真空中での芳香族ポリイミドの合成*

高橋 善和**・飯島 正行**・稲川 幸之助**・伊藤 昭夫**

(昭和59年12月4日 受理)

Synthesis of Aromatic Polyimide in Vacuum

Yoshikazu TAKAHASHI**, Masayuki IIJIMA**

Kōnosuke INAGAWA** and Akio ITOH**

(**Institute for Super Materials, ULVAC Corp., Tsukuba)

(Received December 4, 1984)

1. はじめに

ポリイミド樹脂は耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性などに優れた高分子材料として様々な分野において期待されている。

従来、ポリイミド膜は溶液成膜法によって形成されているが、この方法では膜厚制御が困難であり、薄くて均一な膜は得られにくい。そこで今回、モノマーを真空中で蒸発させ基板上にポリアミド酸を形成し、次いで加熱することによってポリイミド薄膜を形成することを試みた。

2. 従来法

溶液成膜法は、まず二無水ピロメリット酸と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを特殊な極性溶媒中(例えばジメチルホルムアミド(DMF))で溶液重合を行ないポリアミド酸を得る。次いでこのアミド酸溶液を流延し、溶媒を除去し、脱水閉環させることにより成膜させる。(Fig. 1)

3. 実験

3.1 実験装置および条件

Fig. 2 に装置の概要を示す。排気系は油拡散ポンプ系を用いた。真空槽は500 mm×φ150 mm のガラス容器で

ある。中にハロゲンランプを加熱源とする蒸発源を二組置いた。蒸発源のモノマーを所定の温度に上げた後、シャッターを開け基板上に膜を析出させた。このときの蒸発源の温度は熱電対により測定した。膜厚制御は水晶振動式モニター(DTM)により行った。このときの実験条件を Table 1 に示す。

Fig. 1 Reaction scheme of conventional polyimide preparation.

* 昭和59年10月31日 第25回真空に関する連合講演会で講演(31 Cp-2)

** 日本真空技術(株)超材料研究所筑波研究所(茨城県筑波郡豊里町東光台5-9-7)

Fig. 2 Schematic diagram of experimental system for polymerization in vacuum.

Table 1 Condition for polyimide film deposition.

Distance source-sub.	300 mm
Substrate	SUS304
Tsub	R.T.
T(PMDA)	$150 \pm 2^\circ\text{C}$
T(ODA)	$150 \pm 2^\circ\text{C}$
Pdep.	1.1×10^{-3} Pa. (8×10^{-6} Torr)
Dep. rate	$\sim 0.1 \mu\text{m}/\text{min}$
Film thickness	$\sim 2 \mu\text{m}$

3.2 測定

赤外線吸収(IR) スペクトルの測定は日本分光工業株式会社 A-3 型回折格子赤外分光光度計により反射法で行った。

熱重量分析は真空理工株式会社製高圧熱天秤 HP-TG 3000 を使用し、大気中において昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。

損失係数 $\tan \delta$ は横河・ヒューレット・パッカード株式会社 LCR メーター 4275 A を使用し測定した。

4. 実験結果

Fig. 3(a) は蒸着直後の IR スペクトルである。1850 と 1790 cm^{-1} にカルボン酸無水物の吸収があり、 1650 cm^{-1} にはアミド結合の吸収が現われている。このことから蒸着直後の膜は未反応のモノマーとポリアミド酸の混在した状態と言える。

Fig. 3(b) は 190°C 60 分加熱後の IR スペクトルである。アミド酸およびモノマーの吸収は完全に消え、1780, 1720, 1380, 725 cm^{-1} にイミド結合¹⁾ による吸収が顕著に現われている。

蒸着膜のポリアミド酸およびポリイミドの生成率を求めるため低い温度 (100°C , 150°C) で IR スペクトルの

Fig. 3 Infrared spectra of the film deposited in vacuum. (a) as deposited. (b) after curing for 60 min at 190°C .

経時変化を測定した。結果を **Fig. 4** に示す。

縦軸はアミド化率(○)およびイミド化率(●)である。それぞれ 1650 cm^{-1} と 1380 cm^{-1} の吸収の最大値を 100 % として各時間での吸収の深さの測定から求めた。この図から蒸着直後の膜は 70 % 程度ポリアミド酸となっていて加熱によりアミド化が進行することがわかる。さらに 150°C に温度を上げるとアミド酸が脱水し、ポリイミドに変化して行くことがわかる。

Fig. 5 は蒸着膜の大気中での熱重量曲線である。蒸着によって生成したポリアミド酸は 110°C 以上でイミド化が起り、 200°C 付近からはポリイミドとなって熱安定性を示している。 400°C を越えると熱分解が始まり重量残存率が低下する。

Table 2 は得られたポリイミド膜の耐薬品性試験の結果である。耐強アルカリに劣るが他の有機溶剤や強酸には優れた耐久性を示している。

Fig. 6 に蒸着重合により作成したポリイミド膜の各周波数における損失係数 $\tan \delta$ を示す。測定は室温で行な

Fig. 4 Time dependence of amidization ratio at 100°C and imidization ratio at 150°C of the film deposited in vacuum.

Fig. 5 Temperature dependence of residual weight of the film deposited in vacuum.

った。比較のため、従来のポリアミド酸溶液を塗布・乾燥・加熱により作成したポリイミド膜の測定結果(●)も示した。

この図から蒸着重合により作成したポリイミド膜は従来法で作成した膜と同程度の損失係数を有していることがわかる。

Table 2 Chemical resistance of deposited polyimide film.

Chemicals	Concentration	Films
HCl	18N	○
HNO ₃	50%	○
NaOH	5N / 1N	×/△
CH ₃ OH	100%	○
(CH ₃) ₂ CO	100%	○
(C ₂ H ₅) ₂ O	100%	○

Dipping Time=60 min

weight Loss ○ : < 2 %
× : > 10 %

Fig. 6 Frequency dependence of dielectric loss of the polyimide film deposited in vacuum (○) and the traditional film (●).

5. ま と め

- 1) 従来、液相で合成されていたポリアミド酸は蒸着重合法でも合成出来ることが判明した。
- 2) 蒸着で成膜するため、薄膜化および膜厚制御が容易に出来る。
- 3) 作成した膜は耐薬品に優れている。
- 4) 電気的特性は従来法で作成した膜と同程度である。

〔文 献〕

- 1) Charles Arnold, Jr.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **11**, No. 3 (1972) 322.