

Si 基板上に製膜されたポリイミド薄膜の面外方向の熱膨張評価

東工大院理工 ○溝呂木 将・岡田 朋大・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)自立薄膜の面内・面外の線熱膨張係数(CTE)を評価し、熱膨張の異方性が分子鎖の面内配向状態と、また体積熱膨張係数(CVE)が分子鎖の凝集状態及び局所運動性と強く関連することを明らかにしてきた[1, 2]. 一方、基板上的 PI 薄膜は面内の熱膨張が基板により制限されるため、自立膜とは異なる熱膨張を示すが、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、Si 基板上に製膜した 6 種の PI 薄膜の面外方向の CTE を近赤外光の反射光干渉スペクトルから評価し、自立薄膜の熱膨張挙動と比較することで、基板上 PI 薄膜の熱膨張挙動の解明を試みた.

[実験] Fig. 1 に示す構造をもつ約 10 μm 厚の PI 薄膜試料を Si 基板上に熱イミド化により調製した. 基板上薄膜の反射スペクトルは、白色光源 (安藤電気, AQ4305), 近赤外分光器 (オーシャンフォトニクス, NIRQuest512), シリコンヒータを用いて測定した. また波長 1310 nm における面内屈折率の温度依存性は、プリズムカプラー (Metricron, PC-2010) [3]を用いて測定した. 自立薄膜の面外 CTE は、近赤外光の透過光干渉スペクトルに基づいて解析した[1]. 自立薄膜の面内 CTE は熱機械分析 (TMA) 装置 (Shimadzu, TMA-60) を用いて測定した.

[結果・考察] PI 自立薄膜の面内・面外 CTE と CVE, 基板上薄膜の面外 CTE を Fig. 2 に示した. 6 種の PI 試料はそれぞれ異なる面内 CTE を示すことから、Si 基板 (CTE = 2.6 ppm K^{-1})から受ける拘束の度合いが異なると考えられる. 面内 CTE の大きな PI (6FDA-ODA, sBPDA-ODA, sBPDA-MPD, sBPDA-TFDB)の基板上薄膜は、自立薄膜に比べ 1.5~2.8 倍の大きな面外 CTE を示した. 一方、Si 基板との面内 CTE 差が小さな PI (sBPDA-PPD)の面外 CTE は、基板上薄膜と自立薄膜で同程度の値を示した. 負の面内 CTE を示す PI (PMDA-TFDB)の基板上薄膜は自立薄膜に比べ約 0.8 倍の面外 CTE を示した. 基板上/自立薄膜の面外 CTE 比と、基板と PI との面内 CTE 差の間には正の相関が見られた (Fig. 3). これは、基板上 PI 薄膜の熱膨張挙動が基板との面内 CTE 差に強く支配されていることを示している. また、自立薄膜において同程度の CVE を示す sBPDA-PPD (剛直性)と sBPDA-MPD (屈曲性)を比較すると、基板上薄膜においては後者がより小さな面外 CTE を示した. 後者には室温で残留歪みが存在するが、体積膨張が同程度であれば、等方的な分子配向を有する PI 薄膜がより小さな熱膨張を示すことが明らかとなった.

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

[2] T. Okada, M. Mizoroki, S. Ando, 高分子学会予稿集, **62**(2), 4117 (2013).

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

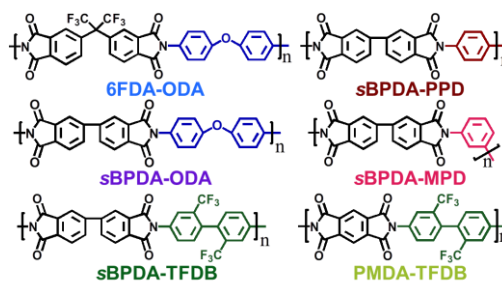


Fig. 1 Structures of polyimides (PI).

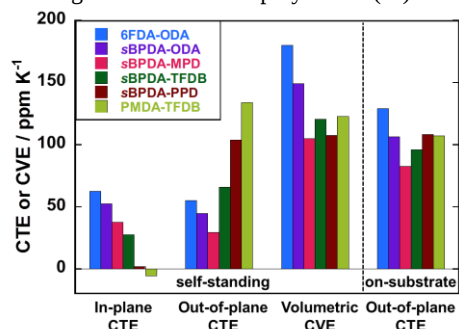


Fig. 2 In-plane/out-of-plane CTE and CVE of self-standing films and out-of-plane CTE of on-substrate films.

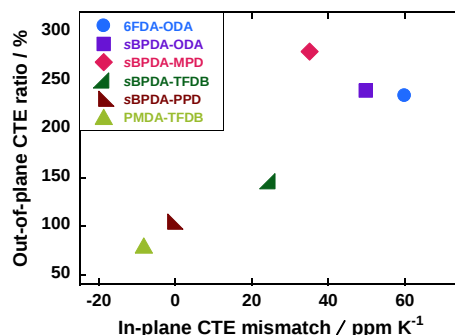


Fig. 3 Relationship between out-of-plane CTE ratio (out-of-plane CTEs of on-substrate films to that of self-standing films) and in-plane CTE mismatch between Si and PI.

Analysis of Linear Thermal Expansion in the Out-of-plane Direction of Polyimide Films Formed on Silicon Substrate

Masashi MIZOROKI, Tomohiro OKADA, 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