

2.5 光学用フッ素化ポリイミドの複屈折と高次構造

NTT境界領域研究所
安藤 慎治

2.5.1 はじめに

「フッ素化ポリイミド」は中長距離の光通信に用いられる波長1.30, 1.55 μm における光透過性が高く、300°C以上の耐熱性に加えて吸水率が低いため、光電子混載配線板などの導波路材料として期待されている¹⁾。高分子材料を光導波路用の媒体として使う上で、「光透過性」に次いで問題となるのが「複屈折性」の存在である。複屈折とは一般に「光学的異方体に光が入射したとき2つの屈折光が現われる現象」として定義されるが、高分子フィルムの端面（フィルムの切口）から直線偏光を入射した場合には、「縦偏光と横偏光で屈折率が異なる現象」として観測される。これは文字どおり高分子がフィルム面に平行な方向（TE方向）と垂直な方向（TM方向）で光学的な異方性を持っていることを意味している。複屈折の存在は光導波路におけるコアとクラッドの屈折率差に影響を及ぼし、その導波特性を光の偏波方向に依存したものとするため²⁾、フッ素化ポリイミドを用いた光導波路を開発する上では「複屈折の制御」が重要となる。本論ではフッ素化ポリイミドにおける複屈折の発現とその挙動が、ポリイミド主鎖構造の局所的なコンホメーション及びその変化を反映したものとして説明できることを示す³⁾。

2.5.2 高分子の複屈折と分極率異方性の関係⁴⁾

高分子を構成する各原子団中の電子分布は3次元的な異方性を持っており、従って外部から電界がかかった場合の分極の程度（分極率）も異方性を示す。ある座標系をとった時の*i*軸方向と*j*軸方向（*i*と*j*は例えば主軸系における*x*、*y*、*z*のいずれか）の分子分極率の差を $\Delta\alpha_{ij}$ で表わすと、分子の構造によって決まる屈折率の異方性（=固有複屈折; Δn_{ij} ）と分極率の異方性($\Delta\alpha_{ij}$)は以下のローレンツ-ローレンツ式で関係づけられる。

$$\Delta n_{ij} = \frac{2}{9} \pi \frac{(\bar{n}^2 - 1)^2}{\bar{n}} \frac{N_A \rho}{M} \Delta\alpha_{ij}$$

ここで、 \bar{n} は平均屈折率、 N_A はアボガドロ数、 ρ は密度、 M は分子量であり、結果として n_{ij} は分子量、密度、平均屈折率が一定の条件下で $\Delta\alpha_{ij}$ に比例する。 $N_A \rho / M$ の項は単位体積に含まれる分子数を表わしているが、全芳香族ポリイミドの場合、化学構造が異なってもそれほど大きくは変化することはない。

一方、高分子に応力をかけた場合に生ずるベンゼン環などの配向によっても複屈折は発現する。これは応力複屈折と呼ばれ、その大きさは印可された応力に比例することが知られており、Kuhnらは可撓性の鎖を仮定することによって以下の関係式を導いた⁵⁾。

$$\Delta n_{ij} = \frac{2}{45} \frac{\pi}{kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \sigma \cdot \Delta\alpha_{ij}$$

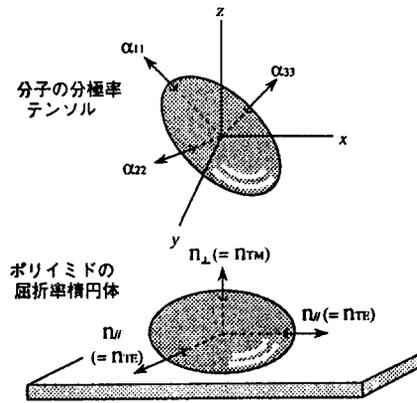
ここで k はボルツマン定数、 T は温度、 σ は応力である。フッ素化ポリイミドのような非晶質固体の応力複屈折を記述する式はまだ知られていないが、複屈折が分極率の異方性と比例関係にあると考えるのは妥当であろう。

分極率は2階の対称テンソルで表わされる物理量であり、任意の座標軸をとった場合には6つの独立

の成分をもつが、これを対角化することによって3つの主値 ($\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$) と3つの主軸を得ることができる。その様子を[図-1]の上図に示す。屈折率もこれに対応して3次元の異方性を示すため、しばしば「屈折率楕円体」として表現される。ポリイミドのように分子内に多くのベンゼン環を含む高分子では、分子全体の分極率の異方性はベンゼン環の配向状態によってほぼ決定される。ポリイミドのフィルムを基板上で作製した場合、ベンゼン環は基板との相互作用により基板に沿って(基板面に環構造を合わせて)配列する傾向があり、一方、フィルムの面内方向については等方的であるので、結果としてポリイミドフィルムの屈折率楕円体は[図-1]下図に示すように、面内方向の成分(n_{TE})と面に垂直な成分(n_{TM})の2成分のみを持つことになる。ベンゼン環の分極率テンソルの主値は環内方向に大きく、環に垂直な方向で小さいので、それを反映して屈折率も $n_{TE} > n_{TM}$ となる。但し、屈折率の平均値 (\bar{n}) は3方向の平均をとることから n_{TE} 、 n_{TM} を使って下式より計算される。

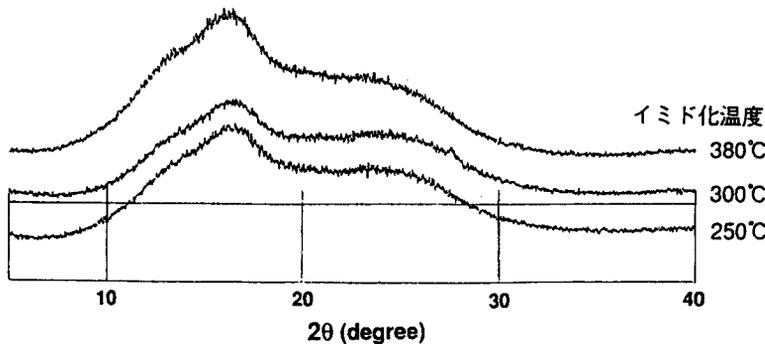
$$\bar{n} = \frac{2 \times n_{TE} + n_{TM}}{3}$$

高分子フィルムの複屈折 Δn は一般に $n_{TE} - n_{TM}$ で定義されるため、ポリイミドの Δn はベンゼン環の面内配向を反映して正の値として観測される場合が多い。しかし、ベンゼン環が基板に沿って完全に配向することは分子内の立体障害等の点から必ずしも有利ではなく、またポリイミドには基板から大きな応力がかかっていることも多いため、実際の系では「コンホメーションの安定性」と「ポリイミドと基板の相互作用」の均衡点で、ポリイミドの立体化学構造が決定されているものと考えられる。



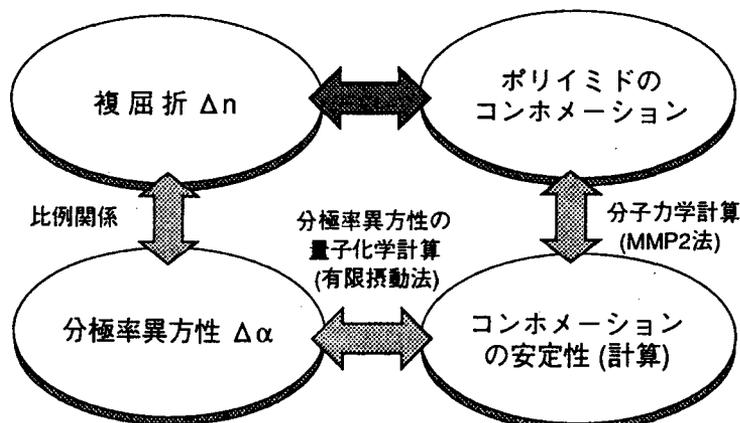
【図-1】分子の分極率テンソルとポリイミドの屈折率楕円体

ポリイミドのX線回折は古くから多くの測定例が知られているが、単結晶を得ることが難しいことから、結晶中でのコンホメーションの決定は難しいようである。特に光学用のフッ素化ポリイミドについては結晶性が非常に低く(あるいは完全な非結晶であり)、X線の回折を測定しても分子の繰り返し単位に相当するハローが見られるだけで、分子のコンホメーションや分子間のパッキングに関する情報を得ることはできない。[図-2]に最終イミド化温度を変化させたフッ素化ポリイミド6FDA/TFDBの広角X線の測定結果を示す。このポリイミドのガラス転移点(T_g)は335℃であるが、それ以上の温度で熱処理を行っても回折パターンに変化は現れない。しかし、このポリイミドについても屈折率は異方的であり、かつそれが変化するという事は、立体化学構造にも異方性が存在し、熱処理の過程でなんらかの「構造変化」があるものと考えられる。



【図-2】フッ素化ポリイミド(6FDA/TFDB)の広角X線測定

ポリイミドのコンホメーションは真空中に1分子鎖で存在しているのであれば、分子科学計算を用いてかなり正確に予測することができるが、実際にはその複屈折挙動が示しているように、フィルム of 作製状態やその後の熱処理によって大きく影響を受けるため、ポリイミド分子が計算から得られる「最安定構造」を常にとっていると考えることはできない。そこで、まずポリイミドの分極率異方性とそのコンホメーション変化にもなるとどのように変化するかを分子科学計算から明らかにし、次いでその結果を観測から得られたポリイミドの複屈折挙動及び分子力学計算から得られたコンホメーションの安定性と比較することによって、ポリイミドにおける複屈折の発現機構とコンホメーションの関連性が明らかにすることを試みた。以上で述べた各物理量の関係を[図-3]に示す。



【図-3】 測定と計算から得られる各物理量の関係

2.5.3 実験と計算の方法

屈折率の測定に用いたフッ素化ポリイミドは、N,N'-ジメチルアセトアミドを溶媒としテトラカルボン酸二無水物とジアミンから合成したポリアミド酸の溶液を、3インチの基板にスピンコートして、イナートオープン中で350℃まで段階的に昇温することで得た。スピンコートの条件はイミド化後の膜厚が10 μm になるように設定した。屈折率測定の試験片は、特にことわらない限り基板から剥離したポリイミドフィルムを10mm×10mmに切り出したものである。

フッ素化ポリイミドフィルムの屈折率(n_{TE} と n_{TM})は、アッペ型屈折計に偏光板を一枚組み合わせるだけで、比較的高い精度($\pm 2 \times 10^{-4}$)で測定することができる。測定は試料温度が23℃となるよう循環水で温度の制御を行い、また室温も23℃近辺となるよう空調で制御した。測定はナトリウムD線の波長に相当する589.3nmで行った。フィルムとプリズム面との接触が悪い場合には、測定用中間液(カーギル研究所製、屈折率1.7300)を使用した。

モデル化合物の立体エネルギーは、分子力学計算の一つであるMMP₂力場⁹⁾を用いて計算した。この方法は炭化水素に対して高い精度が得られるだけでなく、種々の官能基や有機金属基についてもかなり高い精度で実測値を再現するパラメーターが得られている。また単純ではあるが π 電子系のMO計算機能を組み入れてあるため、得られた π 電子非極在化エネルギーを生成熱の計算に取り込むことによって、共役あるいは芳香族性に基づくエネルギー安定化の補正が行われる。これは本論で扱うような非極在の π 電子を多く含む化合物を計算する上で都合がよい。

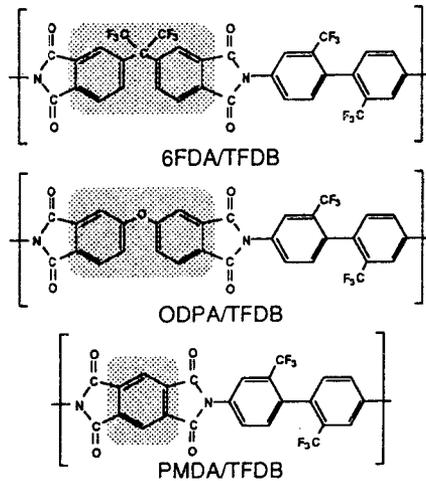
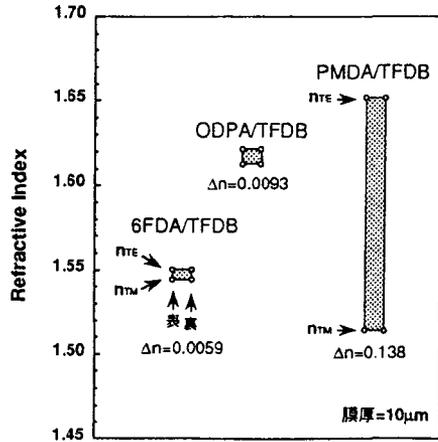
一方、モデル化合物の分極率異方性を評価するために、半経験的分子軌道法であるMNDO-PM₃法⁷⁾に有限摂動法⁸⁾を組み合わせることによって、化合物の分極率テンソルを精度よく計算する手法を開発した⁹⁾。特にこれまで半経験的分子軌道法の枠内では計算することが困難であった「異なる核上に存在する原子軌道間の双極子積分」を、スレーター軌道のかわりにSTO-6G基底を使うことで可能にした。その結果、これまで報告されているMINDO/3法やMNDO法による分極率テンソルの計算結果

を上回る実験値の再現性を示すことが明らかになった。

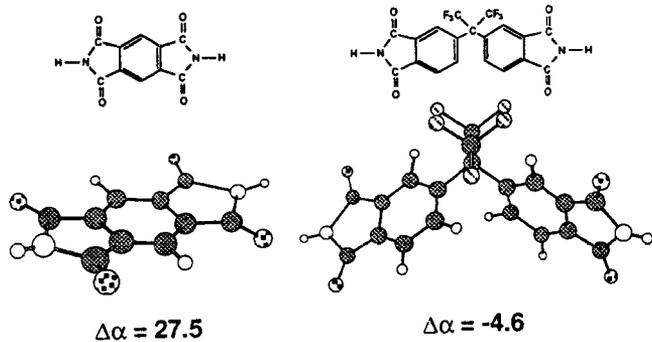
2.5.4 酸無水物の構造による複屈折の違い

【図-4】にシリコン基板上で作製した3種のフッ素化ポリイミド；6FDA/TFDB、ODPA/TFDB、PMDA/TFDBの剥離フィルムで観測された屈折率(n_{TE} と n_{TM})と複屈折(Δn)を示す。

まず、PMDA/TFDBは6FDA/TFDBの約20倍の複屈折を示している。3つのポリイミドで共通のジアミンであるTFDBは、 $-CF_3$ 基同士の大きな立体障害によって2つの $-CF_3$ 基が 100° をなすコンホメーションが最安定であり、かつその付近で $\Delta\alpha$ はほぼ0となるため、ジアミン部分が複屈折に及ぼす影響は無視してよい。結果として、これらの複屈折の原因は酸無水物部分の構造の違いに帰せられる。そこでまずPMDAと6FDA酸無水物部分のモデル化合物について $\Delta\alpha$ を計算した結果を【図-5】に示す。ここで6FDAの内部回転角は分子力学計算(MMP2法)で最適化された値を用いた。PMDAのモデル化合物は完全な平面構造を反映して正の大きな $\Delta\alpha$ を示している。一方、6FDAのモデル化合物は $\Delta\alpha$ が小さな負の値を示す($\Delta\alpha$ が負になること理由は後で考察する)。このことは、測定から得られた Δn の違いがモデル化合物の $\Delta\alpha$ の違いによって定性的に説明できることを示している。一方、ODPA/TFDBも6FDA/TFDBの1.5倍強の複屈折を示している。この2種のポリイミドについても、複屈折の差の原因は酸無水物部分の



【図-4】ポリイミドの化学構造と剥離フィルムの複屈折



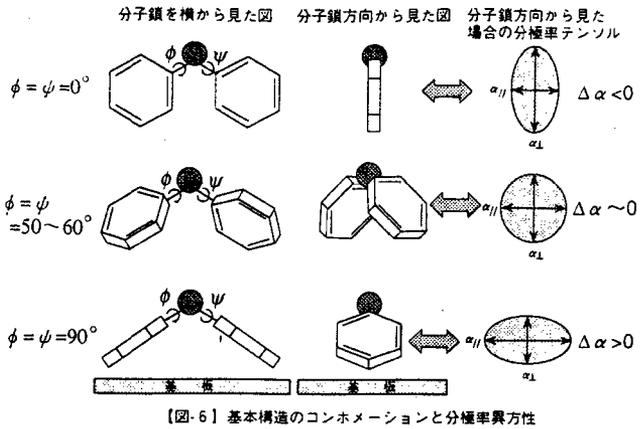
【図-5】PMDAと6FDAのモデル化合物における分極率異方性

構造の違いに帰せられる。PM DAのような1つのベンゼン環からなる酸二無水物には内部回転が存在しないが、6 FDAやODPAのように2つのベンゼン環がヒンジと呼ばれる2官能基で結ばれている場合には2つの内部回転角が存在し、[図-6]に示すようにそのコンホメーションは二面角(ϕ, ψ)で定義される。

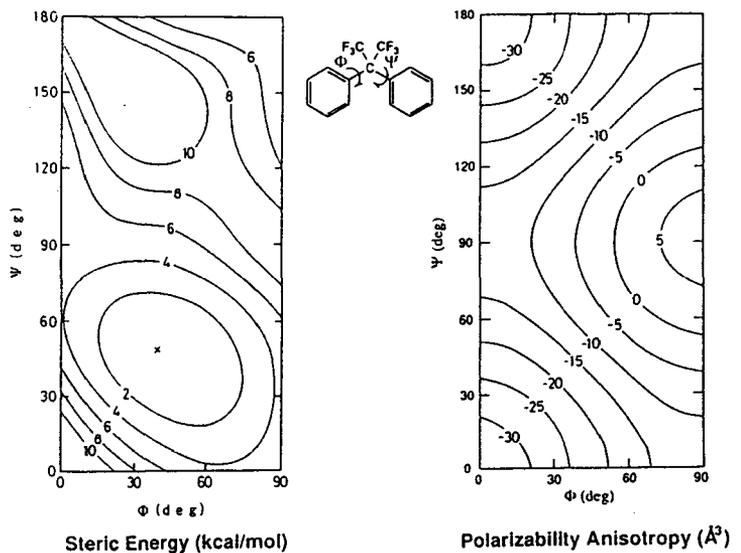
広角X線回折からポリイミドの分子軸(長軸)は基板にほぼ平行であることが報告されているので¹⁰、本論でも各分子構造の長軸が基板と平行であると仮定して議論をすすめる。まず、 $\phi = \psi = 90^\circ$ では2環が向き合っ

て基板に対して傘を伏せたようなコンホメーションとなる。この場合の分極率テンソルは横長の楕円体となり $\Delta\alpha$ は正の値を示す。分子力学計算によれば、このコンホメーションはODPAで最安定構造となる。次いで、 $\phi = \psi = 50 \sim 60^\circ$ では2環が互いに直交したようなプロペラ型のコンホメーションとなり、分子力学計算の結果によれば6 FDAにおいて最安定構造である。この時、分極率テンソルの形状はほぼ球形となり $\Delta\alpha \approx 0$ となる。従ってこの場合には複屈折が小さくなる可能性が高い。最後に、 $\phi = \psi = 0^\circ$ では2環が同一平面となり、基板に対して垂直に立ったコンホメーションとなる。この場合の分極率テンソルは縦長の楕円体となり $\Delta\alpha$ は負の値を示す。このコンホメーションは水素核同士の立体障害のためエネルギー的には不安定で、存在確率は低いと考えられる。6 FDAとODPAのモデル化合物について分子力学法から計算した立体エネルギー及び分子軌道法から計算した $\Delta\alpha$ のコンホメーション依存性を[図-7]及び[図-8]に示す。

ここに示すように ϕ と ψ はそれぞれ独立に回転することが可能であるが、コンホメーションマップは立体エネルギー、分極率異方性の双方とも、エネルギー的により安定な下半分で $\phi = \psi$ の線に対して対称の構造を示し、かつどちらの場合も最安定な構造が $\phi = \psi$ の線上にあるため、この対角線上で切りとった断面図を[図-9]に示した。



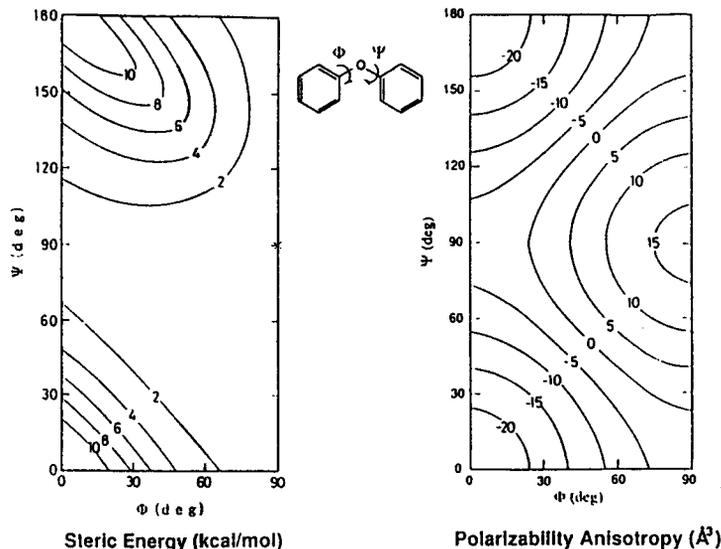
【図-6】基本構造のコンホメーションと分極率異方性



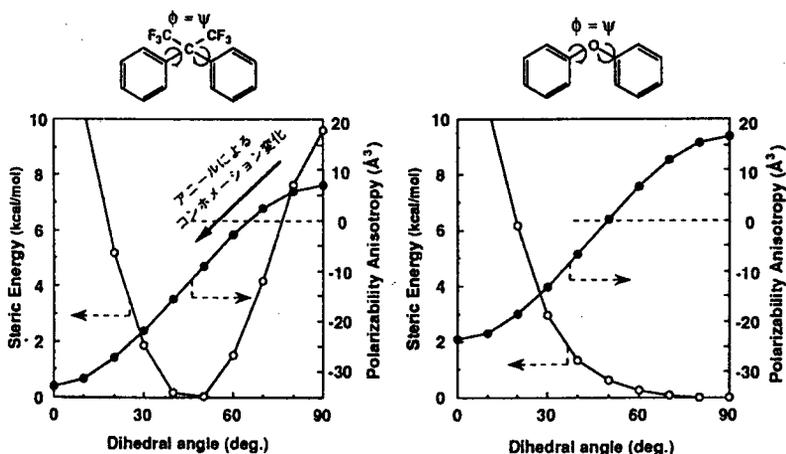
【図-7】6 FPAのモデル化合物における立体エネルギーと分極率異方性のコンホメーションに対する依存性

6FDAはヒンジ部分の-C(CF₃)₂-基が自由な回転を束縛するため安定構造の範囲は比較的狭く、最安定構造は45°, 45°である。この領域で $\Delta\alpha$ は小さな負の値を示す。一方、ODPAはヒンジ部分が-O-基であるため回転の自由度が大きく、ほぼすべてのコンホメーションをとり得るが、最安定構造は(90°, 90°)である。6FDAと比較するとODPAはすべて範囲で大きな値の $\Delta\alpha$ を示すものの、その二面角依存性は6FDAと非常によく似ており、 ϕ (= ψ)が小さいところで負、50°~65°で0となり、90°で正となっている。結局、2つのポリイミドの Δn に差が生

ずるのは、立体エネルギーの二面角(ϕ, ψ)依存性が異なるからで、6FDAの最安定構造付近で $\Delta\alpha$ は負、ODPAの最安定構造付近では $\Delta\alpha$ が正となっていることを反映したものと考えられる。



【図-8】 ODPAのモデル化合物における立体エネルギーと分極率異方性のコンホメーションに対する依存性



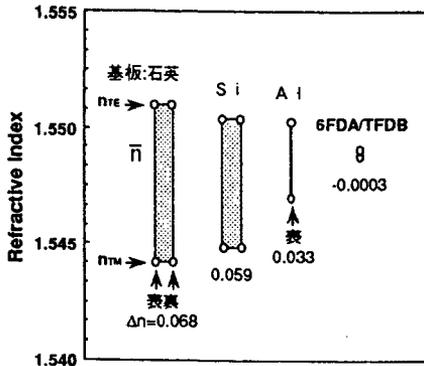
【図-9】 2つのベンゼン環からなる基本構造の分子内回転と分極率異方性

2.5.5 フィルムの剥離、基板の種類、熱処理が複屈折に及ぼす影響

【図-10】に6FDA/TFDBを用いて、シリコン基板上にフィルムを作製した場合と石英基板上に作製した場合について、また基板のままの状態と剥離した状態について測定した結果を示す。石英基板よりもシリコン基板で、また剥離する前よりも剥離した後で Δn は小さくなっている。【図-11】には、基板を変えて測定した6FDA/TFDBフィルムの屈折率と複屈折を示す。 図中の6FDA/TFDBとは、同じ組成のポリイミドの厚膜(150 μm)上にフィルム形成したもので、この試

料だけは剥離をせずに屈折率を測定した。熱膨張率が最も小さな（つまりポリイミドとの熱膨張率差が最も大きな）石英を基板に用いた場合の Δn が最も大きく、同じポリイミドを基板に用いた場合は、フィルム単独でアニールした場合と等しい最も小さな Δn を示す。これらの結果は、ポリイミドの複屈折がイミド化時の熱処理過程で生じた面内応力によるものであることを示している。

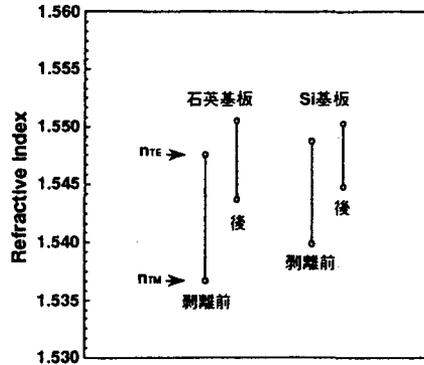
また、一度基板上で作製したポリイミドフィルムを剥離後、再度熱処理（アニール）した場合の Δn の熱処理温度依存性を[図-12]に示す。



【図-11】 基板の種類が複屈折に及ぼす効果

ミドのベンゼン環がより強く配向し、結果として大きな複屈折を示すと考えることができる。

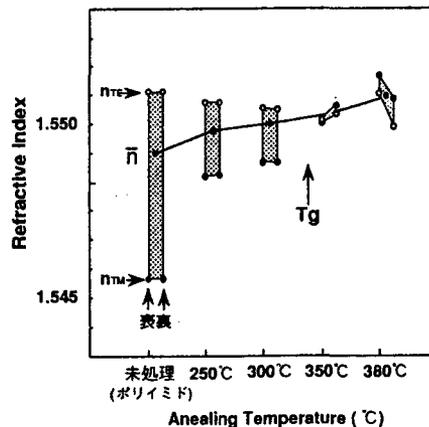
[図-6]について検討してみると、6FDAの構造に大きな「引っ張り応力」が図の左右からかかっている場合、膜厚方向には上下からは押しつぶす「圧縮応力」がかかるため、結果として6FDAは[図-6]一番下のような傘型に近いコンホメーションをとると考えられる。この時、二面角(ϕ, ψ)はともに 90° に近づき、計算によれば $\Delta\alpha$ は相対的に大きな正の値をとる。これが基板上でポリイミドを作製した後の状態（冷却後）に相当している。このコンホメーションは6FDAについてはエネルギー的に安定ではないから、基板との熱膨張率差が大きいほど面内応力がかかり、その結果として大きな $\Delta\alpha$ が観測される。しかし、フィルムの剥離とともに応力の一部は開放され、コンホメーションの二面角(ϕ, ψ)の値が小さな方向にわずかに移動するとともに $\Delta\alpha$ が減少する。これが剥離による Δn の減少として観測される。剥離フィルムの熱処理（アニール）過程では、 T_g 以下であってもベンゼン環や官能基の運動が起こるため面内の応力が徐々に開放されるとともに、6FDA部分の(ϕ, ψ)が 90° に近いところから(ϕ, ψ)が減少する方向に向かって緩和するため、それを反映して $\Delta\alpha$ も減少してゆく。このコンホメーション変化の過程を[図-9]内に矢印で示した。上述のように高分子はガラス転移点以上ではセグメント単位の自由な運動が始まるので、 380°C に至った時点では面内応力がほぼ完全に緩和され、ポリイミド分子は最安定に近いコンホメーションをとるものと考えられる。 380°C で熱処理をしたポリイミドで観測された負の Δn は、6FDA構



【図-10】 基板からの剥離が複屈折に及ぼす効果

複屈折は 250°C の熱処理でも未処理の $1/3$ 強まで低下するが、 T_g ($\approx 335^\circ\text{C}$)を超えた 350°C 付近で0となり、 380°C まで昇温すると n_{TE} と n_{TM} が逆転してわずかに負の複屈折を示す。これらの複屈折挙動は、6FDA部分のコンホメーション変化を反映していると考えることができ、ポリイミドと基板との熱膨張率差によって説明することができる。

6FDA/TFDBポリイミドはイミド化時にガラス転移点(T_g)以上に加熱されるため、その時点では面内の応力がほぼ完全に緩和されるが、ポリイミドの熱膨張率が基板よりも大きいために、温度降下にとまってポリイミドの面内に大きな「引っ張り応力」が加わる。この応力は両者の熱膨張率差が大きいほど、つまり基板の熱膨張率が小さいほど大きいため、それにとまってポリイ



【図-12】 剥離フィルムの熱処理温度と複屈折

造の最安定コンホメーションにおいて $\Delta\alpha$ が負の値を示すことと一致している。以上のように、6FDA/TFDDBポリイミドで観測される複屈折の挙動は、6FDA部分のコンホメーション変化を直接反映したものとして説明することができる。

2.5.6 まとめ

フッ素化ポリイミドにおいて複屈折が発現する機構を明らかにするとともに、ポリイミド分子の立体化学構造に関する情報をフィルムの複屈折挙動から得ることを目的として、分子力学計算で得られたポリイミド基本構造のエネルギー安定性と、分子軌道法を用いた有限摂動法から得られる分極率異方性を、複屈折の測定結果と比較しながら考察した。その結果、実測から得られた「化学構造の違いによる複屈折差」、「基板からの剥離や基板の種類が複屈折に及ぼす影響」、「無応力状態での熱処理過程における複屈折変化」などが、ポリイミドの基本構造のコンホメーションの違い(変化)を反映したものとして説明できることが明らかとなった。

文献

- 1) · R.Reuter, H.F ranke, and C.F eger, *Appl.Opt.*, 27, 4565 (1988)
· R.Reuter, D.Wagner, and H.F ranke, *SPIE. Vol.1147*, 271 (1989)
· T.Matsuura, Y.Hasuda, S.Nishi, and N.Yamada, *Macromolecules* 24, 5001 (1991)
· S.Sasaki, T.Matsuura, S.Nishi, and S.Ando,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 227, 49 (1991)
· S.Ando, T.Matsuura, and S.Sasaki, *Macromolecules*, 25,
5858 (1992)
- 2) 安藤慎治、松浦 徹、佐々木重邦、高分子学会予稿集(投稿中)
- 3) 安藤慎治、松浦 徹、佐々木重邦、高分子学会予稿集, 41(3), 957 (1992)
- 4) 高分子の複屈折性についての総説を以下に示す。
· 真鍋健二・庭野正広 *高分子*, 40, 676 (1991)
· 金井俊孝・柴田康雅 *成形加工*, 2, 2 (1990)
· 森谷雅彦・真鍋健二 *プラスチックエージ*, 11号 184 (1986)
· 井上 隆・斉藤 拓 *機能材料*, 3号 21 (1987)
- 5) L.R.G.Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity" 3rd.Ed.
Clarendon Press, Oxford (1975)
- 6) N.L.Allinger, 大沢映二 訳, *分子力学*, 啓学出版 (1986)
- 7) J.J.P.Stewart, *J.Comp.Chem.*, 10, 209 (1989)
- 8) J.A.Pople, J.M.McIver, and N.S.Ostlund, *J.Chem.Phys.*,
49, 2960 (1968)
- 9) S.Ando, to be published
- 10) D.Y.Yoon,, W.P arrish, L.E.Depero, and M.Ree.,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 227, 387 (1991)