

ポリイミド膜の熱光学係数とその異方性の制御

東工大院理工 照井 貴陽, 松村 晃子, 安藤 慎治

〔要旨〕シリコン基板上に作製した全芳香族ポリイミド (PI) 膜の熱光学係数 (dn/dT , 屈折率の温度依存性) とその異方性を測定した結果, 熱光学係数の等方平均値 (dn_{av}/dT) はおよそ $-60 \sim -95$ ppm/K の範囲にあった. 結晶性が特に高い PI を除くと, dn_{av}/dT の絶対値は屈折率の等方平均値 (n_{av}) が大きいほど大きくなる傾向が見られた. 一方, 全ての PI 膜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, 両者の差は $10 \sim 40$ ppm/K 程度であった. この原因を考察した結果, 屈折率の偏光方向依存性以外に PI 膜に作用する応力などが要因となっていることが明らかになった.

〔緒言〕含フッ素 PI は可視域あるいは近赤外域における低損失性, 製膜の容易さ, ハンダ温度に耐える高い耐熱性などを兼ね備えた光導波路用材料であり [1,2], 単一モード光導波路 [3], 波長板 [4], 薄膜偏光子 [5,6] 等の光波回路部品の作製例がこれまで報告されている. 高分子材料は無機石英系材料に比べて非常に大きな熱光学効果 (屈折率の温度依存性) を示すため, 熱光学効果を応用した熱光学スイッチ・可変フィルタ等の光制御回路において高分子材料は有望視されている [7]. 大きな dn/dT を示す高分子材料を開発すれば, これらの制御回路において駆動電力の低減, 動作速度の向上などが実現できる. 一方, AWG や波長板のような光回路に高分子材料を用いる場合, 熱光学効果は回路特性の温度依存性をもたらすため, このような用途には dn/dT は小さいほうが望ましい. また, $d(\Delta n)/dT$ は導波路特性の偏光方向依存性をもたらすため, できるだけ小さいことが望まれる.

近年まで高分子材料の dn/dT の測定例は塊状試料に限られていた. Cariou らは PMMA と PC の塊状試料の室温付近での dn_{av}/dT が波長 532 nm においてそれぞれ -120 ppm/K, -130 ppm/K であり, ガラス転移点の前後で変化することを報告している [8]. これらの値は導波路材料として用いられる熔融石英ガラスの dn_{av}/dT (波長 589.3 nm において $+10$ ppm/K [9]) より 1 桁大きい. 最近になって基板上に作成した高分子膜に関しても dn/dT の測定例が報告されている [10,11] が, それらの報告では Si 基板上にエッチングにより加熱回路を作成し, その基板上に直接高分子膜を作成しているため測定試料の作製が容易でない. また, 屈折率に対する湿度の影響を考慮しているかどうかは明確でない. そこで, 我々はプリズムカプラーと新たに作製した加熱装置を用いて PI 膜の dn/dT を測定した [12]. この方法では加熱装置が試料を作製した基板と分離されているため加熱装置の再利用が可能で, 特別な試料を作製する必要がない. 一連の測定の結果, dn_{av}/dT の大きさは高結晶性の *s*-BPDA/PDA を除いて屈折率が大きいほど大きくなる傾向があること, また面内方向の偏光に対する熱光学係数 (dn_{TE}/dT) の絶対値が厚さ方向の偏光に関するもの (dn_{TM}/dT) より大きいという結果が得られた. そこで本研究では *s*-BPDA の構造異性体 *α*-BPDA 及び *i*-BPDA を用いて PI 分子の直線性を低下させ, 凝集状態の変化により体積膨張率を変えて dn_{av}/dT を制御することを目指した. また, $d(\Delta n)/dT$ の制御を可能とするため, 偏光方向依存性をもたらす原因について考察した.

〔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}が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。高分子材料の場合は体積膨張率βがα_{av}の温度依存性に比べて十分大きいので、dn_{av}/dTは式(1)の温度 T による微分から

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

と求められる。この式から、高分子材料において dn_{av}/dT は負で、大きさは n_{av}及びβが大きいほど大きくなると予想される。また、式(2)から、屈折率に異方性が存在する場合には dn/dT にも異方性が存在することが示唆される。そこで、屈折率に異方性が存在する場合の dn/dT に関して、Vuks の式[13]：

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

をもとに dn/dT の偏光方向依存性を推定した。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。dn/dT の偏光方向依存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。ここから、dn/dT の偏光方向依存性は面内/面外複屈折(Δn)の温度依存性(d(Δn)/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] PI の分子構造を Fig. 1 に示した。PI 膜は前駆体であるポリアミド酸溶液を接着改良剤が塗布された Si 基板上にスピコートし、N₂ ガス置換下で加熱イミド化して作製した。基板上に PI 膜を作製する場合、70°C/30 分の乾燥後に 350°C/1 時間の熱イミド化を行った。また、昇温速度は 5°C/min とした。ただし、PI 1i はイミド化温度 350°C で膜を作製することが不可能だったため、ポリアミド酸を基板上で 50°C にて乾燥させ、剥離後に 400°C/1 時間の熱イミド化を行った (PI 1i-f-400)。PI 1i との比較を行うため、PI 1s 及び PI 1a でもイミド化温度 350°C (-f) 及び 400°C (-f-400) の剥離後イミド化フィルムを作製した。このとき、PI 1a-f は屈折率の測定は可能であったが、他の PI 膜に比べ非常に脆かった。これらの PI 膜の厚さ及び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。また、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。測定試料の温度はフィルム表面に小型の K 熱電対を銀ペーストによって貼り付け測定した。PI 膜に吸着

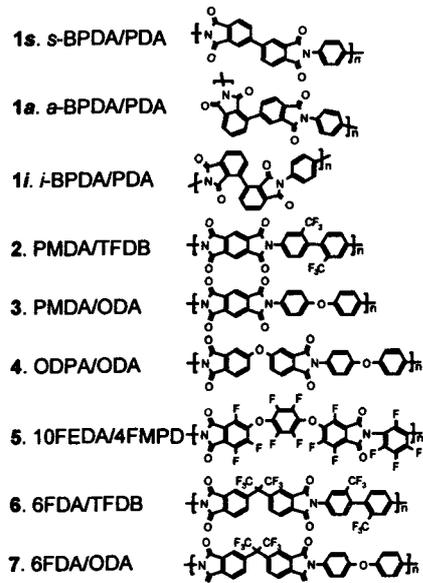


Figure 1: Molecular structures of polyimides.

された水分の影響を除くため、N₂ ガス気流下、相対湿度 20%程度に乾燥した測定系中で 85°C まで加熱後、屈折率が変化しなくなるまで放置してから降温過程において屈折率の温度依存性を測定した。基板上の PI 膜に作用する応力は Si 基板の曲率半径から算出した。

〔結果〕 35°C から 85°C の範囲において算出した熱光学係数を TABLE I にまとめた。まず dn_{av}/dT を式(2) 左辺の屈折率項を比較すると (Fig. 2), 350°C で熱イミド化した PI 膜の場合 PI 2-7 及び PI 1a は n_{av} が大きいほど dn_{av}/dT の絶対値が大きくなる傾向を示しているが、s-BPDA/PDA (1s) だけが相関から外れている。PI としては高い結晶性のため体積膨張率 β が他の PI に比べ小さいことが原因と考えられる。また、剥離後に 400°C でイミド化した PI 膜 (PI 1s-f-400, 1a-f-400)

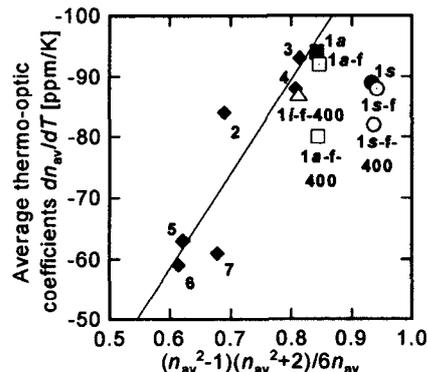


Figure 2: Relationship between the average refractive index and the average thermo-optic coefficients of polyimide films.

は 350°C でイミド化した膜 (PI 1s, 1s-f 及び PI 1a, 1a-f) に比べ dn_{av}/dT の絶対値が小さくなっており、高温でのイミド化時に秩序構造が形成され β が小さくなったと考えられる。しかし、PI 1i-f-400 は 400°C でイミド化したにも関わらず他の 350°C でイミド化した PI と同じ相関を示している。i-BPDA のビフェニル部分の大きくねじれた構造のため [14], 高温でイミド化しても秩序構造を形成しないことが原因と考えられる。結果として、s-BPDA の構造異性体を用いても dn_{av}/dT はほとんど変化しなかった。凝集状態が疎になり屈折率そのものが低下したため、 β の変化による dn_{av}/dT の絶対値の増加が相殺されたと考えられる。

TABLE I. Imidization temperature T_i , film thickness d , thermal stress σ , average refractive indices n_{av} , in-plane/out-of-plane birefringence Δn , and thermo-optic coefficients of aromatic polyimide films. dn_{TE}/dT , dn_{TM}/dT , and dn_{av}/dT , denote the in-plane, out-of-plane, and the average thermo-optic coefficients, respectively. $d(\Delta n)/dT$ is defined as $dn_{TE}/dT - dn_{TM}/dT$.

| Polyimide | T_i [°C] | d [μm] | σ [MPa] | n_{av} | Δn | thermo-optic coefficients [ppmK] | | | | |
|--------------|---------------|-------------|-------------------|----------|------------|----------------------------------|--------------|--------------|------------------|-----|
| | | | | | | dn_{TE}/dT | dn_{TM}/dT | dn_{av}/dT | $d(\Delta n)/dT$ | |
| s-BPDA/PDA | 1s | 350 | 8.8 | -10.3 | 1.7199 | 0.1877 | -102 | -63 | -90 | -39 |
| | 1s-f | 350(free) | 5.7 | - | 1.7157 | 0.1632 | -94 | -71 | -88 | -23 |
| | 1s-f-400 | 400(free) | 7.1 | - | 1.7175 | 0.1672 | -91 | -66 | -83 | -25 |
| a-BPDA/PDA | 1a | 350 | 12.3 | 33.3 | 1.6625 | 0.0117 | -100 | -82 | -94 | -18 |
| | 1a-f | 350(free) | 8.7 | - | 1.6649 | -0.0013 | -92 | -92 | -92 | (0) |
| | 1a-f-400 | 400(free) | 7.3 | - | 1.6632 | 0.0001 | -87 | -65 | -80 | -22 |
| i-BPDA/PDA | 1i-f-400 | 400(free) | 10.1 | - | 1.6442 | 0.0002 | -92 | -77 | -87 | -15 |
| PMDA/TFDB | 2 | 350 | 10.0 | -22.1 | 1.5701 | 0.1144 | -87 | -78 | -84 | -9 |
| PMDA/ODA | 3 | 350 | 9.1 | 12.7 | 1.6478 | 0.0686 | -104 | -72 | -94 | -32 |
| ODPA/ODA | 4 | 350 | 8.1 | 38.6 | 1.6436 | 0.0095 | -98 | -67 | -88 | -31 |
| 10FEDA/4FMPD | 5 | 350 | 9.1 | 56.6 | 1.5223 | 0.0077 | -71 | -47 | -63 | -24 |
| 6FDA/TFDB | 6 | 350 | 10.7 | 38.3 | 1.5158 | 0.0067 | -63 | -50 | -59 | -13 |
| 6FDA/ODA | 7 | 350 | 10.8 | 39.8 | 1.5580 | 0.0066 | -67 | -50 | -62 | -17 |

一方、熱光学係数の偏光方向依存性 $d(\Delta n)/dT$ はおよそ $-10 \sim -40$ ppm/K の範囲にあった。式(5)による $d(\Delta n)/dT$ の推定値を実験値と比較すると (Fig. 3), PI 3 以外の PI において推定値より大きな異方性が観測された。特に, Δn が非常に小さい PI 膜 (PI 5, 6, 7) においても $d(\Delta n)/dT$ が明確に存在していた。式(5)による推定値は屈折率の偏光方向依存性のみを考慮しており, PI 膜にかかる応力や線膨張率の異方性を無視していることが推定値と実験値の差をもたらしていると考えられる。PI 1a-f は $d(\Delta n)/dT$ が 0 であったが, これは膜が脆弱で残留応力が生じなかったためと考えられる。

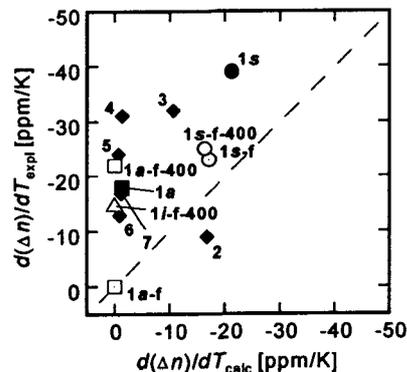


Figure 3: Comparison between the calculated and the experimental values of anisotropy in thermo-optic coefficients.

そこで, 基板上に作製した PI 膜に関して, 応力の影響を考察するため, $d(\Delta n)/dT$ の実験値と式(5)による推定値の差を応力 σ と比較した結果を Fig. 4 に示した。両者の差は σ が大きくなるほど大きくなる傾向を示している。試料に応力が作用している場合, その複屈折には,

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

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し, $d(\Delta n)/dT$ をもたらしたと考えられる。

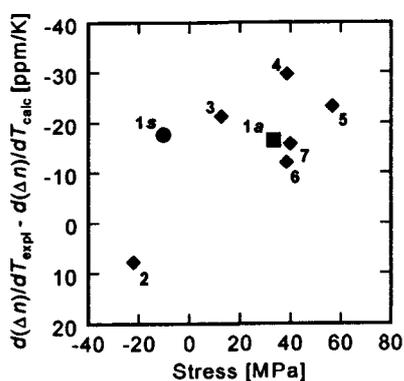


Figure 4: Effect of the thermal stress on the anisotropy in thermo-optic coefficients of polyimide films.

以上から, 基板上に作製した PI 膜の $d(\Delta n)/dT$ は屈折率の偏光方向依存性だけでなく残留応力によってももたらされることが明らかになった。しかし, このモデルは剥離後にイミド化した PI 膜における $d(\Delta n)/dT$ の推定値と実験値の差を原因を説明できない。そのため, PI 膜における線膨張率の異方性などを組み込んだモデルを現在検討中である。

・参考文献

- [1] T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
- [2] T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, S. Nishi, and F. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 6665 (1994).
- [3] T. Matsuura, S. Ando, S. Matsui, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Electron. Lett.*, **29**, 2107 (1993).
- [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] S. Ando, T. Sawada, and Y. Inoue, *Electron. Lett.*, **29**, 2143 (1993).
- [7] H. Ma, A. K.-Y. Jen, and L. R. Dalton, *Adv. Mater.*, **14**, 1339 (2002).
- [8] J. M. Cariou, J. Dugas, L. Martin, and P. Michel, *Appl. Opt.*, **25**, 334 (1986).
- [9] W. S. Rodney and R. J. Spindler, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **53**, 1205 (1954).
- [10] E. E. Gürel, J. S. Rodgers, L. T. Seals, F. R. Williams, G. E. Williams, G. T. Warren, and Q. L. Williams, *Polym. Prepr.*, **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. Prepr.*, **43**, 505 (2002).
- [12] Y. Terui and S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755 (2003).
- [13] M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1966).
- [14] 小宮山孝, 相見敬太郎, 浅川直紀, 安藤慎治, ポリイミド最近の進歩2003, p. 138.
- [15] M. Ree, K. Kim, S. H. Woo, and H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **81**, 698 (1997).