

## 含フッ素ポリイミド膜の熱処理温度が 自由体積および熱膨張挙動に与える影響

東工大・物質理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup> ○藤田 恵実<sup>1</sup>・石毛 亮平<sup>1</sup>・萩原 英昭<sup>2</sup>・安藤 慎治<sup>1</sup>

### 【要旨】

本研究では、高温(350°C)と低温(250°C)にて熱イミド化したポリイミド(PI)薄膜を比較した結果、低温での熱処理により体積熱膨張率(CVE)が約 4~6%低減され、室温における自由体積が減少する傾向が観測された。また、*p*-フェニレン結合(PPD)を有する PI 膜は、*m*-フェニレン結合(MPD)を有する PI 膜に比べ、低温熱イミド化による CVE 低減効果がより顕著であった。これらの結果は、低体積熱膨張 PI の開発に有用である。

【緒言】近年、高分子材料の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体積熱膨張の抑制が課題となっている<sup>[1]</sup>。無機材料の体積熱膨張が結合の非調和振動によって引き起こされるのに対して、高分子材料の体積熱膨張は、おもに分子鎖の局所運動の活性化によって引き起こされる自由体積(余剰自由体積)の膨張に起因し、無機材料に比べて 10 倍以上大きいことが報告されている<sup>[2-4]</sup>。すなわち、高分子材料の体積熱膨張抑制には、局所運動性に伴う自由体積膨張の抑制が鍵となる。汎用の芳香族ポリイミド(PI)は、フレキシブル基板に求められる熱的・機械的特性を有するが、一般的に濃黄色を呈し、また作製条件により熱膨張挙動が異なることが報告されている<sup>[5]</sup>。そこで本研究では、無色透明性を有する含フッ素 PI 薄膜を異なる熱イミド化温度( $T_{\text{imd}}$ )にて調製し、PI の密度や分子鎖の配向性に加え、局所運動性や自由体積を定量的に評価し、PI 膜の体積熱膨張挙動に与える構造的因子の解明を目的とした。

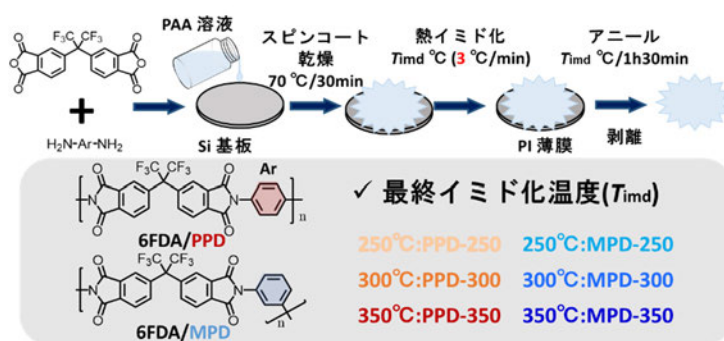


Fig. 1 sample preparation method of PI films.

### 【実験】

Fig. 1 に示す 2 種の位置異性体からなるポリアミド酸(PAA)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 °C/min にて異なる最終熱イミド化温度( $T_{\text{imd}}$ : 250~350 °C)まで昇温して熱イミド化を行い、膜厚約  $12 \pm 2 \mu\text{m}$  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、基板から剥離後、 $T_{\text{imd}}$  にて再度熱処理した。膜厚方向の線熱膨張率は光干渉法<sup>[6]</sup>により、また面内方向の線熱膨張率は熱機械分析(TMA)により測定した。膜厚方向および面内方向の線熱膨張率の総和から体積熱膨張率(CVE)を算出した。試料作製の際には、前駆体 PAA の分子量や熱イミド化時の溶媒蒸発速度などに外部環境が与える影響を排除するため、同一の PAA 溶液を使用し、熱履歴に差が生じないように調製条件をそろえた。

【結果と考察】

1. 熱処理温度と剛性および体積熱膨張係数

位置異性体である2種のジアミンからなるPI薄膜(Fig. 1)の(a)面内方向(b)膜厚方向の熱膨張挙動を Fig. 2 に示す. また, Table 1 に 60~240 °C

Table 1. glass transition  $T_g$ , 5% weight reduction temperature  $T_{d5}$ , imidation ratio  $r_{imd}$ , orientations coefficient  $P_{200}$ , CTE $_{//}$ , CTE $_{\perp}$ , and CVE (ppm/K) of PI films.

	$r_{imd}$ (%)	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)	CTE $_{//}$	CTE $_{\perp}$	CVE
PPD-350	100.0	335	513	56.9	38.7	152.5
PPD-300	96.3	328	517	51.6	39.9	145.8
PPD-250	93.4	319	509	49.7	44.0	143.5
MPD-350	100.0	297	500	47.2	42.6	137.0
MPD-300	99.9	296	521	47.4	41.1	135.9
MPD-250	96.8	291	504	45.9	39.6	131.4

で計測した CTE $_{//}$ , CTE $_{\perp}$ , CVE, 相対イミド化率  $r_{imd}$ , ガラス転移温度  $T_g$ , 5%重量減少温度  $T_{d5}$  を示す. ここで,  $r_{imd}$  は 350 °C におけるイミド化率を 100 % とした.

$T_{imd}$  の上昇に伴って  $r_{imd}$ ,  $T_g$ ,  $T_{d5}$  が増加したことより, 高温での熱処理にともなって  $r_{imd}$  が向上し, 剛直なPIのセグメント成分の増大によって  $T_{d5}$  が向上したと考えられる. 加えて, ジアミン部に屈曲構造を有するMPD-PIsに比べ, 直線構造を有するPPD-PIsは,  $T_{imd}$  の上昇に伴う  $T_g$ ,  $T_{d5}$  の変化がより顕著であった. 興味深いことに, MPD-PIs, PPD-PIsともに  $T_{imd}$  の上昇に伴って  $T_g$  が向上するにも関わらず, CVEが増大する傾向が観測された. この一見矛盾する熱膨張挙動を説明するため, 分子鎖配向性とPI膜の密度に着目して, 以下の解析を行った.

2. 熱膨張の異方性と分子鎖配向性, 体積熱膨張と密度

CTEの異方性の指標を  $(CTE_{\perp} - CTE_{//}) / CVE$  と定義し,  $P_{200}$  との関係を図. 3 に示す. PPD-PIsはジアミン部が直線構造であることから, 分子鎖の面内配向性 ( $|P_{200}|$ ) が比較的高いが,  $T_g$  以上の温度で熱イミド化された PPD-350 においては, 分子鎖の運動性がきわめて活発になった結果, PI主鎖の配向性ならびに熱膨張の

Table 2. molecular chain orientations coefficient  $P_{200}$ , density  $\rho$ , Indication of specific volume  $V_{int}$ , o- $I_3$  intensity  $I_{3-s}$ , free volume hole size  $v_h$  for surface(s) and interface(i) of PI films.

	$P_{200}$	$\rho$ (g/cm $^3$ )	$V_{int}$ (Å $^3$ )	$I_{3-s}$ (%)	$v_{h-s}$ (nm $^3$ )	$I_{3-i}$ (%)	$v_{h-i}$ (nm $^3$ )
PPD-350	-0.029	1.377	625.2	10.2	0.133	11.1	0.130
PPD-300	-0.042	1.382	622.9	9.8	0.121	8.1	0.121
PPD-250	-0.045	1.381	623.5	10	0.136	6.4	0.109
MPD-350	-0.017	1.374	626.6	9.3	0.116	9.3	0.116
MPD-300	-0.018	1.373	626.8	7.8	0.106	7.3	0.102
MPD-250	-0.022	1.371	627.8	12.7	0.146	6.4	0.102

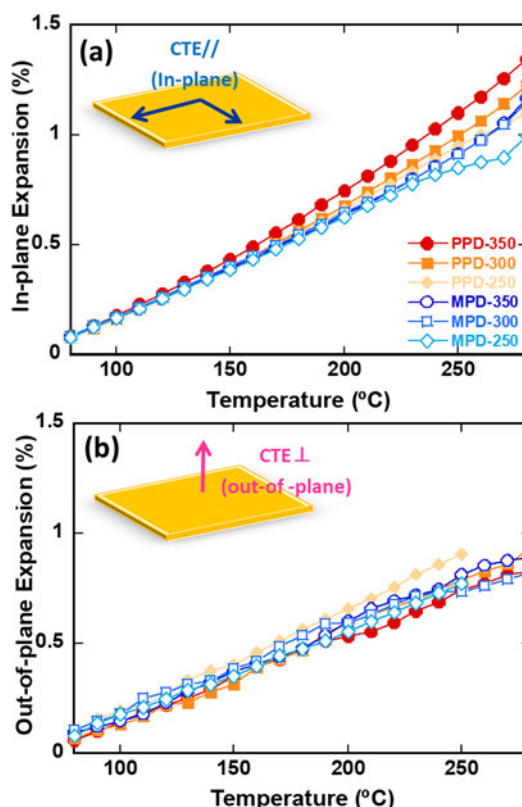


Fig. 2 (a) In-plane and (b) Out-of-plane thermal expansion behaviors of PI films.

異方性が低下したと考えられる。一方, MPD-PIs はジアミン部が屈曲構造であるため,  $T_{\text{imd}}$  にかかわらず低い配向性を示した。加えて,  $T_g$  を超える温度でイミド化された PPD-350 は, 分子鎖配向性が大きく低下するだけでなく, 密度( $\rho$ )も大きく低下し(Fig. 4), 分子鎖の配向秩序性と密度が相関することを示している。

一方, PPD-350 以外の試料では  $T_{\text{imd}}$  の上昇とともに, 密度( $\rho$ )がわずかに上昇する傾向が見られた(Fig. 4)。2つの異性体において占有体積 (ファンデルワールス体積,  $V_{\text{vdw}}$ )はほぼ等しいと見なせるので, 密度の差は比容( $V_{\text{int}}$ )の差であり, 本研究の非結晶性 PI においては比容が小さいほど CVE が増大する特異な挙動が見出された。<sup>[7]</sup> そこで, 陽電子消滅寿命法 (PALS) を用いて試料の自由体積( $V_{\text{free}}$ )の評価を行った。

### 3. 表面・界面の不均一性および自由体積

PALS 測定では, 製膜時の「空気表面側(s)」と「Si 基板界面側(i)」それぞれから深さ約 1  $\mu\text{m}$  の領域の室温における空孔の数密度( $I_3$ )および空孔サイズ( $v_h$ )を評価した。 $T_{\text{imd}}$  が低温であるほど, 表面(s), 界面(i)での $I_3$ および $v_h$ に差が観測された(Fig. 5)。両者に差がみられる原因は, PI の  $T_g$  以下での熱イミド化( $T_{\text{imd}} < T_g$ )では,  $T_g$  以下の  $T_{\text{imd}}$  で分子鎖の運動が凍結され, Si 基板と強く相互作用した状態で PI 分子鎖の構造が固定化される。そのため基板側では比較的小さな $I_3$ および $v_h$ が観測された。一方, 空気側では鎖末端を含む PI 鎖に自由な運動が許容されるため, 相対的に大きな $I_3$ および $v_h$ が観測されたと考えられる。結果として, PI 分子鎖は空気表面付近と基板界面

付近における空孔分布が異なる非平衡な状態で凍結される。一方,  $T_g$  以上の熱イミド化( $T_{\text{imd}} > T_g$ )では, 分子鎖のセグメント運動が十分に活発化されるため, 空気表面と基板界面における自由体積の分布に差の少ない平衡状態へ達したと考えられる。PI ではイミド化過程における分子運動性が構造的因子に強い影響を与える<sup>[10]</sup>ことから, 熱イミド化時において基板との相互作用により形成される非平衡な状態(構造)が低温イミド化による熱膨張の抑制に作用していることが明らかとなった。さらに,  $T_{\text{imd}}$  の上昇とともに

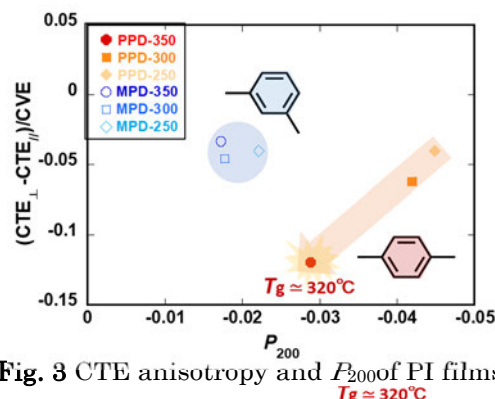


Fig. 3 CTE anisotropy and  $P_{200}$  of PI films.

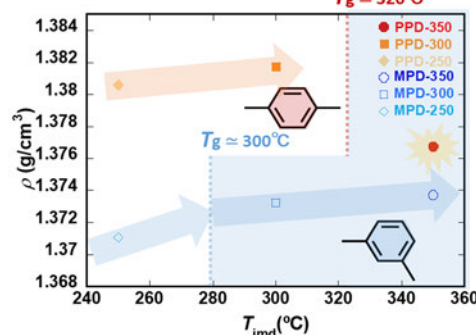


Fig. 4  $\rho$  and  $T_{\text{imd}}$  of PI films.

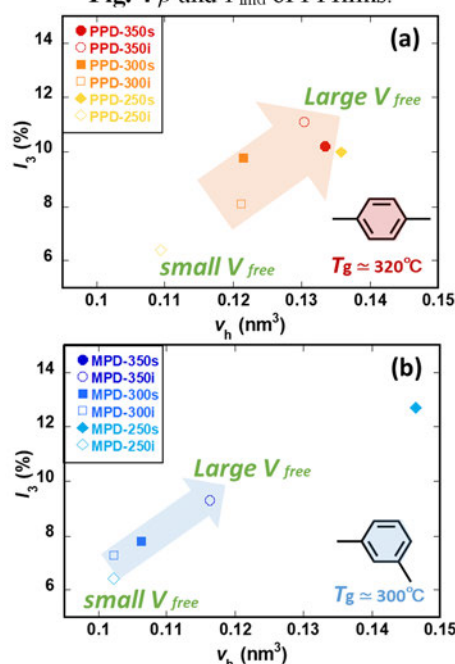


Fig. 5 Relations between free volume size  $v_h$ , and o-Ps intensity  $I_3$  of PI films.

って $I_3$ および $v_h$ が増大したことから、高温でのイミド化は自由体積( $V_{free}$ )を増大させることが明らかとなった。また、屈折率から評価したPI膜中の密度が $T_{imd}$ の上昇ともなわらず増加した結果は、分子鎖末端の運動性が高温で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、密度が増大したと解釈できる。

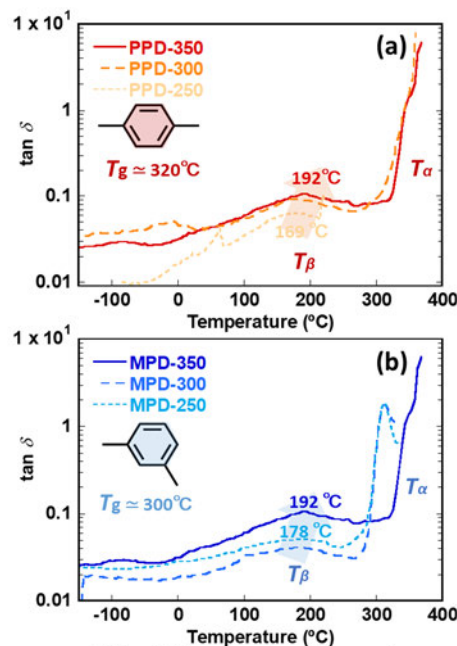
#### 4. PI 薄膜の動的緩和挙動と自由体積の関係

動的粘弾性(DMA)測定に基づき、PI主鎖の局所緩和運動( $\beta$ 緩和運動)に帰属される温度( $T_\beta$ )を決定した。 $T_{imd}$ の増大ともなわらず $T_\beta$ が増大した一方、 $T_\beta$ における緩和強度が増大したことより、 $T_{imd}$ の増加によって分子鎖の局所運動性が増すことが明らかとなった<sup>[8]</sup>。またこの結果は、 $T_{imd}$ が高温かつ室温における自由体積( $I_3$ および $v_h$ )が比較的大きい試料ほど、局所運動が活性化される領域(自由体積)の膨張が大きいと考える<sup>[9]</sup>。

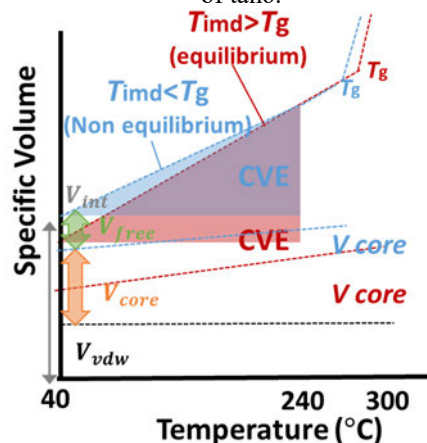
**【結論】**最終イミド化温度( $T_{imd}$ )を $T_g$ 以下に設定することで、 $T_g$ 以上の試料に比べCVEが4~6%低減した。**Fig. 7**に示す熱膨張モデルを用いると、 $T_{imd} < T_g$ では、 $T_{imd} > T_g$ と比較して熱イミド化途中での基板との拘束力により基板界面側における分子鎖の運動が凍結され、非平衡状態が固定化される。 $T_{imd}$ が低温ほど局所運動に必要な自由体積 $V_{free}$

( $I_3$ および $v_h$ )が小さく、局所運動性が抑制されたため、体積熱膨張(CVE)が抑制されたと考えられる。加えて、屈曲構造のMPD-PIsに比べ、PPD-PIsはフェニル基の自由回転が直線構造により許容<sup>[5]</sup>されるが、低温熱処理時に基板との相互作用を受けやすく、基板近傍での緻密化が強く作用して、CVEの顕著な低減が観測されたと考えられる。

**【参考文献】** [1] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.* 2017. [2] G. Dlubek, A. Sen Gupta, J. Pionteck, R. Krause-Rehberg, H. Kaspar, K. Helmut Lochhaas, *Macromolecules* 2004. [3] J. Bohlen, R. Kirchheim, *Macromolecules* 2001, 34, 4210. [4] K. Hagiwara, T. Ougizawa, T. Inoue, K. Hirata, Y. Kobayashi, *Radiat. Phys. Chem.* 2000, 58, 525. [5] T. Okada, R. Ishige, S. Ando, *Polymer (Guildf)*. 2018, 146, 386. [6] M.F.Vuks, *Opt. Spectrosc.* 1964. [7] R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, *Macromolecules* 2017, 50, 2112. [8] R. W. S. R. R. Light, *Polym. Eng. Sci.* 1982. [9] B. Wang, Z. F. Wang, M. Zhang, W. H. Liu, S. J. Wang, *Macromolecules* 2002. [10] 長谷川匡俊・横田力男, ネットワークポリマー, 1998, 19.



**Fig. 6** Temperature dispersion of  $\tan \delta$ .



**Fig.7** Estimated diagram of volumetric expansion for MPD-PIs.