

温度可変屈折率測定に基づく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

【緒言】 芳香族ポリイミド(PI)薄膜は電子回路絶縁基材として広く用いられており,その熱膨張係数(CTE)の制御は,金属系や無機系の配線材料との熱膨張率差に基づく応力歪みを低減するために重要である. 基板から剥離した PI 薄膜の CTE についてはこれまで多くの報告例があるが, 基板上的 PI 薄膜の体積熱膨張係数(CVE)に関する検討例は少ない. また, 面内・面外 CTE の異方性と分子鎖の面内配向の間に強い相関があることが報告されていることから[1], 高分子薄膜の熱膨張挙動を理解し制御するためには, 分子鎖配向状態の評価が重要である. そこで本研究では, 基板上に製膜した 6 種の PI 薄膜について, (a) 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)を①CVE に基づく寄与と②分子鎖配向による寄与に分離することで, CVE と分子鎖配向状態を同時に評価し, 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 の前駆体であるポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピンコートし, N₂ 気流下 70°C で 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なため, N₂ 気流下 2 h, 真空中 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プラー (Metritcon, 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, 分子分極率は密度汎関数法(DFT)を用いて計算した[2].

【結果・考察】 CVE の算出には, 屈折率と密度, 分極率の関係式である Lorentz-Lorenz 式の温度微分式を用いた[2]. 高分子材料においては分極率テンソルの等方平均値($\alpha_{\text{av}}=(\alpha_{11}+\alpha_{22}+\alpha_{33})/3$)の温度依存性は無視できるため, CVE は平均の屈折率(n_{av})と TO 係数(dn_{av}/dT)

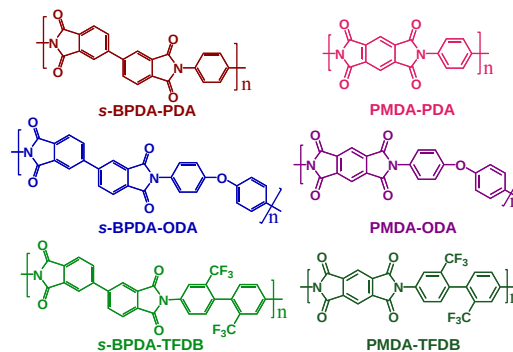


Figure 1. Molecular structures of polyimides (PIs)

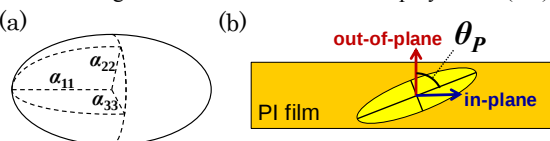


Figure 2. a) Schematic representation of polarizability tensor. b) Definition of polar angle, θ_p .

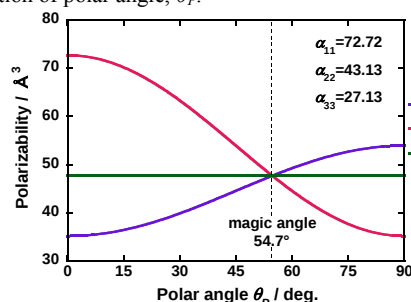


Figure 3. Polar angle dependence of polarization dependent elements of polarizability (α_{TE} and α_{TM}) of PMDA-TFDB. α_{av} shows no polar angle

Analysis of Volumetric Thermal Expansion and Molecular Chain Orientation of Polyimide Films Based on Variable Temperature Measurement of Refractive Indices

Masashi MIZOROKI and Shinji ANDO, (Dept. Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Key Words: Polyimide / Thermo-optic (TO) coefficient / Lorentz-Lorenz equation / Vuks equation / Volumetric thermal expansion / Molecular chain orientation

Abstract: Coefficients of thermal expansion (CTE) and those of volumetric thermal expansion (CVE) have been reported for free-standing polyimide (PI) films, though little is known for those of as-cast PI films formed on substrates. We have reported that the anisotropy in CTEs of PI films parallel and perpendicular to the film surface strongly correlates with the main chain orientation. It is therefore important to analyze the chain orientation for evaluation and control of the CTEs and CVEs of PI films. Temperature dependence of refractive index, which is called Thermo-Optic (TO) coefficient, can be divided into contributions from CVE and temperature dependence of molecular polarizability due to main chain orientation. In this study, these contributions were quantitatively analyzed for six kinds of PI films based on the Lorentz-Lorenz and Vuks equations by estimating their CVEs and the degrees of orientation through measuring TO coefficients using the prism coupling method. It was revealed that the CVEs of as-cast PI films are smaller than those of free-standing PI films, and the polar angle, which is defined as the angle between the axis perpendicular to the film surface and the axis along the PI main chain, varies depending on film thickness without influences by CVEs.

から算出される．分子鎖の配向状態評価には，Lorentz-Lorenz 式と屈折率の異方性を考慮した Vuks 式の温度微分式を用いた．両式から CVE の寄与を消去すると，屈折率と TO 係数，分極率の温度依存性の異方性を含む関係式が得られる．すべての PI 分子の分極率テンソルを加え合わせた“マクロな分極率テンソル”を想定し、この異方的な分極率の温度依存性から PI 分子の配向状態変化を見積もるために、分極率テンソル楕円体(Fig. 2a)の薄膜の面外方向に対する極角(θ_P)を Fig. 2b のように定義し、この θ_P の温度依存性がマクロな分極率異方性(α_{TE} , α_{TM})の温度依存性の原因となると考えた．DFT 計算より求めた繰り返し単位あたりの分子分極率テンソルの主値(α_{11} , α_{22} , α_{33})から、異方的な分極率の θ_P 依存性が計算できる(Fig. 3)．この θ_P 依存性と実測から得られる屈折率及び TO 係数を組み合わせることで各 PI 薄膜の θ_P を算出し、PI 薄膜の配向状態を評価した．

基板上に製膜した PI 薄膜と、基板から剥離した PI 薄膜の CVE を Fig. 4 に示す[1]．酸二無水物部の構造が異なる基板上 PI 薄膜の CVE を比較すると、s-BPDA に比べ PMDA が大きな CVE を示すが、これは T_g 以下で PMDA の局所運動性が相対的に高いことに起因する．また、ジアミン部で比較すると ODA や TFDB が PDA よりも大きな CVE を示すが、これらは屈曲構造や嵩高い置換基の導入により分子鎖の凝集が疎になったためと考えられる．基板上薄膜と剥離薄膜を比較すると、全ての PI において前者が後者に比べて顕著に低い CVE を示した．これは熱膨張の小さな Si 基板 (CTE:2.4 ppm/K)により PI の面内方向の膨張が強く抑制されたためと考えられる．本研究で算出した PI 薄膜の極角 θ_P と以前、報告した配向関数 P_{200} [1]の比較を Fig. 5 に示す． P_{200} は $-0.5 \sim 1.0$ の値をとり、完全に面内配向している場合には -0.5 、等方的な場合には 0 となる． θ_P と P_{200} の間に直線的な相関が見られることから、 θ_P が PI 分子の配向状態を定量的に反映していると判断できる．

次に、PMDA-TFDB についてスピンコート時の回転数を調整することによって膜厚 3.8, 13.4, 30.7 μm の薄膜を調製した．これらの膜厚と複屈折の関係を Fig. 6 に示す．膜厚の減少に伴い複屈折が上昇する傾向は、膜厚が薄いほど面内配向が顕著であることを示しており、PMDA-ODA や s-BPDA-PDA で観測された結果[3]と一致する．複屈折と CVE, θ_P との関係を Fig. 7 に示す．複屈折と 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．この結果は、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 は配向状態に直接は依存しないことを示しており、妥当な結果と言える．

[1] S. Sekiguchi, S. Ando, *Polym. Prep. Japan*, **60**(1), 665 (2011).

[2] Y. Terui, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755-4757 (2003).

[3] H. C. Liou, P. S. Ho, R. Stierman, *Thin Solid Films*, **339**, 68-73 (1999).

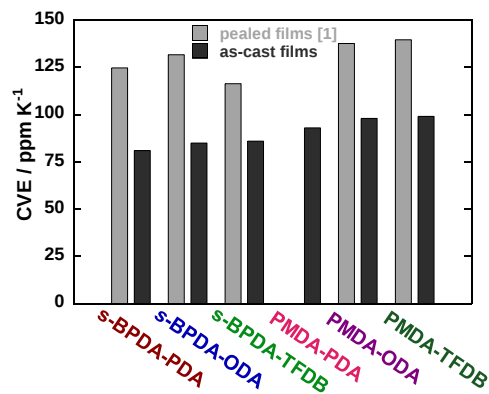


Figure 4. CVEs of free-standing and as-cast PI films.

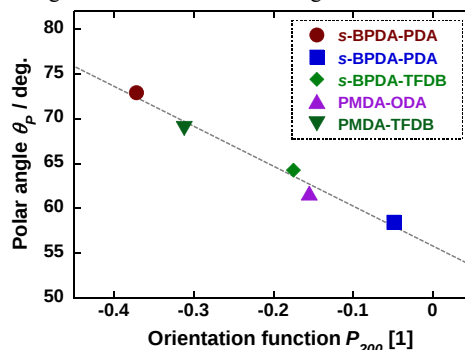


Figure 5. Relationship between polar angle and orientation function.

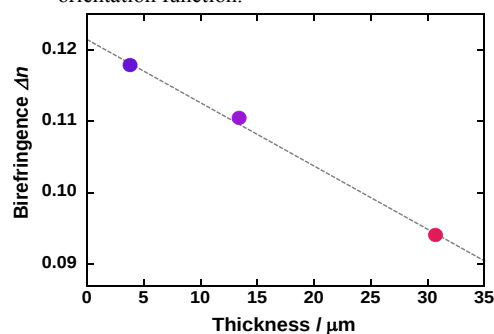


Figure 6. Thickness dependence of birefringence.

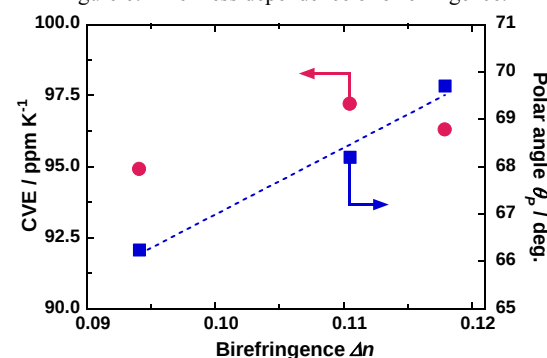


Figure 7. Birefringence dependence of CVEs and polar angle.