

ポリイミドの分子配向で分散銀微粒子の形態を制御する

東工大院理工 松田 祥一・安藤 慎治

剛直性フッ素化ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液中に硝酸銀を溶解させ、フィルム成型後に一軸延伸をかけながら加熱イミド化を行うと、ポリイミドの剛直性ゆえの強い配向場の中で硝酸銀が熱分解するため、形状に異方性をもった銀微粒子が析出し、光吸収スペクトルに異方性が生じる。本研究ではポリイミドの配向状態と析出した銀微粒子の形状に及ぼす種々の要因について考察し、波長 850nm で約 320:1 以上の二色比を持つ、厚さ 14.8 μm の薄膜偏光子を作製した。この偏光子はワンステップで作製でき、従来のガラスの薄膜偏光子に比べて取り扱いが容易であることから、光導波路型デバイスに好適であると考えられる。

1. 緒言

近年の情報処理技術の進歩には目を見張るものがある。特に大容量通信に欠かせない光通信技術は日々刻々たる進歩を遂げ、誰もがその恩恵を少なからず受けている。そのような光通信分野において現在活発に研究開発されているのが光導波路型デバイスであり、その中において欠かすことの出来ない光部品のひとつとして、薄膜の偏光子がある。既存の光導波路型デバイスではおもに Stookey ら¹⁾や川上ら²⁾の研究などによって開発されたガラスの偏光子が用いられているが、その作成にはいくつものステップが必要で、かつ高温で作製するために容易ではない。また、非常に薄膜(~15 μm)のガラスであるために、その取扱いは困難である。したがって、より作製が容易であり、かつ取り扱い易い薄膜偏光子の開発が求められている。

我々は、剛直性フッ素化ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液中に硝酸銀を溶解させ、フィルム成型後に一軸延伸をかけながら加熱イミド化を行うと、ポリイミドの剛直性ゆえの強い配向場の中で硝酸銀が熱分解するため、形状に異方性をもった銀微粒子が析出し、プラズマ共鳴吸収の異方性によって光吸収スペクトルに異方性が生じることを明らかにした(Fig.1)³⁾。本研究ではポリイミドの配向状態と析出した銀微粒子の形状に及ぼす種々の要因について考察した。

2. 実験

ポリイミド(PMDA-TFDB, Fig.2)の前駆体であるポリアミド酸の DMAc 溶液(10wt%, 600Poise)に細かく粉碎した硝酸銀粉末を溶解させ(6~25 mol%)、シリコン基板上にスピンコート法にて製膜した。このフィルムを N_2 雰囲気下で 70 $^{\circ}\text{C}$ 1 時間乾燥後、

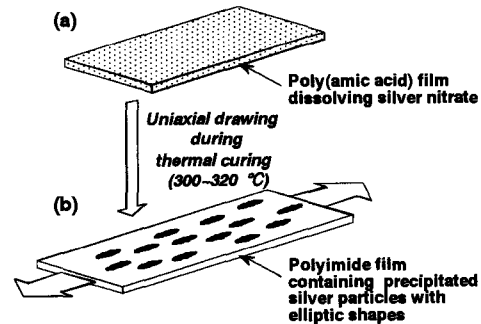


Fig. 1 Method of preparing polyimide films having optical anisotropy

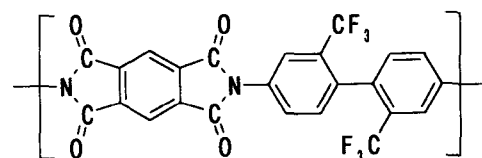


Fig. 2 PMDA-TFDB polyimide

基板より剥離し、5×15mmに切り出したのちに、熱機械分析装置(TMA:真空理工 TM-7000)を用いて、延伸熱処理条件(最高温度(T_i)、 T_i での保持時間、雰囲気、延伸応力(S)等)を様々に変化させて加熱イミド化を行い、得られたフィルムの偏光透過スペクトル、面内複屈折(Δn ; $\lambda=1307,1543\text{nm}$)、膜厚、二色比(D ; $\lambda=670,850\text{nm}$)、広角X線回折(WAXD)を測定した。

3. 結果と考察

3.1. 雰囲気の影響

真空中、 N_2 中、大気中のそれぞれの雰囲気下にて、 $T_i=330^\circ\text{C}$, $S=15\text{g}$ の条件で熱処理した試料($\text{AgNO}_3, 6\text{mol}\%$)を作製したところ、真空中ではポリアミド酸の溶媒(DMAc)の蒸発が速く、フィルムはほとんど伸びなかったが、 N_2 中では延伸比1.14、大気中では延伸比1.56の伸びを示した。Fig.3(a)にこれらの試料の Δn と D を示す。 N_2 中で作製した試料では、高い Δn が得られたにもかかわらず、 D は大気中にて作製した試料に比べて非常に小さい値であった。したがって、銀微粒子の形状異方性に大きな影響を与える物質が大気中に存在していることと考えられる。大気中の主成分は N_2 を除けば、 O_2 と水蒸気である。ゆえに N_2 に O_2 、水蒸気、またその両方をそれぞれ混ぜた雰囲気下で新たに試料を作成した。これらの Δn と D をFig.3(b)に示す。 N_2 に O_2 を加えた雰囲気下のもものでは、延伸比1.03と非常に小さく、それに伴い、 Δn 、 D 共に小さかった。また、水蒸気を加えた雰囲気下のもものでは、延伸比1.62と非常に大きく、それに伴い大きな Δn が得られたが、 D は O_2 を加えた雰囲気下のもよりも小さかった。この結果より、 O_2 が銀微粒子の形状異方性に強い影響を及ぼしている可能性がある。ちなみに、水蒸気を加えた時に大きな Δn が得られたのは、水蒸気によってポリアミド酸の分子鎖が加水分解されて分子量が減少したことにより、フィルムが伸びやすくなったためであると考えられる。以上の結果を踏まえ、 N_2 に O_2 と水蒸気の両方を加えた雰囲気下(仮想的な大気中)で試料を作成したところ、 Δn 、 D 共に大きな値が得られ、その値は大気中で作成した試料のものと同様であった。以上より、析出する銀微粒子の形状異方性には O_2 が大きな影響を及ぼしていることが判明した。

Fig.4に上記のa)大気中、b) N_2 中で作製した試料の、広角X線回折(WAXD)パターンを示す。一軸延伸によってポリイミドが延伸方向に配向

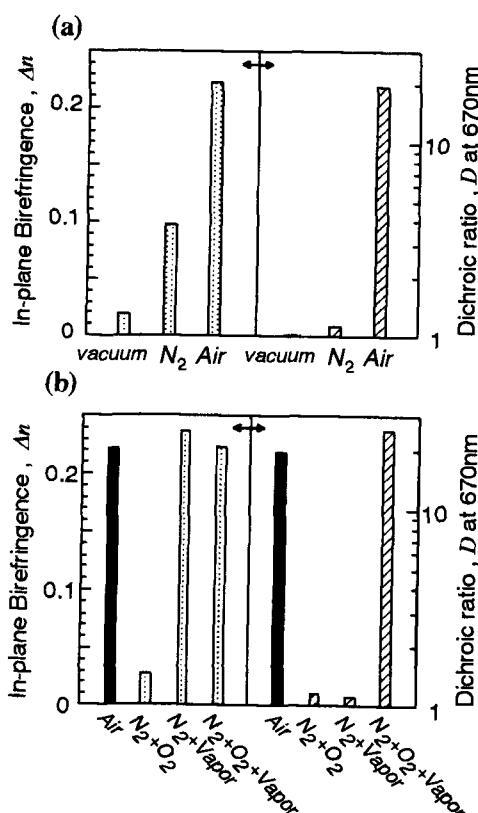


Fig. 3 Dependence of curing atmosphere on the birefringence and dichroic ratio. (a) under vacuum, N_2 , and Air (b) $N_2 + O_2$ and/or Vapor

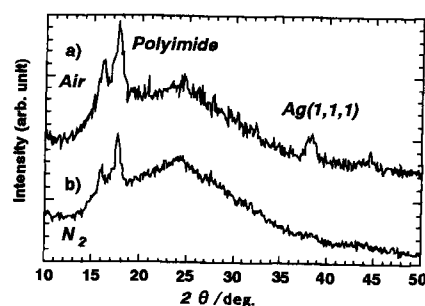


Fig. 4 WAXD patterns. a) the sample cured in air b) the sample cured under N_2 .

結晶化していることが確認され、また大気中で作製した試料では、銀(0価)の結晶が析出していることも確認された。硝酸銀は通常 444°Cで熱分解し銀が析出するが、ポリアミド酸フィルム中に溶解して加熱するとそれよりも低い温度(200°C前後)で銀微粒子が析出することは既に報告している³⁾。Fig.4に見られるように、不活性ガス中ではなく大気中で加熱しなければ銀の結晶が析出しないことから、銀微粒子の析出機構にO₂が重要な役割を果たしていることが確認できた。

3.2. 保持時間の影響

大気中、T_f(=330°C)での保持時間を変化させて(10~30min.)作製した試料(AgNO₃;6mol%)の面内複屈折 Δn と二色比DをFig.5に示す。最高イミド化温度、延伸荷重がほぼ一定であるので、 Δn はほぼ一定の値を示している。それにもかかわらず、Dは保持時間によって大きく変化していき、16min.のときに最大の二色比(D)が得られ、それよりも長い間T_fを保持した試料では、分子の配向が保持されているにもかかわらず、徐々にDが減少していくことが確認された。これは、T_fにおいて硝酸銀が分解されて銀微粒子が析出する際に、はじめ延伸方向に成長していき、その後表面張力により、球状に変形していくためであると考えられる。

3.3. 延伸荷重の影響

最適な保持時間にて荷重(S)を変化させて(2~12g)作製した試料(AgNO₃;6mol%)の偏光透過スペクトルをFig.6に示す。 $\lambda=600\sim 800\text{nm}$ で延伸荷重が大きいほど大きなDが得られている。また、Fig.7に示す Δn に対するDのプロットより、大気中でかつ適切な保持時間である時、ポリアミド分子鎖の延伸方向の配向状態が析出した銀微粒子の形状の異方性を支配し、ある Δn 以上に延伸すると、急激にDが増加することが確認された。

3.4. 最高の二色比を持つフィルムとその耐熱性

現在までに得られた最もDの大きい試料(AgNO₃;25mol%)の二色比スペクトルをFig.8に示す。可視全域において延伸軸に平行な方向の透過率(T_{||})が0.6%以下であり、波長850nmにおいてD=320(消光比約25dB)以上である。また、この試料を150~300°Cで各1時間ずつアニールした時の

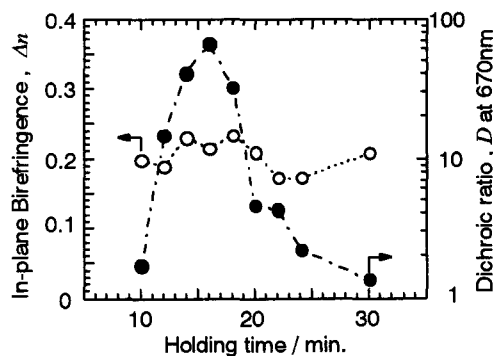


Fig. 5 Dichroic ratio and in-plane birefringence of PI films with varying the holding time at the highest curing temperature (T_f=330°C).

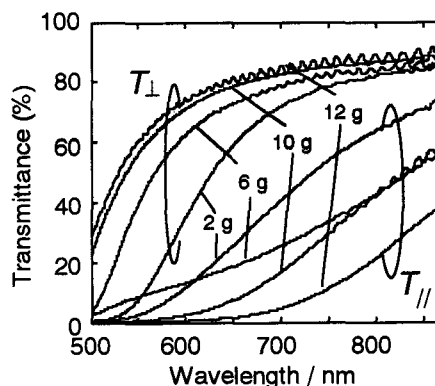


Fig. 6 Polarized transmission spectra of silver-dispersed polyimide films uniaxially drawn with different loads.

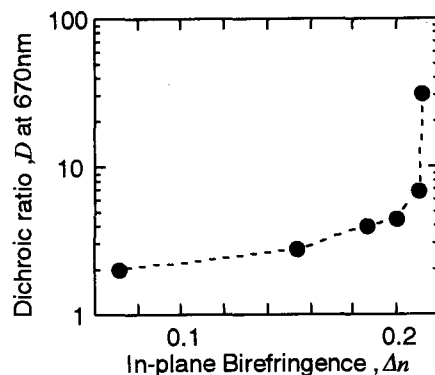


Fig. 7 Relation between the birefringence and the dichroic ratio for Ag-dispersed polyimide films prepared with different tensile loads.

D と延伸軸に垂直な方向の透過率(T_{\perp})を Fig. 9 に示す。 T_{\parallel} にはほとんど変化が見られなかったが、 D は温度が上昇するにつれて減少し、特に250°Cでは大きく減少した。これより、この薄膜偏光子は150°Cまでは特性に全く変化がなく、200°Cまでは $D=100$ (消光比 20dB)以上を維持することが判明した。

光導波路型デバイスにおける薄膜光学素子は、挿入用の溝幅の増大によって放射損失が非常に大きくなるので⁴⁾、偏光子の厚さはできるだけ薄いほうが良い。この試料の厚さは14.8 μm であり、光損失も約0.1dB(計算値)程度に抑えられる。また、延伸軸方向に若干裂けやすいものの、ポリマーであるため現在使用されているガラスの偏光子に比べれば、その取り扱いが容易であり、光導波路型デバイスに好適な薄膜偏光子である。

4. 結論

窒素中で延伸、イミド化した試料では銀微粒子が析出せず、大気中で作成した試料では形状異方性を持つ銀微粒子が析出する。これは酸素が銀微粒子の析出に必要なためであり、水蒸気

によるポリマーの配向促進も形状の異方性に強く影響していることが明らかとなった。また、最高イミド化温度(T_i)での保持時間の影響も大きく、保持時間が長すぎる場合、ポリマーの配向状態にかかわらず、析出した銀微粒子は形状異方性を失うことが判明した。

大気中かつ適切な保持時間で作製した場合には、ポリイミド分子鎖の延伸方向の配向状態が析出した銀微粒子の形状の異方性を支配し、ある Δn 以上に延伸すると、急激に D が増加することが確認された。

以上の結果をふまえて試料を作製したところ、波長850nmにおいて二色比320(消光比 約25dB)以上のフィルムの作製に成功した。この薄膜偏光子は、柔軟であるため取り扱いが容易であり、150°C以上の耐熱性を有することから導波路型光デバイスに好適であると考えられる。

5. 参考文献

- 1) S. D. Stookey and R. J. Araujo; *Appl. Optics*, **7**, 5, 777 (1968)
- 2) K. Baba, K. Shiraishi, K. Obi, T. Kataoka, and S. Kawakami; *Appl. Optics*, **27**, 12, 2554 (1988)
- 3) T. Sawada, S. Ando, S. Sasaki; *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 938 (1999)
- 4) Y. Inoue, Y. Ohmori, M. Kawachi, S. Ando, T. Swada, and H. Takahashi; *IEEE Photonics Tech. Lett.*, **6**, 626 (1994)

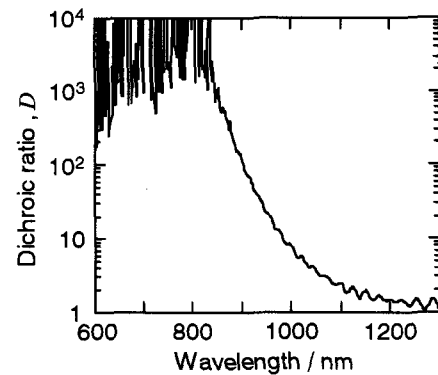


Fig. 8 Dichroic ratio spectrum of a PI film having large optical anisotropy.

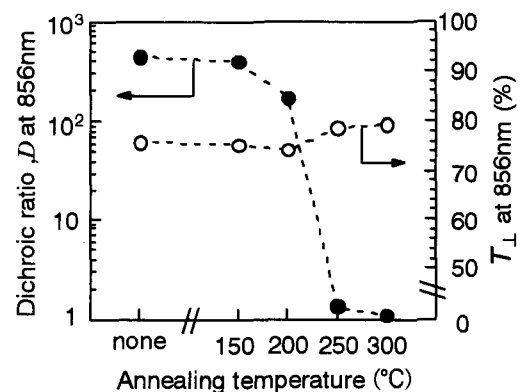


Fig. 9 Changes in dichroic ratio and transmittance perpendicular to the drawing direction by annealing at various temperatures.