰り返し構造を持つ PI について密度と熱膨張挙動の相関を解明するとともに、その構造異性体の熱膨張挙動を評価した. また、PI 薄膜の温度可変 遠赤外(Far-IR)吸収スペクトルを測定し、PI 主鎖の構造変化に伴う Far-IR ピークシフトの DFT 計算と比較することで、PI 主鎖の局所運動・コンホメーション変化と熱膨張挙動の相関を考察した.

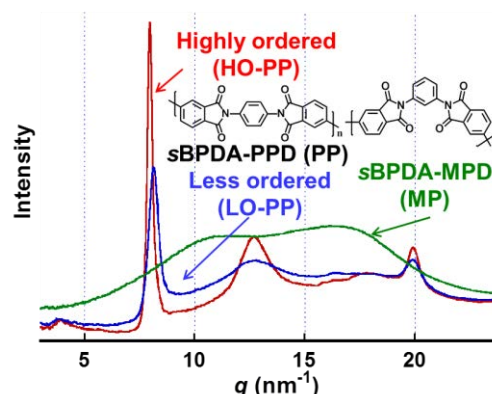


Fig. 1 WAXS patterns of linear PIs prepared under different conditions and a bent PI.

【実験】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、N₂ 気流下 350°C 1.5 h の熱イミド化を行い作製した. また sBPDA-PPD(PP)は、最終イミド化温度 (350°C) への到達速度を変化させ、秩序化度の異なる薄膜を調製した (Fig. 1 の透過広角 X 線回折(WAXS)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 ± 2 μm とした. 薄膜の屈折率はプリズムカプラー(Metricon, PC-2010), WAXS は JASRI/SPRing-8 BL40B2, 面外 CTE は光干渉法[1], 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)により測定した. 温度可変 Far-IR スペクトルは日本分光 FT/IR-6100 に加熱装置(mettler FP82)を組み込み、脱気下、分解能 2 cm⁻¹, 積算 150 回で測定した. DFT 計算は Gaussian-09 を用い、汎関数として B3LYP, 基底関数系として 6-311G(2d,p)を採用した.

Table 1. Refractive indices and CVEs of PI films.

	n_{∞}	CVE (80–280°C)	CVE (180–280°C)
sBPDA-PPD (LO-PP) Less ordered	1.705	148 ± 5	173 ± 5
sBPDA-PPD (HO-PP) Highly ordered	1.720	130 ± 5	149 ± 5
sBPDA-MPD (MP)	1.656	117 ± 5	120 ± 5

(CVE : ppm/K)

Analysis of Thermal Expansion Behaviors of Polyimide Films Based on Variable Temperature Far-Infrared Absorption Spectroscopy and Dynamic Viscoelastic Measurements

Tomohiro OKADA, Masashi MIZOROKI, 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

Key Words: Polyimide / Volumetric thermal expansion / Local motion of main chain / Far-infrared spectroscopy / Density functional theory calculations

Abstract: Volumetric thermal expansion behaviors of polyimide (PI) films were examined using thermal mechanical analysis and near-infrared optical interferometry. Densification of sBPDA-PPD PI generated by fast thermal imidization leads to a smaller coefficient of volumetric thermal expansion (CVE). Dynamic mechanical analysis (DMA) indicated that the amorphous phase in the highly ordered PI film has restricted local mobility of main chains associated with glass transition. Nevertheless, isomeric sBPDA-MPD, which is less ordered with lower density compared with the PIs derived from a rigid and linear PPD diamine, demonstrated a smaller CVE. By combining peak assignments in the far-infrared (Far-IR) absorption spectra (650~150 cm⁻¹) using the DFT calculations, conformational distribution at elevated temperatures of the PIs were discussed. Local motion of main chains (β relaxation) is not inhibited by densification for the reason that conformational distributions change at three types of PIs. DMA analysis indicated that the bent structure with *meta*-linked MPD prevents local rotational motions under the T_g . In the temperature range just below the T_g , CVE is significantly affected not only by molecular packing but also by local mobility of main chains.

[結果・考察] Fig. 1 に示すように高秩序性の PI 薄膜 (HO-PP)は低秩序性の PI 薄膜(LO-PP)とは顕著に異なる WAXS パターンを示し、かつ屈折率が高い (Table 1).

Lorentz-Lorenz 式を変形することで、以下の式

$$\rho = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{[R]} \quad (1) \quad n: \text{屈折率}, \rho: \text{密度}, [R]: \text{分子屈折率}, M: \text{分子量}$$

が得られるが、sBPDA-PPD と sBPDA-MPD の分子屈折率が等しいと仮定した場合、(1)式から密度は HO-PP > LO-PP > MP の順に減少すると予想される。Table 1 に示すように、LO-PP の CVE (180~280℃) は HO-PP に比べ約 25 ppm/K 大きい。つまり凝集構造が疎な PI は、自由体積分率が低いことから体積熱膨張が増大すると考えられる。一方、MP 薄膜は CVE が HO-PP に比べ約 20 ppm/K 小さい。MP は結晶性が非常に低く (Fig. 1)、密度も HO-PP に比べて低いことから、この小さな CVE は自由体積分率だけでは説明できない。Fig. 2 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たのに対し、MP ではガラス転移域(T_g)のみにおいて顕著な緩和ピークが観測された。このことから 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温度域における熱膨張挙動が影響を受ける可能性がある。一方、Fig. 2 に示した 200℃付近に極大を示すビフェニルジイミド部の回転運動 (二面角 ϕ の回転) に起因する緩和ピーク [2] が MP ではその強度が減少したように見えることから、CVE の低下は立体的な要因による回転運動の抑制に起因するとも考えられる。ガラス転移の前哨運動とイミド部の回転運動のどちらが CVE 低下の要因であるかを明らかにするため、各 PI の Far-IR スペクトルを解析して温度変化に伴うコンホメーション変化を評価した。Fig. 3 に示すピーク a は、ビフェニル構造の二面角 ϕ を反映してシフトする [3]。PI の高結晶性粉末および本研究で調製した PI のピーク a の 40℃における波数を Table 3 に示す。ビフェニルジイミド構造を有する化合物(sBPDA-An)は $\phi = 180^\circ$ の平面型構造をもち [4]、554.0 cm^{-1} にピーク a が観測される。sBPDA-An を $\phi=180^\circ$ とした場合のピーク a の計算値と実測値から Scaling factor を 0.986 とし、 ϕ を変化させて計算したピーク a の波数を Table 2 に示す。またこれを

基に本研究の PI の ϕ を推定した (Table 3)。40℃を基準としたピーク a の各温度における吸光度比 (Fig. 3 に挿入) が示すように、PI のピーク a は温度上昇に伴いわずかな低波数シフト及び吸光度の減少を示したことから、ビフェニル部の回転運動に伴い ϕ の平均値が変化したと考えられる。密度に依らず ϕ の分子内回転に起因する β 緩和運動が温度上昇とともに活発化していることから、MP の CVE が PP と比較して低いことは、ガラス転移の前哨運動が抑制されたことに起因すると考えられる。

[1] 関口, 安藤, 高分子学会予稿集, **60**(1), 665 (2011), **61**(1), 983 (2012). [2] M. Kochi, C. Chen, R. Yokota, M. Hasegawa, P. Hergenrother, *High Perform. Polym.*, **17**, 335 (2005.) [3] 岡田, 安藤, 高分子学会予稿集, **60**(2), 2996 (2011). [4] K. Okuyama, I. Rozhanskii, K. Goto, *Acta Cryst.* **C55**, 424 (1999).

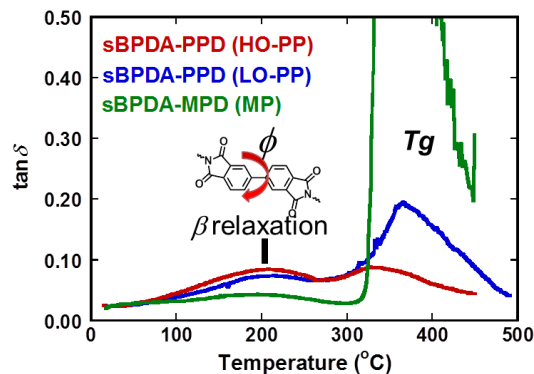


Fig. 2 Loss tangent ($\tan\delta$) curves of PI films.

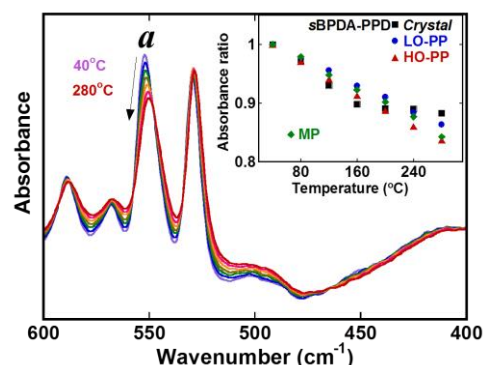


Fig. 3 Variable temperature Far-IR spectra of sBPDA-PPD. Absorbance ratio of peak a compared to absorbance at 40 °C (inset).

Table 2 Calculated wavenumbers of Peak a and their scaled values.

ϕ	Calculated wavenumber	Scaled wavenumber
180°	562.6	554.7
170°	561.4	553.6
160°	559.1	551.2
150°	556.1	548.3
140°	552.8	542.2

(cm^{-1})

Table 3 Wavenumbers of Peak a .

	Peak a (cm^{-1})	Estimated angle
sBPDA-PPD Crystal	554.9	180°
LO-PP	552.5	165°±5°
HO-PP	551.5	160°±5°
MP	547.7	145°±5°