

微小光学素子に適用可能なポリイミド系光機能材料の 分子設計と光学特性

Molecular Design and Optical Properties of Functional Polyimide Optical Materials Applicable to Micro-optic Devices

安藤 慎治
Shinji Ando

東京工業大学 理工学研究所 物質科学専攻
Dept. Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology

152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-5
2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan
E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

あらまし 部分フッ素化および全フッ素化ポリイミドを中心とした耐熱性ポリマー光学材料とそれらを用いた有機・無機ハイブリッド材料の光学特性制御、特に近赤外域での光透過性、屈折率、複屈折、熱光学効果、偏光特性の制御について概説するとともに、微小光学部品への応用を紹介する。ポリマー材料が有する製膜や微細加工の容易さ、柔軟性、軽量性、経済性は、無機系ガラス材料では得がたい特性であり、さらに近年、フッ素、ケイ素、硫黄原子の導入や金属・無機ナノ粒子とのハイブリッド化により優れた光学特性を有する耐熱性ポリマー材料が開発され、光導波回路や周辺光部品に応用されつつある。

Abstract Latest material engineering for developing thermally stable polymers and inorganic/polymer composites applicable to micro-optics devices is reviewed. Major targets for the material design are high optical transparency in the near-infrared region, and control of refractive index, birefringence, thermo-optic coefficients, and polarization properties. Recently, 'functional polyimides' (PIs) has been developed for opto-electronic applications owing to their good optical properties, high thermal stability, mechanical and environmental stability, and favorable electrical properties. In particular, perfluorinated PIs, fluorine-, sulfur-, and silicon-containing PIs, and their composites with metallic or ceramic nanoparticles are promising materials for optical lightwave circuits and opto-electronic integrated circuits.

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ともなって低コストで高性能の光部品が求められている。ポリマー材料が有する柔軟性や可撓性は、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、ホームネットワークや家電製品の“光化”にも有利である。ポリマー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にも適用可能である。

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 0.85~1.55 μm)が使われており、またオフィスや家庭に設置される光部品は電子機器とのハイブリッ

ド化が必要とされるため、光通信用部品材料としてのポリマーに要求される特性には、①ハンダ温度($\sim 270^\circ\text{C}$)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複屈折の制御性、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・耐環境性、⑧精密加工性、⑨低誘電率などがある。近年、これらの要求特性を満たすポリマー光学材料が開発されつつある[1-3]。本論では、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ポリマー光学材料の特性と開発状況について概説する。

2. ポリマー光学材料とナノハイブリッド技術

ポリマー材料を微小レンズ、光導波路、光波回路用部品、ディスプレイ材料などの光学用途に使う際の長所として、I. 薄膜形成が容易で

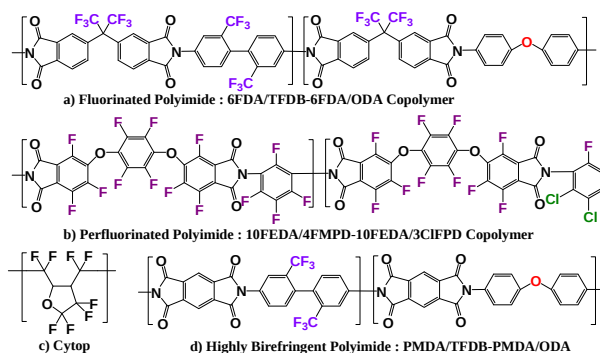


図1 ポリマー光学材料の分子構造例

あり、得られる膜が柔軟で軽量、II. フォトリソグラフィやナノインプリント技術により微細加工が容易、III. 分子構造が比較的自由に制御でき、有機系のみならず金属系や無機系のドーパントあるいはナノ粒子の導入が容易、などが挙げられる。一方、短所としては、I. 耐熱性の低さ、II. 吸水性の高さ+耐環境性/長期信頼性の低さ、III. 光学物性（光透過性・透明波長域・屈折率・複屈折・熱光学係数）の制御範囲が狭い、などが挙げられる。近年、ポリマーの長所を減せずに短所を克服する効果的な技術として、光学ポリマーのフッ素化や有機/無機ハイブリッド化が提案されており、中でも前駆体法を用いる金属・金属酸化物とのナノハイブリッド化が広く検討されている[4]。前駆体法は出発原料が溶媒可溶な有機系分子であり、熔融法に比べて遙かに低温で金属酸化物を合成できることから、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 などとポリマーのハイブリッド材料が報告されている。ここで、有機金属化合物を前駆体とする場合、既存の光学ポリマーは耐熱性が低いために室温でのゾル-ゲル法か、予め調製したナノ粒子をホモジナイザ等で混合する方法が一般的であるが、PIは250~400°Cでの高温処理が可能であることから、広範囲の金属塩や有機金属錯体を前駆体として使用できる利点がある[4]。

3. 全フッ素化ポリイミド光導波路材料

ポリマー材料を情報通信用の光ファイバーや光電子集積回路における光導波路など、近赤外域における導光媒体として用いる場合に問題となるのは、その大きな光損失である。ポリマー材料における光の損失原因には、大きく分けて「吸収」と「散乱」があるが、ポリマー材料を近赤外域の導光媒体として使うには、C-H結合に起因する赤外振動の高調波吸収を小さくし、その基本振動を長波長側へ移動させることが必要となる。そのための方策として、分子鎖内の水素の重水素(D)やフッ素(F)による置換

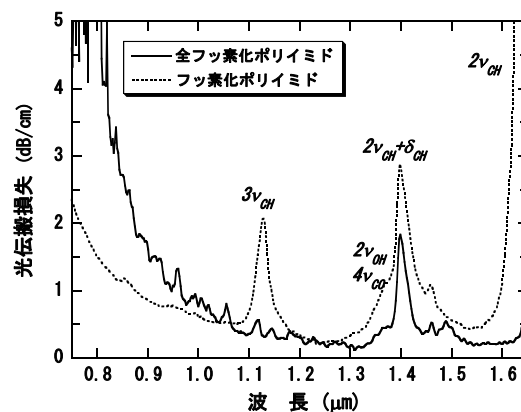


図2 全フッ素化及び部分フッ素化PIシングルモード光導波路の導波損失スペクトル

が提案されており、アクリル樹脂(PMMA)やポリスチレン(PS)中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料を用いて、光ファイバー作製の検討がなされている[5]。全芳香族PIは分子内にアルキル鎖のC-H結合を持たず、また単位体積あたりのC-H結合分率が低いため、PMMAやPSに比べると近赤外域における光透過性は高い。但し、 H_2O のO-H結合振動の強い吸収が1.4 μm付近に存在するため、吸湿性の高いポリマーは、近赤外域の光学用途には適さない。一方、含フッ素PIは、通常のPIに比べて可視光の透過性が大幅に向上しており、またフッ素の導入で屈折率や誘電率が下がるとともに、フッ素により吸水性が抑えられるため光学用途に適する[6]。含フッ素PIの単位体積当りの水素数比はPMMAやPSの1/3以下と小さく、かつこれらの水素はベンゼン環に直接結合した一種のみであるため線幅の増大を引き起こさない。図2に含フッ素PI：6FDA/TFDB-ODA(図1a)で作製したシングルモード(SM)光導波路の導波損失スペクトルを示す。0.1 dB/cm以上の吸収損失を引き起こすのは、芳香族C-H結合の第2次高調波($2\nu_{\text{CH}}$; 1.65 μm)、第3次高調波($3\nu_{\text{CH}}$; 1.15 μm)と $2\nu_{\text{CH}}$ とC-H変角振動の結合音($2\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{CH}}$; 1.40 μm)、及び吸着した水分に起因するO-H結合の第2高調波($2\nu_{\text{OH}}$; 1.44 μm)である。1.55 μm帯は「窓」の位置に存在するため0.1 dB/cm以下の光損失値を示しているが、1.30 μm帯では $2\nu_{\text{CH}}$ 及び $2\nu_{\text{OH}}$ の吸収がわずかにかかっている。 $2\nu_{\text{OH}}$ に由来する部分は試料の作成過程から水分の混入原因を完全に除去すれば解決することができるが、 $2\nu_{\text{CH}}$ の“すそ”部分はこの材料に本質的な吸収である。次世代のポリマー光学材料には、近赤外の広い範囲で低光損失であることが期待されており、そのためには光通信波長全域で吸収ピークが存在しないことが望ま

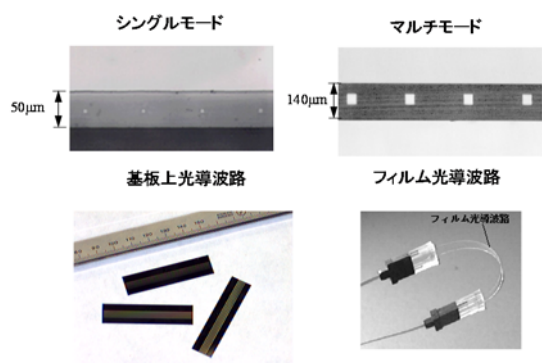


図3 各種ポリイミド系光導波路の外観

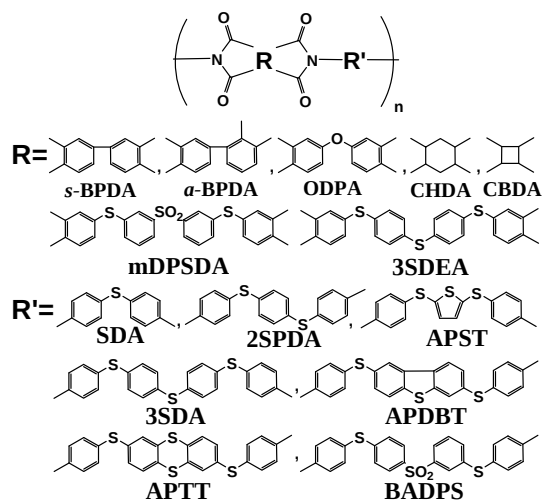


図4 高屈折率ポリイミドの分子構造例

しい。そこで、分子構造に水素原子を含まない全フッ素化 PI が合成された[7,8]。図2に全フッ素化 PI の一つである 10FEDA/4FMPD (図1b) をコアとした SM 光導波路の導波損失スペクトルを示す[9]。1.49 μm 付近にカルボニル C=O の 5 次の高調波と考えられる微弱な吸収がある他は、近赤外域の全域で吸収ピークが見られず、長距離の光ファイバー通信で用いられる 1.55 μm 帯で優れた光透過性を示す。但し、この PI に用いた酸無水物(10FEDA)は強い電子吸引力性を有するため薄膜は黄色に着色しており、可視域での光透過性は、部分フッ素化 PI に及ばない。現在、紫外域～近赤外域において高透過性を示すポリマーは Cyttop (図1c)や Teflon-AF のようなペルフルオロ環状ポリマーのみ[10]であるが、これらは十分な耐熱性を有していない。

4. 高屈折率ポリイミド

現在、イメージセンサや光波回路の微小レンズ用途に高い耐熱性と高い屈折率(n)を示す光学ポリマーの需要が増大している。われわれは硫黄含有率の高い全芳香族 PI が波長(λ): 633 nm で $n_{633}=1.75$ を超える高屈折率を示すと

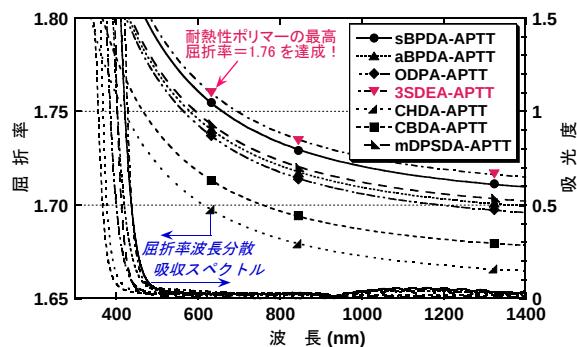


図5 高屈折率 PI の波長分散と光吸収

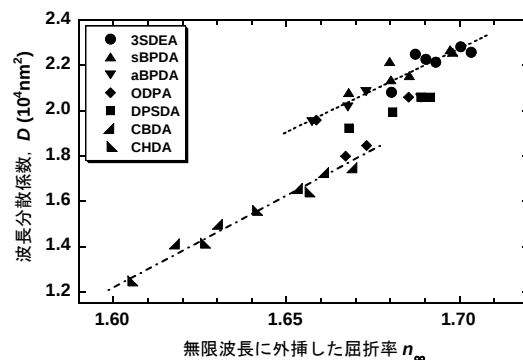


図6 高屈折率ポリイミドの屈折率と分散係数の関係 (芳香族 PI と半脂環式 PI)

もに、主鎖にスルフィド基やチアンスレン骨格を有する PI の光透過性と屈折率の波長分散を解析して、分子構造や凝集状態との関係性を明らかにし、耐熱ポリマーでの最高の屈折率：1.76 を達成している(図4)[11]。含硫黄 PI の吸収スペクトルと屈折率の波長依存性を図5に示す。屈折率の波長分散は単純 Cauchy 式 ($n_\lambda = n_\infty + D/\lambda^2$) で近似でき、実測の吸収端は密度汎関数法(DFT)による計算と良い一致を示す[12]。図6に示すように、光吸収の影響を受けない無限波長での屈折率(n_∞)は波長分散係数(D)と線形関係にあるが、全芳香族 PI (右上方)と脂環構造を含む PI (左下方)では明らかに異なる傾向を示す。全芳香族 PI は高屈折率であるが完全に無色透明な PI 薄膜が得られないため、半脂環式の CHDA-APTT にチタニア(TiO_2)ナノ粒子を混合して製膜したところ、 $n_{633}=1.81$ を超える高屈折率薄膜が調製でき、かつ感光性の付与による微細加工も可能となった[13]。

5. 低屈折率ポリイミド

低屈折率の耐熱性光学ポリマーも、反射防止膜や光導波路用途に重要である。我々は MgF_2 ($n=1.38$)や CaF_2 ($n=1.43$)等の低屈折率ガラスに注目し、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ (MgTfAc)が窒素中約 300℃で MgF_2 に熱分解することを固体 ^{19}F NMR と遠赤外吸収スペクトルから確認した。

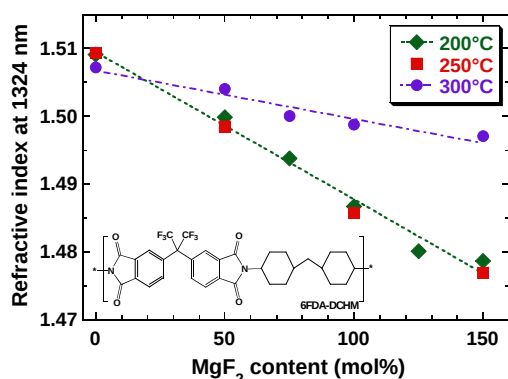


図 7 MgF₂分散 PI の導入量と屈折率変化

そこで、部分フッ素化 PI (6FDA-DCHM) の前駆体であるポリアミド酸(PAA)溶液に MgTfAc を溶解・製膜し、熱イミド化と同時に MgF₂ のナノ粒子を析出させた。200, 250, 300°Cで調製した Mg: 100 mol%の薄膜において 1.5, 1.6, 0.75 %の屈折率低下が見られ、Mg: 150 mol%, 250°Cの条件下で最低値($n=1.477$)が得られた(図 7)[14]。これは MgTfAc や MgF₂ の屈折率が非常に低いことに加え、ナノ粒子が PI 中に均一分散することで PI 分子鎖の凝集が疎になる効果に起因し、また 300°Cで調製した薄膜の屈折率が 200/250°Cに比べて高いのは、前者で MgF₂ への熱分解がほぼ完結したことから、吸収端の長波長化の影響と考えられる。

6. 光学ポリマーの熱光学係数制御

ポリマー材料の熱膨張率は無機系ガラスの 10 倍以上と大きいので、屈折率の温度依存性(熱光学係数: $|dn/dT|$) も大きい。そのため、光学ポリマーは、熱光学スイッチや AWG 型波長選択フィルタの導波路材料として有用である。 $|dn/dT|$ の増大には屈折率と熱膨張率を上げれば良く、前者には硫黄原子の導入が、また後者には自由体積の増大が有効である[15]。われわれはシロキサン結合を主鎖に導入することで、PI のガラス転移温度(T_g)を 60°C付近まで降下でき、かつ通常 100 ppm/K 程度の $|dn/dT|$ が 350 ppm/K まで増加できることを示した。また、テトラエトキシシラン(TEOS)を使ったゾル-ゲル法をこの材料に適用し、シリカ(SiO₂)とナノハイブリッド化することで溶媒不溶性を付与することができた。TEOS を SiO₂ 換算で 10 wt% 導入すると T_g が大幅に上がることから、結果として $|dn/dT|$ の制御も可能となった[16]。ここで、SiO₂ の導入率が低い場合には $|dn/dT|$ が上昇し、さらに SiO₂ を導入すると $|dn/dT|$ が降下する(図 8)。熱光学係数の異方性($|d\Delta n/dT|$)にも同様の傾向が見られ、これらは

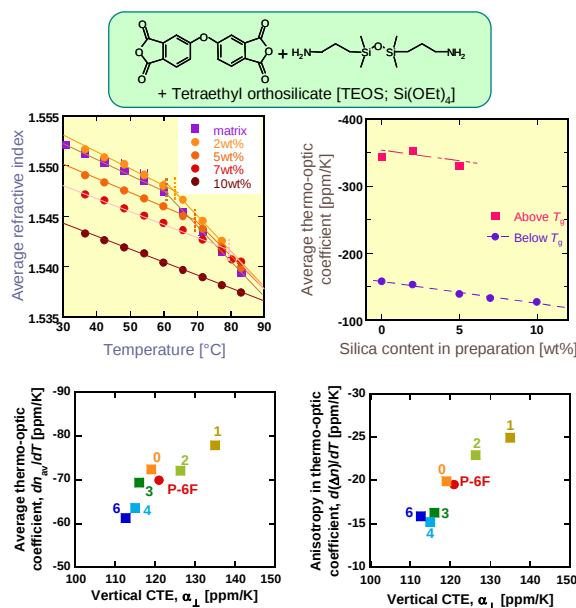


図 8 シリカナノ粒子含有シロキサン系ポリアミドの熱光学効果と膜厚方向熱膨張率及び複屈折の温度依存性の関係

膜厚方向の熱膨張率(α_1)と比較的良好な相関にある(図 8:肩数字は SiO₂ 導入量)つまり、SiO₂ の導入率が低い状態ではネットワークが形成されないだけでなく、PI とナノ粒子間の空間が増えるため、体積膨張が一時的に増加する。ここで、PI 膜は Si 基板に密着しているため面内方向に膨張できず、膜厚方向に熱膨張するため、 α_1 とともに $|dn/dT|$ が増加すると考えられる。一方、SiO₂ の導入率が上昇すると架橋密度が上昇し、体積膨張が抑制されて $|dn/dT|$ が低下する。

7. 薄膜光波長板およびフレキシブル透明基板

直線状の分子構造を持つポリアミドには、一軸延伸により方解石(Calcite)を超える大きな面内複屈折($\Delta n_{||}$)を示すものが見いだされている。例えば、分子鎖が完全配向した場合の固有複屈折(Δn^0)が 0.33 の含フッ素ポリアミド(図 1d: PMDA/TFDB)[17]を用い、膜厚 d と $\Delta n_{||}$ の同時制御により、それら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)が作製された[17]。ポリアミド前駆体の薄膜を金枠に固定して加熱イミド化を行うことで分子鎖を自発的に配向させ、薄膜面内に大きな複屈折($\Delta n_{||}=0.053$)を生じさせる。 $\Delta n_{||}$ は延伸条件や熱イミド化温度により高精度に制御でき、水晶の 20 倍以上の大きな $\Delta n_{||}$ を有する薄膜波長板が作製できた。波長 1.55 μm 用に作製した 1/2 波長板は膜厚: 14.5 μm , 挿入損失: ~ 0.25 dB, 優れた耐熱性(350°C)と柔軟性を有することから光

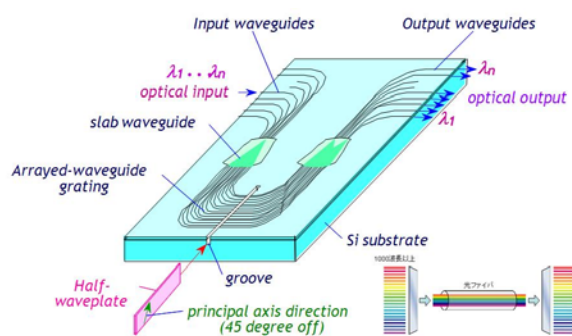


図9 ポリイミド波長板を挿入した偏波無依存・アレイ導波路格子型多光束干渉計(AWG)

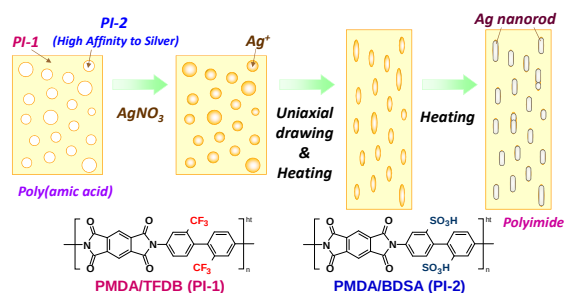


図10 相分離型ポリイミドブレンドを用いた銀ナノ粒子分散薄膜偏光子の作製方法

回路部品の信頼性向上に寄与している[19,20]. 図9にアレイ導波路格子型波長合分波器(AWG)へのポリイミド1/2波長板の適用例を示す. 波長板はAWG回路の中央に形成された細溝に挿入され, 光学接着剤で固定されている. 波長板のないAWGは光回路の偏波依存性のため波長分離後にTE/TM偏光で出力光のピーク波長がずれるが, 波長板を挿入することで回路全体の偏光依存性が解消されTEとTMのピーク波長が一致する. 波長板の過剰損失は0.26 dBで, 水晶波長板を用いた場合の1/15以下である. また偏光変換度は25 dB以上, 反射減衰量は-30 dB以下と報告されている[21]. 加えて, PMDA/TFDBにPMDA/ODAを共重合(図1d)することで, 光学特性が温度依存性を持たない薄膜波長板も開発されている. 一方, 光波長板に用いられるポリイミドは基板上で製膜すると熱膨張率の極めて小さな薄膜(CTE: -5~20 ppm/K)を与えることから, その上に誘電多層膜(例えばSiO₂とTiO₂の積層膜)を形成することにより, フレキシブル波長分割フィルタが作製され実用化されている[22].

8. ポリイミド薄膜偏光子

現在, 液晶ディスプレイ用途にはポリビニルアルコール(PVA)/ヨウ素系の偏光フィルムが使われているが, ヨウ素は近赤外域に吸収を持たないため光通信波長域では偏光特性を示さ

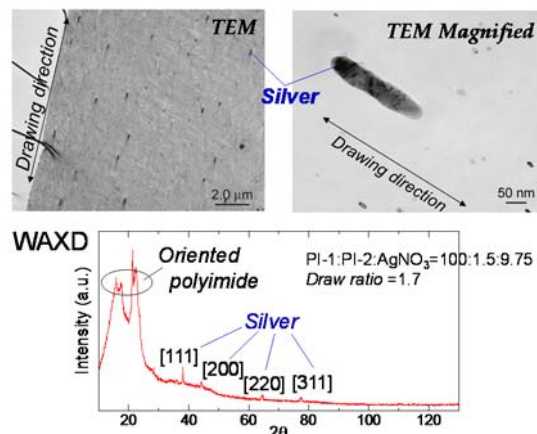


図11 薄膜ポリイミド偏光子中に分散した銀ナノ粒子の透過電顕像とX線回折パターン

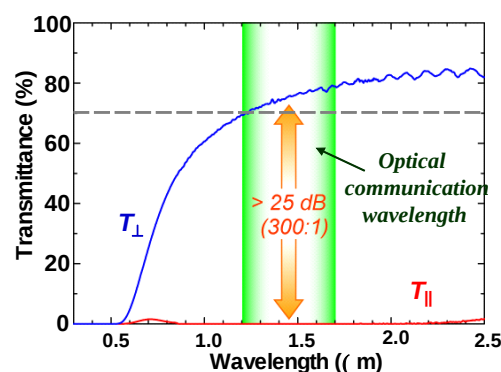


図12 銀ナノ粒子分散ポリイミド薄膜偏光子(15 μm厚)の偏光特性

ない. 一方, 無機系ガラスに銀や銀化合物のナノ粒子を分散させて600~800℃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報告されている. そこで, 剛直な構造を有する含フッ素PIを基材として, 銀ナノ粒子を用いた偏光フィルムの作製を試みた[23]. 銀とフッ素は分極率が大きく異なるため, 銀は含フッ素ポリイミドとの親和性が低い一方で, 硫黄との親和性は高い. そこで, 含フッ素PAAと含硫黄PAAのブロック共重合体を調製し, 硝酸銀を溶解して製膜したところ, 硫黄系リッチの島成分とフッ素系リッチの海成分に明確にミクロ相分離(図10), しかも銀イオンが硫黄系の島成分に取り込まれ, 濃縮されることをEDS分析から確認した. このフィルムを延伸しながら熱処理したところ, 温度上昇とともに銀ナノ粒子が島成分中で徐々に析出し, 細長い形状になりつつ高度に配向することから, 近赤外域に顕著な偏光特性が発現した[24]. 銀の融点は689℃であるが, ナノ粒子では融点が大幅に低下することが知られている. PI中で銀ナノ粒子が析出する状態は非常に不安定で, 延伸処理を行う400℃近傍ではその形状は刻々と

変化し、温度を保持しても表面張力で分裂したり丸くなる。そこで、偏光透過スペクトルを *in situ* 実時間で測定する装置を開発し、偏光特性が極大となった時点で、窒素ガスを瞬時に送り込んで急冷したところ、成長・変形過程にある銀ナノ粒子を伸びきった状態のまま凍結できることを見出した。析出したナノ粒子は幅×長さが：約 50×300 nm とアスペクト比が高く（銀ナノロッド，図 11），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。広角 X 線回折のパターンは、析出したナノロッドが銀の微結晶であることを示しており、この方法で作製した銀ナノロッド分散 PI フィルムは、近赤外域（光通信波長域）において光が透過する方向での透過率：70%以上，偏光二色比：300 以上（波長によっては 500~1000 以上，図 12）と高い偏光特性を示すだけでなく，フィルム厚さ：15 μm と薄いことから光波回路上に形成した幅 20 μm の溝に差し込んで使用することができ，導波路型光アイソレータなどの高性能化に寄与することができる[24,25]。

4. 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，特に光透過損失，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。従来の耐熱性ポリマー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[4, 26]。また，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を有する機能性ポリマーの光学応用は近年，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，一部は実用化されている。今後も活発な研究開発の進展が期待される。

[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] 安藤慎治，“ポリイミドの光学特性”（基礎編 5 章），『ポリイミド-有機-無機ハイブリッド-（応用編 7 章）』，『新訂版』最新ポリイミド-基礎と応用』，エヌ・ティー・エス，102-128, 262-284 (2010).
- [5] T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 757 (1986).
- [6] T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, F. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 6665 (1994).
- [7] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858 (1992).
- [8] S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *ACS Symp. Ser.*, **537**, 304 (1994).
- [9] 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).
- [10] J. Zubia, J. Arrue, *Opt. Fiber Technol.*, **7**, 101 (2001).
- [11] J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614, *ibid.* **40**, 7902 (2007).
- [12] T. Watanabe, N. Ooba, S. Hayashida, T. Kurihara, S. Imamura, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **16**, 1049 (1997).
- [13] J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, Y. Ogura, S. Ando, M. Ueda, *Chem. Mater.*, **20**, 273 (2008).
- [14] 鈴木温久，安藤慎治，“ポリイミド最近の進歩 2009”，131 (2009).
- [15] Y. Terui, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755 (2003).
- [16] Y. Terui, S. Ando, *High Perform. Polym.*, **18**, 825 (2006).
- [17] S. Matsuda, S. Ando, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **41**, 418 (2003).
- [18] S. Ando, T. Sawada, Y. Inoue, *Electron. Lett.*, **29**, 2143 (1993).
- [19] S. Ando, T. Sawada, Y. Inoue, *ACS Symp. Ser.*, **579**, 283-297 (1994).
- [20] S. Ando, T. Sawada, S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 319-331 (2001).
- [21] Y. Inoue, H. Takahashi, S. Ando, T. Sawada, A. Himeno, M. Kawachi, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **15**, 1947 (1997).
- [22] T. Oguchi, J. Noda, H. Hanafusa, S. Nishi, *Electron. Lett.*, **27**, 706 (1991).
- [23] S. Matsuda, S. Ando, T. Sawada, *Electron. Lett.*, **37**, 706 (2001).
- [24] S. Matsuda, Y. Yasuda, S. Ando, *Adv. Mater.*, **17**, 2221 (2005).
- [25] 松田祥一，安藤慎治，*高分子論文集*, **61**, 29 (2004).
- [26] 安藤慎治，*光アライアンス*, 2010 (7), 8 (2010).