

ポリイミド塗膜の低熱膨張性発現機構

新日鐵化学(株) 平石克文*・下瀬真・淡野哲志・渡辺尚

1. 緒言

基板上で熱イミド化を行なうと、直線性の高い分子鎖を有するポリイミドは、高度に面内配向し低熱膨張性を示すことが知られている¹⁾。また同じ化学構造を有するポリイミドでも、昇温速度²⁾、塗膜厚み³⁾、溶剤の種類⁴⁾などの作成条件の違いによって、熱膨張係数が異なることもわかってきている。しかし、これらの作成条件と熱膨張係数の関係は十分には解明されていない。

本研究は、優れたフィルム特性を示すベンズアニリド骨格を有するポリイミドを用いて熱膨張係数の挙動を調べ、ポリイミド塗膜の低熱膨張性の発現に影響する因子を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

(1) 作成方法

図1に今回の実験に用いたポリイミドを示す。ポリアミック酸(PAA)濃度 15wt%の DMAc 溶液を基板上に塗布した後、一定の昇温速度で 360℃まで加熱し、基板上で脱溶剤、熱イミド化を行った。熱処理後、基板から剥離したポリイミド(PI)フィルムの熱膨張係数を TMA で測定した。

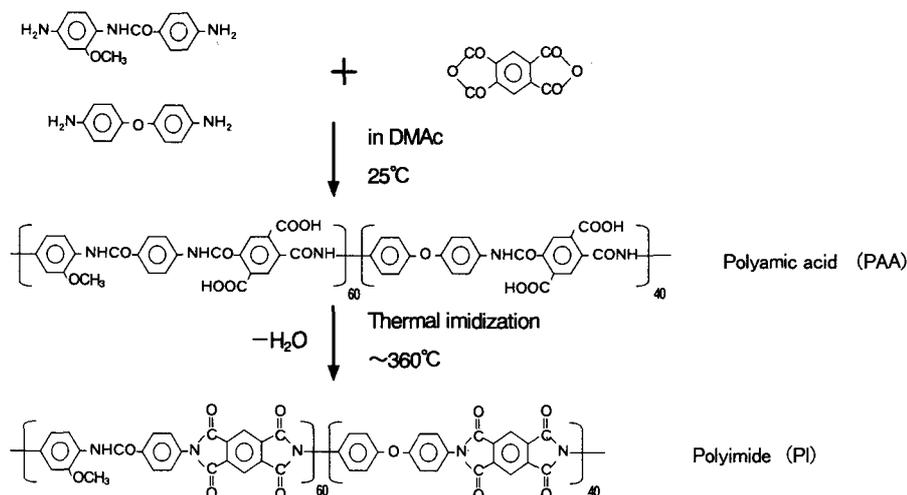


図1 ポリイミドの合成

(2) 作成条件の熱膨張係数への影響

図2に PAA 溶液を基板上に塗布した後の昇温速度と PI フィルム(膜厚 25 μm)の熱膨張係数の関係を示す。昇温速度が大きいと PI フィルムの熱膨張係数は高くなる傾向にある。

図3に PAA 溶液を基板上に室温で塗布した後、それぞれ異なる熱処理開始温度から 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ で昇温したときの PI フィルム(膜厚 25 μm)の熱膨張係数を示す。試料は室温から熱処理開始温度までは急激に昇温されることになる。110 $^{\circ}\text{C}$ から 220 $^{\circ}\text{C}$ の温度域の昇温速度が熱膨張係数に大きく影響し、この温度域以外の昇温速度は熱膨張係数にほとんど影響しないことがわかる。昇温速度が熱膨張係数に影響するこの温度域は、イミド化反応が進行する温度域にほぼ等しい。

図4に同一の条件で熱処理を行なったときの PI の膜厚と熱膨張係数の関係を示す。膜が厚くなると熱膨張係数は高くなる傾向にある。

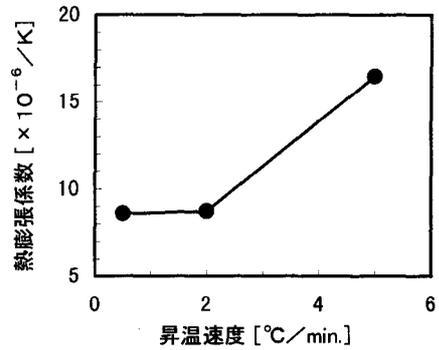


図2 昇温速度の影響

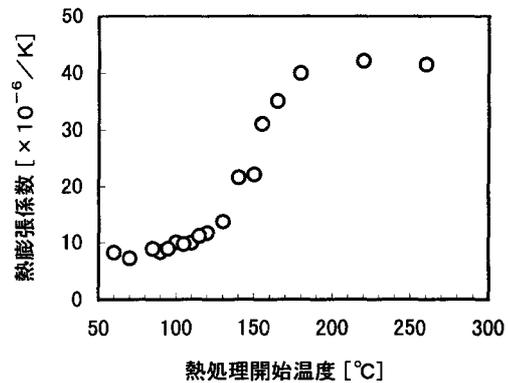


図3 熱処理開始温度の影響

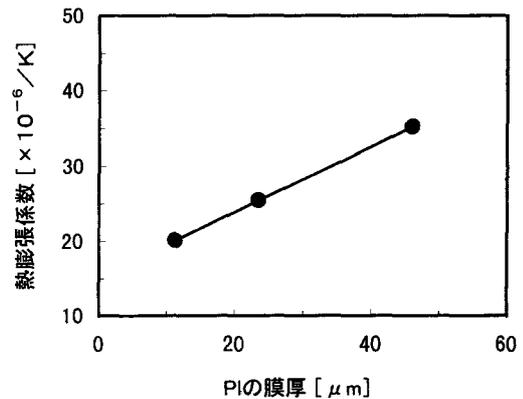


図4 膜厚の影響

(3) 影響因子の調査

図5に加熱前の PAA 塗膜中の DMAc 濃度と、これを昇温し得られた PI フィルムの熱膨張係数の関係を示す。DMAc 濃度の異なる PAA 塗膜は、PAA 溶液を基板上に塗布、低温乾燥し基板に固定した後、溶剤に浸漬して DMAc を抽出し作成した。この PAA 塗膜の熱処理開始温度を 160 $^{\circ}\text{C}$ と 220 $^{\circ}\text{C}$ の二通りとし、1 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ で 360 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。熱処理前の PAA 塗膜中の DMAc 濃度が低いと、

PI フィルムの熱膨張係数は低くなる傾向にある。ただし、熱処理開始温度 160°C のとき PAA 塗膜中の DMAc 濃度約 25wt% 以下、220°C のとき約 13wt% 以下では、熱膨張係数はそれ以上低くならない。DMAc の抽出は種々の溶剤で可能であり、同様の傾向がみられる⁵⁾。

図 6 に塗膜厚み方向の熱膨張係数の分布を測定した結果を示す。(2) で得られた PI フィルムを厚み方向にスライスし、それぞれの熱膨張係数を測定した。熱膨張係数によらずいずれのフィルムでも塗膜表面側より基板側の熱膨張係数の方が若干大きいことが認められる。

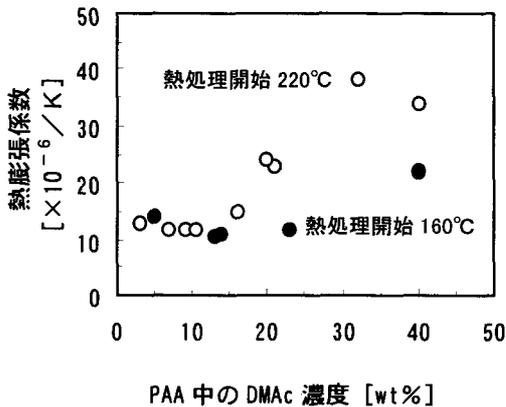


図 5 PAA 中の DMAc 濃度の影響

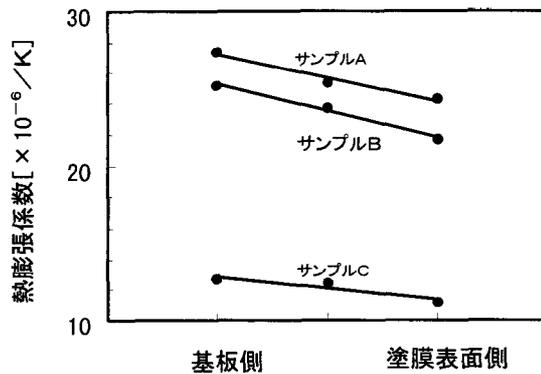


図 6 塗膜厚み方向の熱膨張係数の分布

3. 考察

加熱時のイミド化反応や溶剤揮散による面方向の収縮を、基板が抑制することにより、分子鎖の面内配向は進行する¹⁾と考えられている。

図 5 の結果は、塗膜中の溶剤濃度が PI フィルムの熱膨張係数に大きく影響することを示している。これは、熱イミド化の際の塗膜中の溶剤濃度が高いと、この溶剤の可塑化作用により面方向の応力が緩和され、面内配向の進行が妨げられるためと考えられる。この可塑化作用による応力の緩和は、図 5 の結果より、160°C のとき樹脂中の DMAc 濃度約 25wt% 以上、220°C のとき約 13wt% 以上で起こるものと推定される。

図 2, 図 4, 図 6 の結果も、上記の理由により説明できる。すなわち、図 2, 図 4 の結果は、昇温速度が大きい、あるいは塗膜が厚いと樹脂中に溶剤が多く残留した状態で高温になるためと考えられる。図 6 の結果は、加熱乾燥時には塗膜表面側より基板側の方が常に溶剤濃度が高いためと考えられる。

また、図 6 の結果は、基板の平滑性などの基板表面自体の効果が、配向誘発の直接の原因でな

いことを示している。

以上より、ポリイミドの低熱膨張性の発現のためには、膜厚に応じ昇温速度をコントロールするなどして、熱イミド化の際の塗膜中の溶剤濃度を低く保つことが必要であることがわかる。また、昇温速度や熱処理開始温度といった熱処理条件を変えることにより、同じ化学構造のポリイミドの熱膨張係数を、広い範囲で任意の値に制御することも可能であることがわかる。

4. 文献

- 1) 金城ら, 熱硬化性樹脂, 8(4), 22 (1987)
- 2) J. H. Jou et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 34(11), 1803 (1995)
- 3) 長谷川ら, 高分子学会予稿集, 42(3), 1149 (1993)
- 4) 山田ら, 特開平 7-118386
- 5) 平石ら, 特願平 7-225957