

# ポリイミド薄膜の熱膨張挙動と 構造異性化および分子間・分子内水素結合の相関

東工大院理工 ○岡田 朋大・安藤 慎治

## 【要旨】

小さな体積熱膨張を示す高分子材料の創製を目的として、sBPDA から合成される 4 種のポリイミド(PI)の熱膨張係数の測定および分子鎖の運動性の評価を行った。まず、主鎖に *p*-フェニレン結合または *m*-フェニレン結合を有する PI 間で熱膨張挙動を比較し、さらにその主鎖の運動性を評価した。また、PI 骨格にアミド結合またはフェノール性 OH 基を導入して、温度変化に伴う水素結合強度の変化を解析し、さらに分子間・分子内水素結合を有する PI の熱膨張挙動及び主鎖の運動性を評価した。これらの解析から、*m*-フェニレン結合を主鎖に有する PI 薄膜は 80~280 °C において最も低い体積熱膨張係数(CVE)(118 ppm/K)を示すことを明らかにした。一方、FT-IR スペクトルの変化から、アミド結合およびフェノール性 OH 基を有する PI は温度上昇に伴い水素結合強度が弱まると推測された。また体積熱膨張挙動の解析から、フェノール性 OH 基を有する PI は 60~140 °C における CVE = 87 ppm/K に対し、160~280 °C では CVE = 136 ppm/K を示し、水素結合が弱まることで熱膨張挙動が顕著に変化することが示された。

## 【緒言】

半導体材料の高集積化に伴い、絶縁材料の低熱膨張化に関する研究が注目されている。我々はこれまで *p*-フェニレン結合を有する PI が 80~280 °C において最も小さな CVE を示すことを報告してきた[1]。高分子材料の体積熱膨張挙動には、高分子鎖のガラス転移や主鎖・側鎖の局所的な運動が密接に関係し[2], Fig.1a に示すように、*p*-フェニレン結合ではマイクロブラウン運動が凍結された温度域においても隣接するフタルイミド基に大きな影響を及ぼさずにフェニル基のフリップ運動が活性化できると考えられる。一方、*m*-フェニレン結合のフリップ運動は隣接するフタルイミド基の協同的な運動が不可欠であるため、*m*-フェニレン結合を有する PI は *p*-フェニレン結合を有する PI と比較して局所的な運動性が低下し、小さな CVE を示すと推測される。

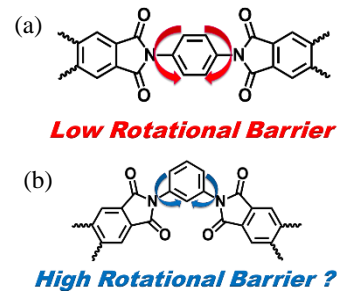


Fig. 1 Schematic images of (a) *p*-, (b) *m*-phenylene linkages.

また、ナイロン 66 などに代表されるポリアミドでは、アミド結合間に分子間水素結合が形成される[3]。PI の主鎖骨格へのアミド結合やフェノール性 OH 基導入は、分子間・分子内水素結合の形成を誘起し、局所的な分子運動を抑制すると考えられる。

本研究では、PI 主鎖に *p*-フェニレン、*m*-フェニレン結合を有する PI の熱膨張挙動及び主鎖の運動性を比較した。また分子間・分子内水素結合の形成に伴う PI の熱膨張挙動及び主鎖の運動性の変化を検討した。

## 【実験】

PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸溶液をスピコータで Si 基板の上に塗布・乾燥後、N<sub>2</sub> 気流下 350 °C x 1.5 h の熱イミド化を行い、基板から剥離後、残留応力除去のため 300~350 °C で再熱処理を行った。全ての PI 薄膜の膜厚は 10 ± 2 μm とした。日本分

光柵 FT/IR-4200 に温度可変ステージ (Linkam, 19333)を組み込み, 6500~4500  $\text{cm}^{-1}$  の透過光を用いて各温度での膜厚を算出し, 薄膜の面外方向への熱膨張係数( $\text{CTE}_{\perp}$ )を算出した[1,4]. また, 面内熱膨張係数( $\text{CTE}_{\parallel}$ )は熱機械分析(Shimadzu TMA-60), 動的緩和挙動は動的熱機械分析(Seiko Exstar-DMS-6100), 屈折率はプリズムコープラー(Metricon PC-2000)を用いて測定した. また密度汎関数法(DFT)を用いて繰り返し単位当たりの分極率を計算した. 汎関数には B3LYP, 基底関数系には 6-311G(d)を用いた.

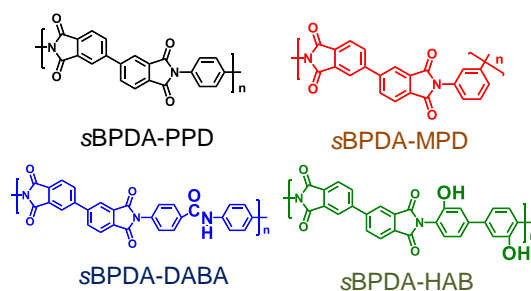


Fig. 2 Structures of PIs.

## 【結果・考察】

### 1. 面内及び膜厚方向への熱膨張挙動及び CVE と分子鎖配向, パッキングの相関

Fig.3 に 4 種の PI 薄膜(Fig.2)の(a)面内方向, (b)膜厚方向の熱膨張挙動を示す. また, Table 1 に 80~280  $^{\circ}\text{C}$  における  $\text{CTE}_{\parallel}$ ,  $\text{CTE}_{\perp}$ , CVE, 波長 1310 nm における平均屈折率  $n$ , 複屈折と分極率から算出[5]した配向関数  $P_{200}$ , 屈折率と分子分極率を用いて算出[5]したパッキング係数  $K_p$  を示す.

#### i. 熱膨張の異方性と PI 分子鎖の配向性

Pottiger [6], 関口ら[1]は, PI 分子鎖の面内配向が  $\text{CTE}_{\parallel}$  を抑制すると報告している. Table 1 において, 屈曲構造を有する sBPDA-MPD のみが顕著に大きな  $\text{CTE}_{\parallel}$  を示した.  $P_{200} \approx 0$  であるため, 分子鎖の配向は等方的と考えられる. 一方, sBPDA-PPD, sBPDA-DABA は  $P_{200} \approx -0.4$  と強い面内配向性を示すのに対し, sBPDA-HAB は  $P_{200} \approx -0.2$  とわずかに配向が乱されている. これは側鎖の OH 基により分子鎖の凝集が阻害され, イミド化過程における配向化度の上昇を妨げたためと考えられる.

#### ii. 体積熱膨張係数と PI のパッキング係数

Liou ら[7]は架橋性 PI の密度と CVE が負の相関関係を示すと報告していることから, 分子鎖の凝集状態の指標である  $K_p$  と CVE には相関関係が見いだせると考えられる. しかし Table 1 において, sBPDA-PPD は最も大きな  $K_p$  を示すにも関わらず sBPDA-MPD に比

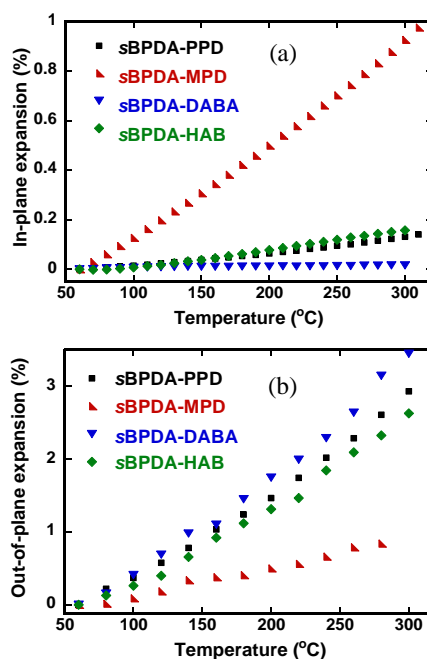


Fig. 3 (a) In-plane, (b) Out-of-plane thermal expansion behaviors of PIs

Table 1. CVEs and molecular chain orientations and packing coefficients of PIs.

	$\text{CTE}_{\parallel}$	$\text{CTE}_{\perp}$	CVE	$n$	$P_{200}$	$K_p$
	(ppm/K)			1310nm		
sBPDA-PPD	4	120	130	1.73	-0.38	0.65
sBPDA-MPD	39	41	118	1.67	-0.03	0.60
sBPDA-DABA	0	142	143	1.73	-0.37	0.61
sBPDA-HAB	8	112	127	1.70	-0.22	0.59

べて CVE が大きく, sBPDA-MPD が 4 種の PI 中で最も小さな CVE を示した. このように本研究で用いた PI では CVE と  $K_p$  に比例関係がみられなかった. 関口ら[1]も 10 種の PI について CVE と  $K_p$  を系統的に評価しており, 本研究と同様, CVE と  $K_p$  の間に比

例関係はみられないと報告している。一方、架橋性 PI は同様の繰り返し単位構造を有することから、密度と CVE に比例関係が見いだせたと考えられる。

## 2. 分子間・分子内水素結合を有する PI 薄膜の体積熱膨張挙動と VT-IR スペクトル

PI 薄膜の体積熱膨張挙動を Fig.4 に、(a) *s*BPDA-DABA、(b) *s*BPDA-HAB の温度可変 IR スペクトルを Fig.5 に示す。ここで図中に\*で示す幅広いピークは吸収ピークではなく、薄膜内での多重反射に由来する干渉波である。

### i. *s*BPDA-DABA の水素結合性と体積熱膨張挙動

Skrovanek ら[8]は、水素結合の強度低下がポリアミドの水素結合性 NH 伸縮振動の吸収強度の低下を引き起こす主要因と報告している。Fig.5a において非水素結合性 NH 伸縮振動に由来する  $3470\text{ cm}^{-1}$  のピークは昇温に伴い吸収強度がわずかに上昇するが、水素結合性 NH 伸縮振動由来の  $3380\text{ cm}^{-1}$  のピークは強度が低下することから、*s*BPDA-DABA においては、昇温による水素結合の強度低下が示唆される。Fig.4 に示す体積熱膨張挙動から算出した *s*BPDA-DABA の CVE は  $60\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $118\text{ ppm/K}$  であるのに対し、 $180\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$  では  $163\text{ ppm/K}$  と顕著に増大した。この PI では温度上昇により分子間水素結合による運動抑制効果が弱まり、そのため熱膨張係数が増大したと推定される。

### ii. *s*BPDA-HAB の水素結合性と体積熱膨張挙動

*s*BPDA-HAB の CVE は  $60\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $87\text{ ppm/K}$  であるのに対し、 $160\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$  では  $136\text{ ppm/K}$  と顕著に増大した。*s*BPDA-DABA と同様、これは温度上昇に伴って水素結合による分子運動抑制効果が弱まり、CVE が増大したためと考えられる。DFT 法により、-OH 基の酸素原子と隣接イミド C=O 基の酸素原子間の距離は  $2.7\text{ \AA}$  と計算された。一般に O-O 間が  $2.9\text{ \AA}$  以下では水素結合が形成されると想定されるため、*s*BPDA-HAB の OH 基は Fig.6 に示す分子内水素結合を形成していると考えられる。Fig.5b において OH 伸縮振動に由来する幅広い吸収ピーク ( $\text{OH}_v$ ) が一成分のみ観測されたことは、水素結合の形成と符合する結果である。この吸収ピークは温度上昇に伴い強度が低下することから、*s*BPDA-DABA と同様、昇温に伴って分子内水素結合の強度が低下したと推察される。

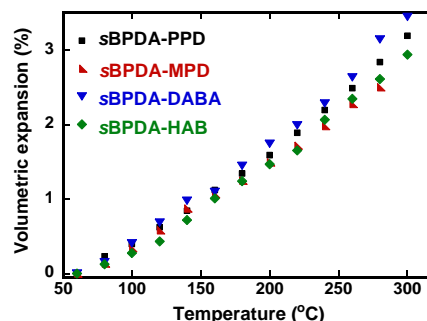


Fig. 4 Volumetric thermal expansion behaviors of PIs.

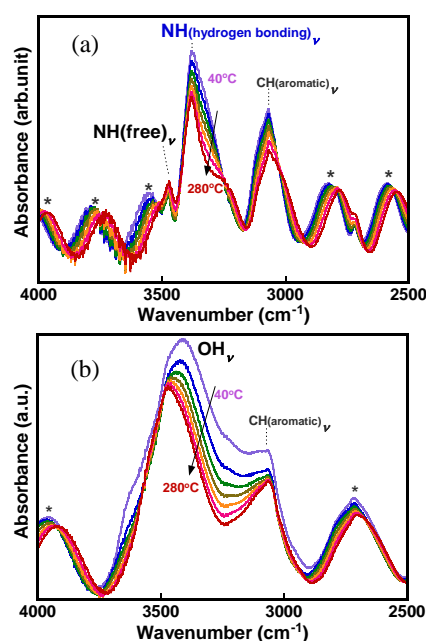


Fig. 5 Variable temperature IR spectra of (a) *s*BPDA-DABA, (b) *s*BPDA-HAB.

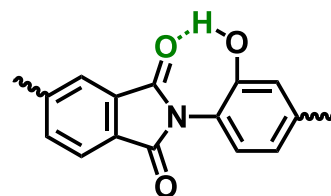


Fig. 6 Schematic image of intramolecular hydrogen bonding.

## 3. PI 薄膜の体積熱膨張挙動と動的緩和挙動

4 種の PI 薄膜の熱膨張挙動を分子運動性の観点から議論するため、動的粘弾性測定

を行った。Fig.7に振動周波数 10 Hz で測定した損失弾性率の温度依存性を示す。sBPDA-DABA では2つの緩和成分が観測され、高温側から  $\beta$ ,  $\gamma$  緩和に帰属した。また、他の PI で観測された一つの緩和成分を  $\beta$  緩和に帰属した。Table 2 に CVE,  $\beta$  緩和の温度  $T_\beta$ , そして  $T_\beta$  と測定周波数を Arrhenius プロット[9]して算出した  $\beta$  緩和の活性化エネルギー  $\Delta E_\beta$  を示す。

#### i. sBPDA-MPD の局所的な分子運動性

sBPDA-MPD は sBPDA-PPD に比べて大きな  $\Delta E_\beta$  を示すことから相対的に運動性が低く、そのため CVE が小さいと予想される。このように、主鎖の *m*-フェニレン結合は *p*-フェニレン結合と比較して局所運動性が低く、PI の低熱膨張化に有用と考えられる。

#### ii. sBPDA-DABA の局所的な分子運動性

4 種の PI の中で sBPDA-DABA は最も大きな  $\Delta E_\beta$  を示したにも関わらず最大の CVE を示し、この PI のみに  $\gamma$  緩和が観測された。すなわち、他の PI に存在しない、この PI に特有の緩和成分が低温域に存在するため、大きな CVE を示したと考えられる。2-*i* 節で述べたように、sBPDA-DABA には非水素結合性の NH 基が存在し、この部位が  $\gamma$  緩和を引き起こした可能性が考えられる。PI 主鎖へのアミド基導入は熱膨張抑制には顕著な効果を示さないと推測される。

#### iii. sBPDA-HAB の局所的な分子運動性

Kochi ら[9]は sBPDA を酸二無水物に用いた PI の  $\beta$  緩和とビフェニル部分の回転運動には相関があると報告している。Table 2 において sBPDA-HAB の  $\Delta E_\beta$  は sBPDA-PPD と同程度であるが、その  $T_\beta$  は他の PI に比して約 100 K 低い。これは、Fig.6 に例示した分子内水素結合により他の PI と異なる緩和機構を有するためであり、-OH 基による分子内水素結合の形成は、低温域での局所的な運動抑制に有効と考えられる。

### 【まとめ】

sBPDA から合成され *p*-フェニレン、*m*-フェニレン結合を主鎖に有する PI、および分子間・分子内水素結合を有する PI について体積熱膨張挙動及び主鎖の運動性を評価した。*m*-フェニレン結合は *p*-フェニレン結合と比較して分子運動性が低く、CVE が減少する。また、分子内水素結合を導入した系では  $\beta$  緩和機構が異なり、室温付近での熱 CVE が減少した。一方、分子間の水素結合は他の系では見られない  $\gamma$  緩和が観測され、 $\beta$  緩和の活性化エネルギーが高いにも関わらず、CVE が増大することが示された。

### 【参考文献】

- [1] 関口, 安藤, 高分子学会予稿集, **60**(1), 665 (2011). [2] K. Hagiwara, et al., *Rad. Phys. Chem.*, **58**, 525 (2000). [3] C. W. Bunn, E. V. Garner, *Proc. Roy. Soc.*, **A189**, 39 (1947). [4] Z. M. Zhang, et al., *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905 (1998). [5] Y. Terui, S. Ando, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 2354 (2004). [6] M. T. Pottiger, et al., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **32**, 825 (1994). [7] H. C. Liou, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 273 (1998). [8] D. J. Skrovanek, et al., *Macromolecules*, **18**, 1676 (1985). [9] M. Kochi, et al., *High Perform. Polym.*, **17**, 335 (2005)

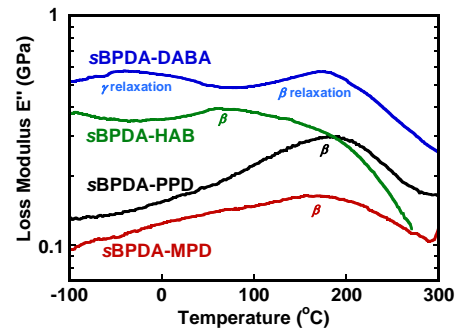


Fig. 7 Loss elastic modulus of PIs, operated at 10Hz.

Table 2 CVEs,  $\beta$  relaxation temperatures and activation energies of PIs,

	CVE (ppm/K)	* $T_\beta$ (°C)	$\Delta E_\beta$ (kJ/mol)
sBPDA-PPD	130	154	134
sBPDA-MPD	118	149	201
sBPDA-DABA	143	157	238
sBPDA-HAB	127	56	148

\*Operated at 1 Hz.