

体積熱膨張率を制御したポリイミドフィルムの材料設計

(東工大・物質応化) 安藤 慎治・岡田 朋大・石毛 亮平

TEL 03-5734-2137 e-mail:sando@polymer.titech.ac.jp

<緒言>

近年、電子産業分野やパワーエレクトロニクス分野の発達に伴い、積層回路の微細化や透明フレキシブル基板用途での材料開発が活発化している。ポリイミド (PI) はこれらの用途において保護膜や絶縁材料、フレキシブル基板として用いられるが、無機・金属材料に比べて大きな熱膨張係数を有し、かつ電子回路の動作温度が上昇傾向にあることから、将来的には界面での熱膨張率差により欠陥や剥離などが生じることが懸念され、PI を含む耐熱・絶縁高分子材料の熱伝導性向上とともに熱膨張の制御が課題となっている。

現在、高分子鎖の配向制御による二次元的な熱膨張制御により無機・金属複合材料の熱応力低減が行われているが、高分子が本質的に有する局所的な分子運動と自由体積の存在が体積熱膨張係数 (CVE) を増大させるため、高分子単体で小さな CVE を示す新材料の創製は原理的にも容易でない。われわれはこの課題に取り組むため、代表的な耐熱性高分子材料である PI 薄膜における“分子構造・高次構造”と“体積熱膨張挙動”の関係性を明らかにするとともに、体積熱膨張制御に適用可能な新たな分子設計指針の確立を目指して以下に示す基礎検討を行った[1]。

なお、PI 薄膜の熱膨張係数(CTE)は、面内方向($CTE_{//}$)と面外方向($CTE_{\perp}$)で大きな異方性を示す($CTE_{//} < CTE_{\perp}$)場合が多いため (Fig. 1), 前者を熱機械分析(TMA, 島津製作所), 後者を近赤外光干渉法(日本分光 FT/IR-4200)で測定し, CVE を 3 方向の和で近似して評価した。

<半結晶性ポリイミド薄膜の製膜条件と体積熱膨張挙動>

分子鎖間の空隙である自由体積は分子鎖の占有体積に比べて熱膨張係数が大きいことが知られているが、PI の体積熱膨張挙動と密度および自由体積分率の相関は明らかでない。そこで、PI の密度が熱膨張挙動へ及ぼす影響を解明するため、異なる密度を有する PI 薄膜を調製し、それらの熱膨張挙動を観測するとともに、製膜条件の変化が PI の異方的な物性に及ぼす影響を解析した。さらには、遠赤外 (Far-IR) 分光法を用いて PI 分子鎖の局所的な構造変化を明らかにすることで、半結晶性 PI の密度変化が分子鎖の凝集構造に及ぼす影響を考察した。半結晶性 PI である sBPDA/PPD 薄膜の前駆体であるポリアミド酸溶液を熱イミド化する際に、イミド化温度への到達速度を 130 °C/min として調製した結果、透過広角 X 線パターン (Fig. 2) に鋭い回折ピークが観測され、かつ高密度を示す PI 薄膜 (HO) が得られた。HO 薄膜は低密度の PI 薄膜 (LO) に比べて 18 ppm/K 小さな CVE を示した (Fig. 3) ことから、半結晶性 PI の秩序性の増大は自由体積分率の低下を引き起こすと考えられる。実測と DFT 計算を用いて遠赤外 (Far-IR) 吸収スペクトルを解析した結果 [2], HO 薄膜は LO 薄膜に比べてビフェニル構造の平面性が高く、イミドフェニル間の二面角はより振れた構造であることが明らかとなった。半結晶性 PI では秩序化の向上に伴い分子鎖間距離が減少し、分子運動が抑制されると考えられる。

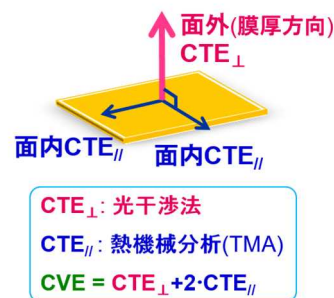


Fig. 1 Coefficients of in-plane and out-of-plane thermal expansion ($CTE_{//}$, $CTE_{\perp}$) and volumetric thermal expansion (CVE) of PI films.

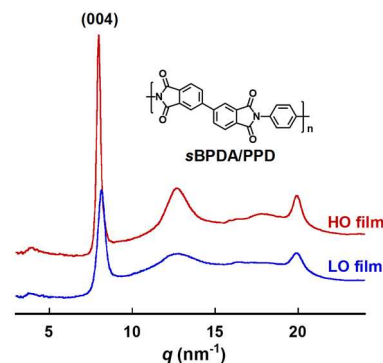


Fig. 2 Transmission WAXD patterns (a) highly ordered sBPDA/PPD (HO), and (b) less ordered sBPDA/PPD (LO) films.

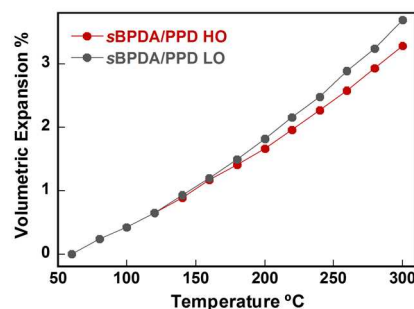


Fig. 3 Volumetric thermal expansion behaviors of PI films having different packing structures (HO vs LO films).

<光・熱架橋反応に伴う分子鎖間架橋構造と体積熱膨張の関係>

ポリエチレンのような脂肪族系高分子においても分子鎖方向(c 軸方向)の熱膨張係数は極めて小さいことから、分子鎖間に共有結合を導入する分子間架橋は、体積膨張制御に有効と考えられる。加えて、分子鎖末端に熱架橋性の官能基を導入した PI では、密度と CVE が負の相関を示すことが報告されている。しかし架橋構造を主鎖に導入した PI の体積熱膨張挙動については報告例がない。そこで、熱架橋官能基として phenylethynyl 基を、光架橋性官能基として benzophenone 基を主鎖に有する PI 薄膜 (Fig. 4) を調製して、その熱膨張挙動を解析した (Fig. 5)。

400℃で熱処理した EBPA/PPD-400, UV 光を両面から照射した BTDA/DAD (UV both-side)の架橋反応度を Far-IR スペクトル, Mid-ATR-IR スペクトルからそれぞれ 10 %, 60 %と決定した。未架橋の EBPA/PPD 薄膜は秩序構造を形成し CVE が比較的小さいが、架橋に伴って

秩序構造が乱されるため、熱架橋反応は PI の CVE 抑制に効果的ではない。一方、未架橋の BTDA/DAD 薄膜は非晶性であり、光架橋反応に伴って稠密な凝集状態を形成するため CVE が低下する。結果として、光架橋での「分子間結合の増大」による CVE の抑制効果だけでなく、架橋反応による「疎な凝集状態形成」に伴う CVE 増大を効果的に防ぐことが架橋反応による CVE 制御に重要である。

<ポリイミドの立体構造が体積熱膨張挙動へ与える効果>

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) から合成される PI は、その構造異性によりガラス転移挙動や局所緩和過程が異なるが、体積熱膨張挙動への影響は明らかでない。そこで、sBPDA および aBPDA と PPD および MPD を組み合わせた4種の PI (Fig. 6) を調製して、PI 主鎖の構造異性が体積熱膨張挙動に及ぼす影響を考察した (Table 1)。

sBPDA/MPD 薄膜は 80~280℃ の温度域にて 113.7 ppm/K の CVE を示し、剛直構造を有するポリアミド poly(p-benzamid)の結晶格子の CVE (104 ppm/K) に匹敵する小さな CVE が屈曲構造を有する PI 薄膜において得られた。また直線状の酸二無水物構造を有する sBPDA-PIs が屈曲構造を有する aBPDA-PIs に比べて小さな CVE を示す一方、直線状のジアミン構造を有する PPD-PIs は屈曲構造を有する MPD-PIs に比べて大きな CVE を示すことが明らかとなった。疎な凝集状態を有する sBPDA/MPD 薄膜が、密な凝集状態を有する sBPDA/PPD 薄膜に比べて

小さな CVE を示すことは高分子構造の観点から興味深いとともに、応用面からも有用性が高い。DMA 測定と DFT 計算を用いた回転障壁エネルギー計算から、模式図 (Fig. 7) に示すように MPD-PIs は PPD-PIs と異なり β 緩和に際してフェニル環の π -flip の振動・回転が構造的に活性化されず、PPD-PI に比べて体積膨張に関与する局所運動が抑制されている。Fig. 7 に示す PI は、-150~300℃ の温度域での DMA 曲線において β 緩和ピークのみが観測され、かつ酸二無水物またはジアミンの立体構造に応じて β 緩和温度とその緩和強度が変化したことから、これら PI の β 緩和は主としてビフェニル部とイミドフェニル部分双方の軸角度の変化を伴う回転・振動緩和に帰属でき、この点からも MPD-PIs における CVE の抑制効果を理解することができる。

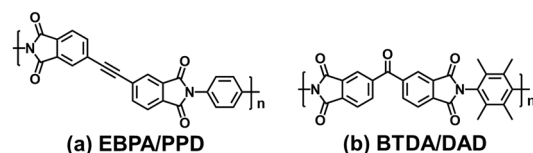


Fig. 4 Chemical structures of (a) thermally- and (b) photo-crosslinkable PIs.

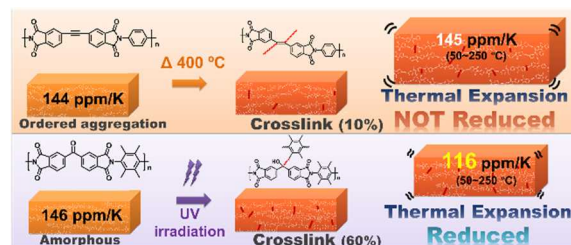


Fig. 5 Schematic images of effects of thermal- and photo-crosslinking on the thermal expansion of PI films.

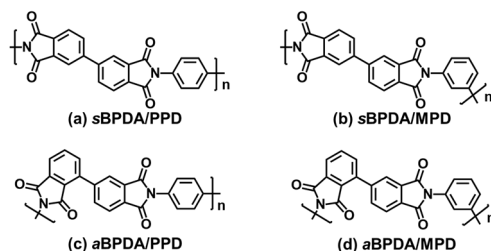


Fig. 6 Structures of isomeric PIs.

Table 1. Glass transition temperatures; T_g , β relaxation temps; T_β , and CVEs of PI films.

	T_g (°C)	T_β (°C)	CVE ppm/K
sBPDA/PPD-HO	360 ± 10	200 ± 10	134.7
sBPDA/PPD-LO	360 ± 10		152.4
sBPDA/MPD	338.4	210 ± 10	113.7
aBPDA/PPD	397.3	170 ± 10	146.9
aBPDA/MPD	352.6	160 ± 10	139.7

<低体積熱膨張係数を示す高透明性ポリイミドの開発>

近年、フレキシブルディスプレイなどの用途で無色透明の耐熱性ポリマー基板の実用化が急がれている。 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基や脂環式構造を含むPI群は分子内CT遷移が抑制されるため可視域において優れた透明性を示す。しかし側鎖に $-\text{CF}_3$ 基を有するPIは無置換のsBPDA/PPDなどに比べて自由体積分率が大きく、大きなCVEを示すことが知られている。そこで上記で得た知見を基に、無色透明かつ小さなCVEを示す新規PIの開発を目的とした。 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基を主鎖構造に有する6FDA/MPD (Fig. 8b) は吸収端波長が410 nmと高い透明性を示し、さらに146.0 ppm/Kと小さなCVEを示した。 $-150 \sim 300^\circ\text{C}$ における $\tan \delta$ 曲線の緩和成分は β 緩和のみであるが、 $-\text{CF}_3$ 基の回転緩和が -150°C 以下で活性化されるため、sBPDA/MPDに比べCVEがやや増大したと考えられる。一方、HPMDA/MPD (Fig. 8c) は高い透明性(吸収端波長: 約300 nm)を示し、かつ6FDA/MPDに比べ小さなCVE (137.4 ppm/K)を示した。結果として、脂環式酸二無水物と*m*-phenylene構造を組み合わせにより高透明かつ小さなCVEを示す新規耐熱性PIの開発に成功した。

<結晶性ポリイミドの結晶部の線形・体積膨張率>

高分子材料では一般に秩序性の高い結晶相が非晶相に比べて密度が高く、熱膨張係数(CTE)も小さい。PIのCTE, CVE制御に向けて、その凝集構造と熱物性の相関を知ることは重要である。典型的な全芳香族PI群であり、かつ熱膨張が抑制された高結晶性PI粉末試料 (Scheme 1)の各結晶軸方向のCTEを放射光施設(高エネルギー加速器研究機構, Photon Factory)における温度可変広角X線散乱(VT-WAXD)により広い温度域で定量的に評価することで、PIの結晶構造・凝集状態とCTE及びCVEの相関の解明を試みた [3]。

直線状構造を有するPI(PMDA-PPD, PMDA-BZ)と屈曲構造を有する代表的PI(PMDA-ODA)の各結晶軸

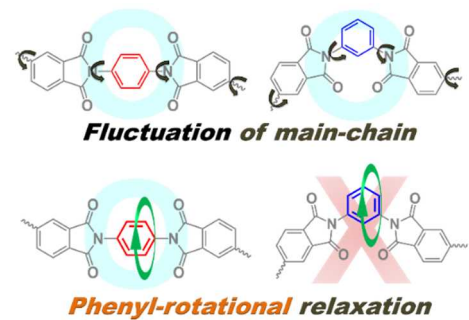


Fig. 7 Schematic images of difference in activated motion associated with β relaxation; *p*-phenylene vs. *m*-phenylene linkage.

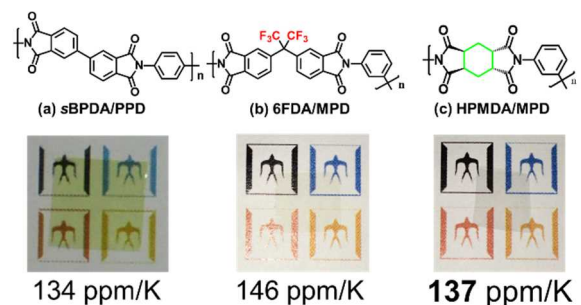
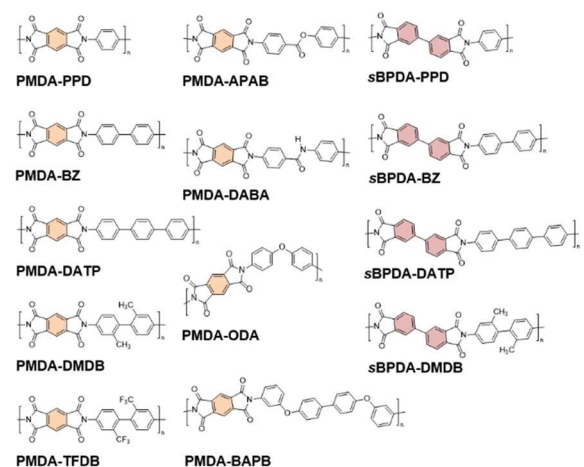


Fig. 8 Chemical structures and appearance of PI films with CVE values.



Scheme 1 Chemical structures of crystalline PIs used for VT-WAXD analysis.

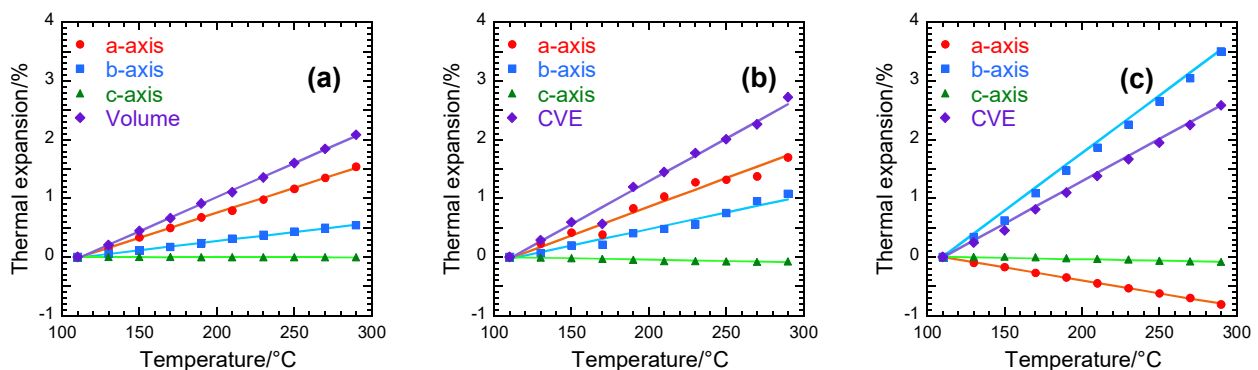


Fig. 9 Thermal expansion of lattice parameters and lattice volume for each PI plotted to temperature. (a) PMDA-PPD, (b) PMDA-BZ, and (c) PMDA-ODA

(*a*-, *b*-, *c*-)方向の線膨張／体積膨張挙動を **Fig. 9** に示す. どの構造も分子鎖方向(*c*-)の CTE_c は小さく, 直線状 PI では CTE が $a \rightarrow b \rightarrow c$ の順となるが, PMDA-ODA では CTE_a が特異的に大きな負の値 (熱収縮) を示し, そのため CTE_a/CTE_b 間には極めて大きな異方性が現れる. これは結晶内で積層するジフェニルエーテル(DPE)部分のベンゼン環が共同的に振動・回転運動するためと考えているが, 主鎖に DPE 部分を2組有する PMDA-BPAB では大きな異方性は観測されない(**Fig. 10b**). 直線状 PI の熱膨張挙動は酸無水物を PMDA から *s*-BPDA に変えてもほぼ同様で(**Figs. 10a, 10c**), 芳香環数の増加とともに CVE は増加する. またジアミンのビフェニル構造の側鎖に $-CH_3$, $-CF_3$ を導入した場合も CVE 増加の傾向が見られる (**Figs. 10d, 10e**). PI 主鎖にアミド基・エステル基を導入した場合, CVE はそれほど増加せず(**Fig. 10f**), かつ分子間水素結合を形成するアミド基による CVE の抑制効果は限定的である.

Scheme 1 の PI 群について各原子の van der Waals 半径を仮定した場合の体積占有率及び結晶密度と CVE の関係を **Fig. 11** に示す. 体積占有率の増加に伴って CVE が低下する傾向が見えるが, その相関は強くない (**Fig. 11a**). 特に直線状 PI の体積占有率は構造によらず 0.80~0.83 であるが, CVE は 116~156 ppm/K と広く分布していることから, PI 結晶中の自由体積分率は, CVE の主要な説明変数ではない. 一方, 結晶密度と CVE は明確な線形関係にあり (**Fig. 11b**), 結晶密度の増加が CVE の低下に直結している. Grüneisen 式により $CVE \approx \gamma C_{v,inter} \chi$ と近似でき (γ : Grüneisen 係数, $C_{v,inter}$: 分子間の定積比熱, χ : 等温体積圧縮率), 結晶密度と負の相関にある χ の CVE への寄与が大きいと考えれば, この関係は理解できる.

<文献> [1] 岡田, 安藤ほか, *ポリアミド最新の進歩* 日本ポリアミド・芳香族高分子会議 編, **21**, 92 (2014), **22**, 91-94 (2015), **23**, 78-81 (2016). [2] T. Okada, S. Ando, *Polymer*, **86**, 83-90 (2016). [3] R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando *Macromolecules*, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00095 (2017).

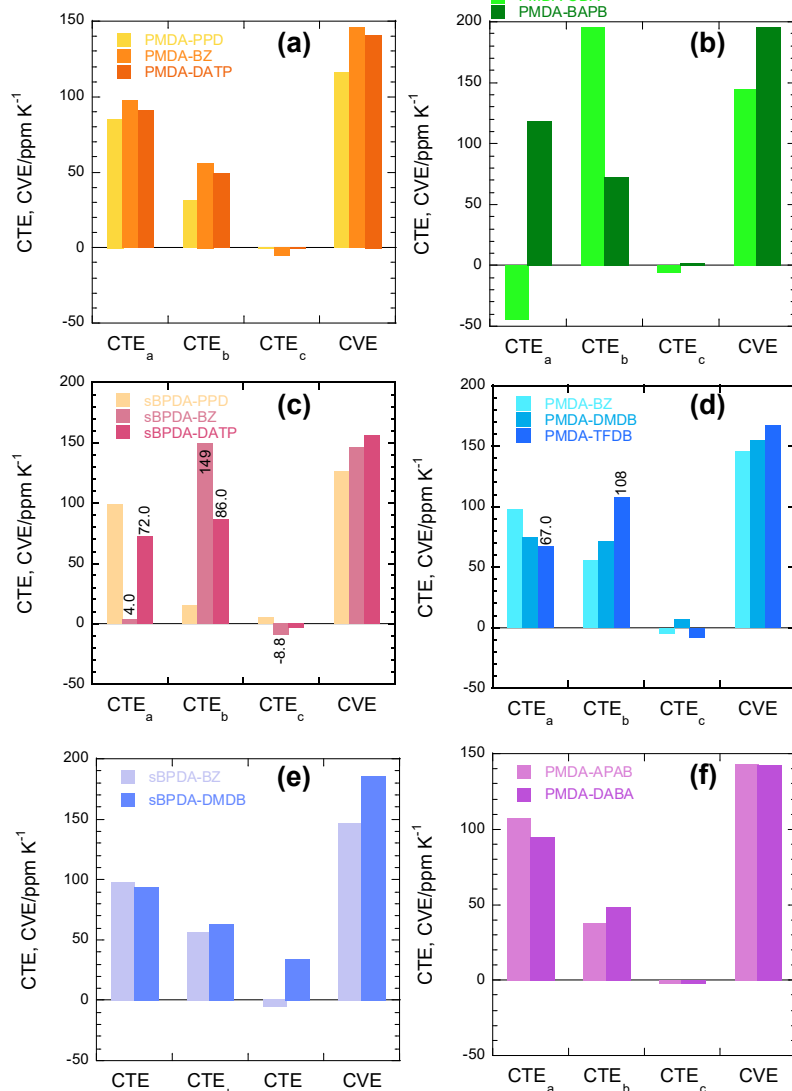


Fig. 10 Comparison of thermal expansion coefficients (CTE and CVE) for the PIs depicted in Scheme 1.

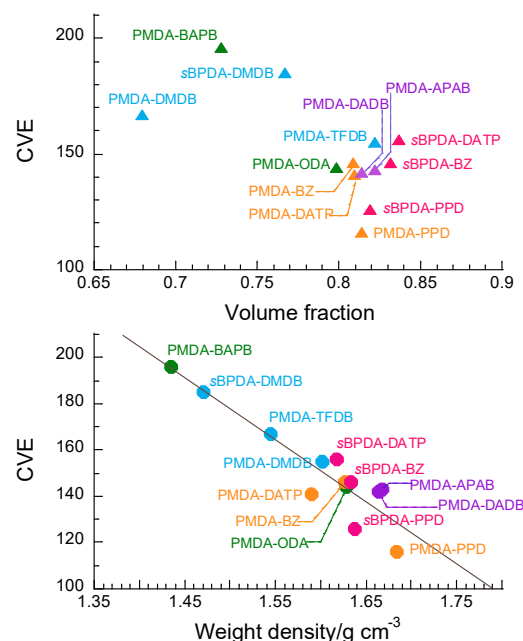


Fig. 11 CVEs vs. (a) volume fraction of the repeating unit in the lattice, and (b) absolute weight density for all of the PIs.