

耐熱性ポリマーの光物性制御

含フッ素ポリイミドを中心とするパッシブな耐熱性光学材料の光通信波長域での光物性、とくに近赤外域での光透過性、屈折率と複屈折の制御、波長分散、熱光学効果について概説するとともに、光導波路部品への応用を紹介した。ポリマー材料が有する製膜や加工の容易さ、柔軟性、大きな熱光学効果は、従来の無機系光導波路材料にはない特性であり、フッ素やケイ素の導入により高い光透過性を有する耐熱性の非晶性ポリマーが開発され、光導波回路や周辺光部品が作製されている。

安 藤 慎 治

1. はじめに

光ファイバーネットワークによるインターネットや映像の高速配信サービスを支える光通信技術の進展に伴って低コストで高性能の光部品が求められている。非晶性高分子が有する柔軟性や可とう性は、既存の光導波路素材である無機ガラスや無機結晶にない特性であり、また製膜や加工の容易さに基づく経済性は、Fiber To The Home (FTTH) に伴って進展するホームネットワークや家電製品の“光化”にも有利である。高分子材料は熱伝導性が低く、しかも屈折率の温度変化が無機材料に比べて1~2桁大きいという特性から、熱光学効果 (TO 効果) を用いた光部品材料としても好適である。中長距離の光通信や光インターコネクション (光配線) には、近赤外光 (波長 $0.85 \sim 1.65 \mu\text{m}$) が使われる場合が多く、またオフィスや家庭に設置される光部品の多くは電子機器とのハイブリッド化 (図1) が期待されるため、光通信用部品材料としての高分子に要求される特性には、①はんだ温度 ($\sim 270^\circ\text{C}$) を超える耐熱性、②近赤外域での光透過性、③屈折率の制御性、④熱光学 (TO) 係数の制御性、⑤低複屈折、⑥熱膨張率の制御性と製膜後の低い残留応力、⑦低吸水性と耐湿性、耐環境性、⑧精密加工性、⑨低誘電率などがある^{1)~3)}。近年、これらの要求特性を満たす高分子材料が開発されつつある。本稿では、光導波路デバイスとその周辺の光部品に適用可能な耐熱性光学材料の開発状況とそれらの光学特性について概説する。

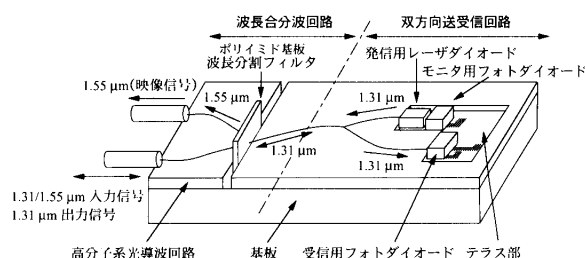
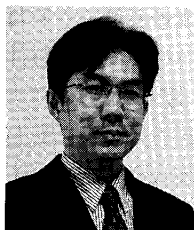


図1 加入者用光導波路部品 (Optical Networking Unit) の例

2. 耐熱性高分子の光物性制御

2.1 代表的な耐熱性光学ポリマー

これまでに報告された代表的な耐熱性光導波路用高分子材料の例を図2に示す。耐熱性エンブラとして知られるポリイミドの基本骨格を有するものと、ポリシロキサンやポリアリレート⁴⁾の耐熱性を3次元的な架橋構造により向上させたものに大別される。これらは光透過性の向上と吸湿性の抑制の観点から多くのフッ素原子あるいはケイ素原子を含有している。また、前駆体あるいはモノマーが溶媒に可溶あるいは単独で液状であることから、基板への回転塗布により容易に薄膜が形成でき、無機材料に対する大きな利点となっている。これらの高分子は製膜後の熱処理により硬化し不溶化するが、あらかじめ感光性基を導入することによって、熱硬化前に導波路形状を形成させる試みも行われている³⁾。近年、表1に示した耐熱性材料を用いてさまざまな方法により光導波路が作製され、導波損失や耐環境性などが報告されている。しかし材料の基本的な光学物性である屈折率と複屈折、屈折率の波長分散、TO 係数などとそれらの制御については、以下に述べるようにポリイミド系材料^{4)~7)}と重水素化シリコン樹脂⁸⁾に関する報告が中心となっている。



ANDO, Shinji 東京工業大学大学院理工学研究科 (152-8552 目黒区大岡山 2-12-1)・助教授、工学博士。1989年東京工業大学理工学研究科高分子工学専攻博士課程修了。専門は含フッ素機能性高分子の構造と物性。

Control of Optical Properties of Thermally Stable Polymers

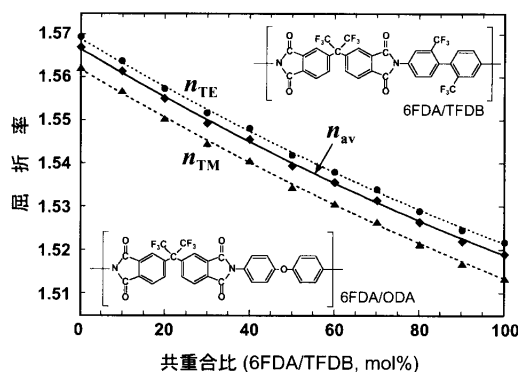


図5 フッ素化ポリイミドの共重合による屈折率制御⁴⁾

製した導波路の損失は波長 $1.31 \mu\text{m}$ と $1.55 \mu\text{m}$ で 0.2 dB cm^{-1} 以下であり、石英系導波路 ($\sim 0.02 \text{ dB cm}^{-1}$) とはまだ開きがあるものの、実用レベル ($\sim 0.1 \text{ dB cm}^{-1}$) に近づきつつある。

2.3 屈折率と複屈折の制御

埋め込み型と呼ばれる光導波路は、光ファイバーと同様に高屈折率の“コア”が低屈折率の“クラッド”によって囲まれた構造を有しており、とくにシングルモードと呼ばれる高性能導波路ではコアとクラッドの屈折率差を約 0.3% に正確に制御しなくてはならない。一般に高分子の屈折率制御は 2 種のモノマーの共重合比を変えることで達成される。たとえば、図 5 に示すように 2 種のポリイミドは屈折率の平均値 (n_{av}) が 3.1% 異なり、しかも複屈折 (光の電界が膜面と平行となる TE 偏光と垂直となる TM 偏光の屈折率差: $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$) が 0.007 でほぼ一定であることから、共重合体の n_{av} も成分比に対して直線的に変化する⁴⁾。その他、含フッ素高分子に電子ビームを照射し、フッ素原子を脱離させて屈折率を上昇させる方法がある¹⁴⁾。電子ビームの照射量を変えることで屈折率が精密に制御でき、高分子薄膜に直接、光導波路が描画できる利点がある。

ポリイミドは鎖状高分子であることから、ガラス転移点以上での熱処理によって応力が解放されたのち室温までの冷却過程において基板との熱膨張率差に起因する残留応力と分子配向が発生し、結果として複屈折性を示す。これは光導波路の回路特性や導波損失における偏波依存性の原因となる。全フッ素化ポリイミドの Δn は 0.004 と小さく⁶⁾、積層したポリイミド基板上に製膜することで Δn をさらに低下させることができるが、光学特性すべての偏波依存性をなくすことは難しい。一方、架橋型高分子は硬化後の化学構造が明確でなく、また未反応部による損失増加も危惧されるが、複屈折は非常に小さく (< 0.001)^{8)~11)}、また自由体積が大きいと熱光学 (TO) 係数の絶対値が大きい傾向がある。そのため偏波依存性に敏感な光回路や大きな熱光学効果を要する光部品への応用に好適と考えられる。

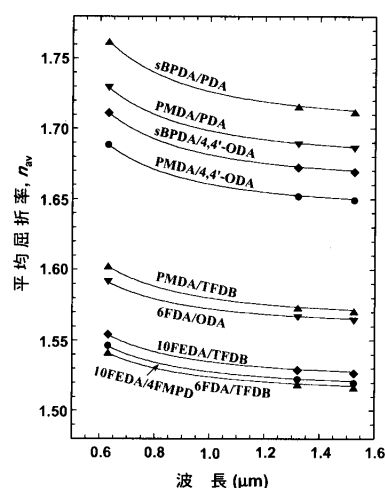


図6 ポリイミド 9 種の平均屈折率の波長依存性¹⁵⁾

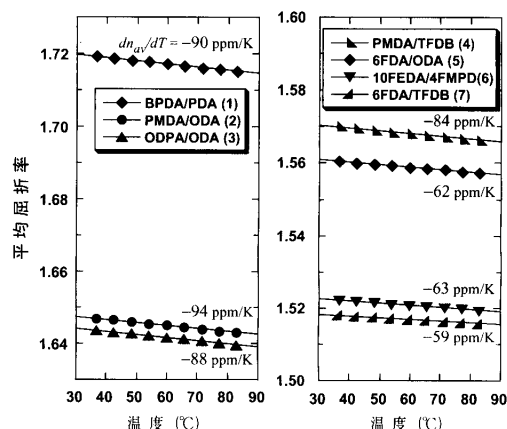


図7 ポリイミドの平均屈折率の温度依存性¹⁶⁾

2.4 屈折率の波長依存性

可視域用の光学材料における屈折率の波長依存性 (波長分散) は、アッペ数で評価するのが一般的であるが、耐熱性高分子の一部は波長 $0.4 \sim 0.55 \mu\text{m}$ に吸収端をもち、その近傍で屈折率の異常分散が生ずるため、近赤外域での分散評価にはアッペ数は適さない。9 種のポリイミドについて $0.633, 1.312, 1.523 \mu\text{m}$ の 3 波長における平均の屈折率 $n_{0.633}, n_{1.312}, n_{1.523}$ を測定し、単純化した Cauchy 式 ($n_\lambda = n_\infty + C/\lambda^2$) による近似曲線を図 6 に示した¹⁵⁾。この測定から、無限波長での仮想的な屈折率 n_∞ と波長分散係数 C は明確な線形関係にあり、屈折率の高いポリイミドほど波長依存性が大きいことが明らかとなった。得られた近似式を用いて測定が比較的容易な $n_{0.633}$ から $n_{1.312}, n_{1.523}, n_\infty$ を推定することが可能である。

2.5 熱光学係数とその異方性

高分子の大きな TO 係数に着目し、高分子材料を用いた光制御回路 (TO スイッチ、波長可変フィルター、可変アッテネーター、温度補償回路など) の開発が行われている。光導波回路は一般にシリコン (Si) 基板上に作製されるた

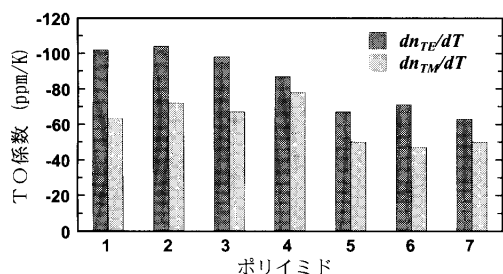


図8 ポリイミドの熱光学係数の偏波依存性¹⁶⁾

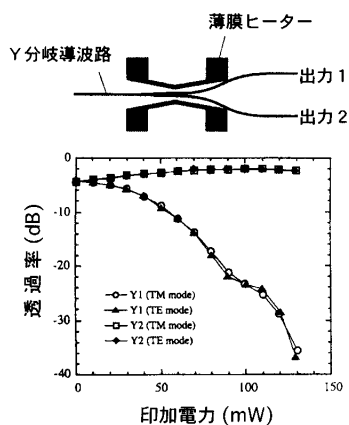


図9 重水素化シリコン樹脂で作製された TO 光スイッチとその特性⁸⁾

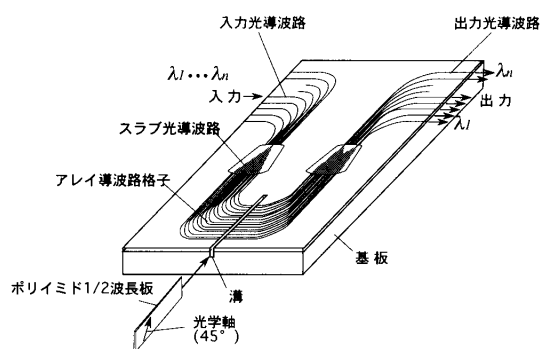


図10 アレイ導波路格子型波長合分波器 (AWG) の構成と偏波依存性解消のためのポリイミド波長板の挿入¹⁹⁾

め、回路の設計および評価のためには基板上に作製した薄膜の TO 係数をその偏波依存性ととも評価する方法が必要となる。しかし、近年まで高分子材料の TO 係数が報告された例は塊状試料に限られていた。最近、筆者らのグループは、Si 基板上に 7 種のポリイミド薄膜を製膜し、試料温度を精密に制御したプリズムカップリング法により TO 係数の偏光方向依存性を測定した¹⁶⁾ (図 7)。等方平均値 (dn_{av}/dT) は $-59 \sim -94 \text{ ppm K}^{-1}$ で、非晶性ポリイミドでは屈折率の大きいほど $|dn_{av}/dT|$ が大きくなる傾向が見られた。また、すべてのポリイミドフィルムにおいて $|dn_{TE}/dT|$ は $|dn_{TM}/dT|$ よりも大きく、屈折率や複屈折にほとんど依存しない $-9 \sim -39 \text{ ppm K}^{-1}$ の顕著な異方性 ($dn_{TE}/dT - dn_{TM}/dT$) が観測された (図 8)。この現象は

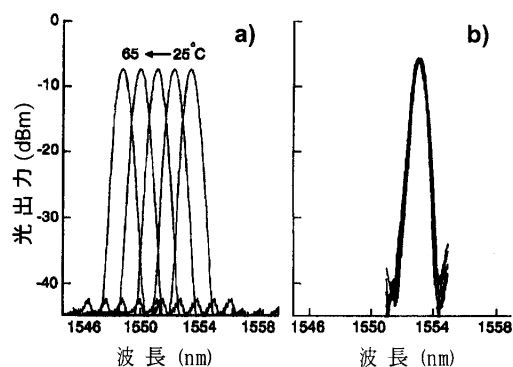


図11 a) Si 基板上、b) 高分子基板上に作製した高分子アレイ導波路格子 (AWG) の温度特性¹⁷⁾

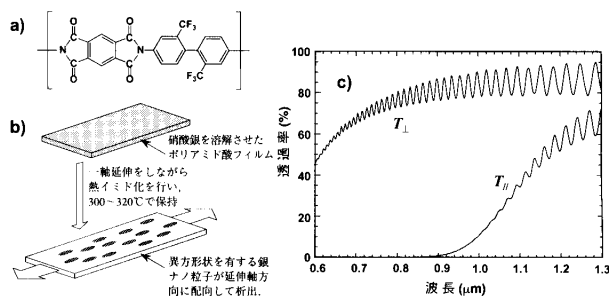


図12 a) 高配向性ポリイミド、b) 銀ナノ粒子含有ポリイミド薄膜偏光子の作製方法、c) 偏光吸収スペクトル²¹⁾

TO スwitch の特性に偏波依存性が現れることを示唆しているが、一方、温度制御による偏光選択フィルターなどに応用が可能と考えられる。現在、Y 分岐やマッハツェンダー型高分子導波路にヒーターを組み合わせてさまざまな光 TO スwitch が試作されており³⁾、3 次元的な架橋構造を有する重水素化シリコン樹脂で作製された光 TO スwitch (図 9) では、偏波依存性はほとんど見られない⁸⁾。

また、Si 基板上の高分子光導波路を用いて WDM 用のアレイ導波路回折格子 (AWG: 図 10) を作製すると、その大きな TO 係数により昇温に伴って透過中心波長が短波長側にシフトし (図 11a)、波長可変フィルターとなる^{8), 17)}。しかし AWG を WDM の波長合分波器として使用する場合、中心波長の温度依存性はゼロであることが望ましい。そこで、光導波路と等しい熱膨張係数をもつ高分子基板上に AWG を作製すると、温度に対して特性が依存しない (アサーマル化される) ことが報告されている¹⁷⁾ (図 11b)。この原理は、温度上昇により高分子導波路の屈折率が低下する一方、基板と導波路の熱膨張によって光路が長くなり、結果として見かけの光路長 (屈折率と導波路長の積) が変化しないことによる。

2.6 その他の周辺光部品

剛直な分子構造をもつポリイミドの中には、一軸延伸により既存の光学材料よりも 2 桁以上も大きな面内複屈折 ($\Delta n_{//}$) を示すものが見いだされている。たとえば、固有複

屈折 (Δn_0) が 0.33 の含フッ素ポリイミド¹⁸⁾を用い、その膜厚 d を $\Delta n_{//}$ と同時に制御することにより、その積であるリターデーションを波長の 1/2 や 1/4 に合わせた耐熱性薄型波長板 (透過型および反射型) が開発され¹⁹⁾、現在、石英系 AWG の偏波依存性解消に広く用いられている (図 10)。また、構造が剛直なポリイミドは基板上で製膜すると熱膨張率のきわめて小さな膜を与えることから、その上に誘電多層膜 (たとえば SiO_2 と TiO_2 の積層膜) を形成することにより、図 1 に示すようなフレキシブル波長分割フィルターが生産されている²⁰⁾。

一方、剛直性ポリイミドのきわめて高い分子配向性に着目し、前駆体であるアミド酸段階で硝酸銀を溶解させ、これをフィルム成形後、延伸しながら加熱イミド化を行うことで、ポリイミド薄膜中に異形状をもった銀の超ナノ粒子が析出することが見いだされた。この銀ナノ粒子は、延伸方向とそれに垂直な方向でプラズマ共鳴吸収の中心波長が大きく異なるため、分散媒体であるフッ素化ポリイミドの大きな複屈折にも助けられて可視から近赤外域で高い偏光特性を有する^{21), 22)} (図 12)。熱処理条件やイミド化の雰囲気をも最適化することで、波長 $0.85 \mu\text{m}$ で 25 dB (500:1) 以上の消光比を有する膜厚 $14.5 \mu\text{m}$ のフレキシブル偏光子が作製されている。

3. おわりに

含フッ素ポリイミドを中心として耐熱性光学材料の近赤外域での光物性、とくに光透過損失、屈折率制御と波長分散、複屈折、熱光学効果について概説するとともに、その光導波路部品への応用について紹介した。従来の耐熱性高分子材料に見られた紫外から近赤外にかけての光散乱や光吸収は、さまざまな分子設計により大きく低減され、また屈折率、複屈折、熱光学係数の制御も共重合技術や精密延伸技術の進歩により達成されつつある。一方、新しい加工方法を用いた精密加工技術の進展が、高精度の光導波路加工を支えている。これらを基礎とした耐熱性高分子の光学応用はここ数年、長足の進歩を遂げており、すでに数々の

光部品や光デバイスが開発され、実用化まであと一步のところまでできている。今後も活発な研究開発が進むことが期待される。

文 献

- 1) H. M. Alex, K.-Y. Jen, L. R. Dalton: *Adv. Mater.*, **14**, 1339 (2002)
- 2) L. Eldada, L. W. Shacklette: *IEEE J. Select. Top. in Quantum Electron.*, **40**, 1165 (2001)
- 3) 長村利彦編, “有機エレクトロニクス・フォトニクス材料とデバイス”, シーエムシー, 2003
- 4) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, F. Yamamoto: *Macromolecules*, **27**, 6665 (1994)
- 5) S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki: *Macromolecules*, **25**, 5858 (1992)
- 6) S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki: *ACS Symp. Ser.*, **537**, 304 (1994)
- 7) 松浦 徹, 栗原 隆, 丸野 透, 小林潤也, 川田久美子, 川上直美, 工藤あや子, 山本二三男: 信学技報, OME-2003-80 (2003)
- 8) T. Watanabe, N. Ooba, S. Hayashida, T. Kurihara, S. Imamura: *IEEE J. Lightwave Technol.*, **16**, 1049 (1997)
- 9) R. Moosburger, E. Brose: *Proc. ECOC*, **2**, 67 (1996)
- 10) G. Fischbeck, R. Moosburger: *Electron. Lett.*, **33**, 518 (1997).
- 11) J. P. Kim, W. Y. Lee, J. W. Kang, S. K. Kwon, J. J. Kim, J. S. Lee: *Macromolecules*, **34**, 7817 (2001)
- 12) 今井淑夫, 横田力男編: “最新ポリイミド—基礎と応用”, 日本ポリイミド研究会編, エヌティーエス, 2002
- 13) T. Kaino: *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 757 (1986)
- 14) Y. Y. Maruo, S. Sasaki, T. Tamamura: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 2758 (1995)
- 15) S. Ando, Y. Watanabe, T. Matsuura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5254 (2002)
- 16) Y. Terui, S. Ando: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755 (2003)
- 17) N. Keil, H. H. Yao, C. Zawadzki, J. Bauer, M. Bauer, C. Dreyer, J. Schneider: *Electron. Lett.*, **37**, 579 (2001)
- 18) S. Matsuda, S. Ando: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **41**, 418 (2003)
- 19) Y. Inoue, H. Takahashi, S. Ando, T. Sawada, A. Himeno, M. Kawachi: *IEEE J. Lightwave Technol.*, **15**, 1947 (1997)
- 20) T. Oguchi, J. Noda, H. Hanafusa, S. Nishi: *Electron. Lett.*, **27**, 706 (1991)
- 21) S. Matsuda, S. Ando, T. Sawada: *Electron. Lett.*, **37**, 706 (2001)
- 22) 松田祥一, 安藤慎治: 高分子論文集, **61**, 29 (2004)