

# 主鎖に 1,5-ナフタレン構造およびパーフルオロ芳香族構造を有する ポリイミド薄膜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]** 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すると考えられている [1]. 最近、我々は *m*-フェニレン結合を有するポリイミド (PI) が *p*-フェニレン結合を有する PI に比べて小さな CVE を示すことを報告した [2]. 一方、1,5-ナフタレンジアミンから調製される PI は、フタルイミドと 4,8 位の水素原子が近接し、フェニレン結合と PI 分子鎖の緩和運動が抑制されると予想される. また、フッ素化されたベンゼン環を主鎖に持つ PI は、通常とは異なる分子間相互作用を示す [3] が、熱膨張挙動への影響は明らかでない. 本研究では、ナフタレン構造および P2FDA (Fig. 1b) 構造の導入が PI の熱膨張挙動に与える影響を評価した.

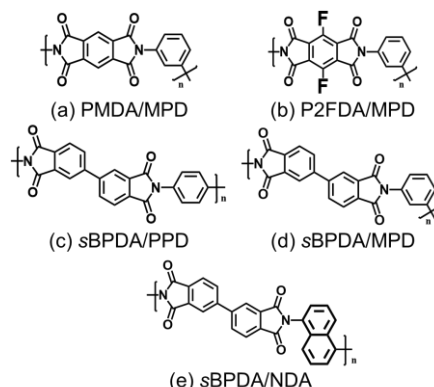
**[実験]** PI 薄膜は前駆体であるポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピンコートし、乾燥後 N<sub>2</sub> 気流下 300~350°C 1.5 h の熱イミド化を行い作製した. PI 薄膜は基板から剥離後、残留応力除去のため熱イミド化温度で再熱処理を行った. 全ての PI 薄膜の膜厚は 10±2 μm とした. 薄膜の面外熱膨張係数 (CTE<sub>⊥</sub>) は光干渉法 [2], 面内熱膨張係数 (CTE<sub>∥</sub>) は熱機械分析 (島津 TMA-60), 動的緩和挙動は動的熱機械分析 (日立ハイテク Exstar-DMA-7100) により測定した.

**[結果・考察]** 80~280 °C にて測定した CTE および CVE を Table 1 に示す. P2FDA/MPD 薄膜は PMDA/MPD に比べて 5 ppm/K 小さな CVE を示した. 屈折率 (実測) と線形分極率 (計算) から得たパッキング係数 *K<sub>p</sub>* より、P2FDA/MPD は PMDA/MPD に比べて稠密な凝集状態を有することから、分子鎖の運動性がフッ素化酸二無水物部の強い分子間相互作用により抑制された可能性がある. sBPDA/NDA 薄膜は sBPDA/MPD に比べて約 3 ppm/K 小さな CVE を示した. DMA 測定から得た損失正接曲線 (Fig. 2) において約 200 °C に観測される sBPDA/NDA 膜の β 緩和強度は sBPDA/PPD, /MPD 膜に比べて顕著に大きい. sBPDA/NDA 薄膜の CVE (80~180 °C) は 99 ppm/K と sBPDA/MPD に比べ約 15 ppm/K 小さいが、CVE (180~280 °C) はどちらも 127 ppm/K を示す. これらの結果から、sBPDA/NDA の体積膨張は低温域で小さいものの、β 緩和運動の活性化が著しく、この温度域近傍で CVE が増加することが示唆される.

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

[2] Okada, T.; Mizoroki, M.; Ando, S., *Polym. Prep. Jpn.*, **2013**, 62(2), 4117-4118.

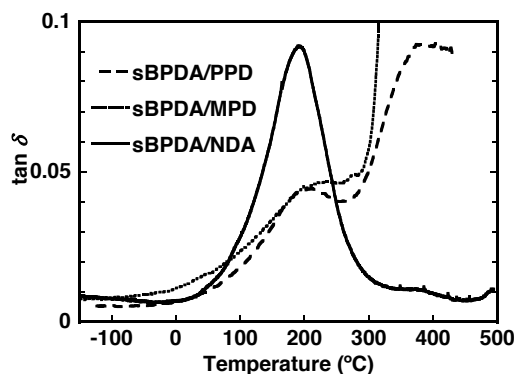
[3] Takizawa, T.; Wakita, J.; Sekiguchi, K.; Ando, S., *Macromolecules*, **2012**, 45(11), 4764-4771.



**Fig. 1** Chemical structures of PIs.

**Table 1** CTE and CVE (ppm/K), and packing coefficient *K<sub>p</sub>* of PI films.

|           | CTE <sub>∥</sub> | CTE <sub>⊥</sub> | CVE   | <i>K<sub>p</sub></i> |
|-----------|------------------|------------------|-------|----------------------|
| PMDA/MPD  | 32.2             | 52.6             | 117.0 | 0.62                 |
| P2FDA/MPD | 29.9             | 52.3             | 112.0 | 0.64                 |
| sBPDA/PPD | 5.4              | 119.6            | 130.4 | 0.64                 |
| sBPDA/MPD | 38.5             | 40.6             | 117.6 | 0.60                 |
| sBPDA/NDA | 18.7             | 76.2             | 113.8 | 0.60                 |



**Fig. 2** tan δ curves of PI films.

## Analysis of Thermal Expansion Behaviors of Polyimide Films Containing 1,5-Naphthalene Structure and Perfluoroaromatic Structure in the Main Chain

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](mailto:tokada@polymer.titech.ac.jp)