

X 線回折法に基づく結晶性全芳香族ポリイミドの精密熱膨張解析

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》 近年、ますます小型・高密度化が進む種々の携帯機器の電子回路において絶縁層として使用される有機高分子膜は基板・導線部の無機材料と比較して極めて大きな熱膨張率を有する。両者の間の大きな熱膨張差によって発熱時に起こり得る剥離・ひび割れなどの欠陥は潜在的な問題と認識され、高分子膜材料の熱膨張抑制が極めて重要な課題となりつつある。しかし、絶縁層として広く適用されるポリイミド膜の線熱膨張率 (CTE) は分子鎖の配向性に依存し、また体積熱膨張率 (CVE) もポリイミドに特有の凝集状態に依存する、すなわち CTE, CVE 共に製膜条件に強く依存するために、その熱膨張挙動を分子構造の観点から議論し、熱膨張抑制のための明確な分子設計指針を見出すことは困難であった。そこで、我々は高結晶性全芳香族ポリイミド (以下、全芳香族 PI) に着目した。全芳香族 PI は高分子中で最高水準の耐熱性・高融点を有し、他の結晶性高分子試料では実現困難な極めて広い温度領域における結晶格子定数の定量評価が可能なため、分子鎖の配向性や共存する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 線源による温度可変変角 X 線回折 (VT-WAXD) 測定に基づいて熱膨張に起因する結晶格子定数の微小な変化を精密計測し、各種全芳香族 PI の結晶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。

《実験》 本研究では Fig. 1 に示す PMDA または sBPDA と各種芳香族ジアミンからなる全 13 種の全芳香族 PI を測定対象とした。図中いずれかのジアミンと酸二無水物一種ずつを順次脱水 NMP へ溶解し、乾燥室素下、室温で 24–48 h 攪拌し、各 PI の前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を調製した。この PAA 溶液を適宜 NMP で希釈した後、210 °C で還流し粉末状 PI を回収した。この粉末試料を洗浄後、室素雰囲気下で 400 °C で保持しイミド化反応を完了させ、高結晶性 PI 粉末試料を得た[1]。また、PAA の膨潤キャストフィルム (短冊状, 5×15×0.1 mm) を一定荷重下で室温から 400 °C へ急昇温することで、一軸配向 PI 試料を調製した。VT-WAXD 測定においてはメトラート社製ホットステージ FP82HT に試料を固定し所定温度に設定後、波長 0.89 または 1.0 Å の X 線を 10 s 照射し、PILATUS3 2M、またはイメージングプレートにより回折像を検出した。

《結果と考察》 各全芳香族 PI の格子定数は、PMDA-PPD, PMDA-DATP, PMDA-ODA については Cheng らの報告[2], PMDA-BZ, PMDA-BAPB については奥山らの報告[3,4], sBPDA-PPD は Ree らの報告[5], sBPDA-DMDB は Wu らの報告[6]をもとに、粉末強度プロファイル上の各回折ピークの指数を決定し、格子定数を評価した (Fig. 2b)。その他 6 種 (PMDA-DMDB, PMDA-TFDB, PMDA-APAB, PDMA-DABA, sBPDA-BZ, sBPDA-DATP) については、一軸延伸試料の配向 WAXD 像において $[hk0]$ 回折が赤道線上、 $[00l]$ 回折が子午線上に出現し、 ab 面を長方形と仮定することで赤道線上の回折位置を合理的に説明できることから、直方晶に帰属した。すなわち、sBPDA-DMDB が三斜晶、その他 12 種全ての PI の結晶を直方晶と帰属した。まず、PMDA-ODA と PMDA-BAPB の結果を比較する (Fig. 2c に各方向の CTE, および格子体積から計算した CVE の比較を示す)。CVE 値はエーテル結合部の増大に伴い、増加した。

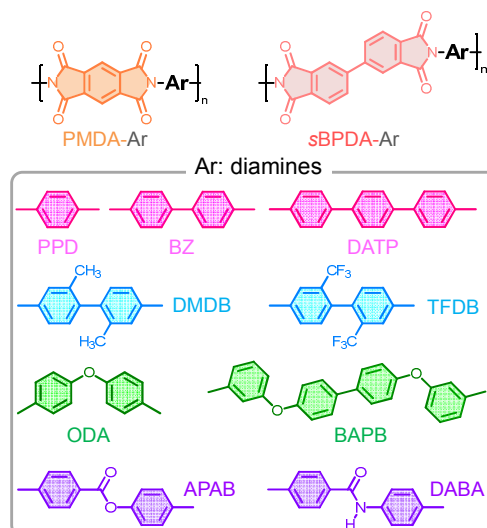


Figure 1 Chemical structures of fully aromatic PIs and abbreviations.

Precise Analysis of Thermal Volume Expansion of Fully-Aromatic Crystalline Polyimides by X-ray Diffraction Method. Ryohei ISHIGE, Toshiaki MASUDA, Yukiko KOZAKI, Eisuke FUJIWARA, Tomohiro OKADA, Shinji ANDO (Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan. Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp)

さらに、PMDA-ODA においては a 方向の CTE (CTE_a) が負になる特異な現象を見出した。解析より得られた格子に PMDA-ODA 分子を充填すると、**fig. 2a** に示すようにイミド環面が ac 軸と平行に近い共平面型の形態をとる。昇温による分子運動性の上昇によりイミド環および ODA の芳香環が C-N 結合軸周りに回転すると、隣接分子鎖の間隔は b 方向で増大する一方で a 方向には減少すると考えられる。次いで、sBPDA-PPD, sBPDA-BZ, sBPDA-DATP の熱膨張を比較すると、ジアミン部を構成するベンゼン環の個数の増大に伴って、CVE は 126, 144, 156 ppm K⁻¹ と増大することを見出した。直方晶の対称性を維持するためには結晶中で sBPDA のフタルイミド部は共平面である必要があり、熱膨張に寄与する分子運動は主にジアミン部のベンゼン環の結合軸周りの回転と考えられる。すなわち、これら 3 種の PI においても PMDA-ODA と同様に芳香環の局所回転運動が熱膨張に寄与していることが示唆される。また、側鎖基の立体障害に着目し PMDA-BZ, PMDA-DMDB, PMDA-TFDB を比較すると、H, CH₃, CF₃ と側鎖基が大きくなるにしたがい CVE 値も 146, 154, 167 ppm K⁻¹ と増大した。この結果より結晶の密度の低下とともに熱膨張率が増大することが示唆される。さらに結晶格子体積から算出した重量密度 ρ と各 PI の CVE 値の間には明確な負の相関が認められた (**Fig. 3**)。一般に CVE と定積比熱、体積圧縮率の間には Grüneisen の関係式が成立し、高分子の場合は $CVE \approx \gamma C_{v,inter} \chi$ (γ , $C_{v,inter}$, χ は各々 Grüneisen 定数、分子鎖垂直方向の格子振動の比熱、体積圧縮率) で表される[7]。定数 γ は高分子種に依らず、また $C_{v,inter}$ の化学構造依存性も小さいため、CVE の主な支配因子は χ である[8]。すなわち、**fig. 3** に見られる直線関係は χ と ρ の間の負の相関、 $\chi = k(1 - v_0\rho)$ を意味する (k , v_0 は試料種に依らない定数)。この線形一次微分方程式の解は $V = (V_0 - v_0) \exp(-kP) + v_0$ であり、試料中の自由体積、 $V_0 - v_0$ が圧力 P に対して指数関数的に減少し、試料体積 V は占有体積 v_0 に漸近すると解釈できる。したがって、全芳香族 PI の熱膨張は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できる。さらに、 $C_{v,inter}$ と $1/M_w$ (M_w は繰り返し単位分子量) に正の相関が認められ、繰り返し構造を一単位とする格子振動が $C_{v,inter}$ を支配することが示唆された。以上より、PI の熱膨張低減には、高密度かつ M_w が大きい分子構造が有効であることを解明した[9]。

《参考文献》[1] Nagata, *et al. Polym. J.*, **28**, 980–985 (1996). [2] Liu, *et al. Macromolecules*, **27**, 989–996 (1994). [3] Okuyama, *et al. Macromolecules*, **25**, 7261–7267 (1992). [4] *ibid*, **28**, 1547–1551 (1995). [5] Yoon, *et al. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **227**, 371–377 (1991). [6] Wu, *et al. J. Polym. Res.*, **6**, 51–58 (1999). [7] Wada, *et al. J. Polym. Sci. Pt. A-2*, **7**, 201–208 (1969). [8] Guinier, A.; Jullien, R. In *The Solid State: From Superconductors to Superalloys*. Oxford University Press: New York, 43–45 (1989). [9] Ishige *et al. Macromolecules*, in press (10.1021/acs.macromol.7b00095).

《謝辞》WAXD 測定は、SPring-8, BL40B2 (JASRI, 兵庫県播磨, 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, 茨城県つくば市, 課題番号 2015G587) で実施しました。お世話になりました太田昇 博士, 清水伸隆 准教授に感謝申し上げます。

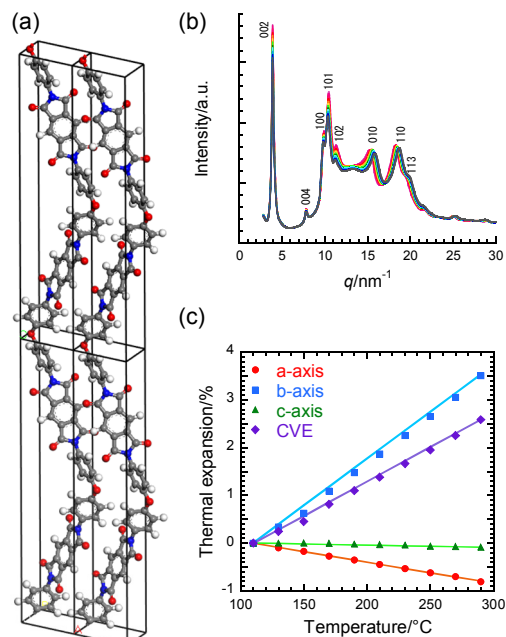


Figure 2 (a) probable crystal structures, (b) VT-WAXD intensity profile, and (c) temperature dependence of a , b , c and lattice volume for PMDA-ODA.

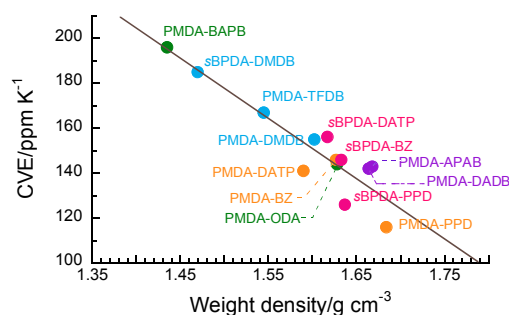


Figure 3 CVEs vs. absolute weight density for measured PIs [9].