

熱架橋性ポリイミドの秩序構造と架橋反応率、熱膨張の相関解析

東工大・物質理工¹ ○大迫 勇太¹・原 昇平¹・安藤 慎治¹・石毛 亮平¹

【緒言】ポリイミド (PI) は高い耐熱性と機械的強度に加え優れた絶縁性を有することから、電子回路の層間絶縁膜等に利用されている。しかし、PI の体積熱膨張係数 (CVE) は、PI と接する配線や Si 基板に比べ著しく大きく、加熱により剥離や亀裂などの絶縁性低下につながる欠陥生成の原因になるため、PI の CVE 低減が望まれている。先行研究において、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、分子鎖間に共有結合を導入することで面外線熱膨張係数 ($CTE_{\perp}$) と CVE が減少することが示された[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、溶液中において繰り返し単位が層を成すリोटロピック・スメクチック (LSm) 液晶相を発現する[2]。非晶質に比べ、Sm 相に由来する層構造の内部では架橋反応が効率的に進行すると期待される。また液晶は非晶質を含まずに秩序化するため、さらなる CVE の低減が期待できる。本研究では主鎖に DPA を含む LSm 液晶性 PAE (Fig. 1)、ならびに結合の位置異性を制御していない非晶性 PAE を新たに設計・合成し、前駆体の形成する秩序構造と、架橋反応度および熱膨張挙動の相関について検討した。

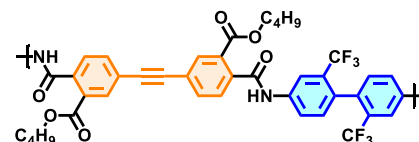


Fig. 1 Chemical structure of PAE.

【実験】熱架橋性の DPA (Ph-C≡C-Ph) 基を有する酸二無水物 (EBPA) のハーフエステル体と TFDB ジアミンの重縮合により PAE を合成した (Fig. 1)。ハーフエステル体は 3 種の構造異性体をもつため、その分率を調整し、直線性の高い PAE (L-PAE) と屈曲性の PAE (B-PAE) を調製した。これらの PAE を親水化した基板の上にスピコート法により製膜し、乾燥後、N₂ 気流下 270°C で 1.5 h 熱処理することでイミド化を行った。その後、300–400°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]。スピコート後の乾燥処理中に液晶相を示した PAE 膜から調製した PI 膜 (LC PI_X, X は最終熱処理温度) はポリドメイン構造を形成したため、膜面内の光路長の分布および散乱の影響を最小限にすべく、赤外光を 50 μ m 四方に集光可能な顕微 FTIR 法を $CTE_{\perp}$ 測定に適用した。一方、面内熱膨張係数 ($CTE_{\parallel}$) は、熱機械分析に基づき計測した。CVE は $CVE = 2CTE_{\parallel} + CTE_{\perp}$ の関係式から評価した。配向度秩序度 S は偏光 ATR-FTIR から得られた面内と面外の消光係数スペクトル (k_{IP} , k_{OP}) から評価した。スピコート法で製膜した一般的な PI 膜では $-0.5 < S < 0$ となり、 S が -0.5 に近いほど面内配向性が強いことを示す。また、 χ_c は遠赤外スペクトルの 425 cm^{-1} 付近に観測される DPA の三重結合の振動に帰属される吸収ピーク強度から評価した。微小角入射 X 線散乱 (GI-WAXD) は KEK の放射光施設 PF の BL-10C にて実施し、X 線の波長は 1.0 Å, 入射角は 0.12°とした (課題番号 2021G139)。

【結果と考察】GI-WAXD 像 (Fig. 2 (a)) において赤道方向に分子鎖の繰り返し単位の 1/4 の長さに相当する鋭いピークが観測されたことから、LC PI はイミド化後も層構造を維持していることが示された。Fig. 2 (b) に LC PI_400°C 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 をもち子午線周りに集中した散漫散乱ピークが小角へ偏移し、層反射に帰属した [004] 回折は消失した。この結果から、LC PI は架橋反応に伴って層構造は崩壊し、面内配向した分子鎖の間隔が増加することが明らかとなった。L-PAE, B-PAE いずれの前駆体から調製した PI も χ_c はイミド化後の熱処理温度が 300°C に達するまで変化しなかったことから、270°C でイミド化した試料を未架橋の基準試料とした。各 PI の χ_c は、LC PI_400°C で 68 % となり、B-PAE から調製した PI 膜 (N-LC PI) の 57 % を大きく上回った (Fig. 3)。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 同士の衝突頻度が増加して架橋反応効率が増加したためと考えられる。

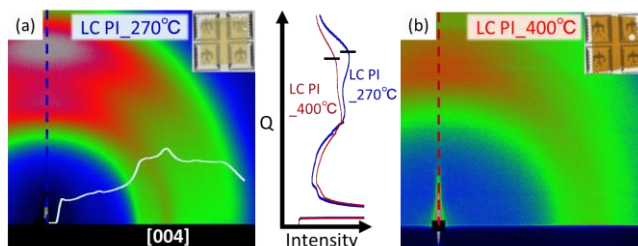


Fig. 2 2D GI-WAXD patterns and photographs of (a) LC PI_270 °C, (b) LC PI_400 °C films on hydrophilic Si wafers.

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

Yuta OHSAKO¹, Shohei HARA, Shinji ANDO, Ryohei ISHIGE (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)¹Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: osako.yaa@m.titech.ac.jp

同一の LC PI 膜について架橋前に 3 点, 架橋 (400°C 熱処理) 後に 5 点, 異なる箇所で $CTE_{\perp}$ を測定した. 架橋前の $CTE_{\perp}$ 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 $n_{||}$ と $CTE_{\perp}$ の関係を Fig. 4 に示す. 架橋前の $CTE_{\perp}$ は $n_{||}$ に対して正の相関を示した. この結果から, ポリドメイン構造に起因して配向度, $n_{||}$, ひいては $CTE_{\perp}$ は空間的に分布をもち, 測定範囲内においてはこれらの値は平均化されていないと考えられる. そこで各位置での測定値を平均した $\langle CTE_{\perp} \rangle$ および CVE_{av} を評価すると, 架橋により前者は 117 ppm/K から 164 ppm/K, 後者は 195 ppm/K から 222 ppm/K に増加することを見出した. すなわち, 架橋により分子鎖間への共有結合を導入した後に CVE が増加した. GI-WAXD, ATR-FTIR 各測定より, 架橋反応に伴って主鎖中に屈曲が生じて持続長と S が低下し, 膜厚方向の分子鎖間距離および自由体積は増加したと考えられる. 秩序性 PI の CVE は自由体積の圧縮率に比例して増加するため, 本系では架橋反応に伴う自由体積の増加に起因した CVE 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り, CVE が増加したと考えられる[5].

さらに N-LC PI と LC PI について, 架橋前後の $CTE_{||}$ ($\alpha_{||}$), $CTE_{\perp}$ ($\alpha_{\perp}$), CVE (β), CTE の異方性 $\eta = (\alpha_{\perp} - \alpha_{||})/\beta$, S を比較した結果を Table. 1 に示す. N-LC PI は, 既報の非晶性 PI の結果と同様に[1], 架橋により CVE は低下した. 一方, 架橋前の試料を比較すると, LC PI は完全に秩序化しているにもかかわらず, N-LC PI に比べ CVE が大きくなった. この現象を検討するために, 非晶性の PI 群について報告された S と η の関係[4]に, 本研究の架橋前後の LC PI, Non LC PI の結果を加え比較した結果を Fig. 5 に示す. 架橋後の LC PI_400°C, N-LC PI_400°C は他の非晶性 PI と同一の回帰線近傍 (破線) に位置する一方で, LC PI_270°C の位置は回帰線から大きく外れている. これは S に対して η が小さい, つまり LC PI は N-LC PI と比較して $CTE_{||}$ が S に対して過大であることを示唆する. ポリドメイン試料について各ドメインの CTE が独立であると仮定してそれらの線型和から計算される (S , η) は非晶性 PI の回帰線の下方に分布し, LC PI_270°C はこの領域内に位置する (Fig. 5, 網掛け部). すなわち, 非晶質の PI 群では各分子鎖の CTE は独立ではなく極性基間の強い引力相互作用や絡み合いを通じて熱膨張を互いに抑制している一方, LC PI_270°C では各ドメインが相互作用することなく独立に熱運動し, 試料全体の CTE は各ドメインの CTE の単純な線型和になると考えられる. これまでドメイン構造と熱膨張挙動の相関を定量的に検討した事例はなく, 本検討から PI の低 CVE の本質の理解と秩序化に基づく CVE 低減の必要条件について, 極めて重要な知見が得られた.

【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, Sekiguchi et al, *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, 1-10 (2018). [5] Ishige, Ando et al, *Macromolecules*, **50**, 2112-2123 (2017).

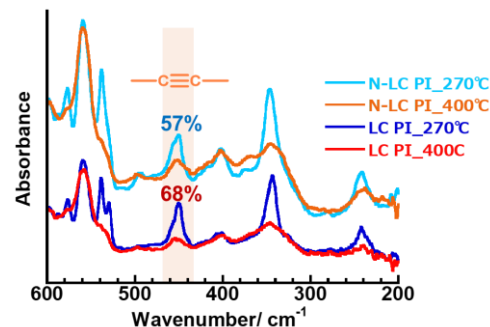


Fig. 3 Far-infrared absorption spectra of PI films after thermal curing.

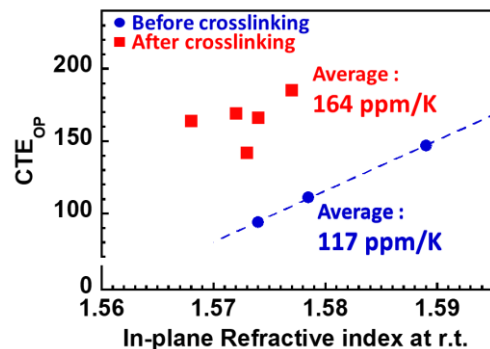


Fig. 4 Correlation between $\langle CTE_{\perp} \rangle$ (CTE_{OP}) and in-plane refractive index of LC PI films before and after crosslinking.

Table. 1 CTEs ($\alpha_{||}$ and $\alpha_{\perp}$), CVE (β), anisotropy in CTE (η) and S of LC PI and N-LC PI before and after crosslinking.

Sample	$\alpha_{ }$ ppm/K	$\alpha_{\perp}$ ppm/K	β ppm/K	η	S
LC PI_270°C	39	117	195	0.40	-0.39
LC PI_400°C	29	164	222	0.61	-0.25
N-LC PI_270°C	27	110	164	0.51	-0.16
N-LC PI_400°C	28	51	127	0.10	-0.09

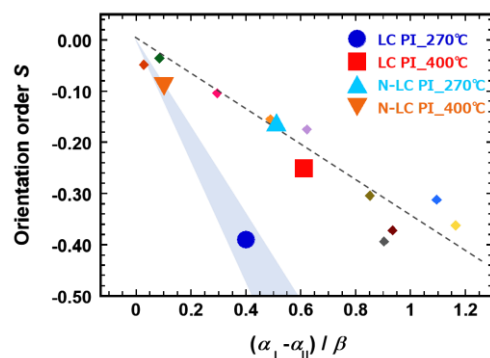


Fig. 5 Relation between S and η of amorphous PIs (diamond symbols) [4], in addition to LC PI and N-LC PI before and after crosslinking. (S , η) coordinates for polydomain samples, where CTE of each domain is independent, are expected to be distributed in the hatched area with light-blue color.