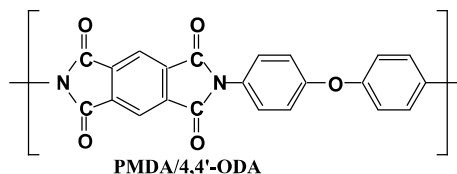


総説：『ポリイミドの化学構造と光学特性』

東京工業大学 大学院 有機・高分子物質専攻 安藤 慎治

1. はじめに

ピロメリット酸無水物 (PMDA) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA)から合成されるポリイミド **1** (**1**)に代表されるように、汎用のポリイミドは吸収端が 500 nm 付近まですそを引き、黄褐色～茶褐色に着色している。芳香族ポリイミドに一般的に見られるこの紫外



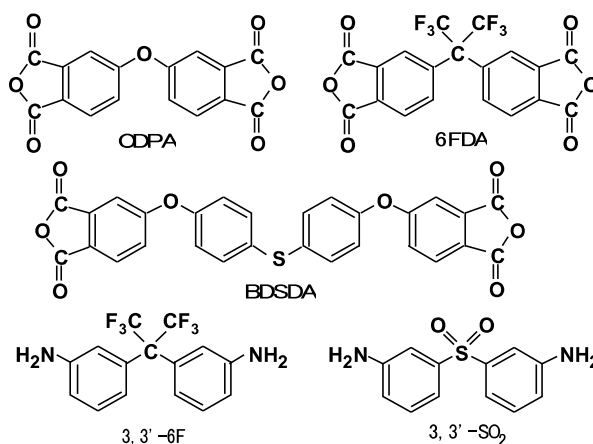
から可視域にかけての強い光吸収は、例えば、宇宙用途に用いられる多層熱制御フィルムや太陽電池パネルでは発熱の原因となることがあり、また感光性ポリイミドではマトリックスのポリイミドに光が吸収されて薄膜深部の感光基まで光が届かないといった問題を生じさせる。さらには光エレクトロニクス分野でポリイミドを用いる場合には、光通信波長(近赤外域)での光透過性ととも、屈折率や複屈折の精密な制御が必須となる。本章では、ポリイミドの紫外～可視域での光透過性をポリイミドの電子構造、特に電荷移動(CT)相互作用に基づいて説明し、また近赤外域での光透過性を赤外振動吸収に基づいて説明して、近年行われつつある優れた光透過性を示すポリイミドの分子設計と合成、物性評価について解説する。加えて、ポリイミドの屈折率と複屈折を Lorentz-Lorenz 式に基づいて説明し、ポリイミドの化学構造や薄膜の調製条件が屈折率と複屈折に及ぼす影響についての報告例を紹介しつつ、光学用途に適したポリイミドの評価を試みる。

2. ポリイミドの光透過性

2.1 ポリイミドの化学構造と光透過性

芳香族ポリイミド薄膜の可視域における光透過性は、分子内及び分子間の電荷移動(CT)相互作用の強さと、薄膜の作製条件(硬化温度、モノマー純度、溶媒の種類、熱処理の雰囲気等)に依存することが知られている。1980年代の St.Clair らによる一連の研究によって、芳香族ポリイミドの光透過性に初めて科学的な目が向けられた¹⁻⁵⁾。彼らは表1に示すようにポリイミドの原料を系統的に変化させて、ポリアミド酸の固有粘度、ガラス転移点(Tg)、色、吸収端波長を測定し、酸無水物として ODPA, BDSDA, 6FDA, ジアミンとして 3,3'-SO₂, 3,3'-6F を用いた場合に高い光透過性が得られることを報告している(酸無水物とジアミンの化学構造と略号の対応については図7～図9を参照)。彼らが得た高透明性のポリイミドは極性溶媒に可溶であり、ポリアミド酸の固有粘度が相対的に低いという特徴があった。

彼らはポリイミドの光透過性を向上させるためには、(1) 着色の原因となる官能基を離ればなれにする連結基の導入、(2) 主鎖の折れ曲がりや非対称構造の導入、(3) かさ高い置換基の導入が有効であると指摘している。また、アミノ基の置換位置による構造異性の効果を検討し、3,3'-ODA を用いた場合に 4,4'-ODA よりも光透過性



ポリイミドに高い光透過性を与える原料物質群

の高いポリイミドを得ている。これは後述するように、ジアミン自体の電子供与性が前者のほうが低いことに加え、*meta*-結合によって分子が屈曲し、分子鎖間のパッキングを阻害して分子間のCTが起こりにくくなっているためと考えられる。ポリイミドの化学構造と着色の関係は、野田ら⁶⁾によって黄色度を用いて系統的に検討された(図1)。ここでも6FDA, ODPAと3,3'-SO₂, 3,3'-ODAの組み合わせが光透過性の高いポリイミドを与え、一方、BTDAを用いた場合には光透過性の低いポリイミドが得られている。これまで高透明性ポリイミドの検討はおもに6FDAを用いた芳香族ポリイミドを中心になされ、各種の光学用途への展開も含フッ素ポリイミドが先行している。一方、脂環式構造を有する酸無水物またはジアミンを用いると高い光透過性を有するポリイミドが得られることが知られている。堀江ら^{7,8)}は脂環式ジアミンを用いてほぼ無色透明のポリイミドを得て、フォトレジストとしての有用性を議論している。また、松本らの一連の研究⁹⁻¹²⁾では脂環式の酸無水物を用いた場合に、芳香族ポリイミドでは例のない300 nm付近の吸収端が得られており、さらにVolksenら¹³⁾、上田ら¹⁴⁾、松本ら¹⁵⁾が報告している全脂環式ポリイミドでは、図2に示すように260 nm以上の光をほぼすべて透過させるものが得られている。

2.2 ポリイミドの電子構造とモノマーの電子的性質

芳香族ポリイミド(PMDA/DMDB, **2**)と全脂環式ポリイミド(CBDA/DCHM, **3**)について、密度汎関数法(DFT)に基づく分子軌道法(B3LYP/6-31G(d,p))で計算したモデル化合物の分子軌道の分布を図3と図4に示す(図は省略)。一般的な芳香族ポリイミドの最高被占軌道(HOMO)やそのすぐ下の軌道群はイミド窒素を含むジアミン部分に存在しており、一方、最

[表1] ポリアミド酸の固有粘度(η_{inh})、ポリイミドのガラス転移点(T_g)、熱分解開始温度(PDT)、フィルムの色、カットオフ波長¹⁻⁵⁾

Polymer	η_{inh} (dl/g ⁻¹)	T_g (°C)	PDT (°C)	Film colour (0.5 mil thick)	UV cut-off, nm (0.2 mil films)
6F + APB	1.20	206	550	Pale to colourless	336
6F + 3,3'-ODA	1.00	244	540	Pale to colourless	330
6F + BDAF	0.92	263	530	Pale yellow	328
6F + DDSO ₂	0.47	279	520	Colourless	312
6F + 3,3'-6F	0.60	260	510	Colourless	316
ODPA + APB	0.87	187	535	Pale yellow	349
ODPA + 3,3'-ODA	1.09	192	540	Pale to colourless	352
ODPA + BDAF	1.08	241	515	Pale yellow	346
ODPA + DDSO ₂	0.51	258	555	Pale yellow	352
BDSDA + APB	0.41	167	520	Pale to colourless	368
BDSDA + BDAF	1.10	210	520	Pale to colourless	353
BDSDA + DDSO ₂	0.43	213	520	Pale yellow	365
BTDA + APB	0.80	202	520	Yellow	378
BTDA + BDAF	0.94	249	545	Yellow	388
BTDA + DDSO ₂	0.42	257	535	Pale orange	365
PMDA + APB	0.44	221	530	Yellow	366
PMDA + BDAF	0.47	305	520	Yellow	340
PMDA + DDSO ₂	0.27	338	535	Pale orange	360

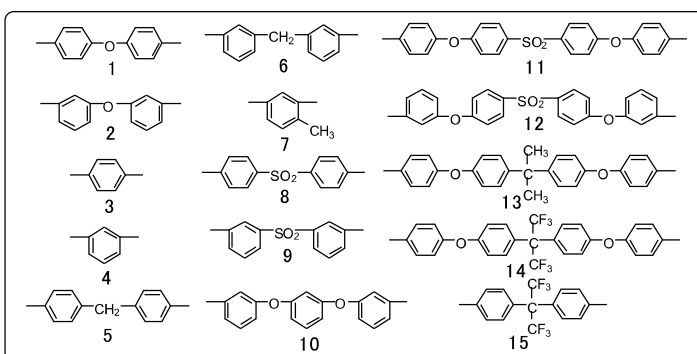
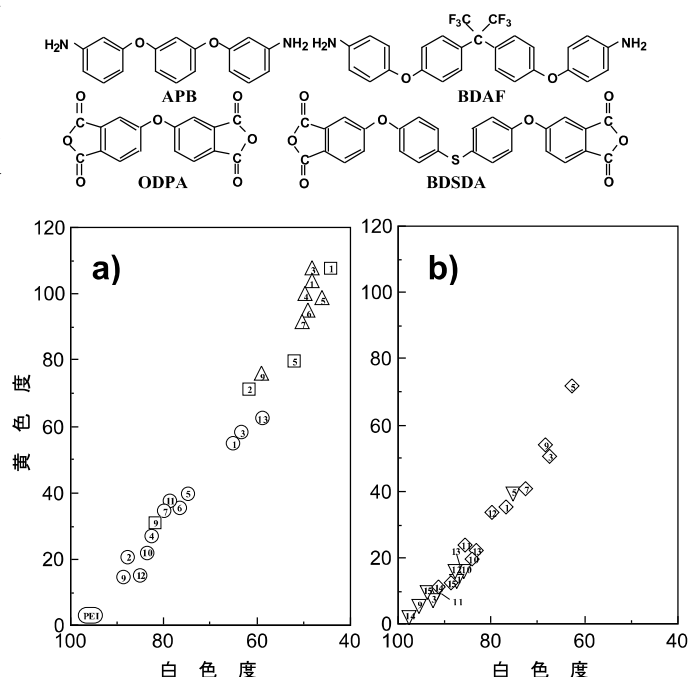


図1.PIの白色度と黄色度の関係;(□) PMDA;(○) sBPDA;(△) BTDA系と(b)(◇) ODPA;(▽) 6FDA系(50μm厚)⁶⁾。

低空軌道(LUMO)とそのすぐ上の軌道群はイミド窒素を含まない酸無水物部分に広がっている。芳香族ポリイミドの可視域(波長400~800 nm)における光透過性は、不純物や未反応末端の寄与を除けば、おもにHOMOとそれに近い被占軌道からLUMOとそれに近い空軌道への電子遷移、すなわち電荷移動(CT)吸収によって支配されていると考えられる¹⁶⁻²¹⁾。一方、脂環式ポリイミドでは、HOMOはカルボニル基の非共有電子対を含んだn軌道であり、LUMOは酸無水物部分全体に広がった π^* 軌道であるため、HOMO→LUMO遷移はCT遷移ではない。表2にDFT法で計算した芳香族、半芳香族、非芳香族(全脂環式)ポリイミドのHOMOとLUMOの分子軌道エネルギーとバンドギャップを示す。バンドギャップは、芳香族<半芳香族<非芳香族(全脂環式)の順に増大し、光透過スペクトルの吸収端の順列とよく対応している。酸無水物を脂環式にするとLUMOの軌道エネルギーが上昇し、ジアミンを脂環式にするとHOMOの軌道エネルギーが低下することが見てとれる。松本ら²²⁾は、電子相関(CI)の効果を取り入れた半経験的分子軌道法(INDO/S)計算を行い、脂環式ポリイミドの電子遷移にはHOMOやそれに近い被占軌道からの遷移はほとんど関係なく、準位の深い被占軌道からLUMOへの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が支配的であると述べている。

ポリイミドの原料物質の電子状態に関する情報を得るため、上記と同じDFT法(B3LYP/6-

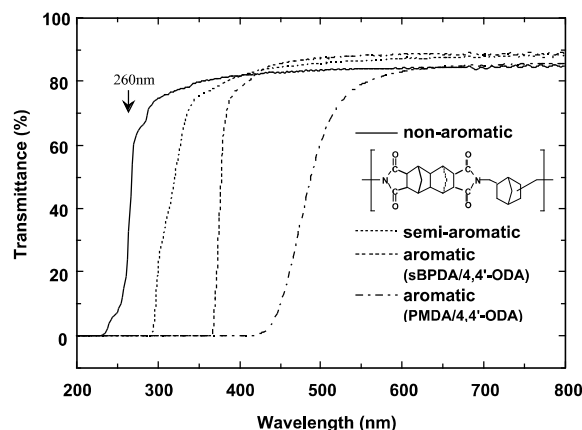
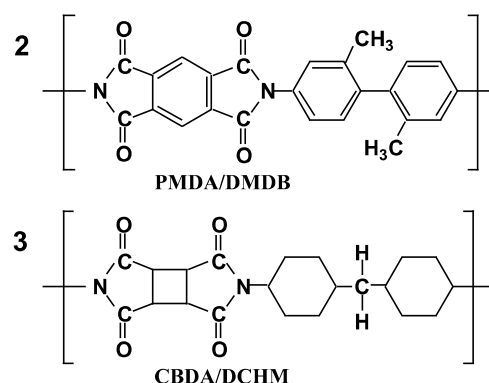


図2. a) 脂環式, b) 半芳香族, c) d) 芳香族ポリイミドの紫外可視光吸収スペクトル¹⁵⁾.

[表2] ポリイミドモデル化合物のHOMOとLUMOの分子軌道エネルギーとバンドギャップ(計算値*)

モデル化合物	ϵ_{LUMO} (eV)	ϵ_{HOMO} (eV)	$\Delta\epsilon$ (eV)
全芳香族			
PMDA/4,4'-ODA	-3.24	-6.04	2.79
BTDA/4,4'-ODA	-3.04	-6.00	2.96
sBPDA/4,4'-ODA	-2.75	-5.91	3.16
6FDA/4,4'-ODA	-2.68	-5.98	3.30
ODPA/4,4'-ODA	-2.52	-5.88	3.36
PMDA/PDA	-3.26	-6.73	3.47
PMDA/TFDB	-3.40	-6.94	3.54
sBPDA/PDA	-2.76	-6.52	3.76
6FDA/TFDB	-2.79	-6.80	4.01
半芳香族			
PMDA/DCHM	-3.16	-7.49	4.33
6FDA/DCHM	-2.58	-7.34	4.76
CBDA/TFDB	-1.47	-7.03	5.57
CHDA/TFDB	-1.33	-6.97	5.64
非芳香族(全脂環式)			
CBDA/ISODA	-1.19	-7.14	5.95
CBDA/DCHM	-1.26	-7.24	5.98
NDA/ISODA	-1.02	-7.71	6.15
CHDA/DCHM	-0.94	-7.15	6.22

*B3LYP/6-31G(d,p)/B3LYP/6-31G(d)

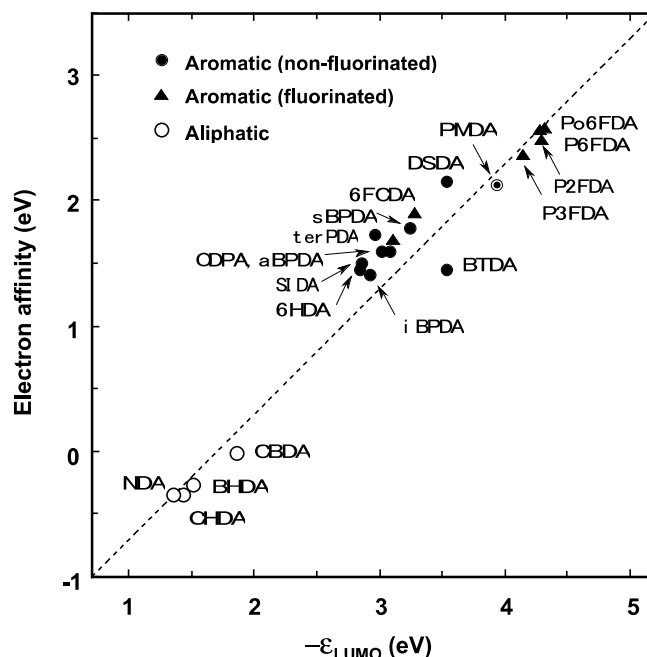


図5. 酸無水物のLUMO軌道のエネルギー($-\epsilon_{\text{LUMO}}$)と電子親和力(EA)の相関⁶¹⁾.

31G(d,p))を用いて、酸無水物の電子親和力(EA)とLUMO軌道のエネルギー(ϵ_{LUMO})の計算を行った。計算に用いた各化合物の構造パラメータ(結合長、結合角、二面角)は、B3LYP/6-31G(d)基底で最適化したものを用いた。EAは酸無水物の中性状態(電荷:0、多重度:1)での最適化構造を用いてアニオン(電荷:-1、多重度:2)の全エネルギーを計算し、中性状態の全エネルギーとの差分として算出した。また、ジアミンのイオン化ポテンシャル(IP)とHOMO軌道のエネルギー(ϵ_{HOMO})を同様の方法で計算した。IPはジアミンの中性状態とカチオン(電荷:+1、多重度:2)の全エネルギーの差分とした。計算には Gaussian-98 ver.A9 を用いた。また、分子軌道法で最適化した構造に対して、Mirsky²³⁾の報告した各原子のファン

デアワールス半径を用い、Slonimskiiの方法²⁴⁾でファンデアワールス体積(V_{vdw})を算出した。酸無水物についての $-\epsilon_{\text{LUMO}}$ とEAの関係を図5に、またジアミンについての ϵ_{HOMO} とIPの関係を図6に示す。酸無水物について、 $-\epsilon_{\text{LUMO}}$ とEAは傾き1の相関にあり、 $\text{EA} = -\epsilon_{\text{LUMO}} - 1.61$ の関係が成り立つ。脂環式酸無水物(図中の○で表示)は非常に小さなEA(弱い電子受容性)を示し、一方、ピロメリット酸に $-\text{CF}_3$ 基やフッ素が直接結合した構造を持つ酸無水物(P6FDA, P2FDA, P3FDA)は大きなEA(強い電子受容性)を示している。一方、ジアミンについては、ベンゼン環

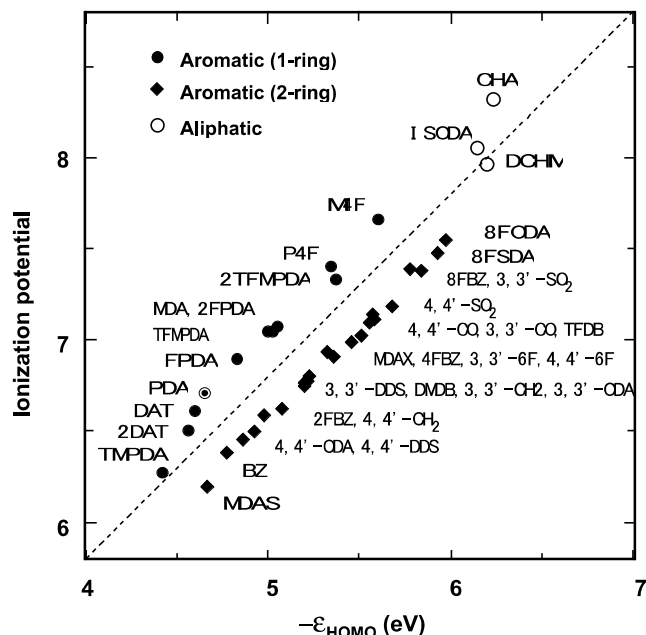


図6. ジアミンのHOMO軌道のエネルギー($-\epsilon_{\text{HOMO}}$)とイオン化ポテンシャル(IP)の相関⁶¹⁾

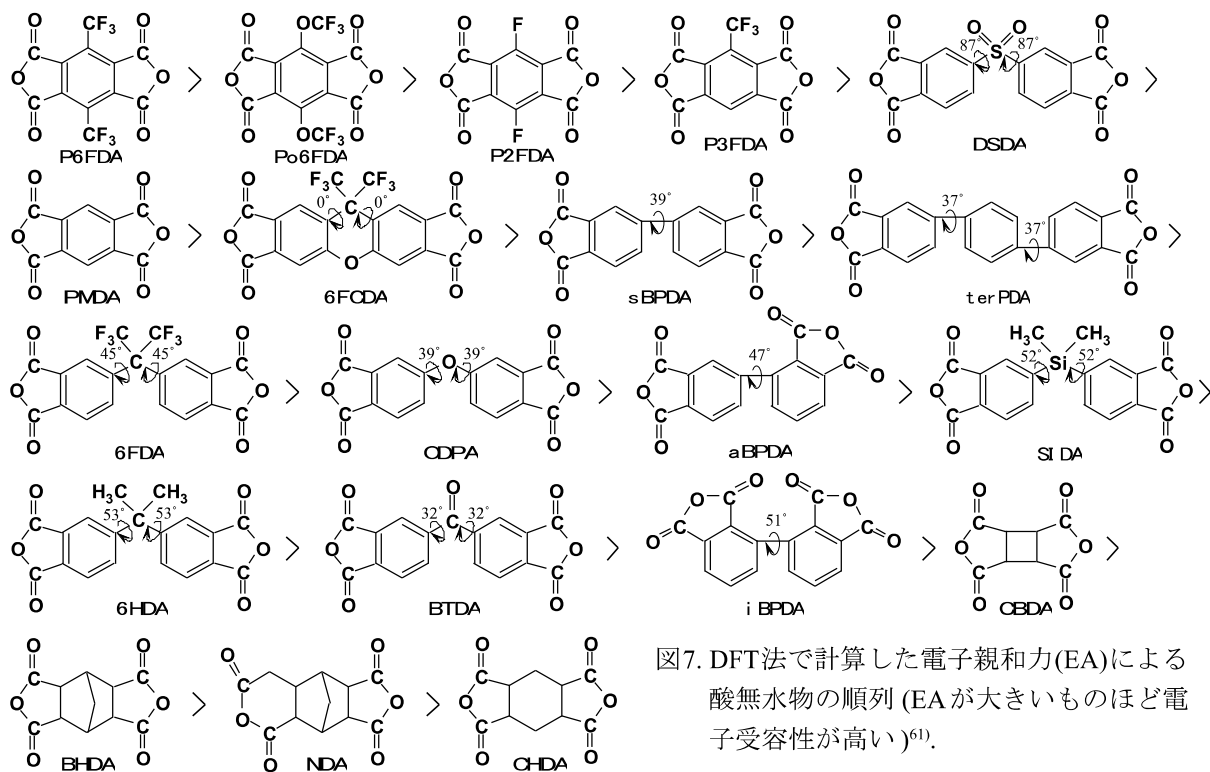


図7. DFT法で計算した電子親和力(EA)による酸無水物の順列(EAが大きいものほど電子受容性が高い)⁶¹⁾

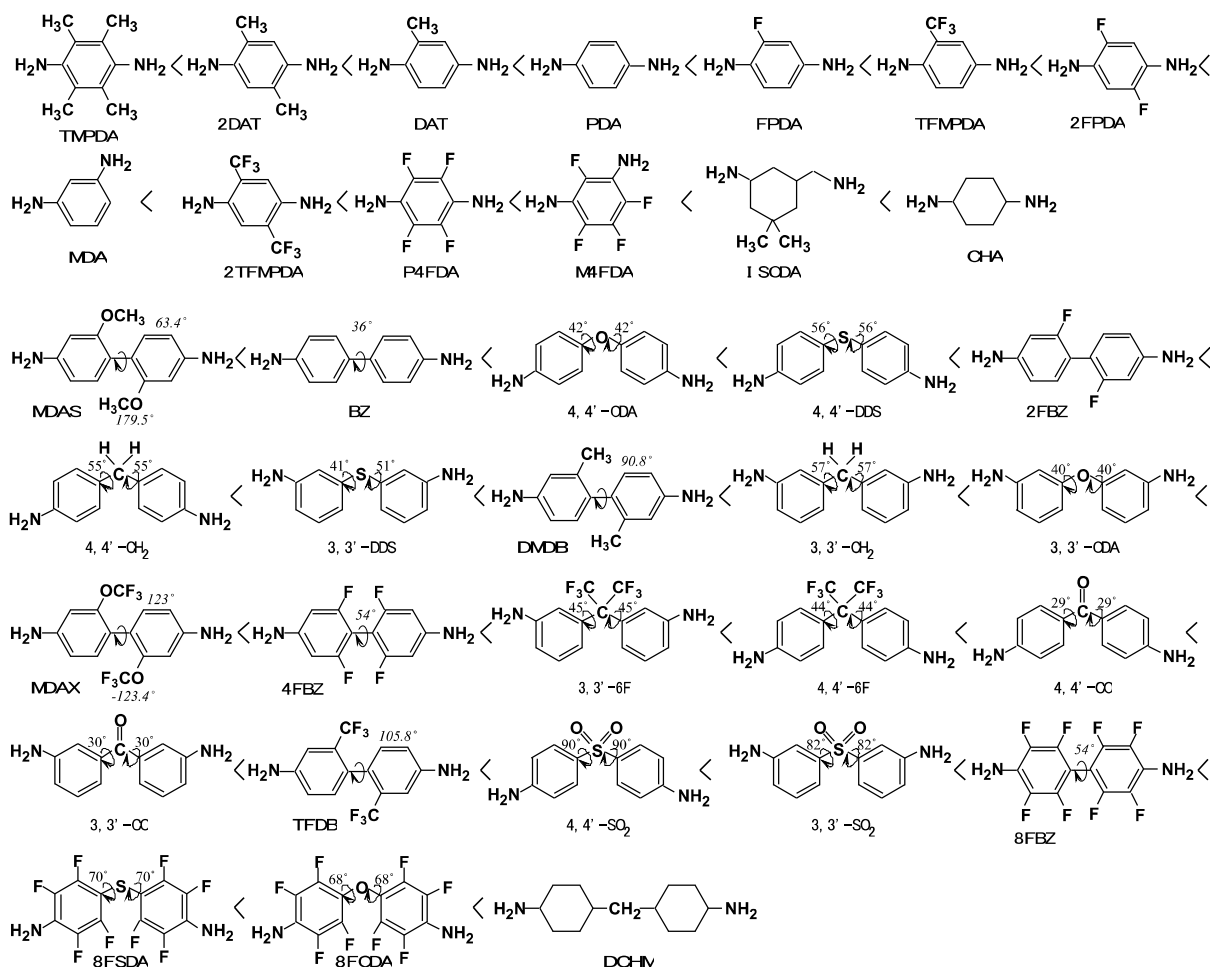


図8/図9. DFT法で計算したイオン化ポテンシャル(IP)による一環式(上)/二環式(下)ジアミンの順列(IPが小さいものほど電子供与性が高い)⁶¹⁾.

が1つの(1環:●)と2つのもの(2環:◆)で相関に違いがあり、前者では $IP = -\epsilon_{HOMO} + 2.01$ 、後者では $IP = -\epsilon_{HOMO} + 1.56$ の関係が成り立つ。この原因は、1つのベンゼン環に2つのアミノ基が結合している場合、これらが相互に電子供与性を強めるためである。図6からも明らかなように、脂環式ジアミンは大きなIP(弱い電子供与性)を示し、一方、ベンジジン(BZ)やジアミノベンゼン(PDA, MDA)と、それらに電子供与性のメチル基やメトキシ基が結合したジアミンは小さなIP(強い電子供与性)を示している。酸無水物の電子受容性の指標であるEAに基づいて作製した順列を図7に示す。図中に分子軌道法計算で得られた最安定構造のコンホメーション(二面角)を書き込んである。この順列からP6FDAが最も電子受容性が強くCHDAが最も弱いと考えられる。同様に、ジアミンの電子供与性の指標であるIPに基づいて作製した順列を図8(環構造1つを有するもの)と図9(環構造2つを有するもの)に示す。例えば図9では、MDASが最も電子受容性が強くDCHMが最も弱いと考えられる。

可視域において光透過性に優れたポリイミドを得るためには、原理的にはHOMOとLUMOのエネルギー差、すなわちバンドギャップの大きなポリイミドを分子設計すればよく、そのためには電子受容性の弱い(すなわちLUMOのエネルギー準位の高い)酸無水物と電子供与性の弱い(すなわちHOMOのエネルギー準位の低い)ジアミンの組み合わせにより、分子内及び分子間のCT性の弱いポリイミドを合成すればよい。一方、電子受容性の強い酸無水物と電子供与性の強いジアミンの組み合わせからは、光透過性の低いポリイミドが得られると考えられる。

2.3 ポリイミドの光透過性とモノマーの電子的性質

芳香族ポリイミドモデル化合物のバンドギャップを見てみると(表2)、ジアミン部分を固定した場合(例えば4,4'-ODA)、LUMOの軌道エネルギーはBTDAを除いて酸無水物のEAを反映しており、電子受容性の高い酸無水物ほどバンドギャップは小さくなっている。BTDAが例外となるのは、LUMOがイミド基のカルボニルだけでなくベンゾフェノンカルボニルの非共有電子対を中心とした軌道となるためである。一方、酸無水物部分を固定した場合(例えばPMDA)、HOMOの軌道エネルギーはジアミンのIPをよく反映しており、電子供与性の高いジアミンほどバンドギャップは小さくなっている。

奥出ら²⁵⁾はジアミンのNMR化学シフトがアシル化の反応性(すなわち電子供与性)の良い指標となることを見出し、安藤ら^{26,27)}はこれを用いて20種のジアミンの反応性順列を作製した(図10)。ここで¹⁵N-NMR

化学シフトが小さいほど電子供与性が強いことを示している。この順列は分子軌道法計算から得られたIPの順列(図8, 図9)と良い一致を示しているが、ベンゾフェノンやジフェニルスルホンのような電子吸引性基が中央にある構造の場合、図8では3,3'-体の電子供与性が4,4'-体に比べてわずかに小さいのに対して、図10では逆の順序となっている。図11にこれまでに報告された酸無水物を固定した場合のジアミンによる着色の度合いの順列を示す^{3,6,27,28)}。ジアミンに付された番号は図10中の番号に対応している。着色の度合いは¹⁵N化学シフトから見積もられるジアミンの電子供与性の強さにほぼ対応しており、ポリイミドの光吸収がCT性の電子遷移に強く依存していることを示している。4,4'-CH₂ (4)と3,3'-CH₂ (7)を比較すると、どの酸無水物の場合でも4,4'-体が強い着色を与えるが、この傾向はIP(図8)でも¹⁵N化学シフト(図10)でも支持される。

これまでに報告された酸無水物を固定した場合のジアミンによる着色の度合いの順列を図12

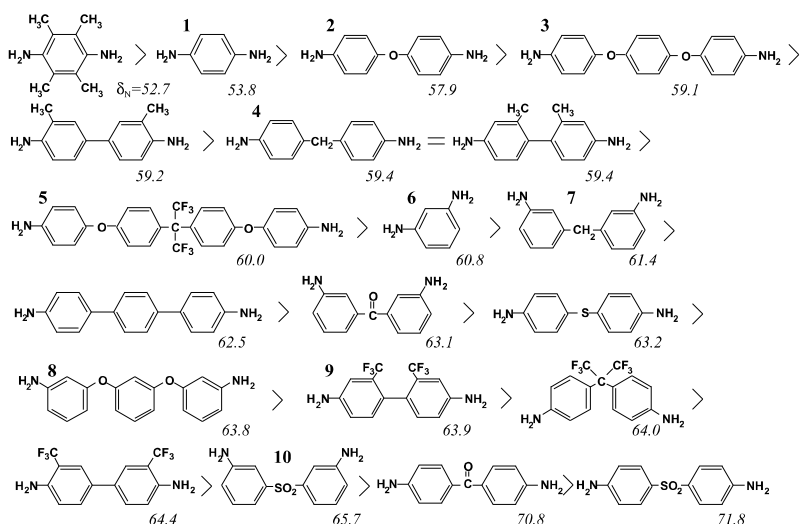
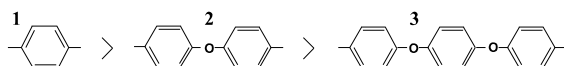
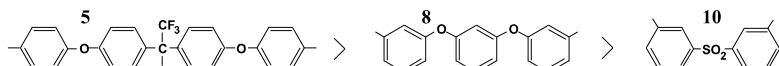


図10. ¹⁵N 溶液 NMR 化学シフト (δ_N) によるジアミンの順列 (δ_N が小さいものほど電子供与性が高い)²⁷⁾.

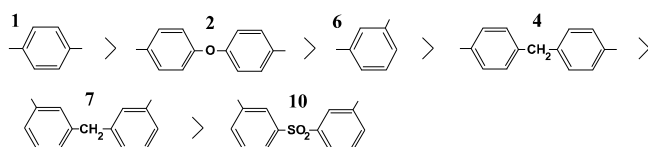
(a) PMDA, BPDA, ODPA, HQDEA (Bikson et al. [28])



(b) 6FDA, ODPA (St.Clair et al. [1-5])



(c) BTDA (Noda et al. [6])



(d) BPDA (Noda et al. [6])

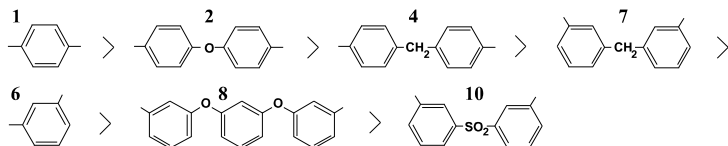
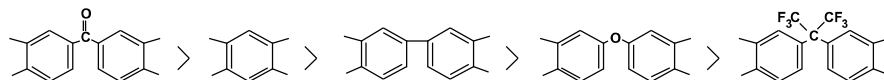


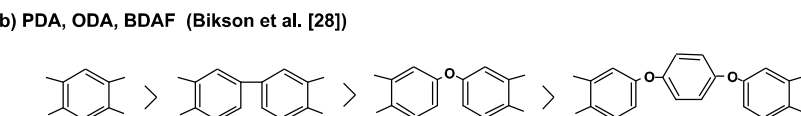
図11. 酸無水物を固定した場合のジアミンの構造によるポリイミド薄膜の着色の程度²⁷⁾.

に示す^{3,6,27,28}。また、ジ (a) 4,4'-ODA, 4,4'-CH₂ (Noda et al. [6])

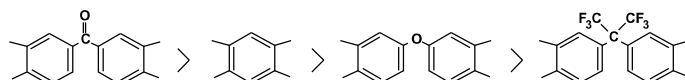
アミンをTFDBに固定して酸無水物を変化させた場合のポリイミド



のスペクトルを図13に示す²⁷。表1と図

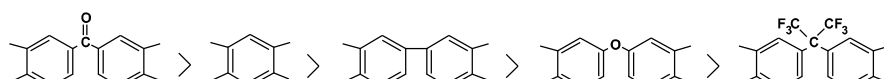


12,13を比較すると、ジ (c) APB, BDAF, 3,3'-ODA, 3,3'-SO₂ (St.Clair et al. [1-5])



アミン部分を固定した場合、吸収端はほぼ

BTDA < PMDA < (d) TFDB (Ando et al. [27])



sBPDA < ODPA < 6FDA

の順になっており、バ

ンドギャップから予想

される順列 PMDA <

BTDA < sBPDA < 6FDA < ODPA より

も、BTDAが短波長側(低透明性)へ、

6FDAが長波長側(高透明性)へシフト

している。BTDAから得られるポリイ

ミドに見られる強い着色は、高温での

ベンゾフェノンの励起三重項状態が起

こす水素引き抜きと、それに続いて起

きる架橋反応²⁹が原因と考えられ、堀

江ら³⁰)はBTDA系ポリイミドに見ら

れる架橋反応のメカニズムを詳細に検

討している。また、竹越³¹)はベンゾ

フェノンのカルボニル基と末端のアミ

ノ基からイミノ基が生成することを示

唆しているが、一般にイミノ基は強い

着色を引き起こす。

一方、酸無水物として6FDAを用いた場合に、無色あるいは淡色のポリイミドが得られることを最初に明らかにしたのはRogersら³²)であり、上述のようにその淡色性は酸無水物単体の電子受容性から予測されるよりも大きい。含フッ素酸無水物から合成されるポリイミドの光透過性については次節で述べるが、6FDAを始めとする含フッ素酸無水物は、高透明性ポリイミドを合成する際に重要な化合物である。なお、モノマーの電子状態から推測できるのは分子内のCT性、すなわちポリイミド分子が単独で存在している時の架空の色調についてであり、分子間のCT性については分子鎖のパッキング様式が重要な役割を果たしていることから予測は一般に困難である。また、ポリイミドの光透過性における分子内と分子間のCT性を分けて評価することも容易ではない。例えば、3,3'-ODAと4,4'-ODA、3,3'-DDSと4,4'-DDS、3,3'-CH₂と4,4'-CH₂を比べると前者が後者よりもほぼ一貫して高い光透過性と極性溶媒への高い可溶性を示す¹⁻⁵)。このことは、4,4'-体に比べて3,3'-体が分子が屈曲しているために高分子鎖のコンホメーションの多様性が高まり、また分子間のパッキングが弱まったため(分子間CT効果)として

図12. ジアミンを固定した場合の酸無水物の構造によるポリイミド薄膜の着色の程度²⁷。

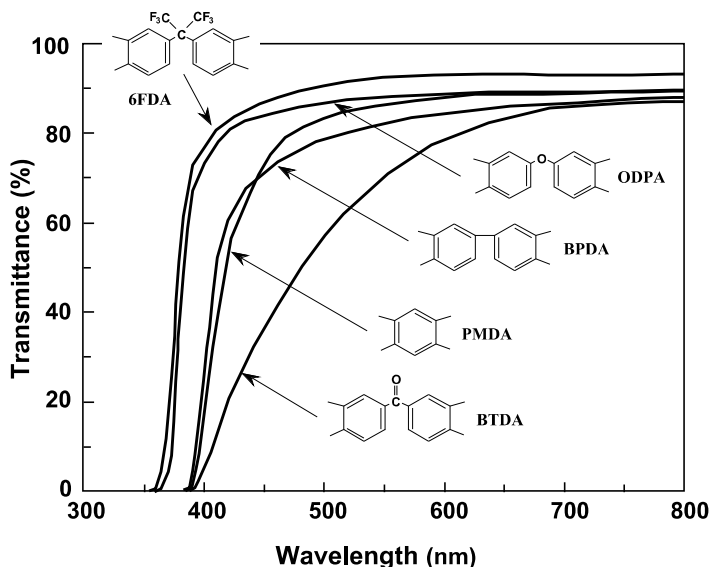


図13. ジアミンをTFDBに固定した場合の酸無水物の構造によるポリイミド薄膜の光透過スペクトル²⁷。

説明できるが、これらの3,3'-体が4,4'-体に比べて本来の電子供与性が低いことも確かで、ポリイミドの光透過性は分子内CT効果としても説明可能である。実際にはこの両方の効果が効いているであろうが、ポリイミドの光透過性に分子間の相互作用が存在することは確実であり、Erskineら³³⁾は高圧下でKaptonフィルムの光透過スペクトルを測定し、圧力の増加とともに吸収端の大幅な長波長化を観測している(図14)。これは明らかに分子間CT性の増大による深色化と考えられる。一般に分子鎖の熱劣化やラジカル・発色基の生成が無視できるような条件でも、長時間の加熱硬化や熱処理温度の上昇でポリイミドの着色の増大が観察され、またPMDA/PDAやsBPDA/PDAのフィルムは、6FDA/4,4'-ODAやODPA/4,4'-ODAのフィルムよりもバンドギャップが大きいにも関わらず、明らかに濃い色を呈している。これはPMDA, sBPDAやPDAのように平面に近い構造をとれるポリイミドの分子鎖間のパッキング(凝集状態)が、6FDA, ODPAや4,4'-ODAのような立体的な構造のポリイミドよりも稠密であることを示唆している。

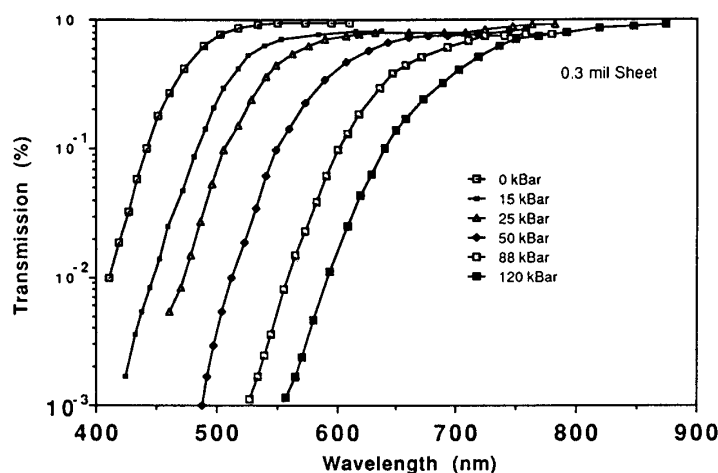


図14. Kapton 薄膜(7.5 μm 厚)の光透過スペクトルに及ぼす圧力の効果³³⁾.

2.4 含フッ素酸無水物から合成されるポリイミドの光透過性

代表的な含フッ素酸無水物である6FDAについて述べる前に、他の含フッ素酸無水物から合成されるポリイミドの光透過性について考察してみる。図7の順列から明らかなように、電気陰性度の高いフッ素あるいは含フッ素基を酸無水物のベンゼン環に直接導入すると(P2FDA, P3FDA, P6FDA等)、LUMOの軌道エネルギーが低下するため、ポリイミドのバンドギャップが減少し光透過性の低下が予測される。このことは、酸無水物の電子受容性のパラメータであるカルボニル炭素の ^{13}C 化学シフトや量子化学計算より求めた電子親和力によっても支持される²⁷⁾。ジアミンをTFDBに固定して酸無水物を変化させた場合のポリイミドの光透過スペクトルを図15に示す。この図から明らかなように、ポリイミドの光透過性は $\text{P2FDA} < \text{P6FDA} < \text{P3FDA} < \text{PMDA}$ の順に増大し、酸無水物のEAから予測される順列 $\text{P6FDA} < \text{P2FDA} < \text{P3FDA} < \text{PMDA}$ と比較的良好な一致を示す。P6FDAとP2FDAの逆転は、前者ではかさ高く分極率の低い2つの $-\text{CF}_3$ 基が分子間のパッキングを阻害して自由体積を増大させ、分子間のCTを起こしにくくさせるのに対し、後者ではフッ素の導入によっても

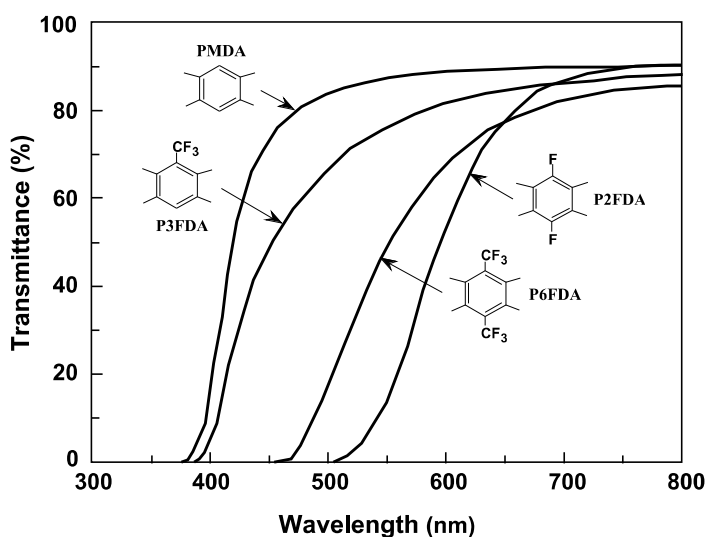


図15. ジアミンをTFDBに固定した場合のフッ素化酸無水物の構造によるポリイミド薄膜の光透過スペクトル²⁷⁾.

分子間のパッキングがそれほど影響を受けないためと考えられる。ちなみにP2FDAの V_{vdw} はPMDAの1.03倍であるが、P6FDAは1.33倍となっている。

上記のように、分子内あるいは分子間CTの観点からすると、酸無水物のフッ素化は強い着色に寄与するはずであり、事実、P6FDA, P3FDA, P2FDAではそのような現象が観察される。しかし、これまで述べたように、同じ含フッ素酸無水物である6FDAがポリイミドの無色透明化に寄与することはよく知られており、6FDAから合成されるポリイミドは高透明性ポリイミドの代名詞のようにになっている。これは6FDAがP6FDA, P3FDA, P2FDAのような他の含フッ素酸無水物とは極めて異なる電子構造を持っているためである。すなわち、 $-CF_3$ 基の強い電子吸引性が4級炭素で遮断されて酸無水物部分に到達せず、そのため6FDAの電子受容性はPMDAよりも弱い。しかも大きく張り出した2つの $-CF_3$ 基により分子鎖間のパッキングが阻害されて分子間のCTが起こりにくい。一方、P6FDA, P3FDA, P2FDAは電子受容性が非常に強いいためアシル化反応の速度を向上させるが、空气中や溶媒中の水分を吸収して容易に開環し、これが高分子量のポリアミド酸を得られにくくする原因ともなるが、6FDAではこのような問題は生じない。

2.5 脂環式ポリイミドの電子構造と光学的性質

脂環式ポリイミドはその高い光透過性と経済性から、層間絶縁膜、液晶配向膜、光学レンズ、眼内レンズ、航空宇宙部品など種々の応用³⁴⁾が期待されているが、芳香族ポリイミドに比べて合成が困難なこともあり、その光学的な性質についての統一的な解釈は試みられていない。堀江ら^{7,8)}、Volkse¹³⁾及び長谷川ら³⁵⁾によって報告されている”芳香族酸無水物+脂環式ジアミン”の組み合わせから合成されるポリイミドの吸収端が300～400 nmにあるのに対し、松本ら¹²⁾の合成した脂環式酸無水物+芳香族ジアミンの組み合わせから合成されるポリイミドの吸収端は300 nm付近にあり、光透過性にやや優れるようである。一方、2.1で述べたように、Volkse¹³⁾、上田ら¹⁴⁾、松本ら¹⁵⁾が報告した”全脂環式ポリイミド”の吸収端は紫外域(200～300 nm)にあり(図2)、このような短波長の吸収端は含芳香族ポリイミドでは達成しえない。上述したように脂環式ポリイミドの吸収端を決めるのはCT相互作用ではなく、イミド基カルボニル酸素の非共有電子対に関連した $n \rightarrow \pi^*$ 吸収と考えられるので、吸収端のさらなる短波長化にはCT相互作用の制御とは別の分子設計指針が必要と考えられる。

2.6 近赤外域での光透過性

高分子材料を光ファイバーや光電子集積回路における光導波路など、近赤外域(波長0.85～1.65 μm)における導光媒体として用いる場合に問題となるのは、その大きな光損失である。高分子材料における光の損失原因には、大きく分けて「散乱」と「吸収」の2つがあるが、光通信に用いられる光の波長は、技術の進展とともに長波長化しており(0.85 μm , 1.30 μm から1.55～1.65 μm へ)、分子の化学構造に本質的な赤外振動吸収による光損失が支配的となって、高分子材料の光透過特性に大きな制約となることが危惧されている。特にポリメタクリル酸メチル(PMMA)やポリスチレン(PS)に代表される従来のプラスチック材料は、可視域において高い光透過特性を示すものの、近赤外域では大きな光透過損失を引き起こす。PMMAの吸収スペクトルを図16に示す。波長0.9 μm 以上に現われる吸収ピークはすべて分子鎖内のアルキル基炭素—水素結合(C—H結合)の高調波吸収に基づくものであり、それぞれC—H伸縮振動の4次の高調波(0.90 μm)、3次の高調波と変角振動の結合振動(1.01 μm)、3次の高調波(1.18 μm)、2次

の高調波と変角振動の結合振動(1.37 ~ 1.42 μm)、2次の高調波(1.68 及び 1.91 μm)に帰属される。光通信波長である 1.30、1.55 μm はかろうじて「低損失窓」となっているものの、どちらの波長にも大きな吸収ピークの“すそ”がかかっており、近赤外域における光透過損失の大きさを裏づけている。

以上のことから明らかなように、プラスチック材料を近赤外域の導光媒体として使うにあたっては、C-H結合に起因する高調波を小さくし、その基本振動を長波長側へシフトすることが必要となる。そのための方策として、すでに分子鎖内の水素の重水素(D)やフッ素(F)による置換が提案されており、PMMA や PS 中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料について、光ファイバーとしての具体的な検討がなされている³⁶⁻³⁸⁾。図17は光通信波長域である1.0~1.7 μm に影響を及ぼすC-H結合の2次、3次の高調波が、重水素化およびフッ素化で長波長側へシフトする様子を示したものである(簡略化のため変角振動との結合音は省略してある)。重水素置換は1.3

μm における低損失化には寄与するが、C-D結合の3次高調波が1.5 μm 付近に存在するため、光通信波長全域での吸収ピーク低減には不十分である。

ポリイミドの光学材料への適用検討が始まってからすでに15年以上が経過している。中でも全芳香族ポリイミドはアルキル鎖のC-H結合を持たず、単位体積あたりのC-H結合の分率が低いため、PMMA や PS に比べると近赤外域における光透過性が高い。但し、 H_2O のO-H結合振動の強い吸収が1.4 μm 付近に存在するため、従来のポリイミドのように吸湿性の高い高分子は、近赤外域の光学用途には適さない。一方、含フッ素ポリイミドは、通常のポリイミドに比べて可視光の透過性が大幅に向上しており、またフッ素の導入で屈折率や誘電率が下がるとともに、フッ素の撥水性のために水分の吸収が抑えられるため光学用途に適する。含フッ素ポリイミドの単位体積当りの水素数比はPMMA や PS の1/3以下と小さく、かつこれらの水素はベンゼン環に直接結合した一種のみであるため線幅の増大を引き起こさない。含フッ素ポリイミド6FDA/TFDBの近赤外域での光吸収スペクトルを図18に示す。0.1 dB/cm以上の吸収損失を引き起こすのは、芳香族C-H結合の第2次高調波($2\nu_{\text{CH}}$; 1.65 μm)、第3次高調波($3\nu_{\text{CH}}$; 1.15 μm)と $2\nu_{\text{CH}}$ と C-H 変角振動の結合音($2\nu_{\text{CH}} + \delta_{\text{CH}}$; 1.40 μm)、及び吸着した水分に起因するO-H結合の第2高調波($2\nu_{\text{CH}}$; 1.44 μm)である。1.55 μm 帯は吸収の「窓」の位置に存在する

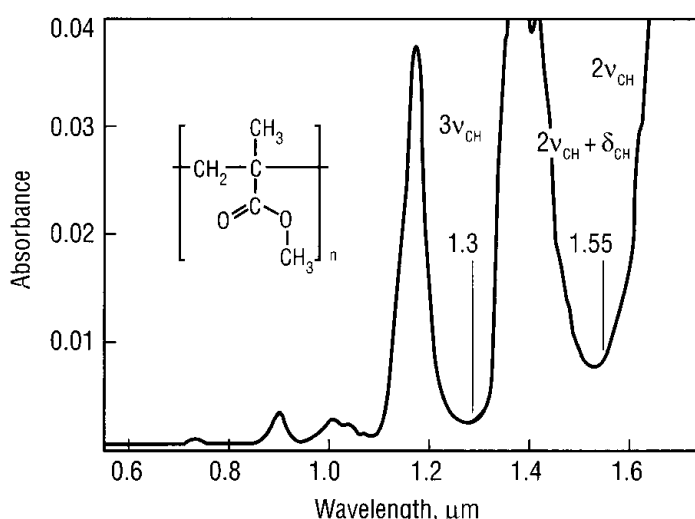


図16. PMMAの近赤外光透過スペクトルと吸収の帰属⁴¹⁾。

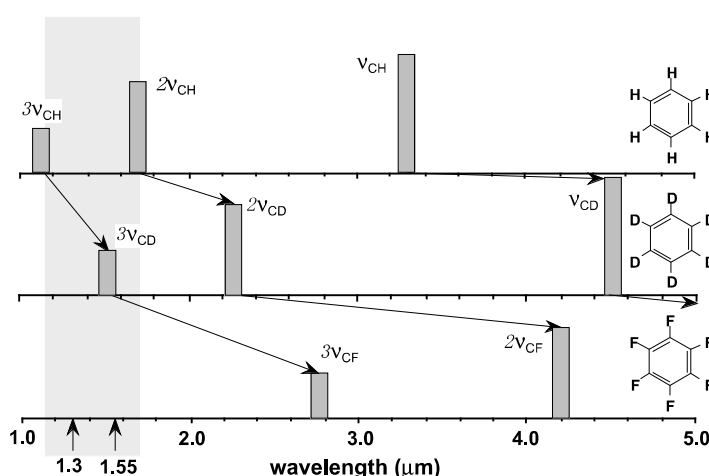
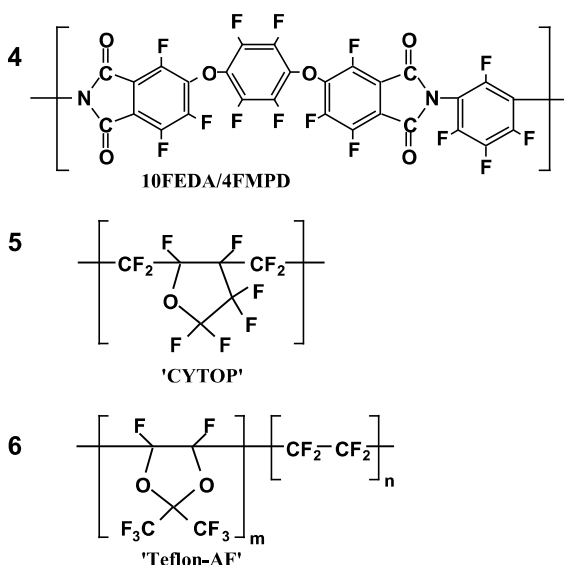
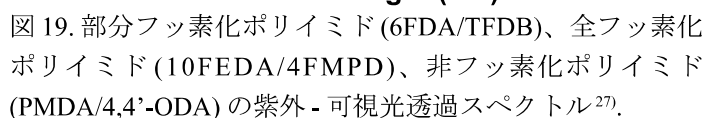
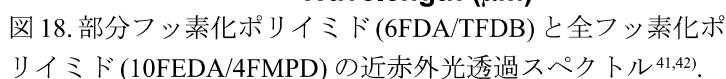


図17. C_6H_6 , C_6D_6 , C_6F_6 の近赤外～赤外域に現れる赤外伸縮振動の基本吸収と高調波吸収⁴⁰⁻⁴²⁾。

このように、これまで開発された含フッ素ポリイミドは分子鎖中にフェニル基 C-H 結合を有するため、この結合の伸縮振動の高調波あるいは伸縮振動高調波と変角振動の結合音が近赤外域に現れ、1.30~1.55 μm における光吸収損失はなお無視できるほど小さくはない。また低損失を達成できる波長域は、「窓」と呼ばれる部分に限定されている。次世代のプラスチック光学材料には、近赤外の広い範囲で低光損失であることが期待されており、そのためには光通信波長全域で吸収ピークが存在しないことが望ましい。そこで、全フッ素化ポリイミドが合成された³⁹⁻⁴²⁾。図 18 に部分フッ素化ポリイミド: 6FDA/TFDB と全フッ素化ポリイミド: 10FEDA/4FMPD (4) の光吸収スペクトルを示す。付近にカルボニル C=O の 5 次の高調波による微弱な吸収がある他は、近赤外域に吸収ピークが見られず、特に今後の光通信となる 1.55~1.65 μm 帯で優れた光透過性がある。但し、このポリイミドに用いた全フッ素化芳香族二酸である 10FEDA は PMDA と同等かやや高い吸水性を有するため、フィルムは黄変しており、可視域での光透過性は、図 19 に部分フッ素化ポリイミドに及ばない。従って、紫外域から近赤外域までの広い波長域で高透明性を示すポリイミドは現在存在しない。複素環を含むペルフルオロ



($T_g=108^\circ\text{C}$, **5**)⁴³⁾や Teflon-AF ($T_g=160^\circ\text{C}$, 240°C , **6**)⁴⁴⁾は紫外域から近赤外域にかけて高い光透過性を示すが、ポリイミドほどの耐熱性を有していないのが難点である。また、非常に高価であるとともに、フッ素含有量が非常に高いため基板との密着性の確保が困難である。

3. ポリイミドの屈折率と複屈折

3.1 ポリイミドの屈折率楕円体

ポリイミドの光学応用を考える際に、屈折率とその異方性(複屈折)は、光透過性とならんで重要な特性である。一般に基板上で作製したポリイミド薄膜は面内方向と面に垂直な方向で複屈折性を有するため、屈折率楕円体は図20(a)のような負の一軸性となり、屈折率は n_{TE} (面内方向)と n_{TM} (面に垂直な方向)の二値が観測される。これらはアッペ型屈折計やプリズムカップラーに偏光子を組み合わせることで、比較的高精度(誤差 $\pm 2 \sim 5 \times 10^{-4}$)で測定することができる。面内と面に垂直な方向の複屈折($\Delta n_{\perp} = n_{TE} - n_{TM}$)はポリイミドの膜厚、熱イミド化温度、基板の有無、基板の種類によって変動するが、平均の屈折率は熱イミド化の条件が同じであればあまり影響を受けないことが知られており、 $\bar{n}$ は下式により求められる。

$$\bar{n} = \frac{2n_{TE} + n_{TM}}{3} \quad (1)$$

一方、一軸延伸したポリイミド薄膜の屈折率は、図20(b)に示すように二軸性となり、 $\Delta n_{\perp}$ だけでなく面内方向にも n_{TE1} (延伸軸方向)と n_{TE2} (延伸軸に垂直な方向)の二値が観測される。これらも上記屈折計に偏光子を組み合わせ、試料を90度回転させることで測定できる。面内方向の複屈折($\Delta n_{//} = n_{TE1} - n_{TE2}$)は延伸比率によって大きく変動し、ポリイミド分子鎖の配向状態を表すパラメータとなる。ポリイミドの密度が一軸延伸によって変化しなければ、平均の屈折率は下式により求められる。

$$\bar{n} = \frac{n_{TE1} + n_{TE2} + n_{TM}}{3} \quad (2)$$

なお後述するように、ポリイミドの屈折率や複屈折は、他の光学用プラスチック(PMMAやPSなど)に比べて大きな波長依存性(波長分散)を示すので、光学測定に用いた波長を明示する必要がある。

3.2 Lorentz-Lorentz 式に基づく屈折率と複屈折の定式

高分子物質の屈折率は次の Lorentz-Lorentz 式で記述できることが知られている。

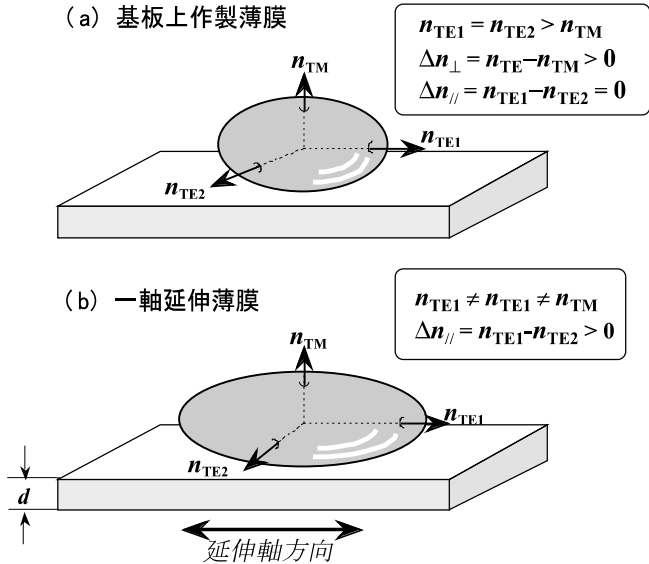


図20. ポリイミド薄膜の屈折率楕円体; (a) 等方性基板上で作製したポリイミド, (b) 一軸延伸したポリイミドまたは方性基板上で作製したポリイミド.

$$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 1} = \frac{4\pi}{3} \frac{d \cdot N_A}{M} \alpha \quad (3)$$

ここで、 M はモノマーユニットの分子量、 d は密度、 N_A はアボガドロ数である。また、 α はモノマーユニットの分極率であり、体積の次元を有している。 V_{int} を分子容(モノマーユニットの占める体積)とすると、 $d=M/(V_{\text{int}} \cdot N_A)$ の関係から(3)式は次のように書き換えられる。

$$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 1} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha}{V_{\text{int}}} \equiv \phi \quad (4)$$

Slonimskii ら²⁴⁾は、70種の高分子についてその密度から V_{int} を求め、計算から求めたモノマーユニットのファンデアワールス体積(V_{vdw})と比較することによって両者がほぼ比例関係にあることを見いだした。

$$V_{\text{int}} = \frac{V_{\text{vdw}}}{K_p} \quad (5)$$

ここで、 K_p はポリマーの凝集状態を表わしており、この値が大きいほど分子鎖間のパッキングが稠密であると考えられる。彼らは非晶性高分子(一部、半結晶性高分子を含む)の K_p が 0.681 でほぼ一定であると報告している。高分子の屈折率は(4)の ϕ を用いて次のように表わされる。

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1+2\phi}{1-\phi}} \quad (6)$$

(6)の右辺は ϕ の増加に対して単調に増加する関数なので、ポリイミドにおいて K_p が化学構造に大きく依存しないと仮定すると、その屈折率 n は(4)式より α/V_{vdw} によって評価可能、すなわち α/V_{vdw} が大きいほど n も高いと考えられる。

一方、高分子の屈折率の異方性(複屈折)は、その値が小さい時、(4)式を変形して次式のように表される。

$$n_i - n_j = \frac{2\pi}{9} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \frac{(\alpha_i - \alpha_j)}{V_{\text{int}}} \quad (7)$$

ここで $i, j=x, y, z$ であり、 $\alpha_{i,j}$ はモノマーユニットの x, y, z 方向の分極率である。

分子鎖の長軸(分極率成分を α_1 とする)が薄膜面内に完全に配向し、それと垂直な2方向(分極率成分を α_2, α_3 とする)が平均化されている、すなわち分子の長軸回りに等方分布していると仮定すると、 $\Delta n_{\perp}$ に相当する分極率の異方性($\Delta\alpha_{\perp}$)は次式で表される。

$$\Delta\alpha_{\perp} = \left(\frac{\alpha_1 + \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2}}{2} \right) - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} = \frac{1}{2} \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} \right) = \frac{\Delta\alpha}{2} \quad (8)$$

ここで、 $\Delta\alpha$ を分極率の異方性と呼ぶ。また、ポリイミドを一軸延伸して分子長軸の方向に完全配向させた場合の $\Delta n_{//}$ (固有複屈折, Δn_0 と呼ぶ)に相当する分極率の異方性($\Delta\alpha_{//}$)は $\Delta\alpha$ と等しくなる。上記の理論は $\Delta n_{\perp}$ あるいは $\Delta n_{//}$ が大きな場合には成り立たなくなるが、 x, y, z それぞれの方向についてのLorentz-Lorenzの式は、複屈折が大きい場合でも一般性を失わないため、次式が成立する。

$$\frac{n_i^2 - 1}{\bar{n}^2 + 1} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_i}{V_{\text{int}}} \quad (9)$$

ここで、 $i=x, y, z$ である。例えば $n_x=n_y>n_z$ で $\Delta n=n_z-n_{x,y}>0$ の場合、(9)式より以下の式が導かれる。

$$\Delta n(\Delta n + 6\bar{n}) = 4\pi(\bar{n}^2 + 1) \frac{\Delta\alpha}{V_{\text{int}}} \quad (10)$$

この場合、 $\Delta\alpha$ と Δn は比例関係ではなくなるが、 $\Delta\alpha/V_{\text{int}}$ の増加に伴って Δn が増加することには違いがない。

3.3 量子化学計算による屈折率と複屈折の評価

本論では上記の理論をさらに単純化して、ポリイミドの分極率が原料物質である酸無水物とジアミンの分極率の和で近似できると仮定し、各種の酸無水物とジアミンについて計算した α/V_{vdw} と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ を用いてポリイミドの屈折率と複屈折の評価を試みる。密度汎関数法(DFT)に基づく分子軌道法(B3LYP/6-31+G(d))を用いて、図7～9に示した酸無水物及びジアミンのファンデアワールス体積(V_{vdw})、分子分極率(α)、分極率異方性($\Delta\alpha$)を計算した。ここで、 α は分極率テンソルの3つの主値($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$)の平均値(但し、 $\alpha_1>\alpha_2>\alpha_3$)、分極率異方性は、上記のように $\Delta\alpha=\alpha_1-(\alpha_2+\alpha_3)/2$ で定義する。前節で示した理論と上述の仮定を採用すると、高い屈折率を有するポリイミドは、 α/V_{vdw} の大きな酸無水物とジアミンの組み合わせによって得られ、また低い屈折率を有するポリイミドは、 α/V_{vdw} の小さな酸無水物とジアミンの組み合わせによって得られることになる。加えて、ポリイミドが膜面内に完全配向あるいは一軸方向に完全配向した場合、高い複屈折を有するポリイミドは、 $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の大きな酸無水物とジアミンの組み合わせによって得られ、また低い複屈折を有するポリイミドは、 $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の小

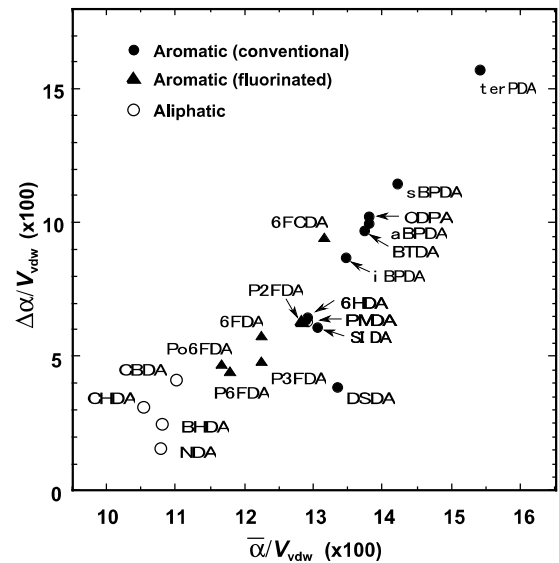


図21. DFT法で計算した酸無水物についての α/V_{vdw} と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の相関⁽⁶¹⁾。

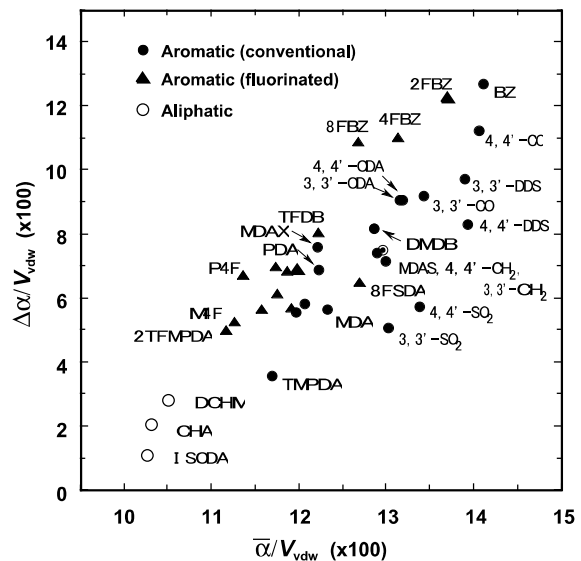
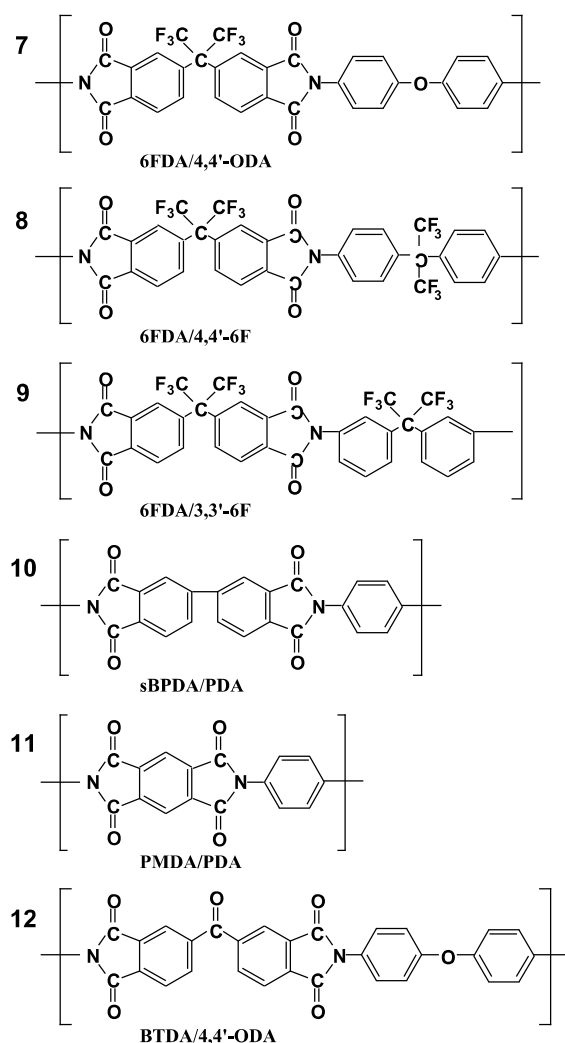


図22. DFT法で計算したジアミンについての α/V_{vdw} と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の相関⁽⁶¹⁾。

小さな酸無水物とジアミンの組み合わせによって得られることになる。しかし、一般に原料物質(酸無水物、ジアミン)の分極率テンソルの主軸方向とポリイミドの配向方向が一致するとは限らないため、この計算で評価が可能なのは、あくまでも分極率テンソルの主軸の一つが、完全配向状態において分子の配向方向と一致した場合の仮想的な複屈折である。量子化学計算によって得られた α/V_{vdw} と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の関係を、酸無水物及びジアミンについてプロットした結果を図21と図22に示す。どちらの図にも見られるとおり、 α/V_{vdw} と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の計算値は正の相関にあり、このことは分極率の大きなポリイミド原料が大きな分極率異方性を示す傾向を意味している。 α/V_{vdw} と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の最も大きな酸無水物はterPDA, sBPDA, aBPDAなどのターフェニルやビフェニル構造を有するものと、2つのベンゼン環がエーテル基(-O-)やカルボニル基(-CO-)で結合したものの(ODPA, BTDA)であり、一方、最も小さな酸無水物は、まず芳香族環を含まない脂環式の酸無水物(図中の○で表示)、次いで含フッ素酸無水物(▲で表示)である。但し、分子内に回転可能な部分を持たない含フッ素酸無水物6FCDAは高い $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ を示している。2つのベンゼン環がスルホン基(-SO₂-)で結合したDSDAは α/V_{vdw} が大きい割に $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ が小さく、一般的な傾向から外れている。 α/V_{vdw} と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の最も大きなジアミンは、ビフェニル骨格を有するBZ, 2FBZの他、2つのベンゼン環がエーテル基(-O-)やスルファニル基(-S-)で結合したものの(3,3'-CO, 4,4'-CO, 3,3'-DDS, 4,4'-DDS)である。また、最も小さなジアミンは、酸無水物と同様に、まず脂環式のジアミン(○で表示)、次いでベンゼン環1つからなる含フッ素ジアミン(P4F, M4F, 2TFMPDA, TFMPDA)である。2つのベンゼン環からなるジアミンに直接フッ素が結合しているものは、全フッ素化物(8FBZ, 8FODA, 8FODA)を含め、それほど顕著な低分極率を示していないが、トリフルオロメチル基(-CF₃)が導入されたもの(TFDB, 3,3'-6F, 4,4'-6F)は、低い α/V_{vdw} を示している。また、メチル基が4つ結合したTMPDAも α/V_{vdw} , $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ ともに小さい。2つのベンゼン環がスルホン基(-SO₂-)で結合したジアミン(3,3'-SO₂, 4,4'-SO₂)は α/V_{vdw} が大きい割に $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ が小さく、やはり一般的な傾向から外れている。結果として、(含フッ素でない)ビフェニル構造を含むポリイミドは屈折率と複屈折が相対的に高く、一方、脂環式構造やフッ素含量の高いポリイミドは屈折率、複屈折がともに低いと予測される。

3.4 各種ポリイミドの屈折率と複屈折

ポリイミドの熱処理条件と屈折率(及び複屈折)の関係を初めて報告したのはRusselら⁴⁵⁾である。PMDA/4,4'-ODA(分子構造:1)のポリイミド酸の n_{TE} , n_{TM} ($\lambda=633$ nm)が、215℃での熱イミド化後にそれぞれ約0.09, 0.04上昇し、複屈折 $\Delta n_{\perp}$ も0.024から0.078に上昇したが、 n と $\Delta n_{\perp}$ はともに



イミド化温度(200 ~ 400°C)やポリアミド酸の分子量にはほとんど影響を受けなかった。次いで、Reuterら⁴⁶⁾が光導波路用途を目的として、6FDAからなる3種のポリイミド(6FDA/4,4'-ODA (7), 6FDA/4,4'-6F (8), 6FDA/3,3'-6F (9))の光透過損失と屈折率(n_{TE} , n_{TM})の熱処理条件依存性を報告した。どのポリイミドも0.0030~0.0089と非常に小さな $\Delta n_{\perp}$ ($\lambda=633$ nm)を示すが、6FDA/4,4'-6Fの $\Delta n_{\perp}$ が300°Cの熱処理によって3.5倍に増加するのに対し、6FDA/3,3'-6Fの $\Delta n_{\perp}$ は逆に1/2に減少した。Herminghaus⁴⁷⁾らは、sBPDA/PDA (10)が $\Delta n_{\perp}=0.240$ ($\lambda=633$ nm)と非常に大きな複屈折を示し、しかもその値は膜厚(0.4~4.0 μm)にほとんど依存しないことを示した。物質の誘電率(ϵ)は十分に高い周波数で $\epsilon = n^2$ (Maxwellの関係)となるが、 $n_{TE} > n_{TM}$ の場合には ϵ と n_{TM} は異なった値となる。彼らはポリイミドを絶縁膜などに使う際に、膜厚方向の誘電率($\epsilon_{\perp}$)だけを測定すると、実際の誘電率(ϵ)よりも小さく見積もられる点に注意すべきであることを指摘した。一方、Linら⁴⁸⁾はPMDA/4,4'-ODAの Δn が基板の種類(熱膨張率の異なるAl, SiO₂, Au, Ni基板)やポリアミド酸溶液の濃度にはよらないこと、PMDA/4,4'-ODAの $\Delta n_{\perp}$ が膜厚の減少(6 μm 以下)に伴って顕著に増加し、6FDA/4,4'-ODAの $\Delta n_{\perp}$ もわずかに増加することを報告した。次いでCoburnら⁴⁹⁾は、PMDA/4,4'-ODAの $\Delta n_{\perp}$ の膜厚依存性をより広い範囲(2.0 ~ 16.5 μm)で測定し、基板から剥がすことによって $\Delta n_{\perp}$ が4~7%減少すること、 $\Delta n_{\perp}$ は相対湿度の上昇と共に減少し、その減少の度合いは剥離した薄膜よりも基板に密着した薄膜で顕著であることを報告した。

Reeら⁵⁰⁾は、同時期にPMDA/PDA (11), sBPDA/PDA (10), PMDA/4,4'-ODA (1), BTDA/4,4'-ODA (12)の4種のポリイミドの膜厚を広範囲に変化させて(数 μm ~ 115 μm) $\Delta n_{\perp}$ を測定し報告している(図23)。sBPDA/PDAは薄膜(4 μm 以下)では膜厚依存性を示さないが、PMDA/PDAと同様、10 μm 以上では膜厚の増加とともに $\Delta n_{\perp}$ は緩やかに減少していく。一方、PMDA/4,4'-ODAの $\Delta n_{\perp}$ は数 μm から30 μm まで減少し、以後ほとんど変化しない。BTDA/4,4'-ODAの $\Delta n_{\perp}$ は10 μm 以下での減少が顕著で、50 μm 以上での $\Delta n_{\perp}$ は非常に小さい。4種のポリイミドの $\Delta n_{\perp}$ は上記の順番に小さくなるが、彼らはこれらの変化をポリイミドの化学構造の特徴で説明しようと試みている。すなわち、分子内に回転自由度の少ない剛

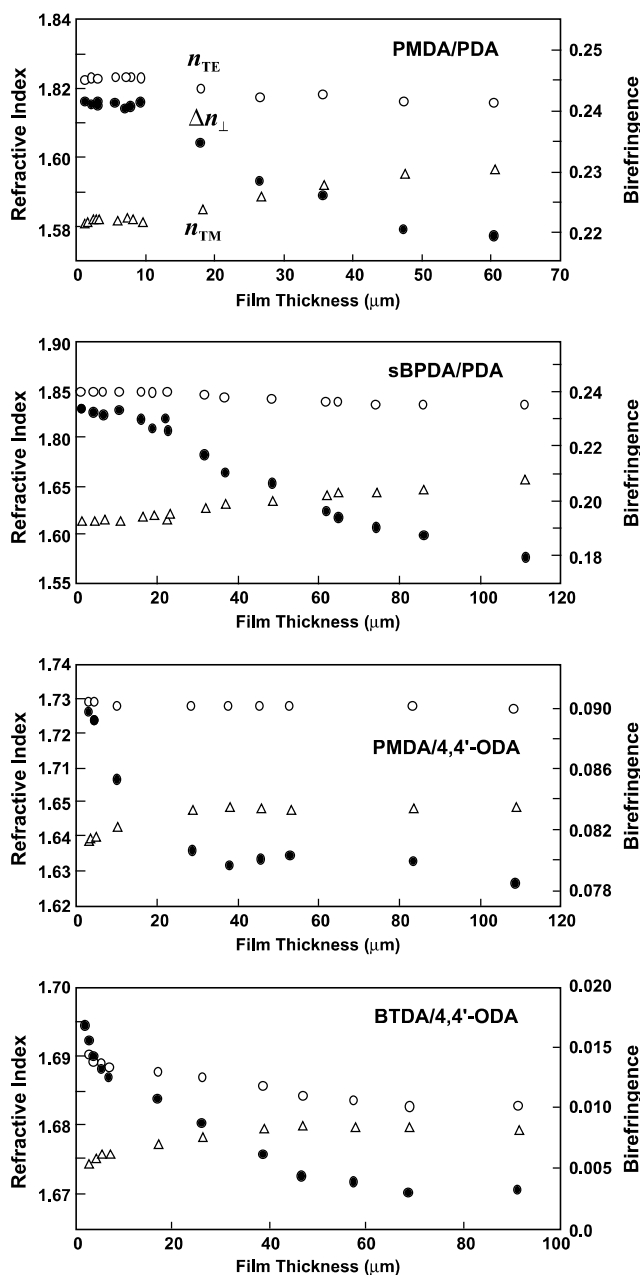
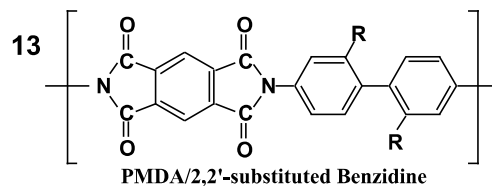


図23. ポリイミド薄膜の膜厚と面内方向(n_{TE})、面と垂直方向の屈折率 n_{TM} および複屈折 ($\Delta n_{\perp}$) の関係⁵⁰⁾.

直な構造を有するポリイミドほど $\Delta n_{\perp}$ は大きく、一方、分子内に屈曲構造を有するポリイミドの $\Delta n_{\perp}$ は小さく、 $\Delta n_{\perp}$ の膜厚依存性も大きいと述べている。長谷川ら⁵¹⁾もsBPDA/PDAのポリイミド酸とポリイミド薄膜の屈折率(n_{TE} , n_{TM})の膜厚依存性を報告している。

最近、Pyo ら⁵²⁾らは酸無水物としてPMDA、ジアミンとして5種の2,2'-置換ベンジジンを用いた剛直棒状ポリイミド(**13**)を合成し、それらの屈折率(n_{TE} , n_{TM})($\lambda=633$ nm)を報告した(図24)。 n の値は、ジアミンの構造についてBZ > 2FBZ > DMDB = MDAS >



TFDBの順に低下し、これは上に示した α/V_{vdw} (計算値)の順序: BZ > 2FBZ > MDAS = DMDB > TFDBと良く一致している。 $\Delta n_{\perp}$ は屈折率と同じく、BZ > 2FBZ > DMDB > MDAS > TFDBの順に低下しているが、 $\Delta\alpha/V_{vdw}$ (計算値)はBZ > 2FBZ > DMDB > TFDB > MDASの順となり、MDASとTFDBの順序が逆転している。これは含フッ素ポリイミドではパッキング係数 K_p が顕著に低下するため、屈折率と複屈折の低下に及ぼす $-CF_3$ 基の効果が現れている。これら5種のポリイミドは、”屈折率の高いものほど複屈折も大きい”という量子化学計算から推定された結果を支持しているが、これは5種全てのポリイミドが共通の分子骨格を持ち、しかも分子内回転の自由度をほとんど持たず、ジアミン成分の分極率主軸と分子鎖軸が完全に一致しているためと考えられる。

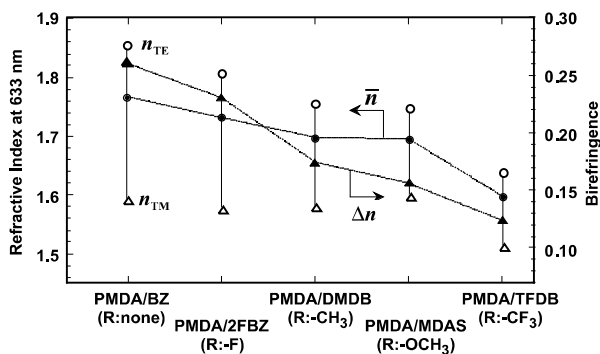


図24. 共通な剛直棒状構造を持つポリイミド(構造式**13**)薄膜の平均屈折率(n)と複屈折($\Delta n_{\perp}$)⁵²⁾

3.5 含フッ素ポリイミドの屈折率制御

一般に含フッ素ポリイミドは非晶性と透明性が高く、実用上十分な耐熱性を有しており、誘電率と吸湿性も低いため、光学用ポリイミドとして用いられることが多い。小勝負ら⁵³⁻⁵⁵⁾は含フッ素ポリイミドの化学構造による屈折率と複屈折の変化を調べるため、I. ジアミンをTFDBに固定して酸無水物の構造を変化させた場合(図25(a))と、II. 酸無水物を6FDAに固定してジアミンの構造を変化させた場合(図25(b))について、ポリイミドの化学構造が屈折率に与える影響を調べた。どちらの場合もポリイミドのフッ素含量の増加とともに n が減少していく傾向がみられるが、図25(a)ではTFDBが剛直な構造を持つため、得られるポリイミドの複屈折 $\Delta n_{\perp}$ は酸無水物の構造に依存して大

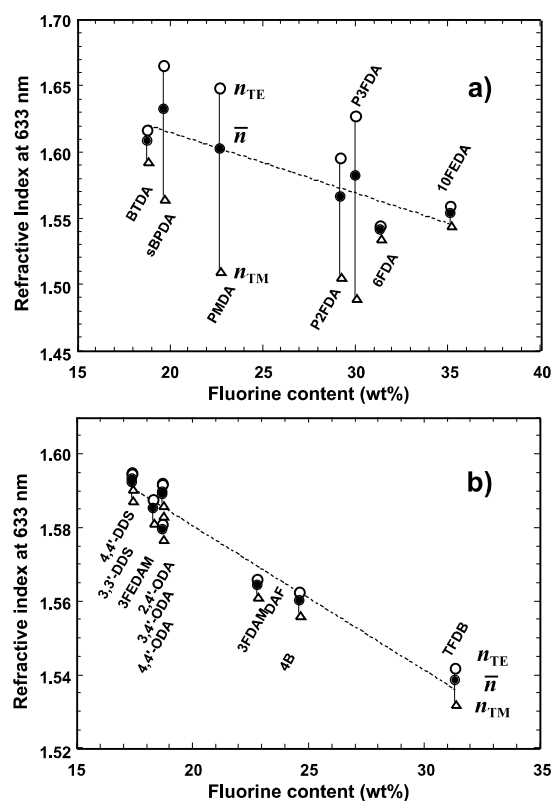


図25. (a) ジアミンをTFDBに固定した場合の酸無水物の構造によるポリイミド薄膜の屈折率(n_{TE} , n_{TM} , n)と複屈折($\Delta n_{\perp}$)の関係, (b) 酸無水物を6FDAに固定した場合のジアミンの構造によるポリイミド薄膜の屈折率と複屈折の関係⁵³⁻⁵⁵⁾。

大きく変化し、PMDA > P3FDA > sBPDA > P2FDA > BTDA > 10FEDA > 6FDA の順となっている。 $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の計算結果と比べると、PMDA 骨格の酸無水物 (PMDA, P3FDA, P2FDA) の $\Delta n_{\perp}$ が計算から予測される値よりも大きい。これは PMDA の平面構造がポリイミド分子鎖軸の回りに等方的に分布しているのではなく、薄膜の面内方向に沿って配向していることを意味している。一方、図 25(b) に見られるように、Reuter ら⁴⁶⁾ が明らかにしたのと同様、6FDA を用いるとすべてのジアミンで $\Delta n_{\perp}$ の小さなポリイミドが得られ、フッ素含量と n の相関も高い。これらの結果は、ポリイミドの化学構造に含まれるフッ素含量によって n は比較的容易に制御できるのに対し、 $\Delta n_{\perp}$ の制御はやや困難であることを示している。

そこで松浦ら⁵⁶⁾ は、2 種の含フッ素ポリイミドの共重合によって屈折率 (n_{TE} , n_{TM}) ($\lambda=1320$ nm) と複屈折 ($\Delta n_{\perp}$) の同時制御を試みた (図 26 (a))。PMDA/TFDB (14) の $\Delta n_{\perp}$ は 0.1232、一方、6FDA/TFDB (15) の $\Delta n_{\perp}$ は 0.0082 と大きく異なるので、共重合体において後者の含量の増加とともに $\Delta n_{\perp}$ は急激に低下し、70 % 以上で $\Delta n_{\perp}$ はほぼ一定となる。また 6FDA/TFDB 含量 0 ~ 100% で、 n は 3.4 % 変化させることができる。小林ら⁵⁷⁾ は引き続いて、6FDA/ODA (7) の $\Delta n_{\perp}$ (0.0072) が 6FDA/TFDB とほぼ同等で、しかも n が 3.1 % 大きいことに注目し、これらの共重合体を合成して屈折率の測定を行った (図 26 (b))。屈折率は 6FDA/TFDB の含量に対して直線的に変化し、しかも $\Delta n_{\perp}$ は全ての範囲で 0.0069 ~ 0.0082 と低く、複屈折を一定にしたまま屈折率を変化させることができる。この特性は、任意の屈折率差をもつ光導波路や光ファイバーの作製に好適である。一方、10FEDA から合成される全フッ素化ポリイミドの複屈折 ($\Delta n_{\perp}$) はさらに小さく、10FEDA/4FMPD (20) で 0.004、他のジアミンを用いた場合に 0.004 ~ 0.006 と全芳香族ポリイミドで最も低いレベルの値が得られている³⁹⁻⁴²⁾。

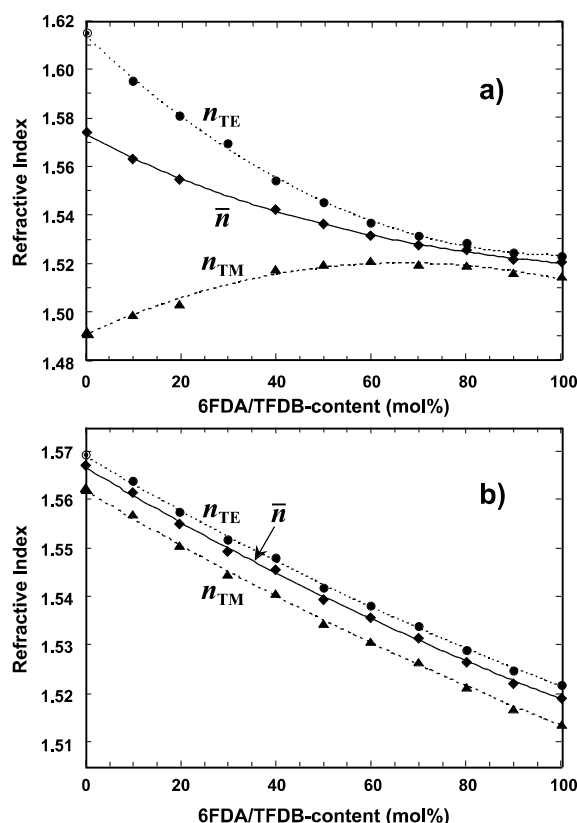


図26. (a) PMDA/TFDB-6FDA/TFDB コポリマーの屈折率 (n_{TE} , n_{TM} , $\bar{n}$) の変化⁵⁶⁾, (b) 6FDA/4,4'-ODA-6FDA/TFDB コポリマーの屈折率の変化^{56,57)}.

3.6 脂環式ポリイミドの屈折率

松本ら⁵⁸⁾ は、脂環式酸無水物 (BODAdx) と 4,4'-ODA から合成されるポリイミドの $\Delta n_{\perp}$ は 0.0170 ~ 0.0172 とそれほど小さくないが、同じ酸無水物と 3,4'-APB から合成されるポリイミド (16) の $\Delta n_{\perp}$ ($\lambda=633$ nm) は 0.0000 ~ 0.0004 と非常に小さいことを報告している。また、PMDA/4,4'-ODA ($\Delta n_{\perp}=0.0791$, $n=1.6883$) と比較した場合、脂環式酸無水物の使用で n は 4.2 ~ 5.3 % 低下し、また全脂環式ポリイミド BHDA/BBH (17) の場合には、 $\Delta n_{\perp}$ は完全に 0 となり、 n も 1.522 と 10 % も低下する。これらは図 21 と図 22 で示したように、脂環式の酸無水物やジアミンの α/V_{vdw} や $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ が非常に小さいことから説明される。長谷川ら³⁵⁾ は、剛直な構造を持つ半芳香族ポリイミド sBPDA/CHDA (18) と CBDA/TFDB (19) が、低い線膨張率とやや大きな複屈

折(0.05～0.13) ($\lambda=589\text{ nm}$)を示し、しかも n_{TE} , n_{TM} は膜厚にあまり依存しないこと、CBDA/TFDB については膜厚の増加とともに $\Delta n_{\perp}$ がわずかに増加することを報告している。これらのポリイミドは低熱膨張率に加え、芳香族ポリイミドに比べて屈折率が低いことから、誘電率も低いと予想される(2.85, 2.66)ため電子用途に適すると考えられる。

3.7 屈折率とポリイミドの凝集状態

Lee⁵⁹⁾は、ジアミンを固定して酸無水物を変化させた場合、ポリイミドのガラス転移点(T_g)は概ね PMDA > sBPDA > ODPA > BTDA > 6FDA の順になることを報告している。PMDAやsBPDAを含むポリイミドの T_g が最も高いことは、その構造が柔軟性に乏しいことから説明することができるが、一方、柔軟性に富む ODPA を含むポリイミドの T_g が比較的高く、柔軟性に乏しい 6FDA を含むポリイミドの T_g が最も低いことは説明が困難である。つまり、ポリイミドの T_g は第一には単位構造の柔軟性により支配されているが、分子鎖の凝集状態も無視できない影響を与えていると考えるべきである。

安藤ら⁶⁰⁾は、ポリイミド分子鎖の凝集状態を表すパッキング係数(K_p)を非晶性高分子に典型的な0.681と仮定し、半経験的分子軌道法計算(MNDO-PM3)を用いて最適化された構造から V_{vdw} を、また経験的な加減則から分極率(α)を評価することによってポリイミドの屈折率(n)を計算した。その結果、計算値と実測値の相関は高いもののその傾きは1.0ではなく、 n の小さなポリイミドと大きなポリイミドは異なる K_p を有することが示唆された。そこで、ポリイミドの n と V_{vdw} から K_p を再評価した結果(図27)、PMDAから合成されるポリイミドやエーテル結合(-O-)を含むポリイミドは K_p が0.681より大きく凝集状態が密であり、一方、-CF₃基を含むポリイミドは K_p が小さく凝集状態が疎であることが明らかとなった。このことは、分子鎖の凝集状態に及ぼす平面構造(PMDAやsBPDA)や-O-結合、-CF₃基の影響が大きいことを示しており、ポリイミドの T_g に及ぼす置換基の影響と一致している。複数のフッ素原子の導入という点で

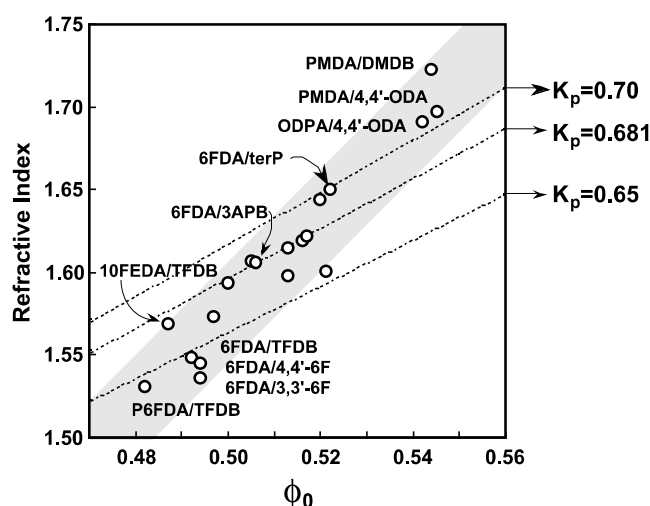
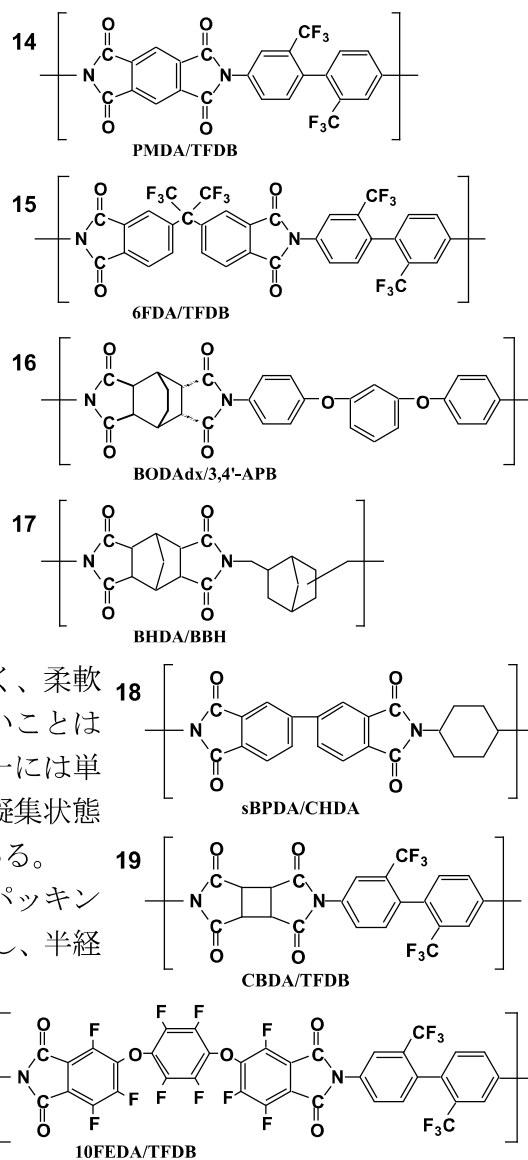


図27. ポリイミドの繰り返し単位に分極率(α)とファンデルワールス体積(V_{vdw})から計算されるパラメータ ϕ_0 と屈折率(n)の関係⁶⁰⁾.

は同じであっても、10FEDA/TFDB (16)のようにフッ素がベンゼン環に直接結合し複数の-O-結合を含む場合には、 K_p の顕著な低下は見られない。

3.8 屈折率の波長依存性

光学材料の屈折率の波長依存性は以下で定義されるアッペ数 v_D で評価するのが一般的である。

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (11)$$

ここで、 n_C , n_D , n_F はそれぞれ波長656, 589, 486 nmにおける屈折率である。脂環式ポリイミドのように吸収端が紫外域にあり、紫外～可視短波長域で使用するポリイミドの屈折率分散の評価には、このアッペ数が適当であるが、芳香族ポリイミドは400～550 nmに吸収端を持ち、吸収端の近傍では屈折率の異常分散が生ずるため、可視長波長域～近赤外域での分散評価には適さないと考えられる。安藤ら⁶¹⁾は、9種の芳香族ポリイミドについて、633, 1312, 1523 nmの3波長における平均の屈折率 n_{633} , n_{1320} , n_{1523} を測定した(図28)。また、図中には以下の式による近似曲線(Cauchyの式)も示した。

$$\bar{n}_\lambda = \bar{n}_\infty + \frac{C}{\lambda^2} \quad (12)$$

ここで、 λ は測定波長(nm)、 n_∞ は波長無限大における仮想的な屈折率、 C は波長分散の大きさを示す係数である。用いたポリイミド薄膜の厚さは5~10 μm で、表面に酸化膜(SiO_2)処理を施したSi基板上に作製した。また、近似曲線から得られた n_∞ と C の関係を図29に示す。 n_∞ と C は線形関係にあり、屈折率の高いポリイミドほど波長依存性大きいことがわかる。また n_∞ に対して上記の3波長での屈折率をプロットしたのが図30である。これらも高い相関にあり、例えば、測定が比較的容易な n_{633} から n_∞ , n_{1320} , n_{1523} , C を推定することが可能である。図30において、 n_{633} の傾きが1.0から大きく外れていることから明らかなように、屈折率の測定に良く用いられる589 nmや633 nmで測定される屈折率は、吸

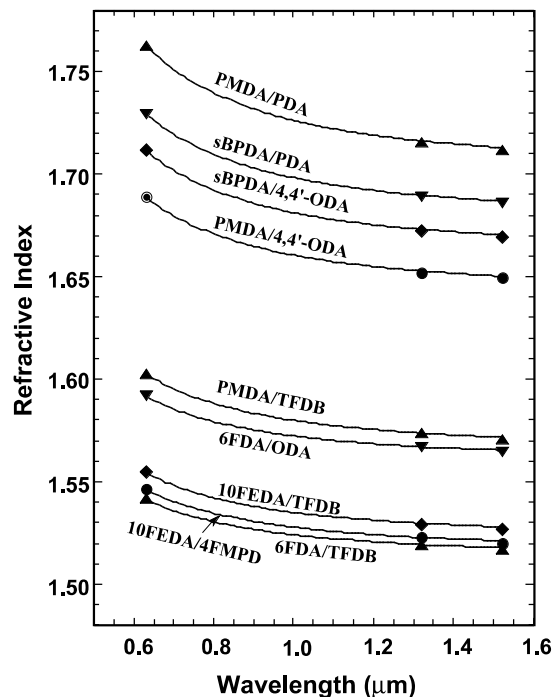


図28. ポリイミドの平均屈折率の波長分散⁶¹⁾.

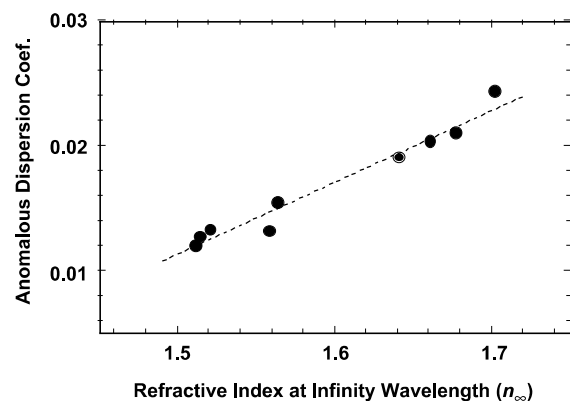


図29. 9種のポリイミドの n_∞ と C の関係⁶¹⁾.

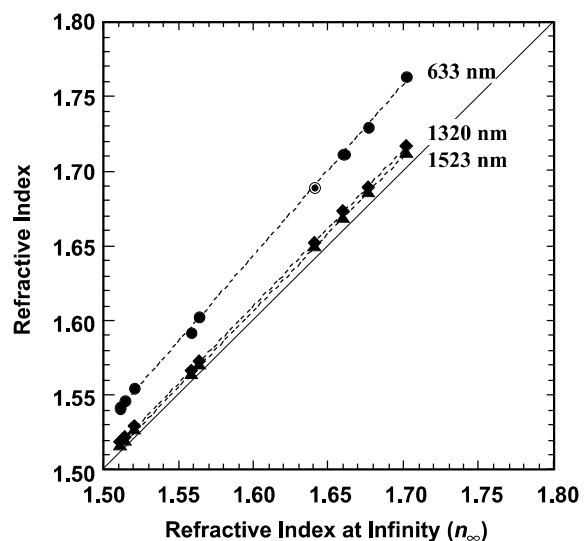


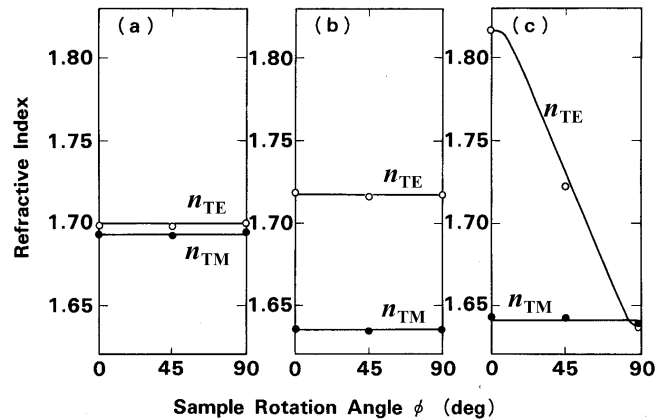
図30. 9種のポリイミドの n_∞ と n の関係⁶¹⁾.

収端近傍における異常分散の影響を受けている可能性が高く、これらの波長における屈折率から誘電率を換算する場合には注意が必要である。

3.9 一軸延伸ポリイミドの複屈折制御

中川⁶²⁾は、PMDA/4,4'-ODA (1) のポリアミド酸薄膜を(a) 基板から剥がしてからイミド化、(b) 基板上でイミド化、(c) 一軸延伸(延伸比率 83%)をかけながらイミド化した試料の屈折率(n_{TE} , n_{TM}) ($\lambda=633$ nm)を試料面を回転させて測定した(図 31)。試料(a)と(b)の屈折率楕円体は図20(a)に相当している。屈折率は面内で等方的($\Delta n_{//}=0$)であるが、 $\Delta n_{\perp}$ の値には大きな違いがあり前者は0.01、後者は0.08である。この違いは、ポリイミドの $\Delta n_{\perp}$ が基板とポリイミドとの図 31. a) フリーでイミド化、b) 基板上でイミド化、c) 一軸延伸イミド化した Kapton 薄膜の屈折率の面内変化⁶²⁾ことを示している。一方、試料(c)の屈折率楕円体は図 20(b)に相当し、 n_{TE} に大きな面内異方性(面内複屈折: $\Delta n_{//}=n_{TE1}-n_{TE2}$)が現れている。興味深いことに、 n_{TM} にはほとんど方向依存性が見られず、このことは一軸延伸によるポリイミドの配向変化が薄膜の面内方向においてのみ生じ、面と垂直な方向の配向状態には影響が現れないことを示している。また、一軸延伸ポリイミドの面内複屈折は延伸比率 30% でほぼ飽和し、 $\Delta n_{//}=0.18$ と大きな値となることが明らかとなった。この値は高分子の複屈折としては非常に大きい。

Hardaker ら⁶³⁾は、延伸比率を変えて一軸延伸した PMDA/4,4'-ODA 薄膜の屈折率(n_{TE1} , n_{TE2} , n_{TM})を測定している(図 32(a))。イミド化しながら一軸延伸した場合(図 31(c))と異なり、 n_{TM} はわずかではあるが延伸比率の増加に伴って減少するものの、 n はほとんど影響を受けない。屈折率楕円体の形状変化を表したのが図 32(b)であり(図中の○印を参照)、延伸比率が0の時は面に垂直な軸に対して対称($n_{TE1}=n_{TE2}>n_{TM}$)であった楕円体が、徐々に延伸軸に対して対称($n_{TE1}>n_{TE2}=n_{TM}$)な楕円体に近づいていく様子が示されている。長谷川ら⁶⁴⁾は、膜厚を変えて調製した sBPDA/PDA (5) のポリアミド酸薄膜を一軸延伸後、金属枠に固定して熱イミド化した試料の屈折率(n_{TE1} , n_{TE2} , n_{TM}) ($\lambda=589$ nm)を測定し、図 32a と類似の傾向を得ている。50~60 %の延伸比率でポリイミドの屈折率楕円体は延伸軸に対して軸対称(一軸性)となり、 $\Delta n_{//}$ の飽和値は約0.44 と非常に大きい。彼らは主鎖に組み込んだ微量の色素成分の吸収の二色性からポリイミド分子



Hardaker ら⁶³⁾は、延伸比率を変えて一軸延伸した PMDA/4,4'-ODA 薄膜の屈折率(n_{TE1} , n_{TE2} , n_{TM})を測定している(図 32(a))。イミド化しながら一軸延伸した場合(図 31(c))と異なり、 n_{TM} はわずかではあるが延伸比率の増加に伴って減少するものの、 n はほとんど影響を受けない。屈折率楕円体の形状変化を表したのが図 32(b)であり(図中の○印を参照)、延伸比率が0の時は面に垂直な軸に対して対称($n_{TE1}=n_{TE2}>n_{TM}$)であった楕円体が、徐々に延伸軸に対して対称($n_{TE1}>n_{TE2}=n_{TM}$)な楕円体に近づいていく様子が示されている。長谷川ら⁶⁴⁾は、膜厚を変えて調製した sBPDA/PDA (5) のポリアミド酸薄膜を一軸延伸後、金属枠に固定して熱イミド化した試料の屈折率(n_{TE1} , n_{TE2} , n_{TM}) ($\lambda=589$ nm)を測定し、図 32a と類似の傾向を得ている。50~60 %の延伸比率でポリイミドの屈折率楕円体は延伸軸に対して軸対称(一軸性)となり、 $\Delta n_{//}$ の飽和値は約0.44 と非常に大きい。彼らは主鎖に組み込んだ微量の色素成分の吸収の二色性からポリイミド分子

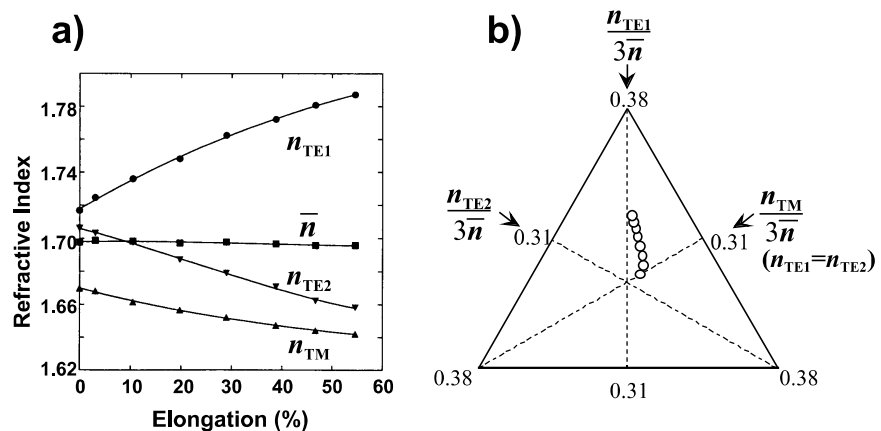


図 32. (a) 一軸延伸した Kapton 薄膜の三方向の屈折率(n_{TE1} , n_{TE2} , n_{TM})と延伸倍率の関係、(b)一軸延伸薄膜の規格化屈折率の三角形プロット⁶³⁾。

鎖の配向度を算出して $\Delta n_{//}$ と比較することにより、sBPDA/PDAの固有複屈折(Δn_0)を0.66と試算している。

安藤ら^{65,66)}は、剛直な構造を持つPMDA/TFDB (9)のポリアミド酸薄膜を調製し、長方形に切り出してその一方向だけを金属枠で固定し熱処理(最高イミド化温度 T_f : 330~400℃)すると、一軸延伸によらなくても大きな面内複屈折($\Delta n_{//}$ =0.043~0.102)が生ずることを見出した。図33(a)はポリアミド酸薄膜を金属枠に固定した場合、図33(b)はポリアミド酸薄膜に一定の引張応力をかけて熱処理した場合の温度と薄膜面内のリターデーション($\Delta n_{//}$ ×膜厚 d)の時間履歴である。(a)では含有溶媒の蒸発とイミド化に伴って自発的に引張応力が生じるため、昇温開始直後から $\Delta n_{//}$ が生じ、約200℃で引張応力がなくなった後も、温度の上昇とともに $\Delta n_{//}$ は増加し続ける。これはポリアミド分子鎖の自発的な配向によるもので、昇温を止めるとともに $\Delta n_{//}$ の増加も止まり、その後は系の温度を室温まで下げて $\Delta n_{//}$ は変化しない。結果として、ポリアミドに生ずる $\Delta n_{//}$ は T_f で制御が可能となる。一方、(b)では昇温開始後に薄膜は縮むものの $\Delta n_{//}$ は0のままであり、イミド化と延伸効果が顕著となる140℃以上で始めて $\Delta n_{//}$ が発現する。この場合も得られる $\Delta n_{//}$ は T_f で制御が可能である。図34は、金属枠固定により T_f =350℃で熱イミド化した薄膜の再熱処理(1時間)による $\Delta n_{//}$ の変化を示している。応力をかけていないにもかかわらず、350℃以上で $\Delta n_{//}$ は自発的に増加し、430℃の熱処理で $\Delta n_{//}$ はほぼ2倍となっている。一軸延伸したポリアミドに見られるこのような自発配向現象は長谷川ら⁶⁴⁾によっても見出されており、剛直な構造を持つポリアミドに見られる一般的な現象のようである。

図35は構造の異なる6種のポリアミド酸薄膜に、一定の応力をかけながら T_f を変化させた場合の $\Delta n_{//}$ と規格化伸び(ΔE)の関係を示している⁶⁷⁾。剛直棒状のPMDA/DMDBやPMDA/TFDBの $\Delta n_{//}$ が最も大きく、次いでPMDA/4,4'-ODAが大きい。PMDA/DMDBでは0.24と非常に大きな $\Delta n_{//}$ が得られており、しかも図に見られるようにこの値は飽和値ではない。一方、分子内に2つの連結基を持つBTDA/4,4'-ODAや6FDAから合成される2種のポリアミ

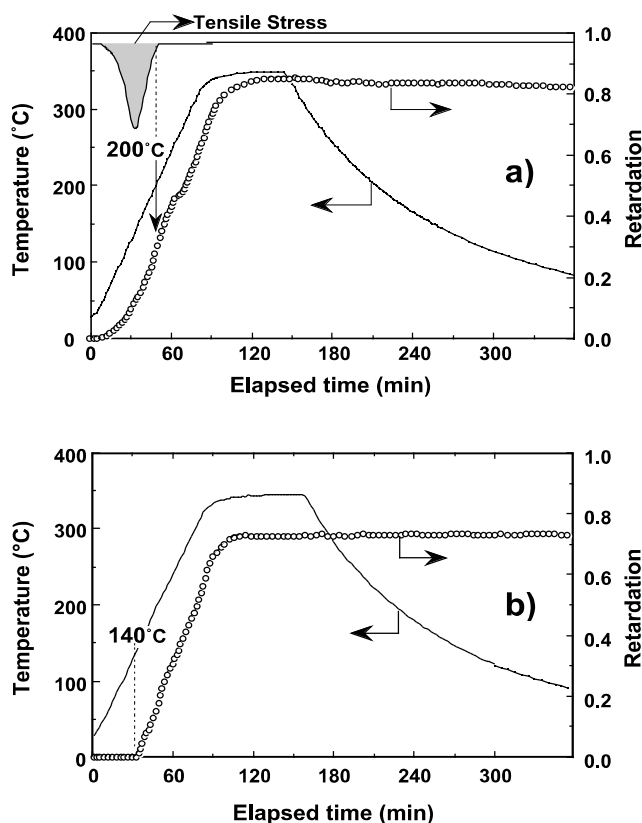


図33. (a) ポリアミド酸薄膜を一方向だけ金属枠に固定した場合と(b) ポリアミド酸薄膜に一定の引張応力を印可させて加熱した場合の炉内温度と面内リターデーション($\Delta n_{//}$ ・膜厚 d)の時間履歴⁶⁶⁾。

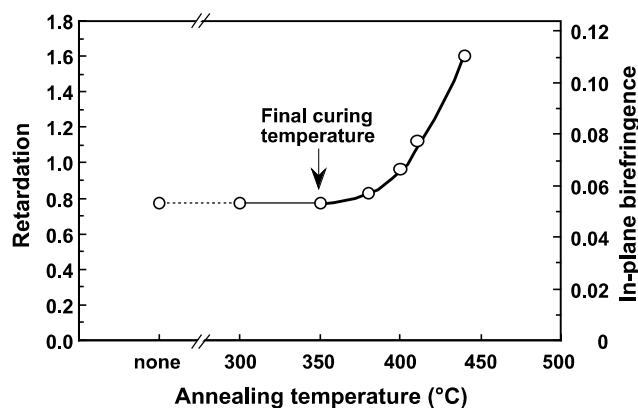


図34. ポリアミド薄膜のリターデーションの熱処理温度依存性⁶⁶⁾。

ドは上記3種の1/10以下の $\Delta n_{//}$ しか示さない。剛直棒状のポリイミドの $\Delta n_{//}$ が大きく、屈曲部分を持ち三次元的な構造を有するポリイミドの $\Delta n_{//}$ は小さいことは、化学構造の特徴を強く反映しており、固有複屈折(Δn_0)の大きさもこの順序になっていると考えられる。

3.10 熱膨張率異方基板による複屈折の発現

ガラスや石英、シリコンのような等方的な基板上で作製したポリイミドの屈折率楕円体は図20(a)のように n_{TE} が薄膜面内で等方的($\Delta n_{//}=0$)であるが、安藤ら⁶⁸⁾は熱膨張率に異方性を有する無機単結晶基板上で作製したポリイミド薄膜に面内複屈折($\Delta n_{//}$)が発現することを報告している。基板の面内に熱膨張率差が生ずるように水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、方解石の単結晶基板を劈開し、その上にPMDA/TFDBのポリアミド酸溶液を塗布してイミド化すると、図36に示すように T_f の上昇に伴って、剥離後のポリイミド薄膜の $\Delta n_{//}$ は増加していき、その傾きは熱膨張率の異方性の順序(水晶 $<$ $\text{LiNbO}_3 <$ $\text{LiTaO}_3 <$ 方解石)にほぼ一致した。これは、ポリイミド分子鎖の面内配向が基板面とポリイミドの熱膨張率差によって制御されており、一軸延伸によらなくとも面内に配向軸を有するポリイミド薄膜が得られることを示している。

4. 終わりに

これまで述べたように、従来の芳香族ポリイミドに見られる紫外から可視域にかけての強い光吸収は、“脂環式ポリイミド”や“含フッ素ポリイミド”の開発により大きく低減された。また、光通信波長(近赤外域)での光透過性は、“全フッ素化ポリイミド”の開発により大きな改善が見られた。一方、屈折率や屈折率の異方性(複屈折)の制御は、含フッ素ポリイミドを中心とした高度な分子設計と、共重合技術や精密延伸技術の進歩により達成されつつある。“ポリイミドの化学構造と光学的性質”の理解も、この10年で大きく進んだと言ってよいであろう。これらを基礎としたポリイミドの光学応用はここ数年、長足の進歩を遂げており、すでに数々の光学部品や光学フィルムが開発され、それにとまって研究発表の場も“高分子科学”から“応用物理”や“光電子工学”へと広がりつつある。しかし、次世代の微細加工用リソグラフィーに用いられる波長157 nmでの光透過性や、紫外域から近赤外域にかけての広い波長域での光透過性、光通信波長域での0.3~0.4を超える複屈折、

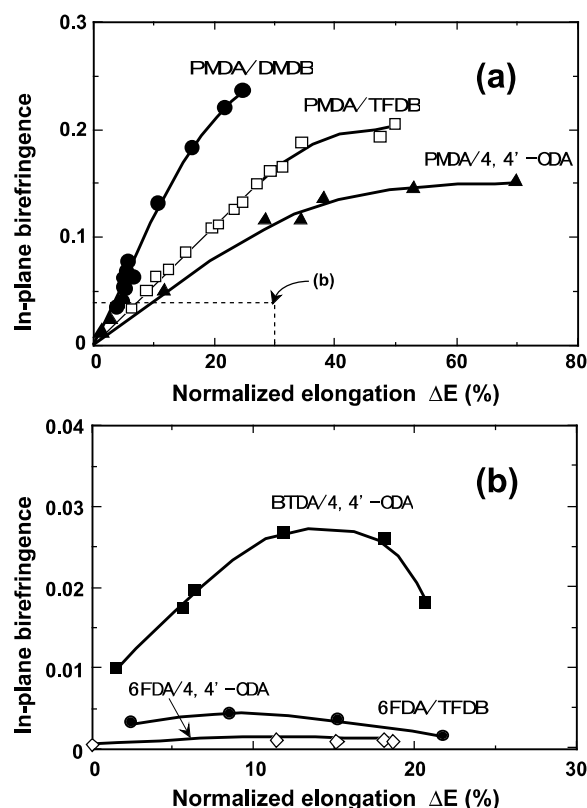


図35. ポリアミド酸薄膜に一定引張応力をかけて延伸した場合の規格化伸びと面内複屈折の関係⁶⁷⁾.

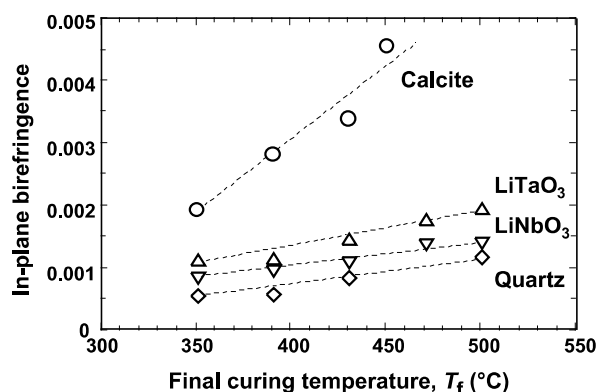


図36. 熱膨張率異方性基板上で熱イミド化したポリイミド薄膜に見られる面内複屈折と最高イミド化温度の関係⁶⁸⁾.

ポリイミドの光機能化と光能動部品への応用など、達成されればブレークスルーとなるであろう課題も数多く残されており、ポリイミドの物理と化学を基礎においた研究と開発の更なる進展が期待される。

[参考文献]

- 1) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 62-66 (1984).
- 2) A. K. St.Clair T. L. St.Clair, W. S. Slemph, and K. S. Ezzel: *Proc. 2nd Int. Conf. Polyimides*, Ellenville, NY, p.333 (1985).
- 3) A. K. St.Clair and W. S. Slemph: *SAMPE J.*, **21**, 28-33 (1985).
- 4) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, 396-400 (1986).
- 5) A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, and W. P. Winfree: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 28-32 (1988).
- 6) 野田 謙, 中島登志雄: *高分子学会予稿集*, **35**(5), 1245 (1986).
- 7) Q. Jin, T. Yamashita, and K. Horie: *J. Polym. Sci. Part A Polym Chem.*, **31**, 2345-2351 (1993).
- 8) Q. Jin, T. Yamashita, and K. Horie: *J. Polym. Sci. Part A Polym Chem.*, **32**, 503-511 (1994).
- 9) M. Yamada, M.Kusama, T. Matsumoto, and T. Kurosaki: *Macromolecules* **26**, 4961-4963 (1993).
- 10) M. Kusama, T.Matsumoto, and T. Kurosaki: *Macromolecules*, **27**, 1117-1123 (1994).
- 11) T. Matsumoto, and T. Kurosaki: *Macromolecules*, **28**, 5684-5685 (1995).
- 12) T. Matsumoto, and T. Kurosaki: *Macromolecules*, **30**, 993-1000 (1997).
- 13) W. Volksen, H. J. Cha, M. I. Sanchez, D. Y. Yoon: *React. Func. Polym.*, **30**, 61-69 (1996).
- 14) H. Seino, T. Sasaki, A. Mochizuki, and M. Ueda: *High Perform. Polym.*, **11**, 255-262 (1999).
- 15) T. Matsumoto: *Macromolecules*, **32**, 4933-4939 (1999).
- 16) R. A. Dine-Hart and W. W. Wright: *Makromol. Chem.*, **143**, 189-206 (1971).
- 17) B. V. Kotov, T. A. Gordina, V. S. Voishchev, O. V. Kolninov, and A. N. Pravendnikov: *Polym. Sci. USSR*, **19**, 711-716 (1970).
- 18) M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, L. A. Laius: 'Polyimides: Thermally Stable Polymers', p. 14, Consultants Bureau, A Division of Plenum Publishing Co., New York, (1987).
- 19) J. P. LaFemina, G. Arjavalingham, and G. Hougham: *J. Chem. Phys.*, **90**, 5154-5160 (1989).
- 20) J. M. Salley and C. W. Frank: in 'Polyimides: Fundamentals and Applications', M. K. Ghosh and K. L. Mittal: eds., Chap. 11, pp.279-307, Marcel Dekker, New York (1996).
- 21) M. Hasegawa and K. Horie: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259-335 (2001).
- 22) T. Matsumoto: *High Perform. Polym.*, **11**, 367-377 (1999).
- 23) K. Mirsky: in 'Proc. Int. Summer School Cryst. Comp.', p.169, Delft Univ. Press, Twente, (1978).
- 24) G. Slonimskii, A. Askadskii, and A. Kitaigorodskii: *Polym. Sci. USSR*, **12**, 556-576 (1970).
- 25) K. Okude, K. Tochigi, and H. Shimanoki: *ACS Polym. Prep.*, **32**(1), 61-62 (1991).
- 26) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: *J. Polym.Sci. Part A*, **30**, 2285-2293 (1992).
- 27) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: *Polym. J.*, **29**, 69-76 (1997).
- 28) B.R. Bikson and Y.F. Freimanis: *Vysokomol Soyed*, **A12**, 69-73 (1970).
- 29) J. Pfeifer and O. Rohde: *Proc. 2nd Internat. Conf. Polyimides*, p 130, Oct.24–Nov.1, Ellenville, New York (1985).
- 30) H. Higuchi, T. Yamashita, K. Horie, and I. Mita: *Chem. Mater.*, **3**, 188-194 (1991).
- 31) T. Takekoshi: *Adv. Polym. Chem.*, **94**, 1-25 (1990).
- 32) F. E. Rogers: U.S. Patent 3,356,648 (1964).
- 33) D. Erskine, P. Yu, and S. C. Freilich: *J. Polym. Sci., Part C, Polym Lett.*, **26**, 465-468 (1988).
- 34) 松本利彦: *高分子加工*, **44**(2), 86-93 (1995).
- 35) M. Hasegawa: *High Perform. Polym.*, **13**, S93-S106 (2001).
- 36) T. Kaino, M. Fujiki, and S. Nara: *J. Appl. Phys.*, **52**, 7061-7063 (1981).
- 37) T. Kaino, K. Jinguji, and S. Nara: *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 567-569 (1983).
- 38) T. Kaino: *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 757-758 (1986).
- 39) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: *Macromolecules*, **25**, 5858-5890 (1992).
- 40) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: in 'Polymers for Microelectronics, Resists and Dielectrics', L.F. Thompson, C. G. Willson, and S. Tagawa, eds., *ACS Symp. Ser.*, **537**, pp.304-322, American Chemical Society (1994).
- 41) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: *CHEMTECH*, p.20-27, December (1994).
- 42) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: 'Fluoropolymers 2: Properties', Chap.14, G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, eds., 'Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).

- 43) N. Sugiyama: in 'Modern Fluoropolymers', Chap.22 & 28, ed. J. Scheirs, John Wiley & Sons Chichester UK (1997).
- 44) P.R. Resnick and W. H. Buck: in 'Fluoropolymers 2: Properties', Chap.2, eds. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, , 'Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
- 45) T. P. Russel, H. Gugger, and J. D. Swalen: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 1745-1756 (1983).
- 46) R. Reuter, H. Franke, and C. Feger: *Appl. Optics*, **27**, 4565-4571 (1988).
- 47) S. Herminghaus, D. Boese, D. Y. Yoon, and B. A. Smith: *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1043-1045 (1991).
- 48) L. Lin and S. A. Bidstrup: *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1277-1289 (1993).
- 49) J. C. Coburn, M. T. Pottiger, S. C. Noe, S. D. Senturia: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1271-1283 (1994).
- 50) M. Ree, C. W. Chu, and M. J. Goldberg: *J. Appl. Phys.*, **75**, 1410-1419 (1994).
- 51) M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo, and T. Sugimura: *Macromolecules*, **29**, 7897-7909 (1996).
- 52) M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, Y. H. Park, and M. Ree: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 937-957 (1999).
- 53) 小勝負信建, 松浦徹, 丸野透, 佐々木重邦: 高分子学会予稿集, **44**, 316 (1995).
- 54) 小勝負信建, 松浦徹: 高分子学会予稿集, **44**, 1521 (1995).
- 55) 小勝負信建, 松浦徹, 丸野透, 佐々木重邦: 高分子学会予稿集, **45**, 2305 (1995).
- 56) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto: *Macromolecules*, **27**, 6665-6670 (1994).
- 57) J. Kobayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki, and T. Maruno: *J. Lightwave Tech.*, **16**, 1024-1029 (1998).
- 58) T. Matsumoto and C. Feger: *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **11**, 231-236 (1998).
- 59) C. J. Lee: *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29**, 431-560 (1989).
- 60) 安藤慎治: 高分子論文集, **51**, 251-257 (1994).
- 61) 安藤慎治: 未発表データ.
- 62) K. Nakagawa: *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2049-2058 (1990).
- 63) S. S. Hardaker, S. Moghazy, C. Y. Cha, and R. J. Samuels: *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **31**, 1951-1963 (1993).
- 64) M. Hasegawa, K. Okuda, M. Harimoto, Y. Shindo. R. Yokota, and M. Kochi: *Macromolecules*, **30**, 5745-5752 (1997).
- 65) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki: in 'Polymeric Materials for Microelectronics Applications', H. Ito, S. Tagawa, and K. Horie, eds., *ACS Symp. Ser.*, **579**, pp. 283-197, American Chemical Society (1994).
- 66) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki: *Polym. Adv. Tech.*, **10**, 169-178 (1999).
- 67) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki: *Polym. Adv. Tech.*, **12**, 319-331 (2001).
- 68) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1470-1471 (1995).