

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13782

研究課題名(和文)主鎖の局所運動抑止を基盤とする全芳香族ポリマーの体積膨張率の制御と機能発現

研究課題名(英文)Control of Volumetric Thermal Expansion and Functionalization of Aromatic Polymers based on Suppression of Main Chain Local Motions

研究代表者

安藤 慎治(Ando, Shinji)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：00272667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高耐熱性ポリマーの体積膨張率(CVE)の計測精度向上と独自の設計指針に基づく低CVEポリイミド(PI)の材料設計および熱膨張挙動の計測を行った。PI主鎖の局所運動性を抑止する設計として「凝集構造制御」を検討し、高結晶化PI薄膜で顕著に小さなCVEを観測した。さらに、主鎖に m-フェニレン構造、分子内・分子間水素結合、屈曲性脂環構造を導入した新規PI群を合成し、それらの熱膨張挙動とCVE値を解析した。設計で得られた屈曲性PI薄膜は非晶質であり、凝集状態は結晶性PIに比べて疎だが、CVEが大きく低下する興味深い結果を得た。さらに低CVEを示す無色透明・耐熱絶縁性PI薄膜の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have improved the measurement accuracy of volume expansion coefficient (CVE) of highly heat-resistant polymers and measured thermal expansion behavior of low CVE polyimide (PI) developed based on our original design concept. As a design to suppress the local mobility of the PI main chain, 1) "Aggregation structure control" was studied, and a remarkably small CVE was observed with highly crystalline PI thin film. In addition, we have synthesized novel PIs incorporating 2) m-phenylene structure, 3) intramolecular / intermolecular hydrogen bond, 4) flexing alicyclic structure in the main chain, and analyzed their thermal expansion behavior and CVE values. A flexible PI thin film obtained by design 2) was amorphous, and its aggregation state was sparse than crystalline PI, but the CVE was significantly reduced. Furthermore, we succeeded in developing a transparent, heat-resistant insulating PI thin film showing a low CVE.

研究分野：高分子構造・高分子分光・機能性高分子

キーワード：低体積膨張材料 耐熱・絶縁性薄膜材料 局所運動 凝集構造 赤外光干渉スペクトル 動的緩和 自由体積

### 1. 研究開始当初の背景

ポリイミド (PI) に代表される芳香族高分子(スーパーエンブレ)は、400 °C 以上の耐熱性、優れた機械特性、高電気絶縁・耐薬品・耐環境・耐放射線性を有することから、航空宇宙産業や電気電子・光産業の様々な用途に利用されており、半導体部品の中核デバイスである多層配線板の絶縁膜や保護膜としても重要である。しかし高分子材料の体積熱膨張係数 (CVE) は基材の半導体(Si)や配線材料(銅)と比較して4~30倍以上も大きく (例: 芳香族エポキシ樹脂 > 200 ppm/K)、金属・無機材料との複合材として用いる場合、熱膨張率差に起因した界面での応力が不良や欠陥の原因となる。最新の SiC 系半導体においては動作温度が 200 °C 付近となるため、耐熱性と熱膨張の点から既存のポリマー系絶縁膜は適用が困難で、現在、産業界から金属・無機材料に近い高耐熱・低熱膨張の耐熱・絶縁高分子材料が求められている。しかし金属・無機材料と同様、高分子材料の CVE もこれまで物質定数と認識されてきたため、低 CVE ポリマー材料の研究開発は未開拓の分野であり、分子設計の原理も明らかでない。低 CVE ポリイミドの創製には、高分子物性の基礎に立脚した熱膨張挙動の深い理解と新しい分子設計思想の構築が必須と考えられる。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では、高分子主鎖の局所運動性を凝集状態あるいは化学構造の制御により抑止することで、極めて低い CVE (< 100 ppm/K) を示す PI 薄膜材の創製を目指した。われわれは、まず PI 薄膜の CVE を高精度に計測する近赤外光干渉分光技術を独自に開発し、それを汎用 PI に適用することで、剛直な主鎖を有しかつ側鎖を持たない PI の CVE が顕著に小さいこと、一方、運動自由度の大きな官能基を主鎖または側鎖に有する PI が大きな CVE を示すことを見出した。両種の PI の力学緩和測定から、局所運動性の低い主鎖骨格を基本として、主鎖の局所運動を抑止する凝集構造・立体構造の導入が CVE 抑制の鍵になると考えた。

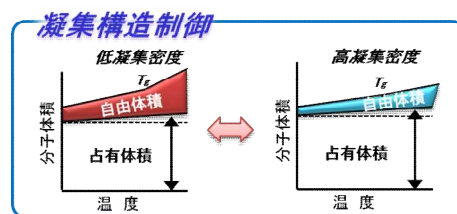
(2) 高分子薄膜の CVE を高精度に観測し、分子レベルの局所運動に関する動的な知見に基づいて CVE を積極的に低減 (抑制) させた研究例はこれまでに知られていない。本研究の基礎部分が進展すれば、高分子物性の本質的な理解を深化させることができるだけでなく、スーパーエンブレ本来の優れた熱・機械・電気・化学物性を維持しつつ、極めて低い CVE を有する耐熱絶縁性高分子薄膜材が創製でき、半導体産業や航空宇宙産業へのインパクトは極めて大きいと考える。

### 3. 研究の方法

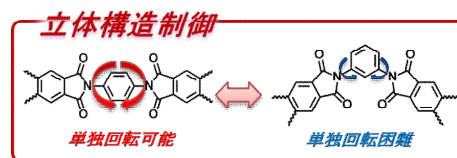
全芳香族ポリマー薄膜の面内方向の線熱膨張率 (CTE<sub>||</sub>) は、主鎖構造の剛直性と面内配向度に強く依存することが知られており、ま

た薄膜の CTE<sub>||</sub> は熱機械分析装置 (TMA) で計測可能なことから、PI 薄膜の CTE<sub>||</sub> 抑制に関しては多くの報告例がある。一方、薄膜の面外方向の熱膨張率 (CTE<sub>⊥</sub>) には簡易な測定法が存在しないため、古典的な PVT 実験を除き、高分子薄膜材料の体積熱膨張挙動とその制御に関する研究例は極めて少ない。(なお、CVE は3方向の CTE の和 (CVE = 2・CTE<sub>||</sub> + CTE<sub>⊥</sub>) にほぼ等しい)。われわれは高分子薄膜の光透過スペクトルに現れる干渉縞が薄膜の透過率、屈折率、膜厚により決定されることに着目し、50~300°C で測定された近赤外スペクトルにおける光干渉の温度変化を数値解析して、膜厚の温度依存性を高精度で決定する分光手法を確立した。

われわれは、既存の PI 群中で小さな CVE を示す PI 主鎖を基本骨格とし、体積膨張の主要因と推定される -50~250°C における主鎖骨格の局所揺動運動を効果的に抑止することで、室温~350°C における CVE を低減させる分子設計の発想に至った。主鎖の局所運動を抑止する具体的な設計指針として、① 高結晶化による「凝集構造制御」、② meta-フェニレン構造の導入、③ 分子内水素結合や分子間相互作用の導入、④ 屈曲性脂環構造の導入による「立体構造制御」に注目し、それぞれが主鎖の回転自由度をどのように低下させ、CVE 低減にどの程度有効であるかを、検証・解明した。①と②の指針を図1に示す。



〔図 1a〕凝集構造制御の材料設計指針。



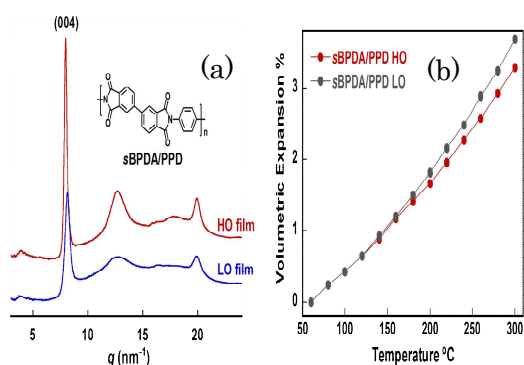
〔図 1b〕構造異性化による回転障壁導入。

### 4. 研究成果

#### (1) 半結晶性ポリイミド薄膜の製膜条件と体積熱膨張挙動

分子鎖間の空隙である自由体積は分子鎖の占有体積に比べて熱膨張係数が大きいことが知られているが、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。そこで、PI の密度が熱膨張挙動へ及ぼす影響を解明するため、異なる密度を有する PI 薄膜を調製し、それらの熱膨張挙動を観測するとともに、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た。さらには、遠赤外 (Far-IR) 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考察した。半結晶性 PI である

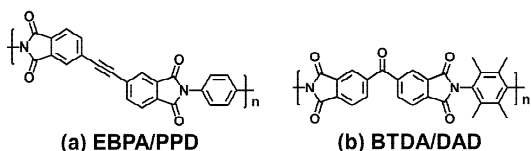
sBPDA/PPD 薄膜の前駆体であるポリアミド酸溶液を熱イミド化する際に、イミド化温度への到達速度を 130 °C/min として調製した結果、透過広角 X 線パターン (図 2a) に鋭い回折ピークが観測され、かつ高密度を示す PI 薄膜 (HO) が得られた。HO 薄膜は低密度の PI 薄膜 (LO) に比べて 18 ppm/K 小さな CVE を示した (図 2b) から、半結晶性 PI の秩序性の増大が自由体積分率の低下を引き起こすと考えられる。実測と DFT 計算を用いて Far-IR 吸収スペクトルを解析した結果、HO 薄膜は LO 薄膜に比べてビフェニル構造の平面性が高く、イミドフェニル間の二面角はより捩れた構造であ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、局所揺動運動が抑制されたと考えられる。



[図 2] 凝集構造の異なる同一構造の PI の広角 X 線回折と体積熱膨張挙動の違い。

### (2) 光・熱架橋反応に伴う分子鎖間架橋構造と体積熱膨張の関係

ポリエチレンのような脂肪族系高分子においても伸びきった分子鎖方向(c 軸方向)の熱膨張係数は極めて小さいことから、分子鎖間に共有結合を導入する分子間架橋は、体積膨張制御に有効と考えられる。加えて、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 が負の相関を示すことが報告されている。しかし架橋構造を主鎖に導入した PI の体積熱膨張挙動については報告例がない。そこで、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 (図 3) を調製して、その熱膨張挙動を解析した。



[図 3] (a)熱架橋, (b)光架橋性 PI の構造。

400°C で熱処理した EBPA/PPD-400、UV 光を両面から照射した BTDA/DAD (UV both-side) の架橋反応度を Far-IR および ATR-IR スペクトルからそれぞれ 10%, 60% と決定した。未架橋の EBPA/PPD 薄膜は秩序構造を形成し CVE が比較的小さいが、架橋に伴って秩序構造が乱されるため、熱架橋反応は PI の CVE

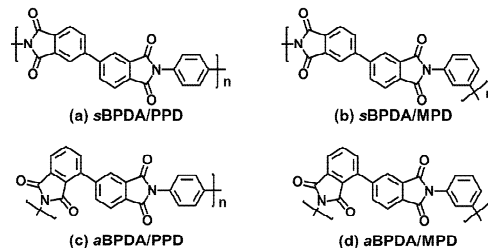
抑制に効果的ではない。一方、未架橋の BTDA/DAD 薄膜は非晶性であり、光架橋反応に伴って稠密な凝集状態を形成するため CVE が低下する。結果として、光架橋での「分子間結合の増大」による CVE の抑制効果だけでなく、架橋反応による「疎な凝集状態形成」に伴う CVE 増大を効果的に防ぐことが架橋反応による CVE 制御に重要であることが明らかとなった。



[図 4] 熱・光架橋性 PI の凝集構造と CVE 挙動。

### (3) 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) から合成される PI 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 4 種の PI 薄膜 (図 5) を調製して、PI 主鎖の構造異性が体積熱膨張挙動に及ぼす影響を考察した (表 1)。



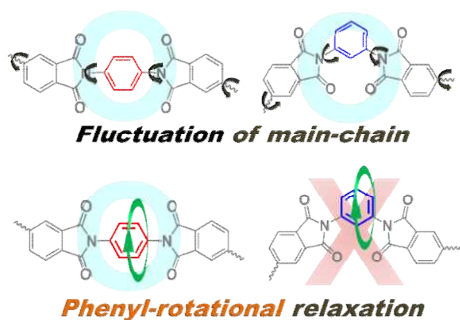
[図 5] 4 種の構造異性ポリイミド

[表 1] 4 種の構造異性ポリイミドの熱物性

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

sBPDA/MPD 薄膜は 80~280°C の温度域にて 113.7 ppm/K の CVE を示し、剛直構造を有するポリアミド poly(*p*-benzamide) の結晶格子の CVE (104 ppm/K) に匹敵する小さな CVE が屈曲構造を有する 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

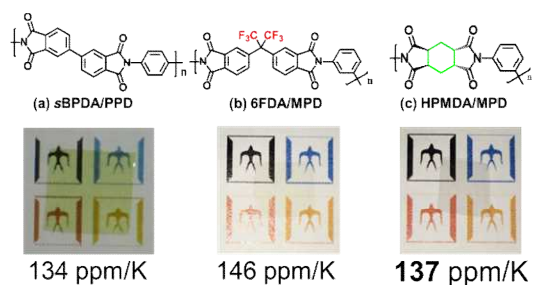
る sBPDA/PPD 薄膜に比べて小さな CVE を示すことは高分子構造の観点から興味深いとともに、応用面からも有用性が高い。DMA 測定と DFT 計算を用いた回転障壁エネルギー計算から、模式図 (図 6) に示すように MPD-PIs は PPD-PIs と異なり  $\beta$  緩和に際してフェニル環の  $\pi$ -flip の振動・回転が構造的に活性化されず、PPD-PI に比べて体積膨張に關与する局所揺動運動が抑制されている。図に示す PI は、 $-150 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度域での DMA 曲線において  $\beta$  緩和ピークのみが観測され、かつ酸二無水物またはジアミンの立体構造に応じて  $\beta$  緩和温度とその緩和強度が変化したことから、これら PI の  $\beta$  緩和は主として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回転・振動緩和に帰属でき、この点からも MPD-PIs における CVE の抑制効果を理解することができる。



【図 6】  $\beta$  緩和温度付近で *p*-, *m*-フェニレン結合近傍で活性化される局所運動の模式図。

#### (4) ポリイミドの立体構造が体積熱膨張挙動へ与える効果

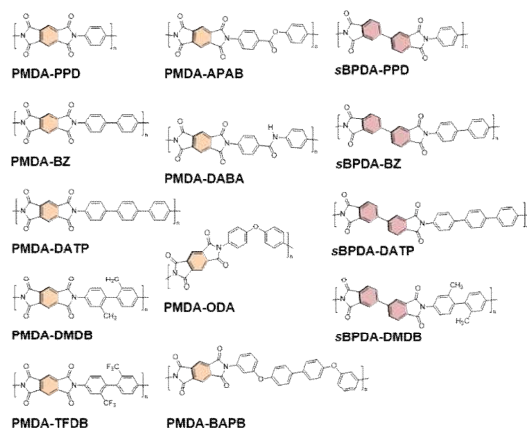
近年、フレキシブルディスプレイなどの用途で無色透明の耐熱性ポリマー基板の実用化が急がれている。 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -基や脂環式構造を含む PI 群は分子内 CT 遷移が抑制されるため可視域において優れた透明性を示す。しかし側鎖に  $-\text{CF}_3$  基を有する PI は無置換の sBPDA/PPD などに比べて自由体積率が大きく、大きな CVE を示すことが知られている。そこで上記で得た知見を基に、無色透明かつ小さな CVE を示す新規 PI の開発を目的とした。 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -基を主鎖構造に有する 6FDA/MPD (図 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。 $-150 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  における  $\tan \delta$  曲線の緩和成分は  $\beta$  緩和のみであるが、 $-\text{CF}_3$  基の回転緩和が  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  以下で活性化されるため、sBPDA/MPD に比べ CVE がやや増大したと考えられる。一方、HPMDA/MPD (図 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 構造を組み合わせにより高透明かつ小さな CVE を示す新規耐熱性 PI の開発に成功した。この PI の凝集構造をさらに稠密化できれば、無色透明・超低 CVE の新規材料に展開が可能である。



【図 7】 PI 主鎖の局所運動抑制に比較的小さな CVE を示す無色透明 PI (右 2 種)

#### (5) 結晶性ポリイミドの結晶部の線形・体積膨張率

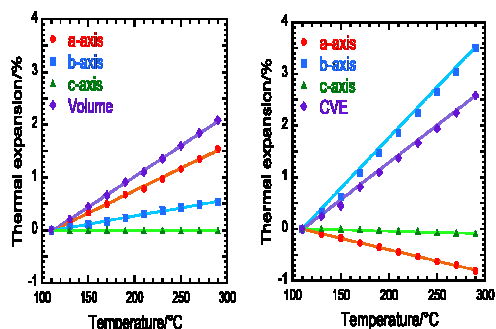
高分子材料では一般に秩序性の高い結晶相が非晶相に比べて密度が高く、熱膨張係数 (CTE) も小さい。PI の CTE, CVE 制御に向けて、その凝集構造と熱物性の相関を知ることは重要である。典型的な全芳香族 PI 群であり、かつ熱膨張が抑制された高結晶性 PI 粉末試料の結晶軸の各方向の CTE を放射光施設における温度可変広角 X 線散乱 (VT-WAXD) により広い温度域で定量的に評価することで、PI の結晶構造・凝集状態と CTE 及び CVE の相関の解明を試みた。



【図 8】 VT-WAXD 測定により結晶格子の熱膨張挙動と CVE を観測した PI 群

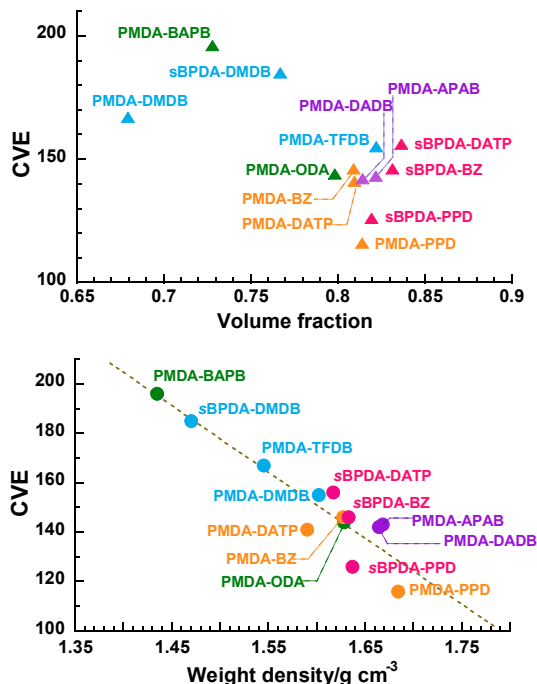
直線状構造を有する PI (PMDA-PPD, PMDA-BZ) と屈曲構造を有する代表的 PI (PMDA-ODA) の各結晶軸 (*a*-, *b*-, *c*-) 方向の線膨張率/体積膨張挙動を図 9 に示す。どの構造も分子鎖方向 (*c*-) の  $\text{CTE}_c$  は小さく、直線状 PI では CTE が  $a- > b- > c$ -の順となるが、PMDA-ODA では  $\text{CTE}_a$  が特異的に大きな負の値 (熱収縮) を示し、そのため  $\text{CTE}_a/\text{CTE}_b$  間には極めて大きな異方性が現れる。これは結晶内で積層するジフェニルエーテル部分 (DPE) のベンゼン環が共同的に振動・回転運動する現象に由来すると考えているが、主鎖に DPE 部分を 2 組有する PMDA-BPAB では大きな異方性は観測されない。直線状 PI の熱膨張挙動は酸無水物を PMDA から s-BPDA に変えてもほぼ同様で、芳香環数の増加とともに CVE は増加する。またジアミンのビフェニル構造の側鎖に  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$  を導入した場

合も CVE 増加の傾向が見られる。PI 主鎖にアミド基・エステル基を導入した場合、CVE はそれほど増加せず、かつ分子間水素結合を形成するアミド基による CVE の抑制効果は限定的であった。



〔図 9〕 PMDA-PPD と PMDA-ODA の各結晶格子の熱膨張挙動と体積膨張挙動

図 8 の PI 群について各原子の van der Waals 半径を仮定した場合の体積占有率及び結晶密度と CVE の関係を図 10 に示す。体積占有率の増加にともなって CVE が低下する傾向が見えるが(図 10a)、その相関は強くない。特に直線状 PI の体積占有率は構造によらず 0.80~0.83 であるが、CVE は 116~156 ppm/K と広く分布していることから、PI 結晶中の自由体積分率は、CVE の主要な説明変数とはなっていない。一方、結晶密度と CVE は明確な線形関係にあり(図 10b)、結晶密度の増加が CVE の低下に直結している。Gruneisen 式により  $CVE \approx \gamma C_{v,inter} \chi$  と近似でき(ここで、 $\gamma$ : Gruneisen 係数,  $C_{v,inter}$ : 分子間の定積比熱,  $\chi$ : 等温体積圧縮率)、結晶密度と負の相関にある  $\chi$  の CVE への寄与が大きいと考えればこの関係は理解できる。



〔図 10〕 各種 PI の CVE と(a)結晶格子における体積分率、(b)結晶密度の関係。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, Precise analysis of thermal volume expansion of crystal lattice for fully aromatic crystalline polyimides by x-ray diffraction method: relationship between molecular structure and linear/volumetric thermal expansion, *Macromolecules*, 査読有, 50 巻, 2017, 2112-2123, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00095
- ② T. Okada, R. Ishige, S. Ando, Analysis of thermal radiation properties of polyimide and polymeric materials based on atr-ir spectroscopy, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 29 巻, 2016, 251-254 DOI: 10.2494/photopolymer.29.251
- ③ T. Okada, S. Ando, Conformational characterization of imide compounds and polyimides using far-infrared spectroscopy and dft calculations, *Polymer*, 査読有, 86 巻, 2016, 83-90. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.037
- ④ M. Tanimoto, S. Ando, Prevention of void formation in particulate-filled polymer composites: effects of thermoplastic matrices and residual solvent, *Composites Sci. Technol.*, 査読有, 123 巻, 2016, 268-275. DOI:10.1016/j.compscitech.2015.12.022
- ⑤ 安藤慎治, ポリイミドの電子状態・形態制御とナノハイブリッド化による機能設計, *日本素材物性学雑誌*, 査読有, 26 巻, 2015, 16-21. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmerj/26/1\\_2/26\\_16/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsmerj/26/1_2/26_16/_article)

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, S. Ando, Effect of molecular structure on thermal volume expansion of fully aromatic polyimides, *11th SPSJ Intl. Polym. Conf., IPC-2016*, 2016 年 12 月 14 日, Fukuoka (Japan).
- ② S. Ando, Y. Kozaki, T. Masuda, R. Ishige, A comprehensive study on anisotropic thermal expansion behaviors of crystal lattice of aromatic polyimides analyzed by VT-WAXD, *Polycondensation 2016*, 2016 年 9 月 13 日, Moscow (Russia).
- ③ T. Okada, S. Ando, Effects of rotational barrier on beta-relaxation behaviors among isomeric polyimides, *4th Intl. Education Forum on Environm. Energy Sci.*, 2015 年 12

月 14 日, Homolulu (USA).

- ④ E. Fujiwara, H. Fukudome, R. Ishige, S. Ando,  
Difference in structural changes between  
polyimides containing amide and ester  
linkages induced by very high pressure,  
*ASAM-5*, 2015 年 11 月 3 日, Busan (Korea).
- ⑤ T. Masuda, Y. Kozaki, R. Ishige, S. Ando,  
Thermal expansion behaviors of polyimides  
analyzed by variable temperature wide angle  
x-ray diffraction, *ASAM-5*, 2015 年 11 月 3  
日, Busan (Korea).

[図書] (計 5 件)

- ① 原田 真梨・岡田 朋大・石毛 亮平・安藤 慎  
治, 全芳香族ポリイミドにおける酸二無  
水物およびジアミン部化学構造が体積熱  
膨張へ及ぼす影響, *ポリイミド最近の進  
歩 2017*, ポリイミド研究会編, 繊維工業  
技術振興会, **2017**, 80 (25-26).
- ② 福留 浩志・滝沢 和宏・安藤 慎治, 酸無  
水物部分に屈曲構造を有する半芳香族ポ  
リイミドの超高压印加による凝集状態変  
化, *ポリイミド最近の進歩 2015*, ポリイ  
ミド研究会編, 繊維工業技術振興会, **2015**,  
190 (83-86).
- ③ 岡田 朋大・安藤 慎治, 光干渉法と動的熱  
機械分析に基づく高透明性半脂環式ポリ  
イミドの体積熱膨張挙動の解析, *ポリイ  
ミド最近の進歩 2015*, ポリイミド研究会  
編, 繊維工業技術振興会, **2015**, 190  
(91-94).
- ④ 藤原 瑛右・福留 浩志・安藤 慎治, 超高  
圧下における分子間光架橋反応によるベ  
ンゾフェノン含有ポリイミドの凝集状態  
変化, *ポリイミド最近の進歩 2015*, ポリ  
イミド研究会編, 繊維工業技術振興会,  
**2015**, 190 (111-114).
- ⑤ 岡田 朋大・安藤 慎治, 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, *ポリイミド最近の進歩 2016*,  
ポリイミド研究会編, 繊維工業技術振興  
会, **2016**, 152 (78-81).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)  
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/sando/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安藤 慎治 (ANDO, Shinji)  
東京工業大学・物質理工学院・教授  
研究者番号 : 00272667

### (2) 研究分担者

石毛 亮平 (ISHIGE, Ryohei)  
東京工業大学・物質理工学院・助教  
研究者番号 : 20625264