

# 光導波路用ポリイミド薄膜における熱光学係数の偏光依存性の解明

東工大院理工 照井 貴陽・安藤 慎治

Si 基板上に低複屈折性の導波路用ポリイミド (PI) 材料を製膜すると、屈折率の偏光方向依存性 (複屈折) が小さいにも関わらず、熱光学係数 (屈折率の温度依存性) には大きな偏光方向依存性 ( $d(\Delta n)/dT$ ) が観測される。この原因が基板と PI の線膨張率差によって生じた応力複屈折の温度依存性であることを示すとともに、その知見をもとにした制御の有用性を実験的に確認するため、屈曲性・非平面性が高い脂環式構造を主鎖に導入した PI を調製し熱光学係数の測定を行った。それらの半脂肪族 PI は予想された通り  $d(\Delta n)/dT$  が大幅に低減された上に、芳香族 PI よりも大きな屈折率の温度依存性を示したことから、分子構造の制御を基にした熱光学係数とその偏光依存性の制御が可能であることが確かめられた。

**[緒言]** 近年、熱光学効果 (屈折率が温度に依存して変化する現象) を利用した光波回路 (熱光学スイッチ、可変減衰器、波長可変合分波器など) の開発が盛んに行われている。一般的に高分子材料の熱光学係数 ( $dn/dT$ ) は  $-10^2$  ppm/K (ppmは  $10^{-6}$  を表す) 程度の大きさ[1]であり、最も基本的な導波路材料である石英ガラス[2] ( $\sim 10$  ppm/K) に比べて約 1 桁大きい。このことから、高分子材料は動的(Active)な光波回路の作成に適していると考えることができ、その観点からは  $dn/dT$  がより大きいほうが望ましい。一方で、静的(Passive)な光波回路を作成する場合には、周囲の温度変化に対する安定性という面から  $dn/dT$  の大きさはできるだけ 0 に近いことが期待される。そのため、高分子材料の  $dn/dT$  を制御することには大きな重要性がある。

我々はポリイミド (PI) 材料の  $dn/dT$  の制御を検討するために、まず Si 基板上に作成したポリイミド (PI) 薄膜の熱光学係数  $dn/dT$  を測定したところ、屈折率の偏光方向依存性、すなわち複屈折  $\Delta n$  が小さな PI 膜においても  $dn/dT$  に大きな偏光依存性が存在する[3]ことが明らかになった。この原因を明らかにし、制御することは光導波路用材料として重要な課題である。本報では、配向の度合いが小さい導波路用ポリイミド材料における  $dn/dT$  とその偏光依存性の制御方法について検討した結果を報告する。

**[実験]** ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸 (全芳香族PI) あるいはポリアミド酸シリルエステル[4] (半脂肪族PI) のDMAc溶液をSi基板上にスピコートし、 $N_2$ 気流下、 $70^\circ C$ で30分乾燥後、 $350^\circ C$  (全芳香族PI) ないしは  $300^\circ C$  (脂肪族PI) で1時間熱イミド化を行いPI膜 (膜厚:  $7 \sim 12 \mu m$ ) を作製した。PIの分子構造及びその略称はFig. 1

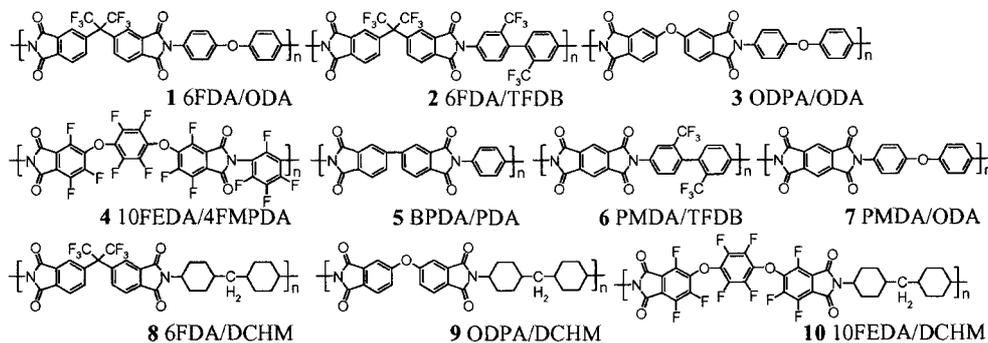


Fig. 1 Molecular structures of polyimides.

に示した。屈折率はプリズムカプラー (Metricron, PC-2000) を用いて相対湿度約 20%, 波長 1.32  $\mu\text{m}$ において測定した。試料温度は支持基板の裏側及び測定用プリズムに取り付けたセラミックヒーターにより 35  $^{\circ}\text{C}$ から 85  $^{\circ}\text{C}$ の範囲において制御した。

[結果・考察] 屈折率の等方平均値 $n_{\text{av}}$ と熱光学係数 $dn_{\text{av}}/dT$ の関係は, Lorentz-Lorenzの式:

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

[ $\rho$ : 密度,  $N_A$ : Avogadro数,  $M$ : 繰り返し単位の分子量,  $\alpha_{\text{av}}$ : 分極率の等方平均値]の温度微分から,  $n_{\text{av}}$ 及び体積膨張率 $\beta$ との間に

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

のように導かれる。この式から予測されるように, 高分子材料の $dn_{\text{av}}/dT$ は負であり,

その大きさは $n_{\text{av}}$ 及び $\beta$ が大きくなるほど大きい。芳香族PIの場合には, Fig. 2に見られるように $dn_{\text{av}}/dT$ と $n_{\text{av}}$ の相関が強く現れている。また, 一般的なアクリル系高分子であるPMMAをSi基板上に製膜して $dn/dT$ をPIと比較すると,  $n_{\text{av}}$ が非常に低いにも関わらず $dn_{\text{av}}/dT$ は大きい。この結果は芳香族PIの $\beta$ が一般的な脂肪族高分子に比べてかなり小さいことを示している。

一方, 熱光学係数 $dn/dT$ の偏光依存性 ( $d(\Delta n)/dT$ :  $dn_{\text{TE}}/dT - dn_{\text{TM}}/dT$ ) は面内/面外複屈折 $\Delta n$ の温度依存性に相当し, 線膨張率 (CTE) の異方性が無視できる場合にはVuksの式 [5]:

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

[ $n_i, \alpha_i$ : 方向 $i$ の偏光に対する屈折率及び分極率]の温度微分:

$$\frac{d(\Delta n)}{dT} = \frac{n_{\text{av}}}{n_{\text{av}}^2 - 1} \left( 1 + \frac{1}{n_{\text{TE}} n_{\text{TM}}} \right) \frac{dn_{\text{av}}}{dT} \Delta n \quad (4)$$

Table 1 Average refractive index ( $n_{\text{av}}$ ), in-plane/out-of-plane birefringence ( $\Delta n$ ), thermo-optic coefficients ( $dn/dT$ ), polarization dependence in thermo-optic coefficients ( $d(\Delta n)/dT$ ), and residual stress ( $\sigma$ ) of polymer films formed on Si substrates. The values of  $n_{\text{av}}$  and  $\Delta n$  were measured at 36.6  $^{\circ}\text{C}$  under dried (~20% relative humidity) atmosphere.

Polymer	$n_{\text{av}}$	$\Delta n$	$dn_{\text{TE}}/dT$ [ppm/K]	$dn_{\text{TM}}/dT$ [ppm/K]	$dn_{\text{av}}/dT$ [ppm/K]	$d(\Delta n)/dT$ [ppm/K]	$\sigma$ [MPa]
1 6FDA/ODA	1.5604	0.0074	-76	-57	-70	-20	47.8
2 6FDA/TFDB	1.5180	0.0076	-57	-41	-52	-16	53.2
3 ODPA/ODA	1.6425	0.0099	-88	-53	-76	-34	42.8
4 10FEDA/4FMPD	1.5221	0.0074	-72	-48	-64	-24	60.0
5 BPDA/PDA	1.7191	0.1874	-99	-60	-87	-39	23.4
6 PMDA/TFDB	1.5691	0.1151	-87	-78	-84	-9	-21.5
7 PMDA/ODA	1.6469	0.0693	-99	-59	-86	-40	-13.4
PMMA	1.4782	-0.0003	-87	-89	-88	2	~0

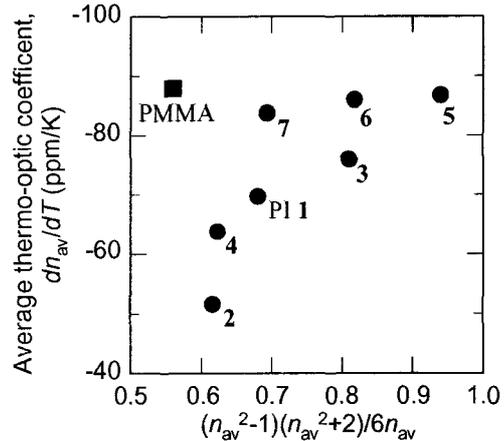


Fig. 2 Average thermo-optic coefficients  $dn_{\text{av}}/dT$  vs. average refractive index  $n_{\text{av}}$  for polymer films formed on Si substrates. The numbers in the figure correspond to those in Table 1.

から、 $\Delta n$ 及び $|dn_{av}/dT|$ が大きいほど $|d(\Delta n)/dT|$ が大きくなると予想される。しかし、式(4)を配向の程度が低いPI膜 (PI 1-4) に実際に適用してみると、 $d(\Delta n)/dT$ の推定値は約1 ppm/Kであり、実際に観測された異方性 (-16~-34 ppm/K) と大きく異なる。配向していないPI膜を剥離し、残留応力を解放した後 $dn/dT$ の測定を行うとその異方性は殆ど解消される事実 (Fig. 3) を合わせて考えると、基板の拘束により等方的な膨張が妨げられていることが $\Delta n$ の小さなPI膜における $d(\Delta n)/dT$ の原因と考えられる。

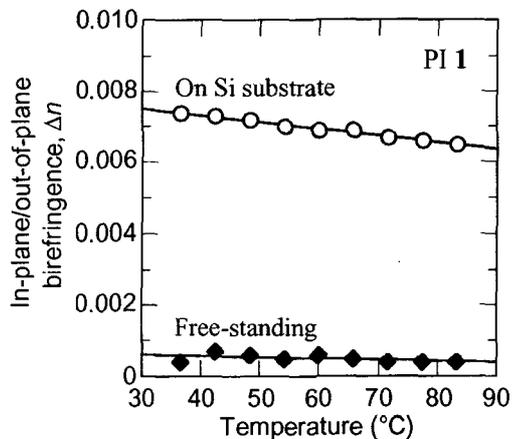


Fig. 3 Effect of restriction of thermal expansion by Si substrate on  $d(\Delta n)/dT$ .

基板の拘束がPI膜の $d(\Delta n)/dT$ に対して及ぼす影響は応力複屈折の温度依存性を基に説明できる。基板上のPI薄膜に作用する残留応力は温度上昇とともに減少し、ガラス転移温度 $T_g$  (イミド化温度 $T_i$ が $T_g$ より低い場合には $T_i$ ) においてほぼ消失する(0になる)こと[6]から、応力複屈折 $\Delta n_s$ の温度依存性は

$$\frac{d(\Delta n_s)}{dT} = -C_G' \cdot \sigma / \Delta T \quad (5)$$

[ $C_G'$ : 2軸性応力に対する光弾性係数,  $\sigma$ : 室温における残留応力,  $\Delta T$ : 室温と $T_i$ 或いは $T_g$ の差]と記述できる。TO係数の値が実用上特に重要である光導波路用PI (PI 4-7) の場合には基板面方向へのCTEが大きいため、残留応力は40~60MPaと非常に大きい。そのために応力複屈折の影響が特に顕著に現れていると考えられる。実際にPI 4-7に対して式(5)を用いると $C_G'$ は $1 \sim 2 \times 10^2$  ppm/MPaと算出され、斜入射リターデーション測定から算出した $C_G'$ と同程度であった。以上の考察から、小さな $\Delta n$ を示す光導波路用PI薄膜においても、残留応力の温度依存性により $\Delta n_s$ が温度上昇に伴って減少する結果として $d(\Delta n)/dT$ が引き起こされることが示された。

熱光学係数の偏光方向依存性は、光導波回路の特性に偏波依存性をもたらすことから、一般的な用途を想定すると $d(\Delta n)/dT$ はできるだけ小さいことが望まれる。式(5)を基に考えると、光弾性係数 $C_G'$ の低減が $d(\Delta n)/dT$ の抑制に効果的と予想される。ガラス状態における光弾性係数はゴム状態におけるそれに比べて分子構造との相関が明確でないが、定性的には分子軸周りの分極率異方性が小さい高分子ほど小さくなる傾向がある[7]。このことから、PIにおいても分子構造の平面性及び直線性が低いモノマーを用いることで $C_G'$ を低減し、 $d(\Delta n)/dT$ を抑制できると考えられる。この方法を実験的に裏付けるため、脂肪族ジアミンDCHMを用いた半脂肪族PIを調製し、 $dn/dT$ の測定を行った (Table 2)。その結果、Fig. 4 に示すように $d(\Delta n)/dT$ は-9~-19 ppm/Kとなり、同一の酸二無水物を使

Table 2 Average refractive index ( $n_{av}$ ), in-plane/out-of-plane birefringence ( $\Delta n$ ), thermo-optic coefficients ( $dn/dT$ ), polarization dependence in thermo-optic coefficients ( $d(\Delta n)/dT$ ), and residual stress ( $\sigma$ ) of aliphatic polyimide films formed on Si substrates.

Polyimide	$n_{av}$	$\Delta n$	$dn_{TE}/dT$ [ppm/K]	$dn_{TM}/dT$ [ppm/K]	$dn_{av}/dT$ [ppm/K]	$d(\Delta n)/dT$ [ppm/K]	$\sigma$ [MPa]
8 6FDA/DCHM	1.5079	0.0028	-73	-64	-70	-9	37.6
9 ODPA/DCHM	1.5709	0.0042	-91	-74	-86	-18	19.8
10 10FEDA/DCHM	1.5182	0.0056	-83	-64	-77	-19	31.7

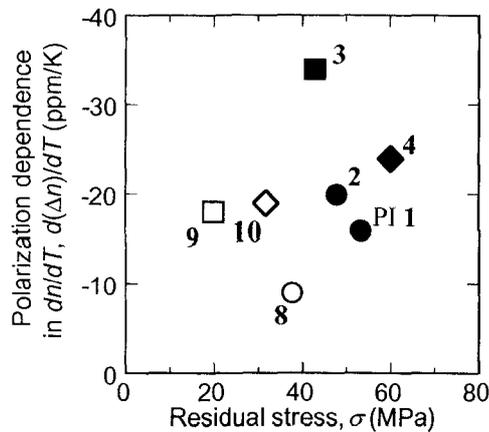


Fig. 4 Residual stress  $\sigma$  vs.  $d(\Delta n)/dT$  for PI films formed on Si substrates. Filled and open symbols represent the aromatic and semi-aliphatic PIs.

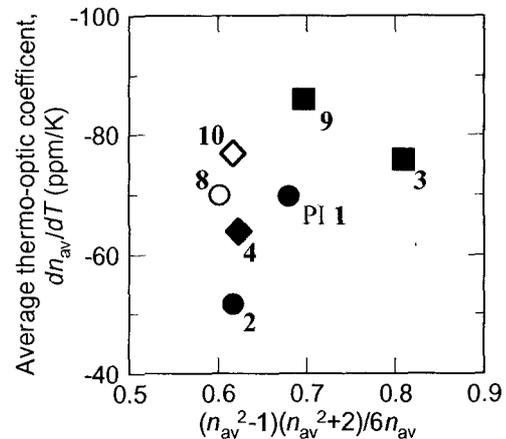


Fig. 5 Average thermo-optic coefficients of aromatic and semi-aliphatic polyimides.

用したPIと比較して 30~50% の低減がみられた。これは予想通り光弾性係数が減少したことに加えて、屈曲した分子構造による弾性率の低下が残留応力の低減をもたらし、応力複屈折が小さくなったためと考えられる。また、これらの半脂肪族PIは、Fig. 5 に示したように屈折率 $n_{av}$ が比較的小さいにも関わらず $dn_{av}/dT$ の大きさは芳香族PIと同程度、あるいは大きかった。半脂肪族PIにおける主鎖の柔軟性がTFDBや4FMPDのような芳香族ジアミンに比べて高いことに加えて、平面性の低い分子構造がイミド分子間の引力的な相互作用を抑制し、体積膨張率を大きくする向きに働いたと考えられる。

**[結論]** シリコン基板上に製膜された低複屈折性の導波路用ポリイミド (PI) の薄膜において熱光学係数に大きな偏光方向依存性 ( $d(\Delta n)/dT$ ) が存在するが、この原因は基板とPIの線膨張率差により生じた応力複屈折の温度依存性である。そのため、基板とのCTE差あるいは光弾性係数を低減することにより $d(\Delta n)/dT$ を0に近づけることができると考えられる。実際に、小さな光弾性係数を示すと予測される半脂肪族PIの薄膜において $d(\Delta n)/dT$ は30~50%抑制されることが実験的に確認された。また、これらの半脂肪族PIは屈折率が小さいにもかかわらず芳香族PIと同等あるいはより大きな屈折率の温度依存性を示したことから、分子構造の制御を基にした熱光学係数とその偏光依存性の制御が可能であることが示された。

#### [参考文献]

1. J. M. Cariou, J. Dugas, L. Martin, and P. Michel, *Appl. Opt.*, **25**, 334 (1986).
2. W. S. Lodney and R. J. Spindler, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **53**, 1205 (1954).
3. Y. Terui and S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755 (2003).
4. Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, and K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **14**, 37 (2002).
5. M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1966).
6. M. Ree, K. Kim, S. H. Woo, and H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **81**, 698 (1997).
7. K. Osaki, T. Inoue, E.-J. Hwang, H. Okamoto, O. Takiguchi, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174**, 838 (1994).