

ポリイミド/ZnO ハイブリッド薄膜の高透明化と屈折率制御

東工大院理工 ○鈴木 温久・安藤 慎治

[要旨]

高透明性・高屈折率・低波長分散性を示すポリイミド (PI)材料の創製を目的として、PI に比べ高い屈折率を示す透明酸化物：酸化亜鉛 (ZnO)とのハイブリッド薄膜を作製した。PI/ZnO ハイブリッド薄膜の作製において粒子の凝集による透明性低下を抑制するため、ZnO ナノ粒子をPIマトリックス中で自発的に析出させる”*In situ* 析出法”を用いた。遠赤外吸収 (Far-IR)スペクトルや温度可変 IR スペクトルにより、薄膜中での ZnO 前駆体から ZnO への熱分解反応を確認した。Zn(NO₃)₂·6H₂O を ZnO の前駆体として用いて得られるハイブリッド薄膜は着色したが、110°Cで予め熱処理した前駆体を用いるか、またはポリアミド酸溶液の代わりに可溶性PI溶液をPI前駆体の溶液として用いることで透明性が向上した。全芳香族の 6FDA-BAFL または半芳香族の BPDA-DCHM をマトリックスとしたハイブリッド薄膜において、それぞれ最大で+0.0037 (+0.25 %), +0.0130 (+1.10 %) の屈折率上昇が確認された。ハイブリッド化により屈折率上昇とともに屈折率分散の増大が見られたが、PI の構造を変化させた場合と比較して、BPDA-DCHM をマトリックスに用いて ZnO をハイブリッド化した方が分散の増加に比して屈折率上昇の効果がより強く働くことが示された。

[緒言]

イメージセンサ等の光学素子材料には、高透明・高屈折率に加え、高耐熱性と低波長分散性が求められる。ポリイミド(PI)は耐熱性に優れ、高置換基や脂環構造を導入することで透明性が向上できることが知られている [1,2]。また、ポリマーと無機化合物をハイブリッド化させ、物性を向上させる研究が数多く行われている[3]。ハイブリッド化のプロセスには、無機粒子をマトリックス中に直接混合する方法と、溶解した無機粒子の前駆体をマトリックス中で(*in situ* で)反応させ無機粒子を析出させる方法[4]がある。前者は簡便な方法であるが、粒子が高い表面エネルギーにより凝集しやすい。一方後者は、薄膜の作製条件によって特性が変化するため、作製条件の制御が必要となるが、粒子の凝集が起こりにくい。このため、後者は光散乱による透明性の低下を抑制できる方法であり、光学材料作製には優れている[4]。われわれはすでに PI と ZnO をハイブリッド化することで蛍光特性が向上することを報告している[5,6]。一方、ZnO は PI に比べ高い屈折率を示す物質であり、ハイブリッド化により屈折率の向上が期待される。本研究では、Fig.1 に構造式を示す PI の透明性を維持したまま屈折率を上昇させることを目的として、*In situ* 析出法を用いて PI/ZnO ハイブリッド薄膜を作製し、その光学特性を解析した。

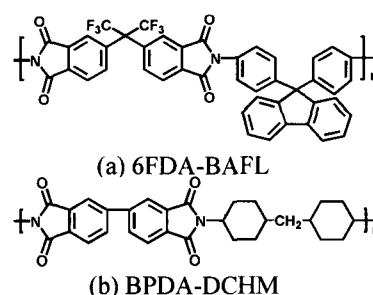


Fig.1 Structures of PIs

[実験]

ZnO の前駆体には硝酸亜鉛六水和物 (Zn(NO₃)₂·6H₂O, Pre-Zn と表記)を用いた。ハイブリッド薄膜の前駆体溶液は、① 6FDA-BAFL のポリアミド酸(PAA)の DMAc 溶液、または BPDA-DCHM のポリアミド酸シリルエステル(PASE)の DMAc 溶液に Pre-Zn を溶解 (Method-1)、② Pre-Zn を窒素(N₂)雰囲気下 110°Cで 5 h 熱処理し(Pre-Zn (110°C)) PAA (PASE)溶液に溶解 (Method-2)、または ③ PAA を製膜後、N₂下 350°Cで 90 分間イミド化させた薄膜を DMAc に溶解した後、Pre-Zn(110°C)を溶解 (Method-3)させて調製した (Table 1)。6FDA-BAFL の PI 薄膜は DMAc に可溶であったのに対し、BPDA-DCHM の PI 薄膜は不溶であったため Method-3 は適用できなかった。これらの方法で調製した溶液を、スピコート後、N₂ 下で 90 分間熱処理してハイブリッド薄膜を作製した。最終イミド化温度は 6FDA-BAFL, BPDA-DCHM でそれぞれ 300, 350°Cとし、ハイブリッド薄膜中の Zn のモル比は PI の単位構造に対して 0~150 mol%とした。波長：λ=633, 845, 1324, 1558 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、PI 薄膜の密度は、純水を媒質としてピクノメーターを用いて測定した。

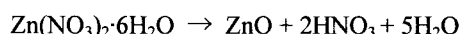
Table 1 Preparation of Precursor solutions

	Polymer solution	ZnO precursor
Method-1	PAA (PASE) solution	Pre-Zn
Method-2	PAA (PASE) solution	Pre-Zn (110°C)
Method-3	PI solution	Pre-Zn (110°C)

[結果・考察]

(1) Pre-Zn の熱分解反応

Pre-Zn の TGA 曲線を Fig.2 に示す。Pre-Zn は下記の反応式に従って熱分解反応が進行すると予想される。



実際、Pre-Zn の 900°C での残留重量は 27.7% であり、Pre-Zn の重量を 100% とすると熱分解により得られる ZnO の重量は 27.4% と算出され、この値が測定値に近いことから、Pre-Zn は ZnO へ熱分解反応したと考えられる。次いで、Pre-Zn を室温から昇温して 110°C または 120°C で保持した TGA 曲線を Fig.3 に示す。それぞれの温度で残留重量が 65.2% 及び 44.1% の中間体が確認された。Pre-Zn の重量を 100% とすると $\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ の重量はそれぞれ 66.7%、43.5% と算出され、測定値に近いことから、110°C で保持した場合は $\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、120°C で保持した場合は $\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ が生成したと考えられる。前者は溶媒である DMAc に可溶であったが、後者は不溶であったため *In situ* 析出法には不適と考えられ、Method-2、Method-3 では前者の $\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pre-Zn (110°C)) を前駆体として用いた。

(2) ハイブリッド薄膜中での Pre-Zn の反応

Method-3 で調製した 6FDA-BAFL の前駆体溶液を製膜した後、70°C で乾燥させた薄膜を N_2 下で加熱時に測定した IR スペクトルを Fig.4 に示す。1405 cm^{-1} のピークは Pre-Zn(110°C) の硝酸イオンに帰属されるピークであり、200°C 以上でこのピーク強度が減少していることから、薄膜中で Pre-Zn(110°C) の熱分解反応の進行が確認できた。また、400~500 cm^{-1} の吸光度の増加から ZnO の生成が示唆される。

(3) ハイブリッド薄膜の光透過性 (透明性)

6FDA-BAFL/ZnO ハイブリッド薄膜の UV-vis スペクトルを Fig.5 に示す。Method-1 と Method-2 での薄膜の着色は、6FDA-BAFL の PAA に芳香環とアミド結合が存在するため、Pre-Zn の分解時に発生する硝酸により芳香環がニトロ化されたと考えられる。これは芳香環を有するアミノ酸やタンパク質が硝酸により着色することを利用した検出反応である“キサントプロテイン反応”と類似の反応と推測される。Method-2 が Method-1 よりも高い透明性を示したのは、Pre-Zn ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) には Zn 原子に硝酸イオンが二つ結合しているのに対し、Pre-Zn(110°C) ($\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) は一つであり、熱分解時に発生する硝酸量が少ないためと考えられる。

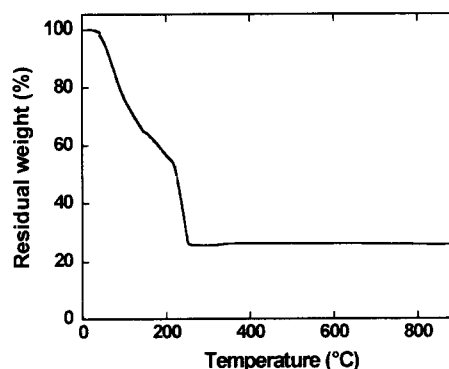


Fig.2 TGA curve of Pre-Zn.

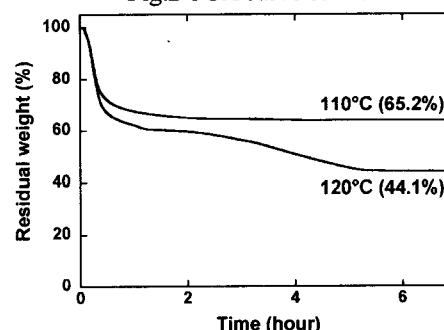


Fig.3 TGA curves of Pre-Zn kept at 110 or 120°C

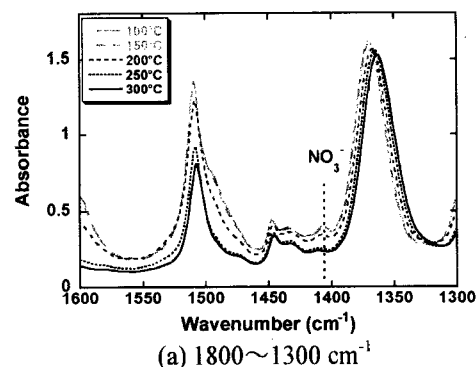
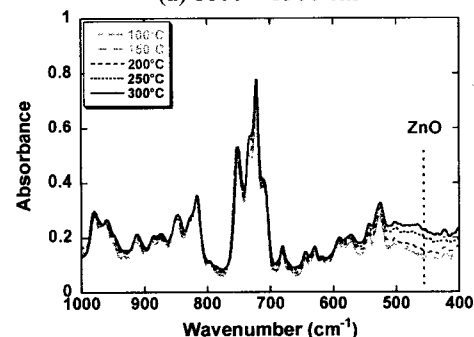
(a) 1800~1300 cm^{-1} (b) 1000~400 cm^{-1}

Fig.4 IR spectra of 6FDA-BAFL/ZnO hybrid films (Method-3).

Method-3 の薄膜が最も高い透明性を示したのは、アミド結合を無くすことでニトロ化反応が抑制されたためと考えられる。Fig.6 に BPDA-DCHM/ZnO ハイブリッド薄膜の UV-vis 光吸収スペクトルを示す。6FDA-BAFL の場合と同様、Pre-Zn を加熱して Zn に結合している硝酸イオンの数を減らすことで、薄膜の着色が抑制されたと考えられる。

(4)ハイブリッド薄膜の IR スペクトル

6FDA-BAFL/ZnO ハイブリッド薄膜の IR スペクトルを Fig.7 に示す。Method-1、Method-2 のハイブリッド薄膜に見られる 1320 cm^{-1} のピークはニトロ基に帰属されるピークであり、これが着色の原因と考えられる。このピークの強度は Method-1 の方が Method-2 よりも強く、光透過性の傾向と一致している。BPDA-DCHM/ZnO ハイブリッド薄膜の IR スペクトルを Fig.8 に示す。ハイブリッド薄膜にわずかに見られる 1325 cm^{-1} のピークがニトロ基のピークである。

(5)ハイブリッド薄膜の屈折率変化

波長 1324 nm での薄膜の屈折率のハイブリッド濃度に対する変化を Fig.9 に示す。ハイブリッド化により屈折率が上昇し、6FDA-BAFL または BPDA-DCHM の場合でそれぞれ最大で $+0.0037$ (0.25%), $+0.0130$ (1.10%) の屈折率変化が見られた。式(1)を用いてハイブリッド薄膜の屈折率を算出し、測定値と比較を行った。式(1)ではそれぞれの物質の屈折率と体積分率からハイブリッド薄膜の屈折率を算出している。

$$\frac{n_h^2 - 1}{n_h^2 + 2} = f_p \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} + f_z \frac{n_z^2 - 1}{n_z^2 + 2} \quad (1)$$

ここで、 n , f はそれぞれの成分の屈折率、体積分率を表し、添字の h, p, z はそれぞれハイブリッド, PI, ZnO を表す。Table 2 に各物質の屈折率と密度を示す。Fig.9 中の直線は式(1)から算出した屈折率である。この計算値が測定値と近い値を示したことから、ハイブリッド薄膜の屈折率は式(1)により予測可能であることが示された。

Table 2 Refractive indices and densities of components

	Refractive index at 1324 nm	Density (g/cm^3)
6FDA-BAFL	1.5739	1.45
BPDA-DCHM	1.6088	1.40
ZnO [7]	1.9295	5.60

(6)ハイブリッド薄膜の屈折率波長分散性

6FDA-BAFL 及び BPDA-DCHM と ZnO とのハイブリッド薄膜の屈折率を Cauchy の式 (式(2)) でフィッティングした波長分散曲線を Figs.10, 11 に示す。屈折率は吸収波長の近傍で上昇するため、短波長側の屈折率が高くなる。 n_∞ は無限波長に外挿した屈折率であり、また D は波長分散係数であって、この値が高いほど屈折率の波長分散性が大きい。

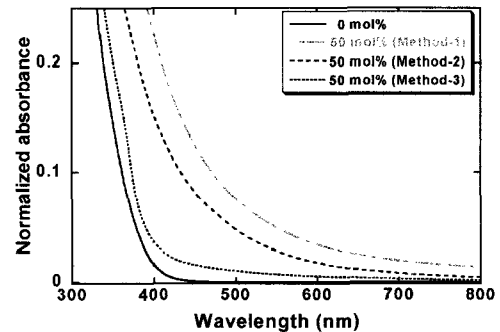


Fig.5 UV-vis spectra of 6FDA-BAFL/ZnO hybrid films (Method-1, 2 and 3)

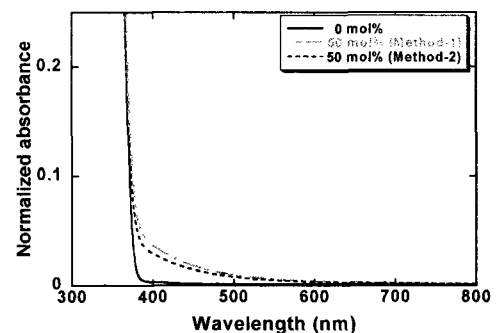


Fig.6 UV-vis spectra of BPDA-DCHM/ZnO hybrid films (Method-1 and 2)

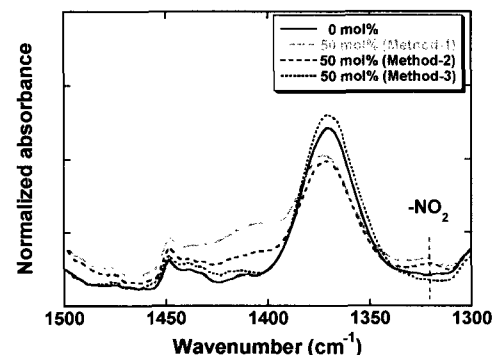


Fig.7 IR spectra of 6FDA-BAFL/ZnO hybrid films (Method-1, 2, and 3)

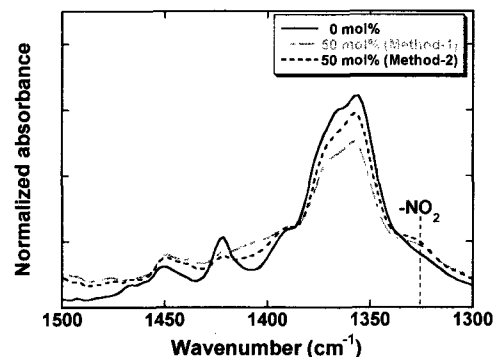


Fig.8 IR spectra of BPDA-DCHM/ZnO hybrid films (Method-1 and 2)

$$n_{\lambda} = n_{\infty} + D/\lambda^2 \quad (2)$$

ハイブリッド薄膜における n_{∞} と D の関係を Fig.12 に示す。全芳香族 PI と半芳香族 PI において n_{∞} と D にはそれぞれ線形関係があることが報告されている[8, 9]。この図において、右下に行くほど高屈折率かつ低波長分散であり、優れた光学材料であることを示している。6FDA-BAFL に ZnO をハイブリッド化させた場合の変化は、報告されている直線関係(破線)よりも傾きが大きな直線(実線)となり、屈折率の上昇に比べ着色による屈折率分散の増大の効果が大きい。一方、BPDA-DCHM の場合は 100 mol%以下の濃度では報告されている直線よりも傾きが小さく、PI の構造を変化させた場合に比して、屈折率上昇の効果がハイブリッド化による分散増加よりも強く働くことを示している。このことから、半芳香族 PI においてハイブリッド化により高屈折率・低波長分散性を示す PI 薄膜が得られることが示された。

[結論]

優れた光学特性と耐熱性を有する PI/ZnO ハイブリッド薄膜を *In situ* 析出法により作製した。Zn(NO₃)₂·6H₂O を ZnO の前駆体として用いる場合、熱分解時に発生する硝酸により PAA (PASE) がニトロ化され薄膜は着色したが、110°C で熱処理した前駆体：Zn(NO₃)(OH)·3H₂O を用いるか、または PAA 溶液の代わりに PI 溶液を用いることで得られるハイブリッド薄膜の透明性が向上した。6FDA-BAFL, BPDA-DCHM をマトリックスとしたハイブリッド薄膜において、それぞれ最大で +0.0037 (+0.25%), +0.0130 (+1.10%) の屈折率上昇が確認された。また、PI と ZnO それぞれの屈折率項と体積分率の積の和から算出した屈折率が測定値と近い値を示し、屈折率の予測と制御が可能であることを示した。BPDA-DCHM をマトリックスとした場合、PI の構造を変化させた場合に比して、ハイブリッド化した場合の方が分散の増加に対する屈折率上昇の効果がより強く働くことが示された。以上のことから、Zn(NO₃)₂·6H₂O を前駆体として PI/ZnO ハイブリッド薄膜を作製することにより、半芳香族 PI の優れた特性を残しつつ、高透明・高屈折率・低波長分散性を示す薄膜が作製できることを示した。

[参考文献]

- [1] S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 241 (2004). [2] Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *Macromolecules*, **35**, 2277 (2002). [3] C.-P. Yang, et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 4046 (2007). [4] T. Sawada and S. Ando, *Chem. Mater.*, **10**, 3368 (1998). [5] A. Somwangthanoj, A. Matsumura and S. Ando, *Proc. SPIE*, **6122**, 58 (2006). [6] A. Somwangthanoj, K. Suwanchatchai, S. Ando and W. Tanthapanichakoon, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 751 (2009). [7] D. R. Lide "Handbook of Chemistry and Physics 86th Edition", Taylor & Francis (2005). [8] S. Ando, Y. Watanabe and T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5254 (2002). [9] S. Ando, *Proc. SPIE*, **7213**, 72130B (2009).

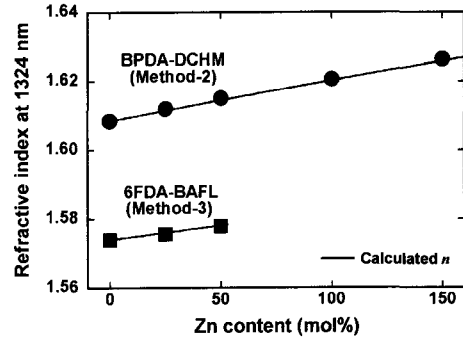


Fig.9 Refractive index changes of PI/ZnO hybrid films

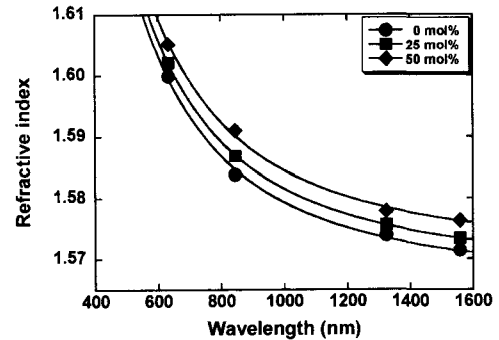


Fig.10 Refractive index dispersions of 6FDA-BAFL/ZnO hybrid films (Method-3)

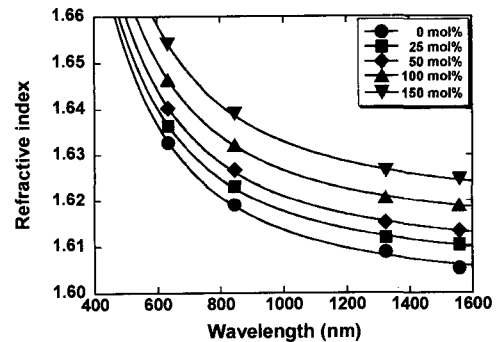


Fig.11 Refractive index dispersions of BPDA-DCHM/ZnO hybrid films (Method-2)

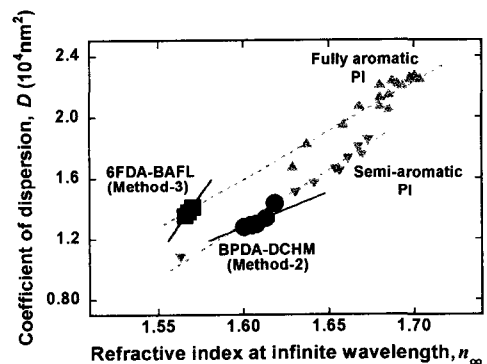


Fig.12 Relationship between coefficients of dispersion (D) and refractive indices (n_{∞})