

BPDA/PDA ポリイミド薄膜の熱光学係数と その異方性に及ぼす前駆体および構造異性の影響

(東工大理工) ○松村 晃子・照井 貴陽・安藤 慎治、(豊橋技科大工) 阿部 陽・竹市 力

BPDA/PDA ポリイミドには3種類の構造異性体があり、分子鎖の屈曲性が異なっている。それらの屈折率の温度依存性(熱光学係数)は、屈折率、熱膨張率の上昇につれて増加する傾向にあり、構造の直線性が高い *s*-BPDA/PDA では凝集が密であり熱膨張率が小さいため熱光学係数の絶対値が屈折率から予想される値より小さくなった。また、異なる前駆体(アルキルエステル)から得られた *s*-BPDA/PDA は、ポリアミド酸から得られたポリイミドに比べイミド化時に脱離する低分子成分が大きく凝集が疎であり熱膨張率が大きいため、結果として熱光学係数の絶対値が大きいと理解される。

[緒言] 近年、ポリイミド(PI)を光波回路に応用する研究が活発化している。^{1,2)} 高分子系の導波路材料は無機系ガラス材料に比べ、熱光学係数(屈折率の温度依存性)が1桁以上も大きいことから、熱光学スイッチなどへの応用が期待され、消費電力の低減や応答速度の向上が期待されている。高分子材料における熱光学係数 dn_{av}/dT は Lorentz-Lorenz の式の温度微分から以下のように表される。

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

(1)式から平均屈折率 n_{av} と熱膨張率 β が大きくなるほど熱光学係数の絶対値が大きくなることが分かる。ここで、Fig.1 に示すように BPDA/PDA には3種の構造異性体が存在し、分子鎖の直線性がそれぞれ異なっている。そのため線熱膨張率(CTE)やガラス転移温度も差異が存在する。^{3,4)} また、前駆体をポリアミド酸(PAA)からポリアミド酸アルキルエステル(PAE)に変える

と、イミド化時に脱離する低分子成分(水→アルコール)の大きさが異なる。三輪ら⁵⁾は PAA と PASE から作製した PI の CTE を測定し、脱離成分が大きいほど CTE が大きいことを、また竹市ら⁶⁾は短鎖アルキルを前駆体を用いた場合に分子配向が低下するが、一方、長鎖アルキルを用いた場合には配向が向上することを報告している。このように構造異性体や前駆体を変えて作製したポリイミドは、凝集や配向など分子鎖の状態が大きく変化することが考えられる。凝集が疎であるとき自由体積が大きいため β が大きくなり、熱光学係数が大きくなることが予想される。また、熱光学係数の偏波依存性 $d(\Delta n)/dT$ は複屈折 Δn と dn_{av}/dT に依存し、配向の程度が高くなると $d(\Delta n)/dT$ が大きくなることを考えられる。そこで本研究ではこれらの PI を用いて n_{av} と β を変化させ、熱光学係数 dn_{av}/dT とその偏波依存性 $d(\Delta n)/dT$ を制

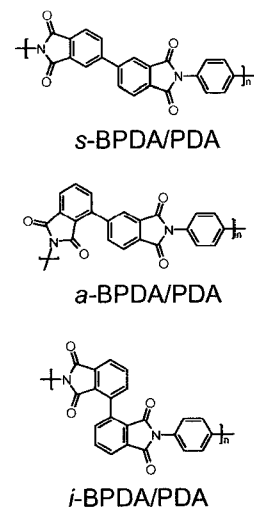


Fig.1 Structural isomers of BPDA/PDA PIs.

御することを目的とした。

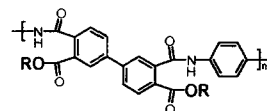
[実験] BPDA-PDA ポリイミドの構造異性体として *s*-BPDA/PDA(*s*), *a*-BPDA/PDA(*a*), *i*-BPDA-PDA(*i*)の3種(Fig.1)を用いた。これらPAAのDMAc溶液をSi基板上にスピコートし、窒素気流下で乾燥後350°C/1hでイミド化(-1)、剥離フィルムは窒素気流下で乾燥後に剥離し、350°C/1hでイミド化(-2)、350°C/1h+400°C/1hでイミド化(-3)を行いPI膜を作製した。*i*-BPDA/PDAは分子鎖の屈曲性が高く、基板上フィルムと350°Cでイミド化した剥離フィルムの作製が困難であった。また、*s*-BPDA/PDAの前駆体としてPAA(A)とPAE(methyl(E1), propyl(E3), pentyl(E5), octyl(E8))を用いフィルムを用いた。前駆体溶液をシリコン(-c)またはガラス(-d)基板上にスピコートし、乾燥後減圧下で160°C/1h+250°C/1h+350°C/1hでイミド化を行った。*-d*の試料はイミド化後に基板から剥離して熱光学係数を測定した。屈折率の温度可変測定は、プリズムカップラー(Metricon PC-2000)を用い1.320 μ m、測定温度範囲35~85°C、相対湿度17~19%で高温過程において行った。

[結果 考察] 偏光IRスペクトルから算出した配向関数 P_{200} をFig.3に示す。 P_{200} は挿入図における分子鎖とフィルム間の各 θ より次式で表される。

$$P_{200} = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 \quad (-0.5 < P_{200} < 1) \quad (2)$$

P_{200} はポリイミドの主鎖が面内に完全配向したとき0.5、無配向のとき0である。BPDA-PDAの構造異性体はそれぞれ分子鎖の直線性が大きく異なり、Fig.3に示されるように*s*体は面内に強く配向しているが、*a*, *i*体はほぼ等方的であり、面内方向への優先的な配向は見られない。

次に、屈折率の等方平均値 n_{av} を比較すると(Fig.4)、 $s > a > i$ の順で小さくなった。これは分子鎖の直線性の低下に伴い、凝集状態が疎になったためと考えられる。また、面内/面外複屈折 Δn も $s > a > i$ の順で小さくなっており(Fig.5)、直線性の高い*s*体ほど分子鎖がフィルム面内に配向していることが示され、ATR-IR測定から得られた配向関数の結果と一致した。



R=H, -CH₃, -(CH₂)_nCH₃ (n=2,4,7)

Fig.2 Precursors of *s*-BPDA/PDA polyimide.

E1: -CH₃, E3: -CH₂CH₃
E5: -(CH₂)₄CH₃, E8: -(CH₂)₇CH₃

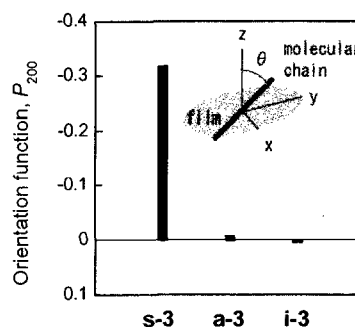


Fig.3 Orientation function (P_{200}) for BPDA/PDA isomers.

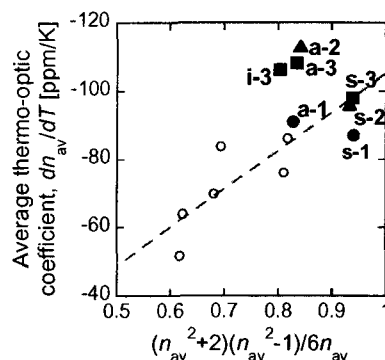


Fig.4 Average thermo-optic coefficients (dn_{av}/dT) vs. refractive indices for BPDA/PDA isomers.

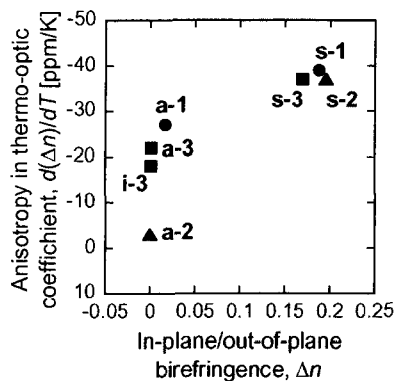


Fig.5 Anisotropies in thermo-optic coefficient ($d(\Delta n)/dT$) vs. birefringences (Δn) for BPDA/PDA isomers.

n_{av} と dn_{av}/dT の関係をFig.4に示す。基板上フィルム(-1)と比較すると柔軟な構造のa-1は既存の非晶性ポリイミド⁹⁾と同様の傾向を示すのに対し、s-1ではその傾向から大きく外れている。これは直線性の高いs体では分子鎖がより密に凝集しており、他のポリイミドに比べ熱膨張率が小さいためと考えられる。また、剥離フィルムはイミド化温度の違い(-2, -3)によらず基板上フィルムより dn_{av}/dT が大きくなっている。剥離フィルムではイミド化後の降温過程において基板による拘束がなく、基板上フィルムに比べて残留応力が小さいために凝集が疎になったことによると考えられる。

さらに、構造異性体について Δn と $d(\Delta n)/dT$ の関係を比較すると(Fig.5)、 Δn が大きいほど $|d(\Delta n)/dT|$ が大きい傾向にある。大きな Δn を示すs体のような剛直なポリイミドでは分子鎖がフィルム面内に強く配向していることから、面内方向と面に垂直方向での線熱膨張率の異方性が大きい $|d(\Delta n)/dT|$ が大きくなったと考えられる。また Δn がほぼ0のフィルムにおいても $d(\Delta n)/dT$ が正なのは、配向だけでなく残留応力による効果と考えられる。a-2の $|d(\Delta n)/dT|$ が0であるのはフィルムが脆く応力が解放されたためと考えられる。

一方、PAEから作製したポリイミドフィルムの $|P_{200}|$ は、PAAから作成したポリイミドフィルムに比べて短鎖アルキルエステルでは小さく、アルキル鎖が長くなるほど大きくなっている(Fig.6)。これは単色偏光から面内配向度を算出した竹市らの報告⁹⁾と一致しており、短鎖アルキルでは大きな脱離基により配向が乱れるが、長鎖アルキルでは脱離したアルコールが可塑剤の効果を示し配向が高くなることにより説明できる。

また、すべてのPAEにおいてPAAよりも面内のCTEが大きくなっており、さらにアルキル鎖が長くなるほど大きくなる傾向にある(Fig.7)。 P_{200} とCTEの傾向が一致していないことから、CTEの増大は配向の乱れによるものではなく、イミド化時に脱離する低分子成分(アルコール)の体積がPAAの H_2O よりも大きく、分子鎖の凝集が疎になったことが主な要因と考えられる。そのため、体積熱膨張率 β の変化の傾向はCTEの傾向と同様で

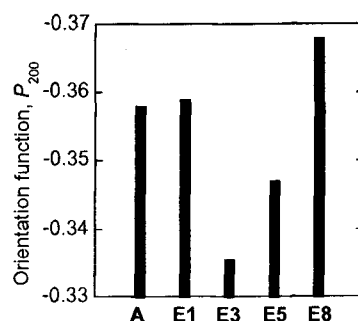


Fig.6 Orientation function (P_{200}) for s-BPDA/PDA PIs derived from different precursors.

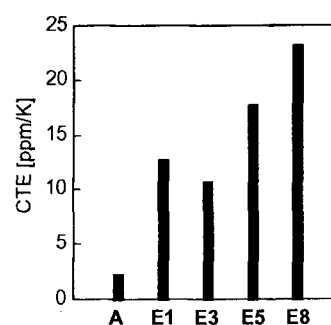


Fig.7 Coefficients of thermal expansion for s-BPDA/PDA PIs derived from different precursors.

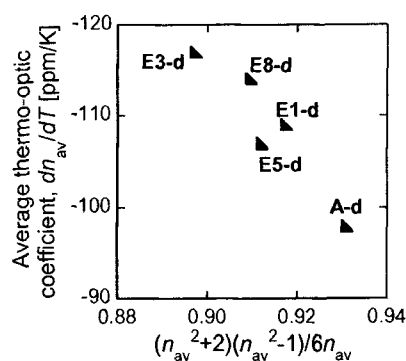


Fig.8 Average thermo-optic coefficients (dn_{av}/dT) vs. refractive indices for s-BPDA/PDA PIs derived from different precursors.

あると考えることができる。

PAE から作製した PI の n_{av} は PAA から作製した PI より小さい。(Fig.8) PAE ではイミド化時の脱離成分が PAA よりも大きく、また PAA よりもイミド化温度が 50°C 以上も高いため、PI 分子鎖の凝集状態が疎になったためと考えられる。

Fig.8 に見られるように PAE を用いた場合の $|dn_{av}/dT|$ は PAA を用いた場合に比べ、 n_{av} が減少しているにも関わらず大きな値を示した。CTE の結果から示唆されるように凝集が疎になり β が大きくなったことによる熱光学係数への効果が、屈折率低下による効果を上回ったためと考えられる。

また PAE から作製したポリイミドにおいて $|dn_{av}/dT|$ が大きいほど $|d(\Delta n)/dT|$ も大きくなる傾向がある(Fig.9)。一方、PAA から作製したポリイミドフィルムは $|dn_{av}/dT|$ が小さいにも関わらず $|d(\Delta n)/dT|$ が PAE と同程度である。これは短鎖アルキルエステル(PAE)を前駆体として用いると上に示すように得られるポリイミドの配向の程度が低くなる。そのため PAA を前駆体として用いる方が、得られるポリイミドの線熱膨張率の異方性が大きくなり、その結果、 $|d(\Delta n)/dT|$ が大きくなったと考えられる。

[結論] BPDA/PDA の構造異性体において剛直な s 体を用いると凝集が密になり熱膨張率が小さくなるため、屈折率が高いにも関わらず a, i 体と変わらない熱光学係数を示した。また、前駆体を変えて s-BPDA/PDA を作製すると脱離成分の大きいポリアミド酸アルキルエステルを用いたとき、ポリアミド酸に比べ凝集が疎になり熱膨張率が大きくなるため熱光学係数が大きくなった。

[参考文献]

- 1) S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 219 (2004).
- 2) 松田祥一, 安藤慎治, *高分子論文集*, **61**, 29 (2004).
- 3) Y. J. Tong, S. L. Liu, H. M. Guan, and M. X. Ding, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 101 (2002).
- 4) M. Hasegawa, N. Sensui, Y. Shindo, and R. Yokota, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 2499 (1999).
- 5) T. Miwa, Y. Okabe, and M. Ishida, *Polym. J.*, **31**, 4945 (1997).
- 6) T. Takeichi, M. Zuo, and M. Hasegawa, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 3011 (2001).
- 7) Y. Terui and S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755 (2003).

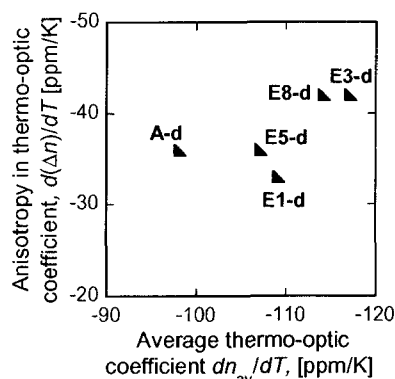


Fig.9 Average thermo-optic coefficients (dn_{av}/dT) vs. anisotropies in thermo-optic coefficient ($d(\Delta n)/dT$) for s-BPDA/PDA PIs derived from different precursors.