

ポリイミドの構造異性および分子間・分子内水素結合と 体積熱膨張挙動の相関

東工大院理工 ○岡田 朋大・安藤 慎治

【緒言】 半導体部品の高集積化に伴い、絶縁材料の熱膨張制御への要求が高まっている。高分子材料の熱膨張挙動には高分子鎖のガラス転移や主鎖・側鎖の局所的な運動が密接に関係しており[1]とりわけ体積熱膨張制御は困難な課題である。本研究では、主鎖に *p*-フェニレン結合と *m*-フェニレン結合を有するポリイミド (PI) の熱膨張挙動及び主鎖の運動性を比較した。次いで分子間・分子内水素結合を形成するアミド結合やフェノール性 OH 基を有する PI の熱膨張挙動及び主鎖の運動性を比較・検討した。

【実験】 4 種の PI 薄膜 (Fig. 1) は、前駆体であるポリアミド酸溶液を 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、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。PI 薄膜の膜厚は 10±2 μm とし、面外熱膨張係数は光干渉法[2]、面内熱膨張係数は熱機械分析(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。

【結果・考察】 4 種の PI 薄膜では、sBPDA-MPD が最も小さな体積熱膨張係数(CVE)を示し(Table 1)、一方、アミド結合間で分子間水素結合を形成する sBPDA-DABA が最も大きな CVE を示した。これらの熱膨張挙動を分子運動性の観点から議論するため、PI 薄膜の損失弾性率の温度依存性を測定した (Fig. 2)。sBPDA-PPD, -MPD ではビフェニル部分の回転運動に起因する緩和成分[3]のみが 150~220°C に観測されるが、sBPDA-DABA では-100~50°C にも異なる緩和成分が観測された。後者においては、分子間水素結合による運動の抑制効果を期待したが、アミド基周辺の分子運動が低温から活発化するため、sBPDA-PPD, -MPD に比べ大きな CVE を示すと考えられる。Table 1 に β 緩和の極大温度の周波数依存性[4]から算出した活性化エネルギー (ΔE_β) を示す。sBPDA-MPD は sBPDA-PPD に比べ大きな ΔE_β を示すことから、屈曲基の導入は昇温に伴う主鎖の局所運動性増大を効果的に抑制すると考えられる。また sBPDA-HAB の CVE は、60~140°C で 87 ppm/K と小さな値であったが、160~280°C では 138 ppm/K と大きく上昇した。Fig. 2 に見るように他の PI に比べて β 緩和温度が低いことから、この緩和成分はフェノール性 OH 基が形成する水素結合部分の運動活発化に起因すると考えられる。即ち 140°C 以下では水素結合が主鎖の局所運動性を抑制しているが、160°C 以上では分子運動の活発化により水素結合が弱くなり、-OH 基が分子間の自由体積を増大させたため CVE が急激に増大したと考えられる。

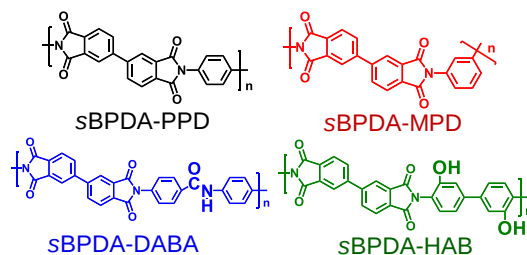


Fig. 1. Structures of polyimides (PIs).

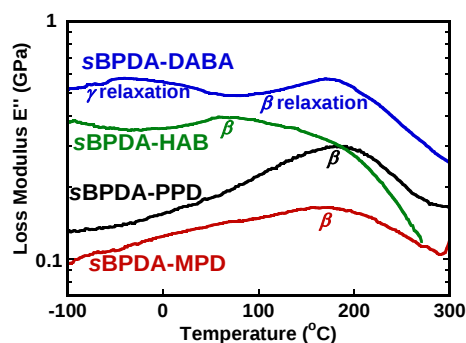


Fig. 2. Loss elastic modulus curves of PIs operated at 10 Hz.

Table 1. CVEs and activation energies for transitions of PIs.

	CVE (ppm/K)	ΔE_β (kJ/mol)
sBPDA-PPD	130	134
sBPDA-MPD	118	201
sBPDA-DABA	143	238
sBPDA-HAB	127	148

[1] K. Hagiwara et al., *Rad. Phys. Chem.*, **58**, 525 (2000). [2] 関口, 安藤, *高分子学会予稿集*, **60**(1), 665 (2011). [3] M. Kochi et al., *High Perform. Polym.*, **17**, 335 (2005). [4] 岡田, 溝呂木, 安藤, *高分子学会予稿集*, **62**(2), 4117 (2013).

Influence of Structural Isomerism and Inter-/Intra-Molecular Hydrogen Bonding on the Volumetric Thermal Expansion Behaviors of Polyimides.

Tomohiro OKADA, 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