

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[II]

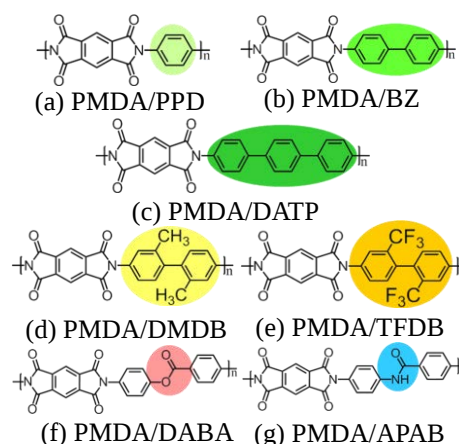
東工大院理工 ○小崎 友紀子・谷本 瑞香・安藤 慎治

＜緒言＞ 近年、性能の向上とともに発熱密度が増大している半導体機器において、絶縁膜の熱膨張による剥離・ひび割れを防ぐため、低熱膨張性の耐熱・絶縁材料が求められている。我々はこれまで結晶性全芳香族ポリイミド(PI)の温度可変広角 X 線回折(VT-WAXD)測定により、一次構造の剛直性と屈曲性の違いによる熱膨張挙動について報告してきた[1]。本研究では Scheme 1 に示す 7 種の全芳香族 PI の高結晶性粉末を高沸点溶媒中での熱イミド化法により調製し、VT-WAXD により PI 結晶の *a*, *b*, *c* 軸方向への線熱膨張率(CTE)および体積膨張率(CVE)を評価し、分子鎖の一次構造の剛直性、凝集状態ならびに分子間水素結合の有無との関係を議論した。

＜実験＞ 熱イミド化法[2]により高結晶性 PI 粉末を調製した。PMDA/BZ のみ高結晶性繊維を用いた。VT-WAXD 測定は放射光施設 JASRI/SPRing-8 の BL40B2 にて行い、50～350℃の昇温過程において 20℃毎に測定した(光源波長: $\lambda=0.8$ Å)。VT-WAXD パターンにおけるピーク位置変化の温度依存性から *a*, *b*, *c* 軸方向の CTE を求め、3 軸の CTE の和から CVE を算出した。

＜結果・考察＞ 解析例として PMDA/DABA の VT-WAXD パターンを Fig. 1 に示す。分子鎖軸方向に由来する(00*l*)ピークは *q* 値の温度変化が無視できるほど小さいのに対し、分子鎖間方向に由来する(*hkl*)ピークの *q* 値は温度上昇による熱膨張を反映して低角側へと移動した。各 PI の CTE および CVE の比較結果を Fig. 2 に示す。PMDA/PPD, PMDA/BZ, PMDA/DATP を比較すると(Fig. 2a)、繰り返し単位中に含まれる芳香環数の増加とともに CVE が増加する。これは分子内回転が可能な部位、すなわち芳香環の増加に伴い、熱による運動が活発化するためと考えられる。PMDA/BZ, PMDA/DMDB, PMDA/TFDB を比較すると(Fig. 2b)、かさ高な置換基の導入により CVE が増加している。これは置換基の立体障害による単位格子内の自由体積の増加が熱膨張増加に寄与したためと考えられる。PMDA/DABA と PMDA/APAB を比較すると(Fig. 2c)、前者の CVE が小さな値を示した。これはアミド結合による分子間水素結合ネットワークの形成が熱膨張を効果的に抑制したためと考えられる。また、PMDA/PPD と PMDA/DABA を比較すると(Fig. 2c)、PMDA/PPD の CVE がより小さい値となった。これはアミド結合の導入により PMDA/DABA の剛直性が相対的に低下したためと考えられる。

[1] 白田圭, 安藤慎治, 木村邦生, 高分子学会予稿集, 61(1), 832 (2012). [2] 永田康久, 大西祐輝, 梶山千里, 高分子論文集, 53(1), 63-69 (1996).



Scheme 1 Molecular structures of PIs.

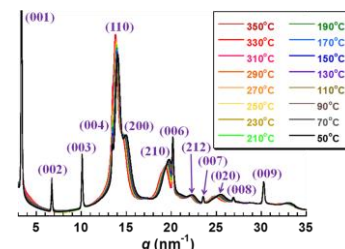


Fig. 1 VT-WAXD patterns of PMDA/DABA PI crystal powder.

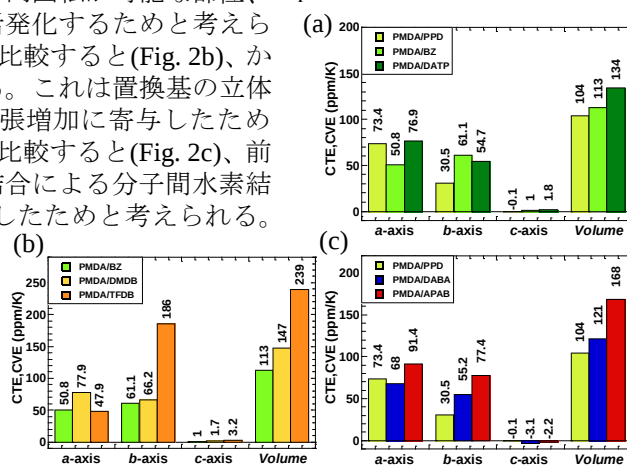


Fig. 2 CTE and CVE of PI crystal powder.

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

Yukiko KOZAKI, Mizuka TANIMOTO and Shinji ANDO, (Dept. Chem. & Mater. Sci., 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: sando@polymer.titech.ac.jp

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

Abstract: In order to develop dielectric materials exhibiting high thermal stability and low thermal expansion, a series of crystalline powders of aromatic polyimides (PIs) were prepared, and their crystal structures and thermal expansion behaviors were precisely analyzed by variable temperature wide-angle X-ray diffraction (VT-WAXD) measurements. Coefficients of linear thermal expansion along the *a*, *b*, and *c*-axes as well as volumetric thermal expansion were evaluated, and their expansion behaviors were discussed in terms of molecular structure, degree of chain packing, and effects of intermolecular hydrogen bonding formation.