

シリコン基板上に形成されたポリイミド薄膜の 熱光学定数とその異方性の測定

東工大院理工 照井 貴陽, 安藤 慎治

【要旨】シリコン基板上に6種の全芳香族ポリイミド (PI) フィルムを作成し、屈折率の温度依存性である熱光学定数とその異方性を測定した。熱光学定数の等方平均値 (dn_{av}/dT) は $-70 \sim -119$ ppm/K で、非晶性の PI では屈折率が大きいほど dn_{av}/dT が大きくなる傾向が見られた。全ての PI フィルムにおいて面内方向の屈折率 (n_{TE}) は厚さ方向の屈折率 (n_{TM}) よりも温度変化に対する変化幅が大きく、熱光学定数の異方性 ($dn_{TE}/dT - dn_{TM}/dT$) は PI フィルムの屈折率及び複屈折の大きさにかかわらず $-20 \sim -30$ ppm/K であった。

【緒言】光学材料として用いられる高分子材料のうちでも、含フッ素 PI は高い耐熱性と近赤外域における透明性を兼ね備えており[1,2,3]、光回路での使用に適した材料である。我々はこれまで、含フッ素 PI を用いた半波長板[4]、薄膜偏光子[5]の作製について報告してきた。また、光学特性の解析の一環として、分子軌道法による分極率計算をもとにした芳香族 PI の固有複屈折の推定[6]を行った。近年、高分子の大きな TO 定数 (屈折率の温度依存性) に着目し、高分子材料を使用した光制御回路の開発が行われている。温度変化に伴い屈折率が変化する現象は熱光学 (TO) 効果と呼ばれ、光導波路分野では、TO 効果は TO スイッチ、可変アッテネーターなどの制御回路や、温度補償回路などに広く利用されている[7]。このような光回路には石英系材料が使用されることが多かったが、ガラス状態の高分子材料は、導波路に一般的に用いられる石英系材料に比べて一桁以上大きい TO 定数を持つため、高分子材料を使用することで駆動電力の大幅な低減が見込まれるためである。光回路は Si などの基板上に作成されるため、回路の設計及び評価のためには基板上に作成したフィルムの TO 定数をその偏波依存性とともに入力する方法が必要である。しかし、近年まで高分子材料の TO 定数が報告された例は塊状試料に限られていた[8,9]。最近になって Si 基板上に作成したフィルムの TO 定数を測定した例[10,11]が報告されたが、それらの報告においても TO 定数の偏波依存性についての検討は行われなかった。そこで本報では、TO 定数の定量的な評価法として、Si 基板上に作製した各種 PI フィルムの屈折率の温度可変測定を行い、面内方向屈折率 (n_{TE}) 及び厚さ方向屈折率 (n_{TM}) の温度依存性を測定した。

【理論】媒体の平均の屈折率 n_{av} はその密度 ρ と平均の分極率 α_{av} によって決まり、Lorentz-Lorenz の式：

$$\frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho N_A}{M} \alpha_{av} \quad (1)$$

のような関係にある。 ρ 及び α_{av} は温度に依存して変化するため、 n_{av} にも温度依存性が存在する。高分子材料のように、体積膨張率 β が α_{av} の温度依存性に比べて十分大きい

場合, TO 定数 (dn_{av}/dT) は式 (1) の温度 T による微分から

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

と予測される. 式 (2) から, 高分子材料において dn_{av}/dT は負の値をとり, 大きさは n_{av} 及び β が大きいほど大きくなること分かる. Waxler ら[8]と Cariou ら[9]は, PMMA と PC の塊状試料について屈折率の温度可変測定を行い, 波長 532 nm において PMMA と PC の TO 定数がそれぞれ -120 ppm/K, -130 ppm/K であること, ガラス転移点の前後で TO 定数が変化することを報告している.

基板上に作成したフィルムの TO 定数の測定結果が最近では何例か報告されている. Gürel ら[10]は, Si 基板上に作成した PMMA フィルムの TO 定数が, 波長 632.8 nm と 1550 nm においてそれぞれ -220 ppm/K, -180 ppm/K であると報告している. Smith ら[11]は, Si 基板上に作成した perfluorocyclobutyl 系コポリマーフィルムについて屈折率の温度依存性を測定し, TO 定数が波長 1550 nm において -120 ~ -140 ppm/K 程度であると報告している. これらの報告では, Si 基板上にエッチングにより加熱回路を作成し, その上に直接ポリマーフィルムを作成している. 一方, 無機物質である石英系導波路材料の TO 定数はこれより一桁小さく, 熔融石英ガラスの TO 定数は波長 589.3 nm において +10 ppm/K[12]と報告されている.

式 (2) より, 屈折率が大きいほど TO 定数も大きくなることから, 屈折率に異方性が存在する場合には TO 定数にも異方性が存在することが予想される. そこで, 屈折率に異方性が存在する場合の TO 定数の異方性を推定する方法を考察した. 屈折率に異方性が存在する場合, Lorentz-Lorenz の式を変形した Vuks の式[13]:

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho N_A}{M} \alpha_{ii} \quad (n_i: n_{TE}, n_{TM}) \quad (3)$$

が成立する. 式 (3) の両辺を温度 T で微分し, 整理すると,

$$\frac{dn_i}{dT} = \frac{n_{av}}{n_{av}^2 - 1} \frac{n_i^2 - 1}{n_i} \frac{dn_{av}}{dT} \quad (4)$$

が得られる. TO 定数の異方性は面内方向と厚さ方向の差:

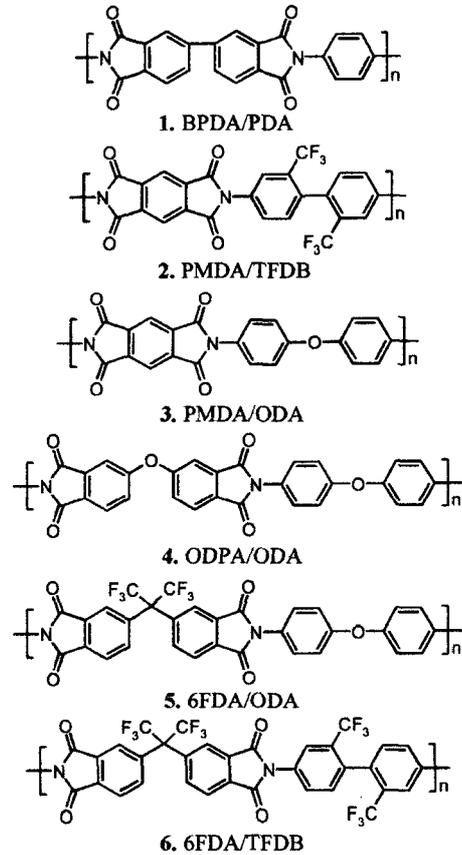
$$\frac{dn_{TE}}{dT} - \frac{dn_{TM}}{dT} = \frac{d(\Delta n)}{dT} = \frac{n_{av} \Delta n}{n_{av}^2 - 1} \left(1 + \frac{1}{n_{TE} n_{TM}} \right) \frac{dn_{av}}{dT} \quad (5)$$

となる. 式 (5) から, TO 定数の異方性は面内/面外複屈折 (Δn) の温度依存性 ($d(\Delta n)/dT$) に等しく, n_{av} , Δn , 及び dn_{av}/dT が大きいほど (負の向きに) 大きくなると予測される.

[実験] 屈折率はプリズムカップラー (Metricon PC-2000) を用いて波長 1320 nm において測定した. 本研究では屈折率の温度可変測定を行うため, プリズムカップラーで使用可能な加熱装置を新たに製作した. この装置は Si 基板にセラミックヒーターを固定した

もので、フィルムを作成した基板の裏側に接触させ試料を基板ごと加熱する。この方法では、以前の報告[10,11]と異なり、試料を作成する基板に特別な加工を行う必要がない。また、加熱装置と試料基板が別々であるため加熱装置を再利用することが可能である。測定試料の温度はフィルム表面に取り付けた小型のK熱電対で測定した。温度を均一にするため、加熱装置と試料基板が接触する部分、及び試料への熱電対の接着には銀ペーストを使用した。PIフィルムは、前駆体であるポリアミド酸溶液を接着改良剤を塗布したSi基板上にスピコートし、N₂ガス置換下で乾燥後に加熱イミド化して作製した。昇温速度は5°C/分、最高イミド化温度は350°C、保持時間は1時間であった。作成したフィルムの厚さは8~11 μmであった。

【結果】 Scheme 1 に示す構造のPIフィルムを作製し、屈折率の温度可変測定を行った結果、全てのPIフィルムにおいて、式(2)から予測されるとおり、温度上昇につれて n_{TE} 及び n_{TM} はともに低下した (Fig. 1)。ほぼ全ての測定において室温付近と高温側では屈折率変化の傾きがやや異なり、高温側のほうが傾きは小さかった。室温付近の測定結果は高温側に比べて再現性がやや低く、測定時の環境の変化に敏感であったと考えられる。そのため、TO定数は55°Cから85°Cの範囲において算出し、結果をTABLE I にまとめた。TO定数の等方平均値はPIの分子構造によって異なり、主鎖にエーテル結合を導入したPI (3, 4, 5) はエーテル結合を持たないPI (1, 2, 6) に比べて大きなTO定数を示したが、6FDA (5, 6) を使用したPIは、折れ曲がり構造を有しているもののTO定数は大きくならなかった。屈折率とTO定数の等方平均値を比較



Scheme 1. Structures of polyimides

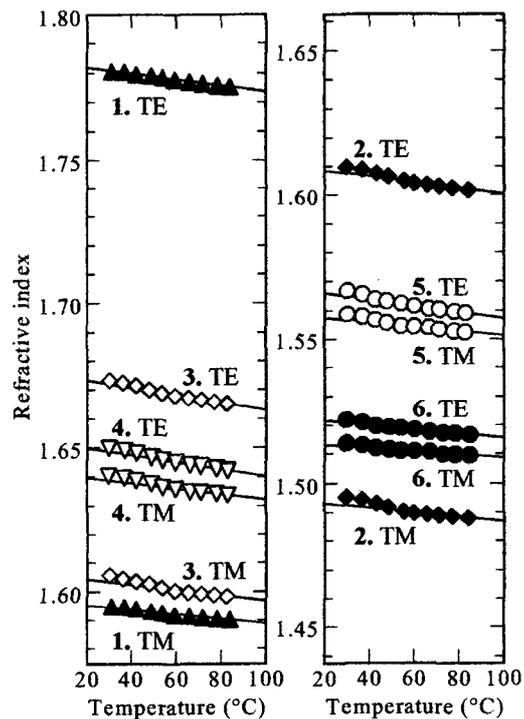


Figure 1. Temperature dependences of refractive indices of polyimides.

TABLE I. Average refractive indices (n_{av}), in-plane/out-of-plane birefringence (Δn), and thermo-optic coefficients of polyimide films formed on Si substrates.

polyimide	n_{av} ^{a)}	Δn ^{a)}	thermo-optic coefficients ^{b)}			
			in-plane	out-of-plane	average	anisotropy
1. BPDA/PDA	1.7164	0.1856	-104	-81	-96	-23
2. PMDA/TFDB	1.5667	0.1146	-103	-80	-96	-23
3. PMDA/ODA	1.6465	0.0677	-130	-97	-119	-33
4. ODPA/ODA	1.6427	0.0092	-123	-96	-114	-27
5. 6FDA/ODA	1.5598	0.0077	-113	-81	-103	-22
6. 6FDA/TFDB	1.5163	0.0077	-77	-56	-70	-21

^{a)} measured at 55°C. ^{b)} ppm/K, average values in a range of 55 ~ 85°C.

すると (Fig. 2), BPDA/PDA (1) を除き, 屈折率が大きいほど PI の TO 定数が大きくなる傾向を示した. BPDA/PDA がこの傾向に従わないのは, この PI が高結晶性であり, 体積膨張率が他の PI に比べて小さい[14]ためと考えられる.

全ての PI フィルムにおいて, TO 定数の異方性 $d(\Delta n)/dT$ は約 -20 ~ -30 ppm/K であった. 式 (5) からは Δn が 0 に近いほど $d(\Delta n)/dT$ も小さくなると予測されるが, 実際には PI としては Δn が非常に小さいフィルム (4, 5, 6) においても TO 定数の異方性が明確に存在していた. $d(\Delta n)/dT$ の実験値が式 (5) からの予測値とどれだけ乖離しているかを図示すると Fig. 3 のようになる. 6 種の PI のうち, Δn が大きな場合 (1, 2) には $d(\Delta n)/dT$ の予測値と実験値が比較的良く一致しているが, それ以外の PI では実験から求めた $d(\Delta n)/dT$ は予測値に比べてかなり大きい. $d(\Delta n)/dT$ の予測値と実験値の違いは, フィルムを Si 基板上に作成したために生じた応力が原因であると考えられる. PI フィルムを基板上に作成した場合, 冷却過程において基板と PI フィルムの熱膨張率 (TEC) 差により応力

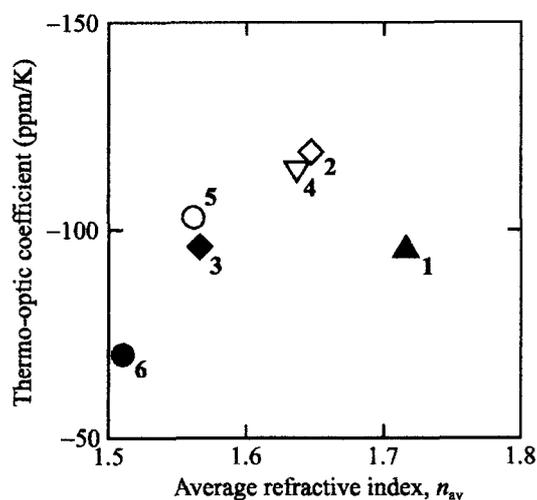


Figure 2. Relation between the values of the average thermo-optic coefficients and the average refractive indices of polyimides.

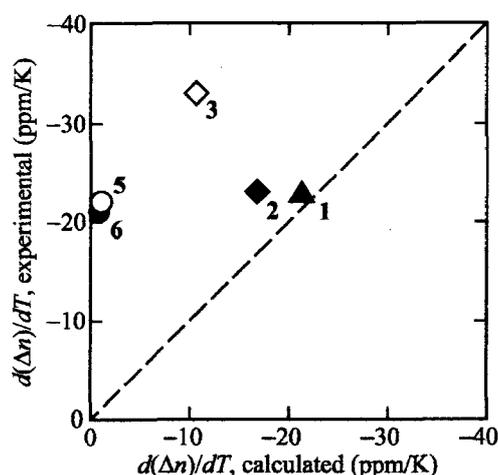


Figure 3. Difference between the calculated and experimental TO coefficient anisotropies, $d(\Delta n)/dT$.

が発生することが報告されている[15]. シリコン基板の TEC はほぼ 0 であるため, PI の TEC が大きいほど残留応力も大きくなる. 試料に応力が作用している場合, その複屈折には,

$$\Delta n = \Delta n^0 \cdot P_{200} + C \cdot F \quad (6)$$

のように, 分子配向によってもたらされる配向複屈折 ($\Delta n^0 \cdot P_{200}$) に加えて, 応力によってもたらされる応力複屈折 ($C \cdot F$) の寄与が加わる. フィルムの残留応力は高温ほど小さくなる[15]ため, 温度上昇とともに応力複屈折は減少すると考えられる. Δn^0 及び P_{200} には温度依存性が無いため, Δn は温度上昇とともに小さくなり, 結果として負の $d(\Delta n)/dT$ が観測されたと考えられる. Δn が大きな PI (1, 2) は, 面方向へ分子鎖が強く配向したため TEC が小さく, 残留応力が小さいために予測値と実験値の違いがほとんど無かったと考えられる.

【結論】プリズムカプラーで屈折率の温度可変測定を行うための加熱装置を作成し, 基板上に作成した 6 種の PI フィルムの TO 定数とその異方性を測定した. TO 定数の大きさは分子構造によって異なり, 非晶性の PI では屈折率が大きいほど TO 定数も大きくなる傾向を示した. 全ての PI フィルムにおいて面内方向の TO 定数は厚さ方向の TO 定数より大きく, 20 ~ 30 ppm/K の異方性が存在していた. これには屈折率の異方性による寄与と応力複屈折の温度依存性による寄与が考えられる.

【謝辞】本研究では, 温度可変測定について橋本寿正教授, 森川淳子博士 (東工大) から多くのご指導を頂きました. ここに感謝いたします.

・参考文献

- [1] T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
- [2] S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858 (1992).
- [3] T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, S. Nishi, and F. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 6665 (1994).
- [4] S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 319 (2001).
- [5] S. Matsuda, S. Ando, and T. Sawada, *Electron. Lett.*, **37**, p 706 (2001).
- [6] 照井貴陽, 松田祥一, 安藤慎治, ポリイミド最近の進歩 2002, 78 (2002).
- [7] H. Ma, A. K.-Y. Jen, and L. R. Dalton, *Adv. Mater.*, **14**, 1339 (2002).
- [8] R. M. Waxler, D. Horowitz, and A. Feldman, *Appl. Phys.*, **18**, 101 (1979).
- [9] J. M. Cariou, J. Dugas, L. Martin, and P. Michel, *Appl. Opt.*, **25**, 334 (1986).
- [10] E. E. Gürel, J. S. Rodgers, L. T. Seals, F. R. Williams, G. E. Williams, G. T. Warren, and Q. L. Williams, *Polym. Prep.*, **43**, 592 (2002).
- [11] D. W. Smith, Jr., S. Chen, C. M. Topping, J. Jin, G. Nordin, J. Cardenes, J. Ballato, and S. Foulger, *Polym. Prep.*, **43**, 505 (2002).
- [12] W. S. Rodney and R. J. Spindler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **53**, 1205 (1954).
- [13] M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1966).
- [14] J. C. Coburn, M. T. Pottiger, and C. A. Pryde, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **308**, 475 (1993).
- [15] M. Ree, K. Kim, S. H. Woo, and H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **81**, 698 (1997).