

光干渉法に基づくポリイミド膜の面内熱光学係数の測定と 分子構造および配向状態，熱膨張との相関

(東工大・物質応化) ○藤田 恵実・原田 真梨・石毛 亮平・安藤 慎治

【要旨】

外部の温度に応じた屈折率の変化の指標である熱光学係数は、光学材料にとって重要な物性となっている。本研究では、近赤外光を用いた光干渉法により芳香族ポリイミド (PI) 膜の面内方向の熱光学係数 ($dn_{//}/dT$) を測定し、主鎖の化学構造および配向状態と熱膨張係数及び熱光学係数のそれぞれの異方性の相関について考察した。その結果、 $|dn_{//}/dT|$ は面外方向の熱膨張と高い正の相関を示し、また分子鎖の面内配向性や側鎖基の立体障害の増大にともなって増加することが明らかとなった。

【緒言】

ポリイミド (PI) は、優れた耐熱性、機械特性、耐薬品性を兼ね備えているため、光導波回路、フレキシブルディスプレイ基板などへ応用されている。これらの光学材料では、外部の温度変化に伴う屈折率変化 (熱光学係数; dn/dT) の制御が重要となる。一般に PI 膜の膜面内方向と膜厚方向では熱光学係数が異なるため、その異方性を踏まえた厳密な熱光学係数の制御指針が求められている。当研究室ではこれまでプリズムカップラー法を用

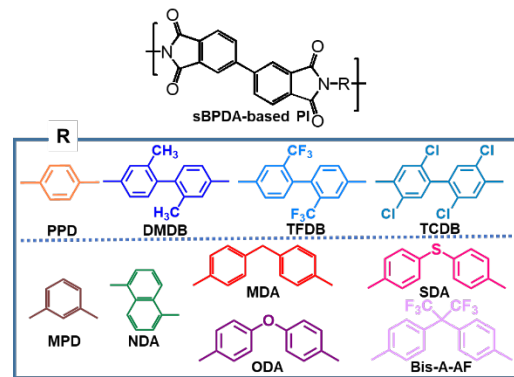


Fig. 1 Chemical structures of PIs.

いて基板上に作成した高分子膜の熱光学係数を測定し、熱光学係数の膜面内方向の屈折率が示す温度依存性 (面内熱光学係数; $dn_{//}/dT$) と膜厚方向の屈折率が示す温度依存性 (面外熱光学係数; dn_{\perp}/dT) の差で定義される偏波依存性 ($d\Delta n/dT$) について検討を行い、分子鎖配向性と残留応力が偏波依存性の支配因子であることを明らかにしている[1]。しかし、基板の影響を受けない自立薄膜を用いて熱光学係数の異方性を精密に評価した例は少ない。加えて、プリズムカップラー法では 85 °C 以上の高温域において試料とプリズムの密着性が低下するため適用が困難という問題がある。そこで本研究では、近赤外光を用いた光干渉法[2]により芳香族 PI 膜の面内方向の熱光学係数 ($dn_{//}/dT$) を測定し、主鎖の化学構造および配向状態と、熱膨張係数および熱光学係数のそれぞれの異方性の相関を明らかにすることを目的とした。

【実験】

PI の原料物質である酸二無水物として、ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物 (sBPDA) を選択し、これと等量の直線性または屈曲性の芳香族ジアミンを DMAc に溶解し、室温下で攪拌することで前駆体となるポリアミド酸溶液を調製した。Si 基板上にスピンコートし、70 °C で 30 分の乾燥を行った後、一定速度で 350 °C まで昇温し 90 分保持することで熱イミド化を進行させた。得られた PI 膜を基板から剥離した後、残留応力を除くため、350 °C で

90 分間のアニールを行い 10 種の全芳香族 PI 薄膜(膜厚約 $10 \pm 2 \mu\text{m}$)を調製した (Fig. 1) .

面内熱光学係数 ($dn_{//}/dT$, $n_{//}$ は面内屈折率, T は絶対温度) および面外方向の熱膨張率 (CTE_{\perp}) は近赤外透過スペクトルを用いる光干渉法に基づいて評価した. 昇温過程で 10°C 毎に等温保持した状態で透過スペクトルを取得し, そこで観測される干渉縞の幅 ΔT と極値の間隔 Δv を読み取り, 下記(1),(2)式に従って面内屈折率($n_{//}$), 膜厚(d)を評価した

$$n_{//} = (1 + X)/(1 - X) \quad (1)$$

$$(X = \sqrt{1 - \sqrt{1 - \Delta T}/1 + \sqrt{1 - \Delta T}})$$

$$d = 1/4n_{//}\Delta v \quad (2)$$

(Fig.2(b)).

面内方向の熱膨張率 ($\text{CTE}_{//}$) は, 熱機械分析により昇温速度を $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし, 試料長の変化率から評価した (Fig.2(a)). 測定前に窒素雰囲気湿度を低下させた上, 試料を 150°C で 10 min 保持することで十分に乾燥させ, 水分の影響を排除した. $dn_{//}/dT$ および熱膨張率は $80\text{--}280^{\circ}\text{C}$ の範囲で評価した. ただし, ガラス転移点 T_g が 280°C 以下の試料については, $T_g - 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で評価した. また, 面外(膜厚)方向と分子鎖軸がなす角を θ とし, 下記 (3) 式で定義される面内配向性の指標 P_{200} をプリズムカップラー法 (Metricron PC-2010) に基づく面内外の複屈折率測定から評価した. さらに, 分子鎖の凝集状態を評価するため, 下記 (4) 式に示した, PI の繰り返し単位が占める van der Waals 体積 V_{vdw} と分子の占有体積 V_{int} の比で定義されるパッキング係数 K_p をプリズムカップラー法により計測した平均屈折率と密度汎関数法 (DFT) 計算から得られる分極率を用いて算出した.

$$P_{200} = \frac{1}{2}(3(\cos^2 \theta) - 1) \quad (3)$$

$$K_p = V_{\text{vdw}}/V_{\text{int}} \quad (4)$$

【結果と考察】

平均の熱光学係数 (dn_{av}/dT) は Lorentz-Lorenz の式から導出される(5) 式で予測できることが知られている[3]. 式(5)より, 温度上昇に伴い屈折率の減少 (光路長の減少) と体積膨張 (光路長の増加) が同時に起こるため, その両者の寄与の程度によって熱光学係数が決定する. また高分子のような系においては, 熱光学係数は常に負の値を示すことが知られている.

$$dn_{av}/dT = -(n_{av}^2 - 1)(n_{av}^2 + 2)/6n_{av} \cdot \text{CVE} \quad (5)$$

本研究で対象とする PI 群に対して評価した異方性を考慮した $|dn_{//}/dT|$ の値を Fig. 3 に示す. 体積膨張率 (CVE) および n_{av} の増加に伴って増大したがフッ素含有 PI である

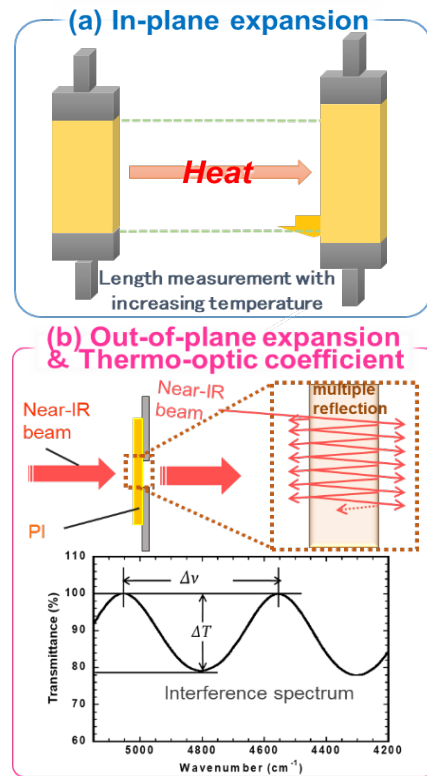


Fig. 2 Set up for (a) in-plane and (b) out-of-plane expansion and In-plane thermo-optic coefficient measurement.

Bis-A-AF, TFDB は n_{av} が小さいにも関わらず、比較的大きな $dn_{//}/dT$ を示した (Fig.3). すなわち、 $dn_{//}/dT$ の値は、 n_{av} と比べて CVE により強く依存することを見出した. これは、今回用いた PI の系においては化学構造の違いによる屈折率の低下と比較して、体積膨張の寄与がより大きいことを示している. 以上の結果より $dn_{//}/dT$ の主要な支配因子が CVE であると結論づけた.

さらに CVE は面内および面外の線熱膨張係数 $CTE_{//}$, CTE_{\perp} を用いて $CVE=2CTE_{//}+CTE_{\perp}$ として近似できることから [4], $CTE_{//}$ と CTE_{\perp} それぞれの $dn_{//}/dT$ に対する寄与を比較すると、 CTE_{\perp} と $dn_{//}/dT$ の間に強い相関が認められた (Fig. 4). また今回我々が評価した $dn_{//}/dT$ は、過去にプリズムカップラー法により観測した値と同様の傾向を示しており、妥当と考えられる. そのため、この $dn_{//}/dT$ と CTE_{\perp} の強い相関は、両者を光干渉法の干渉スペクトルによって同時に測定していることに起因するものではなく、 CTE_{\perp} の増加に伴って、膜厚方向の分子鎖間の距離が増加することで、物質と光の相互作用を起こす間隔が広がることにより屈折率が減少するため、これにより $dn_{//}/dT$ が減少することを示唆していると考えられる.

次に、 $dn_{//}/dT$ と分子鎖の面内配向性との相関について検討した. 配向関数 (P_{200}) は面内配向性の指標であり、分子鎖が等方的な系では 0 となり、完全に分子鎖が面内に配向している場合には-0.5 となる. 分子鎖の面内配向性が強いほど $|dn_{//}/dT|$ は大きな値を示すことが明らかとなった (Fig. 5).

一方、 $dn_{//}/dT$ は分子鎖の面内配向性のみ

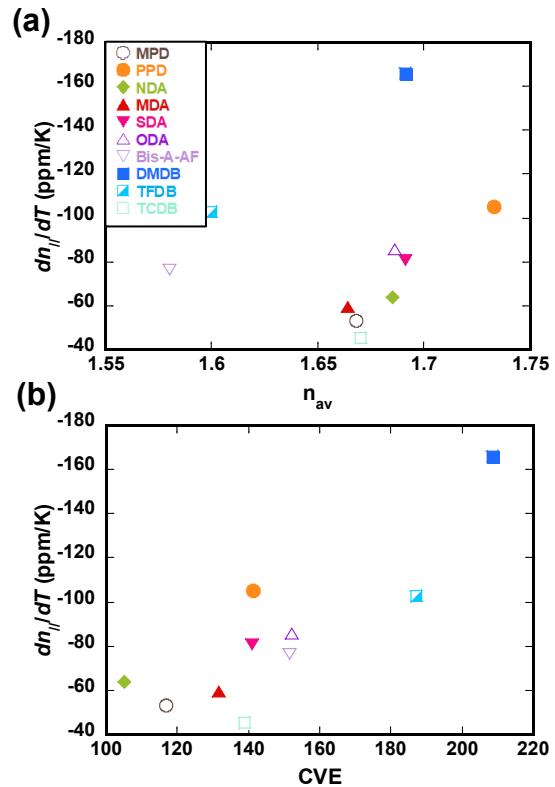


Fig. 4 In-plane Thermo-optic coefficient ($dn_{//}/dT$) vs. (a) Average refractive index (n_{av}) (b) Volumetric thermal expansion (CVE) of PI films.

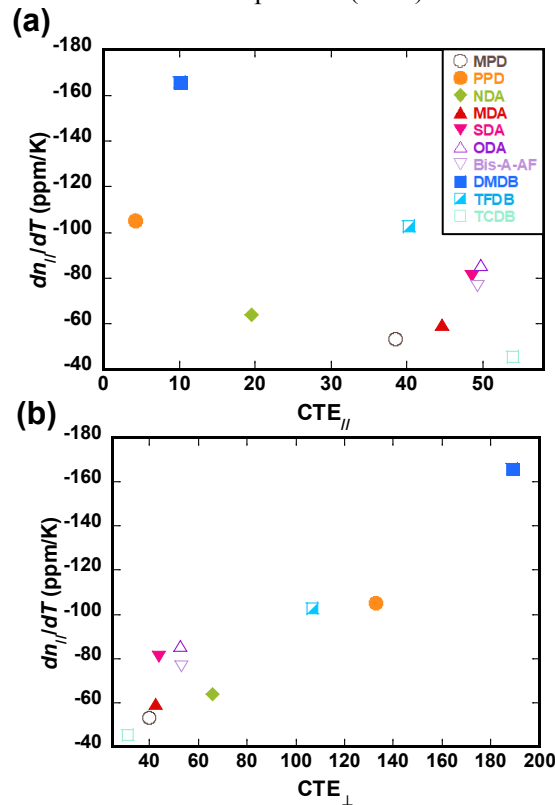


Fig. 4 In-plane Thermo-optic coefficient ($dn_{//}/dT$) vs. (a) In-plane ($CTE_{//}$) (b) Out-of-plane (CTE_{\perp}) Thermal expansion of PI films.

ならず、化学構造にも強く依存することが判明したことから、PI の化学構造を基に比較を行った。まず初めに主鎖構造に注目すると、ジアミン成分に *p*-フェニレン構造 (PPD) を有する直線構造の PI に比べ *m*-フェニレン構造 (MPD) に代表される屈曲構造を有する PI がより小さな $|P_{200}|$ を示した (Fig.5). Fig. 6(a) に示されるように PPD と MPD のジアミン部の回転障壁エネルギーを計算すると、MPD はその屈曲性により PPD よりもジアミン部の回転運動をおこしにくい[5]。そのため屈曲性の PI は直線性の高い PI に比べて面内配向性が小さく、ジアミン部の回転運動が抑制され CTE_{\perp} が低下した結果、比較的小さな $|dn_{//}/dT|$ 値を示したと考えられる。一方、類似の主鎖骨格を有する PI (DMDB, TFDB, TCDB) を比較すると、側鎖の立体障害が大きいほど $|dn_{//}/dT|$ が減少することを見出した。これは側鎖の置換基が大きいほど、ビフェニル構造がよりねじれた状態で安定構造をとることにより (Fig.6 (b)) 分子鎖が面内配向性をとる。そのため類似の化学構造でも面内配向性の低いものほど局所運動性の抑制により CTE_{\perp} が低減する。一方で、かさ高い側鎖により、局所運動を起こした際に分子間の自由体積を増大させるため、同程度の面内配向性にも関わらず側鎖を持たない化学構造と比較して CTE_{\perp} が増大したと考えられる。以上のように、芳香族 PI の熱光学係数制御に有益な分子設計指針を得ることに成功した。

【参考文献】

[1] Terui, Y.; Ando, S. *J. Appl. Phys.* 2014, **116**, 053524.
 [2] Zhang, Z. M.; Lefever-Button, G.; Powell, F. R. *Int. J. Thermophys.* 1998, 905–916.
 [3] Cariou, J. M.; Dugas, J.; Martin, L.; Michel, P. *Appl. Opt.* 1986, **25**, 334–336.
 [4] Ando, S.; Sekiguchi, K.; Mizoroki, M.; Okada, T.; Ishige, R. *Macromol. Chem. Phys.* 2017,
 [5] Okada, T.; Ishige, R.; Ando S. *Polymer* 2018, **146**, 386-395.

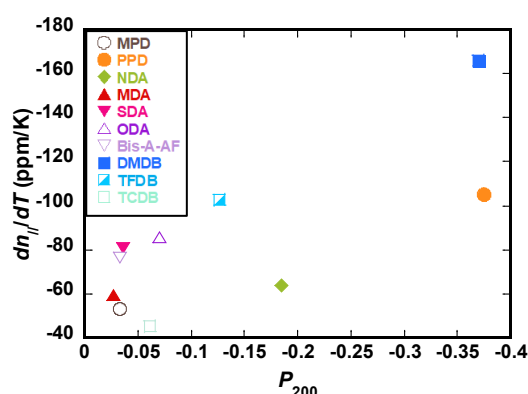


Fig. 6 In-plane Thermo-optic coefficient ($dn_{//}/dT$) vs. Orientation function (P_{200}).

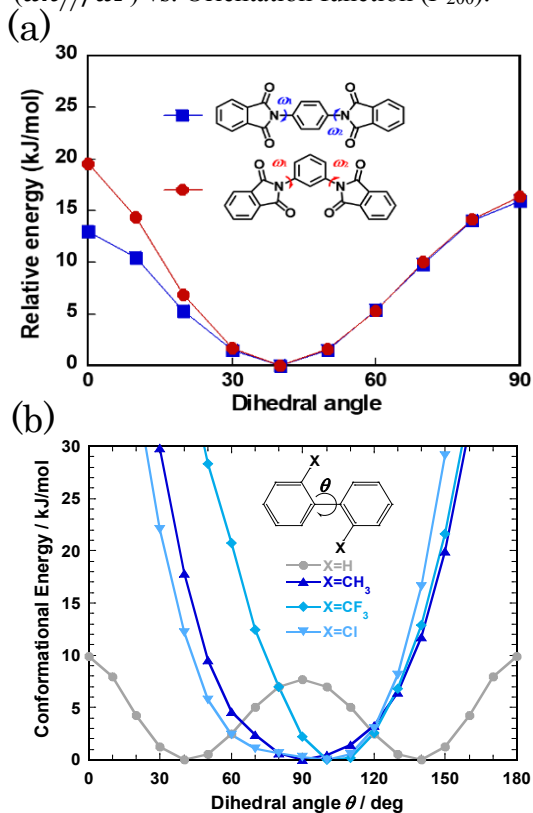


Fig. 6 Rotation conformational energy of (a) Mainchain (b) Sidechain structure with different dihedral angle.