

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリイミドの立体構造・凝集状態と体積熱膨張挙動の相関解明およびそれに基づく低熱膨張材料の開発
Title(English)	Elucidation of volumetric thermal expansion behaviors of polyimides based on control of steric structure and aggregation structure, and development of smaller volumetric-thermal-expansion materials.
著者(和文)	岡田朋大
Author(English)	Tomohiro Okada
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10301号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,扇澤 敏明,浅井 茂雄,佐藤 満,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10301号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

ポリイミドの立体構造・凝集状態と体積熱膨張挙動の相関解明 およびそれに基づく低熱膨張材料の開発

岡田 朋大 (指導教員 安藤慎治 教授)

【緒言】

近年、電子産業分野やパワーエレクトロニクス分野の発達に伴い、積層回路の微細化や透明フレキシブル基板の用途での材料開発が活発化している。ポリイミド (PI) はこれらの用途において絶縁材料やフレキシブル基板として用いられるが、無機・金属材料に比べて大きな熱膨張係数を有するため、界面での熱膨張率差により欠陥や剥離などが生じることが問題となっており、そのため高分子材料の熱膨張制御が課題となっている。無機・金属複合材料や高分子鎖の配向制御により二次元的な熱膨張制御が行われているが、高分子鎖が必然的に有する分子運動と自由体積が体積熱膨張係数 (CVE) を増大させるため、高分子単体で小さな CVE を示す材料の創製はなされていない。そこで本論文では、代表的な耐熱性高分子材料である PI 薄膜における“分子構造・高次構造”と“体積熱膨張挙動”の関係性を明らかにするとともに、体積熱膨張制御に効果的な新たな分子設計指針の確立を目指した。

【第2章 半結晶性ポリイミド薄膜の製膜条件が体積熱膨張挙動へ与える効果】

分子鎖間の空隙である自由体積は分子鎖の占有体積 (*intrinsic volume*) に比べて熱膨張係数が大きいことが報告されているが、PI の体積熱膨張挙動と密度および自由体積分率の相関は明らかでない。本章では、異なる密度を有する PI 薄膜を調製し、PI の密度が熱膨張挙動へ及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。製膜条件の変化が PI の異方的な物性に及ぼす影響を解析し、さらに、遠赤外分光法を用いて PI 分子鎖の局所的な構造変化を明らかにすることで、半結晶性 PI の密度変化が分子鎖の凝集構造に及ぼす影響を議論した。

半結晶性 PI である *s*BPDA/PPD 薄膜の前駆体であるポリアミド酸溶液を熱イミド化する際に、イミド化温度への到達速度を 130 °C/min としして調製した結果、透過広角 X 線パターン (Fig.1) に鋭い回折ピークが観測され、かつ高い密度を示す PI (HO) 薄膜が得られた。HO 薄膜は低密度の LO 薄膜 (WAXS パターンを Fig.1b に示す) に比べて 18 ppm/K 小さな CVE を示したことから、半結晶性 PI の秩序性の増大は自由体積の減少を引き起こすと考えられる。

実測と密度汎関数法 (DFT) 計算を用いて遠赤外 (Far-IR) 吸収スペクトルを解析した結果、HO 薄膜は LO 薄膜に比べてビフェニルの構造が共平面構造に近く、イミドフェニル間の二面角がねじれた構造を有することが明らかとなった。半結晶性 PI では秩序化の向上に伴い分子鎖間距離が減少し、分子運動性が低下すると考えられる。

【第3章 光・熱架橋反応に伴うポリイミド分子鎖間架橋構造と体積熱膨張の相関解析】

分子間架橋は、高分子材料に分子間の共有結合を導入する。一般に、脂肪族系高分子においても分子鎖方向の熱膨張係数は極めて小さいことから、架橋反応により分子間に新たな結合が増えることによって、分子間

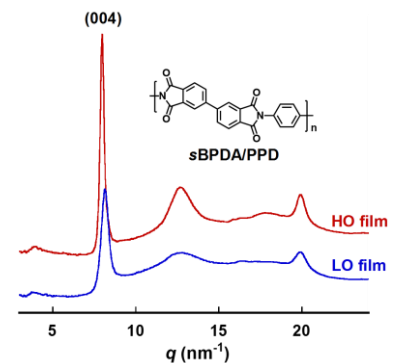


Fig. 1 Transmission WAXD patterns (a) highly ordered *s*BPDA/PPD (HO), and (b) less ordered *s*BPDA/PPD (LO) films.

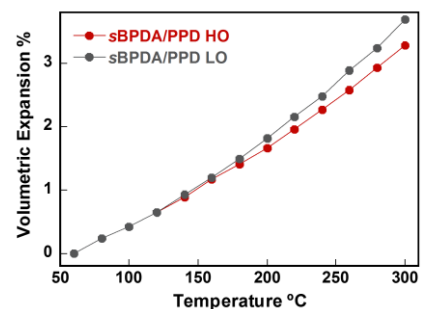


Fig. 2 Volumetric thermal expansion behaviors of PI films having different packing structures.

の熱膨張が抑制される可能性がある。また、分子鎖末端に熱架橋性の官能基を導入した PI では、密度と CVE が負の比例関係を示すことが報告されている。しかし主鎖に架橋構造を有する PI の体積熱膨張挙動はこれまでに報告例がない。そこで本章では、熱架橋官能基として phenylethynyl 基を、光架橋性官能基として benzophenone 基を主鎖に有する PI 薄膜 (Fig. 3) を調製してその熱膨張挙動を解析した。

EBPA/PPD-400 の架橋反応度を Far-IR スペクトルから 10 % と決定した。また、UV を両面から照射した BTDA/DAD (UV both-side) の架橋反応度を Mid-ATR-IR スペクトルから 60 % と決定した。未架橋の EBPA/PPD 薄膜は秩序構造を形成し、架橋に伴い秩序構造が乱されるため、熱架橋は PI の CVE 抑制に効果的ではない。一方、未架橋の BTDA/DAD 薄膜は非晶性であり、光架橋反応に伴い密な凝集状態を示しかつ CVE が小さくなる。以上の結果から、「分子間結合の増大」に伴う CVE 抑制効果だけでなく、「疎な凝集状態の形成」に伴う CVE 増大を防ぐことが架橋反応を用いた高分子材料の CVE 制御に効果的であることを明らかにした。

【第 4 章 ポリイミドの立体構造が体積熱膨張挙動へ与える効果】

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) はその構造異性によりガラス転移挙動や局所緩和過程が異なるが、体積熱膨張挙動への影響は明らかでない。そこで、sBPDA および aBPDA と PPD および MPD を組み合わせた PI (Fig. 5 参照) を調製して、構造異性にともなう立体構造変化が体積熱膨張挙動に及ぼす影響を考察した。

sBPDA/MPD 薄膜は 80~280 °C の温度域にて 113.7 ppm/K の CVE を示した。剛直な構造を有するポリアミド poly(*p*-benzamid) の結晶格子の CVE (104 ppm/K) に匹敵する小さな CVE が柔軟な PI 薄膜において得られた。また、直線状の酸二無水物構造を有する sBPDA-PIs が屈曲した構造を有する aBPDA-PIs に比べて小さな CVE を示す一方、直線状のジアミン構造を有する PPD-PIs は屈曲した構造を有する MPD-PIs に比べて大きな CVE を示すことが

明らかとなった。疎な凝集状態を有する sBPDA/MPD 薄膜が、密な凝集状態を有する sBPDA/PPD 薄膜に比べて小さな CVE を示すことはとても興味深い。DMA 測定と DFT 計算を用いた回転障壁エネルギー計算から、模式図 (Fig. 6) に示すように、MPD-PIs は PPD-PIs と異なり β 緩和に際して π -flip rotation が活性化されないことが示唆され、PPD-PI に比べて分子運動が抑制されていると考えられる。

Fig. 5 に示す PI は、-150~300 °C の温度域において β 緩和のみが観測され、酸二無水物またはジアミンの立体構造が異なる場合に β 緩和温度または緩和強度も変化したことから、これらの PI の β 緩和をビフェニル部とイミドフェニル部分双方の軸角度の変化を伴う緩和運動に帰属した。

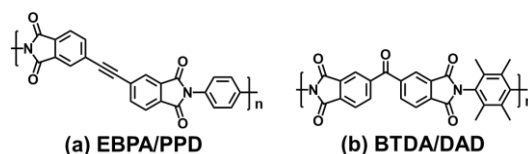


Fig. 3 Chemical structures of (a) thermal- and (b) photo-crosslinkable PIs.

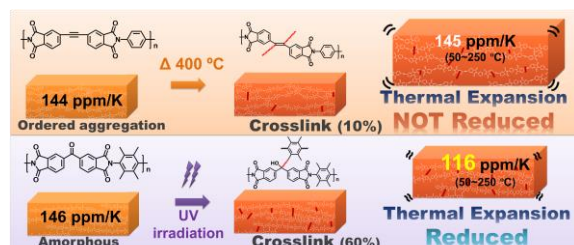


Fig. 4 Schematic images of effects of thermal- and photo-crosslinking on the thermal expansion of PI films.

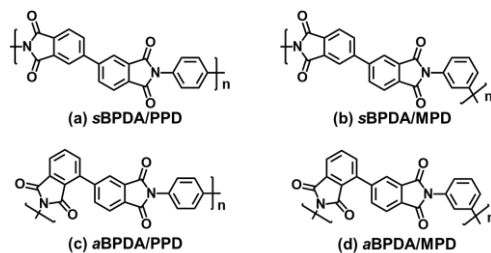


Fig. 5 Chemical structures of isomeric PIs.

Table 1. Glass transition temperatures; T_g , and β relaxation temperatures; T_β of PI films.

	T_g (°C)	T_β (°C)	CVE ppm/K
sBPDA/PPD-HO	360 ± 10	200 ± 10	134.7
sBPDA/PPD-LO	360 ± 10		152.4
sBPDA/MPD	338.4	210 ± 10	113.7
aBPDA/PPD	397.3	170 ± 10	146.9
aBPDA/MPD	352.6	160 ± 10	139.7

【第5章 低体積熱膨張係数を示す高透明性ポリアミドの開発】

近年、フレキシブルディスプレイなどの用途で透明高分子基板の実用化が急がれている。 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基や脂環式酸二無水物から合成されるPIは分子内CT遷移が抑制されるため可視域での優れた透明性を示す。しかしながら、側鎖に $-\text{CF}_3$ 基を有するPIは無置換の*s*BPDA/PPDなどに比べて大きなCVEを有することが報告されている。本章では、第4章で得られた知見を基に、無色透明かつ小さなCVEを示す新規PIの開発を目的とした。

$-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基を主鎖構造に有する6FDA/MPD (Fig.7b) は、吸収端波長が410 nmと高い透明性を示し、さらに146.0 ppm/Kと小さなCVEを示した。*s*BPDA/MPDと同様、 $-150\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ における $\tan\delta$ 曲線の緩和成分は β 緩和のみであるが、 $-\text{CF}_3$ 基の回転緩和が $-150\text{ }^\circ\text{C}$ よりさらに低温で活性化されるため6FDA/MPDのCVEを増大させた可能性がある。

HPMDA/MPD (Fig. 7c) は、高い透明性 (吸収端波長:約300 nm) を示し、かつ6FDA/MPDに比べて小さなCVE (137.4 ppm/K) を示した。結果として、脂環式酸二無水物と*m*-phenylene構造を組み合わせることで、高透明性かつ小さなCVEを示す材料の開発に成功した。

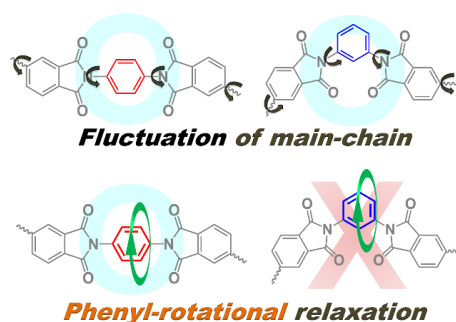


Fig. 6 Schematic images of difference in activated motion associated with β relaxation; *p*-phenylene vs. *m*-phenylene linkage.

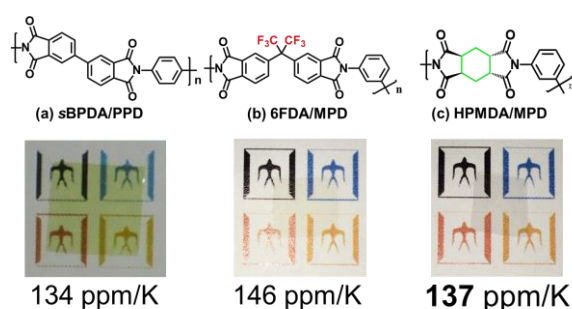


Fig. 7 Chemical structures and appearance of PI films with CVE values.

【総括】本研究では、ポリアミド(PI)の「凝集状態」、「架橋構造形成」、「立体構造」、「芳香族相互作用」がその熱膨張挙動に及ぼす影響の解明を試みた。第2章では、「繰り返し単位構造が同じ場合、凝集状態が密なPIが小さなCVEを示す」ことを明らかにした。第3章では、「架橋前後の密度が変化しない場合、架橋構造形成に伴ってCVEは減少する」ことを明らかにした。第4章では、「*m*-phenylene構造を有するPIは π -flip回転運動が活性化されないために、*p*-phenylene構造を有するPIに比べて小さなCVEを示す」ことを明らかにした。第5章では、第4章で得られた知見を基に「無色透明かつ小さなCVEを示す新規脂環式PI薄膜」の開発に成功した。第6章では、「PIにおける芳香族相互作用の強さが芳香族PIのCVEに影響する」ことを強く示唆する結果を得た。

【論文目録】(List of Publications)

1. **Tomohiro Okada** and Shinji Ando, “Conformational Characterization of Imide Compounds and Polyimides using Far-Infrared Spectroscopy and DFT Calculations”, *Polymer*, **86**, 83-90 (2016), doi:10.1016/j.polymer.2016.01.037.
2. **Tomohiro Okada**, Ryohei Ishige and Shinji Ando, “Analysis of Thermal Radiation Properties of Polyimide and Polymeric Materials Based on ATR-IR spectroscopy”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **accepted** (2016).

【講演目録】(List of presentations)

Tomohiro Okada, Shinji Ando, “Effects of Bent Main Chain on the Thermal Expansion Behaviors of Polyimide Films”, *Polycondensation 2014*, Tokyo, Japan (2014). 他, 計 16 件