

面内複屈折を制御したフッ素化ポリイミド光学材料

NTT境界領域研究所・NTT光エレクトロニクス研究所[§]

安藤 慎治*・澤田 孝・井上 靖之[§]

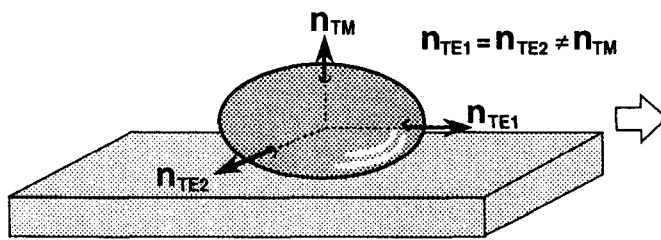
要 旨

剛直な分子構造を持つフッ素化ポリアミド酸のフィルムに一定の引っ張り荷重をかけながら熱処理することにより、大きな面内複屈折(Δn)を有するポリイミドを作製することができる。ポリイミドの Δn はイミド化最終温度、昇温速度、荷重のそれぞれと線形の関係にあり、またフィルムが最も縮んだ状態(180℃)と最も伸びた状態(イミド化最終温度)との長さの差をフィルム長に対して規格化した値(ΔE)と比例関係にある。 Δn は最大で0.189と方解石を越える値を示し、また発現したリターデーション($\Delta n \times$ 膜厚; d)はイミド化最終温度と等しい350℃までの熱安定性を示した。このポリイミドをイミド化最終温度以上の温度で熱処理すると Δn の増大が観測されるが、これは高温下で配向が自発的に進行することを意味している。

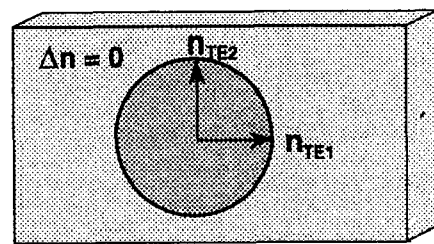
緒 言

ポリイミドフィルムの複屈折には[図-1]に示すように、面内方向の複屈折(Δn ; $n_{TE1} - n_{TE2}$ 、面内複屈折と呼ぶ)と、面内方向と面に垂直な方向の複屈折($n_{TE1} - n_{TM}$ と $n_{TE2} - n_{TM}$ 、膜厚方向複屈折と呼ぶ)の2つが存在するが、通常の方法で製膜・硬化したポリイミドでは面内方向複屈折は観測されないため($\Delta n = 0$; 図-1(a)右)、ポリイミドの複屈折と言った場合、一般に膜厚方向複屈折が議論の対象となる。これまでに報告されたポリイミドの中で最も大きな膜厚方向複屈折を示すものはBPDA/PDAで、波長0.633 μ mにおける測定値は0.24である。ポリイミドの分子構造と膜厚方向複屈折の関係についてはいくつかの報告例²⁾があり、分子内に折れ曲がりの少ない剛直な構造を持つポリイミドが大きな複屈折を示すことが明らかとなっている。

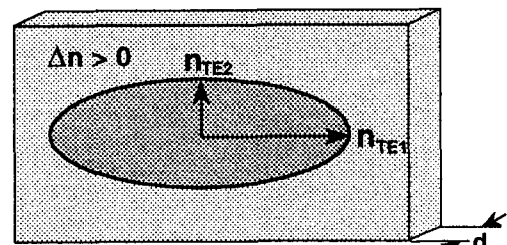
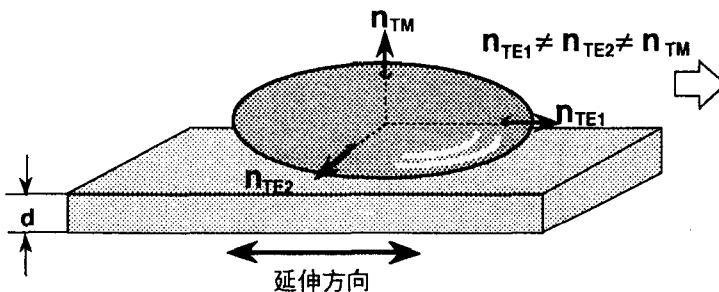
(a) 延伸処理を行わない場合



上から見た図



(b) 延伸処理を行った場合



面内複屈折: $\Delta n = n_{TE1} - n_{TE2}$

【図1】ポリイミドフィルムの屈折率楕円体

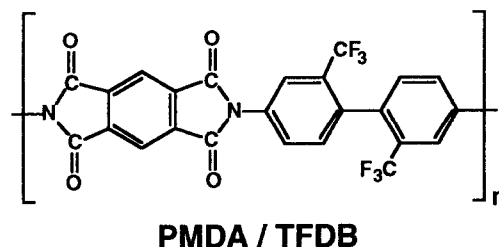
一方、ポリアミドの分子鎖を一方向に配向させることにより面内複屈折を発現させることができる[図-2(a)右]。中川⁹⁾はPMDA/ODAのポリアミド酸に引っ張り応力をかけながらイミド化を行うことにより、波長0.633 μm において0.18と大きな Δn が得られることを報告している。このポリアミド酸フィルムは最高で80%の延伸が可能であるが、30%以上の延伸によって上記の面内複屈折が発現し、それ以上延伸しても Δn の増加は見られない。

また、ポリアミド酸あるいはポリアミドのフィルムに一軸延伸を施すことにより、高強度のフィルムあるいはファイバーを得るための検討が横田⁴⁾及び古知⁵⁾により行われている。BPDA/PDAのポリアミド酸フィルムを膨潤液中で延伸し、その後金属枠に固定して熱処理することにより、弾性率115GPa、強度2.3GPaのフィルムが得られている。

本研究は、剛直な構造を持つフッ素化ポリアミドに上記のような延伸処理を施すことにより、高い光透過性と耐湿性に加え、方解石を超える大きな面内複屈折($\Delta n > 0.16$)を持つ新たな耐熱性光学材料を得ることを目的としている。複屈折性の光学材料としては方解石や水晶が知られており、これらは十分な光透過性、耐熱性、耐湿性を持つが、複屈折を変化させることができず、また加工が難しいなど問題も多い。一方、ポリカーボネートやポリビニルアルコールは複屈折の制御性や加工性に優れるが、耐熱性、耐湿性、近赤外光に対する透過性に問題があり、加えて分子構造が柔軟なため大きな複屈折を発現することが困難である。

実験

本研究で用いたポリアミド(PMDA/TFDB)⁶⁾は、右に示すように直線状の剛直な構造のため、効果的な一軸延伸により大きな面内複屈折を発現することが予想される。ポリアミド酸のN,N-ジメチルアセトアミド溶液(15wt%)をシリコン基板上にスピコートし、窒素雰囲気下70 $^{\circ}\text{C}$ で1時間



溶媒を乾燥した後、フィルム(厚さ25 μm)を基板から剥離した。これを縦15mm、横5mmに切り出し、熱機械分析装置(TMA;真空理工TM-7000型)により一定の引っ張り応力をかけながら熱処理を行った。イミド化最終温度=350 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度=4 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、荷重;20gを標準の熱処理条件とし、それぞれのパラメーターを変化させて熱イミド化した場合のリターデーション($\Delta n \times d$)と膜厚(d)を測定した。リターデーションは、波長1.543 μm のレーザーダイオードを光源として用い、平行ニコル法により測定した。また膜厚は1.523 μm において測定した屈折率と近赤外吸収スペクトル(1.6~2.6 μm)に現れる干渉縞から計算した。

結果と考察

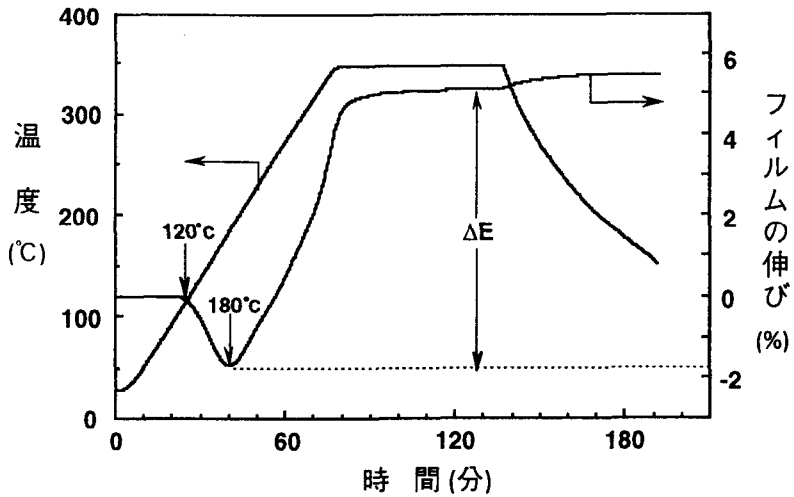
標準条件で加熱イミド化した場合の温度変化とフィルムの延伸挙動を図2に示す。ポリアミド酸は120 $^{\circ}\text{C}$ で収縮を始め、180 $^{\circ}\text{C}$ で最も短い状態となる。この過程では残留溶媒の蒸発(沸点:165 $^{\circ}\text{C}$)とイミド化が進行している。¹³C NMRを用いた分析により、120 $^{\circ}\text{C}$ 付近でイミド化反応が活発化し、180 $^{\circ}\text{C}$ 付近ではイミド化反応がほぼ完了することが明らかになっている⁷⁾。180 $^{\circ}\text{C}$ を超えるとフィルムは伸張に転じ、350 $^{\circ}\text{C}$ まで伸張し続ける。ポリアミド酸の熱イミド化過程におけるTMA挙動については古知⁵⁾により詳しく論じられており、180 $^{\circ}\text{C}$ 付近においてフィルムの収縮が伸張に転じる現象は他のポリアミドにおいても観察されている。図2に見るように200 $^{\circ}\text{C}$ から300 $^{\circ}\text{C}$ まではほぼ一定の割合で伸張するが、300 $^{\circ}\text{C}$ を超えると伸張がやや加速する。このポリアミド(PMDA/TFDB)は明確なガラス転移点を示さないが、300 $^{\circ}\text{C}$ 以上では分子鎖間の

パッキングが緩み分子配向が加速されるものと考えられる。350℃で1時間保持した後に降温してもポリイミドは収縮せず、逆にわずかながら伸張する。このポリイミドは無配向の状態でも負の熱膨張係数を示すことから、降温によりさらに伸張したものと考えられる。

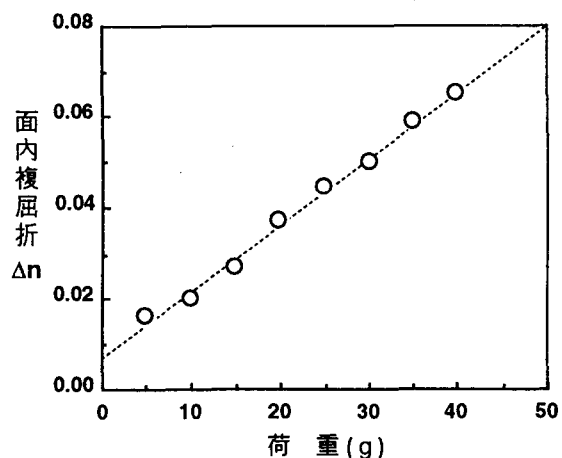
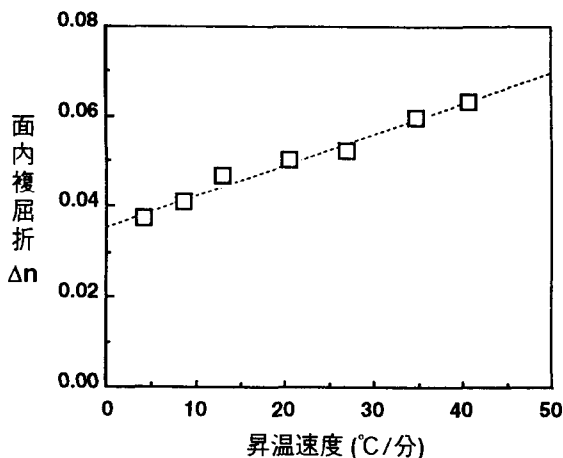
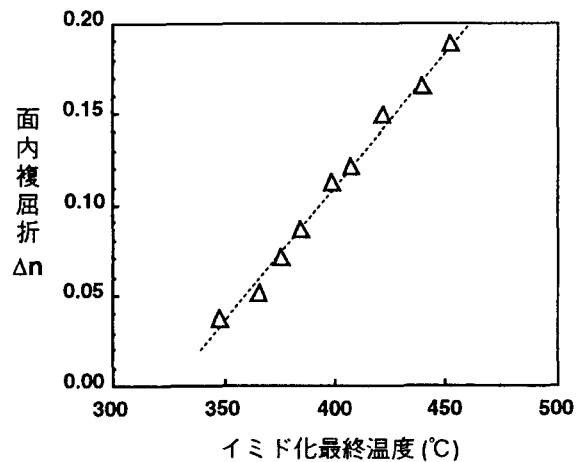
熱イミド化とそれに続いて起こるフィルムの延伸によってポリイミド分子鎖は配向し、フィルムに面内複

屈折が生ずる。イミド化最終温度、昇温速度、荷重を標準条件から独立に変化させた場合の Δn の変化を図3に示す。ポリイミドの Δn は3つのパラメータと線形の関係にあり、特にイミド化最終温度に対する依存性が大きい。450℃でイミド化した場合、フィルムは最終的に約30%伸張し、 Δn は0.189と前述のPMDA/ODAや方解石を超える値を示す。30%以上の伸張によっても Δn に飽和する気配は見られない。

一方、昇温速度の増加にともなって Δn が増加することは、溶媒の蒸発やイミド化反応が終了する以前に分子鎖の配向が始まることを示している。イミド化に伴う分子鎖のコンホメーション変化、及び潤滑剤として作用する残留溶媒の存在が分子鎖の配向を助けると考えている。加えて、昇温速度が小さい場合には、120℃付近で顕著となるポリアミド酸の解重合⁷⁾が分子鎖の配向を阻害している可能性もある。昇温速度：2℃/分で硬化したポリイミドは非常



【図2】延伸熱イミド化の温度変化とフィルムの伸び

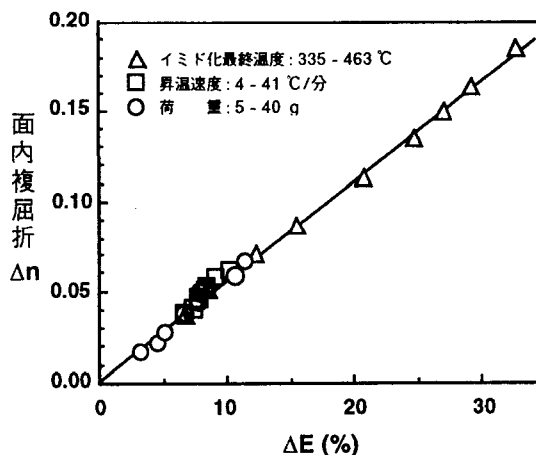


【図3】面内複屈折のイミド化最終温度、昇温速度、荷重に対する依存性

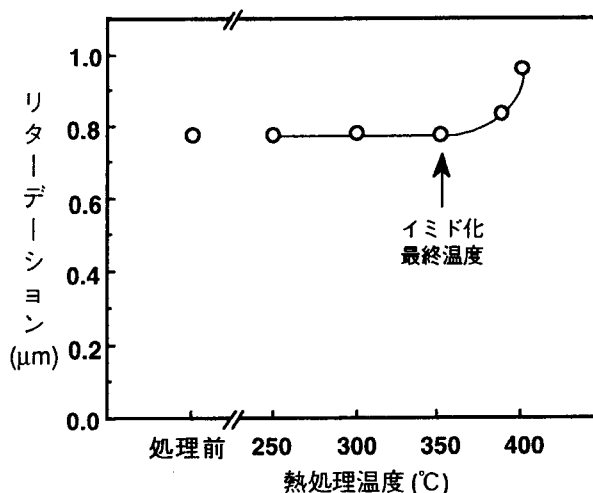
に脆く光学材料としての使用に堪えない。

フィルムが最も縮んだ状態(180℃)と最も伸びた状態(イミド化最終温度)との長さの差をフィルム長に対して規格化した値(ΔE)を Δn に対してプロットしたのが図4である。3つのパラメータのどれを変化させた場合も、 Δn と ΔE は同一直線で表される比例関係にある。これはポリイミドの面内複屈折がおもに180℃以上でのフィルム伸張過程において発現することを意味している。またこの関係は、熱イミド化の途中であってもポリイミドの伸びによりその面内複屈折が外部からモニターできることを示しており、 Δn の精密制御に利用できる。

標準条件で作製したポリイミドを自由な状態で1時間熱処理した場合のリターデーション変化を図5に示す。イミド化最終温度である350℃までは変化が見られないが、380℃及び400℃で熱処理するとリターデーションの増加が観測される。これは高温下でポリイミドの分子鎖が自発的に配向したことを意味している。PMDA/TFDBは直線状の構造を持ち軸比も大きいため、高温下では分子鎖間のパッキングが緩み液晶に似た挙動を示したためと考えている。剛直な構造を持つポリイミドがイミド化の過程で自発的に分子配向を起こすことが長谷川により報告されている⁸⁾。



【図4】 ΔE と Δn の関係



【図5】熱処理による面内複屈折の変化

参考文献

- 1) S.Herminghaus, D.Boese, D.Y.Yoon, and B.A.Smith, *Appl.Phys.Lett.* 59, 1043 (1991)
- 2) T.P.Russel, *J.Polym.Sci.Polym.Phys.Ed.* 21, 1745 (1983)
- ・安藤慎治, 高分子学会予稿集, 40, 827 (1991), 41, 957 (1992)
- ・S.Ando, T.Matsuura, and S.Sasaki, *ACS Symposium Series 537 (Polymers for Microelectronics; Resists and Dielectrics, Ed. L.F.Thompson et al.)*, 304 (1994)
- 3) K.Nakagawa, *J.Appl.Polym.Sci.* 26, 2049 (1990)
- 4) R.Yokota, R.Horiuchi, M.Kochi, H.Soma, and I.Mita, *J.Polym.Sci.Polym.Phys.* 26, 215 (1988)
- 5) 古知政勝「ポリイミドフィルム延伸の技術と科学」
 【プラスチックフィルムの延伸技術と評価】(第2章8節) 技術情報協会
 ・古知政勝「一軸延伸法によるポリイミドフィルムの高強度・高弾性率化」
 【ポリイミド樹脂】(第4章7節) 技術情報協会
- 6) T.Matsuura, Y.Hasuda, S.Nishi, and N.Yamada, *Macromolecules* 24, 5001 (1991)
- 7) S.Ando, T.Matsuura, and S.Sasaki, *Polymer* 33, 2934 (1992)
- 8) 長谷川匡俊, 高分子学会予稿集, 41, 947 (1992)