

研究

ポリイミドフィルムの偏光分散特性

谷本 豪・山下 正文・田幸 敏治

東京理科大学理工学部物理学科 〒278 野田市山崎 2641

(1990年12月22日受付, 1991年3月6日受理)

Dispersion of Polarization Property of Polyimide Film

Takeshi TANIMOTO, Masafumi YAMASHITA
and Toshiharu TAKODepartment of Physics, Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda 278

(Received December 22, 1990; Accepted March 6, 1991)

Dispersion properties of linearly polarized lights in the polyimide thin films of about $50\ \mu\text{m}$ thickness were investigated on basis of crystal optics by using 13 visible lines. The newly obtained results are as follows; (1) the polyimide is a biaxial crystal and directions of two principal axes parallel to the film surface depend on the wavelength shorter than 500 nm, (2) the film has dichroism and its magnitude increases with the shorter wavelength than 600 nm, (3) it is estimated that the refractive index anisotropy is 0.032 on an average between 543 nm and 790 nm.

1. 序 論

電子デバイス用材料にポリイミドを含めた多種の有機分子を用いる応用研究が盛んに行われてきている。このことは、用途に適する有機分子の分子設計が比較的容易にできることと、分子結晶の製作技術が確実に向上していることに起因している。ポリイミドは、 $10^{16}\ \Omega\cdot\text{cm}$ という高い絶縁性と 200°C 以上という高い耐熱性から、プリント配線、IC 回路基板、液晶配向剤として広く用いられてきている¹⁻³⁾。

しかし、熱処理することにより絶縁性ポリイミドを伝導性のポリイミド³⁾に、また超薄膜で分子方向をそろえることのできる LB 膜の製作から、MIN 素子や MIS 素子を利用したスイッチング素子、メモリー素子あるいは感光素子に應用する研究^{4,5)}も注目を集めている。しかしながら、これらポリイミドの熱的・電気的研究^{2,3)}とともに結晶光学的な観点からポリイミドの特性を解明することも重要である。本論文はポリピロメリトイミドフィルム (以下 PI フィルム) の偏光特性を測定し、PI フィルムの結晶異方性と波長分散異方性を実験的に明ら

かにする。

2. 試料と測定方法

実験に用いた PI フィルム試料は、スピナーにより作成 (住友ベークライト製) され、厚さが約 $50\ \mu\text{m}$ である。その化学式を Fig. 1 に示す。

X線回折より、ポリイミドの長軸はシート面内に配向していることが確認される。また、偏光顕微鏡によるコノスコープ像の観察より、この PI フィルムは、二軸結晶であり、屈折率楕円体の主軸の一つはシート面にほぼ垂直である。したがって、PI フィルムは、垂直に入射する光に対して近似的に単軸結晶として取り扱える。

偏光分散特性の測定は、Fig. 2 に示す光学系を組み立てて行った。測定波長域は $465\sim 790\ \text{nm}$ で、光源には Ar⁺ レーザー (コヒーレント INNOVA 200: 465, 472, 476, 488, 496, 501, 514 nm), He-Ne レーザー (PMS, LSTP-0010: 543, 594, 612, 633 nm) をして半導体レーザー (東芝 TOLD 9211: 680 nm, 松下 LN 9705 P: 790 nm) を用いた。これらのレーザー光を、偏光子で直線偏光にして PI フィルムに垂直入射した。検

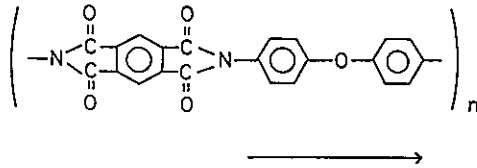


Fig. 1 Molecular structure of polypyromellitimide. Arrow shows the direction of longitudinal axis.

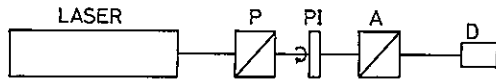


Fig. 2 Experimental setup. P, polarizer; A, analyzer; PI, polyimide film; D, detector.

光子は偏光子と平行ニコルの状態に固定し、PIフィルムは光軸の回りに回転させた。また、入射強度は、半導体レーザーで $5 \mu\text{W}$ 、その他のレーザーでは $20 \mu\text{W}$ であり、ビームの径は全て 1 mm とした。

3. 測定結果

透過率の波長分散はダブルビーム自記分光光度計 (島津: UV-3000) を用いて測定した。ただし、入射光は無偏光である。透過率の波長分散の結果を Fig. 3 に示す。図から明らかなように赤外域での透過率は 80% 以上と大きい、短波長になるにしたがい吸収が大きくなり、 470 nm 付近に吸収端がみられる。

次に、 465 nm 、 501 nm 、 514 nm および 633 nm における偏光特性の結果を Fig. 4 に示す。動径方向は PI の回転角 ϕ であり、径方向は規格化した透過強度である。また、 $\phi=0$ 度は、光学軸面の方向とほぼ一致させてある。

501 nm 、 514 nm では、四つのピークが認められる。それぞれのピークにおいて最大値を示す方向は PI フィルムの主軸の方向を示している。また、主軸方向は波長に依存していることがわかる。また、 465 nm 、 501 nm では、ピークの高さが異なることから、PI フィルムは二色性を示し、短波長の方が二色性の大きさは大きいことがわかる。

4. 考 察

4.1 理論的解析

吸収のある膜を考えると、屈折率 n_1 は複素数となり、その実数部を n 、虚数部を κ 、膜厚を d とすれば、

$$n_1 = n + i\kappa \quad (1)$$

と書ける。垂直入射における膜表面での振幅の反射率

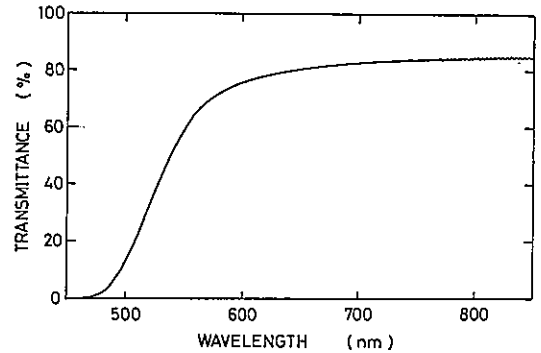


Fig. 3 Relation between transmittance and wavelength.

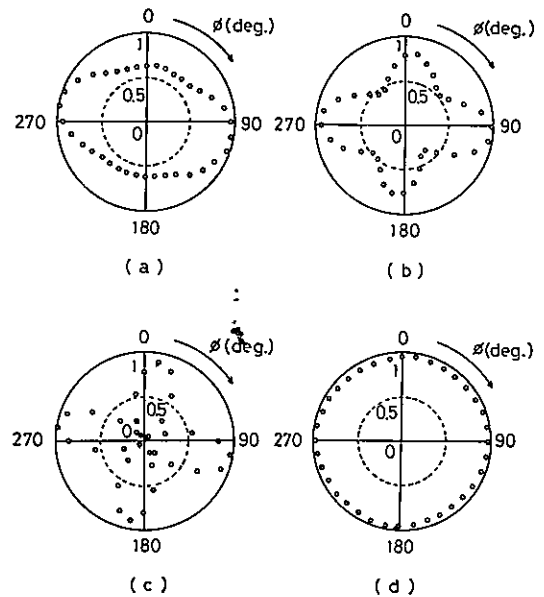


Fig. 4 Polar diagram for the PI film. Radial, normalized transmission power. Angular, rotating angle of the PI film. (a) 465 nm , (b) 501 nm , (c) 514 nm , (d) 633 nm .

r_0 および透過率 t_0 と、膜裏面での反射率 r_1 および透過率 t_1 は空気の屈折率を n_0 とすれば、フレネルの式より、

$$\left. \begin{aligned} r_0 &= \frac{n_0 - (n + i\kappa)}{n_0 + (n + i\kappa)} = \rho_0 \exp(i\theta_0) \\ t_0 &= \frac{2n_0}{n_0 + (n + i\kappa)} = \tau_0 \exp(i\chi_0) \\ r_1 &= \frac{(n + i\kappa) - n_0}{(n + i\kappa) + n_0} = \rho_1 \exp(i\theta_1) \\ t_1 &= \frac{2(n + i\kappa)}{(n + i\kappa) + n_0} = \tau_1 \exp(i\chi_1) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

となる。ここで、

$$\left. \begin{aligned} \rho_0 &= \frac{(n_0 - n)^2 + \kappa^2}{(n + n_0)^2 + \kappa^2} \\ \rho_1 &= \frac{(n - n_0)^2 + \kappa^2}{(n + n_0)^2 + \kappa^2} \\ \tau_0 &= \frac{4n_0^2}{(n + n_0)^2 + \kappa^2} \\ \tau_1 &= \frac{4(n^2 + \kappa^2)}{(n + n_0)^2 + \kappa^2} \\ \tan \theta_0 &= \frac{-2n_0\kappa}{n^2 + \kappa^2 - n_0^2} \\ \tan \theta_1 &= \frac{2n_0\kappa}{n^2 + \kappa^2 - n_0^2} \\ \tan \chi_0 &= \frac{-\kappa}{n + n_0} \\ \tan \chi_1 &= \frac{n_0\kappa}{n(n_0 + n) + \kappa^2} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

である。

膜内での多重反射を考慮すると、振幅の透過率は

$$\begin{aligned} \bar{t} &= t_0 t_1 \exp(i\delta) \\ &+ t_0 r_0 r_1 \exp(i2\delta) t_1 \exp(i\delta) + \dots \\ &= \frac{t_0 t_1 \exp(i\delta)}{1 + r_0 r_1 \exp(i2\delta)} \end{aligned} \quad (4)$$

となる。ここで、 δ は膜内での位相の変化であり、

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_1 d = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n + i\kappa) d = \alpha + i\beta \quad (5)$$

である。ただし、 λ_0 は真空中での光の波長である。

したがって、強度の透過率は、

$$\begin{aligned} T &= \bar{t} \bar{t}^* \\ &= \{\tau_0^2 \tau_1^2 \exp(-2\beta)\} / \{1 + \rho_0^2 \rho_1^2 \exp(-4\beta) \\ &+ \rho_0 \rho_1 \exp(-2\beta) \cos(\theta_0 + \theta_1 + 2\alpha)\} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。特に吸収が大きく、 $\exp(-2\beta) \ll 1$ のときは、

$$T = \tau_0^2 \tau_1^2 \exp(-2\beta) \quad (7)$$

となる。

Fig. 4 において、吸収の小さい主軸を a 軸、吸収の大きい主軸を b 軸とし、それぞれの屈折率を $n_a + i\kappa_a$, $n_b + i\kappa_b$ とする。二つの主軸方向の、膜表面・裏面における反射率・透過率と膜内での位相変化を、それぞれ添字 a, b をつけて区別することにする。それぞれの方向の振幅の透過率を、 \bar{t}_a , \bar{t}_b と書くことにすれば、(4)式より、

$$\bar{t}_a = \frac{t_{0a} t_{1a} \exp(i\delta_a)}{1 + r_{0a} r_{1a} \exp(i2\delta_a)} \quad (8-1)$$

$$\bar{t}_b = \frac{t_{0b} t_{1b} \exp(i\delta_b)}{1 + r_{0b} r_{1b} \exp(i2\delta_b)} \quad (8-2)$$

となる。

したがって、アナライザーを透過する強度 I は、

$$\begin{aligned} I &\propto (E \bar{t}_a \cos^2 \phi + E \bar{t}_b \sin^2 \phi)^2 \\ &= E^2 \bar{t}_a^2 \cos^4 \phi + E^2 \bar{t}_b^2 \sin^4 \phi \\ &+ E^2 (\bar{t}_a \bar{t}_b^* + \bar{t}_b \bar{t}_a^*) \sin^2 \phi \cos^2 \phi \end{aligned} \quad (9)$$

となる。ここで添字 * は位相共役を表している。

Fig. 3 より全測定領域内で $\exp(-2\beta) \ll 1$ はほぼ成立しているので、

$$\bar{t}_a = t_{0a} t_{1a} \exp(i\delta_a) \quad (10-1)$$

$$\bar{t}_b = t_{0b} t_{1b} \exp(i\delta_b) \quad (10-2)$$

となり、透過強度は、

$$\begin{aligned} I &\propto E^2 \cos^4 \phi \tau_{0a}^2 \tau_{1a}^2 \exp(-2\beta_a) \\ &+ E^2 \sin^4 \phi \tau_{0b}^2 \tau_{1b}^2 \exp(-2\beta_b) \\ &+ 2E^2 \tau_{0a} \tau_{1a} \tau_{0b} \tau_{1b} \sin^2 \phi \cos^2 \phi \exp(-\beta_a - \beta_b) \\ &\times \cos(\alpha_a - \alpha_b + \chi_{0a} - \chi_{0b} + \chi_{1a} - \chi_{1b}) \\ &\propto E^2 \tau_{0a}^2 \tau_{1a}^2 \exp(-2\beta_a) \{\cos^4 \phi + s^2 \sin^4 \phi \\ &+ 2s \sin^2 \phi \cos^2 \phi \cos \Delta\} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。ここで、

$$s = (\tau_{0b} \tau_{1b}) / (\tau_{0a} \tau_{1a}) \quad (12)$$

$$\Delta = \alpha_a - \alpha_b + \chi_{0a} - \chi_{0b} + \chi_{1a} - \chi_{1b} \quad (13)$$

である。 s は二色性の大きさを表すパラメーターであり、 $s=1$ ならば二色性がなく 1 から離れるにつれて二色性が大きいことを示す。 Δ はリタデーションである。

さらに、(11)式を、

$$I_{obs} = A \cos(4\phi + \phi) + B \cos(2\phi + \phi) + C \quad (14)$$

と変形すると、(14)式と(11)式から

$$s = \frac{(A+B)/C-1}{(A+B)/C+1} \quad (15)$$

$$\cos \Delta = (2/s) \{(A/B)(1-s^2) + s^2/4 + 1/4\} \quad (16)$$

と書き表せる。

4.2 解析結果

実験結果をフーリエ変換し、(11)式から A, B, C および ϕ が求まると、(15), (16)式より s^2 と Δ の値が求められる。得られた s^2, Δ, ϕ の値と入射波長 λ との関係、Fig. 5~Fig. 7 に示す。Fig. 5 より、二色性は 600 nm 以下で認められ、波長が短くなるにつれて二色性が大きくなるのがわかる。さらに、Fig. 6 は主軸の方向と波長の依存性を示している。500 nm 以下で主軸の方向は大きく波長に依存するが、550 nm 以上の領域では、ほとんど波長依存は見られない。また、600 nm 付近でエラーが大きいのは、Fig. 4(d) からわかるように、リタデーションが小さいため、PI フィルムを回転しても透過光強度がほとんど変化しないためである。次に、Fig. 7 より、波数とリタデーションの関係が得られる。その見掛けのリタデーション Δ は 0

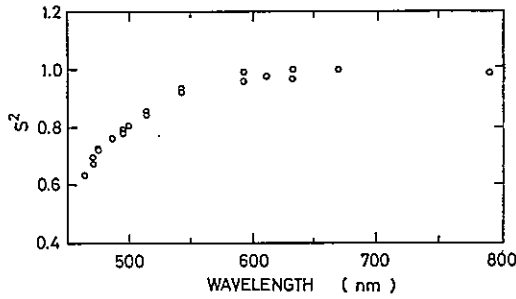


Fig. 5 Relation between s^2 derived from Eq. (15) and wavelength.

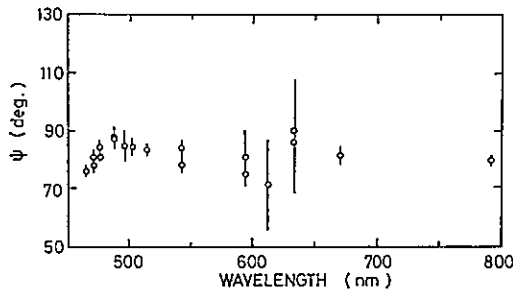


Fig. 6 Relation between ϕ derived from Eq. (14) and wavelength.

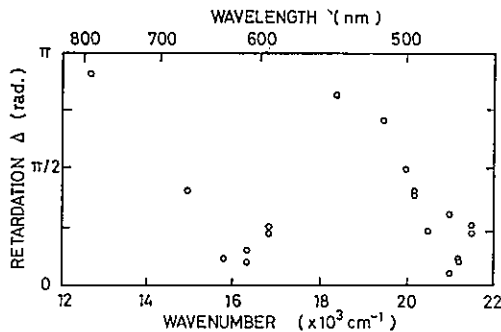


Fig. 7 Relation between retardation Δ derived from Eq. (13) and wavenumber.

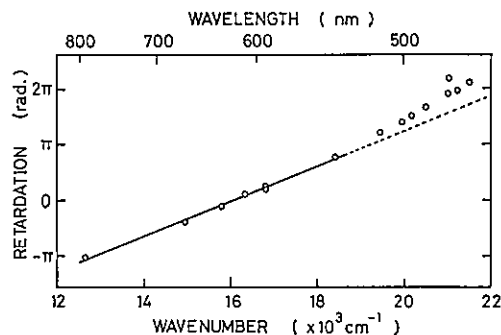


Fig. 8 Relation between retardation and wavenumber.

から π (rad.) までの値しかとらないため、その補正をしたものを Fig. 8 に示す。

Fig. 8 から、波数の小さい領域、すなわち長波長側では、リタデーションは波数にほぼ比例しているといえる。ここで(5)式と(13)式より、

$$\Delta = (2\pi/\lambda)(n_a - n_b)d + \chi_{0a} - \chi_{0b} + \chi_{1a} - \chi_{1b} \quad (17)$$

となり、あらわに λ を含むのは左辺の初項のみである。さらにリタデーションを \cos 関数から求めることを考慮すると、Fig. 8 における直線の傾きから長波長領域における屈折率異方性の平均値として

$$|n_a - n_b| = 0.032$$

を得る。Fig. 3 より短波長側では吸収係数が大きいので、(3)式から明らかなように、短波長領域では χ_{0a} , χ_{0b} , χ_{1a} , χ_{1b} の波長依存が無視できない。そのため、短波長領域では直線からずれると考えられる。

5. 結 論

PI フィルムの偏光特性を測定し、波長分散異方性について以下のことを明らかにした。

- 1) PI フィルムは二軸結晶であり、その主軸方向は 550 nm 以上では波長依存はほとんどなく、500 nm 以下で波長依存が認められた。
- 2) PI フィルムは 600 nm 以下の光に対し二色性を示し、短波長になるほど二色性は大きくなる。
- 3) 波長 543 nm~790 nm 帯での屈折率異方性の平均値として 0.032 の値を得た。

解析に当たって、助言していただいた本学の石黒浩三教授と、試料を提供していただいた住友ベークライトの中野孝氏に感謝致します。

文 献

- 1) 日本学術振興会第142委員会編：液晶デバイスハンドブック (日刊工業新聞社, 1989) pp. 428-253.
- 2) 神戸博太郎編：高分子の熱分解と耐熱性 (培風館, 1974) pp. 193-205.
- 3) H. Lee, D. Stoffey, K. Neville: 新しい耐熱性高分子, 永井芳男, 岩倉義男, 中島利誠, 黄金川訳 (東京化学同人, 1971) pp. 213-273.
- 4) M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: "Preparation of mono- and multilayer films of aromatic polyimides using Langmuir-Blodgett technique," Chem. Lett., (1986) 823-826.
- 5) M. Iwamoto, S. Shidoh, T. Kubota and M. Sekine: "Electrical properties of Langmuir-Blodgett films sandwiched between Pb-Bi superconducting electrodes," Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) 1825-1830.