

熱架橋性ポリイミドの高次構造と架橋反応度および熱物性の相関説明

(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】電子回路の層間絶縁材料等に用いられるポリイミド (PI) には、体積熱膨張係数 (CVE) の低減が望まれている。先行研究[1]において、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 CVE が減少することが示された。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、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架橋反応が効率的に進行することで、熱膨張のさらなる低減が期待できる。本研究では DPA を主鎖に含む LSm 液晶性 PAE (Fig. 1) を新規に設計・合成し、熱膨張挙動と高次構造および架橋度の相関について検討した。

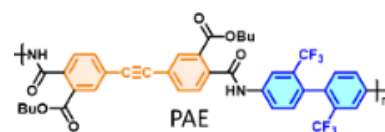


Fig. 1 Chemical structures of PAE.

【実験】Si 基板上に調製した Fig. 1 に示す PAE 膜を N_2 気流下 270 °C で 1.5 h 熱処理することで熱イミド化を行った。その後、300–400 °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 $CTE_{\perp}$ は近赤外干渉法により評価した[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 μm 四方に集光可能な顕微 FT-IR 法を測定に用いた。GI-WAXD 測定は SPring-8 の BL-46XU (兵庫県佐用町) で実施し、X 線波長は 1.0 Å, 入射角は 0.12°とした。

【結果と考察】GI-WAXD 像 (Fig. 2 (a)) より LSm 相を発現する PAE から調製した PI 膜 (LC PI) はイミド化後も層構造を維持していた。PI の χ_c は遠赤外線吸収スペクトルから評価した。400 °C で熱処理後の LC PI の χ_c は 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。これは層構造を有する LC PI では、層内の束縛効果により DPA 同士の近接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。LC PI の $CTE_{\perp}$ は架橋前について 3 点、架橋後について 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の面内屈折率と $CTE_{\perp}$ の相関を Fig. 3 に示す。顕微 FTIR 法の集光スポット内では計測値が完全には平均化されず、測定位置毎に $CTE_{\perp}$ 、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. 2 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へ偏移し、層構造に帰属される [004] 回折は消失した。また偏光 ATR-FT-IR より面内配向性の低下が確認された。これは架橋反応に伴って主鎖中に屈曲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[5]、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。

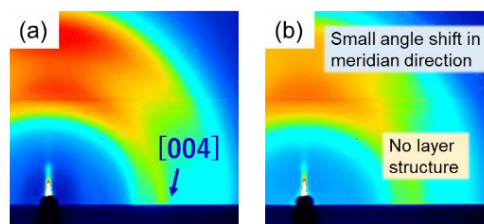


Fig. 2 2D GI-WAXD patterns of PI films on Si wafers; (a) LC PI before and (b) LC PI after crosslinking at 400 °C.

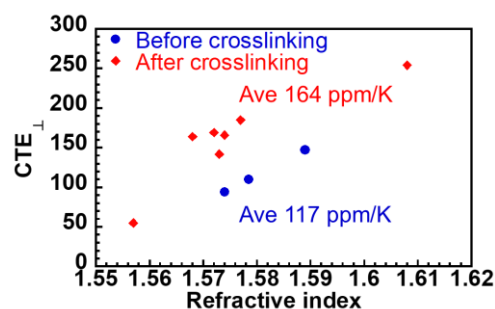


Fig. 3 Correlation between $CTE_{\perp}$ and in-plane refractive index of the LC PI before and after crosslinking

【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.*, **2017**, 1700354 (2017). [5] R. Ishige, S. Ando et al, *Macromolecules*, **50**, 2112-2123 (2017).

【謝辞】 GI-WAXS 測定において小金澤智之様 (JASRI)のご支援をいただきました。

Correlation between high dimensional 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.y.aa@m.titech.ac.jp