

# 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

[緒言] 我々はこれまで基板から剥離した種々のポリイミド (PI) 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は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、基板上的 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] PI 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、N<sub>2</sub> 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  $\mu\text{m}$  厚の PI 薄膜を調製した (Fig. 1)。PMDA-PDA は結晶性が高く薄膜形成が困難なため、N<sub>2</sub> 気流下 2 h、真空下 0.5 h の乾燥を行った後、同様の熱イミド化を行った。自作の温度可変装置を装着したプリズムカップラー (Metricon, PC-2010) [2] を用い、60 ~ 150°C (N<sub>2</sub> 雰囲気)、波長: 1310 nm において面内 ( $n_{\text{TE}}$ ) と面外 ( $n_{\text{TM}}$ ) の屈折率を測定した。CVE は Lorentz-Lorenz 式の温度微分式に基づき、TO 係数を用いて算出した。分子鎖の配向状態は、Lorentz-Lorenz 式と材料の異方性を考慮した Vuks 式の温度微分式に基づき、TO 係数の異方性と密度汎関数法 (DFT) で求めた分子分極率から計算された分子鎖軸と面外方向のなす極角  $\theta_p$  を用いて評価した。

[結果・考察] 基板上に製膜した PI 薄膜と、基板から剥離した PI 薄膜 [1] の CVE を Fig. 2 に示す。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。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るためと考えられる。基板上薄膜と剥離した薄膜を比較すると、全ての PI において前者が後者に比べて 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) 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。また、本研究で算出した PI 薄膜の極角  $\theta_p$  と、以前報告した配向関数  $P_{200}$  [1] の間には直線的な相関が見られることから、 $\theta_p$  は 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、同一の分子構造で配向状態のみ異なる試料の検討を行うため、PMDA-TFDB についてスピコート時の回転数を調整して膜厚: 3.8, 5.7, 13.4, 30.7  $\mu\text{m}$  の薄膜を調製した。これらの膜厚と CVE,  $\theta_p$  との関係を Fig. 3 に示す。膜厚と  $\theta_p$  には明確な相関が存在するが、膜厚と CVE には相関はみられなかった。この結果、基板上 PI 薄膜の 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ものの、CVE は配向状態に直接的に依存しないことが示された。

[1] S. Sekiguchi, S. Ando, 高分子学会予稿集, **60**(1), 665 (2011).

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

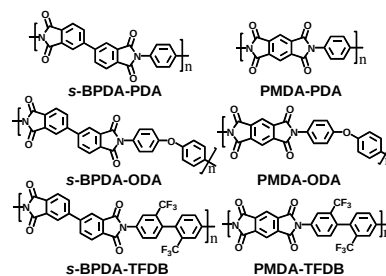


Figure 1. Molecular structures of polyimides (PIs).

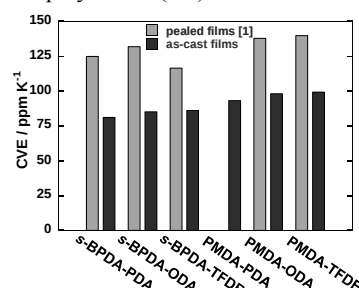


Figure 2. CVEs of free-standing and as-cast PI films.

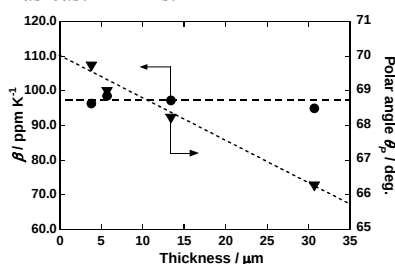


Figure 3. Thickness dependence of CVEs and polar angle.

## Analysis of Volumetric Thermal Expansion and Molecular Chain Orientation of Polyimide Films Formed on Substrate

Masashi MIZOROKI, 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](mailto:mmizoroki@polymer.titech.ac.jp)