

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

【緒言】透明性ポリイミド(PI)は、顕著な耐熱性、機械特性、耐薬品性を兼ね備え、光回路、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。そこで本研究では、近赤外光を用いた光干渉法¹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、熱膨張係数と熱光学係数のそれぞれの異方性の相関の要因を明らかにすることを目的とした。

【実験】酸二無水物を sBPDA とし、これと直線性または屈曲性のジアミンの重合により得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 10 種の全芳香族 PI 薄膜(膜厚約 12μm)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($CTE_{\perp}$)は近赤外域の光干渉法を用いて測定した。面内方向の熱膨張率($CTE_{//}$)は熱機械分析により測定した。 $dn_{//}/dT$ および熱膨張率は 80–280 °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 °C の範囲にて評価した。

【結果と考察】

平均の熱光学係数(dn_{av}/dT)は(1)式で与えられる²。

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

異方性を考慮した $|dn_{//}/dT|$ の値も体積膨張率(CVE)および n_{av} の増加に伴って増大した。さらに、 $dn_{//}/dT$ は n_{av} に比べ CVE により強く依存することを見出し、CVE が $dn_{//}/dT$ の支配因子であることが示された。面内および面外の線熱膨張係数 $CTE_{//}$, $CTE_{\perp}$ と $dn_{//}/dT$ の相関を比較すると、 $CTE_{\perp}$ と $|dn_{//}/dT|$ の間に強い相関が認められた(Fig. 2)。また、化学構造を比較すると、屈曲性の PI は直線性の高い PI に比べて小さな $|dn_{//}/dT|$ 値を示した。これは前者では面内配向性($|P_{200}|$)が小さく、かつジアミン部の回転運動が抑制されるために $CTE_{\perp}$ が低下する³ことに起因すると考えられる(Fig. 3)。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、これは側鎖が分子間の自由体積を増大させつつも、面内配向を抑制した結果と考えられる。すなわち、面内配向性の高い PI は $CTE_{\perp}$ が相対的に大きいため、 $|dn_{//}/dT|$ も増大したと考えられる。以上の結果より、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ができた。

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

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

[3] Okada, T.; Ando, S. *Polycondens.* **2014**, 1, P22.

Effects of Chemical Structure and Molecular Chain Orientation 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

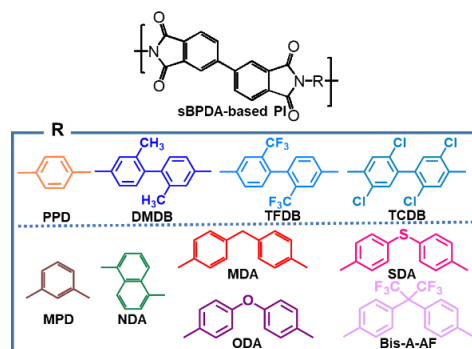


Fig. 3 Chemical structures of target PIs.

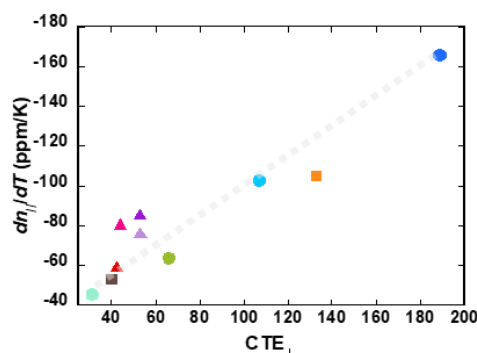


Fig. 3 Relationship between $dn_{//}/dT$ and $CTE_{\perp}$ of PI films.

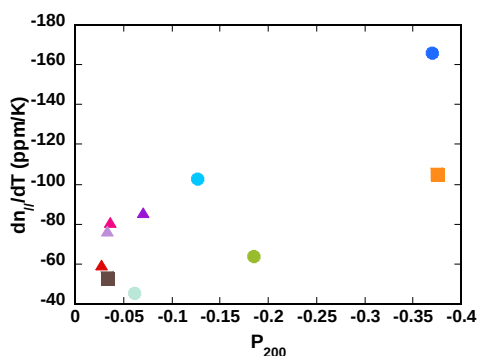


Fig. 3 Relationship between dn_{IR}/dT and P_{200} of PI films.