

光・熱架橋性官能基を主鎖に有するポリイミドの 架橋進行度と線形・体積熱膨張率の相関

東工大物質理工 [○]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、イミド結合を主鎖に有し、高い耐熱性や機械的、電気的特性、耐薬品性を持つことから、電気電子・航空宇宙産業において広く用いられている。中でも需要の多い用途として回路基板用の耐熱絶縁膜がある。導線や基板として一般的に用いられている銅やシリコンと比較して、絶縁層である高分子材料は体積熱膨張係数 (CVE) が大きく、回路の発熱に伴って隣接する金属・無機材料との間に熱応力が生じ、屈曲、ひび、剥離などの欠陥の原因となることから、PI 膜の熱膨張率抑制が重要な課題となっている。高分子材料はガラス転移温度 (T_g) 以下のガラス状態では主鎖のミクロブラウン運動は凍結されているものの、主鎖や側鎖の局所的な運動は保持されているため、自由体積は温度上昇に伴ってわずかながら増加し CVE も増大する。そこで、分子間に新たな共有結合を導入することで分子鎖の局所運動に伴う自由体積の増加を抑制し、分子鎖間方向の熱膨張を低減する着想に至った。アセチレン結合は、350 °C 以上の熱処理により分子間で環化反応する「熱架橋性官能基」として知られる^{1,2}。一方、ベンゾフェノン基は紫外光照射によってラジカルを生成し、メチル基と反応することで分子鎖間共有結合を形成する「光架橋性官能基」として知られている³。本研究では、架橋性官能基としてアセチレン結合およびベンゾフェノン基を有する酸二無水物 (EBPA, BTDA)、およびバラまたはメタジアミノベンゼン誘導体 (*p*-PDA, *m*-PDA) からなる 4 種の主鎖型架橋性 PI 薄膜について、最終熱処理温度および紫外光照射時間を変化させた 20 種の PI 薄膜を調製し、その凝集状態と分子鎖の配向性ならびに、光・熱架橋における架橋度と熱膨張抑制機構を解明することを目的とした。

【実験】Fig. 1 に構造式を示す 熱架橋性 PI の EBPA-PIs について、前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を Si 基板上に塗布・乾燥後、N₂ 気流下 300 °C で 1.5 h 熱処理 (イミド化) することにより PI 薄膜を製膜した。熱処理後、さらに高温熱処理 (330~400 °C) することで、最終熱処理条件の異なる PI 薄膜を調製した。基板から膜を剥離した後、残留応力を除去するため 300 °C で再加熱処理した。光架橋性 PI である BTDA-PIs は、EBPA-PIs と同様の方法で調製した PAA 溶液を乾燥後、Si 基板上から剥離し、両面に紫外光 (365 nm, 30.5 mW) を照射した。光照射後の PAA 薄膜を N₂ 気流下 300 °C で 1.5 h 熱処理することにより、光照射時間の異なる PI 薄膜を調製した。全ての PI 薄膜の膜厚は約 11 μm に調整した。日本分光株式会社 FT/IR-4200 に温度可変ステージ (Linkam, 19333) を組み込み、PI を透過した近赤外光 (6500~4500 cm⁻¹) の光干渉スペクトルを用いて各温度における膜厚 d を計測し、80~280 °C の温度範囲での d の温度依存性から、薄膜の面外方向の熱膨張係数 (CTE_⊥) を評価した⁴。一方、面内熱膨張係数 (CTE_∥) は、熱機械分析 (Shimadzu TMA-60) により計測した試料長 l の温度依存性を同じ温度域にて評価した。ATR (Attenuated total reflection) -FT-IR スペクトル測定は、日本分光株式会社 FT/IR-4200 に Ge プリズム ($n = 4.0$, 入射角 = 45°) を装着した ATR 装置 (ATR Pro-One, JASCO) を用いて測定した。透過遠赤外 (far-IR) 吸収スペクトルは、日本分光株式会社 FT/IR-6100FF を用いて測定し、ソフトウェア fityk (<http://fityk.nieto.pl/>) を用いて Lorentz 関数により吸収ピークを分離した。PI 膜の屈折率はプリズムカプラー (Metricon PC-2010, $\lambda = 1310$ nm) を用いて測定した。繰り返し単位当たりの分極率は汎関数に B3LYP、基底関数に 6-311G(d,p) を用いた密度汎関数法により計算した。得られた屈折率および分極率の計算値から、分子鎖の配向性の指標である P_{200} と凝集状態の粗密の指標であるパッキング係数 (K_p) を算出し評価した^{5,6}。

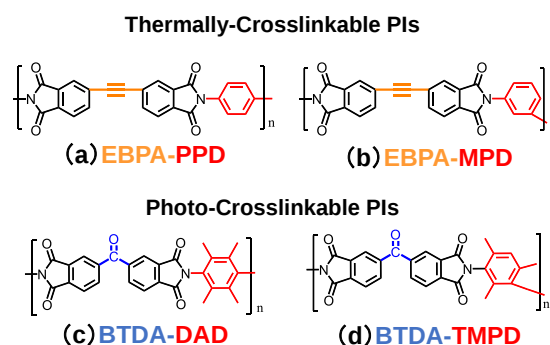


Fig.1 Chemical structures of PI films.

Crosslinking Effects on Linear and Volumetric Thermal Expansion Behaviors in Thermally and Photo-Crosslinkable Polyimide Films

Mari HARADA, Tomohiro OKADA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO (Dept of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.
Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: mharada@polymer.titech.ac.jp

【結果と考察】 熱架橋性 PI では 300 °C で熱処理した PI 薄膜を未架橋の基準試料として、その far FT-IR スペクトルに観測される酸二無水物部に由来する吸収帯 (~452 cm⁻¹)を、一方、光架橋性 PI では ATR スペクトルのベンゾフェノン基に由来する吸収帯 (~1296 cm⁻¹)を用いて、それらのピーク面積強度からアセチレン結合およびベンゾフェノン基の反応率を評価し「架橋反応度」とした⁷。全ての PI 薄膜で、最終熱処理温度の上昇および光照射時間の増加に伴って架橋反応度が上昇した。架橋反応の初期段階においては光・熱架橋性 PI どちらも *p*-PDA からなる PI が *m*-PDA からなる PI に比べ架橋反応速度が低いことが明らかとなった。

各 PI 薄膜での分子配向は面外一軸性であるため、 $CVE \approx 2 CTE_{//} + CTE_{\perp}$ が成立する。熱膨張の異方性 η は $(CTE_{\perp} - CTE_{//}) / CVE$ で定義した (Table 1)。EBPA/PPD では面内/面外の複屈折 Δn と η が相関しており、すべての PI 薄膜で架橋反応の進行に伴い Δn が減少し配向性が低下した。また、光・熱架橋性 PI のどちらも *p*-PDA を有する PI は *m*-PDA を有する PI と比較して大きな CVE を示した (Fig.2)。これは *m*-PDA は *T_g* 以下で回転困難であり *p*-PDA に比べ局所運動性が強く抑制されているためと考えている。

熱架橋性 PI では、架橋反応度が一定値を超えると CVE は大きく減少した。一方、光架橋性 PI では CVE の顕著な低下は見られなかった。他の 3 種の PI と異なり、BTDA/DAD では架橋反応の進行とともに CVE が増大した。光照射時間を増大させても架橋反応度は < 30 % に留まり、顕著な共有結合導入効果は得られなかった。熱架橋と比較して光架橋の CVE 低減効果が限定的な理由として、熱架橋ではアセチレン結合同士の環化反応により剛直な分子間架橋構造が形成されるのに対し、光架橋で形成される分子鎖間結合は相対的に柔軟なため、局所運動性の抑制効果が小さい可能性がある。

熱架橋性 PI および光架橋性 PI では熱処理温度上昇および光照射時間増大によってともに架橋反応が進行するが、架橋反応度はジアミン部の位置異性の影響を強く受けることが明らかとなった。熱架橋性 PI では架橋反応度が閾値を超えると CVE が大きく減少する一方、光架橋性 PI では架橋反応が進行しても CVE 低減効果は小さく、熱架橋と比較して光架橋が CVE に与える影響は限定的である。上記の結果から、適度な架橋性共有結合の導入とその周辺部位の構造の剛直性が CVE の抑制に重要であることが明らかとなった。

【参考文献】 [1] Fang, X., Hutcheon, R., Scola, D. A., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **38**, 2526–2535 (2000). [2] Nakamura, K., Ando, S., Takeichi, T., *Polymer*, **42**, 4045–4054 (2001). [3] Lin A. A., Sastri, V. R., Tesoro, G., Reiser, A., *Macromolecules*, 1998, **21** (1165). [4] Zhang, Z. M., Lefever-Button, G., Powell, F. R., *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905–916 (1998). [5] Matsuda, S. I., Ando, S., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **41**, 418–428 (2003). [6] Terui, Y., Ando, S., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **42**, 2354–2366 (2004). [7] 岡田, 安藤, 高分子学会予稿集, **65(2)**, 2K10 (2016).

Table 1. Anisotropy in CTE (η), mean refractive indices measured at 1310 nm; (n_{1310}), birefringence between in-plane and out-of-plane directions; (Δn) of PI films.

EBPA-PIs					BTDA-PIs				
	T ^a	η	n_{1310}	Δn		t ^b	η	n_{1310}	Δn
PPD	300	0.944	1.729	0.200	DAD	UV0min	0.027	1.596	0.016
	330	0.963	1.725	0.197		UV5min	0.028	1.605	0.001
	350	0.994	1.722	0.191		UV10min	-0.012	1.604	0.005
	380	0.994	1.710	0.165		UV20min	-0.016	1.604	0.006
	400	0.939	1.694	0.135		UV30min	-0.012	1.603	0.003
MPD	300	0.042	1.691	0.022	TMPD	UV0min	0.006	1.608	0.004
	330	-0.044	1.683	0.019		UV5min	0.017	1.605	0.002
	350	0.000	1.682	0.016		UV10min	-0.011	1.605	0.002
	380	-0.010	1.672	0.012		UV20min	0.047	1.597	0.002
	400	-0.005	1.677	0.011		UV30min	-0.010	1.600	0.002

a) Curing Temperature b) Exposure time.

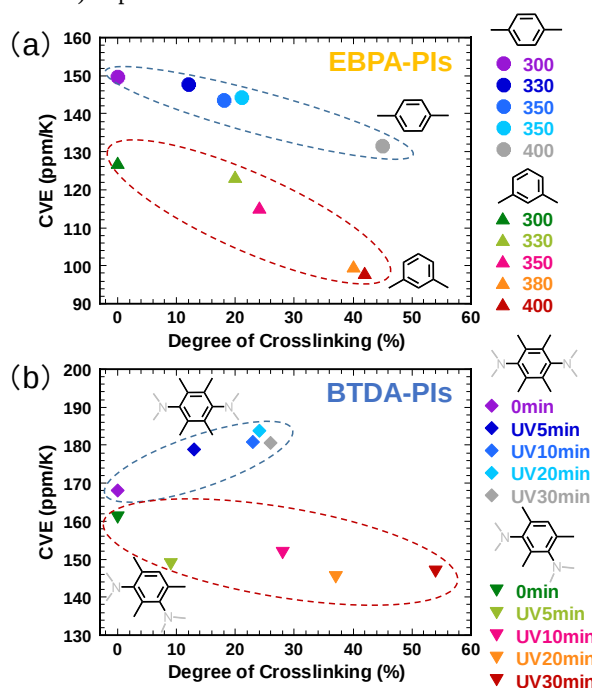


Fig.2 Degree of crosslinking versus coefficients of volumetric thermal expansion (a) thermally- (b) photo-crosslinkable PI films.