

全芳香族ポリイミドにおける酸二無水物およびジアミン部化学構造が 体積熱膨張へ及ぼす影響

(東工大・物質応化) ○原田 真梨・岡田 朋大・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】ポリイミド (PI) は、高い耐熱性や電気絶縁特性を持つことから、電気電子産業や航空宇宙産業において広く用いられており、特に回路基板用耐熱絶縁層としての量的需要が大きい。配線部の銅や基板のシリコンと比較して、PI の体積熱膨張係数 (CVE) が大きく、回路基板の発熱に伴う絶縁層の剥離欠陥の原因となり得るため、PI 膜の熱膨張率制御が重要な課題である。本研究では類似の酸二無水物部および位置異性のジアミン部を有する各種 PI 薄膜を調製し、その凝集状態と分子鎖の配向性及び分子鎖の局所的な運動性を評価し CVE と比較することで、分子構造と熱膨張挙動の相関を解明することを目的とした。

【実験】2つのフタルイミドが異なる官能基を介して結合した酸二無水物 (Fig.1(a)-(e)) とフェニレンジアミンの置換位置異性体 (Fig.1(f),(g)) から合成される全芳香族 PI 薄膜の面内及び膜厚方向の熱膨張係数 ($CTE_{//}$, $CTE_{\perp}$) を、熱機械分析と赤外光干渉法[1]により 80~280 °C の温度範囲で測定した。

【結果と考察】PI 薄膜の CTE の異方性 η ($CTE_{//}-CTE_{\perp}$ /CVE) は分子鎖の配向度に強く依存し、分子鎖が剛直で面内配向性の強い PI 薄膜では、 $CTE_{//}$ が減少し $CTE_{\perp}$ は増大した。一方、CVE は配向度に依存しないことが明らかとなった。同じ酸二無水物部を有する PI の比較では、パラ体のジアミン (PPD) を有する PI が、メタ体のジアミン (MPD) を有する PI に比べ大きな CVE を示した。動的粘弾性測定から全ての試料で主鎖の局所運動に由来する β 緩和が観測され、かつその緩和強度は MPD-PIs < PPD-PIs であったことから、MPD-PIs は PPD-PIs に比べてフェニレン部の分子軸周りの回転が抑制される[2]ために CVE が減少したと考えられる。

同一のジアミン部を有する PI について酸二無水物部の構造を比較すると、エーテル結合および $-C(CF_3)_2-$ 結合を導入した PI が大きな CVE を示した。 β 緩和のピーク温度より、低温から主鎖の局所運動が活発化する PI において CVE が低下する傾向を見出した。特に、 $-C(CF_3)_2-$ 基を導入した PI では凝集が疎となり、主鎖の運動性が増加したためと推測される。

以上より、PI 薄膜の CVE は主鎖の化学構造に大きく依存し、分子鎖凝集の稠密化と局所運動の抑制が CVE の低減に効果的であることを明らかにした。

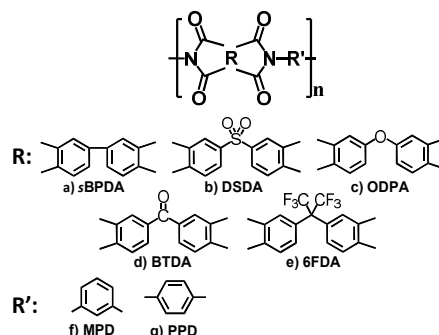


Fig.1 Structures of PIs.

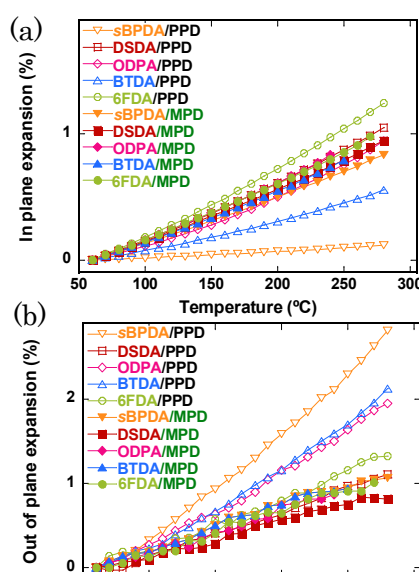


Fig.2 Thermal expansion behaviors of PI films (a) In-plane and (b) out-of-plane expansion.

[1] Z.M. Zhang, G. Lefever-Button, F.R. Powell, *Int. J. Thermophys.* **19**, 905–916 (1998).

[2] T. Okada, S. Ando, *Proc. Polycondens.* **1**, P22 (2014).

Effects of Chemical Structure of Dianhydride and Position Isomerism of Diamine on the Volumetric Thermal Expansion Behaviors of Aromatic Polyimide Films

Mari Harada, Tomohiro Okada, Ryohei Ishige and Shinji Ando.

Tokyo Institute of Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Address: 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: mharada@polymer.titech.ac.jp