

主鎖に 1,5-ナフタレン構造およびパーフルオロ芳香族構造を有する ポリイミド薄膜の体積熱膨張挙動の解析

東工大院理工 ○岡田 朋大・安藤 慎治

【要旨】

近年、フレキシブルなディスプレイ基板や層間絶縁膜としてポリイミド(PI)が注目されているが、その大きな熱膨張係数の制御が課題となっている。本研究では主鎖に 1,5-ナフタレン結合を有する PI の体積熱膨張挙動を解析し、フェニレン結合を有する PI に比べて約 5 ppm/K 小さな体積熱膨張係数(CVE)を示すことを明らかにした。また、パーフルオロ酸二無水物を用いて調製した PI の熱膨張挙動を解析した結果、剛直なパーフルオロアシル PI は凝集状態が緻密化し CVE が減少するのに対し、エーテル結合を主鎖に有する場合は凝集状態が疎になり CVE が増大することを明らかにした。

【緒言】

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すると考えられている [1]。我々はこれまで、*m*-フェニレン結合(MPD)を有する PI が *p*-フェニレン結合(PPD)を有する PI に比べて小さな CVE を示すことを報告してきた[2]。これらの PI ではフタルイミド平面とフェニレン平面のなす角が約 40°であるのに対し、1,5-ナフタレンジアミン(NDA)から調製される PI は、フタルイミドとナフタレン基のなす角が約 70°と大きい (Fig. 1)。これはナフタレン基の 4,8 位の水素がフタルイミド基の回転障害となるためであり、PI 主鎖の運動性が MPD や PPD を用いた PI とは異なる可能性がある。本研究ではジアミンに MPD および NDA を用いた PI の体積熱膨張挙動を比較し、ナフタレン構造が主鎖の運動性に与える影響を評価した。加えて、全芳香族 PI の酸無水物部の水素を全フッ素化することで PI の凝集状態を変化させ[3]、PI の熱膨張挙動に与える影響を評価した。

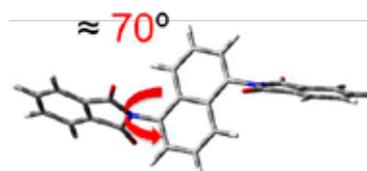


Fig. 1 Optimized dihedral angle at naphthalene-imide linkage.

【実験】

PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸溶液を Si 基板上に回転塗布・乾燥後、N₂ 気流下 350 °C 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 250~350 °C で再加熱処理を行った。全ての PI 薄膜の膜厚は 10 ± 2 μm とした。日本分光(株) FT/IR-4200 に温度可変ステージ(Linkam, 19333)を組み込み、6500~4500 cm⁻¹ の近赤外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(CTE_⊥)を算出した [1,4]。また、面内熱膨張係数(CTE_∥)は熱機械分析 (Shimadzu TMA-60)、振動周波数 10 Hz における損失弾性率曲線は動的熱機械分析 (Hitachi High-Tech DMA-7100)、屈折率はプリズムカップラー (Metricon PC-2000) を用いて測定した。PMDA/MPD, sBPDA/PPD, sBPDA/MPD 膜の広角 X 線回折(WAXD)パターンは SPring-8 のビームライン BL40B2 にてイメージングプレートを用い測定し、他の PI 膜の WAXD パターンは、高エネ研 Photon Factory (高輝度放射光センター)の BL-10C にて二次元検出器(PILATUS3-300 KW)を用いて測定した。また PI 繰り返し単位当たりの分極率は、密度汎関数法(DFT)により計算した。ここで、汎関数には B3LYP、基底関数系には 6-311G(d)を用いた。

【結果・考察】

1. 熱膨張係数の異方性と分子鎖配向

8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Fig. 3に示す。また, Table 1に波長1310 nmにおける複屈折 Δn , 複屈折と分極率から算出[5]した配向関数 P_{200} , 80~280 °Cにおける $CTE_{//}$, CTE_{\perp} , CVEを示す。なお, T_g 以下のCVEを比較するため, HQDEA/MPD, 10FEDA/MPD, 10FEDA/NDAの各PIは50~240 °Cで熱膨張係数を算出した。

Pottiger[6], 関口ら[7]は, 分子鎖が強い面内配向面性を示すPI薄膜が小さな $CTE_{//}$ を示すと報告している。sBPDA/PPD薄膜は他のPIに比べて $CTE_{//}$ が小さい。スピコート時の配向がイミド化後も保持される[8]ため, 分子鎖が強く面内配向したと考えられる。一方, PMDAやP2FDA, NDAの構造を有するPIの P_{200} は ≥ -0.1 であり, 若干の面内配向性が示唆される。PMDAやP2FDA, NDAの平面状構造はスピコート時にPI薄膜面内に配向すると考えられる。関口らの報告[7]と同様, CTEの異方性の指標を $(CTE_{\perp} - CTE_{//}) / CVE (= \eta)$ と定義し, P_{200} に対してプロットした(Fig. 4)結果, 彼らの報告と同様に大きな $|P_{200}|$ を示すPIが大きなCTEの異方性を示した。

2. 体積熱膨張係数とPIのパッキング係数

Table 1において, sBPDA/NDAはsBPDA/MPDに比べ4 ppm/K小さなCVEを示した。またP2FDA/MPDはPMDA/MPDに比べて5 ppm/K小さなCVEを示した一方, パーフルオロアリル構造を同様に有する10FEDA/MPDはHQDEA/MPDに比べて21 ppm/K大きなCVEを示した。

WAXDパターンと屈折率と分極率から算出[5]可能なパッキング係数, K_p を用いて凝集状態を評価し, CVEの多寡を議論する。Fig. 5に示すWAXDパターンにおいて, sBPDA/NDAは明確な回折ピークを示し, 秩序構造を形成することが示唆される。また10FEDA/NDA膜のWAXDパターンは 3 nm^{-1} に回折ピークが観測されており, ナフタレン構造が秩序構造形成の因子となる可能性がある。一方, MPDをジアミンに

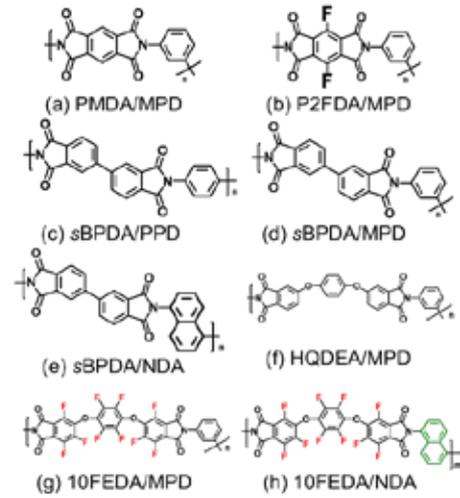


Fig. 2 Structures of PI films.

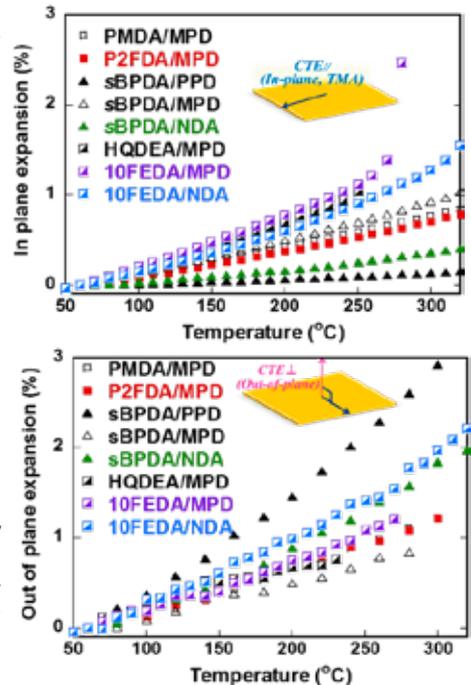


Fig. 3 (a) In-plane and (b) Out-of-plane thermal expansion behaviors of PIs

Table 1. Birefringence Δn , molecular chain orientations coefficient P_{200} , $CTE_{//}$, CTE_{\perp} , and CVE (ppm/K) of PI films.

	Δn	P_{200}	$CTE_{//}$	CTE_{\perp}	CVE
PMDA/MPD	0.03	-0.09	32	53	117
P2FDA/MPD	0.04	-0.10	30	52	112
sBPDA/PPD	0.19	-0.38	5	120	130
sBPDA/MPD	0.02	-0.03	39	41	118
sBPDA/NDA	0.07	-0.18	19	76	114
HQDEA/MPD*	0.01	-0.02	51	44	146
10FEDA/MPD*	0.01	-0.02	57	53	167
10FEDA/NDA*	0.04	-0.12	45	74	165

*CTE and CVE were estimated in the temp range of 50 to 240 °C

用いた全ての PI 薄膜は明確な回折ピークを持たず、ほぼ非晶性である。

P2FDA/MPD は大きな K_p を示し (Table 2), PMDA/MPD に比べて密な凝集状態が示唆される。一方, 10FEDA/MPD の K_p は HQDEA/MPD に比べて小さいため, パーフルオロアリル構造は凝集状態を常に変化させるわけではなく, 主鎖の屈曲性などに依存して凝集状態が変化すると考えられる。我々はこれまで sBPDA/PPD 膜が密な凝集状態を形成する場合により小さな CVE を示すことを報告している[2]。凝集状態の稠密化が CVE 減少に効果的と考えられる。

3. PI 薄膜の動的緩和挙動と主鎖の回転障壁

i. P2FDA のイミド環—フェニル環間の回転障壁

Fig. 6 に示すモデル化合物を用い, イミド—フェニル間の二面角 ω を 10° 間隔で変化させ, PMDA, P2FDA それぞれのコンホメーションエネルギーを計算した。PMDA/An, P2FDA/An とも $\omega \approx 40^\circ$ が最安定構造であり, どちらの系でも $\omega \approx 0^\circ, \omega \approx 90^\circ$ でのコンホメーションエネルギーはそれぞれ約 16, 10 kJ/mol であった。PMDA と P2FDA は PI の主鎖の回転障壁が等しいため, P2FDA/MPD で観測された小さな CVE の起源は, 主鎖構造の回転障壁よりも分子間の緻密な凝集状態と考えられる。

ii. 主鎖にナフタレン構造を有する PI 薄膜の緩和挙動

Fig. 7 に示す三種のモデル化合物について 3.i 節と同様の手順にてコンホメーションと相対エネルギーを計算した。PPD/PhI, MPD/PhI は最安定構造に比べ $\omega = 0, 90^\circ$ で約 20 kJ/mol のエネルギー値を示し, 一方, NDA/PhI は $\omega = 0^\circ$ にて約 100 kJ/mol ときわめて大きな回転障壁を示した。sBPDA/NDA の TMA 曲線は明確なガラス転移を示さない。これは, イミド—ナフタレン間の回転障壁が大きく sBPDA/NDA のミクロブラウン運動の活性化が阻害されたためと考えられる。

主鎖の回転運動に由来する β 緩和[2]が熱膨張へ大きく寄与していると仮定し, sBPDA/PPD, sBPDA/MPD, sBPDA/NDA 薄膜の動的粘弾性 (DMA) 測定より得られた $\tan \delta$ 曲線を比較した (Fig.8)。sBPDA/NDA ではガラス転移 (α 緩和) に由来するピークが観測されない一方, 約 200°C に sBPDA/PPD, sBPDA/MPD に比べて強い β 緩和ピークが観測された。PPD/, MPD/PhI は $\omega \approx 30\sim 50^\circ$ が最安定構造であるのに対し, NDA/PhI は

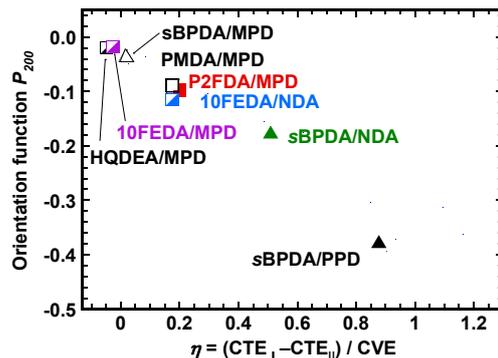


Fig. 4 CTE anisotropy η vs. P_{200} values estimated for PI films.

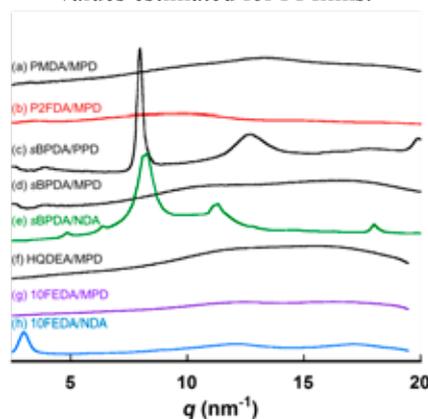


Fig. 5 WAXD patterns of PI films.

Table 2. Refractive index n , packing coefficient K_p , T_g , and T_{d5} of PI films.

	n_{1310}	K_p	T_g	T_{d5}
PMDA/MPD	1.64	0.62	(420)	574
P2FDA/MPD	1.64	0.64	-	479
sBPDA/PPD	1.73	0.65	(360)	600
sBPDA/MPD	1.67	0.60	338	562
sBPDA/NDA	1.68	0.60	-	548
HQDEA/MPD	1.64	0.61	259	519
10FEDA/MPD	1.56	0.60	277	477
10FEDA/NDA	1.58	0.66	(340)	466

$\omega \approx 70 \sim 120^\circ$ が最安定構造であり、かつ回転の自由度が制限されるため運動モードが単純化されるために sBPDA/PPD, sBPDA/MPD に比べ β 緩和強度が増大した可能性がある。これら 2 種の PI に比べ sBPDA/NDA が大きな β 緩和強度と小さな CVE を示したこと、そして β 緩和温度以上で CVE が大きく増大したことは、主鎖の局所的な回転運動に起因する β 緩和と PI の体積熱膨張挙動が強く関連していることを示唆している。

iii. HQDEA, 10FEDA-PI 薄膜の緩和挙動

HQDEA/MPD, 10FEDA/MPD, 10FEDA/NDA について DMA 測定を行い、 $\tan \delta$ 曲線から β 緩和温度を算出した。10FEDA/MPD では約 190°C に β 緩和ピークが観測されたのに対し、10FEDA/NDA では明瞭な β 緩和ピークが観測されず、主鎖の局所的な分子運動活性化にはさらに高温が必要と考えられる。一方、HQDEA/MPD では約 120°C に β 緩和ピークが観測され、10FEDA/MPD に比べ低温から β 緩和運動が活性化される。3.ii 節と同様、HQDEA/MPD が 10FEDA/MPD に比べて低温から β 緩和が活性化されるにも拘わらず小さな CVE を示したことは上記の考察と相反するが、これら PI では PI 鎖の凝集状態 (K_p) が大きく異なり、HQDEA/MPD が固体状態で形成する稠密な凝集状態が 10FEDA/MPD に比べて小さな CVE の主要因と考察される。

【まとめ】

主鎖にナフタレン構造およびパーフルオロアリル構造を有する PI 群について、体積熱膨張挙動を定量的に評価した。ナフタレン構造を有する PI はフェニレン結合を有する PI に比べて小さな CVE を示し、かつ β 緩和強度が増大することが明らかになった。一方、パーフルオロアリル構造は複数のフッ素原子により PI 薄膜の凝集状態が変化することから、その CVE は β 緩和よりも分子鎖の凝集状態に影響される可能性が高い。

【参考文献】

[1] Wittmann J. C., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **16**, 4443 (1969). [2] 岡田, 安藤, *ポリイミド最新の進歩 2014*, **21**, 92 (2014). [3] Takizawa T., et al., *Macromolecules*, **45**(11), 4764 (2012). [4] Zhang Z. M. et al., *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905 (1998). [5] Terui Y., Ando S., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 2354 (2004). [6] Pottiger M. T., et al., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **32**, 825 (1994). [7] 関口, 安藤, *高分子学会予稿集*, **60**(1), 665 (2011). [8] Hasegawa M, et al., *Eur. Polym. J.*, **4**, 349 (1989).

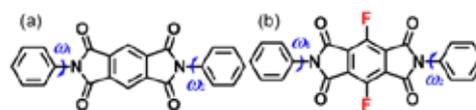


Fig. 6 Chemical structures used for DFT calculations. (a) PMDA/An and (b) P2FDA/An.

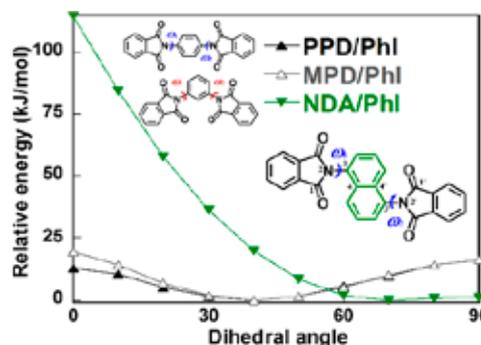


Fig. 7 Comparison of calculated conformational energies for model compounds, *p*-(PPD), *m*-phenyldiimide (MPD/PhI), and naphthalenediimide (NDA/PhI).

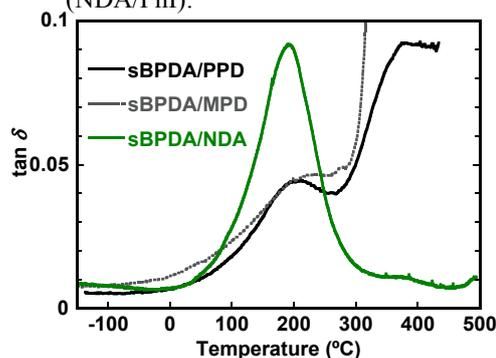


Fig. 8 $\tan \delta$ curves of PI films obtained from DMA measurements.