

含フッ素ポリイミド膜の熱処理温度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・石毛 亮平¹・萩原 英昭²・安藤 慎治¹

【緒言】近年、高分子材料は耐熱性透明基板への応用が期待されているが、剥離やクラックの原因となる大きな体積熱膨張係数(CVE)の抑制が課題となっている。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する。またPI薄膜は、作製条件により熱膨張率が異なることが報告されている[1]。そのため本研究では無色透明性を有する含フッ素PI薄膜を異なる条件(最終イミド化温度)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定量評価し、それらとPI膜の熱膨張特性の相関を解明することを目的とした。

【実験】Fig. 1に示す2種のポリアミド酸(PAA)溶液(6FDA/PPD, 6FDA/MPD)をSi基板上にスピンコートし、N₂気流下で乾燥後、3°C/minにて異なる最終イミド化温度(T_{imd} :250~350°C)まで昇温して熱イミド化を行い、膜厚約12±2 µmのPI薄膜を調製した(Fig. 1)。得られたPI薄膜の内部応力を取り除くため T_{imd} にて熱処理した。面外方向の線熱膨張係数(CTE_⊥)は光干渉法[1]により、面内方向の線熱膨張率(CTE_∥)は熱機械分析により、各々40~230°Cの範囲で測定した。体積熱膨張係数は $\text{CVE} = 2 \cdot \text{CTE}_{\parallel} + \text{CTE}_{\perp}$ を用いて算出した。PI試料の空気表面および基板界面から約1 µmの範囲の自由体積サイズおよび数密度を、室温下における陽電子消滅寿命測定法(PALS)により測定し、試料全体の密度はブリズムカプラー法と分子分極率(DFT計算)に基づき評価した。

【結果と考察】MPD及びPPD系は同様の傾向を示したので、ここではPPDの結果を紹介する。 T_{imd} の上昇に伴いCTE_⊥とCTE_∥が増加し、そのためCVEは15%増加する結果となった。また試料表面・界面近傍の自由体積サイズおよび数密度は T_{imd} の上昇に伴って増加する一方、屈折率より評価した膜中の平均密度は増加した。この結果は分子鎖末端の運動性が高温ほど促進されたことにより界面近傍が低密度化するのに対し、膜中では T_{imd} の上昇に伴って秩序性が向上し密度が上昇したと解釈できる。さらに表面側と界面側の自由体積サイズの分布の差は、 T_{imd} が高い試料でより小さく、膜全体の構造が T_{imd} の上昇とともに均一になること明らかとなった(Fig. 2)。これらの事実は、 T_{imd} の高い試料においては物理エージング[2]前段階のように T_g 以下の非平衡状態で構造が固定化されず、平衡状態の安定化構造をとるため、自由体積の膨張が促進されてCTE_⊥及びCTE_∥の増加につながったと示唆される(Fig. 3)。また、 T_{imd} の上昇に伴いガラス転移温度(T_g)及びβ転移温度(T_β)が上昇して、分子運動性が抑制されることが示唆された。これは、 T_{imd} の増加に伴う秩序性の向上に対応している。以上の結果より、 T_{imd} の上昇に伴う試料の初期密度の向上が熱膨張と強く相関していることが明らかとなった。

【参考文献】[1] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.* 170035(1-10) (2017). [2] Odegard, G. M, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 49, 1695 (2011).

Effects of Final Curing Temperature on the Thermal Expansion Behaviors of Fluorinated Polyimide Films. Megumi FUJITA¹, Mari HARADA¹, Ryohei ISHIGE¹, Hideaki HAGIHARA², and Shinji ANDO¹. (¹

Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro, Tokyo, Japan, ²AIST, 1-1-1 Tukubashi Higashi, Ibaraki 305-8565, Japan)

¹Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: mfujita@polymer.titech.ac.jp

