

低屈折率含フッ素ポリイミド/MgF₂ナノハイブリッド材料の創製と光学特性

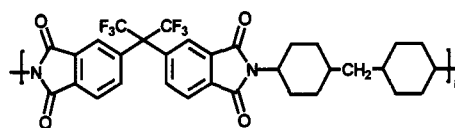
東工大院理工 ○鈴木 温久・安藤 慎治

[要旨]

低屈折率を示す含フッ素半芳香族ポリイミド(PI)のさらなる低屈折率化をめざして、フッ素ガラスのひとつである MgF₂ とのハイブリッド薄膜を作製した。ハイブリッド薄膜の作製においては、粒子の凝集による透明性低下を抑制するため、MgF₂ のナノ粒子を PI マトリックス中で自発的に析出させる方法(*in situ* 析出法)を用いた。遠赤外吸収(Far-IR)スペクトルや固体 ¹⁹F NMR スペクトルにより、300°Cで加熱した薄膜中での MgF₂ の前駆体から MgF₂ への熱分解反応が確認された。得られたハイブリッド薄膜は、粒子の凝集による光散乱が見られず、高い透明性を示した。最高イミド化温度を 200, 250, 300°Cとしたハイブリッド薄膜において、それぞれ-0.031(-2.04 %), -0.033(-2.15 %), -0.013(-0.83 %)の屈折率低下が見られた。吸水の影響を調べた結果、200, 250°Cでイミド化した場合に比べ、300°Cでイミド化したハイブリッド薄膜は純粋な PI 薄膜と同等の高い屈折率安定性を示した。

[緒言]

低屈折率材料はディスプレイの反射防止膜、EL 素子の光取出し効率向上膜等に用いられている。汎用の低屈折率ポリマーは耐熱性が低いため、高温工程では使用が限定されてしまう。一方、ポリイミド(PI)は耐熱性に優れた高分子材料であり、我々は含フッ素 PI (FPI)が高い透明性と低屈折率を示すことを報告している[1]。また近年、ポリマーと金属や無機化合物をハイブリッド化させることで、ポリマー単体では発揮できない性能や機能を有する材料の開発が多く報告されている。ハイブリッド化のプロセスには、ナノ粒子をマトリックス中に直接混合する方法と、ナノ粒子の前駆体をマトリックス中で *in situ* で析出させる方法が考えられる。前者は最も簡便な混合方法であるが、粒子が高い表面エネルギーにより凝集しやすい。それに対し後者は、マトリックス中で前駆体を反応させる条件によってハイブリッド薄膜の性質が変化するため、前駆体の反応条件の制御が必要となるが、粒子の凝集が前者より起こりにくい。このため、後者は光散乱による透明性の低下を抑制可能な方法であり、ハイブリッド薄膜を光学材料として用いる場合には優れた作製方法であると言える。本研究では、半芳香族 FPI (Scheme 1) の透明性を維持させたまま、その屈折率をさらに低下させることを目的として、低屈折率ガラスである MgF₂ の *in situ* 析出によるナノハイブリッド化によって低屈折率 PI 薄膜を調製し、その光学特性を解析した。



Scheme 1 6FDA-DCHM polyimide.

[実験]

酢酸マグネシウム・4水和物 (Mg(CH₃COO)₂·4H₂O) にトリフルオロ酢酸、イソプロパノール、水を加え、攪拌後に 200°Cで真空乾燥させることで、MgF₂ の前駆体である Mg(CF₃COO)₂ (MgTFAc) を調製した。FPI の前駆体であるポリアミド酸シリルエステル (PASE)と MgTFAc を DMAc 溶液中で混合し、スピコート後、PASE の熱イミド化と同時に MgF₂ のナノ粒子を PI フィルム中、*in situ* で析出させた。ハイブリッド薄膜中の Mg のモル比は FPI の単位構造に対して 50~150 mol%とし、最終イミド化温度をそれぞれ 200, 250, 300°Cとして薄膜を作製した。最終イミド化温度での保持時間は 90 分とした。波長: λ=1324 nm での面内(*n*_{TE})及び面外(*n*_{TM})の屈折率を Prism coupler (Metricon PC-2010)により測定し、平均屈折率: $n_{av} (= \sqrt{(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)}/3)$ を求めた。また、MgTFAc 粉末の密度をピクノメーターにより測定し、屈折率は DMAc 溶液を用いた外挿法より求めた。

[結果・考察]

(1) MgTFAc 粉末の反応

Fig. 1 に MgTFAc 粉末の熱重量分析 (TGA)を示す。200°Cまでの重量減少は MgTFAc 表面に吸着した水分の脱離と考えられる。Fig. 1 より、MgTFAc では 230°C付近から熱分解反応が始まり、300°Cではほぼ完全に熱分解反応が進行していることがわかる。Fig. 2 に 200, 250, 300°Cで 90 分間加熱した MgTFAc 粉末の Far-IR スペクトルを示す。250, 300°Cで加熱することにより MgTFAc の $-\text{CF}_3$ のピーク(525 cm^{-1})が消失し、Mg-F の変角振動のピーク(270 cm^{-1}) [2]が現れることから、MgTFAc から MgF₂ への熱分解反応の進行が確認された。Fig. 3 に 200, 250, 300°Cで 90 分間加熱した MgTFAc 粉末の X 線回折 (XRD) パターンを示す。XRD においても Far-IR スペクトルと同様、250, 300°Cでの加熱により、既に報告されている MgF₂ 結晶由来のピーク [3]が現れることから、MgTFAc から MgF₂ への熱分解反応の進行と、MgF₂ の結晶化が確認された。また、Fig. 4 に 200, 250, 300°Cで 90 分間加熱した MgTFAc の固体 ¹⁹F MAS NMR スペクトルを示す。250, 300°Cで加熱した場合、MgTFAc 由来 (-75.5 ppm)のピーク強度が減少し MgF₂ 由来 (-194.8 ppm)のピーク [4]が明瞭に現れた。また、ピークの面積比から熱分解反応の反応率は 200, 250, 300°Cでそれぞれ、0%, 94.5%, 99.5%と算出される。

(2) ハイブリッド薄膜中での MgTFAc の反応

Fig. 5 に最終イミド化温度を 200, 250, 300°Cとしたハイブリッド薄膜の Far-IR スペクトルを示す。200, 250°Cで加熱した薄膜では、Fig. 2 で示した Mg-F の変角振動のピーク(270 cm^{-1})は見られず、MgTFAc の熱分解反応は進行していないと考えられる。一方、300°Cで加熱した薄膜では、このピークが観測された。同様に、Fig. 6 に最終イミド化温度を 200, 250, 300°Cとしたハイブリッド薄膜の固体 ¹⁹F MAS NMR スペクトルを示す。300°Cでイミド化したハイブリッド薄膜では、MgTFAc 由来 (-75.5 ppm)のピーク強度が減少し、一方 MgF₂ 由来 (-194.8 ppm)のピークが現れた。これらのピークの面積比から、薄膜中での熱分解反応の反応率は 93.3%と算出された。また、Figs. 2, 3, 4 から、MgTFAc 粉末を 250°Cで加熱した場合は MgF₂ への熱分解反応の進行が示唆されたのに対し、Figs. 5, 6 からハイブリッド薄膜を 250°Cでイミド化しても、薄膜中での MgTFAc の熱分解反応は起きていないことがわかった。これは、PI と MgTFAc

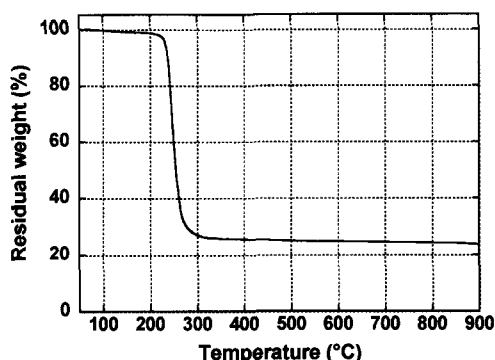


Fig. 1 TGA of MgTFAc powder.

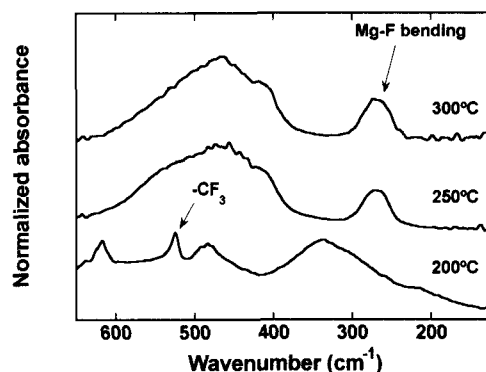


Fig. 2 Far-IR spectra of MgTFAc powder cured at 200, 250 and 300°C.

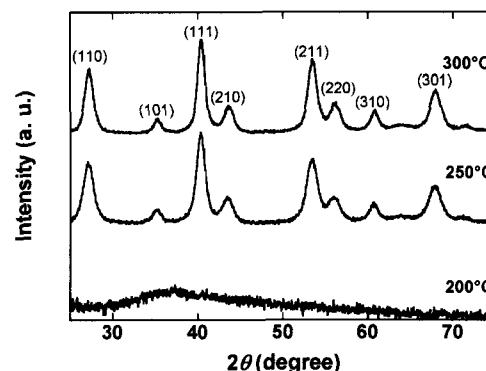


Fig. 3 XRD spectra of MgTFAc powder cured at 200, 250, and 300°C.

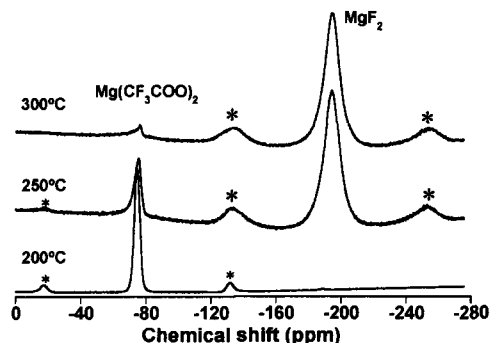


Fig. 4 Solid state ¹⁹F MAS NMR spectra of MgTFAc powder cured at 200, 250, and 300°C.

間の電子的な相互作用によって MgTFAc がより安定な状態となり、熱分解反応の開始温度が高くなったためであると考えられる。

(3)ハイブリッド薄膜の特性

Fig. 7にPIハイブリッド薄膜のUV-vis スペクトルを示す。300°Cで加熱した試料ではわずかに長波長側に裾を引いているが、全てのハイブリッド薄膜はほぼ無色透明であり、薄膜作製に用いた *in situ* 析出法によって粒子の凝集を効果的に抑制できたことがわかる。Fig. 8 に薄膜の屈折率のハイブリッド濃度に対する変化を示す。MgTFAc の添加量増加に対して、ハイブリッド薄膜の屈折率が線形に低下し、それらの屈折率は下記式(1)から算出した値とほぼ一致した。

$$\frac{n_h^2 - 1}{n_h^2 + 2} = f_p \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} + f_m \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} + f_M \frac{n_M^2 - 1}{n_M^2 + 2} \quad (1)$$

上式において、 n は屈折率、 f は体積分率、添字の h, p, m, M はそれぞれ、ハイブリッド薄膜、PI、MgTFAc、MgF₂ を表す。ここで、MgTFAc と MgF₂ の密度をそれぞれ 2.189, 3.148 とし、 n_m と n_M をそれぞれ 1.366, 1.373 とした。また、Fig. 6 の結果から MgTFAc → MgF₂ の反応率を 93.3 % と決定し、また PI の密度を 1.4 と仮定した。200, 250, 300°C で加熱した Mg : 150 mol% のハイブリッド薄膜において、それぞれ -0.031 (-2.04 %), -0.033 (-2.15 %), -0.013 (-0.83 %) の屈折率低下が見られた。200, 250°C で加熱した試料の屈折率が 300°C のそれに比べて低いのは、MgTFAc の密度が屈折率とともに MgF₂ に比して小さいため (1) 式における f_m が増加し、ハイブリッド薄膜の屈折率を低下させるためと考えられる。

(4)ハイブリッド薄膜の安定性

Fig. 9 にハイブリッド薄膜の TGA を示す。ハイブリッド濃度を 0, 50, 100, 150 mol% として、300°C でイミド化を行ったハイブリッド薄膜の 5 % 重量減少温度はそれぞれ、433, 424, 405, 403°C であった。ハイブリッド濃度を高くするに従って 5 % 重量減少温度が下がるのは、Figs. 5, 6 で示したように、300°C で薄膜を加熱しても MgTFAc は完全には熱分解しておらず、300°C 以上の温度での加熱により MgTFAc の熱分解反応がさらに進み、重量が減少したためである。Table 1 にハイブリッド薄膜の屈折率

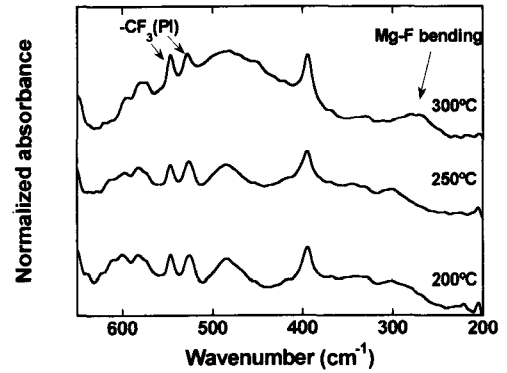


Fig. 5 Far-IR spectra of PI hybrid films (Mg:100 mol%) cured at 200, 250, 300°C.

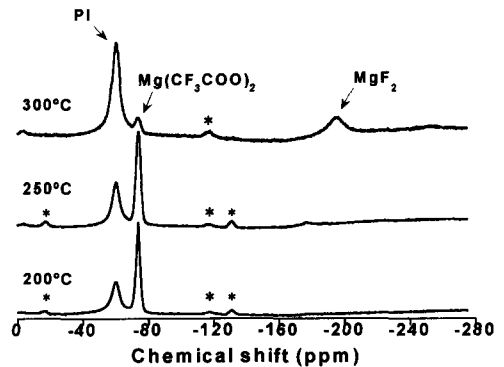


Fig. 6 solid state ¹⁹F MAS NMR spectra of PI hybrid films (Mg:100 mol%) cured at 200, 250, 300°C.

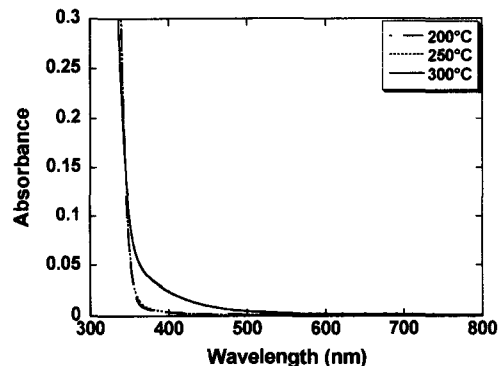


Fig. 7 UV-vis absorption spectra of PI hybrid films cured at 200, 250, 300°C (Mg:50 mol%).

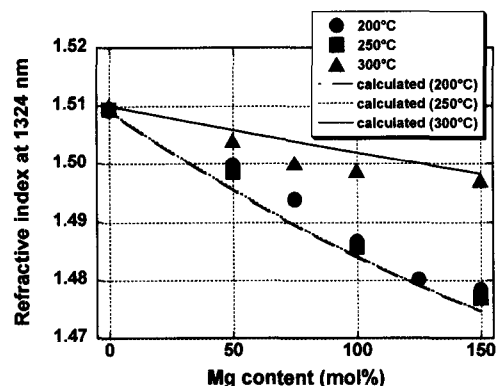


Fig. 8 Refractive index changes of PI hybrid films cured at 200, 250, 300°C (measured at 1324 nm).

の吸水に対する安定性を調べた結果を示す。屈折率 n (before)]を予め測定したハイブリッド薄膜を水に2時間浸漬し、180°Cで2時間真空乾燥後、屈折率 n (after)]を測定した。200, 250°Cでイミド化した薄膜は、300°Cでイミド化した薄膜に比べて浸水による屈折率変化が大きい。これは薄膜中に存在する未分解のMgTFAcがわずかに溶け出したことによると考えられる。しかし、吸水→乾燥後もハイブリッド処理をしないPI薄膜に比べると低い屈折率を示すことから、溶出したのは表面付近のMgTFAcと考えられる。一方、300°Cでイミド化した薄膜は純粋なPI薄膜と同等の屈折率変化のみを示し、吸水に対して非常に安定性が高いことが明らかとなった。

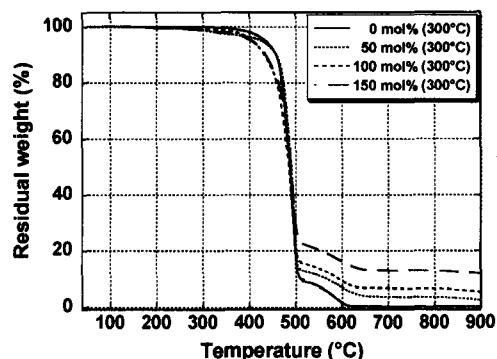


Fig. 9 TGA of PI hybrid films cured at 300°C.

Table 1 Water Resistivity of PI hybrid films.

| Temp.(°C) | Mg content | n (before) | n (after) | Difference | Change of n (%) |
|-----------|------------|--------------|-------------|------------|-------------------|
| 200°C | 50 mol% | 1.4996 | 1.5004 | 0.00075 | 0.050 |
| | 100 mol% | 1.4869 | 1.4887 | 0.00181 | 0.122 |
| 250°C | 50 mol% | 1.4986 | 1.4993 | 0.00067 | 0.045 |
| | 100 mol% | 1.4859 | 1.4874 | 0.00150 | 0.101 |
| 300°C | 0 mol% | 1.5092 | 1.5091 | -0.00009 | -0.006 |
| | 50 mol% | 1.5038 | 1.5037 | -0.00011 | -0.007 |
| | 100 mol% | 1.5001 | 1.5000 | -0.00008 | -0.005 |

[結論]

In situ 析出法を用いて含フッ素ポリイミド(PI)/フッ化マグネシウム(MgF₂)ハイブリッド薄膜を調製した。遠赤外吸収(Far-IR)スペクトルや固体 ¹⁹F MAS NMR スペクトルから、300°Cで加熱した薄膜では、PIマトリックス中におけるMgF₂前駆体(MgTFAc)からMgF₂への熱分解反応が確認された。また、薄膜中でのMgTFAcの熱分解反応開始温度は、MgTFAc粉末の開始温度よりも約40°C高いことが明らかとなった。これは、PIとMgTFAc間の錯体形成に類似の静電的な相互作用が原因と考えられる。得られた薄膜は無色であり、また粒子の凝集に起因する光散乱は見られず高い透明性を示した。最高イミド化温度を200, 250, 300°Cとしたハイブリッド薄膜において、それぞれ-0.031(-2.04%), -0.033(-2.15%), -0.013(-0.83%)の屈折率低下が見られた。200, 250°Cで加熱した薄膜の屈折率が300°Cに比べて低いのは、MgTFAcの屈折率と密度がMgF₂と比べて低いためと考えられる。吸水に対する屈折率の安定性を調べた結果、200, 250°Cでイミド化したハイブリッド薄膜に比べ300°Cでイミド化した試料は純粋なPI薄膜と同等の高い安定性を示した。これは200, 250°Cでイミド化したハイブリッド薄膜において、水に浸漬した際に薄膜表面付近のMgTFAcが溶出したと考えられる。

[参考文献]

- [1] S. Ando, Y. Watanabe and T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5254 (2002).
- [2] J.K. Murthy, U. Gross, S. Rudiger, E. Kemnitz and J.M. Winfield, *J. Solid State Chem.*, **179**, 739 (2006).
- [3] C. Lorenzo-Martin, D. Singh, J. Johnson, J.L. Routbort, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **27**, 3371 (2007).
- [4] S. Hayashi and K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 913 (1990).