

熱架橋性ポリイミドにおける前駆体の秩序構造と 熱膨張・架橋挙動の相関解明

(東工大・物質理工) ○大迫 勇太, 原 昇平, 安藤 慎治, 石毛亮平

【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、それと接する配線や基板に合わせて体積熱膨張係数 (CVE) の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[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される。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、熱膨張挙動と前駆体の形成する秩序構造および架橋度の相関について検討した。

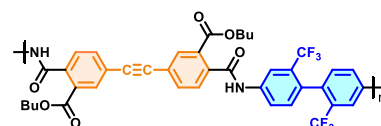


Fig. 1 Chemical structure of PAE.

【実験】PAE は既報に従い合成した[2]。Si 基板上に調製した Fig. 1 に示す PAE 膜を 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、 $300-400^{\circ}C$ 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 $CTE_{\perp}$ 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、膜面内の光路長の分布の影響を最小限にすべく、赤外光を $50\ \mu m$ 四方に集光可能な顕微 FTIR 法を測定に用いた。微小角入射 X 線散乱 (GI-WAXD) は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF の BL-10C にて実施し、X 線の波長は $1.0\ \text{\AA}$ 、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)) 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 は遠赤外スペクトルから評価した。 $400^{\circ}C$ で熱処理後の LC PI の χ_c は 68 % と評価され、結合異性を制御しない非晶性 PAE 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。PI 膜の $CTE_{\perp}$ は架橋前に 3 点、架橋後に 5 点を、同一試料の異なる箇所でも測定したが、架橋前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. 3 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、 $CTE_{\perp}$ または面内屈折率が位置に依存すると考えられる。各位置の $CTE_{\perp}$ を平均した (CTE_{OP}) を架橋前後で比較すると、 $117\ \text{ppm/K}$ から $164\ \text{ppm/K}$ 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 をもつ子午線周りの散漫散乱ピークが小角へ偏移し、層反射に帰属される [004] 回折は消失した。また偏光 ATR-FTIR 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持続長が低下することで、膜厚方向の分子鎖間距離が増加し、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の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、 $CTE_{\perp}$ が増加したと考えられる[5]。当日は非晶性 PAE から調製した PI 膜の CVE との比較結果についても議論する。

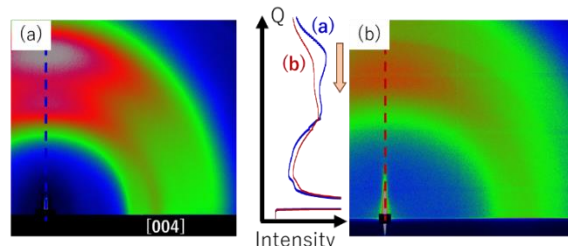


Fig. 2 2D GI-WAXD patterns of (a) LC PI $270^{\circ}C$, (b) LC PI $400^{\circ}C$ films on hydrophilic Si wafers.

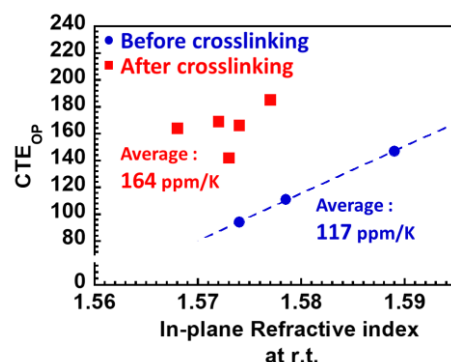


Fig. 3 Correlation between $CTE_{\perp}$ (CTE_{OP}) and refractive indices of PI films before and after crosslinking.

【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).

Correlation between ordered structure of precursor, degree of crosslinking and thermal expansion in thermally cross-linkable polyimide

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