

主鎖型光・熱架橋性ポリイミドの架橋度と体積熱膨張挙動の相関解析

東工大物質 ○岡田 朋大・石毛 亮平・安藤 慎治, (株) JSR 清水 崇文・宮木 伸行・菅原 周一

【緒言】ポリイミド (PI) 樹脂は 400 °C 以上の耐熱性, 優れた機械特性, 耐薬品性を有することから, 電気電子材料や航空宇宙材料, 気体分離膜などの用途で利用されている. 高分子材料は PI を含め体積熱膨張係数 (CVE) が大きいことから, 金属・無機材料との複合材として利用する場合, 膨張率差により界面や内部に大きな応力が生じる. この応力を低減するため, 高分子の特性を保持しながら金属・無機材料に近い低熱膨張係数を示す新材料の開発が期待されている. 高分子結晶は, 柔軟な脂肪族高分子においても分子鎖方向に極めて小さな熱膨張係数を示す[1]ことから, 架橋反応により分子間に新たな結合を形成することによって分子間の熱膨張が抑制できる可能性がある. Liou らは PI と熱架橋性オリゴマーである bismaleimide および 4-phenylethynylphthalic anhydride のブレンド物の体積熱膨張挙動を解析し[2], 架橋性オリゴマーの導入による PI の密度低下に伴い CVE が増大することを報告している. しかし, 主鎖に架橋構造を有する PI の体積熱膨張挙動は明らかでない. 本研究では熱架橋性官能基として phenylethynyl 基[3]を, 光架橋性官能基として benzophenone 基[4]を主鎖に有する PI 薄膜を調製し, その体積熱膨張挙動を分子鎖の秩序構造/凝集状態と自由体積分率の点から解析した.

【実験】Fig. 1 に示す 3 種の PI について, 前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液をスピンコートで Si 基板上に塗布・乾燥後, N₂ 気流下にて熱イミド化し薄膜を調製した. sBPDA/PPD および熱架橋性 PI である EBPA/PPD 薄膜の最終熱処理温度を試料名に追記した. BTDA/DAD 薄膜は熱イミド化前に 140 J/cm² の UV 光 (高圧水銀灯による紫外光) を 70 分照射した. 今後, 片面のみに UV 照射した PI を UV_{one-side}, 両面に UV 照射した PI を UV_{both-side} と表記する. 全ての PI 薄膜の膜厚は 10 ± 2 μm とした.

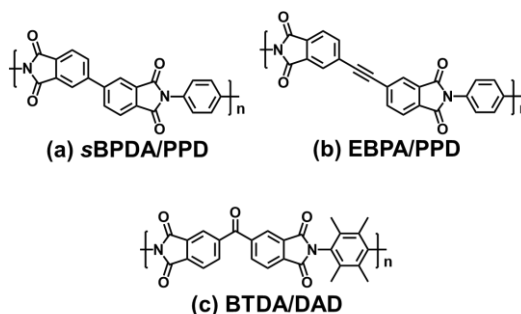


Figure 1; Chemical structures of PI films.

日本分光(株) FT/IR-4200 に温度可変ステージ (Linkam 19333) を組み込み, 6500~4500 cm⁻¹ の近赤外透過光を用いて温度可変条件下で膜厚の変化を観測し, 薄膜の面外方向への熱膨張係数 (CTE_⊥) を算出した[5, 6]. また, 面内熱膨張係数 (CTE_∥) は熱機械分析 (Shimadzu TMA-60) により, 屈折率はプリズムカップラー (Metricon PC-2000) を用いて各々測定した. 透過広角 X 線回折 (WAXS) 測定は大型放射光施設 Photon Factory のビームライン BL-10C (光源波長: 0.827 Å) にて行った. また PI の繰り返し単位当たりの分極率は密度汎関数法 (DFT) を用いて計算した.

Volumetric Thermal Expansion Behaviors of Main-Chain-Type Crosslinkable Polyimide Films

Tomohiro OKADA¹, Takafumi SHIMIZU², Nobuyuki MIYAKI², Shuuichi SUGAWARA², Ryohei ISHIGE¹, and Shinji ANDO (¹Dept. Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, ²JSR corporation)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, e-mail: tokada@polymer.titech.ac.jp

Key Words: Polyimide / Volumetric thermal expansion / Thermal-crosslinking / Photo-crosslinking

Abstract: The effects of main-chain-type crosslinking on the volumetric thermal expansion behaviors of polyimide (PI) films were investigated via thermal mechanical analyses and optical interferometry. The effects of thermal- and photo-crosslinking were investigated for PI films containing phenylethynyl and benzophenone-diimide structure, respectively. The degree of crosslinking was confirmed by FT-IR spectra. A 10 % thermally-crosslinked PI film did not exhibit reduced coefficient of volumetric thermal expansion (CVE), though 60 % photo-crosslinked PI exhibited a reduced CVE by ~30 ppm/K than pristine PI. The aggregation state of amorphous BTDA/DAD films became dense after photo-crosslinking, whereas EBPA/PPD film exhibited sharp WAXS peaks and their ordered structures were disordered after thermal-crosslinking. In addition, thermally-crosslinked PI exhibited loose chain packing after high temperature curing. Both crosslinking- and aggregation-structures should be controlled to reduce CVE. The main-chain photo-crosslinking is an effective way to reduce CVE of PIs.

【結果・考察】 熱架橋性 PI の酸二無水物部に由来する赤外吸収ピーク ($\sim 450\text{ cm}^{-1}$), benzophenone 基の振動に由来する赤外吸収ピーク ($\sim 1270\text{ cm}^{-1}$) のピーク面積比から各 PI の架橋度を算出した (Table 1). また, 各 PI 薄膜について $\text{CTE}_{\parallel}$ および $\text{CTE}_{\perp}$ をそれぞれ計測し, $\text{CVE} \approx 2\text{CTE}_{\parallel} + \text{CTE}_{\perp}$ として CVE を算出した. Table 1 に示すように, EBPA/PPD 薄膜は熱架橋度に依らず sBPDA/PPD に比べて約 20 ppm/K 大きな CVE を示すことから, アセチレン基の導入は PI の CVE を増加させる. EBPA/PPD 薄膜の屈折率から算出した凝集状態の粗密の指標であるパッキング係数 [7] (K_p , Table 1) は sBPDA/PPD に比べて約 0.07 小さく, EBPA/PPD は相対的に疎な凝集状態を有する. 一方, 光架橋の進展に伴い BTDA/DAD 薄膜はより小さな CVE を示したことから, 光架橋は熱架橋に比べて CVE の制御 (CVE 抑制) に効果的である.

EBPA/PPD-350 の WAXS パターン (Fig. 2) には秩序構造に由来する鋭い回折ピークが観測されるが, EBPA/PPD-400 では回折ピークが広幅化しており, 架橋の進行に伴って秩序構造が減少すると考えられる. K_p は熱架橋度の増大に伴って低下することから, EBPA/PPD 薄膜は ①分子間架橋形成に伴う CVE 減少と②自由体積分率の増大に伴う CVE 増加の 2 つの相反効果により, 架橋度に依らず約 145 ppm/K の CVE を示したと考えられる.

一方, BTDA/DAD 薄膜は熱架橋度の増大に伴って K_p が増大することから, 架橋反応の進行とともに稠密な凝集状態が形成されることが推測される. WAXS パターン (Fig. 3) から明らかなように, BTDA/DAD 薄膜は架橋進行の有無に依らず非晶性である. 熱架橋反応は秩序性の高い PI 分子鎖間において優先的に進行し疎な凝集状態を形成するのに対し, 光架橋反応は PI 前駆体である PAA 薄膜の状態で行うため, 光架橋反応で形成された稠密な凝集状態が熱イミド化後も保持されやすいと考えられる. 以上の結果から, BTDA/DAD では①分子間架橋構造形成に伴う CVE 減少に加え, ③自由体積分率の減少に伴う CVE 減少の相乗的な効果により CVE が抑制されたと考えられる.

【結論】 未架橋の EBPA/PPD 薄膜は秩序構造を形成し, その秩序構造が架橋反応に伴って乱されるため, 熱架橋は PI の CVE 抑制に効果的でない. 一方, 非晶性の BTDA/DAD は光架橋反応に伴って稠密な凝集状態を形成し小さな CVE を示すことから, 光架橋反応は CVE 抑制に効果的である. 結果として, ①分子間架橋構造の形成に伴う CVE 抑制効果だけでなく, ②疎な凝集状態の形成に伴う CVE 増大を抑制することが, 架橋反応を用いた高分子材料の CVE 低減に効果的と結論づけられる.

【参考文献】 [1] A. G. Gibson, I. M. Ward, *J. Mater. Sci.* **14**, 1838 (1979). [2] H. Liou, P. S. Ho, B. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 273 (1998). [3] X. Fang, D. F. Rogers, D. A. Scola, M. P. Stevens, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **36**, 461 (1998). [4] A. A. Lin, V. R. Sastri, G. Tesoro, A. Reiser, *Macromolecules* **21**, 1165 (1988). [5] Z. M. Zhang, G. Lefever-Button, F. R. Powell, *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905 (1998). [6] 関口, 安藤, 高分子学会予稿集, **60(1)**, 665 (2011). [7] Y. Terui, S. Ando, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 2354 (2004).

Table 1. The degree of crosslinking f , coefficients of volumetric thermal expansion CVE (ppm/K), and packing coefficient K_p of the PI films.

	$f\%$	CVE	K_p
sBPDA/PPD-400	—	121.7	0.641
EBPA/PPD-250	0	144.0	0.567
EBPA/PPD-350	4	147.3	0.567
EBPA/PPD-400	10	145.0	0.557
BTDA/DAD (pristine)	0	146.4	0.573
BTDA/DAD (UV one-side)	49	123.9	0.576
BTDA/DAD (UV both-side)	60	115.7	0.580

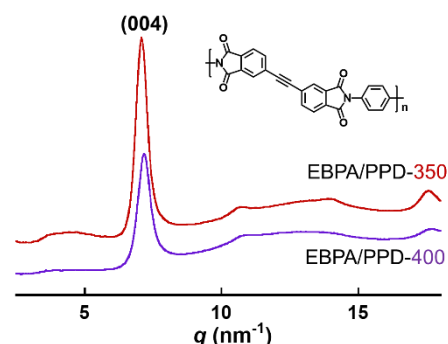


Fig. 2 WAXS patterns of EBPA/PPD films.

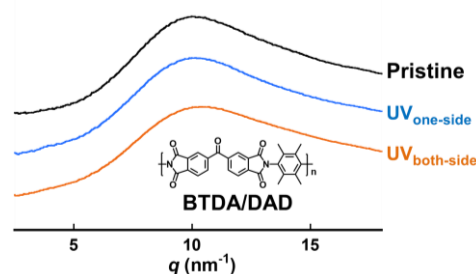


Fig. 3 WAXS patterns of BTDA/DAD films.