

ポリイミド膜の膜厚とイミド化温度が体積熱膨張及び光透明性に与える影響

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

【緒言】近年、高分子材料の耐熱性透明基板としての応用が望まれているが、課題のひとつとして剥離やひびの原因となる体積熱膨張係数 (CVE) の抑制が必要となる。汎用の芳香族ポリイミド (PI) は基板に求められる優れた特性を有するものの濃黄色を呈し、一方、高分子薄膜は、作製条件により光透過性や熱膨張率が異なることが報告されている。本研究では無色透明性を有する PI 薄膜を異なる膜厚・イミド化温度で調製し、その電子状態・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を評価し、それらの構造が PI 膜の光透過性と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】2 種のジアミンから調製したポリアミド酸溶液 (6FDA/PPD, 6FDA/MPD) を Si 基板上にスピコートし、 N_2 気流下で乾燥後、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温させて熱イミド化し PI 薄膜を調製した (Fig. 1)。膜厚変化試料はスピコート回転数の調整により $3\sim 30\ \mu\text{m}$ の異なる膜厚で作成を行い、 300°C で熱イミド化を行った。一方、イミド化温度変化試料は、膜厚を $10\pm 2\ \mu\text{m}$ に揃え、 $250\sim 350^\circ\text{C}$ にて熱イミド化を行った。面外熱膨張率 ($\text{CTE}_\perp$) は干渉法[2]により、また面内熱膨張率 ($\text{CTE}_\parallel$) は熱機械分析 (TMA) により測定した。自由体積サイズは、室温下で陽電子消滅寿命測定法 (PALS) により測定を行った。

【結果と考察】PI の膜厚増加により、光透明性と複屈折には変化がみられなかったが、平均屈折率が低下するとともにパッキング係数 (K_p) が低下し自由体積サイズが増大した (Fig. 2)。厚膜化に伴い分子鎖の凝集が疎になることで、PPD 系では分子鎖の局所運動 (回転運動) が促進されて CVE が大きな値を示し、一方、MPD 系は局所運動が構造的に抑制されているため CVE が低い値となった[2,3]。また、イミド化温度の異なる試料では、 T_g の前後で平均屈折率や複屈折が大きく変化した (Fig. 3)、CVE はイミド化温度の上昇にともなって増加する系 (PPD 系) とほぼ変化がない系 (MPD 系) に分かれた。さらに光透明性では吸光度に膜厚依存性がみられない一方、イミド化温度の上昇により電荷移動相互作用が強化され、吸収端に若干の長波長シフトが観測された。以上より、イミド化温度が光透明性に影響を与える一方、イミド化温度と膜厚の変化が体積熱膨張に与える影響は、主鎖の骨格構造 (PPD 系と MPD 系) により大きく異なることが明らかとなった。

[1] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.*, 1700354 (2017). [2] T. Okada, R. Ishige, S. Ando, *Polymer*, **20**, 386-395 (2018). [3] S. Ando, M. Harada, T. Okada, R. Ishige, *Polymers*, **10**, 761 (2018).

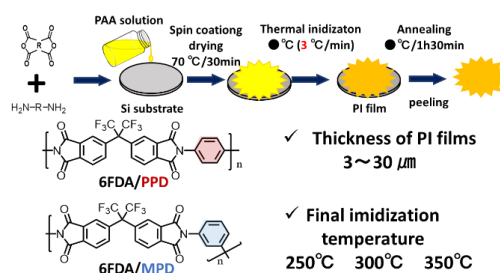


Fig.1 PI の化学構造と製膜条件.

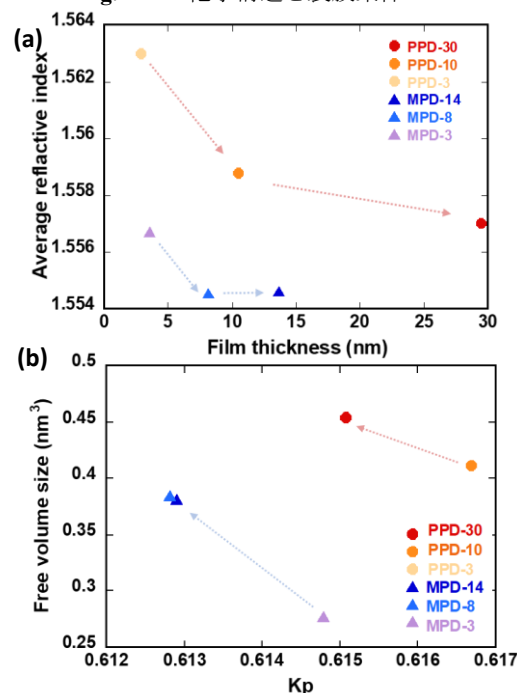
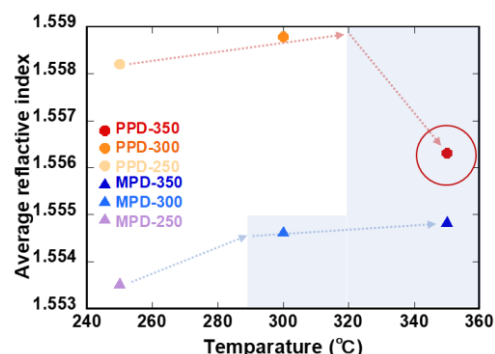
Fig. 1 膜厚による構造変化: (a) 膜厚と平均屈折率, (b) 自由体積サイズと K_p .

Fig. 2 イミド化温度と平均屈折率の関係.

Effects of film thickness and final imidization temperatures of polyimide films on their thermal expansion behaviors and optical transparency.

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 address: mufujita@polymer.titech.ac.jp