

2H11 結晶性全芳香族ポリイミドにおける体積熱膨張と密度及び熱容量の相関

(東工大物質理工) ○石毛 亮平, 増田 俊明, 小崎 友紀子, 藤原 瑛右, 岡田 朋大, 安藤 慎治

【緒言】電子機器の小型・高密度化による回路の発熱密度の増大に伴って、ポリイミド (PI) 絶縁層と導線との線熱膨張率 (CTE) の差によって生じる反り・剥がれ等の欠陥が課題になりつつある。しかし、PI はその製膜条件に依存して分子鎖配向や凝集状態などの高次構造が大きく異なるため、CTE を分子構造のみから予測・制御することは未だ困難である。そこで、我々は高結晶性の全芳香族 PI に着目した。全芳香族 PI の極めて高い融点により広い温度領域において結晶格子定数を計測可能なため、分子鎖配向や非晶質の影響を排して結晶格子の熱膨張率を定量化できる。本研究では、放射光 X 線源を適用した温度可変広角 X 線回折 (VT-WAXD) 測定に基づき PI の結晶格子定数の微小な変化を精密計測し、各種 PI 結晶の熱膨張挙動を分子構造、分子運動性、重量密度、比熱の観点から体系的に議論した[1]。

【実験】Fig. 1 に示す 13 種の PI について溶液熱イミド化法により調製した高結晶性粉末またはポリアミド酸前駆体を加熱一軸延伸して得た高配向 PI 膜を測定試料とし、格子定数の温度依存性から CTE および体積熱膨張率 (CVE) を評価した。VT-WAXD 測定は、SPRING-8, BL40B2 (JASRI, 課題番号 2013A1077) ならびに PF, BL-10C (高エネルギー加速器研究機構, 課題番号 2015G587) で実施した。試料の加熱にはメトラートレド社製ホットステージ FP82HT を使用した。

【結果と考察】各種 PI の結晶系は sBPDA-DMDB を除き全て直方晶と帰属した[1]。格子定数の温度に対するプロットにおける線形的に変化する領域 (110 °C から 280 °C) の傾きから CTE および CVE を評価した。CTE の異方性には各 PI で差異が見られ、結晶格子への分子の充填様式に大きく依存すると考えられる。一方、結晶格子体積から計算した重量密度 ρ と CVE 値の間には明確な負の相関を見出した (Fig. 2)。固体全般について CVE と定積比熱、体積圧縮率の間には Grüneisen の式が成立し、鎖状高分子の場合は $CVE \approx \gamma C_{v,inter} \chi$ である[2]。ここで、 γ , $C_{v,inter}$, χ は各々 Grüneisen 定数、分子鎖垂直方向の格子振動に起因する比熱、体積圧縮率である。定数 γ は高分子種依存性が小さいとされ、また骨格の大部分が C 元素からなる高分子では $C_{v,inter}$ の化学構造依存性も小さいと考えられるため、CVE の主な支配因子は χ であると考えて良い[3]。すなわち、Fig. 2 に見られる直線関係は χ と ρ の間の線形関係、 $\chi = k(1 - v_0\rho)$ を示唆する (k , v_0 は試料種に依らない定数)。この一次式は単位体積 V に関する一次微分方程式であり、その解は $V = (V_0 - v_0) \exp(-kP) + v_0$ である (k , V_0 , v_0 は定数)。この式は常圧における試料体積を V_0 、占有体積を v_0 として、試料中の自由体積、 $V_0 - v_0$ 、が圧力 P に対して指数関数 $\exp(-kP)$ に従って減少し、高压域で v_0 に漸近すると解釈できる。このことから、PI の熱膨張も高分子材料に特有の自由体積の熱膨張に支配されると結論付けられる。さらに、 $CVE/(k(1 - v_0\rho)) = C_{v,inter}/\gamma$ と $1/M_w$ (M_w は繰り返し単位の分子量) は正の相関を示し、繰り返し構造を一単位とする格子振動が主として $C_{v,inter}$ へ寄与することが示唆された。以上の結果より、PI の熱膨張低減には、結晶密度が高く、 M_w が大きく、かつ格子振動のモードが少ない構造が有効との結論を得た。

【参考文献】[1] Ishige *et al.* *Macromolecules*, in press (10.1021/acs.macromol.7b00095) [2] Wada, *et al.* *J. Polym. Sci. Pt. A-2*, **7**, 201–208 (1969)

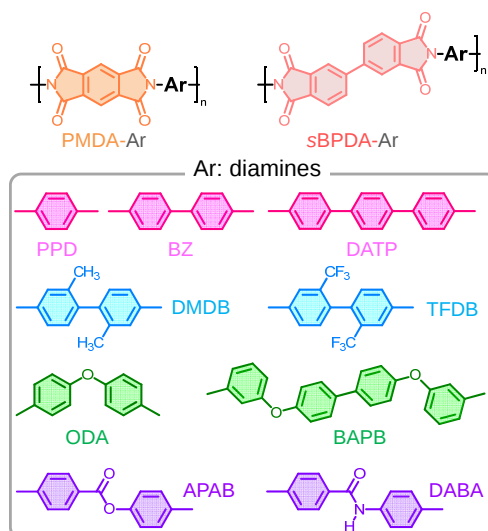


Figure 1 Chemical structures of fully aromatic PIs and their abbreviations.

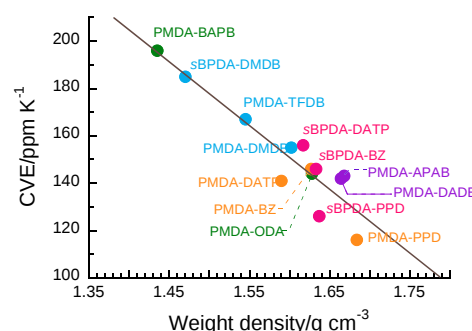


Figure 2 CVEs vs. absolute weight density for measured PIs [1].

Relationship of Thermal Volumetric Expansion of Highly Crystalline Wholly Aromatic Polyimide with Density and Heat Capacity, Ryohei ISHIGE, Toshiaki MASUDA, Yukiko KOZAKI, Eisuke FUJIWARA, Tomohiro OKADA, Shinji ANDO: Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, E4-5, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan, Tel/Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp