

光干渉法におけるポリイミド膜の熱光学係数の測定と 分子構造および配向・凝集状態との相関

(東工大・物質応化) ○藤田 恵実・原田 真梨・岡田 朋大・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】芳香族高分子は無機材料と比較して耐衝撃性、柔軟性、加工性に優れ、特にポリイミド (PI) は顕著な耐熱性、機械特性、耐薬品性等の優れた物性を有するため、光学薄膜や微小レンズに応用されている。これらの光学用途では外部の温度変化に伴う屈折率変化 (TO 係数) の制御が重要となることから、正確な TO 係数の評価法とそれに基づく光学用 PI の分子設計が求められる。本研究では、近赤外光を用いた光干渉法によって芳香族 PI 薄膜の TO 係数と膜厚方向の熱膨張係数 (CTE_⊥) を測定し、化学構造、分子配向および凝集状態との相関を解明することを目的とした。

【実験】sBPDA 酸二無水物と 8 種の直線性および屈曲性のジアミンから合成されたポリアミド酸の NMP 溶液を Si 基板上にスピンコートし、窒素気流下で乾燥後、350℃で熱イミド化することにより全芳香族 PI 薄膜 (膜厚約 10 μm) を調製した (Fig. 1)。TO 係数 (dn/dT , n : 屈折率, T : 温度) と CTE_⊥ は、近赤外光の透過光干渉法¹により 80~280℃の範囲で評価した。TO 係数は全て負の値を示したが、本研究では TO 係数の絶対値を用いて議論する。面内方向の熱膨張係数 (CTE_∥) は熱機械分析により、また室温における面内、面外の屈折率はプリズムカップラー (Metritcon 2010, 波長 1310 nm) により測定した。

【結果と考察】直線性の高いジアミン (DMDB, PPD) を主鎖骨格に有する PI は大きな TO 係数を示した (Fig. 2)。

$$dn_{av}/dT = -(n_{av}^2 - 1)(n_{av}^2 + 2)/6n_{av}\beta \quad (1)$$

平均の TO 係数 (dn_{av}/dT) は Lorentz-Lorenz 式の温度微分である (1) 式で与えられる²ことから、体積熱膨張 (β) および平均屈折率 (n_{av}) に対し単調増加すると予想される。しかし実測の TO 係数と CTE_∥, CTE_⊥, n_{av} との間に明確な相関は認められず、一方、CTE_⊥ および P_{200} (面内・面外の配向係数) との間に正の相関が示された (Fig. 3)。熱膨張測定から CTE 異方性 η ($= (CTE_{\parallel} - CTE_{\perp}) / CTE$) は分子鎖の面内への配向度と強く相関し、分子鎖が剛直で面内配向性の大きな PI 薄膜が小さな CTE_∥ を示す一方、CTE_⊥ は増大すると報告されている³。剛直で直線性の高い構造の PI では CTE_⊥ が大きいこと TO 係数が増大する一方、屈曲した分子構造を有する PI では CTE_⊥ が相対的に小さく TO 係数も低下したと考えられる。以上の結果から、TO 係数は CTE_⊥ および P_{200} に強く相関し、また光干渉法にて測定される TO 係数は平均の TO 係数 (dn_{av}/dT) とは異なり、面内方向の TO 係数 ($dn_{\parallel}/dT$) または面外方向の TO 係数 ($dn_{\perp}/dT$) いずれかの寄与が優位に大きい可能性が示唆された。

[1] Zhang, Z. M.; Lefever-Button, G.; Powell, F. R. *Int. J. Thermophys.* **1998**, 19 (3 SPEC.ISS.), 905–916.

[2] Cariou, J. M.; Dugas, J.; Martin, L.; Michel, P. *Appl. Opt.* **1986**, 25 (3), 334–336.

[3] Ando, S.; Sekiguchi, K.; Mizoroki, M.; Okada, T.; Ishige, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 1700354.

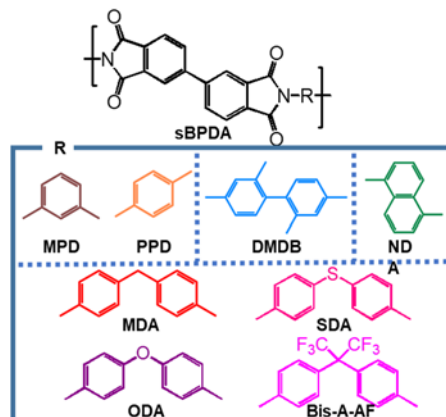


Fig.1 Chemical structures of PIs.

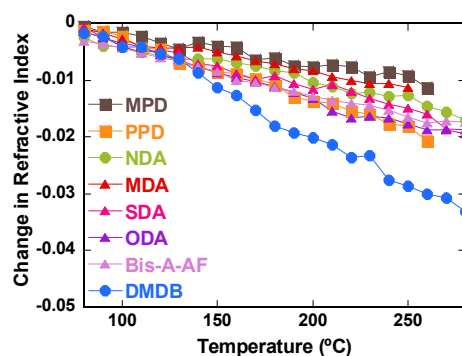


Fig.2 Temperature-dependence change in the refractive indices of PI films.

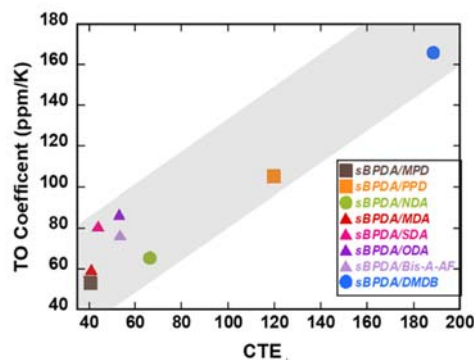


Fig.3 Relationship between the thermo-optic coefficients and the out-of-plane thermal expansion coefficients (CTE_⊥) of PI films.

Effects of Chemical Structure, Molecular Chain Orientation and Aggregation State on the Thermo-optic Coefficients of Polyimide Films Measured by Optical Interferometry.

Megumi FUJITA, Mari HARADA, Tomohiro OKADA, Ryohei ISHIGE and Shinji ANDO.

Tokyo Institute of Technology, Dept. Chem. Sci. Eng., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro, Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: mfujita@polymer.titech.ac.jp