

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	岡田 朋大		指導教員 (主)： 安藤 慎治
			指導教員 (副)：
			Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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。高分子、特にポリイミド (PI) はこれらの分野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・金属材料に比べて体積熱膨張係数 (CVE) が大きく、熱膨張率差により剥離などの欠陥が生じる問題があるため、その CVE 制御が課題である。無機・金属複合材料や高分子鎖の配向制御により薄膜面内方向の線熱膨張係数は制御可能であるが、温度上昇に伴い必然的に活性化される分子鎖の運動が高分子材料の熱膨張に大きく影響するため、高分子単体で小さな CVE を示す材料は創製されていない。本論文では、代表的な耐熱性高分子材料である PI の薄膜について、PI の“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以下の検討がなされている。

第 1 章「序論」では、高分子材料の CVE 制御の重要性と高分子材料の熱膨張機構、及び研究の目的について述べられている。

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」では、同一の化学構造を有する半結晶性 PI において、高密度で調製された PI 薄膜は秩序性の高い高次構造を形成し、低密度な PI に比べて小さな CVE を示すことが明らかとなった。また、密度汎関数法に基づく各試料の遠赤外吸収スペクトルの解析から、高密度化に伴い複素環間の二面角などの局所的な構造が変化することが明らかとなった。

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挙動の相関解析」では、半結晶性を示す熱架橋性 PI は分子間架橋進行に伴い配向秩序構造が乱れ、架橋度に依らず CVE が変化しないことが明らかとなった。一方、非晶性を示す光架橋性 PI では架橋進行に伴い分子鎖のパッキングが密になり、かつ CVE が小さくなることが明らかとなった。このように、架橋後に凝集状態が密になる場合分子間架橋が CVE 抑制に効果的であることが明らかとなった。

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」では、非対称構造である 2,3,3',4'-ビフェニルジイミド(aBPDA)を主鎖骨格に有する PI が、直線状構造である 3,3',4,4'-ビフェニルジイミド(sBPDA)を主鎖骨格に有する PI に比べて主鎖の緩和である β 緩和が低温で活性化されるため、大きな CVE を示すことが明らかとなった。また、*m*-フェニレン構造(MPD)を主鎖骨格に有する PI は、 β 緩和に際して π -フリップ運動に由来する緩和が活性化しないため *p*-フェニレン構造(PPD)を主鎖骨格に有する PI に比べて小さな CVE を示すことが明らかとなった。

第 5 章「低体積熱膨張係数を示す高透明性ポリイミドの開発」では、第 4 章で得られた知見を基に、MPD 構造が低 CVE 発現に有効であり、かつ脂環式イミド構造と組み合わせることで高透明性も同時に発現可能であることが実証された。ジアミンに脂環式構造を導入した PI ではイミド基に由来する着色に伴い可視域(≈ 400 nm)に光吸収を示すのに対し、脂環式イミド構造と MPD を組み合わせた場合、吸収端は約 300 nm であり、かつ小さな CVE ($=125$ ppm/K)が達成可能であることが明らかとなった。

第 6 章「芳香族分子間相互作用の変化が体積熱膨張挙動へ与える効果」では、全芳香族 PI とアリルフルオロイミド構造を有する PI の熱膨張挙動の比較から、分子間相互作用の変化が凝集状態や体積熱膨張係数へ及ぼす効果の評価がなされた。剛直なフルオロアリル構造を有する PI は全芳香族 PI に比べて密な凝集状態を形成し小さな CVE を示す一方で、柔軟なフルオロアリル構造を有する PI は疎な凝集構造を示し、大きな CVE を示すことが明らかとなった。

第 7 章「総括」では、本研究において得られた成果の総括、今後の展望が述べられている。以上のように、PI 膜の熱膨張挙動には“凝集状態”、“分子間架橋”、“立体構造”、“分子間相互作用”が密接に関わることが明らかとなった。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	岡田 朋大		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	安藤 慎治
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In a series of seven chapters, this thesis describes a comprehensive study of thermal expansion behavior of polyimide (PI) films, focusing on the relationships between steric structure and aggregation structure.

Chapter 1 provides background information on issues regarding mismatch of coefficient of thermal expansion (CTE) between metal-inorganic material and polymeric materials in electronic devices. Also provided are thermal expansion mechanism of polymeric materials.

In Chapter 2, the effect of the density on thermal expansion behavior of PI were investigated by preparing two semi-crystalline PI films with different imidization conditions. Using thermal mechanical analysis and optical interferometric measurements, this study clarified that the denser PI film exhibited small coefficient of volumetric thermal expansion (CVE) compared with another PI film though it has same chemical structure. Using far-IR spectroscopy and density functional theory (DFT) calculation, this study also clarified that dense PI had different local conformation, such as coplanar dihedral angles of biphenyl moiety in the main-chain.

Chapter 3 reports the effects of photo- and thermal-crosslinking on the CVE and aggregation structure of PI films. After the thermal-crosslinking, PI film did not exhibited reduced CVE because ordered structure was disordered after thermal-crosslinking. On the other hand, PI film exhibited smaller CVE than pristine PI after photo-crosslinking because of dense molecular packing.

In Chapter 4, thermal expansion behaviors of four kinds of isomeric PI films were investigated. The PI films having restricted molecular mobility exhibited small CVE. Especially, this study clarified that *m*-phenylene structure is effective to reduce CVE of PI compared with *p*-phenylene structure.

In Chapter 5, colorless semi-aliphatic PI films exhibiting small CVE were developed by introducing *m*-phenylene structure according to the result of Chapter 4.

In Chapter 6, CVEs of full-aromatic PI and semi-fluoroaryl PI films were compared to investigate the effect of the strength of intermolecular interaction on thermal expansion behavior. Rigid semi-fluoroaryl PI exhibited smaller CVE than full-aromatic PI, whereas flexible semi-fluoroaryl PI exhibited large CVE. Rigid fluoroaryl PI structure is effective to reduce CVE because of dense aggregation structure.

Chapter 7 provides summary of major findings in this study as well as suggestions for future perspectives in this field.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).