

〔総 合 論 文〕

光波回路への適用を指向した一軸延伸含フッ素ポリイミド薄膜の特性制御

松田 祥一*¹・安藤 慎治*¹

(受付 2003 年 6 月 5 日・審査終了 2003 年 7 月 23 日)

要 旨 剛直構造を有し、可視から近赤外域にかけて高い光透過性を示す含フッ素ポリイミドを一軸延伸/加熱イミド化することで、フィルム面内に大きな複屈折を有する高耐熱性の光学材料が得られる。この分子配向性や複屈折性を高度に制御することにより、光波回路部品への応用が可能となる。筆者らは、まず偏光 ATR-IR による分子配向状態の解析と面内複屈折の精密な測定により、ポリイミド (PI) が 0.33 ($\lambda = 1307$ nm) と従来報告されている高分子中、最高レベルの固有複屈折を有することを明らかにし、さらに PI の自発配向現象を応用した面内複屈折の新たな制御方法を考案して、膜厚 $14.5\ \mu\text{m}$ の耐熱性薄膜 1/2 波長板を作製した。この波長板をアレイ格子型多波長合分波器などの光波回路に適用し、回路特性の偏波依存性を解消した。一方、剛直な分子鎖による強い配向場を貴金属ナノ粒子の析出場として用い、形状・配列に異方性を有する貴金属ナノ粒子を析出・固定化することでポリイミドフィルムに偏光特性が発現することを明らかにした。析出するナノ粒子の形状や分散状態はポリイミドの分子構造、屈折率、加熱・延伸条件により制御が可能であり、膜厚 $14.5\ \mu\text{m}$ で 500 : 1 を超える高い二色比が得られることを示し、光波回路用偏光子として使用可能であることを示した。一軸延伸ポリイミド光学材料は、高い耐熱性、透明性、柔軟性、易加工性、複屈折性、そして自己配向性を有することから、ユニークな特性をもつ光波回路用材料として有望である。

1 緒 言

全芳香族ポリイミド (PI) は一般に 350°C 以上の高い耐熱性を有し、機械強度や耐溶剤性、耐候性、絶縁性に優れるなど並外れた特性を有するエンジニアリングプラスチックであり、これまでも集積回路の層間絶縁材料やフレキシブルプリント基板、液晶ディスプレイ用液晶配向膜等のエレクトロニクス分野や、人工衛星用熱保護膜等の航空宇宙分野で幅広く用いられてきた¹⁾。近年、ポリイミドへフッ素を導入することで可視から近赤外域にかけて高い透明性が実現され²⁾、光学用途への適用研究が進められている^{3)~7)}。

高分子を光学材料として用いる場合、無機ガラスとは異なり、高分子特有の配向複屈折 (屈折率の異方性) が生じる。とくに高分子を光ディスク基板やレンズなどに用いる場合に複屈折が問題となることが多く、完全配向時の複屈折 (固有複屈折) が正と負の相溶性高分子あるいは低分子をブレンドや共重合するなどの手法を用いてゼロ複屈折化を目指した研究が行われている^{8),9)}。一方

で、光波長板や偏光分離素子のように複屈折を積極的に活用した光学素子もある¹⁰⁾。光波長板とは、面内の複屈折 (Δn) に光線の透過距離 (膜厚; d) を乗じたりターデーション ($\Delta n \times d$) が特定の値となるように設計されたフィルムで、リターデーションが光線の波長のちょうど半分となるもの (1/2 波長板) や 1/4 となるもの (1/4 波長板) がよく用いられる。Figure 1(a) に示すように、1/2 波長板は二つの光学主軸 (面内で屈折率が最も大きな遅相軸と最も小さな進相軸) に対して 45° 方向に直線偏光を入射すると、半波長分の位相差が生じその偏光面が 90° 回転する機能をもっている。また 1/4 波長板では直線偏光 $\rightleftharpoons$ 円偏光の相互変換の機能や、反射膜と組み合わせることで偏光面が 90° 回転した反射光が得られる (Figure 1(b))。従来、石英系光波回路に用いられる波長板としては水晶や方解石等の無機単結晶材料が用いられてきたが、これらは透明性や環境安定性、耐熱性に優れる反面、複屈折を人為的に制御することができず、研磨加工や導波路溝への挿入時に割れやすい等の問題があった。一方、高分子材料はその配向状態を制御することで複屈折を容易に制御でき、柔軟性、易加工性を有していることから光学素子に好適と考えられる。しかし、汎用の光学用高分子であるポリカーボネート、ポリビニル

*¹ 東京工業大学大学院理工学研究科 (☎152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

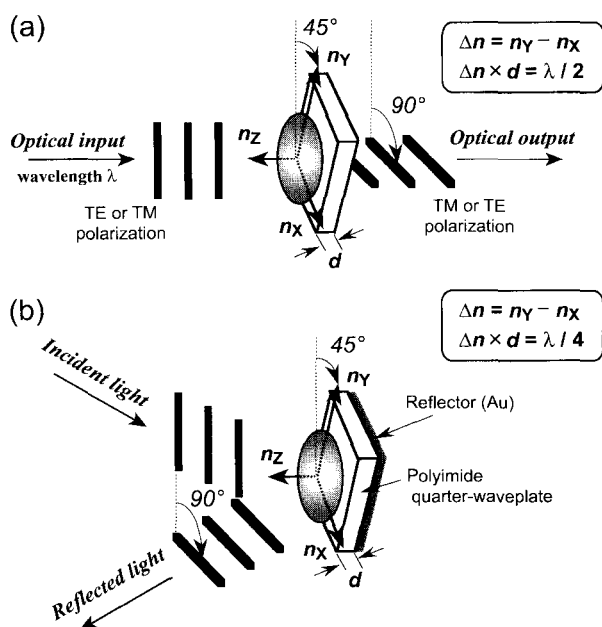


Figure 1. Schematic structure of transmission (a) and reflective (b) half-waveplate and refractive index ellipsoid of polyimide. The refractive indices in the film plane are denoted by n_y and n_x , and that normal to the plane is denoted by n_z . The in-plane birefringence (Δn) is defined as $n_y - n_x$. When the principal axis of n_y is set at 45° to the polarization direction of the incident light, the polarization is rotated by 90° .

アルコール等は生産性、経済性の点で優れているものの、得られる複屈折が十分でなく、また耐熱性や環境安定性に問題がある。そこで筆者らは、剛直な一次構造を有する含フッ素ポリイミドに一軸延伸を掛けながら加熱イミド化することで高分子鎖が強く配向し、光波回路用に好適な複屈折材料が得られるであろうと考えた。

加えて、ポリイミドは耐熱性高分子であることからその系中で貴金属化合物・錯体を加熱によりナノ粒子として析出させることが可能である^{(11),(12)}。貴金属ナノ粒子はプラズモン共鳴と呼ばれる特異的な光吸収を示すことが知られており、この光吸収波長は微粒子の粒径とそれを覆う媒体の屈折率によって変化し、ナノ粒子の粒径が大きくなるほど、また媒体の屈折率が大きくなるほど長波長シフトする⁽¹³⁾。また、ナノ粒子の凝集によってもこの吸収帯は長波長シフトする⁽¹⁴⁾。したがって、延伸ポリイミドの強い配向場中で貴金属ナノ粒子を析出させることにより形状や配列に異方性を有するナノ粒子を析出させ、またポリイミド自身の大きな複屈折も重なって光吸収波長に大きな異方性（偏光特性）が発現させることが可能と考えた。

本報では、ポリイミド分子鎖の配向状態と複屈折の定量的評価、配向制御法の確立による高複屈折性光学材料としての特性制御、そして貴金属ナノ粒子の析出により

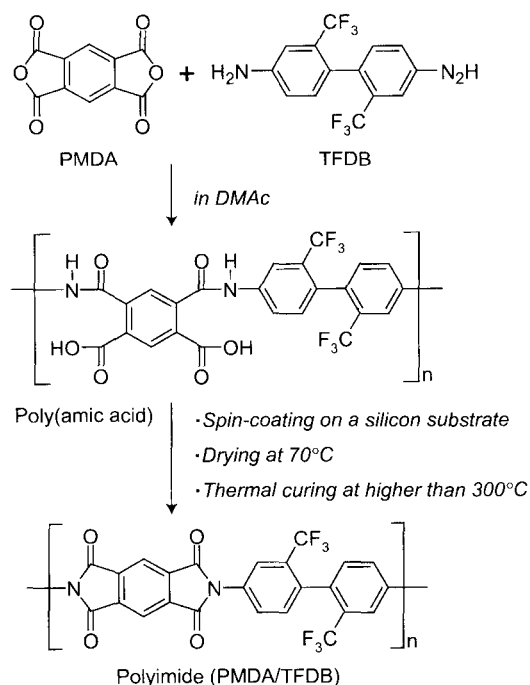


Figure 2. PMDA/TFDB polyimide.

発現する偏光特性制御に関する筆者らの一連の研究をまとめて報告する。

2 実験

2.1 試料

剛直性含フッ素ポリイミドには pyromellitic dianhydride/2,2'-(bis-(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl) (PMDA/TFDB; Figure 2) を用いた。このポリイミドは可視から近赤外域 ($\lambda = 400\text{--}1700\text{ nm}$) にかけて高い光透過性を有し、かつ誘電率、吸湿性が低い光通信デバイス用途に好適な高分子である^{(2)~(5)}。酸二無水物である PMDA とジアミンである TFDB を *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 中で混合することで前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を得、それを高温 ($>300^\circ\text{C}$) で加熱イミド化する二段階法で行った。フィルム試料の作製は、まず PAA 溶液をシリコン基板上にスピンコート法にて製膜し、 N_2 雰囲気下で 70°C 1 時間乾燥後、基板より剥離して熱機械分析装置 (TMA) にて一定荷重 (L) を掛けながら一軸延伸加熱イミド化を行った⁽¹⁵⁾。また別法として、PAA フィルムの一方の両端を金属枠に固定した状態で加熱することで、イミド化に伴う膜収縮を原動力とした自発的な配向を分子鎖に惹起させ、ポリイミドの“自発延伸”ともいえる新たな配向方法を考案した (Figure 3)⁽¹⁶⁾。熱処理は、特記しない限り昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で最終イミド化温度 (T_f) まで昇温し、 T_f で一定時間 (t_H) 保持した後、室温まで自然冷却した。

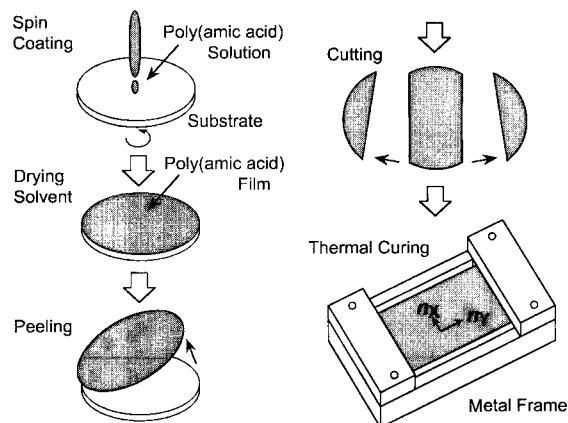


Figure 3. A method for preparing in-plane birefringent polyimide films using a metal frame. Rectangular films of PAA were fixed in a metal frame by using four screws; then the films were thermally cured in an oven under a nitrogen flow.

2.2 高分子の配向状態評価

ポリイミド分子鎖の配向状態を三次元的に解析するために、偏光 ATR FT-IR 測定を行った¹⁷⁾。使用した ATR 装置 (Spectra-Tech, Thunderdome) の高屈折率プリズム (IRE) は Ge ($n=4.0$)、光線の入射角 45° 、一回反射の ATR 装置である。FT-IR 装置は Nicolet AVATAR-320 に ATR 装置とワイヤグリッド型偏光子 (ZnSe) を取り付け用いた。測定および各配向係数の算出は、試料の面方向 (TE) および厚さ方向 (TM) に電場ベクトルを有する直線偏光をそれぞれ試料の延伸方向、面内垂直方向から入射させ、一つの試料に対して計 4 種のスペクトルを得た後に平行ピークおよび垂直ピークのピーク強度から各配向係数を算出した¹⁷⁾。光源光量変化の影響を極力なくするため、解像度は 4 cm^{-1} 、積算 32 回で行った。平行ピーク (遷移モーメントが分子鎖方向に平行なピーク) として 1491 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{C})$; 1,2,4- C_6H_3)、垂直ピークとして 1724 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$; imide out-of-phase) のピークを用いた。

2.3 光学測定

偏光透過スペクトルは光スペクトラムアナライザーに白色光源を組合せた自作測定系およびグランテラー偏光子を組み込んだ紫外可視分光光度計 (日立 U-3500) を用いて測定した。測定波長域は $\lambda=300\text{--}1500\text{ nm}$ で行った。

面内複屈折 (Δn) はリターデーション ($\Delta n \times d$) と膜厚 (d) から算出した。リターデーション測定は自作測定系にて平行ニコル回転法^{15),16)}によって測定した ($\lambda=1307, 1543\text{ nm}$)。また、フィルム膜厚は透過スペクトルにて得られた表面反射による干渉から算出した。

2.4 貴金属ナノ粒子の解析

広角 X 線回折 (WAXD) は、単色化した $\text{Cu K}\alpha$ を線

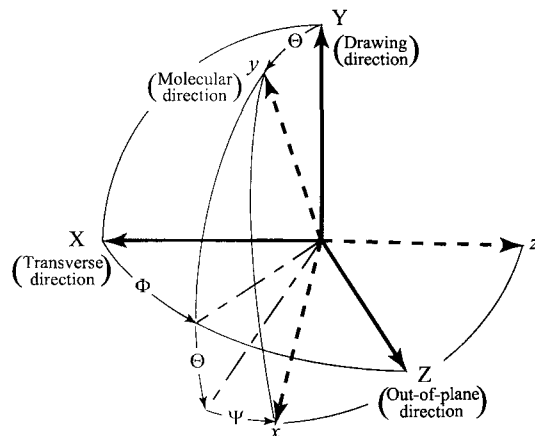


Figure 4. Definition of the Euler angles. The main chain of the PMDA/TFDB polyimide orients along the Y direction.

源に用い Philips の X'Pert システムにて測定した。透過電子顕微鏡 (TEM) 像は日本電子 (株) JEM-200CX にて測定した。TEM 観察試料はエポキシ樹脂で固めた後、フィルムの延伸方向と厚さ方向の断面を膜厚 60 nm で切り出したものを用いた。

3 高分子鎖配向と面内複屈折

高分子鎖の配向状態は Figure 4 のように Y, X, Z 軸をそれぞれ延伸方向、面内垂直方向、厚さ方向とし、y 軸を分子の主鎖方向としてオイラー角を定義すると、高分子鎖の配向状態は球面調和関数で表され、その係数 P_{lmn} がさまざまな次元の配向状態を示す。 $l=2$ のときに得られる P_{lmn} は次のとおりである^{17),18)}。

$$P_{200} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \Theta \rangle - 1) [=f] \quad (1)$$

$$P_{220} = \frac{1}{4} \langle (1 - \cos^2 \Theta) \cos 2\Phi \rangle \quad (2)$$

$$P_{202} = \frac{1}{4} \langle (1 - \cos^2 \Theta) \cos 2\Psi \rangle \quad (3)$$

$$P_{222} = \frac{1}{4} \langle (1 + \cos^2 \Theta) \cos 2\Phi \cos 2\Psi - 2 \cos \Theta \sin 2\Phi \sin 2\Psi \rangle \quad (4)$$

ここで、 Θ は Y 軸と y 軸のなす角、 Φ は方位角、 Ψ は分子面の回転角である。また $\langle \dots \rangle$ は平均を示す。 P_{200} は一般に *Hermans* 配向関数 (f) と呼ばれている。

分子鎖の配向状態のみを考える場合、各 X, Y, Z 軸に対する主鎖配向軸 (y 軸) の傾きを考え、方向余弦の二乗平均 (以後“方向余弦”と記す) で表す方が直感的に理解しやすい。それらを次に示す^{17),18)}。

$$\langle \cos^2(yY) \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} P_{200} \quad (5)$$

$$\langle \cos^2(yX) \rangle = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} P_{200} + P_{220} \quad (6)$$

$$\langle \cos^2(yZ) \rangle = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} P_{200} - 2P_{220} \quad (7)$$

ここで、 (yX) , (yY) , (yZ) はそれぞれ各 X , Y , Z 軸と y 軸のなす角であり、各方向余弦の間には $\langle \cos^2(yY) \rangle + \langle \cos^2(yX) \rangle + \langle \cos^2(yZ) \rangle = 1$ の関係がある。

一方、高分子の分子鎖が完全配向したときに得られる複屈折（固有複屈折； Δn^0 ）は次に示す Lorenz-Lorentz の式で表される⁸⁾。

$$\Delta n^0 = \frac{2}{9} \pi \frac{(\bar{n}^2 - 1)^2}{\bar{n}} \frac{N_A \rho}{M} \Delta \alpha$$

$$\Delta \alpha = \alpha_y - \frac{\alpha_x + \alpha_z}{2} \quad (8)$$

ここで、 $\bar{n}$ ：平均の屈折率、 M ：繰返し単位の当たりの分子量、 N_A ：アボガドロ数、 ρ ：密度、 $\Delta \alpha$ ：単位当たりの分極率の異方性、 x, y, z は高分子の長軸（主鎖）を y 軸とした座標系である。

実際の高分子フィルムでは分子鎖がすべて同じ方向に配向することはなく、延伸フィルム中で一軸配向を仮定した場合、延伸方向への分子鎖の配向程度を表す秩序パラメーター（ P_{200} ）を用いて、面内複屈折（ Δn ）は次式のように表される⁸⁾。

$$\Delta n = \Delta n^0 \cdot P_{200} \quad \left(-\frac{1}{2} \leq P_{200} \leq 1 \right) \quad (9)$$

しかし、スピコート法にて作製したフィルムを延伸した場合、低延伸では面配向性が強く残るため二軸配向性になることが多い¹⁶⁾。このような試料に式(9)をそのまま適用すると、面内配向の評価に大きな誤差を含むことになる。二軸配向性試料においては高分子の配向状態と複屈折の関係は下記の関係で表される¹⁷⁾。

$$\Delta n = \Delta n^0 \cdot (\langle \cos^2(yY) \rangle - \langle \cos^2(yX) \rangle) \quad (10)$$

4 面内複屈折制御

4.1 ポリアミド酸フィルムの一軸延伸加熱イミド化

Figure 5(a)に加熱延伸時に掛ける一定加重（ L ）を変化させて作製したさまざまな延伸比（ R ）の試料の Δn の変化を示す。作製条件は $T_f = 320\text{--}470^\circ\text{C}$, $t_H = 60\text{ min}$ である。 R が増加するのにともない、 Δn は単調に増加している。ここで $R=1$ の時に $\Delta n=0$ となっていないのは、イミド化途中の約 120°C から生じる収縮の後、 $R=1$ まで伸長したために Y 軸方向に分子鎖の若干の配向

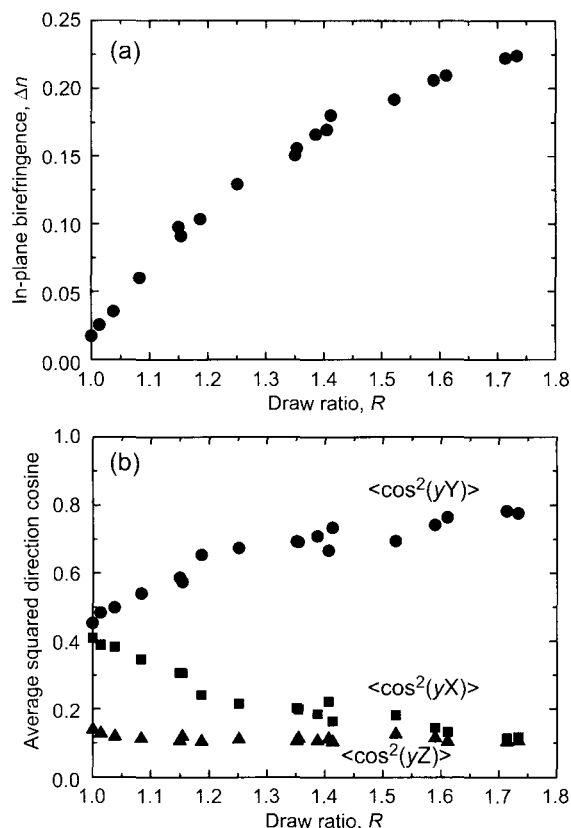


Figure 5. Plots of (a) Δn and (b) the direction cosines about the y direction with various R values. The direction cosines are denoted by (●), $\langle \cos^2(yY) \rangle$, (■), $\langle \cos^2(yX) \rangle$, and (▲) $\langle \cos^2(yZ) \rangle$, respectively in (b).

が生じたためである。延伸による配向状態変化の様子を Figure 5(b)に示す。なお、配向状態は面配向性も評価するため $f[=P_{200}]$ ではなく方向余弦で表している。Figure 5(b)より延伸に伴い $\langle \cos^2(yY) \rangle$ が単調増加していくことからポリイミド分子鎖が延伸方向に配向していく様子が見られる。また、低延伸比（ $R=1$ ）の場合、ポリイミド鎖は面配向（ $\langle \cos^2(yY) \rangle = \langle \cos^2(yX) \rangle > \langle \cos^2(yZ) \rangle$ ）性が強く、延伸によって、二軸配向（ $\langle \cos^2(yY) \rangle > \langle \cos^2(yX) \rangle > \langle \cos^2(yZ) \rangle$ ）を經由して一軸配向（ $\langle \cos^2(yY) \rangle > \langle \cos^2(yX) \rangle = \langle \cos^2(yZ) \rangle$ ）に近づいていくことが明瞭に示されている。低延伸比の試料で面配向性が強いのはスピコート時にポリアミド酸分子鎖が面内方向に配向し、その影響が残っているためと考えられる。式(10)にしたがい、 $\langle \cos^2(yY) \rangle - \langle \cos^2(yX) \rangle$ と Δn の関係を Figure 6に示す。各プロットは原点を通る直線上にのっており、この直線の傾きから固有複屈折： $\Delta n^0 = 0.33$ と見積もられた。この値はポリエチレンテレフタレート（ $\Delta n^0 = 0.23$ @ $\lambda = 551\text{ nm}$ ）¹⁹⁾に代表される芳香族系の汎用ポリマーに比べて格段に大きな値であり、高複屈折光学材料としての応用に好適と考えられる。

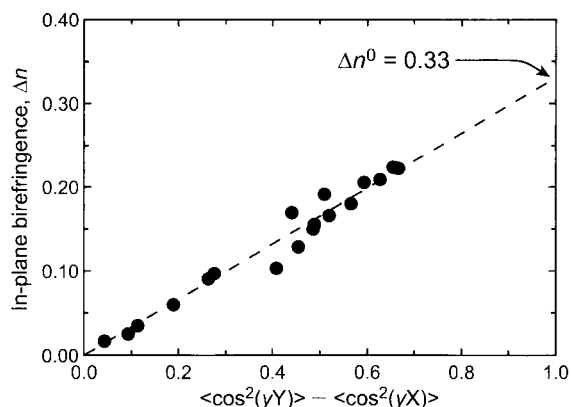


Figure 6. Relationship between Δn and the difference between the direction cosines about the y direction to the axes Y and X .

4.2 面内複屈折の精密制御

一定の引張荷重による加熱延伸では、ポリアミド酸フィルムの初期膜厚によって延伸比（配向状態）が延伸途中で変化し、精密な複屈折およびリターデーション制御が困難である。そこでポリアミド酸フィルムが 120°C 付近でイミド化と溶媒の蒸発によって強く収縮する現象に着目し、フィルムの一方向の両端を金属枠に固定した状態で加熱イミド化を行い、ポリイミドフィルムに自発的な複屈折を発現させる方法を考案した^{16), 20)} (Figure 3)。熱処理は昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $T_f = 350^{\circ}\text{C}$ 、 $t_H = 1\text{ h}$ である。膜厚はポリアミド酸フィルム作製時のスピコート回転数によって制御した。加熱炉に石英窓を介してレーザー光を導入し、ポリアミド酸フィルムを熱処理（イミド化）しながら面内のリターデーション（ $\Delta n \times d$ ）をその場（*in situ*）観察した結果と、フィルムの一方向を固定したときの引張応力の測定結果（TMA）を Figure 7 に示す。 Δn は引張応力がかかり始めると同時に発現し、 200°C 付近で引張応力がかからなくなった後も、ほぼ同じ傾きを保ったまま最高熱処理温度（ 350°C ）まで増加する。この現象は以下のように説明される。すなわち、熱処理初期（ $< 200^{\circ}\text{C}$ ）においてはフィルムの収縮によって生ずる引張応力によりポリアミド酸分子鎖の配向が始まり、脱水イミド化反応の進行とともにフィルムにかかる引張応力も増加し、分子鎖の配向度が上昇していく。 200°C 付近ではイミド化反応がほぼ終結するとともに、ポリイミド鎖はすでに延伸方向へ顕著な配向を示している。この剛直棒状ポリイミドは、高い軸比を有するだけでなく、側鎖として張り出した $-\text{CF}_3$ 基によって分子間相互作用が低下しているため、高温域（ $> 200^{\circ}\text{C}$ ）では分子の振動・回転運動も手伝って分子鎖のパッキングがゆるみ、結果としてネマチック液晶相に似た状態を形成する。そのため、引張応力が存在しない状態でも、ポリイミド分子鎖の自発的な配向が温度の上昇とともに直線

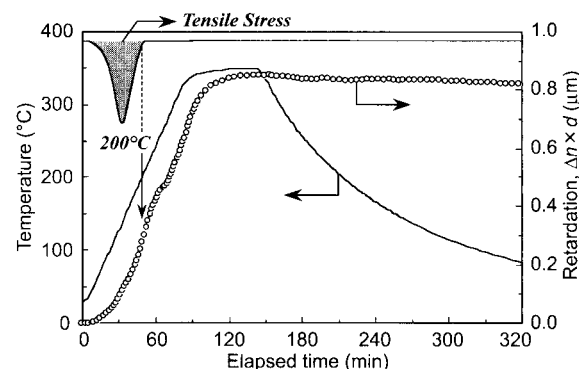


Figure 7. Changes in temperature and generated retardation during curing of PAA film fixed in a metal frame. The T_f was set to 350°C , and the heating rate was $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

的に進んだものと考えられる。この実験で、膜厚を $12 \sim 17\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で変化させても得られる Δn は一定であった（ $\Delta n = 0.053$ ）。これは、単位断面面積当たりのフィルムの収縮力が一定であるためであると考えられる。本作製法を用いれば、 Δn と膜厚が独立のパラメーターとして制御できることからリターデーションの制御法として有効であり、スピコートの回転数により 1% 以内の精度で制御可能であることを明らかにした¹⁶⁾。

4.3 ポリイミド波長板の諸特性および光導波回路への応用

前述の作製法においてスピコート回転数により膜厚を制御し、波長 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ の $1/2$ 波長板（ $\Delta n \times d = 0.775\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚 $14.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製した。これは水晶波長板の $1/6$ 以下の膜厚を実現しているほか十分な柔軟性と力学強度を有している。また、この波長板に再度 1 時間の熱処理を行い $\Delta n \times d$ の変化を調べた結果、 350°C まで変化はなかった。一方、 350°C 以上になると $\Delta n \times d$ は増加するが、これは既に配向している分子鎖の方向に沿ってポリイミド分子鎖がさらに自発的に配向したことを意味している。

シリコン基板上に石英系光導波路を用いて作製した非対称マッハツェンダ干渉計型波長合分波器やアレイ導波路格子型波長合分波器（AWG; Figure 8(a)）等の光導波回路は、石英導波路の複屈折により回路平面方向（TE）および厚さ方向（TM）に電場ベクトルを有する直線偏光を入射した際、回路特性に偏波依存性が存在することから偏波無依存化は重要な課題であった。これまでにさまざまな偏波無依存化の手法が提案されているが、光路の中央に作製した溝に $1/2$ 波長板を挿入して偏波モードを変換し、回路全体としての偏波依存性を解消する方法は、導波路複屈折の大きさに依存しない有効な方法である²¹⁾。ポリイミド $1/2$ 波長板の AWG への適用例を Figure 8 と Figure 9 に示す。Figure 8(a) では波

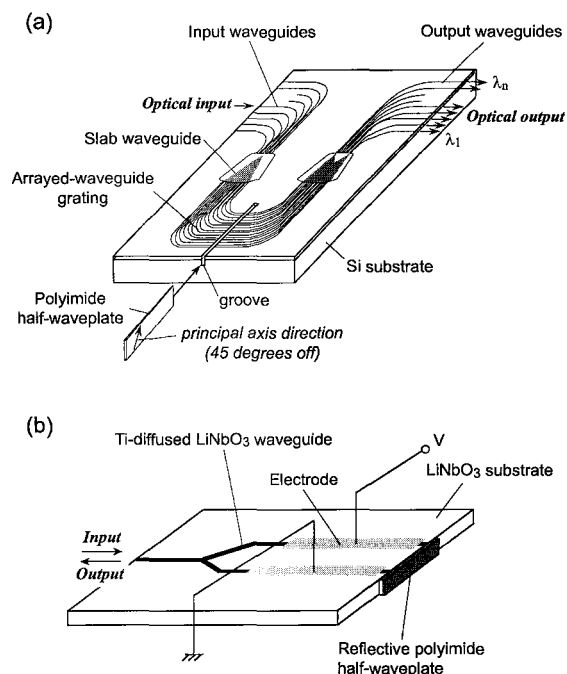


Figure 8. Configuration of (a) the proposed polarization-insensitive AWG multiplexer with a polarization mode converter formed at the center of the circuit and (b) Mach-Zehnder-type reflective polarization-insensitive Ti-diffused LiNbO₃ intensity modulator.

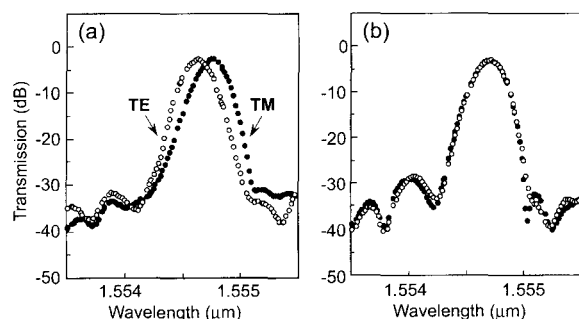


Figure 9. Transmission spectra between the central input and output ports of the AWG multiplexer, (a) before and (b) after forming the polarization mode converter. The open and filled circles represent the TE and TM modes, respectively.

長板は AWG 回路中央の幅 $18\ \mu\text{m}$ の細溝に挿入され、光学接着剤で固定されている。この細溝部分には光信号の閉じこめ構造がないため、溝幅が $20\sim 30\ \mu\text{m}$ を超えると放射損失が急速に増加することが知られている。Figure 9 に示すように波長板のない AWG は光回路の偏波依存性のために波長分離後に TE および TM 偏光で出力光のピーク波長がずれるが(a)，波長板を挿入することでピーク波長が一致した(b)。結果として、波長板の過剰損失は $0.26\ \text{dB}^{22)}$ (水晶波長板の $1/15$ 以下)，偏光変換度は $25\ \text{dB}$ 以上，反射減衰量は $-30\ \text{dB}$ 以下²³⁾であ

った。このポリイミド薄膜波長板は、光波回路用の偏波解消部品としてすでに実用化され、光波ネットワークにおいて広く用いられている。

また、同様の作成法を用いて波長 $1.55\ \mu\text{m}$ の $1/4$ 波長板を作成し、その片面に金薄膜を蒸着した反射型 $1/2$ 波長板も作製した。これは基板材料が脆弱で溝形成が困難な LiNbO₃ 導波回路 (Figure 8(b)) 等でも、その端部に設置することで偏波モードを変換することが可能となる特徴を有している。実際の回路に適用したところ、偏光変換度 $15\sim 20\ \text{dB}$ ，過剰損失 $1\ \text{dB}$ が得られ、十分な実用性を有していた²⁴⁾。

5 偏光特性制御

5.1 分子鎖配向場での金属微粒子析出

筆者らはすでに透明性の高いフッ素化ポリアミド酸に金属 (Au, Ag, Pd, Cu, Al など) の有機錯体や金属塩をドーブし、それを加熱還元することでポリイミド中に金属や金属酸化物のナノ粒子を析出させたフィルムを調製し、それらの光学特性を詳細に調べている¹²⁾。それらの知見を用い、一軸延伸含フッ素ポリイミドフィルム中における分子鎖の強い配向場を貴金属ナノ粒子の析出場に適用し、析出する貴金属ナノ粒子の形状、配列に異方性を持たせることを試みた^{25)~29)}。作製は前駆体であるポリアミド酸溶液に貴金属化合物(ドーパント)を溶解し、それを前述の方法で製膜・乾燥後、TMA にて一軸延伸加熱イミド化することにより行った。

5.1.1 AgNO₃ 含有系

ドーパントとして硝酸銀を用いた場合、加熱条件によって析出するナノ粒子の形状や分散状態が大きく異なり、得られる偏光特性も大きく異なった²⁷⁾。Figure 10 に硝酸銀含有フィルム (AgNO₃; 5.7 mol%) を大気中、N₂ 中それぞれの雰囲気で一軸延伸加熱イミド化 ($T_f = 320^\circ\text{C}$, $L = 10\ \text{g}$) を行った試料の偏光透過スペクトルを示す。また、参照試料として窒素雰囲気下にて作製した硝酸銀非含有フィルムのスペクトルも示す。ここで、 $T_{\parallel}$, $T_{\perp}$ はそれぞれ延伸方向に平行、垂直な電場ベクトルを有する偏光を入射させた時のスペクトルである。どちらの試料においても $\lambda > 400\ \text{nm}$ の波長域にポリイミドフィルム単独では見られない光吸収が見られたが、大気中で作製した試料では広い波長域 ($\lambda = 500\sim 750\ \text{nm}$) において偏光特性が得られた。しかし、N₂ 中で作製した試料ではほとんど偏光特性が得られなかった。これら試料の延伸比 (R)，複屈折 ($\Delta n @ \lambda = 1307\ \text{nm}$)，偏光透過二色比 ($D = T_{\perp}/T_{\parallel}$) @ $\lambda = 670\ \text{nm}$) を Table 1 にまとめる。N₂ 中で作製した試料では、 0.10 と高い Δn が得られたにもかかわらず、 D は 1.14 と大気中で作製した試料に比べて非常に小さい値であった。そこで N₂ に O₂，水蒸気，またその両方をそれぞれ混ぜた雰囲気

気下で新たに試料を作成した。それらの R , Δn , D は Table 1 にまとめられている。 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 と D はともに小さかった。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 $\Delta n (=0.24)$ が得られたが、 D は 1.10 と小さかった。 N_2 に O_2 と水蒸気を加えたものでは、大気中で作製した試料とほぼ同等の偏光特性が得られた。この結果より、 O_2 が銀ナノ粒子の形状異方性に強い影響を及ぼしていると考えられる。ちなみに、水蒸気を加えた時に大きな Δn が得られたのは、ポリアミド酸の分

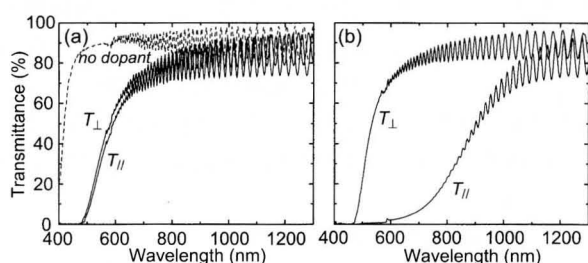


Figure 10. Polarized transmission spectra of Ag-doped polyimide films uniaxially drawn with a constant load (10 g) at $T_f = 320^\circ\text{C}$ for 30 min (a) under nitrogen and (b) in air. The spectrum of undoped PI film is also shown in (a) as a reference.

Table 1. Draw ratio (R), in-plane birefringence (Δn), and dichroic ratio (D) of films prepared under each atmosphere

Atmosphere	R	Δn	D^a
N_2	1.15	0.10	1.14
Air	1.56	0.22	19.7
$N_2 + O_2$	1.03	0.03	1.05
$N_2 + \text{Vapor}$	1.62	0.24	1.10
$N_2 + O_2 + \text{Vapor}$	1.61	0.22	25.7

^a) measured at 670 nm

子鎖が膨潤あるいは部分的に加水分解されたことにより、フィルムが伸びやすくなったためである。Figure 11 に硝酸銀含有量を 20 mol% にし、 N_2 中、大気中で作製した試料の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。 N_2 中で作製した試料では直径約 10 nm 程度のナノ粒子が分散して析出しており、またその周りに粒径の非常に小さなナノ粒子 (直径約 3 nm 以下) が分散している。どのナノ粒子の形状にも異方性はほとんど見られない。大気中で作製した試料では N_2 試料に比べて粒径が大きく、かつ異形状を有するナノ粒子 (長軸径 20–30 nm, 短軸径 10–20 nm, アスペクト比約 1.5) が延伸方向に長軸を向けて析出している。また、局所的には楕円微粒子が延伸方向に配列して固定されていた。銀ナノ粒子の析出は還元反応であるため、大気中で作製した試料では酸素の影響により結晶核の生成数が少なく、個々のナノ粒子が大きく成長したのと考えられ、その時にポリイミド分子鎖の配向場の影響でナノ粒子が異方的に成長し、また局所的には配列した状態で固定されたものと考えられる。これらのナノ粒子は広角 X 線回折パターンから金属銀の結晶性ナノ粒子であることが明らかとなっており、この異形状ナノ粒子およびナノ粒子配列が偏光特性を発現していると考えられる²⁸⁾。

大気中、 $T_f (= 320^\circ\text{C})$ での保持時間を変化させて ($t_H = 10\text{--}60$ min) 作製した試料 (AgNO_3 ; 5.7 mol%) の Δn と D を Figure 12 に示す。最高イミド化温度、延伸荷重がほぼ一定であることから、 Δn はほぼ一定の値を示している。一方、保持時間中に $T_{||}$ が大きく変化することにもない D は大きく変化した。34 min で最大値が得られ、その後はポリイミドの配向状態が保持されているにもかかわらず徐々に D の減少が確認された。この原因は保持時間の経過とともに銀ナノ粒子の結晶成長により形状異方性が減少し、ナノ粒子の配列状態が乱れることに起因していると考えられる²⁸⁾。一方、大気中において最大の D が得られる t_H にて延伸比を変化させ

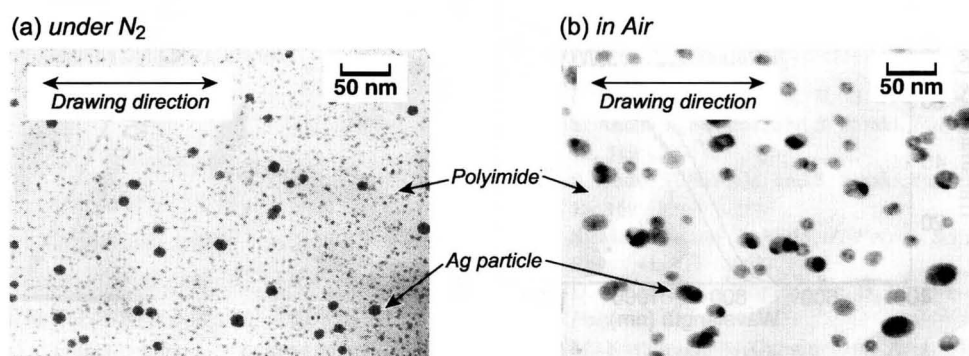


Figure 11. Cross-sectional TEM micrographs ($\times 200000$) of Ag-doped polyimide film prepared (a) under nitrogen and (b) in air. The sectioning direction was parallel to the drawing direction.

て ($R=1.04\text{--}1.83$) 作製した試料の配向状態 (P_{200}) と二色比 (D) の関係を Figure 13 に示す. P_{200} が増加するにつれて D も指数的に増加することが示された. したがって, 高分子鎖の配向状態の制御により得られる偏

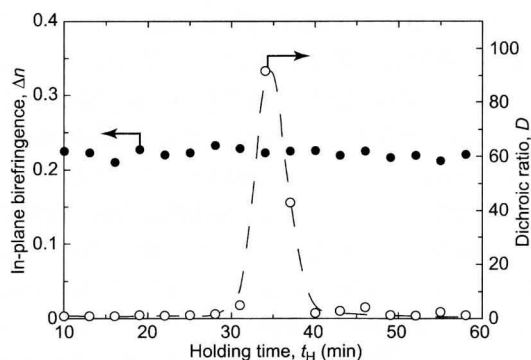


Figure 12. The dependence of in-plane birefringence (Δn) and dichroic ratio (D) on t_H at T_f .

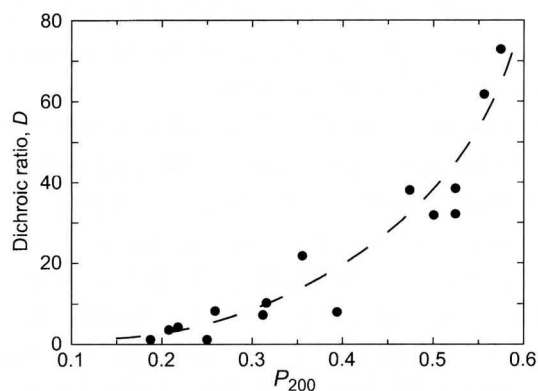


Figure 13. Relationship of polymer orientation (P_{200}) and dichroic ratio (D). P_{200} was determined from the polarized ATR FT-IR method.

光特性 (二色比) を制御することが可能であることが示された.

5.1.2 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 含有系

ドーパントとして塩化金酸 (III) 三水和物を用いた場合, 上記のような加熱条件 (雰囲気, 最終イミド化温度での保持時間) による光吸収およびその異方性にはほとんど違いは見られなかった²⁹⁾. Figure 14(a) に塩化金酸 (III) 含有フィルム ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 13 mol%) を大気中で一軸延伸加熱イミド化 ($T_f=345^\circ\text{C}$, $t_H=120\text{ min}$, $L=60\text{ g}$) を行った試料の偏光透過スペクトルを示す. この試料は延伸比 1.37, 複屈折 0.18 と強く配向しているにもかかわらず, わずかな波長域でしか偏光特性が得られていない. Figure 14(b) にこの試料の TEM 像を示す. 析出したナノ粒子は平行六面体と思われる特徴的な形状を有していた. 広角 X 線回折パターンからは金の回折パターンのうち, 特定の回折 ($[111]$, $[220]$, $[222]$) のみが現れたことからこれらの金ナノ粒子は単結晶であり, 結晶軸がフィルム延伸方向に配向していることを示している.

5.2 薄膜偏光子としての特性評価

現在までに得られた最も広い波長域で二色比 (D) の大きな試料 (AgNO_3 ; 20 mol%) の偏光透過スペクトルを Figure 15(a) に示す²⁶⁾. 可視全域から近赤外域 ($\lambda < 900\text{ nm}$) にかけて延伸軸に平行な方向の透過率 ($T_{\parallel}$) が 0.6% 以下であり, 波長 856 nm において $D=320$ (消光比約 25 dB) 以上である. また, この試料を 150–300 $^\circ\text{C}$ で各 1 時間ずつ熱処理した時の D と延伸軸に垂直な方向の透過率 ($T_{\perp}$) を Figure 15(b) に示す. $T_{\perp}$ 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, とくに 250 $^\circ\text{C}$ では大きく減少した. したがって, この薄膜偏光子は 150 $^\circ\text{C}$ までは特性にまったく変化がなく, 200 $^\circ\text{C}$ までは $D=100$ (消光比 20 dB) 以

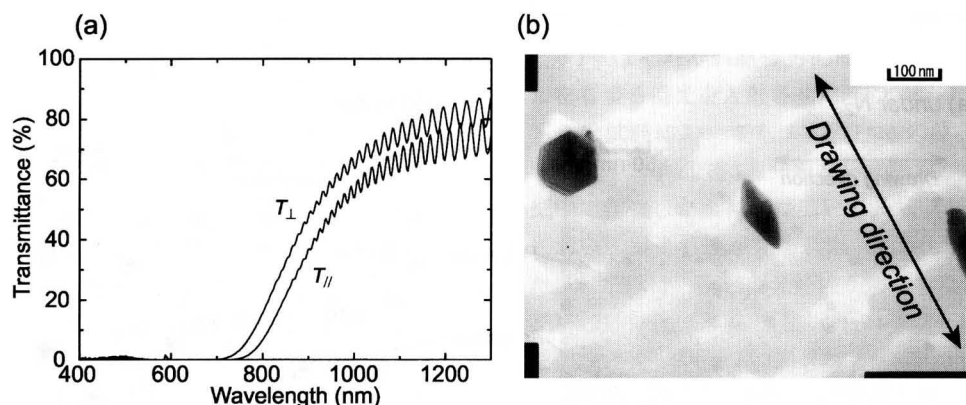


Figure 14. (a) Polarized transmission spectra and (b) cross-sectional TEM micrograph ($\times 100000$) of Au-doped polyimide film uniaxially drawn in air at $T_f=345^\circ\text{C}$ for 120 min. In figure (b), the sectioning direction was parallel to the drawing direction.

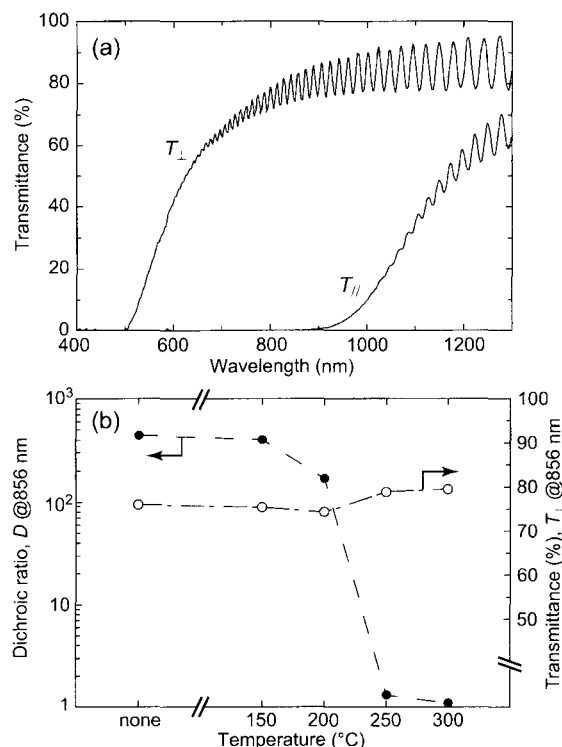


Figure 15. (a) Polarized transmission spectra of 14.8 μm -thick uniaxially drawn Ag-doped polyimide film having the largest dichroic ratio in this study, and (b) changes in dichroic ratios and the transmittance perpendicular to drawing direction ($T_{\perp}$) at 856 nm for Ag-doped polyimide films after annealing for 1 h at each temperature.

上を維持することが示された。市販されているポリビニルアルコールにヨウ素をドーブした偏光フィルム（保護膜を含み膜厚 50~200 μm ）は $\lambda=500\text{--}700\text{ nm}$ において $D=1000$ 以上の優れた偏光特性を示すが、それに対してポリイミド偏光フィルムはより長波長の近赤外域まで高い偏光特性を有し、しかも高い耐熱性を有している。また膜厚も 14.8 μm と上述の 1/2 波長板とはほぼ同様の薄さであり、延伸軸方向にやや裂けやすいものの柔軟性が保たれていることから光導波路型デバイスに好適な薄膜偏光子であり、現在、導波路型光非相反素子³²⁾等の偏波制御器として実用化検討が行われている。

6 おわりに

一軸配向したポリイミド分子鎖によって発現する大きな複屈折と、それを配向場として用い貴金属ナノ粒子を析出させた場合に発現する偏光特性、およびそれらの特性制御について概説した。ポリイミドはその剛直な構造ゆえに延伸は困難である場合が多いが、切り出したポリイミド酸フィルムを金枠に固定して温度制御しながら加熱イミド化する方法、または TMA を用いて一定応力下で延伸する方法は、高精度かつ簡便に分子鎖配向を制御

できる有用な方法である。また、強い配向場中で貴金属ナノ粒子を析出させることで、楕円形（銀粒子）や平行六面体（金粒子）のように特殊な形状を有するナノ粒子が析出し、一軸延伸ポリイミド分子鎖をナノ粒子の析出場として用いる方法がナノ粒子に特殊な形状をもたせる方法として有用であることを見いだした。本報において紹介した方法により銀ナノ粒子を析出させた場合、微視的なナノ粒子の楕円形状および局所的な配列が巨視的な物性である偏光特性を発現させたが、特殊形状ナノ粒子の光学物性は現在まだまださまざまな研究が理論的、実験的に展開されている最中であり^{30),31)}、今後幅広い分野において基礎から応用にいたる進展が期待できる。

謝 辞 本研究の一部は NTT アドバンステクノロジー(株) 山本二三男氏、佐々木重邦氏、日本電信電話(株)松浦徹氏、澤田孝氏との共同研究による成果である。関係各位に対し厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) “最新ポリイミド～基礎と応用～”，今井淑夫，横田力男編，エス・ティー・エス，東京（2002）。
- 2) T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
- 3) T. Matsuura, M. Ishizawa, Y. Hasuda, and S. Nishi, *Macromolecules*, **25**, 3540 (1992).
- 4) T. Matsuura, N. Yamada, S. Nishi, and Y. Hasuda, *Macromolecules*, **26**, 419 (1993).
- 5) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 6665 (1994).
- 6) T. Matsuura, J. Kobayashi, S. Ando, T. Maruno, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Appl. Opt.*, **38**, 966 (1999).
- 7) S. Ando, Y. Watanabe, and T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **41**, 5254 (2002).
- 8) H. Saito and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1629 (1987).
- 9) A. Tagaya, S. Iwata, E. Kawanami, H. Tsukahara, and Y. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **40**, 6117 (2001).
- 10) 川上彰二郎，白石和男，大橋正治，“光ファイバとファイバ形デバイス”，培風館，東京（1996）。
- 11) M. W. Ellison and L. T. Taylor, *Chem. Mater.*, **6**, 990 (1994) and the references cited therein.
- 12) T. Sawada and S. Ando, *Chem. Mater.*, **10**, 3368 (1998).
- 13) C. F. Bohren and D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles”, John Wiley & Sons, New York (1983).
- 14) M. Quinten, *Appl. Phys. B*, **73**, 317 (2001).
- 15) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 319 (2001).
- 16) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 169 (1999).
- 17) S. Matsuda and S. Ando, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 418 (2003).
- 18) D. A. Jarvis, I. J. Hutchinson, D. I. Bower, and I. M. Ward, *Polymer*, **21**, 41 (1980).
- 19) M. Kashiwagi, A. Cunningham, A. J. Manuel, and I. M. Ward, *Polymer*, **14**, 111 (1973).
- 20) S. Ando, T. Sawada, and Y. Inoue, *Electron. Lett.*, **29**, 2143 (1993).

- 21) H. Takahashi, Y. Hibino, and I. Nishi, *Opt. Lett.*, **17**, 499 (1992).
- 22) 澤田 孝, 安藤慎治, 井上靖之, 信学技報, EDM94-39, CPM94-53, OPE94-48, 67 (1994).
- 23) Y. Inoue, H. Takahashi, S. Ando, T. Sawada, A. Himeno, and M. Kawachi, *J. Lightwave Technol.*, **15**, 1947 (1997).
- 24) T. Sawada, S. Ando, H. Miyazawa, H. Takenaka, and S. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **37**, 6408 (1998).
- 25) T. Sawada, S. Ando, and S. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 938 (1999).
- 26) S. Matsuda, S. Ando, and T. Sawada, *Electron. Lett.*, **37**, 706 (2001).
- 27) S. Matsuda and S. Ando, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 458 (2003).
- 28) 松田祥一, 安藤慎治, 高分子討論会予稿集, **51**, 2002年10月, 北九州市 p. 2261.
- 29) S. Koizumi, S. Matsuda, and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 231 (2002).
- 30) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668 (2003).
- 31) H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki, and K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1826 (2002).
- 32) N. Sugimoto, H. Terui, A. Tate, Y. Katoh, Y. Yamada, A. Sugita, A. Shibukawa, and Y. Inoue, *J. Lightwave Technol.*, **14**, 2537 (1996).

[Comprehensive Papers]

Uniaxially Drawn Fluorinated Polyimide Films: Control of Molecular Orientation and Anisotropic Optical Properties for Lightwave Circuit Applications

Sho-ichi MATSUDA*¹ and Shinji ANDO*¹

*¹Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology (2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

Fluorinated polyimides having rigid-rod structures exhibit high degrees of molecular orientation and large in-plane birefringence by uniaxial drawing during thermal curing. The relationship between the orientation and the in-plane birefringence in the biaxial orientation state was quantitatively examined for pyromellitic dianhydride / 2,2'-bis-(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (PMDA/TFDB) polyimide, and the intrinsic birefringence was estimated to be 0.33 ($\lambda = 1307$ nm). This value is much larger than those of conventional optical polymers and is suitable for a birefringent material for lightwave circuit applications. Methods for controlling the in-plane birefringence of polyimide films were developed, and a thin half-waveplate at a wavelength of $1.55\ \mu\text{m}$ ($14.5\ \mu\text{m}$ -thick) was prepared. The polyimide waveplate was tough and flexible. It was inserted into a groove formed in an arrayed waveguide grating (AWG) as a TE/TM polarization mode converter. The polarization dependence of AWG was completely eliminated; the excess loss due to the waveplate insertion was 0.26 dB, which is less than 1/15 of that of a quartz waveplate. Furthermore, we developed methods to control the precipitation of noble-metal nanoparticles in highly oriented polyimide films. The combination of the anisotropic shapes of particles and the highly birefringent polyimide matrix generates large anisotropy in optical transmittance (*i.e.* optical polarization). When one uses silver nitrate as a dopant, the shapes of the precipitated particles are considerably affected by thermal curing conditions. When films are uniaxially drawn and cured in air for an optimal holding time, the optical polarization values were precisely controlled by the degree of polymer orientation.

KEY WORDS Polyimide / Uniaxial Drawing / Orientation / ATR FT-IR / Birefringence / Waveplate / Metal Nanoparticle / Silver / Gold / Polarizer /

(Received June 5, 2003; Accepted July 23, 2003)

[Kobunshi Ronbunshu, **61**(1), 29-38 (2004)]