

耐熱性透明プラスチックとしての含フッ素ポリイミド

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 安藤慎治

1. はじめに

われわれは、これまでの講義で述べられたような汎用の光学用プラスチック[1-4]ではなく、やや特殊な材料、含フッ素ポリイミドを扱っています。ポリイミドというと、DuPont社のKaptonが代表的ですが、これは通常、濃い黄色～茶色を呈しています。しかし、ポリイミドは原料物質の電子状態を理解して選択し、無酸素の雰囲気下で調製すればそれほど強い色のつかない物質で、無色透明化もそれほど困難ではありません。ポリイミドの優れた点は、高い耐熱性（400℃以上の5%重量減少温度と250℃以上のガラス転移温度）と優れた機械特性（高い弾性率や破断強度、優れた靱性）を有するだけでなく、剛直な構造であるにもかかわらず結晶化しにくいことです。広角X線のパターンに結晶性の回折ピークが出る場合もありますが、結晶粒が可視光の波長サイズまで成長しにくいいため、フィルムが光を散乱することはあまりありません。Kaptonのような剛直なポリイミドでも、一軸延伸処理などをしなければほぼ非晶質(アモルファス)です。これはポリイミドを光学材料として用いる上で非常に優れた特性です。汎用のポリイミドについては、すでに多くの成書や総説がでています。[5-9]

本講では、われわれの行っている含フッ素ポリイミド[10]の研究を中心に、耐熱性の透明プラスチック、透明といっても可視光で透明とは限らず、近赤外域で透明というものが多いのですが、それらについてのさまざまな物性制御と新規材料の開発について解説いたします。

2. 高耐熱透明ポリマーのニーズ

2.1 光ネットワークと材料

含フッ素ポリイミドは、Kaptonと同じくDuPont社によって開発された材料ですが、その後、IBM社により光導波路への応用が示され、現在では光導波路用途への適用研究が広く行われています。情報通信の世界では、フォトリソネットワークといわれる国際間そして日本全国にまたがる広い規模での高速・広帯域の光ネットワークができつつあります。そのフォトリソネットワークにメトロポリタン系やホームアクセス系と呼ばれるネットワークがつながり、われわれの研究室や家庭にまで光ネットワークが導入されつつあります。ホームアクセス系で使われる光部品には、フォトリソネットワークほどの高機能・多機能は必要なく、単機能で大量生産ができ耐久性に優れ、かつ低コストのものが要求されています。ただ、近い将来、電子機器と混載することが予想されるため、耐熱性や耐久性の点で汎用のプラスチックでは使いにくいことから高耐熱材料の研究が行われています。

石英系光ファイバーのネットワークではもともと $1.31\ \mu\text{m}$ の光が使われていましたが、石英の透過損失が最も少ないのが $1.55\ \mu\text{m}$ 帯なので、現在は $1.55\ \mu\text{m}$ が主流になっています。近い将来、B-PON (Broadband Passive Optical Network) という光ネットワークが導入される予定になっています。このシステムではおもに 3 つの波長の光が使われます。 $1.3\ \mu\text{m}$ 帯、 $1.49\ \mu\text{m}$ 帯、 $1.55\ \mu\text{m}$ 帯の 3 つで、これらはいずれも可視光ではなく目に見えない近赤外光です。 $1.3\ \mu\text{m}$ 帯と $1.49\ \mu\text{m}$ がインターネットに代表される双方向通信、 $1.55\ \mu\text{m}$ がデジタルハイビジョンのような広帯域動画像信号の片方向通信に使用されるようです。

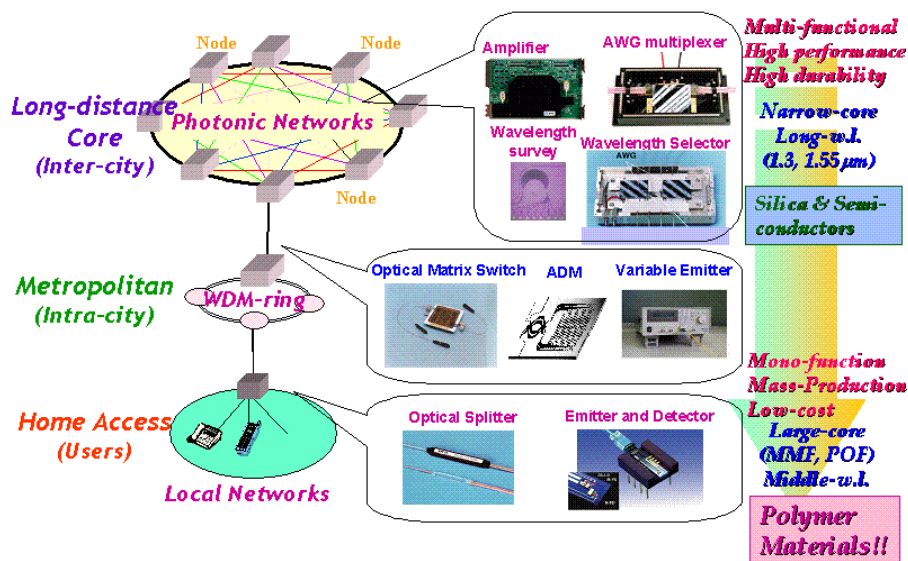


図 1 光によるテレコミュニケーションネットワーク

2.2 プラスチック光導波路部品 [11-18]

光導波路の機能は原理的には光ファイバーと同じで、コアと呼ばれる細い部分を、コアよりも屈折率がわずかに低いクラッドと呼ばれる部分に取り囲んだ構造をしており、光信号はコアの部分に閉じこめられて進んでいきます。光導波路が光ファイバと異なるのは、おもにシリコン基板やポリアミド酸基板上に半導体のリソグラフィー技術を用いて作製する点ですが、最近はインプリント技術や感光性ポリマーを用いた新しい作製法が数多く提案されています。光導波路の材料として、まず上記の 3 波長域における高い透明性が要求されます。また、将来的にはフォトダイオードやレーザダイオードと混載されるので、ハンダのリフロー工程に耐えるような耐熱性を有することが期待されています。以上の理由から、われわれはポリイミド、特に透明性と低吸水性に優れた含フッ素ポリイミド[6]を選択肢の一つとして使っています。

プラスチックの光導波路部品として期待されているものに、各家庭や各オフィスに入るオプティカルネットワークユニット(ONU)があります(図 3)。この部品では、 $1.3\ \mu\text{m}$ 、 $1.49\ \mu\text{m}$ 、 $1.55\ \mu\text{m}$ の 3 つの波長の分波と合波を行っています。

また、B-PON と平行して、より高いレベルのネットワークではたくさんの波長を 1 本

の光ファイバに導入し、その入口と出口で合分波を行う WDM (Wavelength Division Multiplexing)というシステムが利用されつつあります。多く波長の光(32~1024 チャンネル)を 1 本の光ファイバーに導入するために AWG (Arrayed Waveguide Multiplexer)という光導波路部品が開発されており (図 4)、1990 年代後半より石英系導波路(プレーナ光波回路, Planar Lightwave Circuits)を用いて生産されています[19]。アメリカでは、当初、導入された光ファイバの特性から光ファイバ 1 本の伝送量が日本に比べて低かったため、いち早くこのシステムを導入したのですが、IT バブルがはじけて実際にはまだ広く使われるまでには至っていないようです。AWG などの光導波回路は、現在は石英系のガラスで作られていますが、将来的にはプラスチックで作って安くしよう、という期待があります。しかし、このような部品はそれほど多くの数が必要ではないので、すぐにプラスチックにしようという要求はまだありません。

後ほど述べるように、プラスチックは屈折率の温度依存性が大きいという特徴があります。これは、プラスチックで作製した光導波回路の特性が温度に対して敏感に変化することにつながるので、回路の安定性の点からは好ましい特徴とは言えません。しかし、プラスチックで製作した AWG に図 5 のようにヒータをつけることにより、加熱された部分の位相差を小さな温度差で大きく変えたり変調したりすることができ、これは温度可変の波長フィルタとして機能します。例えば、私の家に来ていた光信号を温度を変えることによって隣の家に送ってしまう、ということが可能となります。石英系の光導波路は屈折率の温度依存性が小さいため、温度による光の位相制御をやろうとするとやや複雑な仕掛けが必要になります。

光導波路が光を伝える原理は光ファイバーと同じと述べましたが、高分子光導波路は一般に半導体チップに用いられるパターン転写(リソグラフィー)プロセスで作製されるため、導波路形状を設計しマスクを作れば図 6 のように作製できます。しかも現在の半導体部品に適用されている 60 nm といった超微細加工ではなく、シングルモード導波路の場合でも 8 μm 角、マルチモードですと 30~50 μm 径のコアですので、約 1000 倍の大きさになります。側壁の平滑さや導波路幅の均一性などの要求はありますが、必要とされる加工精度は半導体プロセスに比べて高くはありません。

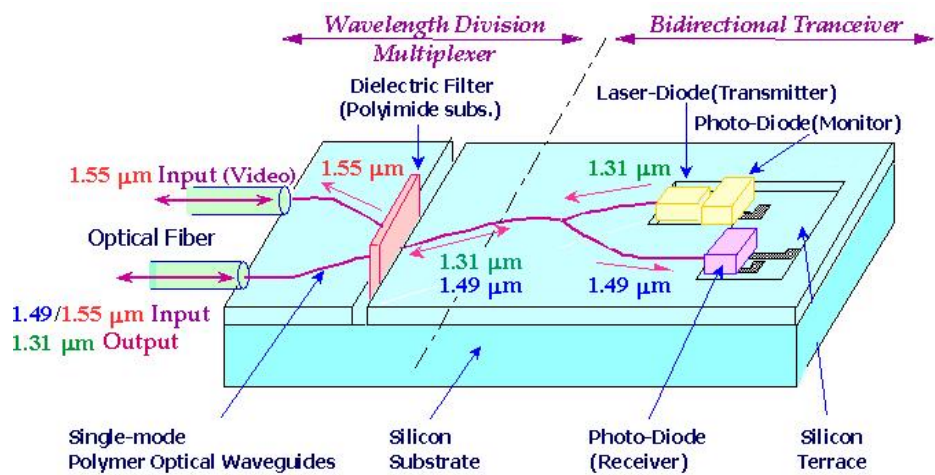


図3 光ネットワーク部品(ONU)の概略図

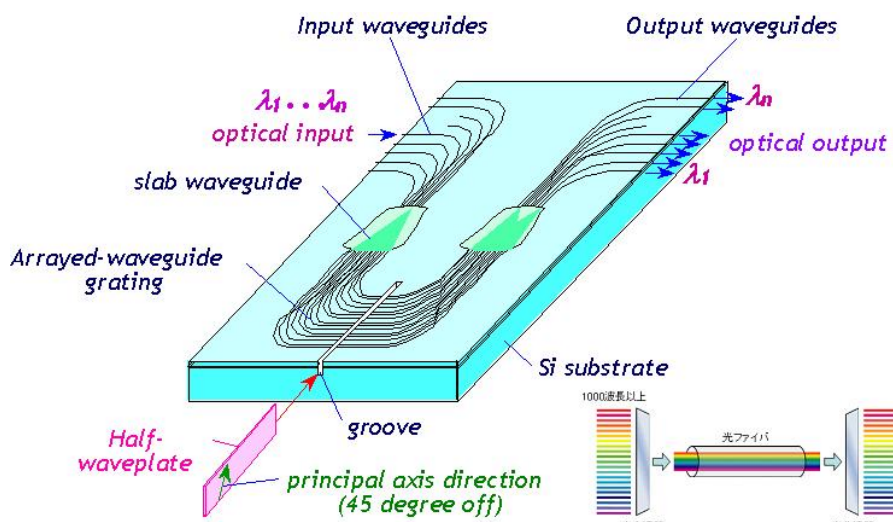


図4 アレイ導波路格子型多光束干渉計(AWG)

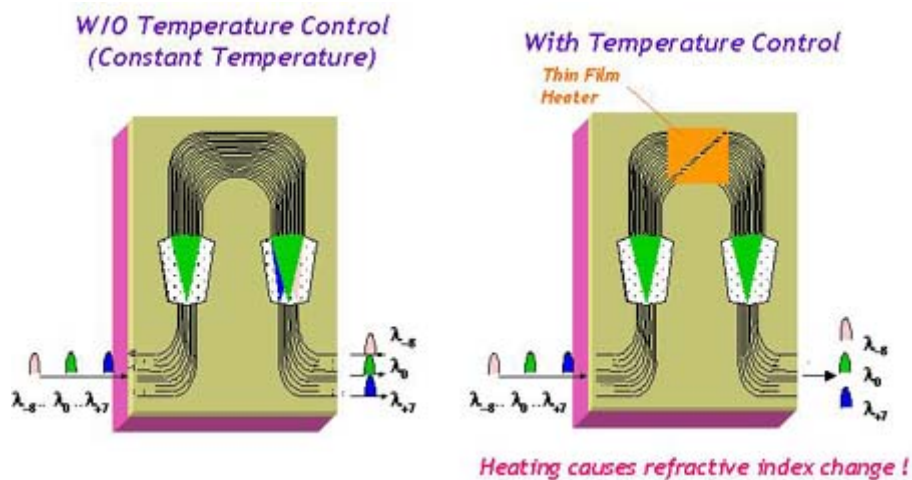


図5 AWG型温度可変波長選択フィルタ

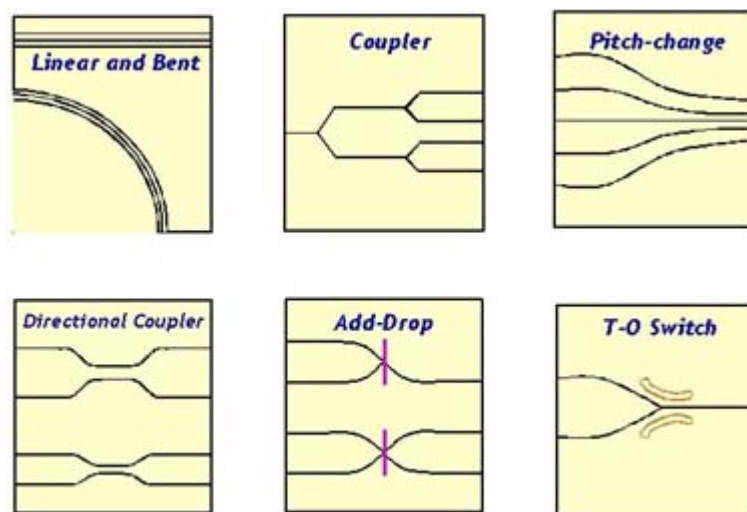


図 6 光導波路の各種パターン

2.3 光アイソレータ

われわれが開発を目指しているターゲットには光導波回路だけでなく光周辺部品も含まれています。図 7 に示すのは光アイソレータの概念図です。これは、電気回路におけるダイオードのようなもので、光を一方向には通すけれども、反対方向には通さないという機能を有しています。光非相反(ファラデー)素子といわれるガーネット系の無機結晶材料と、ガラスまたはプラスチックの導波路部分、それに薄膜の偏光子と波長板から構成されています。

ここで用いられる偏光子と波長板は、無機ガラスをベースとした材料でもできるのですが、 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ の薄膜ですので割れやすく加工や取り扱いが難しい。もしこれらをプラスチックで作ることができれば、カッターで簡単に加工できますし、柔軟性や耐久性があるので光導波路に作った溝に押し込んでも大丈夫、ということになります。

一方、近い将来、光電子混載あるいは光インターコネクションといって、たとえば光信号を上層に電気信号を下層におき非常に高速な信号の授受が必要な部分だけを光信号で、あるいはボード間を高速の光信号でつなぐといった検討が行われています。これには、高速での変調が可能な光源が必要ですが、最近、高速 VCSEL と呼ばれる面発光型半導体レーザが作られるようになっており、それらを使うことでプラスチック光導波路が現実味を帯びてきています。図 9 はエポキシ系の導波路ですが、プラスチックを使えば図 10 のように柔軟なものもできますし、ボード間の配線も光で行うことができることが報告されています。

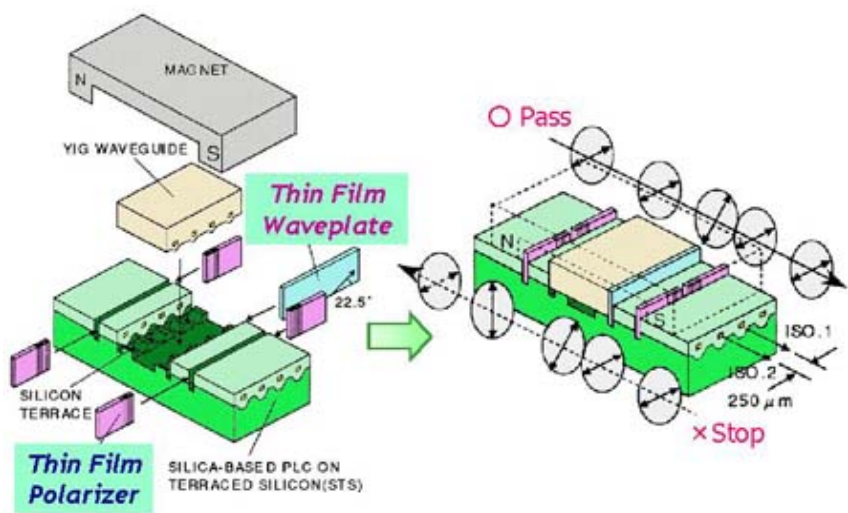


図 7 導波路型光アイソレータ

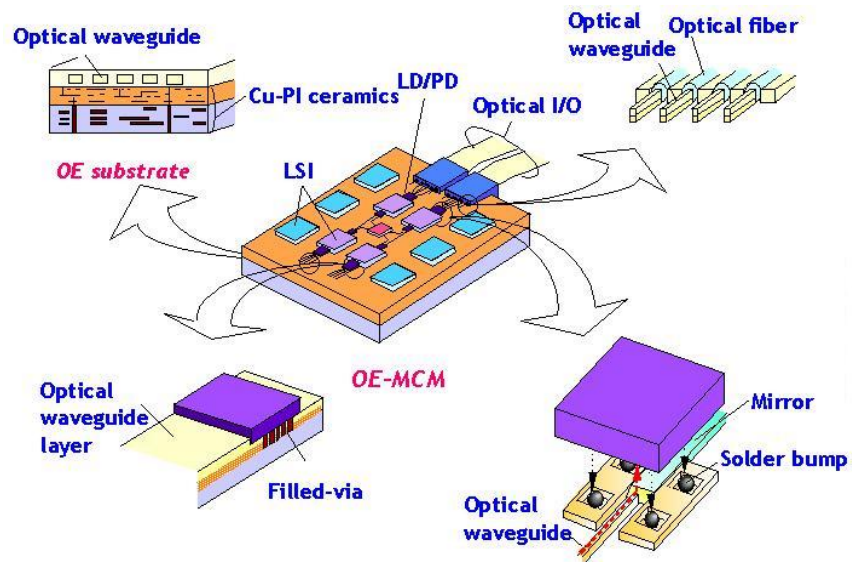


図 8 光電混載回路 (1)

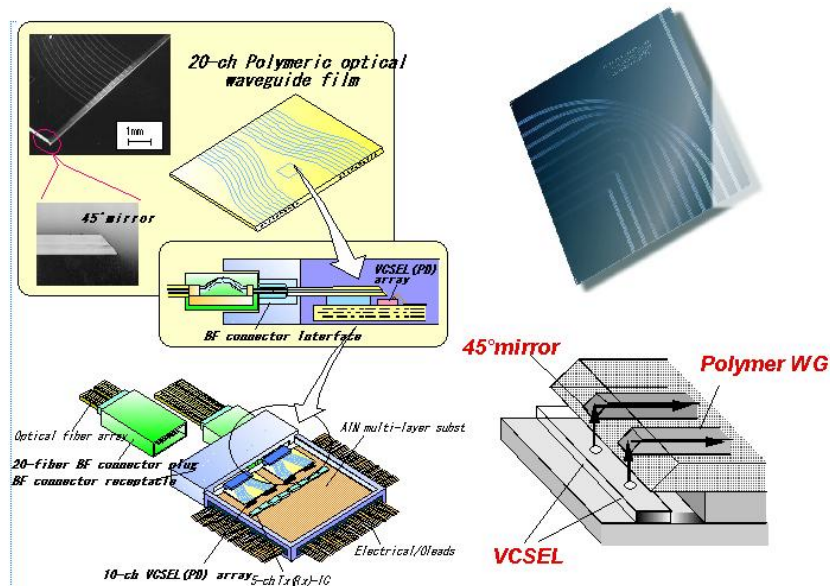


図 9 光電混載回路 (2)

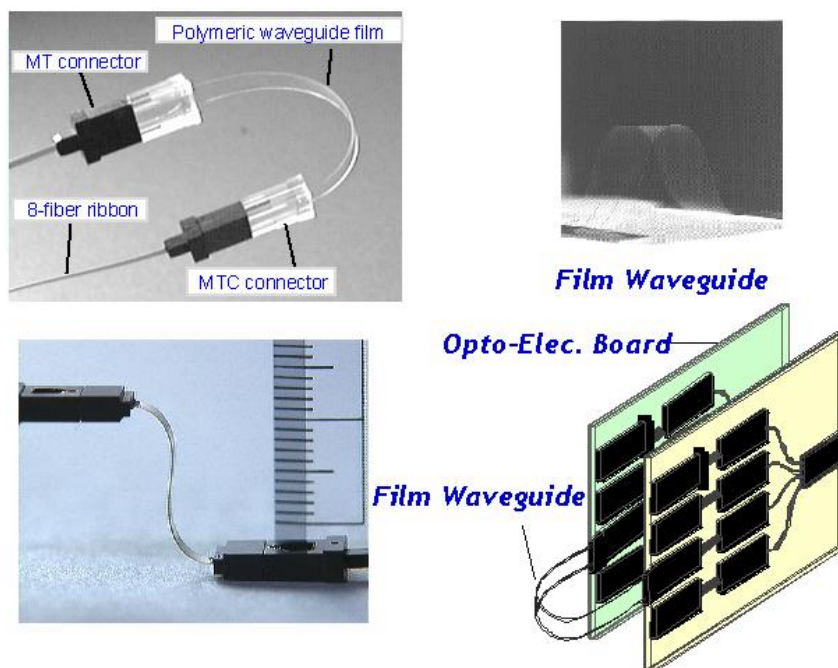


図 10 柔軟性を活かしたポリマー光導波路の例

2.4 光部品材料としてのポリマーの得失

ポリマーを導波路など光部品用途に使うときの利点として次のようなことがあげられます。

第 1 の利点は薄膜が簡単に作れることです。 薄膜は無機ガラスでも簡単に作れるように思われますが、実は大変でケイ素を含む火炎を基板に吹き付けて石英の粉を降り積もらせ、それを 1000℃ 以上の高温で溶かして薄膜にします。一方、ポリマーの場合は、スピコートやブレードなどの方法で室温付近で成膜が可能です。

2 番目としては、半導体プロセスを使った微細加工の技術が使えることです。この技術はすでに確立していますし、またポリイミドの場合は、感光性ポリイミドが広く産業界で使われていますので、これらを使えば容易に高精度の微細加工ができます。

3 番目としては、ポリマーは分子構造を比較的自由に制御でき、形成した薄膜に柔軟性があること、さらにドーパントを入れることができること、これもたいへん重要です。別項で紹介しますが、金属系や無機系のドーパントあるいはナノ粒子なども比較的容易に導入することができます。

一方、ポリマーのデメリットとしては、耐熱性が低いこと、しかしこれはポリイミドなどの耐熱性高分子を使うことでかなりの程度、解決できます。一方、解決が難しいのが、吸水性が高い点です。ご存じの通り、水は可視光はよく通すのですか、近赤外光はほとんど通さないため近赤外光を信号伝達に用いる光材料においては吸水性を下げる必要があります。もちろん、ポリマーそのものの近赤外光の透過性を向上する必要もあります。

また、要求される特性は使い途によって違いますが、整理すると以下ようになります。まず、透明性プラスチックですから、透明性は高い方がよい。ただし、可視域で透明な材料と近赤外域で透明な材料では分子設計指針が違ってきます。次いで、屈折率の制御と複屈折の制御です。特にポリイミドは剛直な主鎖を有するポリマーなので応力がかかった場合に配向しやすいことから分子配向の制御が重要なポイントとなってきます。

加えて、これまであまり注目されることのなかった屈折率の温度依存性、複屈折の温度依存性についても制御が必要であることがわれわれの検討で明らかになってきました。また、使用形態によってはとても重要になるのが、鉛フリーはんだのリフロー工程に耐える 270°C の耐熱性です。加えて、上述のように水は吸わない方はよい。これに関しては、後で述べるようにフッ素の導入により吸水率が大きく低減します。その他、光電気混載ですと、光導波路は電気配線の絶縁体として使用されるので誘電率は低い方がよいとか、加工精度は高い方がよい、といった要求特性があります、しかし、これらについて全部をパーフェクトに満足するのは難しいし、必ずしも必要はないのですが、各パラメータについて、どういう指針で解決していくか、いくつかの例をあげて説明いたします。なお、ポリマー光回路に関連する材料技術、作製技術、実装技術、デバイス・システム技術については、電子情報通信学会の”ポリマー光回路時限研究専門委員会” (<http://www.ieice.org/~poc/jpn/>) を中心に議論されています。

3. 含フッ素ポリイミド

最初に、光学材料として最も基本的な特性である光透過性の向上という観点から、含フッ素ポリイミド(FPI)を取り上げます。

3.1. 含フッ素ポリイミド開発の歴史

透明なポリイミドについてはこれまでに多くの報告がありますが、最初に開発したのは DuPont 社で 40 年以上前に特許を出しています[20]。図 11 上に示すようにポリイミドの主鎖に通称 6F と呼ばれるヘキサフルオロイソプロピリデン結合($-\text{CF}(\text{CF}_3)_2-$)で入れると、透

明性が高く耐熱性も良いFPIができることを発表しています。その後NASA(米航空宇宙局)が、人工衛星の熱制御材料用に透明性を改善したFPIを研究していました(図11, 中央, 下) [21-25]。

その後、耐熱性の光学材料にFPIを使おうと提案したのがIBMです。1980年代後半にDuPontが作った材料を中心に基礎的な物性、すなわち透明性、屈折率、複屈折、ガラス転移点(T_g)などの特性を提示して、導波路材料としてのポテンシャルが高いことを明らかにしました(図12) [26,27]。このポリイミド導波路の適用先として、IBMはコンピュータ内部の情報伝達を想定しており、光源としてHe-Neレーザ(波長: $0.633\ \mu\text{m}$)を念頭においていましたが、ポリイミドはフッ素化されたものでも高温で熱処理をしますと若干色が付きます。色が付くということは可視域での光透過性が悪くなるということです。また、ポリイミドは複数のベンゼン環を直鎖構造でつないでいるため、分子間での秩序構造ができやすく、これは可視光の散乱要因にもなります。このような理由からあまり深いところまで研究がなされなかったように思われます。

私は1989年にNTT研究所に入所したのですが、ちょうどIBMの研究に刺激されて含フッ素ポリイミドの光導波路応用を始めたところでした。上述のようにIBMは可視光を光源に想定していたのですが、中長距離の光ファイバ通信で用いられる波長域は、 $1.3\ \mu\text{m}$ や $1.55\ \mu\text{m}$ ですので可視域の光透過性が優れている必要はありません。そこでわれわれのグループが開発したのが図13中央に示した新規のFPIです[28]。ただ、これでは構造が剛直すぎて複屈折が発現しやすく、またフッ素の含量を上昇させるという分子設計指針で開発したのが、図13下に示したFPIで 350°C の熱処理後も光透過損失が低く抑えられています。ここで示した損失値は1cmあたりの値で、第1講で小池先生が触れた1kmあたりの損失値とは桁外れに大きくなっており、いかに光ファイバの光透過性が高いかということを示しています。ただし、光導波路は光を導波させる距離が短い(通常、数cm~20cm)ですので、材料損失そのものが問題になることは少なく、導波路の加工精度が損失に大きく効いてきます。その後、NTT研究所では含フッ素ポリイミドを用いたシングルモード導波路の研究が広範に行われました。[29-34]

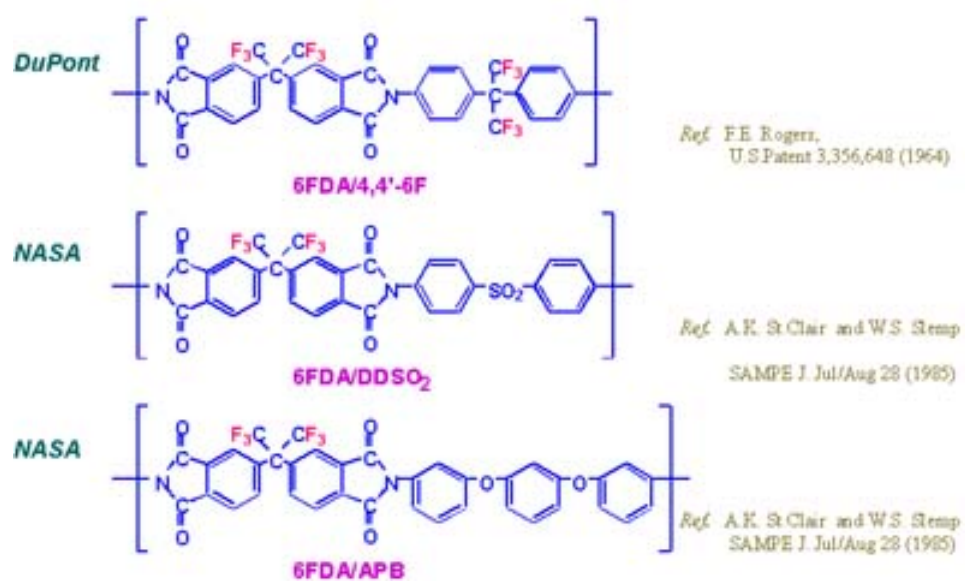


図 11 初期の含フッ素ポリイミド

		refractive index		$n_{TE}-n_{TM}$	T _g
		n_{TE}	n_{TM}		
IBM 	Dried	1.5705	1.5616	0.0089	295°C
	300°C	1.5949	1.5870	0.0079	
	Dried	1.5523	1.5493	0.0030	308°C
	300°C	1.5405	1.5275	0.0130	
	Dried	1.5543	1.5474	0.0069	256°C
	300°C	1.5466	1.5423	0.0034	

↓

Optical loss increased at 300°C at 0.63μm

図 12 IBM が検討した光学用含フッ素ポリイミド[27]

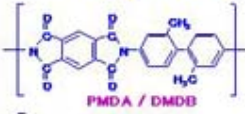
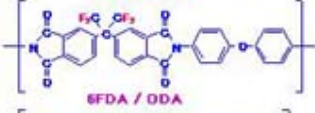
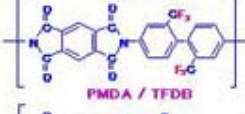
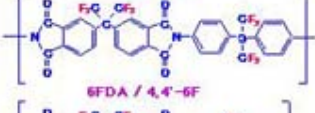
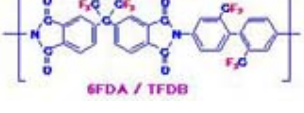
Polyimide		Optical Loss (633nm) (dB/cm)	Cure Temp. (°C)	Refrac. Index (589nm)
	 PMDA / DMDB	36	300	1.723
	 6FDA / ODA	10	300	1.598
	 6FDA / DMDB	5.5	350	---
NTT	 PMDA / TFDB	4.3	350	1.615
NTT	 6FDA / 4,4'-6F	3.0	300	1.545
	 6FDA / TFDB	0.7	350	1.549

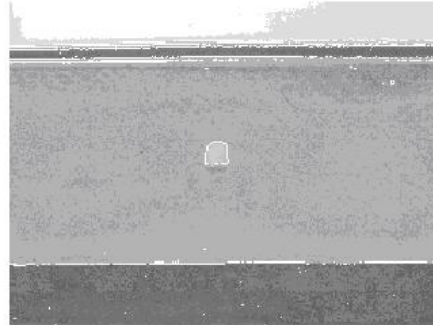
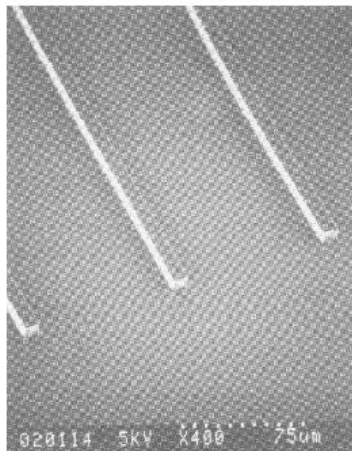
図 13 ポリイミド，含フッ素ポリイミドの光学損失

NTT の研究グループが作製した導波路の SEM 写真と透過光の強度分布(ニアフィールドパターン)を図 14，図 15 に示します。この時点での透過損失は 0.3～0.4 dB/cm ですが、0.1 dB/cm 以下であれば問題なく使えるレベルとなります。光が透過するコアのサイズは 8 μm 角程度で、ガウス関数型の強度分布を示しています。この状態はシングルモードと言って、最も信号品質の高い光伝送が可能な状態です。

ポリイミド固有の光吸収損失は、分子構造に C-H 結合が存在するとその高調波の吸収ピークが出現しますが、幸い中長距離の光通信に用いられる 1.3 μm や 1.55 μm は、これらの光吸収ピークとは重なっていません(図 16)。しかし、これらのピークの裾の影響が出て、損失値は決して無視できないレベルです。この C-H 結合に起因する高調波吸収を小さくする方法は、戒能俊邦先生(現東北大)により約 30 年前に開発されています[35-37]。分子中の水素を重水素やハロゲン(おもにフッ素や塩素)で置換すると、伸縮振動の基本波長が増大して、プラスチック光ファイバの可視域～近赤外域の吸収ピークが大きく低減することが実証されています(図 17, 18, 19)。

After "core-ridge" was formed.

Cross sectional view of waveguide



Optical loss : 0.3 dB/cm
Stable after 380°C annealing for 1h.

Ref. T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto,
Electronics Lett., **29**, 269 (1993)
 T. Matsuura, S. Ando, S. Matsui, S. Sasaki, and
 F. Yamamoto, *Electronics Lett.*, **29**, 2107 (1993)

図 14 含フッ素ポリイミド光導波路の SEM 像

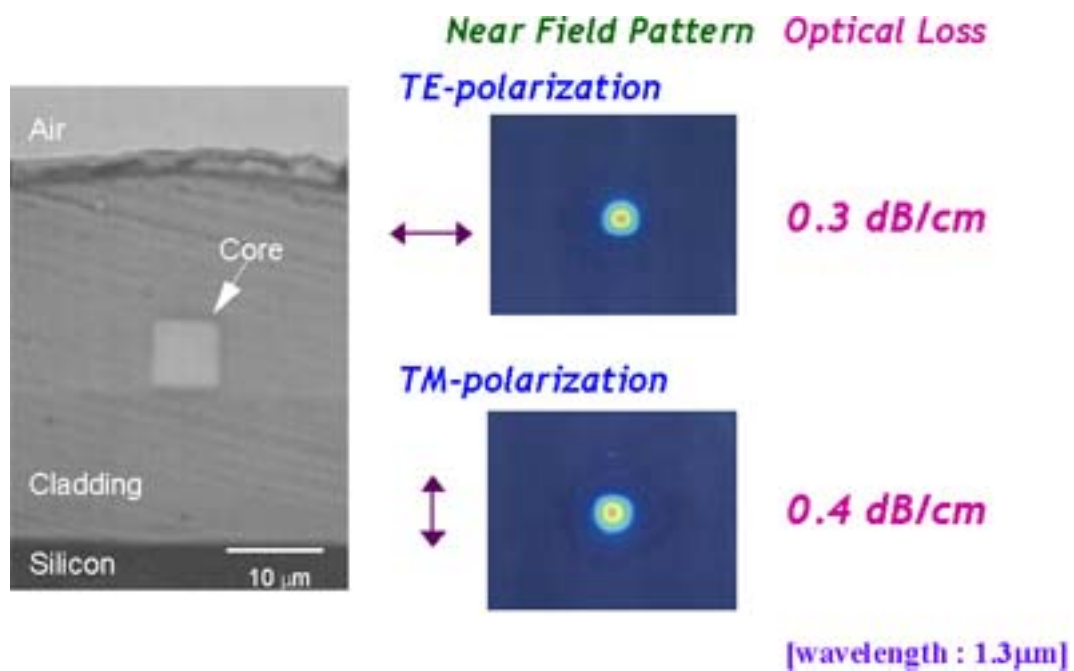


図 15 含フッ素ポリイミド光導波路の断面像とニアフィールドパターン

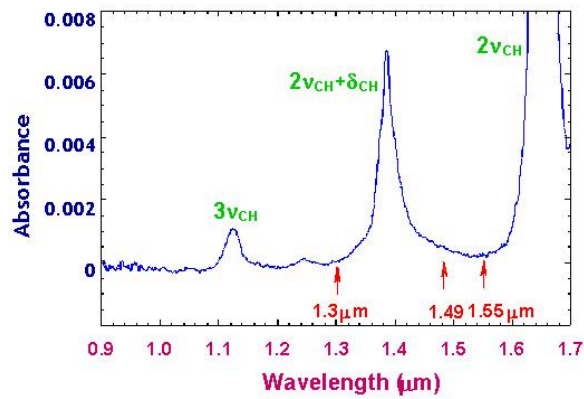


図 16 含フッ素ポリイミド光導波路の吸収スペクトル

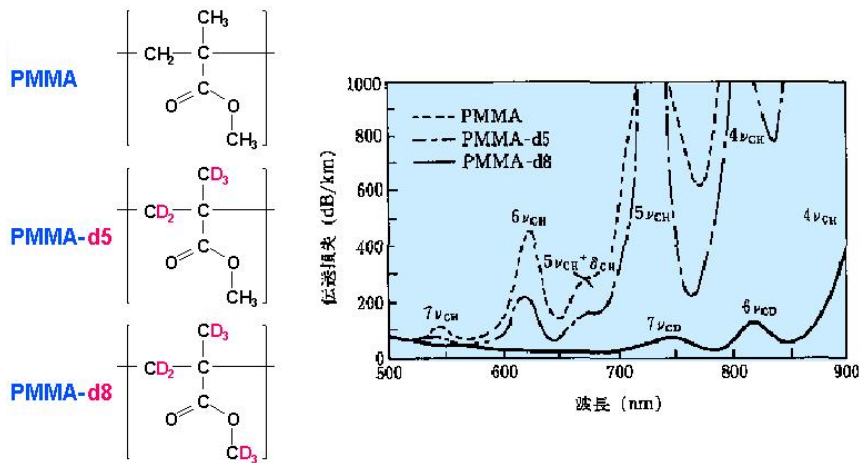


図 17 プラスチック光ファイバー用材料の光学損失スペクトル[35]

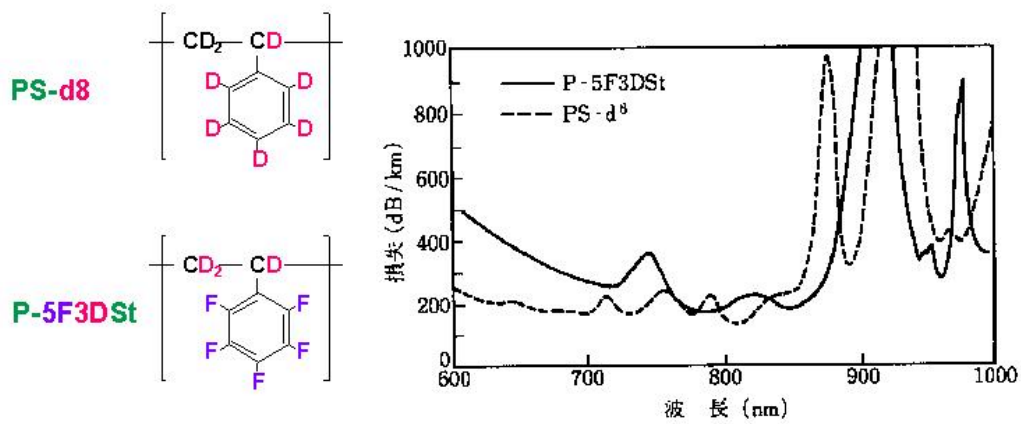


図 18 重水素化,フッ素化による光透過損失の低減効果[37]

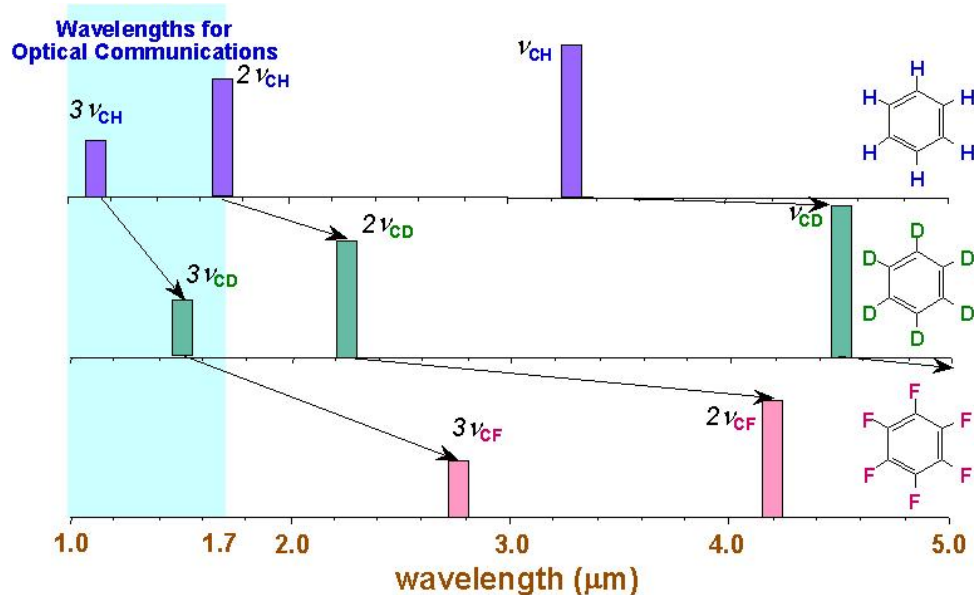


図 19 C-H, C-D, C-F 結合の高調波吸収の出現波長 [10]

3.2 全フッ素化ポリイミド(PFPI) [38-40]

当時、私が所属していた NTT のグループは、光導波路材料としての基本特性に優れた含フッ素ポリイミドに、近赤外域での高い透明性が得られるペルフルオロ化を組み合わせ、**ポリイミド中の水素をすべてフッ素に置換した”全フッ素化ポリイミド”を提案しました** (図 20)。この新規なポリイミド群を合成したのは佐々木重邦さん(現 NTT アドバンステクノロジ(NTT-AT))と松浦 徹さん(現 国際電気通信基礎技術研究所(ATR))で、私は分子軌道法計算や各種分光法を用いた原料物質の分子設計、反応性評価、光透過性や複屈折性の予測などを行い、また得られたフィルムの光学物性や熱物性の評価を行いました。

この全フッ素化ポリイミド(PFPI)の合成により、これまでのポリイミドフィルムでは近赤外域に明確に現れた吸収ピークがきれいに消えて、光透過性の非常に高いものができました (図 21)。複屈折も 10^{-3} レベルと小さく、フッ素含量が高いため誘電率が低く、加えてガラス転移点も 270°C 以上という新しい光学材料ができました。私の知る限り、これは世界最初のパーフルオロ全芳香族高分子であったと思います。このポリマーの重合度が高く (分子鎖末端が無視できるほど少なく)、不純物やパーティクル (塵) が十分に除去されていれば、導波路としても非常に高い透明性が出るはずです。NTT-AT と (株)日本触媒がこの材料を使って導波路を作製し光透過損失スペクトルを測定したところ、確かに C-H 伸縮に寄与する吸収は大きく減って、光通信波長帯に影響を及ぼす”吸収ピークのすそ”の効果は減少しました。コアとクラッドの屈折率は、フッ素含量を変えれば変えることができ (図 23, 24)、光透過損失 $0.1\sim 0.18\text{ dB/cm}$ の導波路ができています。波長 $1.55\text{ }\mu\text{m}$, $1.3\text{ }\mu\text{m}$ では、設計通りきれいなシングルモードで光が導波しています。但し、図 22 の示すようにフィルムでは観測されなかった線幅の細い吸収ピークが光導波路では現れました。これをよく調べてみると、イミドの C=O 基伸縮振動の高調波であることがわかりました。C=O 基の対称伸縮／非対称伸縮の基本振動周波数は $1780\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ ですので、5 次の高調

波が観測されるとは思っていなかったのですが、基本の振動子強度がたいへん強いため、長さ 5 cm の光導波路を作った場合にはピークとして出現したわけです（図 22）。また、分子鎖末端の -NH_2 基の伸縮振動の 3 次の高調波もわずかですが影響を及ぼしています。

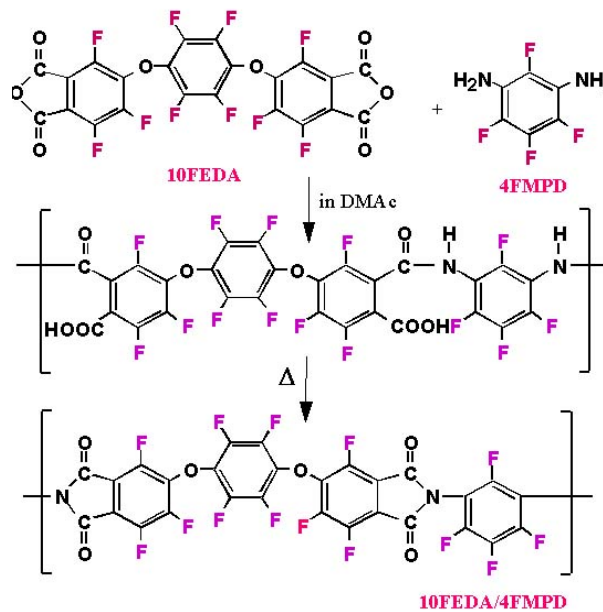


図 20 全フッ素化ポリイミドの合成 [39]

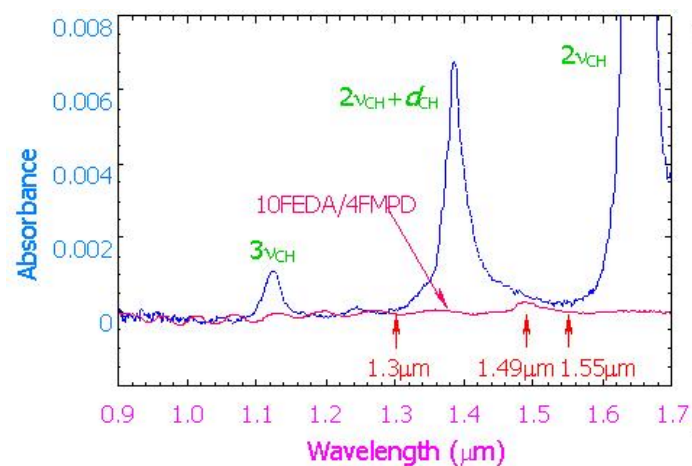


図 21 全フッ素化ポリイミド, 含フッ素ポリイミドの吸収スペクトル [39]

表 1 全フッ素化ポリイミド(上段)、部分フッ素化ポリイミド(中段)、
フッ素非含有ポリイミド(PMDA/ODA)の各種物性 [39,40]

	Fluorine content (%)	10% weight loss (°C)	T _g (°C)	ε (1 kHz)	$\bar{n}$	$n_{TE} - n_{TM}$
10FEDA/4FMPD	36.6	501	309	2.8	1.562	0.004
10FEDA/8FODA	38.4	485	300	2.6	1.552	0.004
10FEDA/8FSDA	37.7	488	278	2.6	1.560	0.006
10FEDA/TFDB	35.1	543	312	2.8	1.569	0.009
6FDA/TFDB	31.3	553	327	2.8	1.548	0.006
PMDA/TFDB	22.7	613	>400	3.2	1.608	0.136
PMDA/ODA	0	608	>400	3.5	1.714	0.088

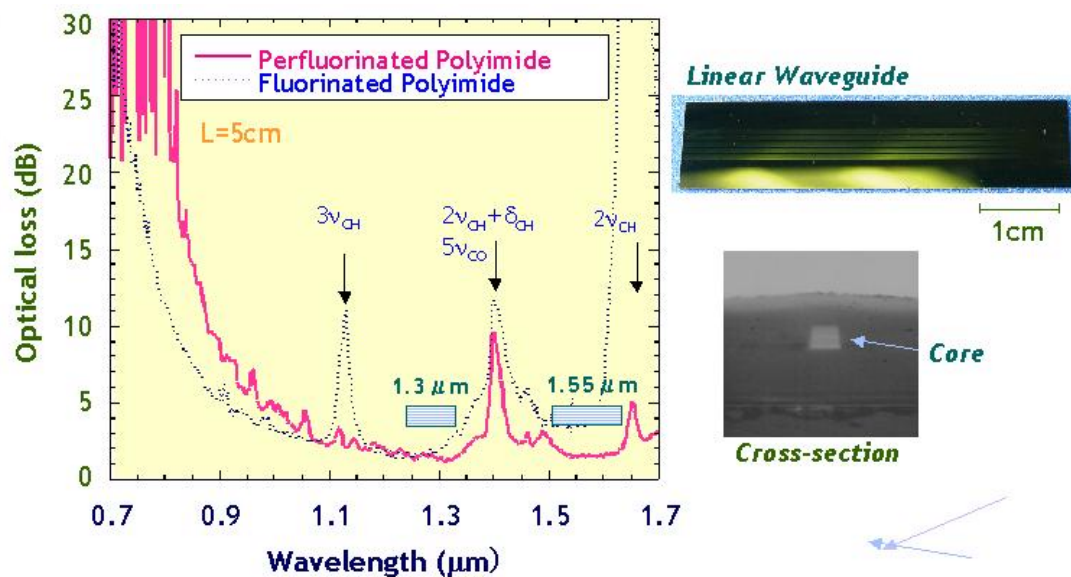


図 22 全フッ素化ポリイミド光導波路の光透過損失スペクトル(提供: NTT-AT)

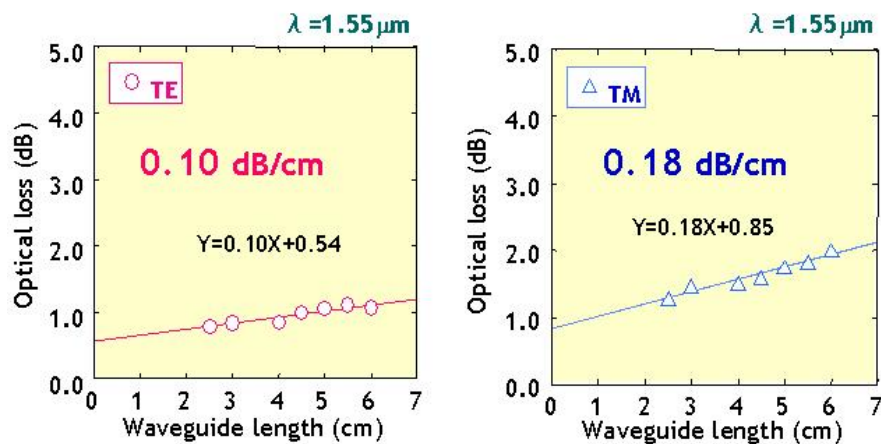


図 24 カットバック法による光導波路の損失測定 (提供: NTT-AT)

3.3 その他の光導波路用ポリマー

現在までに、様々な耐熱性の高分子系光導波路材料が提案されています（図 26）。部分フッ素化ポリイミド、全フッ素化ポリイミドのほかに、米国のダウケミカルや、韓国、ドイツの研究者が熱心に研究しています。基本的にはわれわれと同様、芳香族系高分子にフッ素を導入したものが多くありますが、主鎖にシロキサン結合を有する材料も報告されており、低損失の光導波路が報告されています（表 2）。最終的にどのような材料系が実用材料として残るか現在はまだわかりませんが、使い途によって残る材料は違ってくると思います。現時点でも全フッ素ポリイミドは、0.1 dB/cm の損失と 350°C 程度の耐熱性があり、他の材料と比較しても遜色のない特性を示しています。

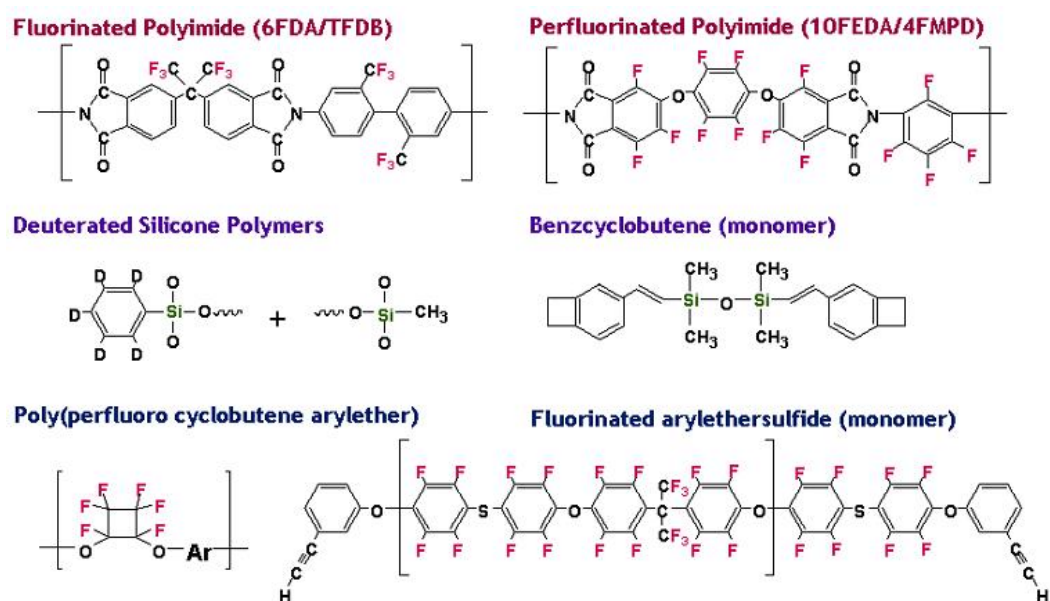


図 26 各種の耐熱性光導波路用高分子材料

表 2 各種光導波路用ポリマーの透過損失と熱安定性

Polymers	Waveguide Loss (dB/cm)		Thermal Stability (°C)	
	1.3 μm	1.55 μm	material	waveguide
Fluorinated polyimide	0.2	0.4	380	350
Perfluorinated polyimide	0.11~0.15	0.10~0.18	350	320
Deuterated silicone	0.12	0.42	420	250
Poly(benzcyclobutene)	0.4	1.5	420	—
Poly(perfluorocyclobutene)	0.25	0.25	400	—
Poly(fluoroarylethersulfide)	—	0.40~0.42	489	—

4 光学用ポリマーの各種特性制御

耐熱性の光学材料としては、耐熱性と透明性が高いだけでは十分ではありませんので、われわれはその周辺のさまざまな特性制御を研究のターゲットとしています。最近われわれは特に、熱的な特性、例えば、第3講で扇澤先生が述べられた体積膨張と光物性との関係などの基礎的な検討を行っています

4.1 熱膨張と屈折率

この講演の冒頭でも触れたように高分子は無機系の透明材料（ガラス）に比べて熱膨張率が10倍以上も大きいため、屈折率の温度依存性も大きくなります。安価に作れる光スイッチとして熱光学スイッチが知られていますが、図27に示すように、中央の分岐部分に形成したヒータを加熱すると、導波路のコア部分が熱膨張が起こして屈折率が下がり、結果としてそのコア部分を光は進むことができず、片一方の導波路だけを進みます。もう一方のヒータを暖めれば今度はもう一方だけに光が進むことになります。

これはヒータの発熱とポリマーの熱伝導による屈折率制御なので、速いスイッチングはできませんが、簡便にしかも正確なスイッチングができます。石英系光波回路で良く用いられる光の位相を使うスイッチング方式（マッハツェンダ型）もありますが、これは導波路の作製や屈折率変化の制御が難しく、行きすぎると元に戻る問題がありますが、熱制御ではそのような問題は生じません。この熱光学スイッチを多段に組み合わせれば複雑なスイッチングが可能となります（図28）。

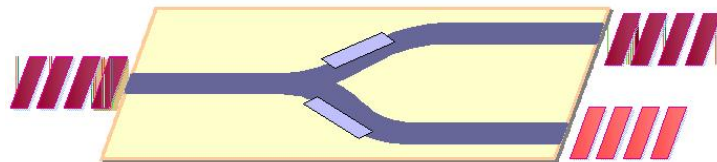


図 27 熱光学効果を使った光スイッチングの概念図

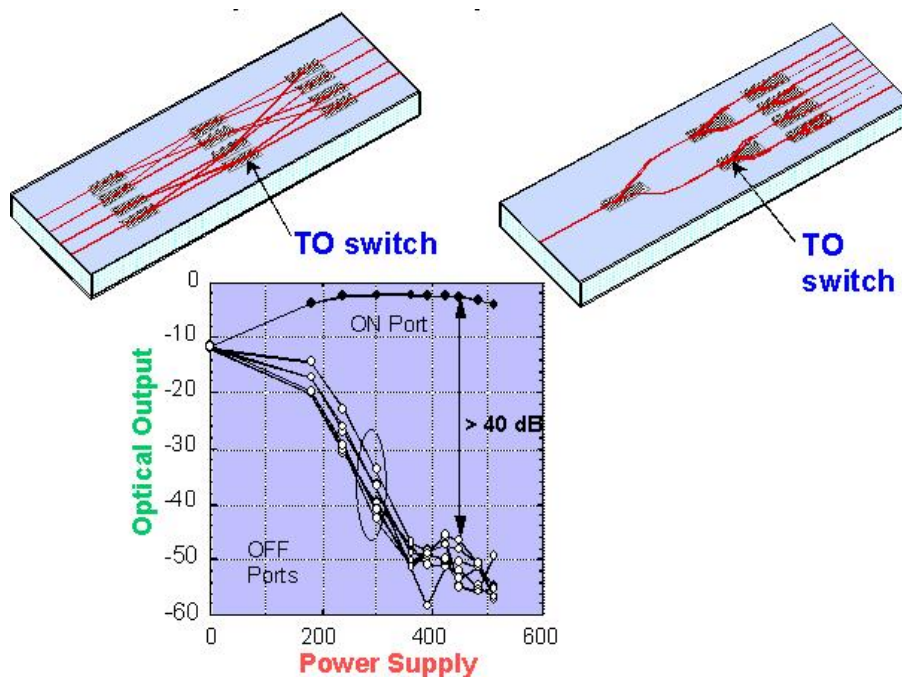
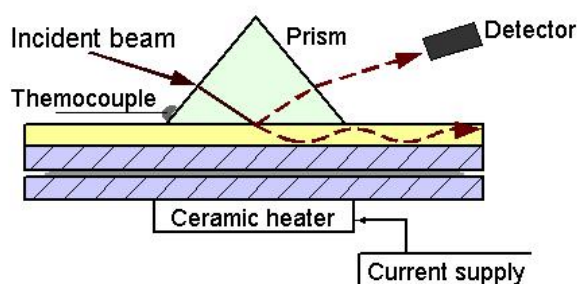


図 28 マルチステップ熱光学スイッチ

高分子薄膜の熱光学効果，つまり屈折率の温度依存性については，市販の測定装置がなかったこともあり、これまで統一的な研究がなされてきませんでした。われわれは屈折率測定装置のプリズム近傍と試料基板の裏の3カ所に市販のセラミックヒータを貼り付けた自作の装置を作りました。図 29 にその概要を示しますが、写真で青く見えるのが熱電対です。これでプリズムの温度を測り、裏側にも熱電対をつけて、基板の温度を測ります。できるだけきちんとした熱制御をしながら、屈折率の温度依存性を正確に測ろうとするものです。また、ポリマーの屈折率は湿度に敏感なので窒素ガスを用いて雰囲気を管理します。

屈折率の温度依存性は、基本的に Lorentz-Lorentz の式の温度微分に従います（図 30，左下）。この式には屈折率依存の項と体積膨張の項があり、扇澤先生の講義では体積膨張は α でしたがここでは β になっています。この式から、屈折率が大きいほど、また熱膨張率が大きいほど熱光学係数(dn/dT)の絶対値は大きくなることがわかります。

各種の芳香族系ポリイミドの屈折率(等方平均値)と dn/dT をプロットすると、図 30 左上のようになり、屈折率の高いポリイミドが大きな $|dn/dT|$ を示しています。光学用ポリイミドはフッ素を含んでいるため屈折率は低めとなり、従って熱光学係数も低めとなっています。



Prism coupler + Heating instrument

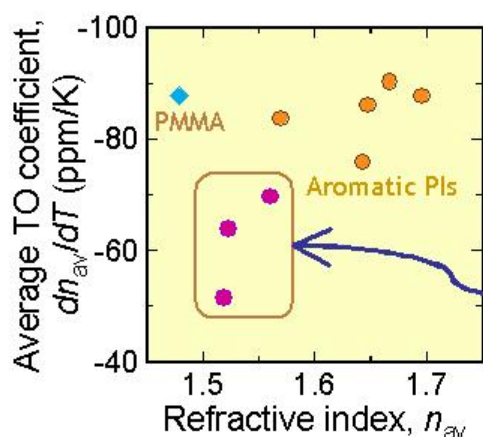
standard measurement conditions

Wavelength: 1.32 μm

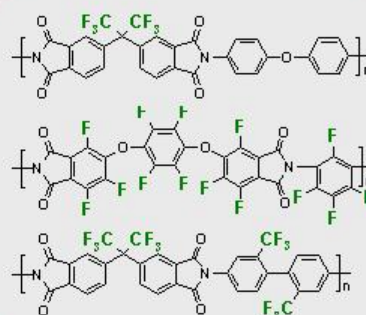
Atmosphere: 20%RH, under N_2 flow

Temperature range: 35°C - 85°C

図 29 直線偏光を用いた熱光学係数測定装置



Fluorinated Polyimides for Optics



Large R.I. $\rightarrow$ Large $|dn_{av}/dT|$

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

図 30 芳香族ポリイミドの熱光学効果

ポリイミドの化学構造を変えずに、 $|dn/dT|$ を制御することができれば汎用性の高い技術となります。光部品はたとえプラスチックで作っても、温度にあまりに敏感であるとその部品を安定化させるために温度制御をしなければなりません。ペルチェ素子などの電子的な冷却器を使えば可能ですが、プラスチック本来の経済性が犠牲となります。ですから、 $|dn/dT|$ を小さくしたいという要望が潜在的にあります。

一方、熱光学スイッチに用いる導波路材料の $|dn/dT|$ は大きいほうが良いので、ポリイ

ミドの $|dn/dT|$ を増大させる工夫も必要となります。この場合、 $|dn/dT|$ が大きいほど少ない電力量で速いスイッチングが可能になります。つまり、 $|dn/dT|$ を増大する／低減する双方の技術開発が必要となります。

図 30 に示した式に従えば、 $|dn/dT|$ を大きくする方法としては、屈折率または熱膨張率を上げれば良いことになります。熱膨張率を上げるには、第 3 講の扇澤先生の話にもあったように、自由体積をできるだけ増やすことが考えられます。

図 31 左は、剛直性の高い構造のため分子間の凝集が強いポリイミドです。従って密度が高く、自由体積が相対的に少ないのですが、この図に示すように意図的に構造異性体を入れると自由体積が増えるため、屈折率は下がるものの $|dn/dT|$ は上がるのがわかります。このポリイミドは配向性が高く複屈折が大きいので、このままでは光導波路に使えませんが、この検討によりポリイミドの熱光学係数の分子設計指針を示すことができました。

一方、分子内にイオウ原子を入れると屈折率が上がることはよく知られており、プラスチックレンズなどでは良く用いられています。図 31 右のようにポリイミドに硫黄を導入すると、今度は屈折率が上がると同時に熱光学係数も大きく上昇することがわかりました。

さらにポリイミドの体積膨張を飛躍的に上げる分子設計を考えました。図 32 上のシロキサン結合をポリイミドの主鎖に入れると、250～350℃ の T_g を 60℃ 程度にまで下げることができます。シロキサン結合は熱に強いのでこのポリイミドの熱分解温度は 350℃ 以上を保っています。高分子の自由体積は T_g を越えるとセグメント単位の分子運動により急激に増加します。普通のポリイミドは dn/dT は -100 ppm/K 程度ですが、それを図 32 右に示すように -350 ppm/K まで増加させることができます。これは、わずかな温度変化で大きな屈折率変化を発現できることを意味しています。

ただ、問題点としてこの柔軟性ポリイミドは極性溶媒に溶けやすいのです。溶媒への溶解性があると、光導波路を作製する際に重ね塗りができないので、使いにくい材料となってしまいます。それを解決するために、テトラエトキシシラン(TEOS)を使ったゾル-ゲル法によりシリカ(SiO_2)とのナノハイブリッド材料としました。シリカの導入は溶解性の抑止にとっても効果的で 2～5% 入れるだけで、ポリイミドの光学物性に影響なく溶媒不溶性を付与することができます。また、10% 入れると T_g が大幅に上がります(図 32 左)。つまり、シリカの導入量によって T_g を制御することで、 dn/dT を制御できることが明らかとなりました。これらの検討は、博士課程に在籍していた照井貴陽君がやってくれました。[41-45]

ゾル-ゲル法で作製したシリカ/ポリイミドのハイブリッドは、理想的には図 33 左のようにシリカのネットワークができると体積膨張が小さくなって熱光学係数も小さくなるように見えます。しかし、この実験過程で明らかになったのですが、実はこのナノハイブリッドは特異的な材料で、シリカを少し入れた場合には $|dn/dT|$ が上昇し、その後さらにシリカを導入すると $|dn/dT|$ は降下します。図 34 にその結果を示します。横軸は膜厚方向の熱膨張率ですが、これは基板上のフィルムの膜厚方向の線膨張率 $\alpha_{\perp}$ をナノメートル単位で正確に測定する装置を自作して測定したものです。シリカを少し入れた状態ではネットワークが形成されないだけでなくポリイミドとシリカの間に自由体積が増えるため、体積膨張率が一時的に上がるのです。ポリイミド膜はシリコン基板に密着していますから、フィル

ムの面内方向にはほとんど膨張できません。しかし、膜厚方向には熱膨張できますから $|dn/dT|$ は増加します。一方、シリカ含量をさらに上げると、シリカの三次元的なネットワークが形成されて体積膨張が抑制され $|dn/dT|$ は下がってきます。この測定には、屈折率の波長分散と温度依存性の正確なデータが必要ですが、それらはすでに dn/dT の測定により得られています。ですので、ポリイミドの熱光学係数制御の研究成果が、そのままポリイミドの熱膨張率挙動の検討に使うことができました。これらポリイミド／シリカナノハイブリッドの光学特性に関する検討は、修士課程に在籍していた松村晃子さんがやってくれました。[46]

われわれは光波回路に利用可能なプラスチック光学材料の研究開発を行っているわけですが、そのためにはポリマーの固有な性質を分子レベルで理解し、それらの物性を予めきちんと押さえておくことが重要だと考えています。たとえば、上記検討の場合、横軸にシリカ原料の投入量やシリカの残留量をプロットしても熱光学係数の挙動は説明できません。しかし、膜厚方向の熱膨張率を正確に測定する方法を開発しそれを横軸としてプロットすることでその挙動が解明できるだけでなく、有機・無機ハイブリッド材料における複雑な挙動を解明するきっかけになるのではないかと思います。このように応用研究に近い物性測定でも、ポリマーの基礎的な構造や物性の理解が必要であることが痛感されることがよくあります。

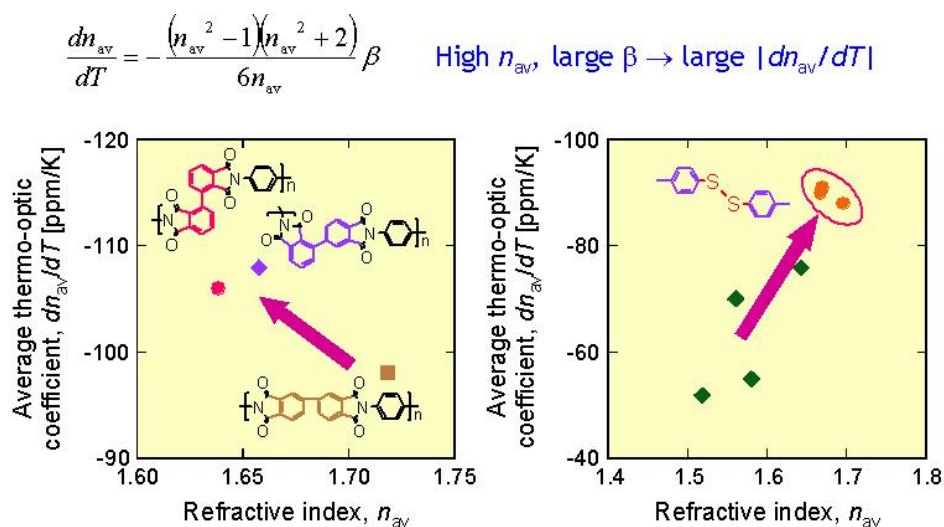
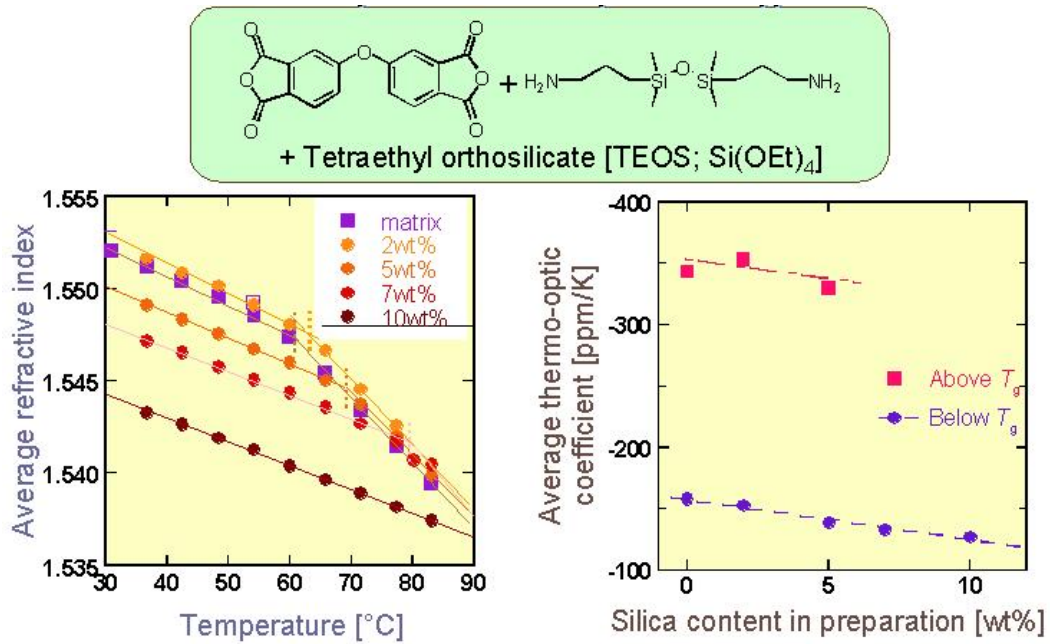


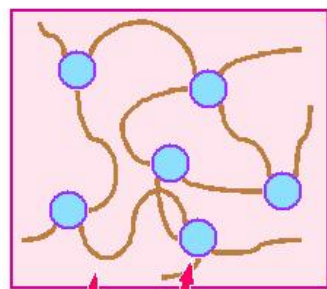
図 31 異性体あるいはジスルフィド結合の導入によるポリイミドの熱光学係数の増大[42]



The dn/dT are enhanced by 200% above T_g s.

図 32 シロキサン結合の導入によるポリイミドのガラス転移点の低下とガラス転移点以上での熱光学係数の大幅な増大

In situ sol-gel reaction using TEOS and Si-contg end-capper



Silica nano-particle
Polyimide

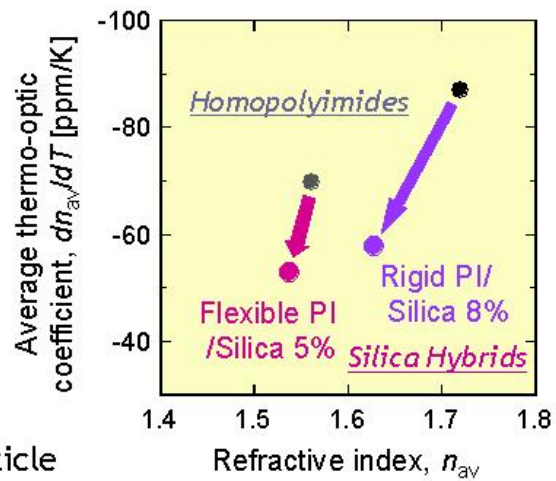


図 33 ゾル-ゲル法シリカハイブリッドによる熱光学係数の低減効果

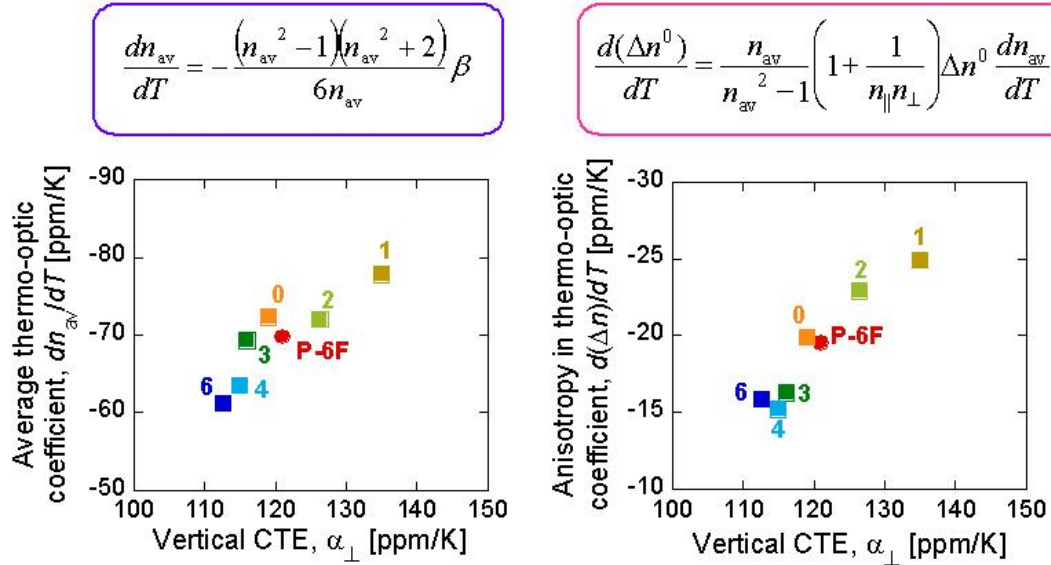


図 34 熱光学係数、その偏光方向依存性と膜厚方向線膨張率の関係[46]

4.2 配向と光学特性

われわれのもうひとつの発見は、ポリイミドのような配向性の高いポリマーでは、熱光学係数が光の偏光方向、すなわちフィルムの面内方向に電場ベクトルを持つ偏光(TE 偏光)と面に垂直な方向に電場ベクトルを持つ偏光(TM 偏光)でかなり大きく異なることです。この異方性は PMMA のような等方性材料ではほとんど観測されないのですが、ポリイミドでは分子構造の等方性が高いものでも面内方向で $dn/dT = -76 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、面に垂直な方向で $-57 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と大きく異なります (図 35)。

熱光学効果に偏光方向依存性(異方性)があると、TE 偏光が入った場合はスイッチングできても、TM 偏光はスイッチングが完全でなく、その一部が信号漏れ(クロストークと呼ばれる)となる可能性があるということです。そのため、両方の偏光が完全にスイッチングできるまで温度を上げなければならなくなることから、やはり異方性は制御されなくてはなりません。

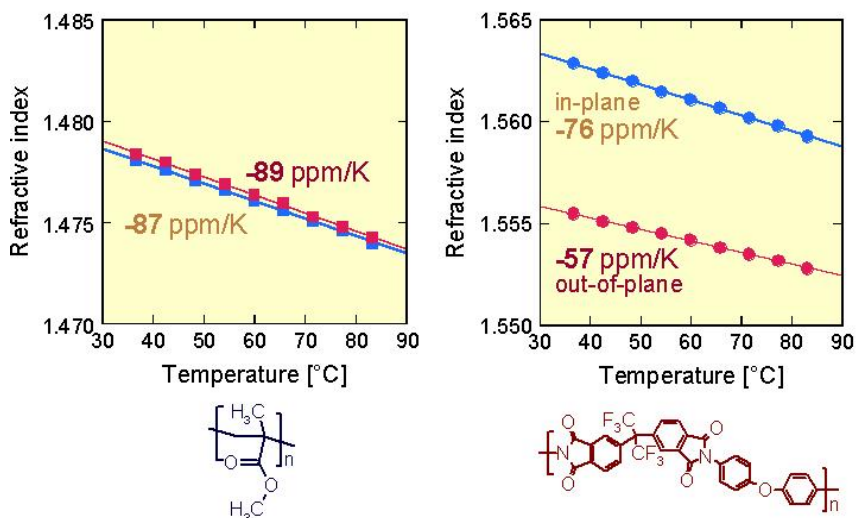


図 35 ポリイミドに現れる熱光学効果の異方性の観測例

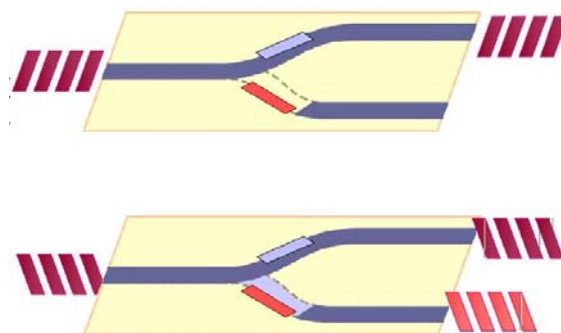


図 36 熱光学係数に異方性がある場合に生ずる光スイッチングのクロストーク

この熱光学係数の異方性は、とりもなおさず複屈折の温度依存性です。図 37 で示す TE が面内方向、TM が垂直方向の屈折率ですが、その差が温度依存性を制御しなければならないという、ちょっとややこしいことになります。

複屈折には、残留応力に起因する複屈折(応力複屈折)と分子配向に起因する複屈折(配向複屈折)がありますが、光学用ポリイミドの場合には初めから分子配向を極小化するような分子設計をしていますので、応力複屈折が支配的です。例えば、シリコン基板に付着したままでは残留応力による複屈折がありますが、基板から剥離すると複屈折が低減するとともに、その温度依存性も大きく低減します(図 38)。

ただ、ポリイミドフィルムを基板から剥がすと通常は導波路として使いにくくなりますので、別の方法を考える必要もあります。ポリイミドの残留応力は基板との熱膨張率差で生じることから、基板の熱膨張率をポリイミドにあわせてやれば残留応力は低減します。そこで、単結晶シリコン基板の代わりにポリイミド基板を使うと、残留応力による複屈折をほとんどゼロにすることができます(図 39)。光導波路用のポリイミド基板はすでに上市されていますので、これを使うと複屈折だけでなく、その温度依存性も低減できること

が明らかになりました。

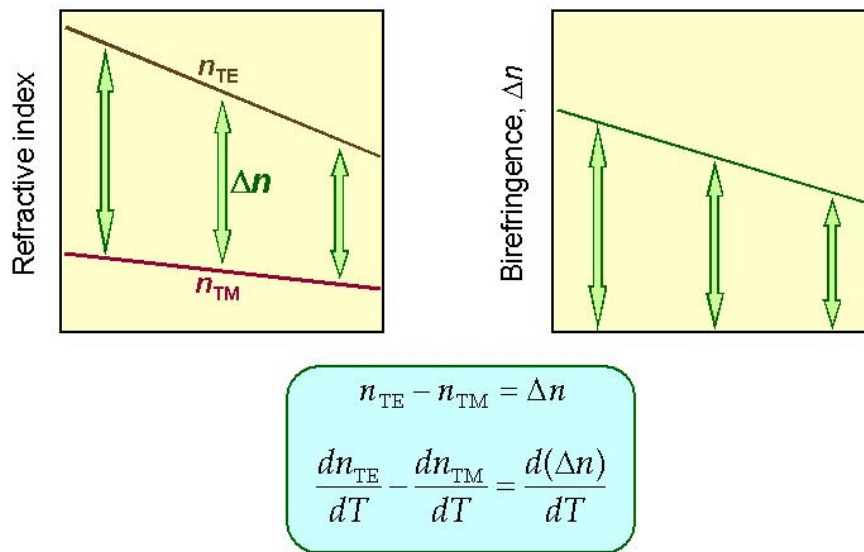


図 37 熱光学係数の異方性と複屈折の温度依存性

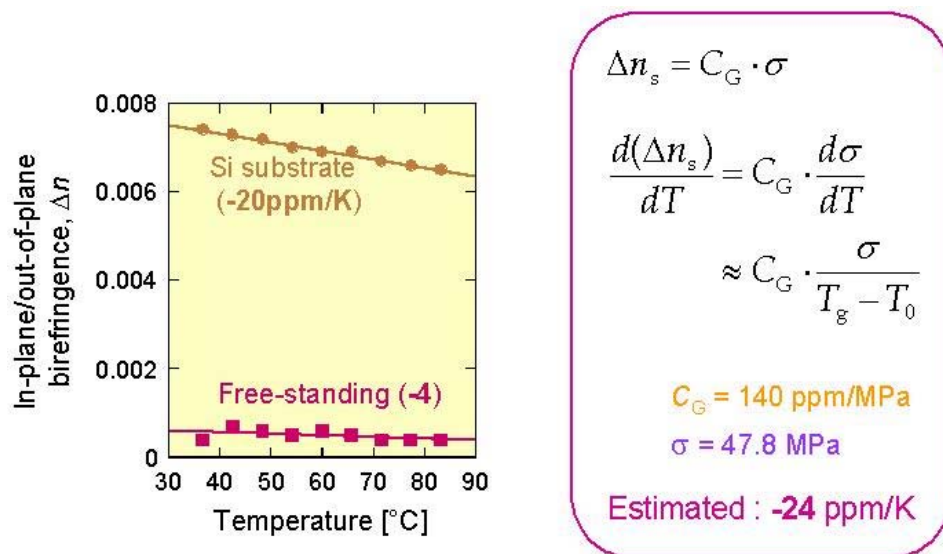


図 38 ポリイミドの基板剥離(残留応力低減)による熱光学係数異方性の消去

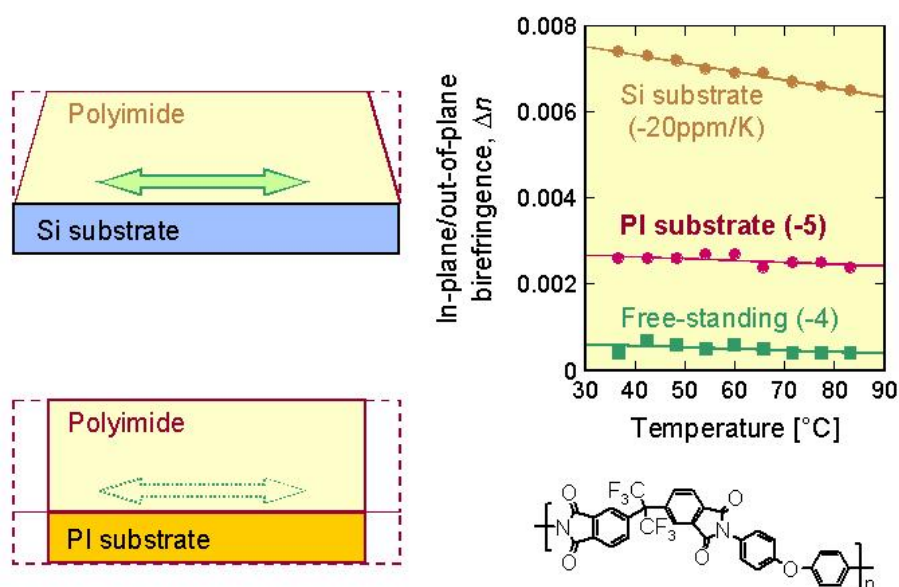


図 39 基板素材の選択による熱光学係数異方性の消去

ポリイミドに応力がかかっても発現する複屈折を減少させることも可能です。応力に対する複屈折発現の程度，すなわち光弾性係数を低減させるような分子設計が有効になります。ベンゼン環は π 電子系なので分極率の異方性が大きく、応力により配向すると大きな複屈折を生じます。つまり、光弾性係数が非常に大きい。そこで、この一部を図 40 のように脂環式の構造に変えると、脂環式構造は分極率の異方性が非常に小さいため、 dn/dT の異方性は半分程度まで減少します（図 41）。熱光学材料としては、この異方性をゼロにするのが理想的ですが、そのためにはさらに基礎的な物性や分子配向性の検討が必要です。以上の結果も照井貴陽君の成果です。[41-45]

Large fraction of *aromatic structures* in main chain

→ Large stress-optical coefficient, C_G

K. Osaki et al, *J. Non-Crystal. Solids*, 172-174, 838 (1994).

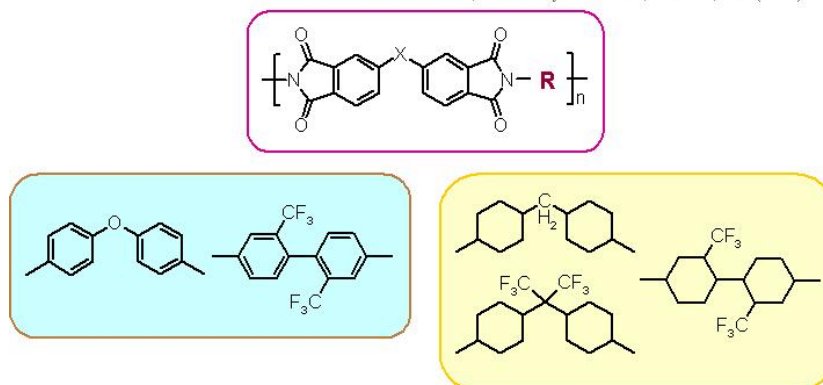


図 40 柔軟な脂環式構造導入による光弾性係数の低減

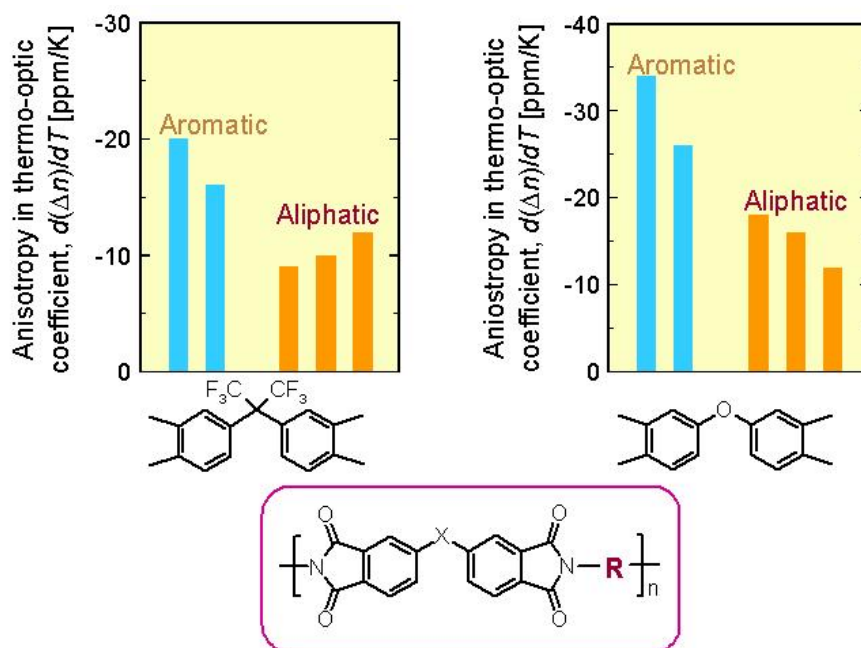


図 41 ポリイミドの熱光学効果異方性に対する脂環式構造導入の効果

5 光学機器用周辺部品

ここからは、透明ポリイミドから少し離れてしまいますが、周辺部品に関係する、偏光子や波長板をとりあげます。

5.1 ポリイミド光波長板 [47-50]

5.1.1 光波長板の原理

光波長板の原理を図 42 に示します。高分子フィルムを一軸延伸すると分子配向によりフィルム面内に複屈折が発現しますが、この面内複屈折と膜厚の積、すなわち光学遅延(リターデーション)がちょうど波長の半分となるフィルムを 1/2 光波長板と呼びます。この波長板の延伸軸方法と入射の偏光面がちょうど 45°となるように直線偏光を入射すると、偏光面がちょうどその 2 倍、すなわち 90° 回転する機能をもっています。市販品は右上に示すような形状で、一般に水晶(SiO_2 の単結晶)でできています。

入射光の波長が 1.55 μm の場合、最も薄い水晶の波長板(0 次波長板)でも厚さは 92 μm であり、とても導波路には入れられません。波長板を導波路に入れる場合、図 43 のように溝を切ってそこに波長板を挟みこむのですが、溝の幅が 20 μm を超えると導波光のほとんどが放射してしまい相手側の導波路に届かないためです。複屈折の大きな方解石(CaCO_3 の単結晶)は厚さが 4 μm なので原理的には使えるのですが、たいへん脆い材料なので、加工や取り扱いが難しく実用的ではありません。一方、ポリマーは、現在液晶ディスプレイの視野角改善フィルムなどに似たようなものが使われていますが、200~300 μm の厚みがあり、また複屈折は無機の単結晶材料に比べると低いものです。

そこで、われわれは非常に大きな複屈折が発現でき、しかも機械的な強度や高分子フィルムらしい可撓性や靱性に優れた新規の複屈折性ポリマーの開発を行いました。その基本発

想は単純で、できるだけ剛直なポリマーを一軸延伸し、複屈折と厚さを独立に制御してリターデーションを $1/2$ 波長に調整します（図 44）。

高分子は基本的には複屈折がそれほど大きくない材料です。CD や DVD で複屈折が問題になるのは板厚が厚いからであり、数 $\mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ のフィルムであればほとんど問題になりません。薄型光波長板では厚さ $20 \mu\text{m}$ 以下で 0.05 以上の複屈折を示す材料が必要ですが、汎用の光学プラスチックでは困難です。しかし、剛直な構造を有する全芳香族ポリイミドに一軸延伸をかけると、 0.1 を越える複屈折が比較的容易に発現します。われわれは偏光 ATR-IR スペクトルを用いてポリイミド主鎖骨格の 3 次元的な配向度を評価する方法を確立し、各種ポリイミドの固有複屈折を求めたところ、 0.5 を超える大きな値を示すものがあることがわかりました。この固有複屈折は無機単結晶材料でもほとんど見られないほど大きなものです。そして、ポリイミドの光学材料としての優れた点は、一軸延伸をしても配向結晶化を起こしにくい点です（図 45）。液晶性高分子も一般に大きな複屈折を示しますが、結晶化しやすく透過光が散乱されるため、複屈折性の光学材料として使うには工夫が必要です。

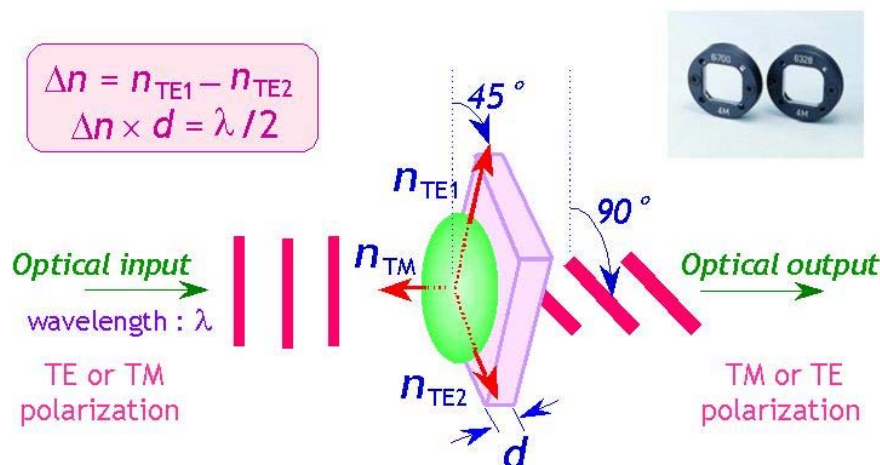


図 42 1/2 波長板の機能（直線偏光の偏波面回転）

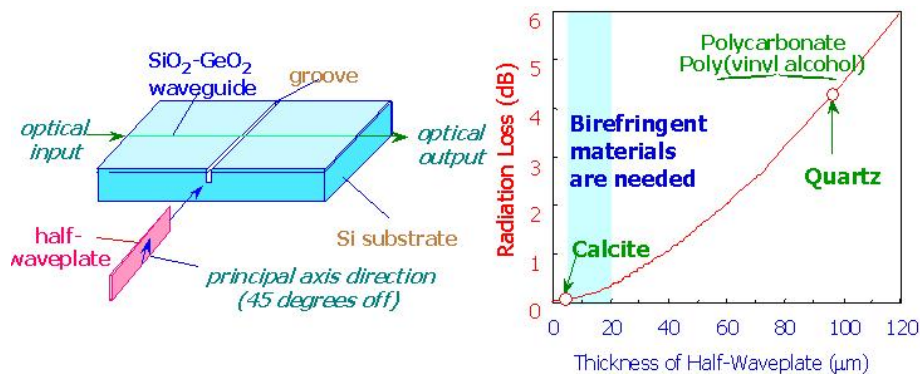


図 43 ポリイミド 1/2 光波長板による導波路挿入型偏光変換器

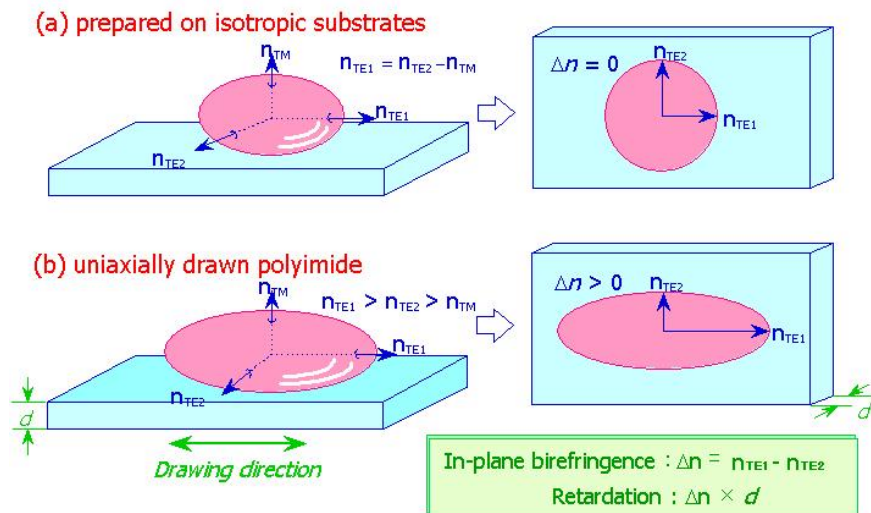


図 44 一軸延伸による屈折率楕円体の変化

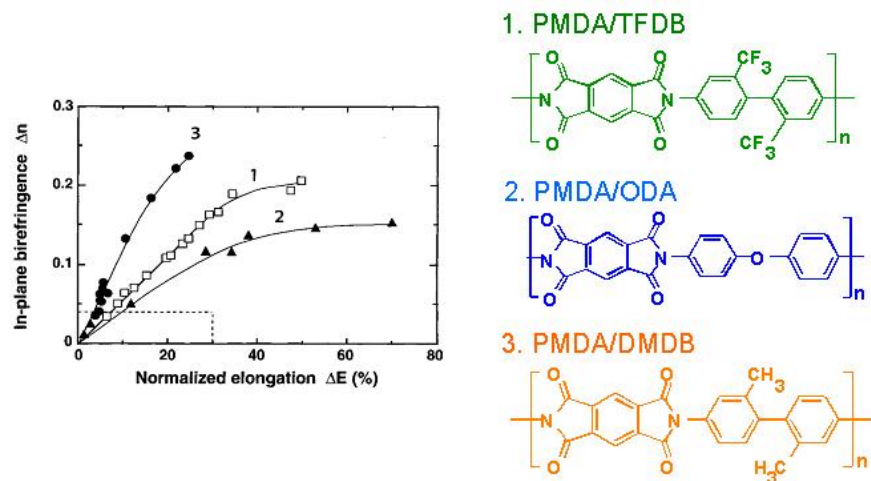


図 45 3 種の剛直構造ポリイミドに発現する複屈折[53]

5.1.2 ポリイミド薄膜波長板の調製と特性

高分子加工の研究者にとっては、ポリマーフィルムの延伸技術は基本的なものです、われわれの実験室には延伸機も延伸技術もありませんでした。また、ポリイミドは、一般にポリアミド酸の段階では成膜・延伸できますが、ポリイミドになると硬すぎて延伸処理は困難です。そこで、ポリアミド酸のフィルムを図 46 左に示すような金属枠に固定し、熱処理することで、ポリイミド薄膜を自発的に配向させる方法を考案しました。ポリアミド酸を加熱処理によりイミド化するときには、溶媒が抜けると同時にアミド酸結合が脱水閉環して水が抜けるため、面内に高い引張応力がかかります。この引張応力を測定するとイミド化が一番活発に起こる 200℃ あたりで、強い面内応力がかかっていることがわかります。ポリイミドはこの自発的な引張応力により配向し、結果として複屈折が発現します。そして、たいへん興味深いことに 200℃ を超えて面内応力が低減しても、複屈折は増加を続け、そして熱処理温度を止めると複屈折も止まります。その後、温度を下げてても複屈折はほぼ

固定したままです。これはこのポリイミドが直線的な構造をしており非常に剛直であること、そして分極率の低い-CF₃基が分子鎖の外側を向いていて分子間の相互作用を弱めていることが液晶性高分子のような配向挙動につながっているたいへん面白い例です。得られる複屈折は最終的な熱処理温度で制御ができ、また膜厚はポリイミド酸溶液のスピコート時の回転数で制御できますから、リターデーションが所望の値に合う条件で作製すれば目的とする薄型波長板ができます。

図 48 に示すように、作製した波長板の延伸軸を光導波路に形成した幅 20 μm の溝に、基板面から 45°傾けて差し込むと、導波路のコアを透過する光の偏光方向を 90°回転させることができます。この波長板を図 49 に示すように、AWG のちょうど中間地点に挿入すると、光が AWG を半周する間に導波回路の偏光依存性がキャンセルされます。波長板を入れない場合は分波され出力される光の波長が TE 方向と TM 方向でずれるのですが、波長板をいれるとピッタリと合い、回路そのものの偏光依存性が完全にキャンセルされます（図 49, 50）。水晶の波長板(厚さ 92 μm)を使った場合の挿入損失は 5 dB ですが、厚さ 14.5 μm のポリイミド波長板の開発により 0.2~0.3dB と大きく低減することができました。(図 50)。同様に、マッハツェンダ干渉計にも偏波依存性がありますが、これも波長板を入れることで偏光依存性を消去することができます（図 52）また、同様の方法でポリイミドの膜厚を半分にすると 1/4 波長板を作製することができます。これは直線偏光と円偏光の交換やフィルムの上に金を蒸着することで反射型の 1/2 波長板を作製することができます。[52]

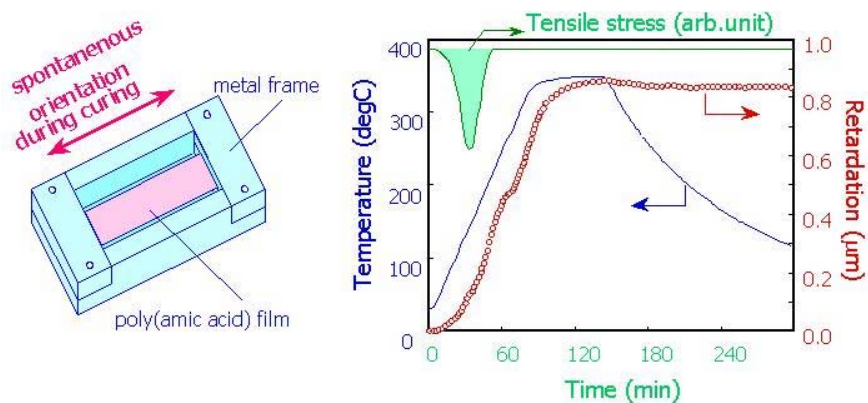


図 46 ポリイミドの自発的一軸延伸を用いたリターデーションの制御

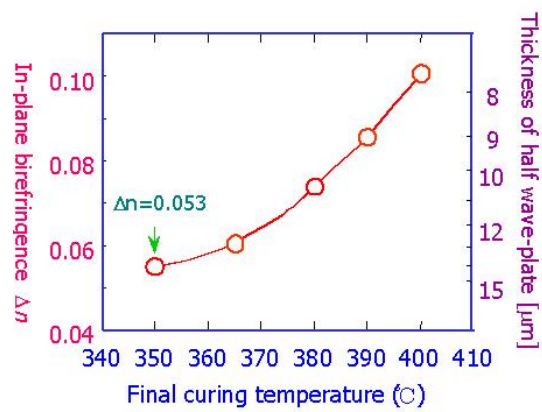


図 47 最高熱処理温度とポリイミドに発現する複屈折の関係[50]

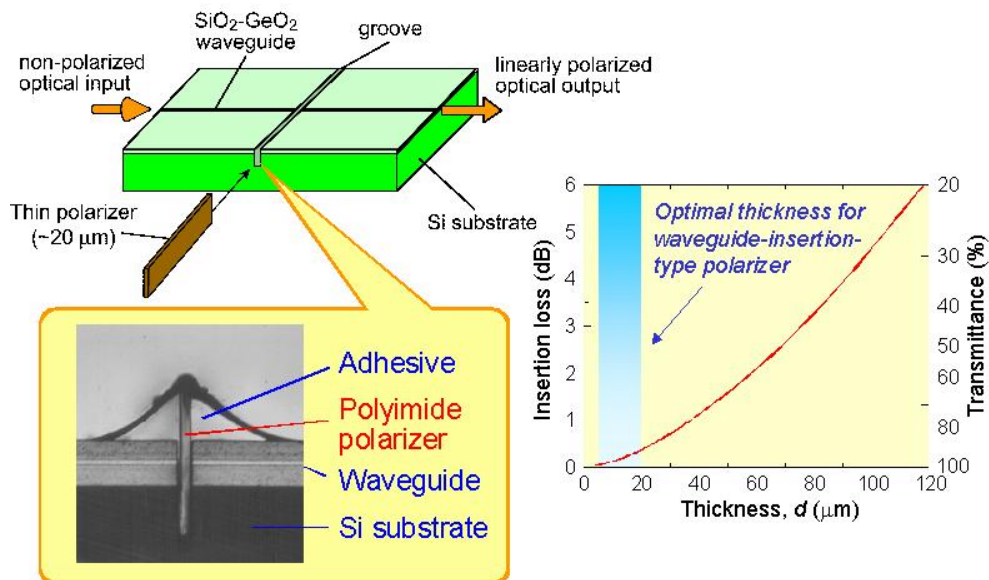


図 48 光導波路用のポリイミド薄膜 1/2 波長板[50]

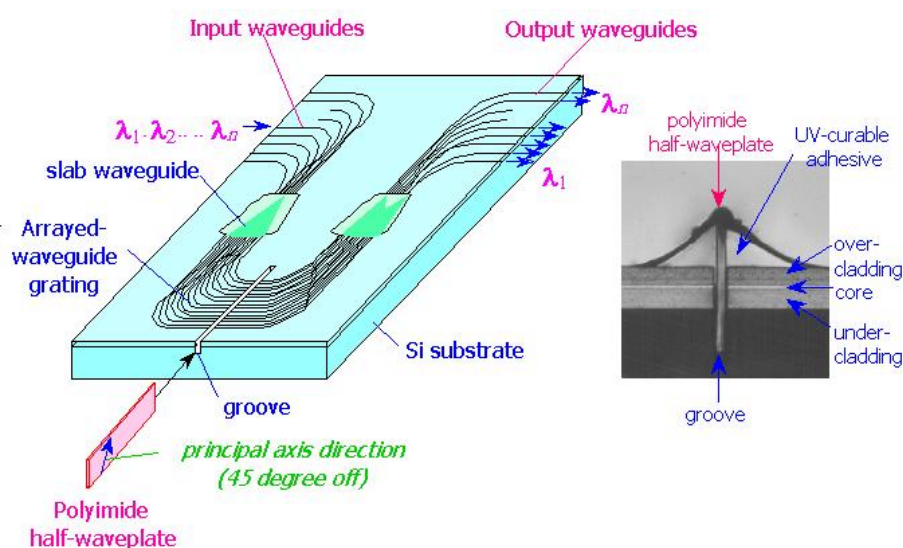


図 49 AWG に挿入されたポリイミド 1/2 光波長板とその断面図[49]

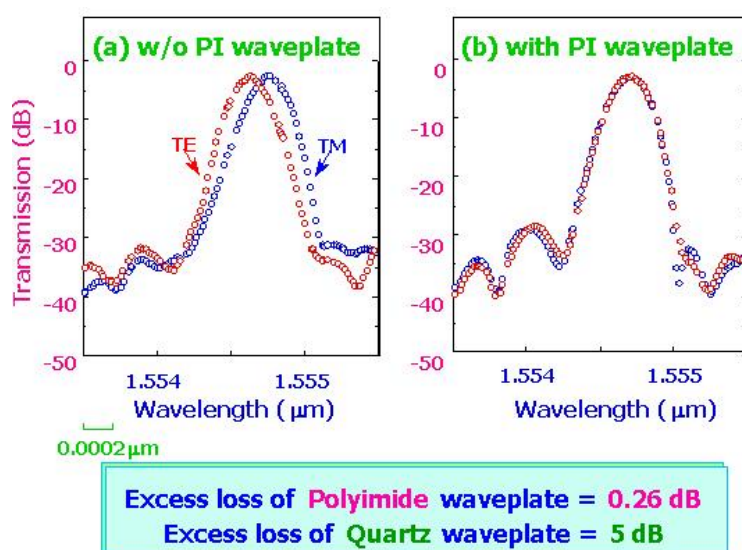


図 50 ポリイミド波長板の挿入による光波回路の偏光依存性解消の効果[49]

5.1.3 波長板の温度依存性制御 [53]

最近ではさらに光波長板の光学特性の温度依存性が問題になってきました。前述のように複屈折と膜厚を制御して、リターデーションが波長の 1/2 となるように設定するのですが、ポリマーは無機系の材料に比較して温度に対して敏感ですから、たとえば温度が 10°C 以上変化すると、リターデーションが作製時の設定値に比べて少しくずれます。そうすると、偏光の回転も 90°からわずかに外れてきます。それを抑えるためには、ポリイミドの熱特性をさらに制御する必要があります。図 53 に 3 種の高複屈折性ポリイミドの構造を示しました。われわれがこれまで光波長板に用いてきたポリイミド PMDA/TFDB です。このポリイミドはとても面白い特性を持っており、シリコンや石英基板上で製膜すると面内方向の線熱膨張率(CTE) がわずかに負となります。これは、加熱するとフィルムが面内方向

に縮小することを意味しています。負の線膨張率はこれまでも配向性の強い芳香族ポリイミドや液晶性ポリマーで観測されていますが、他の剛直構造の汎用性ポリイミド BPDA/PDA や PMDA/ODA は正の線膨張率を示します。

自作の温度可変光学測定装置でリターデーションの温度依存性を測定したところ（図 54）、左の PMDA/TFDB だけが温度上昇にともないリターデーションが増加し、BPDA/PDA と PMDA/ODA は低下しています。高分子は温度を上げると体積が膨張しますので、屈折率の等方的な平均値は下がります。しかし、PMDA/TFDB ではそれを補って余りあるほど膜厚が増加するのです。これはフィルム面内の分子配向によって面内の線膨張が強く拘束されているためです。結果として、温度上昇にともなってリターデーションは増加し（図 55, 56, 57）、一方、他の剛直性ポリイミドは減少しますから、これらを組み合わせればリターデーションの温度依存性が制御できることになります。

PMDA/TFDB と BPDA/ODA を適当な割合で共重合させると、複屈折の温度依存性が非常に小さなポリイミドを作ることができます。図 58 はその例です。まだ温度依存性が完全にゼロにはなっていませんが、共重合比を微調整をすればリターデーションを温度無依存にできるはずです。つまり、使用環境(温度)が変化しても 1/2 波長板としての機能がかわらない新規の高複屈折ポリイミド光学材料が開発できました。この検討は、修士課程に在籍していた保田雄亮君がやってくれました。

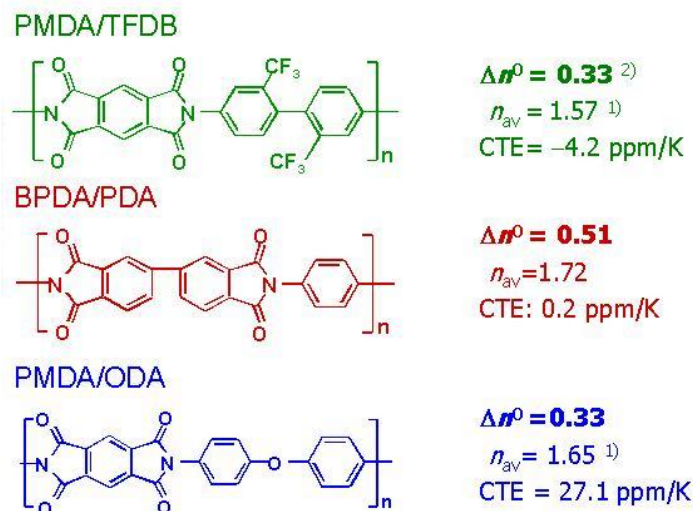


図 53 剛直構造を有するポリイミドの固有複屈折[51,53]

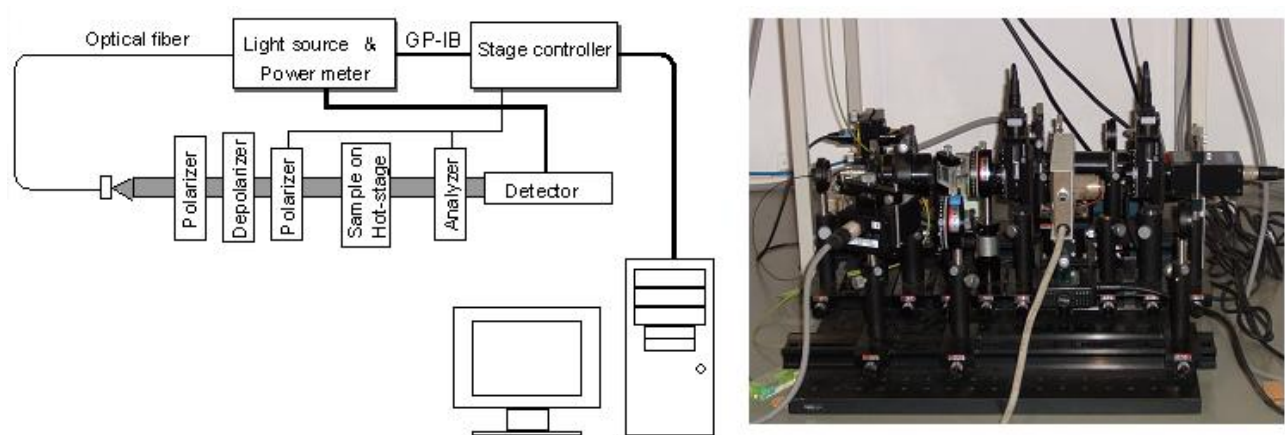


図 54 自作の温度可変リターデーション測定装置

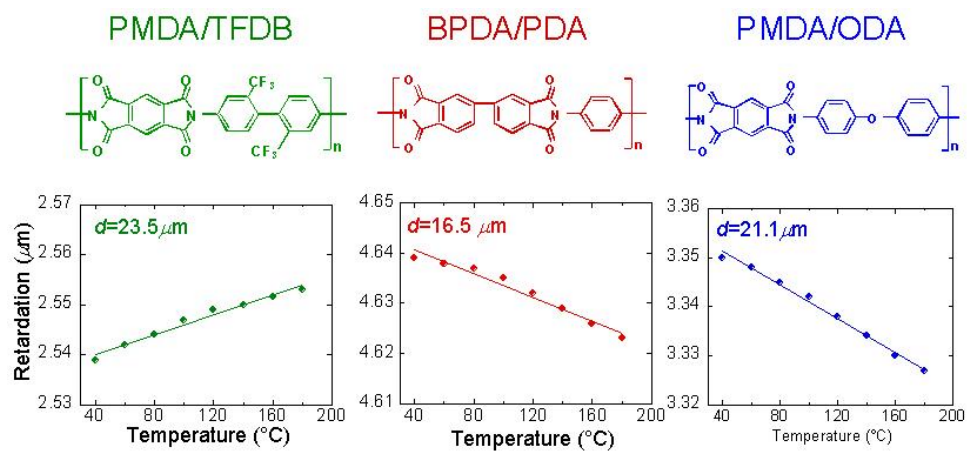


図 55 リターデーションの温度依存性[53]

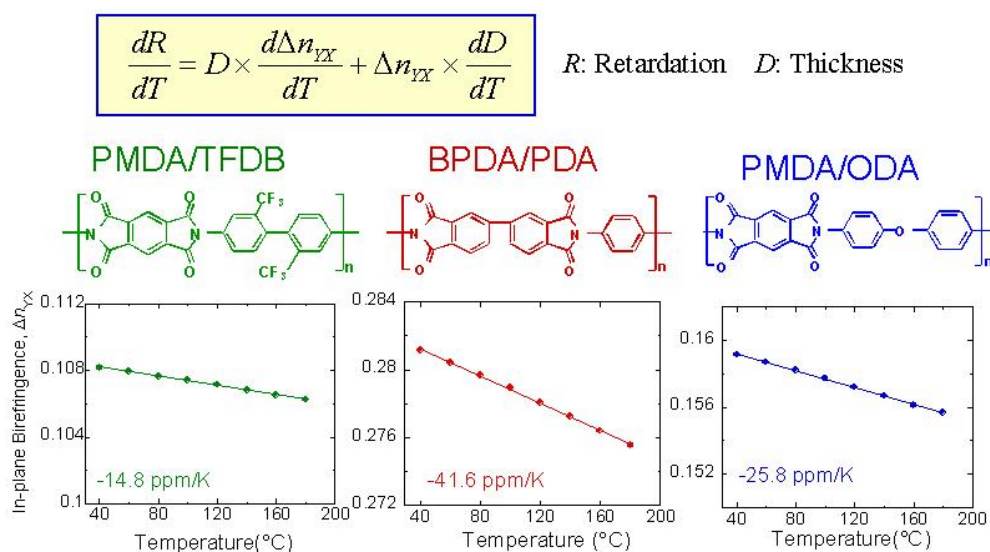


図 56 面内複屈折の温度依存性[53]

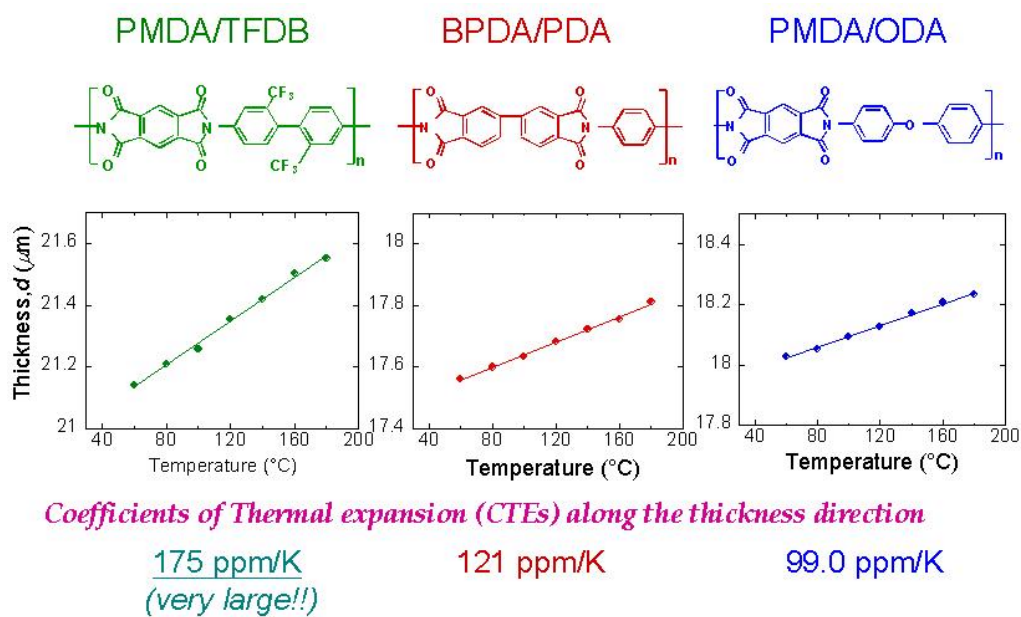


図 57 厚さの温度依存性[53]

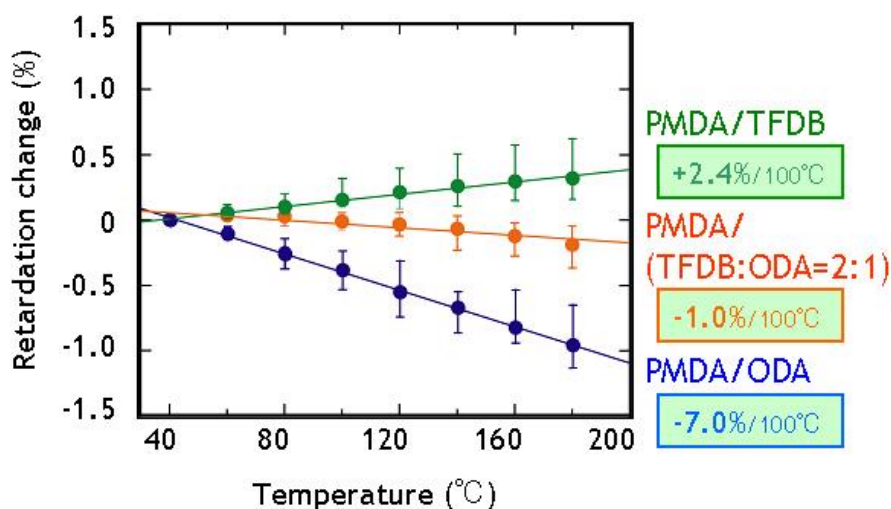


図 58 共重合によるポリイミドの複屈折の温度依存性の制御[53]

5.2 ポリイミド薄膜偏光子 [54-58]

図 59 の示すように、ある方向の偏光は通すけれども、ある偏光は通さない。あるいは無偏光なものであれば特定の直線偏光方向だけを透過する部品は直線偏光子と呼ばれます（図 59）。現在、ポリビニルアルコール(PVA)/ヨウ素系のプラスチック偏光フィルムが液晶ディスプレイ用途に大量に使われていますが、ヨウ素は近赤外域に吸収を持たないため、光通信の波長域では偏光特性を示しません。

この波長域の偏光子には、PVA/ヨウ素系偏光子と同様に金属のナノ粒子や細線を分散させた高分子フィルムを延伸したタイプと、グラムトムソンプリズムなどのように方解石の

結晶を組み合わせたタイプがありますが、後者は薄膜化が困難でしかも高価なため、用途が限られます。偏光を必要とする光部品、たとえば光アイソレータでは通常、4枚の薄膜の偏光子が必要です。現在は、石英とアルミを数百層積層した膜を作ってそれを縦方向に切ってそれをさらに研磨したものや、無機ガラス中に金属化合物を分散させ、それを一軸配向後、還元して金属化させたものが用いられています。加工に手間がかかるため大量生産が難しく高価となっています。

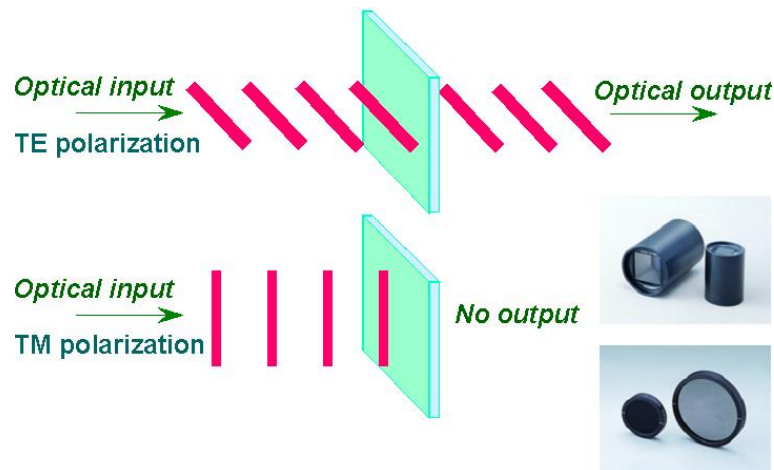


図 59 直線偏光子の機能

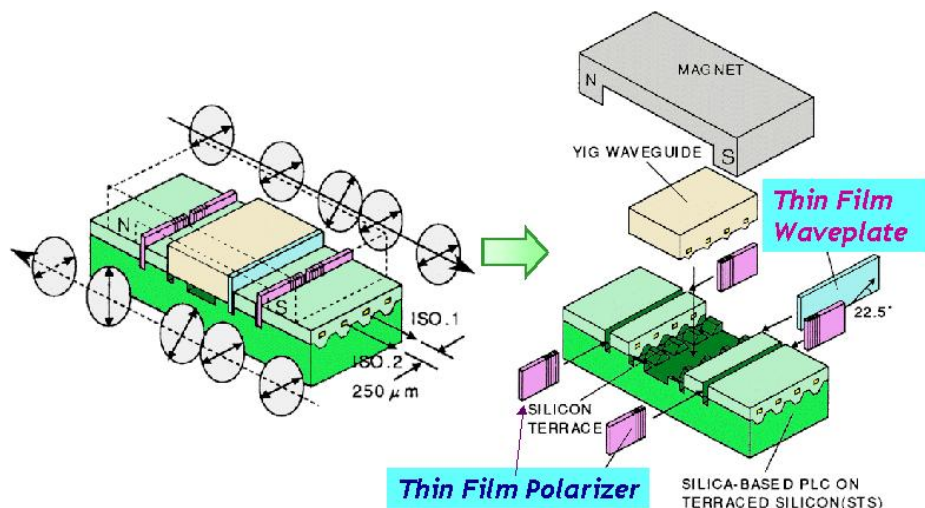


図 60 導波路型光アイソレータの構成

われわれは、光波長板の開発過程でポリイミドの延伸配向技術をすでに確立したので、この技術を使ってポリイミド偏光子を一段階で作製することを目指しました。無機系ガラスに銀や銀化合物のナノ粒子を分散させて、 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ で延伸すると、金属銀が引き伸ばされて偏光特性を示すことがすでに報告されています（図 61）。もし無機ガラスのかわりにポリイミドを使って同じような偏光子が作製できれば、耐熱性だけでなく柔軟性や可撓性にすぐれ、しかも大量生産が可能な薄膜偏光子が作製できると考えました。

最初にトライしたのは今から 15 年ほど前のことで、高い偏光特性を示すフィルムがそれほど困難なくできました。ポリアミド酸溶液に硝酸銀を溶解し、それを製膜後、加熱処理をしながら一軸延伸をします。硝酸銀は熱をかければ自発的に還元し、金属銀となります。還元剤としてアルコールを加えたり、また紫外光を用いた光還元でもいいのですが、加熱処理だけでもできます。結果として、図 62 右下に示すような銀のナノ粒子が析出します。これらは見た目は引き伸ばされているように見えませんが、偏光透過スペクトルを測定すると可視長波長～近赤外短波長領域 ($0.6 \sim 0.9 \mu\text{m}$) で強い偏光特性が出ます。これは短距離の光通信に使われる $0.85 \mu\text{m}$ 帯の偏光子としては好適です。しかしわれわれが目的としていたのは光通信波長域 ($1.3 \sim 1.55 \mu\text{m}$) で高い偏光特性を示す偏光子です。そのためには、銀ナノ粒子の形状異方性(アスペクト比)を飛躍的に増大させなければなりません。図 62 では、銀ナノ粒子が自発的に凝集するにまかせていたのですが、博士課程に在籍していた松田祥一君が銀の凝集過程を制御するすばらしい方法を考案しました。

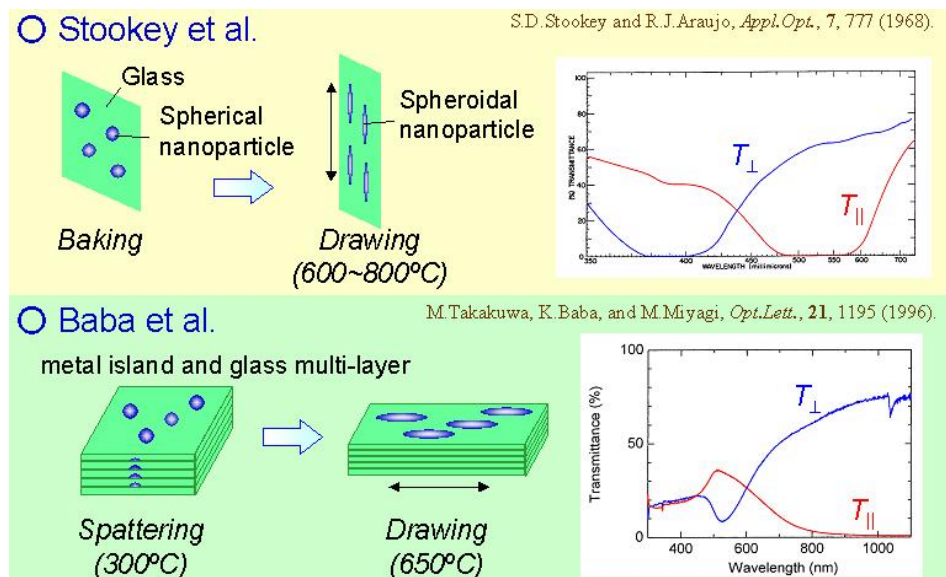


図 61 無機ガラスをマトリックスとして用いた偏光子

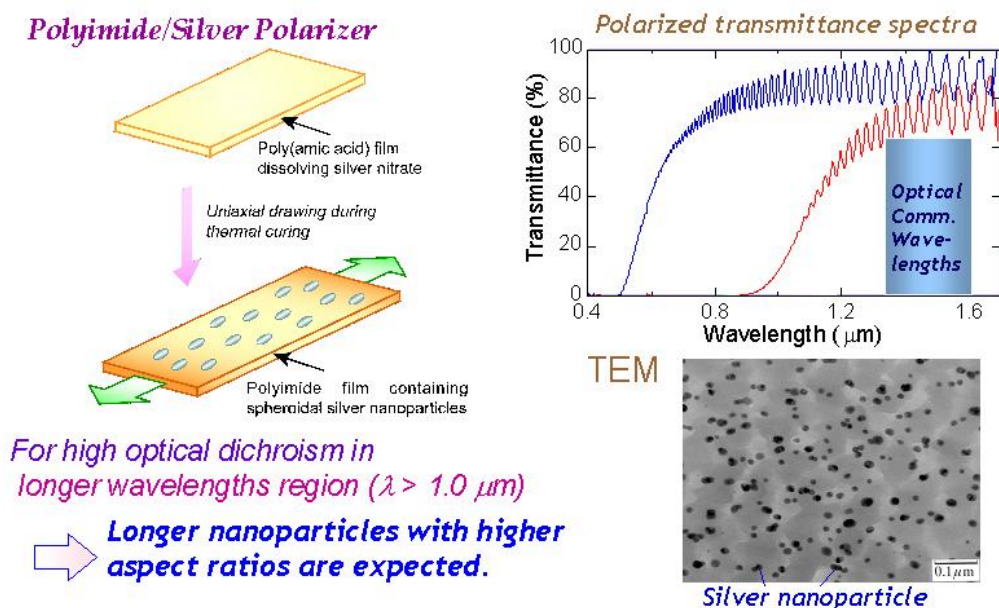


図 62 銀ナノ粒子が均一に分散したポリイミド偏光子の製作と特性[54,55]

図 63 にその概念図を示します。銀はフッ素とは分極率が大きく異なるため、含フッ素ポリイミドの親和性は高くありません。一方、イオウは金や銀など貴金属と親和性が高く、共有結合性の高い結合を形成します。ですので、フッ素系のポリイミドとイオウ系のポリイミドをブロック共重合、あるいは相当するポリアミド酸をブレンドします。含フッ素ジアミンと含イオウジアミンは反応性（求核性）が違うので、普通に共重合してもある程度のブロック性が出ますが、ランダム共重合体ですとミクロ相分離構造が生じませんので、できるだけブロック性が出るように共重合します。このポリアミド酸を製膜し、乾燥するとイオウ系リッチの島成分とフッ素系リッチの海成分がミクロ相分離してきます。そして、相分離と同時に、親和性の違いから銀イオンがイオウ系島成分に取り込まれ、濃縮されます。このフィルムを延伸しながら熱処理すると、もともと島成分に銀が濃縮されていますからその部分で選択的に銀が析出します。図 65 左は延伸する前の TEM 像ですが、イオウの多い島成分とフッ素系の部分が明確なミクロ相分離構造を形成しています。島成分の大きさは 50 nm 程度で、すでに銀イオンが濃縮されているため濃い色で撮影されます。エネルギー分散型 X 線分光(EDS 分析)によると、銀がイオウ系島成分に選択的に取り込まれ、フッ素系海成分では逆にイオウや銀はほとんど観測されません。過熱延伸の前段階ですでに銀イオンが濃縮されているわけです。

その後、われわれの研究室の自作装置によって、この試料を加熱延伸しながら、光学特性を調べました。図 66 にその装置の外観を示します。ヒータ部分は試料を窒素雰囲気中で 500° C まで加熱でき、フィルムを両側から一軸延伸します。延伸のための引張力をロードセルでつねに測定しながら、試料の中央にレーザ光を貫通させて偏光透過スペクトルを測定します。つまり、同時に熱処理と延伸処理をしながら、*in situ* で連続的に光学測定を行う装置です。

測定例を図 67 に示します。温度上昇とともに銀ナノ粒子が徐々に析出し、しかも長細い

かたちとなるため、長波長域に偏光特性が出てきます。面白いのは、銀ナノ粒子が析出してきた状態は不安定で、銀は半ば溶けている状態です。バルクの銀の融点は 689°C ですが、ナノ粒子になると融点が大幅に低下することが知られています。我々が延伸処理を行う 400°C 近傍ですでに銀ナノ粒子の形状は変化し、そのまま温度を保持すると表面張力で分裂したり、丸くなってしまいます。われわれは *in situ* でリアルタイム測定をしていますから、最も高い偏光特性がでたところで、低温の不活性ガス(窒素)を瞬時に送り込んでクエンチすると、その形状で銀ナノ粒子の成長と変形が止まります。自然放冷ですと、得られる銀ナノ粒子のアスペクト比は低いものとなります。析出したナノ粒子の形状は、幅が約 50 nm、長さが約 300 nm と、われわれが最初にトライしたよりはるかにアスペクト比が高く、しかもすべてのナノ粒子の長軸が延伸方向に完全に配向している、という理想的なフィルムを作ることができました。析出したナノ粒子は棒状(針状)ですので、銀ナノロッドと呼んでいます。X 線回折のパターンは、析出しているナノロッドが銀の微結晶であることを明確に示しています。

このような方法で作製した銀ナノロッドが分散したポリイミドフィルムは、長波長域で高い偏光特性を示します。実際には、硝酸銀の割合を変えたり、最高温度や引っ張り応力のかけ方など作製条件の最適化が必要でしたが、光が透過する方向では透過率が 70% 以上、偏光 2 色比は 300 以上(波長によっては 500~1000 以上)、しかもマトリックスはポリイミドですから写真で見えるように曲げることもできます。茶色を呈していることから、可視短波長では偏光子として使えませんが、近赤外域では透明性の高い薄型偏光子です。厚さは $15\text{ }\mu\text{m}$ ですので、前述の光波長板と同様、光路回路上に形成した幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ の溝に差し込んで使用することができます。

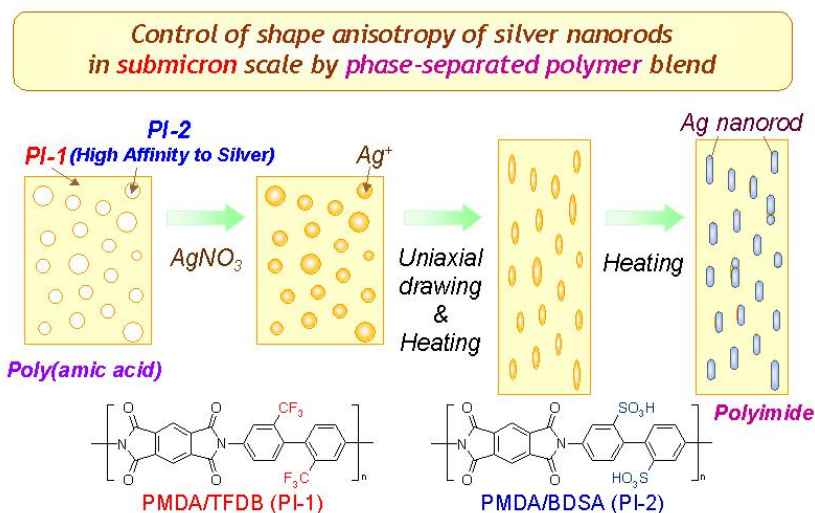
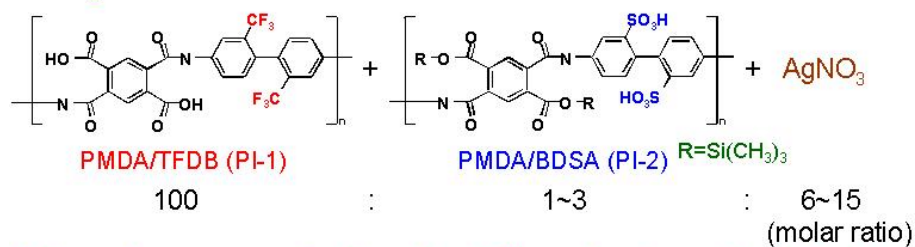
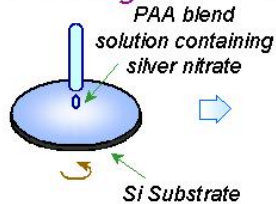


図 63 銀ナノロッドを分散させたポリイミド偏光子作製の新手法[57]

Mixing in DMAc



Spin coating



Drying solvent

(ca. 70°C 1~2 h)

Thermal curing with uniaxial drawing

and reduction of silver nitrate
(Heating : >300°C in Air)

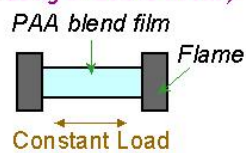
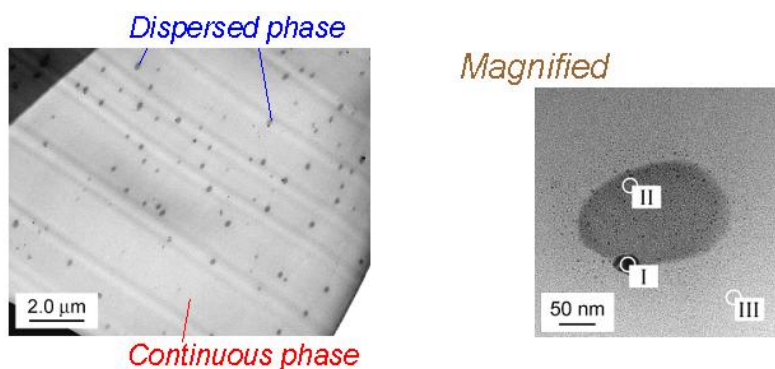


図 64 銀ナノロッド分散ポリイミド偏光子の作製手順[57]



EDS analysis			
Element	F	S	Ag
I (Black dot)	5.9	23.6	70.5
II (Dispersed)	8.0	36.2	55.8
III (Continuous)	89.3	2.7	8.1

図 65 銀イオンを含んだポリアミド酸フィルムの TEM 写真[57]
(硫黄を高濃度に含有した島状成分に銀イオンが選択的に取り込まれている)

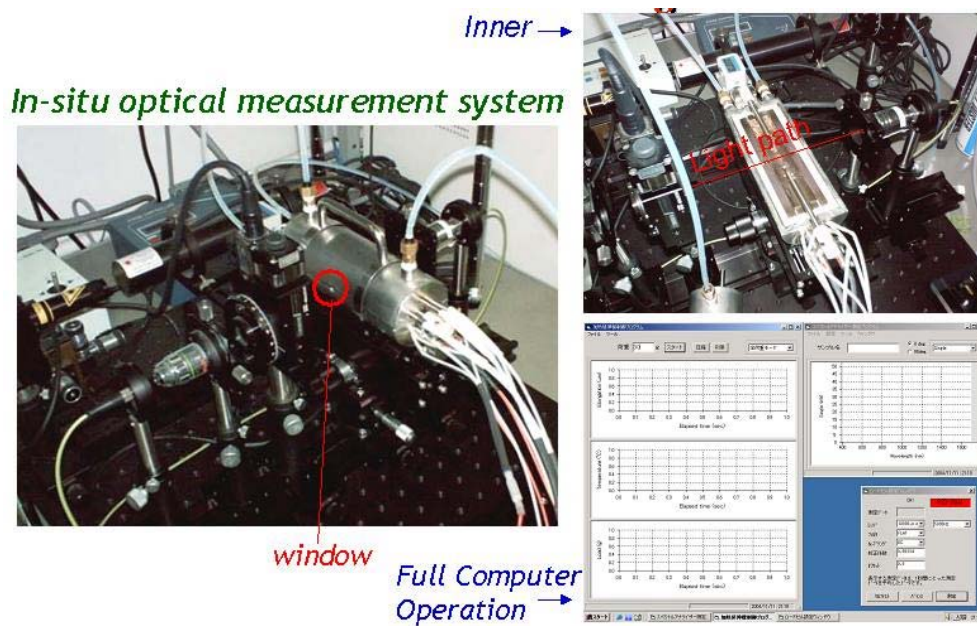


図 66 自作の加熱一軸延伸&in situ 光学測定装置

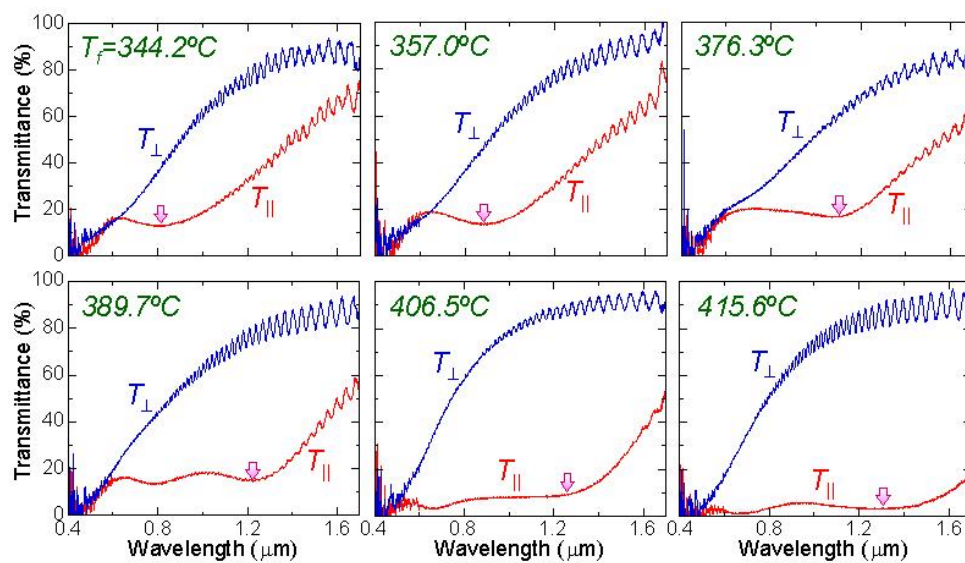


図 67 熱処理過程における偏光透過スペクトルの変化

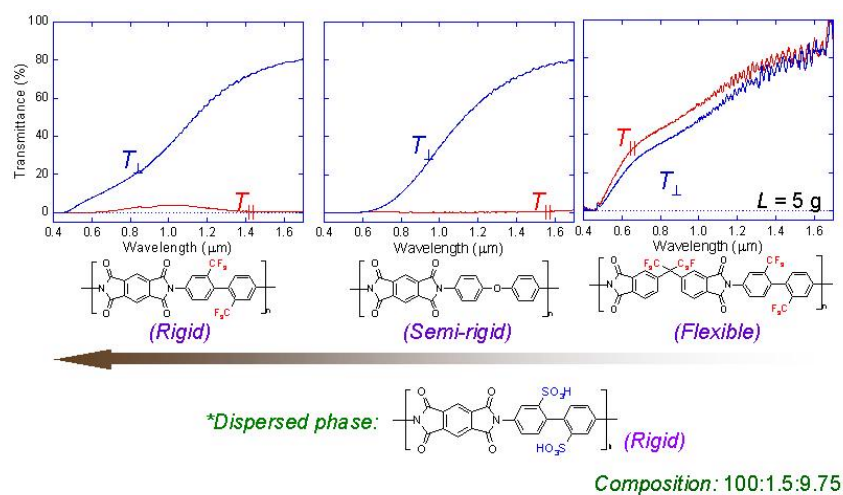


図 68 マトリックスとなるポリイミドの剛直性と
銀ナノロッド含有ポリイミド薄膜の偏光二色性スペクトル

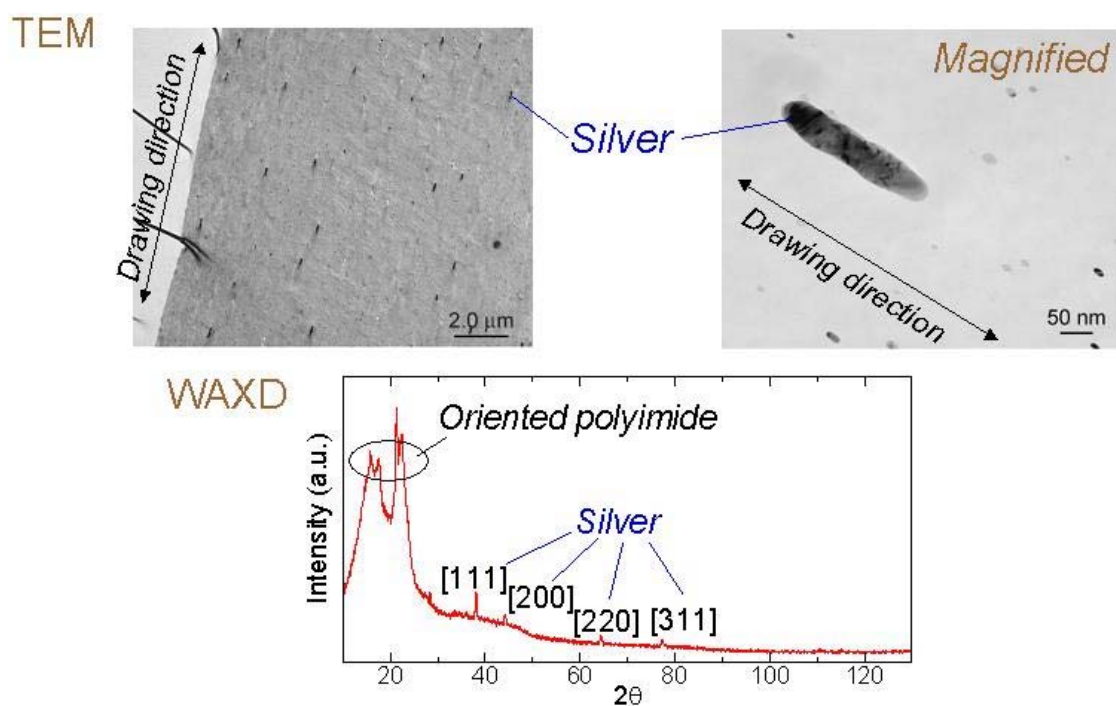


図 69 ポリイミド中に析出した銀ナノロッドの TEM と広角 X 線回折による評価[57]

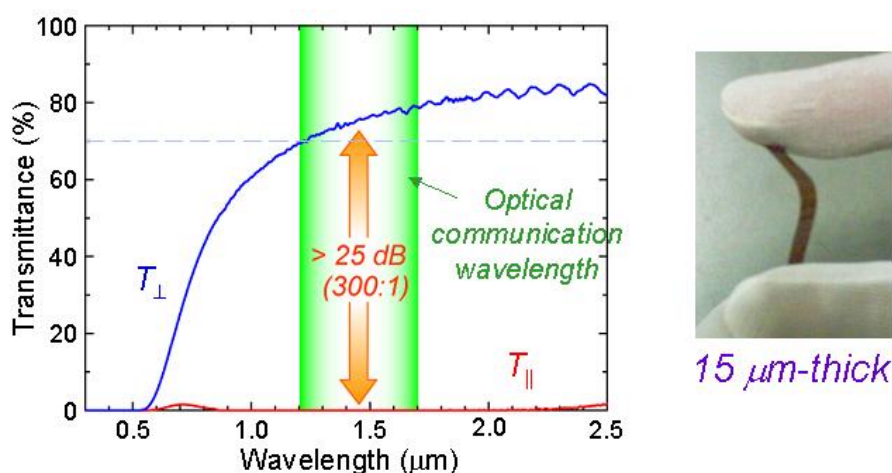


図 71 高い偏光二色性を示すポリイミド偏光フィルムの特徴と外観[57]

6. まとめ

最後にわれわれが新規のポリイミド光学材料の開発で最近行っていることを紹介します。ポリイミドはいままで蛍光性を持たないといわれていましたが、ポリイミドの電子状態を制御して、非常に強い蛍光性を示す“高蛍光性ポリイミド”を開発しています。これらは量子化学計算にもとづいて分子設計したもので、新規の光機能性を目指した用途への展開をしています。ポリイミドの主鎖骨格に直接、蛍光性を付与しているので耐熱性（熱分解開始温度）が 400℃ 以上であり、既存のポリイミドの中で蛍光性の高いものに比べても 100 倍以上の蛍光強度で光るものが得られています。すでに赤、緑、青とそれらの中間色の波長制御が可能であり、またそれらを組み合わせて白色蛍光の出る高効率な蛍光材料です。

われわれはこのように、ポリイミドの光学的特性の基礎から機能化までを様々なフェーズで研究しています。私自身が 17 年間、ポリイミド光学材料の開発研究をやってきて、大切だと思うのは、やはり高分子の基礎的な物性を、その裏側にある電子状態と立体構造に結びつけて理解した上で材料開発を進めるのが早道だ、ということです。そのためには、例えば、計算手法を自分たちで見つけ、測定装置を自分たちで作り、世の中で使われる際に必要となる各種特性をイメージしつつ、基礎的なところから積み上げていくことが重要と考えています。その一連の過程がうまくいった場合には、優れた研究成果が得られるだけでなく、学生への高い教育効果が得られることが経験的にわかっています。私は大学の成果として、研究成果を得るだけでなく、研究室での独自の研究体験を通して将来の優秀な技術者がひとりでも多く育ってくれることを願っています。

《文献》

- 1) 高分子学会編, '高分子の物性(2)電気・光・磁気的性質', 403頁, 共立出版 (1998).
- 2) 日本化学会編, '透明ポリマーの屈折率制御', 232頁, 学会出版センター (1998).

- 3) 小池 康博, 'フォトニクスポリマー', 98頁, 共立出版 (2004).
- 4) 高分子学会編, 'オプティカルポリマー材料の開発・応用技術—大容量通信・デバイス・フィルムなどへの新展開', 213頁, エヌ・ティー・エス (2003).
- 5) 今井淑夫・横田力男編 '最新ポリイミド—基礎と応用', 601頁, エヌ・ティー・エス (2002).
- 6) 今井淑夫・柿本雅明・横田力男 編, 'ポリイミド—最近の進歩 (日本ポリイミド・芳香族系高分子学会会議録)', 1991年から毎年発刊, 繊維工業技術振興会.
- 7) H.R. Kricheldorf, *Progress in Polyimide Chemistry I , II (Advances in Polymer Science)* pp.192, Springer (1998)
- 8) K.L. Mittal, 'Polyimides And Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications', pp.570, V.S.P. Intl Science (2005).
- 9) M.K. Ghosh, 'Polyimides: Fundamentals And Applications' 2nd Ed., pp.1800, Crc Pr I Llc; (2007).
- 10) G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, eds. 'Fluoropolymers 1: Synthesis' and 'Fluoropolymers 2: Properties', Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
- a) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, "Synthesis and Properties of Perfluorinated Polyimides", Vol.2, Chap.14.
- b) T. Matsuura, S. Ando, and S. Sasaki, "Synthesis and Properties of partially fluorinated polyimides for Optical Applications", Vol.2, Chap.15.
- 11) 都丸 暁, 光技術コンタクト, **36**(4), 23 (1998).
- 12) 丸野 透, 応用物理, **68**(1), 4 (1999).
- 13) 丸野 透, テクノストリーム, **24**(5), 28 (2001).
- 14) 丸野 透, 電子情報通信学会誌., **84**(9), 656 (2001).
- 15) 宮寺信生, 日立化成テクニカルレポート, **37**(7), 7-16 (2001).
- 16) 栗原 隆ほか, 応用物理, **71**(12), 1508 (2002).
- 17) 小林潤也, 日本エレクトロニクス実装学会誌, **5**(5), 500 (2002).
- 18) Shinji ANDO, "Optical Properties of Fluorinated Polyimides and Their Applications to Optical Components and Waveguide Circuits", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**(2), 219-232 (2004).
- 19) M. Kawachi, *Optical Quantum Electronics*, **22**, 391-416 (1990).
- 20) F. E. Rogers, U.S. Patent 3,356,648 (1964).
- 21) A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, W. S. Slemp, and K. S. Ezzel, *Proc. 2nd Int. Conf. Polyimides*, Ellenville, NY, p.333-334 (1985).
- 22) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair, *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 62-66 (1984).
- 23) A. K. St.Clair and W. S. Slemp, *SAMPE J.*, **21**, 28-33 (1985).
- 24) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair, *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, 396-400 (1986).
- 25) A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, and W. P. Winfree, *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 28-32

- (1988).
- 26) R. Reuter, H. Franke, and C. Feger, *Applied Optics*, **27**(21), 4565-4571 (1988).
 - 27) C. Feger, S. Perutz, and R. Reuter, *ANTEC'91*, 1594-1597 (1991).
 - 28) S. Sasaki, S. Ando, T. Matsuura, Y. Hirata, F. Yamamoto, *Polymer Prep. Jpn.*, **41**(7), 2845-2847 (1992).
 - 29) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 6665-6670 (1994).
 - 30) T. Matsuura, N. Koshoubu, T. Maruno, S. Sasaki, *Polymer Prep. Jpn.*, **46**, 662 (1997).
 - 31) J. Kobayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki, and T. Maruno, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **16**, 1024-1029 (1998).
 - 32) Y. Y. Maruo and S. Sasaki, T. Tamamura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 2758-2763 (1995).
 - 33) S. Ando, Y. Watanabe, and T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **41**(8) 5254-5258 (2002).
 - 34) J. Kobayashi, Y. Inoue, T. Matsuura, and T. Maruno, *IEICE Trans. Electron.*, **E81-C**, pp.1020-1026 (1998).
 - 35) T. Kaino, M. Fujiki, and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7061-7063 (1981).
 - 36) T. Kaino, K. Jinguji, and S. Nara, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 567-569 (1983).
 - 37) T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 757-758 (1986).
 - 38) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *CHEMTECH*, p.20-27, December (1994).
 - 39) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858-5890 (1992).
 - 40) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, in "Polymers for Microelectronics, Resists and Dielectrics", L. F. Thompson, C. G. Willson, and S. Tagawa, eds., *ACS Symp. Ser.*, **537**, pp.304-322, American Chemical Society (1994).
 - 41) Y. Terui and S. Ando, *High Performance Polymers*, **18**(5), 825-836 (2006).
 - 42) Y. Terui and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**(2), 337 (2005).
 - 43) Y. Terui, S. Matsuda, and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**(15), 2109 (2005).
 - 44) Y. Terui and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**(12), 2354 (2004).
 - 45) Y. Terui and S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**(23), 4755 (2003).
 - 46) 松村 晃子・照井 貴陽・安藤 慎治, 'ポリイミド最近の進歩 2006', 繊維工業技術振興会.
 - 47) S. Ando, T. Sawada, and Y. Inoue, *Electron. Lett.*, **29**, 2143 (1993).
 - 48) T. Sawada, S. Ando, Y. Inoue, *Shingakugihou (Japanese)*, EDM94-39, CPM94-53, OPE94-48, 67-72 (1994).
 - 49) Y. Inoue, H. Takahashi, S. Ando, T. Sawada, A. Himeno, and M. Kawachi, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **15**, 1947 (1997).
 - 50) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 169 (1999).
 - 51) S. Matsuda and S. Ando, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**(4), 418 (2003).
 - 52) T. Sawada, S. Ando, H. Miyazawa, H. Takenaka and S. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6408

(1998).

- 53) 保田 雄亮・照井 貴陽・松田 祥一・安藤 慎治,『ポリイミド最近の進歩2005』, ポリイミド研究会編, 繊維工業技術振興会, 95-98 (2005).
- 54) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 938-940 (1999).
- 55) S. Matsuda, S. Ando, and T. Sawada, *Electron. Lett.*, **37**, 706-707 (2001).
- 56) S. Matsuda and S. Ando, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 458-470 (2003).
- 57) S. Matsuda, Y. Yasuda, and S. Ando, *Adv. Mater.*, **17**(18), 2221 (2005).
- 58) S. Matsuda and S. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(1A), 187 (2005).

<Q&A>

- Q1 ポリイミドの問題点として吸水性をあげておられましたが, フッ素を入れたポリイミドでは吸水性はどの程度改善されるのでしょうか。
- A1 普通のポリイミドの吸水率は3%程度ですが, フッ素系のポリイミドでは0.2~0.4%です。しかし、無機ガラスの吸水率はほぼゼロですので、さらに吸水の影響を少なくする工夫が必要です。
- Q1-2 温度によって屈折率を変調するという微妙なことをしておられますが, 吸水率によって屈折率は変化するのでしょうか。そしてそれは問題にはならないのでしょうか。
- A1-2 それはたいへん重要なことでして, ポリイミドは水を吸いますが, 水を吸うと水の誘電率が高いため, 屈折率は上がります。われわれの測定でも雰囲気を制御しており, 例えば屈折率測定は窒素を導入した雰囲気(相対湿度 20 %)で行っています。雰囲気を制御しない場合、100℃以上の測定では問題はないのですが, 室温まで降温するうちに大気中の水分を吸ってしまい, 屈折率の温度依存性が完全な直線に乗りません。ただ, 実際の光部品は封止して使用するのが標準ですから, 水分の影響はそれほど大きくないと考えています。
- Q2 複屈折の温度依存性で, 熱膨張が熱収縮するという話がありましたが, 剛直なポリマーの影響とのことが扇澤先生の話にもあったのですが, それ以外にフッ素の影響あるいは他に因子があるのでしょうか。
- A2 基本的には剛直なポリマーであることによります。複屈折性ポリイミドでは分子設計により意図的に複屈折を大きくしています。例えば PMDA/TFDB はフィルムにしたときにとても強く面内方向に配向するため熱膨張率は負となりますが, 体積膨張は正ですから, 面内に収縮した分が膜厚方向の大きな線膨張として観測されます。波長板は膜厚方向に光を入射して使う部品ですから, 膜厚が増えるとリターデーションも増加します。温度が上がると屈折率や複屈折は下がりますが, その効果以上に膜厚が増えるという特殊な例がこのポリイミドです。このようなポリイミドは、私たちが扱っている材料としてはこれだけです。しかし、2 次的な効果として、膜厚方向に膨張しやすいというのは、側鎖としての $-CF_3$ 基が分子間の相互作用を弱め、

その分、分子間の凝集(パッキング)が弱くなりますから、膜厚方向に膨張しやすくなるわけです。これはおっしゃるとおり、フッ素の低い分極率の影響だと思います。

謝辞: 含フッ素ポリイミド光学材料の研究開発においてお世話になりました山本二三男氏、佐々木重邦氏、松浦 徹氏をはじめとする NTT 研究所の方々と、研究室で一緒に研究をやってくれたの東工大卒業生の諸君に感謝いたします。