

基板上に製膜されたポリイミド薄膜の 体積熱膨張係数と分子鎖配向状態の評価

東工大院理工 ○溝呂木 将・安藤 慎治

[要旨]

Si 基板上に製膜したポリイミド (PI) 薄膜の熱膨張挙動を明らかにするため、屈折率の温度依存性である“熱光学係数” (TO 係数) を、Lorentz-Lorenz 式と Vuks 式に基づいて密度 (体積) 変化と分子鎖の配向状態の変化の寄与に分離し、体積熱膨張係数 (CVE) と配向状態を定量的に評価することを試みた。基板上 PI 薄膜の CVE は、基板による面内方向の熱膨張の抑制により、自立薄膜の CVE に比して小さな値を示した。また CVE は分子構造に強く依存し、分子鎖の局所運動性が低く稠密な凝集状態を形成する PI が最も小さな値を示した。PI 分子鎖の配向状態は化学構造の直線性と置換基の有無に依存し、その傾向が複屈折を基に評価した配向度と一致したことから、TO 係数から配向状態が定量的に評価できることが示された。また、膜厚の異なる PI 薄膜の TO 係数測定から、PI 薄膜の熱膨張の異方性は配向状態に強く影響されるが、CVE と配向状態は直接的に相関しないことが示された。

[緒言]

これまで我々は、基板から剥離した種々のポリイミド (PI) 自立薄膜の面内・面外の線熱膨張係数 (CTE) の測定から、熱膨張挙動の異方性が分子鎖の面内配向状態に強く関係し、また体積熱膨張係数 (CVE) の分子構造依存性は分子鎖の局所運動性に起因することを報告している[1]。しかし、基板上の PI 薄膜の熱膨張挙動を検討した例は少ない。そこで本研究では、基板上に製膜した 6 種の PI 薄膜の CVE と分子鎖配向状態を、屈折率の温度可変測定から評価される“熱光学係数” (TO 係数) に基づいて評価し、相互の関係を明らかにすることを試みた。

[実験]

Fig. 1 に示す PI 群の前駆体であるポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピコートし、N₂ 気流下 70°C 1 h 乾燥後、350°C 1.5 h の熱イミド化を行い、3 ~ 30 μm 厚の PI 薄膜を調製した。PMDA-PDA は結晶性が高く薄膜形成が困難であったため、N₂ 気流下 2 h、真空下 0.5 h の乾燥を行った。自作の温度可変装置を装着したプリズムカップラー (Meticon, PC-2010) [2] を用い、

60~150°C (N₂ 雰囲気)、波長(λ) : 1310 nm において面内(n_{TE})と面外(n_{TM})の屈折率を測定した。また、PI の繰り返し単位の分子分極率は密度汎関数法(DFT)を用いて計算した[2]。

高分子材料の屈折率と密度の関係式として、下記の Lorentz-Lorenz 式[3, 4]が知られている。

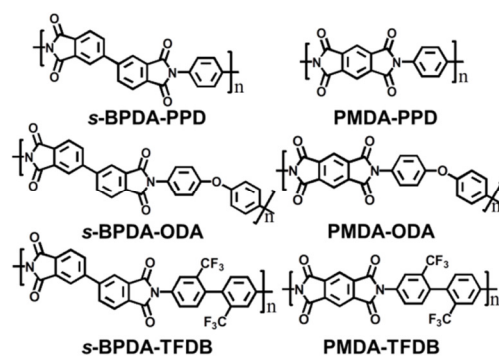


Fig. 1 Molecular structures of PIs.

$$\frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \rho \chi_{av} \quad (1)$$

ここで n_{av} は平均の屈折率であり

$$n_{av}^2 = \frac{2n_{TE}^2 + n_{TM}^2}{3} \quad (2)$$

と計算される。 N_A はアボガドロ数、 M は繰り返し単位当たりの分子量、 ρ は密度、 χ_{av} は分子分極率テンソルの主値の平均値である。高分子材料において、 N_A 、 M 、 χ_{av} の温度依存性は無視できるため、式(1)を温度微分して次の式が得られる。

$$\beta = -\frac{6n_{av}}{(n_{av}^2 - 1)(n_{av}^2 + 2)} \frac{dn_{av}}{dT} \quad (3)$$

ここで β は CVE である。また dn_{av}/dT は熱光学 (Thermo-Optic; TO) 係数と呼ばれる。本研究では、式(3)に基づいて CVE の算出を行った。

剛直な分子鎖をもつ PI 薄膜は分子鎖が面内配向することにより、面内・面外の屈折率の差、すなわち複屈折が生ずる。異方的な屈折率と密度の関係式として、下記の Vuks 式[5]が知られている。

$$\frac{n_{ii}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \rho \chi_{ii} \quad (4)$$

n_{ii} 、 χ_{ii} はそれぞれ屈折率楕円体、分極率テンソルの主値であり、添え字 ii を面内方向 (TE)、面外方向 (TM) に置き換えて解釈することができる。Lorentz-Lorenz 式とは異なり、 χ_{ii} は分子鎖配向に依存するため、分子鎖配向が温度によって変化すれば χ_{ii} の温度依存性も無視できなくなる。従って、式(4)を温度微分して式(3)、(4)両式から CVE の寄与を消去すると、 n_{ii} と異方的な TO 係数 (dn_{TE}/dT , dn_{TM}/dT)、 χ_{ii} の温度依存性の関係式が得られる。そこで、 χ_{ii} の温度依存性から分子の配向状態を見積もるために、分極率テンソル楕円体の最長軸と薄膜の面外方向がなす極角 (θ_p) を Fig. 2 のように定義した。さらに、全ての PI 分子の分極率テンソルを加え合わせた“巨視的な分極率テンソル”を想定し、 θ_p の温度依存性が巨視的な分極率の異方性と相関すると考えた。これにより、DFT 計算から求めた繰り返し単位あたりの分極率テンソルの主値を用いて、巨視的な分極率テンソルの θ_p 依存性が Fig. 3 のように計算できる。屈折率測定によって得られた異方的な TO 係数と整合性のある θ_p 値は一つだけ存在するため、この θ_p を全ての分極率テンソル楕円体の平均の極角とみなし、配向度の指標として用いた。

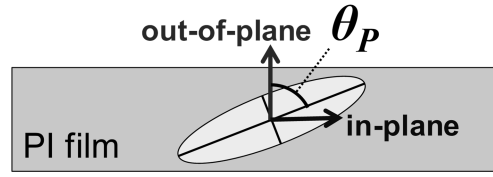


Fig. 2 Definition of the polar angle, θ_p .

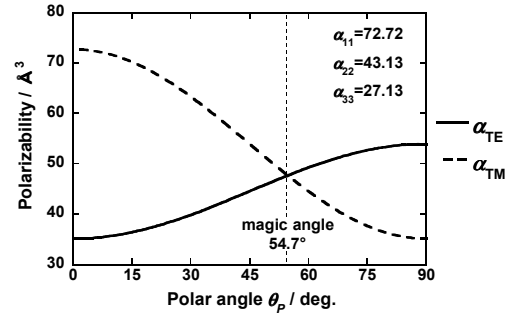


Fig. 3 Polar angle dependence of macroscopic polarizability (α_{TE} and α_{TM}) of PMDA-TFDB.

[結果と考察]

基板上に製膜した PI 薄膜と剥離した PI 自立薄膜[1]の CVE を Fig. 4 に示す。PMDA-PPD を除く全ての PI において、基板上薄膜は自立薄膜に比べ 26.0～35.5 % 小さな CVE を示した。これは、CTE の小さな Si 基板 (2.4 ppm K^{-1}) により基板上薄膜の面内の熱膨張が強く抑制されたためと考えられる。Diemeer [6]は基板上に製膜され基板の拘束を受けた状態の等方的な高分子材料の CVE について検討し、基板の CTE が 0 かつ薄膜にかかる応力が均一であるとした場合、基板上薄膜の CVE (β_s)は自立薄膜の CVE (β_f)とポアソン比 (ν)を用いて次式で表されたとした。

$$\beta_s = \frac{1}{3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \beta_f \quad (5)$$

PI 薄膜は一般に等方的ではないが、等方性の高い *s*-BPDA-ODA と PMDA-ODA に対して式(5)により ν を計算すると、それぞれ 0.32、0.36 となった。これらの値は汎用ポリマーのポアソン比 (PMMA : 0.365 [7]) に近いことから、今回用いた TO 係数に基づく CVE 測定は半定量性を有しており、また PI の化学構造による基板上薄膜と自立薄膜の CVE の差は、PI の力学物性に起因することが示された。

基板上薄膜の CVE をジアミン部の構造を固定して比較すると、*s*-BPDA 系は PMDA 系に比べて小さな CVE を示した。これは酸二無水物部の局所運動性の違いに起因し、PMDA 部の局所運動が

より低温域から生じるためと考えられる[8,9]。一方、酸二無水物部の構造を固定して比較すると、PPD 系が ODA、TFDB 系に比べて小さな CVE を示した。これは ODA 部の屈曲基 ($-\text{O}-$) や TFDB 部のかさ高い置換基 ($-\text{CF}_3$) の導入により分子鎖の凝集が相対的に疎になるためと考えられる。これらの傾向が自立薄膜と同様であることから、基板によって分子レベルの熱膨張機構は大きな影響を受けないことが示唆される。

各基板上 PI 薄膜の θ_p を Fig. 5 に示す。 θ_p は 90° の場合に完全配向、 54.7° の場合には配向がランダムで等方的とみなすことができる。ジアミン部の構造を固定して比較すると、*s*-BPDA 系に比べ PMDA 系がより大きな θ_p を示した。これは PMDA の直線的な構造に起因すると考えられる。酸二無水物部の構造を固定して比較すると、 θ_p は ODA <

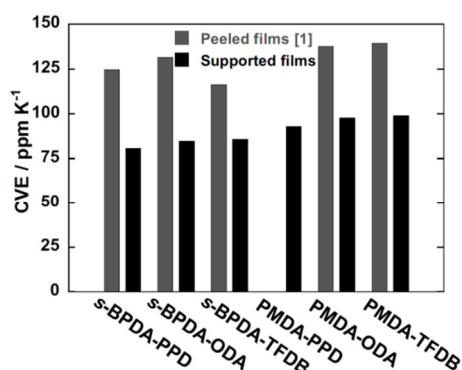


Fig. 4 CVEs of peeled (off-substrate) and supported (on-substrate) PI films.

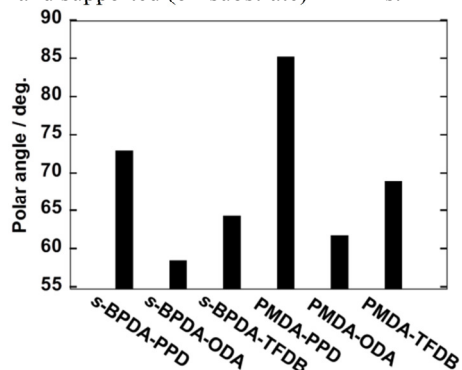


Fig. 5 Polar angles of supported PI films.

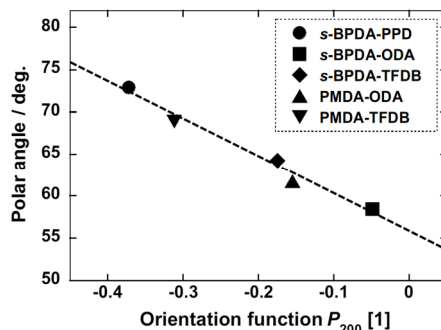


Fig. 6 Relationship between polar angles and orientation functions of supported PI films.

TFDB < PPD の順に大きくなった。これは、ODA は屈曲基をもつためであり、また TFDB と PPD はどちらも直線的な構造であるが、かさ高い置換基をもつ TFDB はフッ素原子間の静電反発により分子間距離が広がり分子配向が弱くなったと考えられる。また、我々が薄膜の複屈折に基づいて報告した配向関数 P_{200} [1]と今回評価した θ_p の間には、Fig. 6 に示すように強い相関がみられる。このことから PI 薄膜の TO 係数異方性を用いて分子鎖の配向状態を定量的に評価できることが示された。

次に、配向状態の異なる同一構造の試料について検討するために、スピンコート of 回転数を調整して膜厚: 3.8, 5.7, 13.4, 30.7 μm の PMDA-TFDB 薄膜を調製した。これらの試料は、平均屈折率はほぼ同じであるが、膜厚が薄いほど複屈折が大きく、配向状態のみ異なる試料とみなすことができる。それぞれの試料の膜厚と CVE、 θ_p の相関を Fig. 7 に示す。膜厚と θ_p には明確な相関が存在するが、 θ_p と CVE には相関はみられなかった。この結果から、CTE の異方性は PI 分子鎖の面内の配向状態に強く依存するが、3 方向の CTE の足し合わせである CVE は配向状態に直接的には依存しないことを示された。

[まとめ]

Si 基板上に製膜した 6 種の PI 薄膜の CVE と、分子鎖配向状態の指標として定義した極角 (θ_p) を、屈折率の温度依存性である TO 係数に基づいて評価した。基板上薄膜の CVE は自立薄膜のそれと比較して 26.0 ~ 35.5 % 小さな値であった。これは基板による面内方向の熱膨張抑制が原因と考えられ、その CVE 差はそれぞれの PI の力学物性に起因すると考えられる。基板上薄膜の CVE 値は局所運動性や分子鎖の凝集状態を反映し、自立薄膜のそれと同様の傾向を示した。 θ_p を用いた分子鎖配向状態の評価の結果、PI 薄膜の面内配向度は分子鎖の直線性と置換基の有無に強く依存することが示された。この結果は過去の報告[1]と明確な相関がみられるため、TO 係数に基づく配向度評価の定量性が示された。また、配向状態の異なる薄膜の測定から、PI 薄膜の熱膨張の異方性は配向状態に強く影響されるが、CVE は直接依存しないことが示された。

[参考文献]

[1] 関口健治, 安藤慎治, 高分子学会予稿集, **60(1)**, 665 (2011). [2] Y. Terui, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755-4757 (2003). [3] H. A. Lorentz, *Ann. Physik. Chem.*, **9**, 641 (1880). [4] L. Lorenz, *Ann. Physik. Chem.*, **11**, 70 (1880). [5] M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1964). [6] M. B. J. Diemeer, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)*, **9**, 192 (1998). [7] W. Wunderlich, *Physical Constants of Poly(methyl methacrylate)* in "Polymer Handbook" 4th edition (J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999), chapter 5. [8] M. Kochi, C. Chen, R. Yokota, M. Hasegawa, P. Hergenrother, *High. Perform. Polym.*, **17**, 335 (2005). [9] C. Bas, C. Tamagna, T. Pascal, N. D. Alberola, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 344 (2003).

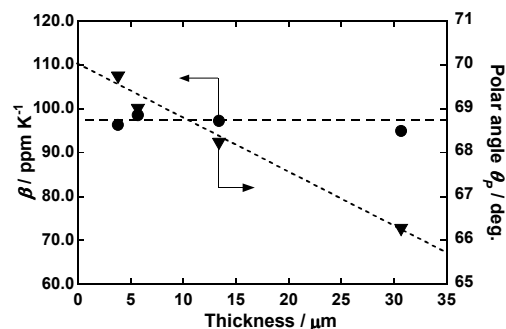


Fig. 7 Thickness dependence of CVEs (●) and polar angles θ_p (▼) for supported PMDA-TFDB films.