

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状態との相関

東工大・物質理工 ○藤田 恵実・原田 真梨・岡田 朋大・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】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、微小レンズ、光導波路材料等に応用されている。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 (熱光学係数; dn/dT) の制御が重要となることから、より正確な dn/dT の評価法の確立に加え、分子構造や凝集・配向状態と dn/dT との相関解明が求められている。本研究では、近赤外光(NIR)を用いた光干渉法^{1,2}によって芳香族 PI 薄膜の dn/dT を測定し、PI 主鎖の化学構造および配向状態との相関を解明することを目的とした。

【実験】酸二無水物を sBPDA に固定し、10 種の直線性および屈曲性のジアミンから合成したポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピンコートし、N₂ 気流下で乾燥後、350 °C で熱イミド化することで全芳香族 PI 薄膜 (膜厚約 12 μm) を調製した (Fig. 1)。熱光学係数 (dn_{IR}/dT , n_{IR} : NIR で求めた屈折率, T : 温度) および面外熱膨張率 ($CTE_{\perp}$) は光干渉法により、面内方向の熱膨張率 ($CTE_{\parallel}$) は熱機械分析 (TMA) により測定した。 dn_{IR}/dT および熱膨張率は 80 ~ 280 °C の範囲で評価した。なお、ガラス転移点 T_g が 280 °C 以下の薄膜では ($T_g - 30$) °C 以下にて評価した。室温における平均屈折率 (n_{av}) はプリズムカブラー (Metricon-2010, 波長 1310 nm) により測定した。

【結果と考察】平均の熱光学係数 (dn_{av}/dT) は (1) 式³ で与えられる。ここで、CVE は体積膨張係数である。

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

光干渉法で測定した熱光学係数 (dn_{IR}/dT) においても、CVE および n_{av} の増大に伴って、 $|dn_{IR}/dT|$ が増大した (Fig. 2)。 n_{av} と dn_{IR}/dT との相関に比べて、CVE と dn_{IR}/dT が密接な相関を示したことから、CVE が dn_{IR}/dT の支配的因子であることが示された。直線性の高い PI に比べて立体障害をともなう屈曲性の PI ではジアミン部の回転障壁が高く CVE が低下する⁴ ことから、 $|dn_{IR}/dT|$ が小さな値を示したと考えられる。一方、同一の主鎖骨格で置換基が異なる PI (DMDB, TFDB, TCDB) では、ジフェニル部の回転障壁が大きく主鎖の局所運動性が抑制された PI ほど $|dn_{IR}/dT|$ が減少することが明らかとなった。PI 分子鎖の面内配向性の検討から、小さな配向関数 ($|P_{200}|$) を示す等方的な PI においては $|dn_{IR}/dT|$ の減少が (Fig. 3)、一方、面内配向性の高い PI における $|dn_{IR}/dT|$ の増大が観測された。結果として、 dn_{IR}/dT には、CVE と熱膨張係数の面内/面外方向の異方性が強く反映されていることが明らかとなった。

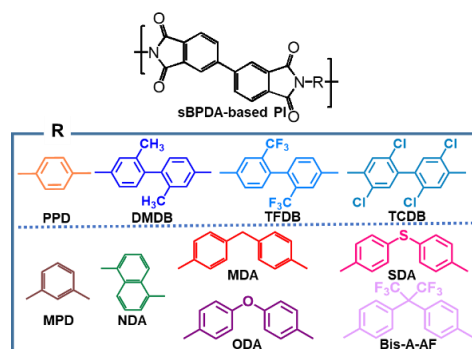


Fig. 1 Chemical structures of PIs.

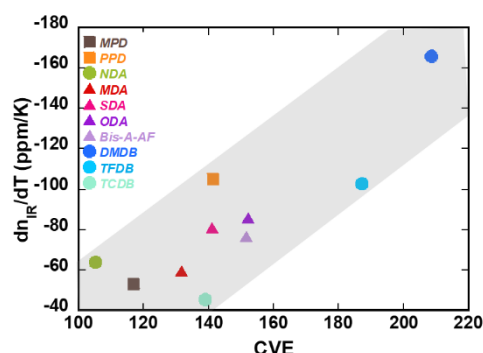


Fig. 2 Relationship between dn_{IR}/dT and CVE of PI films.

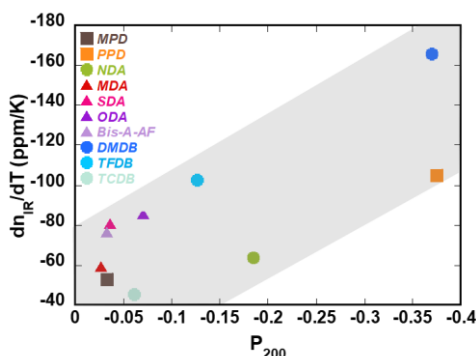


Fig. 3 Relationship between dn_{IR}/dT and P_{200} of PI films.

- [1] Zhang, Z. M.; Lefever-Button, G.; Powell, F. R. *Int. J. Thermophys.* **1998**, 19 (3 SPEC.ISS.), 905–916.
- [2] Ando, S.; Sekiguchi, K.; Mizoroki, M.; Okada, T.; Ishige, R. *Macromol. Chem. Phys.*, **2017**, 1700354.
- [3] Cariou, J. M.; Dugas, J.; Martin, L.; Michel, P. *Appl. Opt.* **1986**, 25 (3), 334–336.
- [4] Okada, T.; Ando, S. *Polycondens.* **2014**, 1, P22.

Effects of Chemical Structure, Molecular Chain Orientation on the Thermo-optic Coefficients and Refractive index 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