

含フッ素ポリイミド膜の製膜条件が自由体積及び熱膨張挙動に与える影響

(東工大・物質理工¹, 産総研²) ○藤田 恵実¹・原田 真梨¹・石毛 亮平¹・萩原 英昭²・安藤 慎治¹

【緒言】近年、スマートフォンやラップトップパソコン、電子ペーパーなど小型携帯端末のディスプレイ用材料として、軽量かつ柔軟性に富み、高耐熱性を有する高透明フィルム基板の要求が高まっている。ポリイミド (PI) は耐熱性、寸法安定性、機械的強度、耐薬品性などに優れたスーパーエンブラの一種であり、ガラスの代替となる高耐久性ディスプレイ材料への応用が期待できる。しかし、従来の汎用芳香族 PI は電荷移動相互作用に起因する淡黄色の着色を呈するため、透明性フィルム基板に応用するには着色を抑える工夫が必要である。また高分子材料は、透明性基板として一般的な無機ガラスなどと比較して、線膨張係数 (CTE) や体積熱膨張係数 (CVE) が 1 桁以上大きく、熱負荷の印加によって剥離やひびが生じやすい。したがって、PI を透明性フィルム基板として応用するためには、透明性の向上と CTE, CVE の抑制と制御が必須となる。熱膨張には、自由体積 (非占有体積) の増大と高分子の主鎖および側鎖の局所運動が寄与するが、結晶性 PI では前者が支配因子とされる[1]。さらに、非晶性高分子薄膜の場合は、膜厚や熱履歴に依存して異なる熱膨張挙動報告を示す[2,3]。本研究では異なる膜厚・熱処理温度で調製した透明性の高い非晶性・含フッ素 PI 薄膜に対して、電子状態、凝集状態、分子鎖の配向性に加えて、局所的な運動性や自由体積サイズおよび数密度を定量評価し、それらが PI 薄膜の光透過性、自由体積サイズ、熱膨張特性に与える影響を解明することを目的とした。

【実験】Fig. 1 に示す 6FDA 酸無水物と、屈曲構造および直鎖構造を有するジアミンである MPD 及び PPD からなる前駆体ポリアミド酸 (PAA) の DMAc 溶液を調製した。これをスピコート法により Si 基板上に塗布して乾燥後、N₂ 気流下にて 3°C/min にて最終イミド化温度 T_{PI} (250, 300, 350 °C) まで昇温した後、1.5 h 保持することにより PI 薄膜を作製した。また得られた PI 薄膜の残留応力を除去するため、基板から剥離後、最終イミド化温度にて再熱処理を行った。スピコート回転数の調整により 3~30 μm の異なる膜厚の試料を

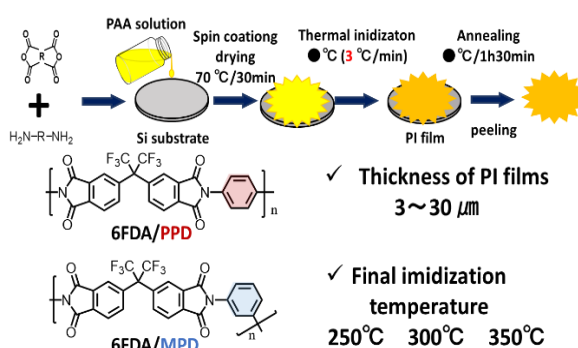


Fig. 1 Preparation method of PI films and chemical structures.

調製し ($T_{PI} = 300$ °C), 熱膨張挙動の膜厚依存性を調査した。また、250~350 °C の異なる T_{PI} で製膜した PI 薄膜 (膜厚は 10 ± 2 μm) の試料を用いて、熱イミド化条件の影響を調査した。測定は赤外分光装置 (日本分光㈱ FT/IR-4200) に温度可変ステージ (Linkam, 19333) を組み込み、PI 薄膜を透過した近赤外光 ($6500 \sim 4500$ cm^{-1}) の光干渉スペクトルから、60~260 °C における膜厚 d を計測し、その温度依存性から面外熱膨張係数 ($\text{CTE}_{\perp}$, o) を評価した[4]。一方、面内熱膨張係数 ($\text{CTE}_{\parallel}$, i) は熱機械分析 (Shimadzu, TMA-60) により同温度域にて計測した試料長の温度変化から評価した。分子鎖の配向性の指標である P_{200} は、面内/面外の屈折率と分極率 (計算値) から算出した。面内/面外の屈折率計測にはブリズムカップラー (Metricon PC-2010, $\lambda=1310$ nm) を用いた。PI の繰り返し単位あたり分極率は、汎関数に B3LYP, 基底関数に 6-311+G(2d,p)を用いた密度汎関数(DFT)法により計算した。さらに、エネルギー可変陽電子消滅寿命測定 (PALS) により求めた o-Ps 寿命値から、「空気界面 (s)」と「Si 基板界面 (i)」近傍における自由体積サイズと数密度を評価した (ともに深さ 1 μm 程度の範囲)。

Effects of Film Thickness and Final Curing Temperature on the Thermal Expansion Behaviors of Fluorinated Polyimide Films.

Megumi FUJITA, Mari HARADA, Ryohei ISHIGE, Hideaki HAGIHARA, and Shinji ANDO.

Tokyo Institute of Technology, Dept. Chem. Sci. Eng., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro, Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail: mfujita@polymer.titech.ac.jp

【結果と考察】調製した PI 薄膜群の光吸収端は 360 nm であり、可視域で無色・透明性を示した。これは 6FDA 酸無水物がかさ高く $-\text{CF}_3$ 基の効果が 4 級炭素で遮断されるため、全芳香族 PI に典型的な電荷移動型遷移による可視域吸収が抑制されたためである。

各 PI 試料は、膜厚の増大にともなって表面近傍における自由体積サイズと数密度がともに増大し、両者の膜全体 (s+i) の平均値も同時に増加した (Fig. 2)。この結果は、膜厚増大にともなう平均の屈折率低下と対応している。また WLF 理論から予測される室温状態での平均自由体積の増大に伴って T_g が上昇し、 $\text{CTE}_{\parallel}$ と $\text{CTE}_{\perp}$ が減少する挙動ともおよそ一致している[5]。一方、PPD 系薄膜の挙動は WLF 理論には従わず、これは相対的に剛直な PI 分子鎖が面内方向に配向することで、熱膨張の異方性 ($\text{CTE}_{\perp}/\text{CTE}_{\parallel}$) が増加したことに起因すると考えられる。

熱イミド化温度 T_{PI} に着目すると、 T_{PI} の上昇に伴って i と s の自由体積サイズの分布の差が減少し、かつ平均の自由体積サイズが増加する傾向が見られた (Fig. 3)。加えて分子鎖の配向性は T_{PI} の上昇に伴って低下 (等方性に変化) し、空気界面と基板界面の自由体積が均一化するような構造変化が示唆された。膜厚の増加に伴う自由体積分率の変化は、表面界面とバルク中における自由体積サイズが変化し、平均の自由体積が増加することで CVE が低下したのに対し、イミド化温度依存性については T_{PI} の上昇に伴う分子鎖の面内配向性の低下等、構造の均一化により平均の自由体積サイズが増加し、CVE が増加したためと考えられる。

本研究では 6FDA 酸二無水物を用いることで、高い透明性を示す PI 薄膜を作製し、凝集状態、分子鎖配向性に加えて、局所的な運動性や自由体積サイズからその熱膨張挙動を議論した。PI 膜の CVE を抑制する目的には、膜厚依存性に着目した場合は、分子鎖の面内配向性と自由体積サイズが重要である一方、イミド化温度依存性に着目すると、より低温での処理により構造を不均一化し、自由体積を低減する手法が有効であることが示唆された。

【参考文献】 [1] K. Hagiwara, *et al.*, *Rad.Phys.Chem.*, **58**, 525 (2000). [2] S. Ata, M. Muramatsu *et al.*, *Polymer*, **50**, 3343 (2009). [3] T. Okada, R. Ishige, S. Ando, *Polymer*, **146**, 386 (2018). [4] Z.M. Zhang, G. Lefever-Button, F.R. Powell, *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905 (1998). [5] G. Vignaud, M.S. Chebil, *et al.*, *Langmuir*, **30**, 11599 (2014).

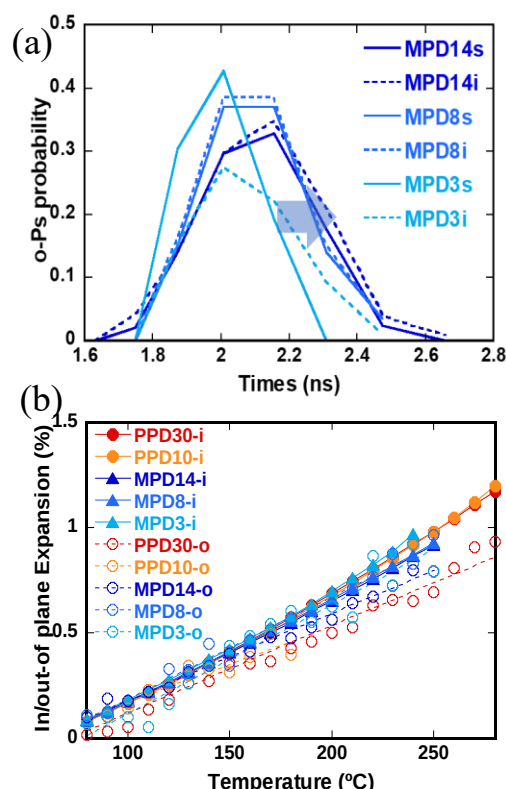


Fig. 2 Variations of (a) o-Ps lifetime distribution and (b) thermal expansion behaviors of PI films with different thicknesses.

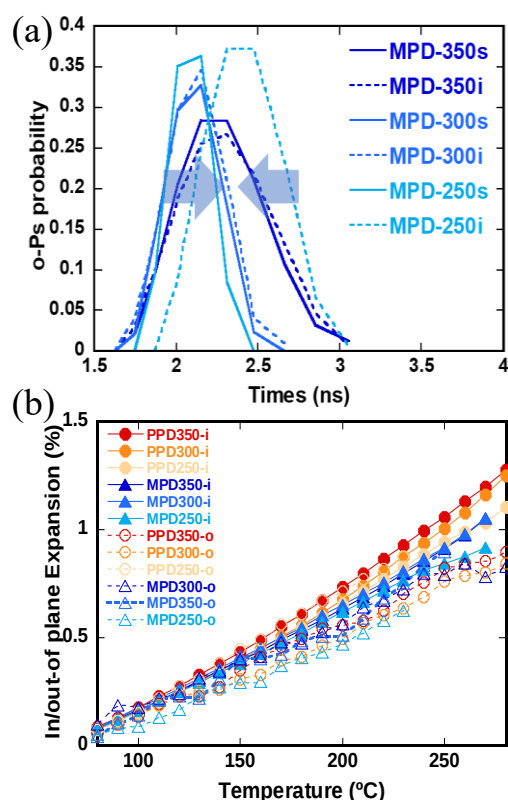


Fig. 3 Variations of (a) free volume size distribution and (b) thermal expansion behaviors of PI films prepared under different imidization temperatures.