

熱光学係数を用いたポリイミドフィルムの体積膨張係数の評価

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)を評価することは、他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。我々はこれまで、基板から剥離したPI薄膜の面内・面外CTEの異方性と分子配向の関係を評価してきたが[1]、基板上のPI薄膜の体積熱膨張係数(CVE)に関する検討例はほとんど見あたらない。そこで本研究では、PI薄膜の屈折率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、基板上に形成されたPI薄膜のCVE値を算出し、剥離したPI薄膜のCVE値と比較した。

＜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℃ 1h乾燥後、350℃ 1.5hの熱イミド化を行い、10~20 μm厚のPI薄膜を作製した。PMDA-PDAは結晶性が高く薄膜形成が困難なため、N₂気流下2h、真空化0.5h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(Metrikon, PC-2010)[2]を用い、60~150℃ (N₂雰囲気)、波長(λ)=633, 845, 1324, 1558 nmにおいて面内(n_{TE})と面外(n_{TM})の屈折率を測定した。CVEの算出には、屈折率、密度、分極率の関係式であるLorentz-Lorenz式の温度微分式：

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

を用いた[2]。ここで、β：CVE、n_{av}：平均屈折率、dn_{av}/dT：TO係数である。λ=1558 nmでの屈折率の温度変化をFig. 2に示す。各波長でのTO係数を計測し、その平均値を式(1)に代入することでCVEを算出した。

＜結果・考察＞基板上のPI薄膜と基板から剥離したPI薄膜のCVEをFig. 3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、PMDAに比べs-BPDAが小さな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と考えられた。ジアミン部で比較するとPDAがODAやTFDBよりも小さな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が弱ま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際のPIで前者が後者に比べて顕著に低いCVEを示した。これはの小さなSi基板(CTE=2.4 ppm/K)によりPIの面内膨張が強く拘束されたためと考えられる。また、基板からの剥離によって引き起こされる増加の程度がPIの分子構造によって異なることは、PI薄膜の異弾性率とポアソン比に関係すると考えられる。

[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).

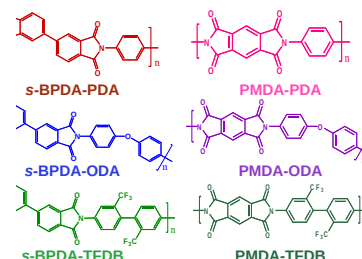
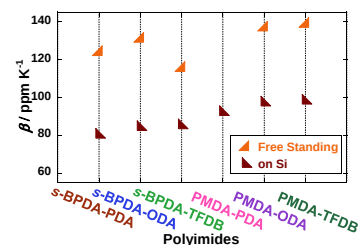
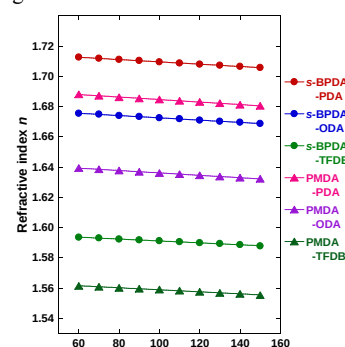


Fig.1 Molecular structures of PIs



and on Si substrate

Analysis of thermal expansion behavior of polyimide film by measuring thermo-optic coefficients

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)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax : +81-3-5734-2889, E-mail : mmizoroki@polymer.titech.ac.jp

Key Words: Polyimide / Refractive index / Thermo-optic (TO) coefficient / Thermal expansion / Lorentz-Lorenz equation

Abstract: Coefficients of thermal expansion (CTEs) of free standing polyimide (PI) films (off-PI films) have been investigated to develop PIs with low CTEs for electronic applications, though reports for the coefficients of volumetric thermal expansion (CVEs) of PI films formed on Si substrates (on-PI films) are still rare. CVE is closely related to thermo-optic (TO) coefficient (*i.e.* temperature dependence of refractive index) via the Lorentz-Lorenz equation. It is therefore possible to estimate CVEs for on-PI films by measuring refractive indices of PI films at variable temperatures using the prism coupling technique. On-PI films having six kinds of molecular structures exhibited remarkably lower CVEs than those of the corresponding off-PI films, which is caused by tensile restraint due to the CTE mismatch between PI films and Si substrate. The PIs derived from s-BPDA dianhydride exhibit smaller CVEs than those from PMDA. In addition, the difference in CVE between on- and off- PI films varies depending on the molecular structures of PI, which should be related to anisotropic tensile modulus and Poisson ratio of each PI film.