

1E10 熱架橋性ポリイミドの秩序構造と分子間架橋度ならびに熱膨張挙動の相関解明

(東工大・物質理工) ○大迫 勇太, 原 昇平, 安藤 慎治, 石毛亮平
(山形大院・有機) 東原 知哉

【緒言】ポリイミド (PI) に代表される電子回路基板の層間絶縁材料には、体積熱膨張係数 CTE の低減が望まれている。先行研究では、非晶性 PI の主鎖骨格に熱架橋性のジフェニルアセチレン (DPA) を導入し、分子鎖間を架橋することで面外熱膨張係数 ($CTE_{\perp}$) と CTE を低減できることが示された[1]。一方、PI の前駆体の一種で直線性の高い主鎖構造をもつポリアミド酸エステル (PAE) は NMP 溶液中において繰り返し単位が層を成すリオトロピック・スメクチック (LSm) 液晶相を発現する[2]。この Sm 層構造の内部では非晶質に比べて架橋反応が効率的に進行し、さらなる熱膨張の低減が期待できる。そこで DPA を主鎖に含む LSm 液晶性 PAE (Fig. 1) を新規に設計・合成し、熱膨張挙動と秩序構造ならびに架橋度の相関について検討した。

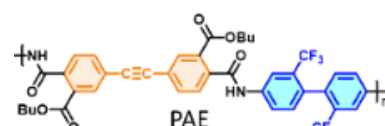


Fig. 1 Chemical structures of PAE.

【実験】Fig. 1 に示す PAE の溶液を Si 基板上に製膜し、乾燥後、 N_2 気流下 $270^{\circ}C$ で 1.5 h 熱処理することでイミド化を行った。その後、 $300\text{--}400^{\circ}C$ での追加熱処理により、架橋反応率 χ_c の異なる試料を得た。PI 膜の $CTE_{\perp}$ 評価には近赤外干渉法を適用した[3][4]。PI 膜はポリドメイン構造を示したため、ドメイン寸法の影響を最小限にすべく、赤外光を 50 mm 四方に集光可能な顕微 FTIR 法を測定に用いた。GI-WAXD 測定は SPring8 の BL-46XU (兵庫県佐用町) で実施し、X 線波長は $1.0 \text{ \AA}$ 、入射角は 0.12° とした。

【結果と考察】PI の χ_c は遠赤外線スペクトル法により測定した。LSm 相を発現する PAE から調製した PI 膜では $\chi_c = 68\%$ と評価され、非晶性前駆体から調製した PI 膜の χ_c (57%) を上回った。これは前駆体の PAE の LSm 液晶相が形成する層構造が熱イミド化後も保持され、層内の束縛効果により衝突頻度が増加して架橋反応が効率的に進行したためと考えられる。PI 膜の $CTE_{\perp}$ は架橋前では 3 点、架橋後には 7 点、同一試料の異なる場所で測定した。 $CTE_{\perp}$ は測定箇所により異なる値を示した。近赤外干渉法より評価した室温での面内屈折率と $CTE_{\perp}$ の関係を Fig. 2 に示す。顕微 FTIR 法の集光スポット内のドメイン数が少ないために観測値が完全には平均化されず、測定位置毎に $CTE_{\perp}$ ないし面内屈折率が異なると考えられる。そこで各測定で得た $CTE_{\perp}$ を平均した $\langle CTE_{\perp} \rangle$ を架橋前後で比較すると、 117 ppm/K から 164 ppm/K に増加した。Fig. 3 に架橋前後の GI-WAXD 像を示す。架橋反応に伴って隣接分子鎖間距離に対応する d-spacing を示す散漫散乱ピークが小角シフトし、層構造に起因する鋭い回折は消失した。また偏光 ATR-FTIR より面内配向度の低下も確認できた。これは架橋反応に伴って主鎖中に屈曲構造が生じて持続長が低下することにより、膜厚方向の分子鎖間距離の増加、ひいては自由体積が増加したことを示唆する。秩序性 PI の熱膨張の支配因子は自由体積の圧縮率であるため、本系では自由体積の増加効果が共有結合の生成による熱膨張の抑制効果を上回ったため $CTE_{\perp}$ が増加したと考えられる[5]。

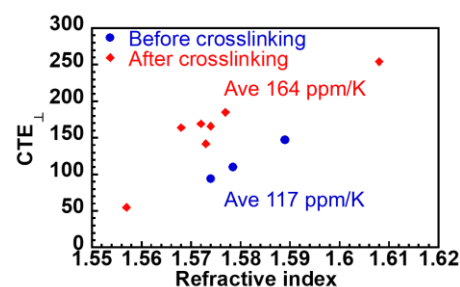


Fig. 2 Correlation between $CTE_{\perp}$ and in-plane refractive index of PI films before and after crosslinking

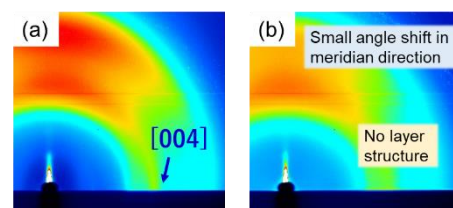


Fig. 3 2D GI-WAXD patterns of PI films on Si wafers (a) before (b) after crosslinking.

【参考文献】[1] Ando et al, *Polymers*, **10**, 761-774 (2018). [2] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, 5054-5066 (2019). [3] Zhang et al, *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905-916 (1998). [4] Ando et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **217**, 1700354 (2017). [5] R. Ishige et al, *Macromolecules*, **50**, 2112-2123 (2017).

【謝辞】GI-WAXS 測定は SPring-8 (課題番号: 2021A1693, BL46XU) にて実施し、小金澤智之様 (JASRI) のご支援をいただきました。

Correlation between ordered Structure, degree of crosslinking and thermal expansion of thermally cross-linkable polyimide

¹Yuta OHSAKO, ¹Shohei HARA, ²Tomoya HIGASHIHARA, ¹Shinji ANDO, ¹Ryohei ISHIGE (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Oookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan ²Grad. Sch. Org. Mat. Sci., Yamagata Univ.) Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: osako.yaa@m.titech.ac.jp