

光干渉法を用いたポリイミド膜の面内方向の熱光学係数の測定と 分子構造および配向状態、熱膨張挙動との相関

(東工大・物質理工) ○藤田 恵実・原田 真梨・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】ポリイミド (PI) は 400 °C 以上の耐熱性、寸法安定性、高い機械強度、耐薬品性を有することから、フレキシブルディスプレイや光ファイバーなどの光学材料への応用が期待されている。一方、屈折率の温度依存性(熱光学係数, dn/dT)は光学材料の重要な物性の一つで、熱光学係数の小さな光学材料は微小レンズや平面光波回路等、大きな材料は熱光学スイッチ等へ適用され、分子設計に基づく dn/dT の制御が求められている。等方性材料の熱光学係数は、平均屈折率 (n_{av}) と体積熱膨張率 (CVE) により(1)式で表され^[1]、高分子材料では CVE が支配因子である。ここで、CVE は膜材料の面内方向と膜厚方向の線膨張率である $CTE_{//}$, $CTE_{\perp}$ と $CVE = 2 \cdot CTE_{//} + CTE_{\perp}$ の関係にある。われわれはこれまで各種 PI 膜の $CTE_{//}$, $CTE_{\perp}$ を精密に測定し、熱膨張の異方性 $\eta (= (CTE_{\perp} - CTE_{//})/CVE)$ と PI 主鎖の配向状態および局所的な運動性の関係について議論してきた^[2,3]。また、光干渉スペクトル法による $CTE_{\perp}$ 測定では、面内熱光学係数($dn_{//}/dT$)の同時測定が可能である。熱光学係数の支配因子である熱膨張には異方性があるにも関わらず、熱光学係数を熱膨張率の異方性から議論した報告離されていない。そのため本研究では、10 種の異なる構造を有する PI 膜試料の $dn_{//}/dT$, 熱膨張の異方性、配向係数を計測し、熱光学係数の異方性と熱膨張の異方性との相関について考察した。

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

【実験】Fig. 1 に示す sBPDA を酸無水物とし、剛直性や側鎖置換基の異なる 10 種のジアミンから合成したポリアミド酸 (PAA) の DMAc 溶液をスピコートで Si 基板上に塗布・乾燥後、 N_2 気流下にて 350 °C 1.5 h の熱イミド化することで PI 薄膜を調製した。試料は膜厚が約 12 μm になるよう調製し、残留応力を除去するため剥離後に 350 °C で熱処理した。赤外分光装置 (日本分光株式会社 FT/IR-4200) に温度可変ステージ (Linkam, 19333) を組み込み、PI 膜を透過した近赤外光 (6500~4500 cm^{-1}) の光干渉スペクトルから、80~280 °C における面内屈折率 $n_{//}$ と膜厚 d を計測し、その温度依存性から各薄膜の面内熱光学係数($dn_{//}/dT$)と面外熱膨張係数 ($CTE_{\perp}$) を評価した^[2-4]。屈折率測定にはプリズムカプラー法が好適だが、80 °C 以上では試料のプリズムへの密着不良や装置の耐熱性不足により適用が困難である。そこで、広い温度域で簡便に屈折率が測定可能な光干渉スペクトル法による $dn_{//}/dT$ 計測を採用した^[2-4]。一方、面内熱膨張係数 ($CTE_{//}$) は熱機械分析 (Shimadzu, TMA-60) により同温度域にて計測した試料長 l の温度依存性から評価した。PI 膜の室温での屈折率はプリズムカプラー (Metricon PC-2010, $\lambda=1310$ nm) を用いて測定した。PI の繰り返し単位当たりの分極率は汎関数に B3LYP、基底関数に 6-311G(d,p) を用いた密度汎関数(DFT)法により計算した。得られた面内/面外の屈折率および分極率から、分子鎖の面内配向性の指標である P_{200} を算出した。なお、面内・面外の熱光学係数差 ($d\Delta n/dT = dn_{//}/dT - dn_{\perp}/dT$) は、本研究室の照井ら^[5]がプリズムカプラー法により計測した 3 種の試料の 40~80 °C の温度範囲における屈折率から評価した値、および Vuks の式に基づいて熱膨張から算出した値を用いた。

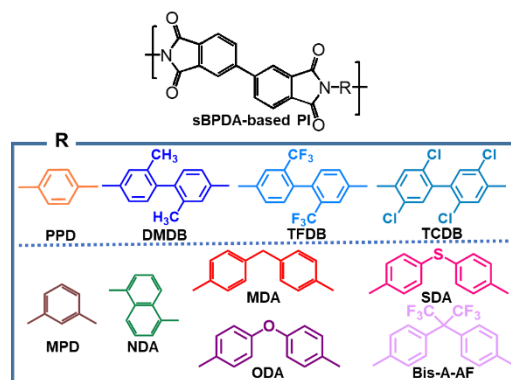


Fig. 1 Chemical structures of PI films.

Effects of Chemical Structure, Molecular Chain Orientation and Thermal expansion behavior on the In-plane 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: mfujita@polymer.titech.ac.jp

【結果と考察】

これまでの報告^[2,3]と同様に 10 種の PI 膜の熱膨張の異方性(η)と分子鎖の配向係数 P_{200} の間には、高い線形関係が認められた (Fig. 2). 一方、面内熱光学係数 ($dn_{//}/dT$)と n_{av} および CVE との相関を検討したところ、いずれも正の相関を示し、CVE がより強い相関を示したことから、 $dn_{//}/dT$ においても CVE が支配因子であることが示唆された. さらに $CTE_{//}$ および $CTE_{\perp}$ との相関を比較すると、興味深いことに $CTE_{\perp}$ との間に強い相関が認められた (Fig. 3). また、分子鎖の面内配向性との相関を検討したところ、面内配向性が強い試料ほど $|dn_{//}/dT|$ が大きくなる傾向を見出した (Fig. 3). また、 $CTE_{//}$ は分子鎖の面内配向性によって決まるが、 $CTE_{\perp}$ は面内配向性のみならず置換基の立体障害等の一次構造の影響を受けることが示唆された. そこで PI の化学構造に基づき比較すると、MPD に代表される屈曲構造 (Fig. 1 下段) に比べ、PPD のような直線構造の PI (Fig. 1 上段) がより大きな $|dn_{//}/dT|$ を示した. 後者の PI は面内配向性が強く $n_{//}$ と $n_{\perp}$ の差が大きいことに加え、PPD は MPD に比べミド結合周りの回転障壁が低く分子の局所運動性が高いために $CTE_{\perp}$ がより大きいことを反映していると考えられる. さらに置換ベンジジン骨格を有する DMDB, TFDB, TCDB からなる PI に着目すると、置換基の立体障害や置換基数の増大とともに $|dn_{//}/dT|$ は低下した. これは、ビフェニル骨格周りの回転障壁の増大 (回転自由度の低下) により $CTE_{\perp}$ ひいては $|dn_{//}/dT|$ が低下したためと考えられる. また、熱光学係数の異方性 $|d\Delta n/dT|$ ^[5]と、熱膨張の異方性 η に正の相関があることを見出した (Fig. 4), Fig. 2 の結果を踏まえると、分子鎖配向性 (P_{200})が熱膨張の異方性 η と熱光学係数の異方性 $|d\Delta n/dT|$ の支配因子であることを示唆する. 以上をまとめると、PI 膜の $dn_{//}/dT$ は $CTE_{\perp}$ と強く相関し、分子鎖の面内配向性、さらには主鎖の屈曲/直線性や置換基立体障害などの化学構造も影響する. さらに、熱膨張の異方性は熱光学係数の異方性と強く相関し、これらは分子鎖の面内配向性のみにによって決まることが明らかとなった.

【参考文献】

- [1] Cariou, J. M.; Dugas, J.; Martin, L.; Michel, P. Appl. Opt. 1986, **25**, 334–336.
- [2] Ando, S.; Sekiguchi, K.; Mizoroki, M.; Okada, T.; Ishige, R. Macromol. Chem. Phys. 2017, 1700354.
- [3] Okada, T.; Ishige, R.; Ando, S. Polymer 2018, **146**, 386–395.
- [4] Zhang, Z. M.; Lefever-Button, G.; Powell, F. R. Int. J. Thermophys. 1998, 905–916.
- [5] Terui, Y.; Ando, S. J. Appl. Phys. 2014, **116**, 053524.

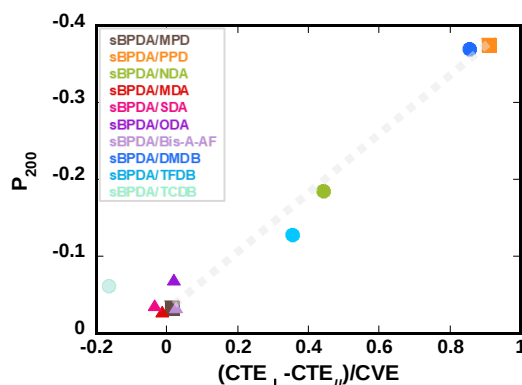


Fig. 2 Plots of P_{200} vs. $(CTE_{\perp} - CTE_{//})/CVE$.

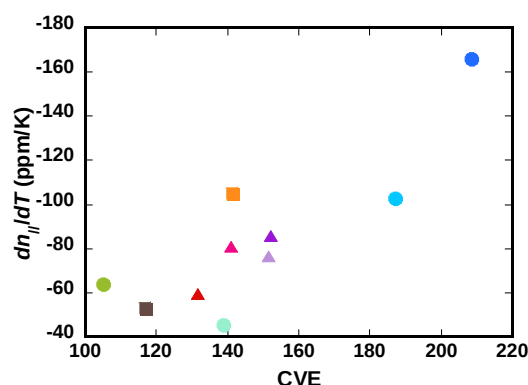


Fig. 3 Plots of $dn_{//}/dT$ vs. CVE.

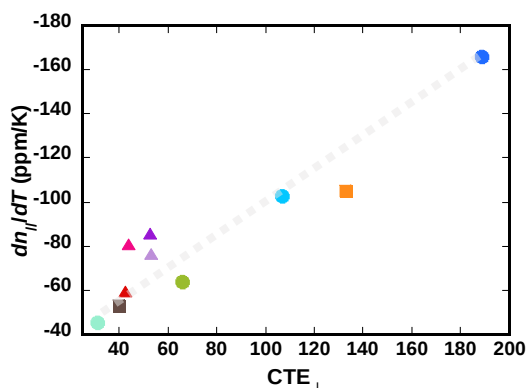


Fig. 4 Plots of $dn_{//}/dT$ vs. $CTE_{\perp}$.

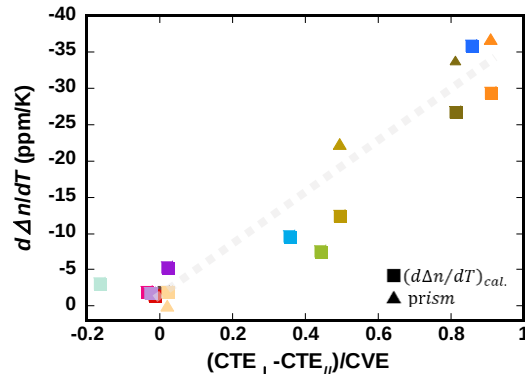


Fig. 5 Relationship between $d\Delta n/dT$ and $(CTE_{\perp} - CTE_{//})/CVE$ of PI films.