

光干渉法と動的熱機械分析に基づく 高透明性半脂環式ポリイミドの体積熱膨張挙動の解析

東工大院理工 ○岡田 朋大・安藤 慎治

【緒言】 半導体回路の高集積化に伴い、絶縁材料の熱膨張制御に関する研究が注目されている。高分子材料の体積熱膨張挙動には、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いると考えられている [1]。一方、脂環式 PI では CT 性の π 電子吸収が抑制され、全芳香族 PI に比べて吸収端が低波長側に移動する。脂環式 PI の主鎖の剛直性は全芳香族 PI と同程度と考えられるが、 π 電子に関わる分子間相互作用には大きな違いがあると考えられる。本研究では、PI の熱膨張挙動に脂環構造の導入が与える影響を検討するため、剛直な主鎖を有する半脂環式 PI と全芳香族 PI の熱膨張挙動、及び主鎖の局所的な運動性を評価し、相互の関係を考察した。

【実験】 PI 薄膜は前駆体であるポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピンコートし乾燥後、 N_2 気流下 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 1.5 h の熱イミド化を行い作製した。PI 薄膜は基板から剥離後、残留応力除去のため熱イミド化温度で再熱処理を行った。全ての PI 薄膜の膜厚を $10\pm 2\ \mu\text{m}$ とした。薄膜の面外熱膨張係数 ($\text{CTE}_\perp$) は光干渉法 [2]、面内熱膨張係数 ($\text{CTE}_\parallel$) は熱機械分析 (島津 TMA-60)、動的緩和挙動は動的熱機械分析 (日立ハイテック Exstar-DMA-7100) により測定した。

【結果・考察】 調製した PI 薄膜 (Fig.1) の光吸収スペクトルを Fig.2 に示す。全芳香族 PI (図中点線) の吸収端 (λ_c) はすべて可視域 (波長 $> 400\ \text{nm}$) にあるのに対し、半脂環式 PI の sBPDA/CHDA は $380\ \text{nm}$ に λ_c が観測された。一方、半脂環式の CPDA/PPD, CPDA/MPD 薄膜では λ_c がそれぞれ $320, 310\ \text{nm}$ であり、脂環式酸二無水物は透明性の付与に極めて有効である。 $80\sim 280^\circ\text{C}$ にて測定した CTE および CVE を Table 1 に示す。なお、PMDA/PPD は高強度の薄膜が調製できなかったため CTE, CVE を示していない。また、sBPDA/CHDA はガラス転移が約 280°C に観測されるため、 $80\sim 260^\circ\text{C}$ で算出した。sBPDA/CHDA の CVE は sBPDA/PPD に比べ $\sim 6\ \text{ppm/K}$ 増大したのみであるのに対し、PMDA/DCHM および sBPDA/DCHM の CVE は既報では $166.6, 178.3\ \text{ppm/K}$ であった [2] ことから、sBPDA/DCHM の大きな CVE はメチレン基の導入が主要因と考えられる。また五員環構造を有する CPDA/MPD は CVE の増大が PMDA/MPD に比べ約 $7\ \text{ppm/K}$ に留まった。このことから、PI 主鎖に剛直な脂環構造を導入した場合の CVE の影響は、柔軟な脂環構造を導入した場合 [2] に比べ軽微であり、高透明性と低 CVE をともに示す新材料の開発が可能であることを示している。

[1] Wittmann, J. C.; Kovacs, A. J. *J. Polym. Sci. C*, **1969**, 16, 4443-4452.

[2] Sekiguchi, K.; Ando, S., *Polym. Prep. Japan.*, **2011**, 60(1), 654.

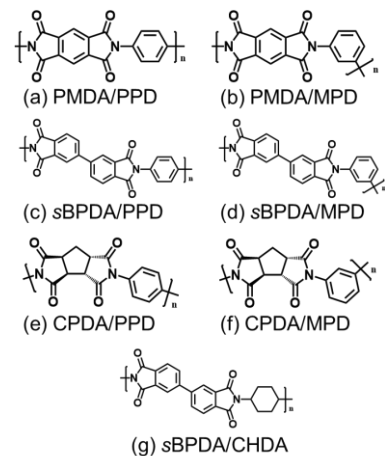


Fig. 1. Chemical structures of PIs.

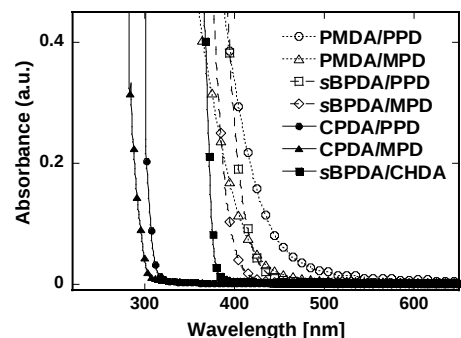


Fig. 2. UV-Vis spectra of PI films.

Table 1 CTE and CVE of PI films (ppm/K).

	CTE _∥	CTE _⊥	CVE
PMDA/MPD	32.2	52.6	117.0
sBPDA/PPD	5.4	119.6	130.4
sBPDA/MPD	38.5	40.6	117.6
CPDA/PPD	39.0	48.8	126.8
CPDA/MPD	41.0	41.8	123.8
sBPDA/CHDA	12.2	111.7	136.1

Analysis of Thermal Expansion Behaviors of Highly Transparent Polyimide Films Using Optical Interferometry and Dynamic Mechanical Analyses

Tomohiro OKADA, Shinji ANDO (Dept. of Chem. & Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel & Fax : +81-3-5734-2889, e-mail : tokada@polymer.titech.ac.jp