

結晶性ポリイミドにおける体積熱膨張と単位格子の重量密度の相関

(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・高密度化により回路の発熱量が大きく増加し、ポリイミド(PI)等からなる絶縁層と無機材料である配線基板との間の線熱膨張率(CTE)の差によって反り・剥がれ等の欠陥が生じることが問題視されはじめ、PIのCTEの低減が望まれている。しかしPIの分子鎖配向や凝集状態等の高次構造が製膜条件に強く依存するため、CTEを分子構造から予測・制御することは困難である。そこで、我々は高温でも結晶が安定に存在する高結晶性の全芳香族PIに着目した。すなわち、広い温度にわたり格子定数の計測から結晶格子の熱膨張率を定量化でき、これは配向や結晶化度に依らない。本研究では、放射光X線を活用した温度可変広角X線回折(VT-WAXD)測定に基づきPIの格子定数の微小変化を精密計測し、各種PI結晶格子の熱膨張率と分子構造、重量密度の密接な相関を見出した[1]。

【実験】Fig. 1に示す13種のPIについて高温溶液合成法により調製した高結晶性粉末、またはポリアミド酸膜を加熱一軸延伸して得られる高配向PI膜について格子定数の温度依存性からCTEと体積熱膨張率(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。試料はメトラートレド社製ホットステージFP82HTに設置し、加熱保持した。

【結果と考察】各種PIの結晶系はsBPDA-DMDB(三斜晶)を除いて、全て直方晶に帰属された[1]。格子定数が温度に対して線形増加する領域(110℃から280℃)において、その変化率からCTEおよびCVEを評価した。各結晶軸方向のCTEは各PIで大きく異なり、分子鎖の結晶格子への充填様式に強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値の間には化学構造に依らず、明確な負の相関が認められた(Fig. 2)。固体全般についてCVEと定積比熱 C_v 、体積圧縮率 χ の間にはGrüneisenの式が成立し、特に鎖状高分子では $CVE \approx \gamma C_{v,inter} \chi$ とされる[2]。ここで γ 、 $C_{v,inter}$ 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である。定数 γ はほとんど高分子の種類に依らないとされ、また骨格が類似した高分子では $C_{v,inter}$ 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[1]。すなわちFig. 2に見られる負の相関は χ と ρ の間に線形関係 $\chi = k(1 - v_0\rho)$ が成立することを示唆する(k 、 v_0 は試料種に依らない定数)。この一次式は、体積圧縮率の定義 $\chi = (\partial V/\partial P)_T$ より比容 V に関する一次微分方程式と見なせ、その解は $V = (V_0 - v_0) \exp(-kP) + v_0$ である(k 、 V_0 、 v_0 は定数)。この関係式は、常圧における試料体積を V_0 、占有体積を v_0 とすると、試料中の自由体積($V_0 - v_0$)が圧力 P に対して指数関数 $\exp(-kP)$ に従い減少し、高圧域で v_0 に漸近すると解釈できる。すなわち、PI結晶の熱膨張は自由体積の圧縮率に支配されるといえる。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)の間には正の相関が認められ、繰り返し単位を一原子と見なす格子振動が $C_{v,inter}$ に寄与することが示唆された。以上よりPIの熱膨張抑制には、稠密化により χ の低減し、格子振動を抑えて C_v を低減する分子設計が有効であると結論づけた。

【参考文献】[1] R. Ishige T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, *Macromolecules*, **50**, 2112–2123 (2017). [2] Y. Wada, A. Itani, T. Nishi, S. Nagai, *J. Polym. Sci. Pt. A-2*, **7**, 201–208 (1969).

Relationship between Weight Density and Thermal Volumetric Expansion of Highly Crystalline Aromatic Polyimide, Ryohei ISHIGE, Toshiaki MASUDA, Yukiko KOZAKI, Eisuke FUJIWARA, Tomohiro OKADA, Shinji ANDO: Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, E4-5, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan, Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp

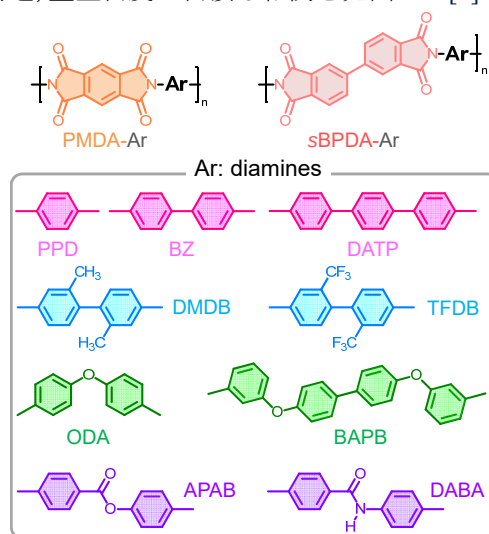


Figure 1 Chemical structures of fully aromatic PIs and their abbreviations.

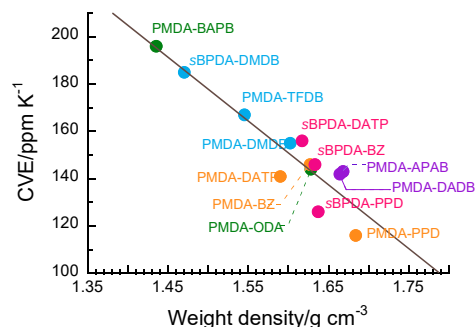


Figure 2 CVEs vs. absolute weight density for measured PIs [1].