

アセチレン結合を主鎖に有する熱架橋性ポリイミドの 架橋度と線形・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、電気電子産業や航空宇宙産業において広く用いられている。PI の用途のうち、需要の多いものとして回路基板用の耐熱絶縁膜が挙げられる。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。

高分子材料のガラス転移温度 (T_g) は、主鎖のミクロブラウン運動と自由体積分率に密接に関係している¹。 T_g 以上で高分子材料の線熱膨張係数 (CTE) が増加する現象は、分子鎖のミクロブラウン運動により分子鎖間距離が増大し、自由体積が増加することに起因する。一方、 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概ね凍結されているものの、主鎖や側鎖の局所的な運動に起因して自由体積は温度上昇とともにわずかながら増加する。したがって、分子間に新たな結合を形成することにより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できる可能性がある。アセチレン結合は、350 °C 以上の熱処理によりアセチレン結合間で環化反応を伴って分子間架橋する熱架橋性官能基として知られる^{2,3}。本研究では、アセチレン結合を有する酸二無水物、およびパラまたはメタフェニレンジアミン部 (PPD または MPD) からなる 2 種の PI 薄膜について、最終熱処理温度を変化させた 10 種の PI 薄膜を調製し、その凝集状態と分子鎖の配向性を評価して、架橋度と熱膨張挙動の相関を解明することを目的とした。

【実験】Fig. 1 に構造式を示す PI 薄膜について、前駆体であるポリアミド酸溶液を Si 基板上に塗布・乾燥後、N₂ 気流下 300 °C で 1.5 h 熱イミド化することにより PI 薄膜を製膜した。熱イミド化後、さらに高温熱処理 (330~400 °C) することで、最終熱処理温度を変化させた PI 薄膜を作製した。基板から膜を剥

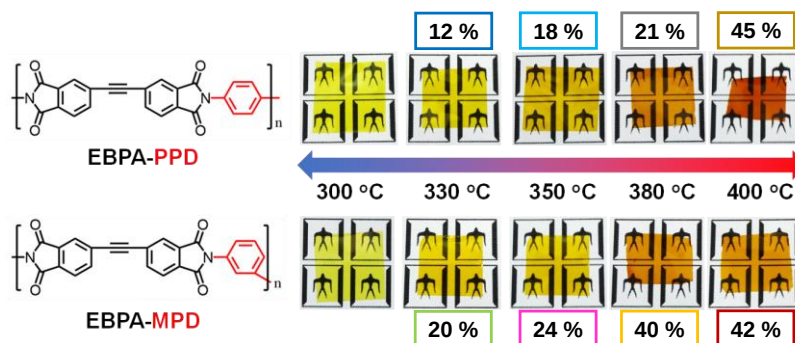


Fig. 1 Structures and appearance of PI films cured at 300-400°C.

離した後、300 °C で再加熱処理することで残留応力を除去した。全ての PI 薄膜の膜厚が~11 μm となるよう溶液濃度およびスピコート回転数を調整した。日本分光(株) FT/IR-4200 に温度可変ステージ (Linkam, 19333) を組み込み、近赤外光 (6500~4500 cm⁻¹) を PI 膜に透過した際の光干渉スペクトルを用いて各温度における膜厚を計測し、薄膜の面外方向の熱膨張係数 (CTE_⊥) を算出した⁴。また面内熱膨張係数 (CTE_∥) は、熱機械分析 (Shimadzu TMA-60) 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) 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ップラー (Metricon PC-2010) を用いて測定し、また繰り返し単位当たりの分極率は密度汎関数法 (DFT) により計算した。得られた屈折率および DFT 計算結果から、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。

Linear and Volumetric Thermal Expansion Behaviors of Thermally-Crosslinkable Polyimide Films having Acetylene Linkage in the Main Chain

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】300℃で熱処理したPI薄膜を未架橋の基準試料として、far FT-IR スペクトルの452 cm⁻¹付近に観測されるPIの酸二無水物部に由来する赤外吸収帯のピーク面積の減少からアセチレン結合の反応率 f を評価し「架橋反応度」として用いた。全てのPI薄膜で、最終熱処理温度の上昇に伴い架橋反応度が上昇した。EBPA/PPDでは、熱架橋が380℃まで緩やかに進行するが、400℃では架橋反応が急激に進行する。一方、EBPA/MPDでは熱処理温度の上昇に伴って架橋反応が徐々に進行することが明らかとなった。

分子鎖の配向性の指標である P_{200} および凝集状態の粗密の指標であるパッキング係数 (K_p) を屈折率から算出した結果 (Table 1), 温度上昇に伴って両PI薄膜とも $|P_{200}|$ と K_p のいずれもが減少したことから、熱架橋反応は分子鎖の配向を乱し、凝集状態を疎にする効果があると考えられる。ここで、熱膨張の異方性 η を $(CTE_{\perp} - CTE_{\parallel}) / CVE$ で定義し、 P_{200} に対する相関を Fig. 2 に示す。EBPA/MPD は小さな $|P_{200}|$ を示し、熱膨張の異方性はほぼ0であるが、EBPA/PPD は大きな $|P_{200}|$ を示し、熱膨張異方性も増大することが示された。

80~280℃の温度範囲で計測したPI薄膜のCVEをTable 1に示す。EBPA/PPDでは、最終熱処理温度を380℃まで変化させた場合、いずれも同程度のCVEを示した。EBPA/PPDでは、380℃までは架橋反応率 f の増分が比較的小さく、反応速度が小さいことが示唆される。すなわち、架橋反応後に分子運動が活発化する効果と、分子鎖間に形成された共有結合による鎖間方向の熱膨張抑制の効果が競合したため、CVEの変化が小さかったと考えられる。一方、EBPA/PPD400ではCVEが顕著に低下した。これは、400℃の熱処理により架橋反応が急激に進行するため、分子鎖間の共有結合増大による効果が分子熱運動の増大効果を上回った結果と推察される。一方、EBPA/MPDでは最終熱処理温度の上昇に伴ってCVEも徐々に減少した。MPDを有するPIではより低温から架橋反応が進行するため、EBPA/PPDと比べて分子鎖間の共有結合増大による効果がより顕在化したと考えられる。

熱架橋性の官能基として主鎖にアセチレン結合を導入したPIにおいて、最終熱処理温度330℃以上で架橋反応が進行するが、反応率 f は構造の剛直性や屈曲性に依存して顕著に異なることが明らかとなった。温度上昇とともに分子運動が活発化する一方、分子鎖間の共有結合の割合が増大することで分子鎖運動が抑制されるため、架橋反応がある一定限度以上に進行するとCVEは急激に低下した。これらの結果から、適度な熱架橋反応の導入がPI膜のCVE抑制に効果的であることが明らかとなった。

Table 1. Degree of crosslinking f , coefficients of volumetric thermal expansion CVE (ppm/K), anisotropy in CTE (η), second-order orientation functions; (P_{200}) and packing coefficient; (K_p) of the PI films.

	f %	CVE	η	P_{200}	K_p
EBPA/PPD300	-	149.6	0.944	-0.317	0.568
EBPA/PPD330	12	147.8	0.963	-0.313	0.566
EBPA/PPD350	18	143.6	0.994	-0.304	0.564
EBPA/PPD380	21	144.4	0.994	-0.268	0.557
EBPA/PPD400	45	131.5	0.939	-0.222	0.547
EBPA/MPD300	-	127.0	0.042	-0.036	0.545
EBPA/MPD330	20	123.5	-0.044	-0.032	0.541
EBPA/MPD350	24	115.4	0.000	-0.027	0.540
EBPA/MPD380	40	99.9	-0.010	-0.020	0.533
EBPA/MPD400	42	98.0	-0.005	-0.018	0.537

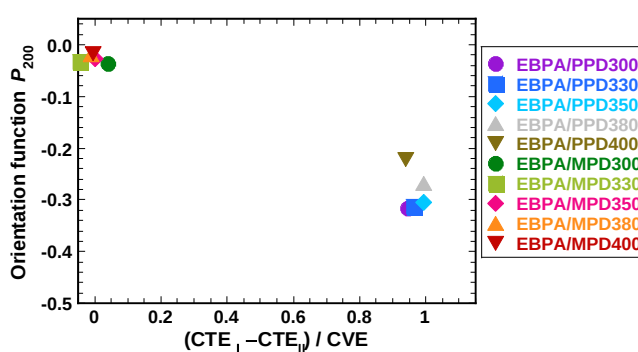


Fig. 2 Plots of orientation coefficients P_{200} against anisotropic parameters of CTE η .

- [1] Hagiwara, K., Ougizawa, T., Inoue, T., Hirata, K., Kobayashi, Y., *Radiat. Phys. Chem.*, **58**, 525–530 (2000). [2] Fang, X., Hutcheon, R., Scola, D. A., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **38**, 2526–2535 (2000). [3] Nakamura, K., Ando, S., Takeichi, T., *Polymer*, **42**, 4045–4054 (2001). [4] Zhang, Z. M., Lefever-Button, G., Powell, F. R., *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905–916 (1998). [5] 岡田, 安藤, *高分子学会予稿集*, **65(2)**, 2K10 (2016). [6] Matsuda, S. I., Ando, S., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **41**, 418–428 (2003). [7] Terui, Y., Ando, S., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **42**, 2354–2366 (2004).