

ポリイミド/シリカハイブリッドにおける熱膨張率と熱光学係数の解析

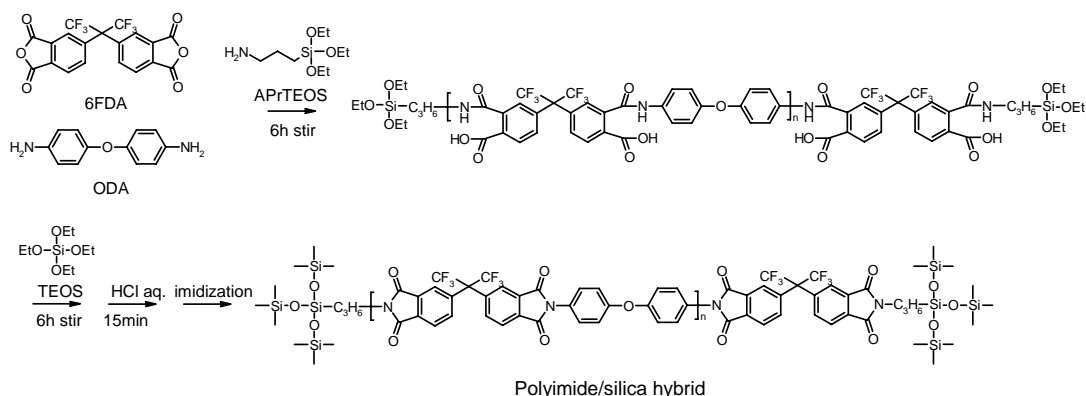
(東工大院理工) ○松村 晃子・照井 貴陽・安藤 慎治

ゾルーゲル法を用いて作製したポリイミド (PI)/シリカハイブリッド薄膜の熱光学係数を測定した。熱光学係数とその偏波依存性は、シリカ含有量 2~4 wt% の試料では PI に比べて増大し、シリカ含有量 5~14 wt% の試料ではシリカ含有量の増大に伴って減少した。理論式と実験値から柔軟な分子鎖をもつ Si 基板上の PI 薄膜の熱光学係数とその偏波依存性は、面外線熱膨張率 (面外 CTE, α_{\perp}) に依存することを示した。シリカハイブリッドにおいて、シリカ含有量の少ないとき末端封止剤に含まれるアルキル鎖の影響によって α_{\perp} が増大し、シリカ含有量の増大に伴って架橋密度が増大することにより α_{\perp} が減少したと考えられる。

[緒言] 現在、石英系無機材料は透明性、耐熱性が高いことから光導波路材料に主に用いられている。一方、高分子材料は加工の簡便性、導波路の柔軟性の点で有望である。そのため高い透明性、耐熱性を有する高分子材料が望まれており、ポリイミド (PI) は近年、光波回路への応用^{1,2)} が期待されている材料である。高分子材料は石英系無機材料に比べ熱光学係数 (屈折率の温度依存性, dn_{av}/dT) が 1 桁以上大きいため、光スイッチなどへの応用が期待されている。一方、一般の導波路においては光回路の特性変動の防止のため、 $|dn_{av}/dT|$ はできるだけ小さいことが望まれる。このように dn_{av}/dT を制御することは導波路材料の開発において重要な要素と言える。また、光回路は一般に基板上に作製されるため、基板との熱膨張率差に起因する応力により基板に対して平行(面内//)方向と垂直(面外 \perp)方向で屈折率と dn/dT に偏波依存性が生じる。熱光学係数の偏波依存性 ($d(\Delta n)/dT$) は光スイッチにおいて偏波依存性のクロストークの要因となるため、小さく抑える必要がある。

すでに、ゾルーゲル法を用いて作製した PI/シリカハイブリッドにおいて屈折率、複屈折の低下³⁾、面外線熱膨張率 (CTE)⁴⁾ の低下が報告されている。高分子材料の dn_{av}/dT は屈折率と体積熱膨張率に依存するため、屈折率、面内 CTE の低下からシリカの添加により $|dn_{av}/dT|$ が低下することが期待される。また、 $d(\Delta n)/dT$ は言い換えると複屈折の温度依存性であるため、シリカの添加による複屈折の低下から $|d(\Delta n)/dT|$ の低下が予測される。そこで本研究では PI/シリカハイブリッドを作製し、その屈折率、熱膨張率、複屈折の解析を通して dn_{av}/dT と $d(\Delta n)/dT$ の解析と制御を行うことを目的とした。

[実験] 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) と 4,4'-diamino diphenylether (ODA) を 5:4 の割合で混合し、両末端が酸無水物となるようにポリアミド酸 *N,N*-dimethylacetamide 溶液を調製した。その後、末端に対して等量の 2-aminopropyl triethoxysilane (APrTEOS) を加えて約 6 時間攪拌した。これに tetraethoxysilane (TEOS) を APrTEOS に対しモル比で x (0~6) 倍加えた。(以後、この x を試料の番号とする) 約 15 分攪拌した後、希塩酸を加えて 6 時間攪拌し加水分解反応を行った。これを Si 基板上にスピンコートし窒素気流下 350 °C で 1 時間熱イミド化させた。



Scheme 1 Preparation of polyimide/silica hybrid film.

得られたフィルムの屈折率は波長 $1.32 \mu\text{m}$ で測定を行い、熱光学係数は湿度 $18\sim 19\% \text{RH}$ 、 $35\sim 85^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。また、基板の反りの曲率半径を用いた温度可変応力測定、干渉を用いた温度可変膜厚測定 (面外 CTE 測定) は湿度 $18\sim 19\% \text{RH}$ 、 $40\sim 160^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。膜厚の算出には試料による吸収のない波長 $550\sim 800 \text{ nm}$ を用いた。

[結果・考察] ポリイミド (**P-6F**) とシリカハイブリッド (**0~6**) の IR スペクトルを TEOS 由来の吸収ピークのない 1720 cm^{-1} 付近のイミド $\text{C}=\text{O}$ ピークで規格化した。このスペクトルにおいてシリカハイブリッドと **P-6F** の差スペクトルから 1100 cm^{-1} 付近の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸縮振動ピーク強度を算出した。以後、この $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ピーク強度をシリカ含有量の指標として用いた。有機元素分析において 950°C で処理した残渣重量との比較 (Fig.1) から $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ピーク強度が 0 のときシリカ含有量が 0 となるようにシリカ含有量を推定した。推定したシリカ含有量のシリカ添加量に対する割合 (E/A) を Fig.2 に示す。**0** の試料におけるシリカは全て末端封止剤由来であり、末端封止剤がイミド鎖末端に効率的に結合していることが分かる。また、シリカ添加量の増大に伴い E/A が低下した後に増大していることから、シリカ添加量が少ないときには添加した TEOS のかなりの部分が試料作製の過程において蒸発したと考えられる。

また、各試料の透過率を比較すると、シリカの添加により透過率が向上し、特にシリカ含有量の少ない **0~2** の試料においては、**P-6F** に比べて短波長まで高い透過率を示した (Fig.3)。これは末端封止剤に含まれる高透明なアルキル鎖と屈折率低下による表面反射率の低下の影響と考えられる。

以前の報告^{3,4)}と同様、シリカ含有量の増大に伴い、屈折率

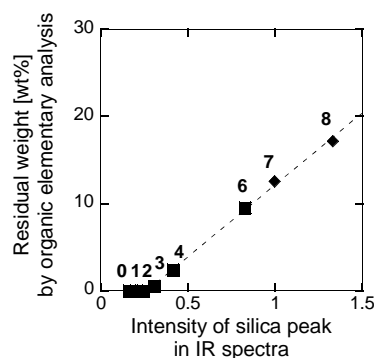


Fig.1 Intensity of silica peak in IR spectra vs. residual weight by organic elementary analysis.

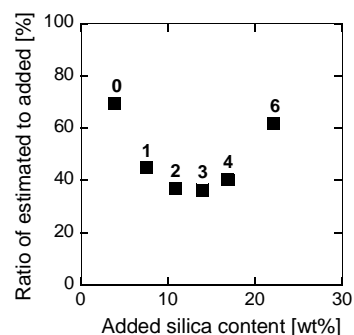


Fig.2 Added silica content vs. ratio of estimated content to added content.

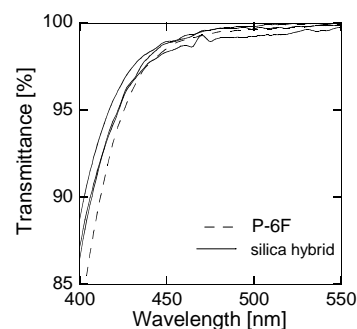


Fig.3 Visible transmission spectra for P-6F and silica hybrid films.

(Fig.4)とTMAを用いて測定した剥離膜の面内CTE ($\alpha_{//}$) (Fig.5)は低下した。特に屈折率は **P-6F** と **0** の間で大きく低下した。これは末端封止剤に含まれるアルキル鎖の影響と考えられる。また、**0** とシリカの屈折率と体積分率を用いて各シリカ含有量における屈折率を算出すると、Fig.4に示す直線のようになる。各シリカハイブリッドの屈折率がこの推定値に比べてさらに低下していることから、架橋構造の形成によりイミド鎖の凝集が疎になったと考えられる。また、 $\alpha_{//}$ の低下はシリカの添加による架橋構造形成のためと考えられる。

温度可変応力測定から得られる応力の温度変化 $d\sigma/dT$ は

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{E_F}{1-\nu_F} (\alpha_S - \alpha_{F//}) \quad (1)$$

で表される。基板の熱膨張率 (α_S)とフィルムの面内CTE ($\alpha_{F//}$)を用いて面内 (biaxial)のヤング率 ($E_F/(1-\nu_F)$)を算出することができる (Fig.6)。ただし基板の反りを用いた応力の測定は10%程度の誤差を含む。シリカ含有量の少ない試料 (**0**~**2**)ではアルキル鎖の影響によりヤング率が低下し、シリカ含有量の増大に伴い、架橋密度が増大しヤング率が増大したと解釈できる。 (dn_{av}/dT)はシリカ含有量の少ない試料 (**0**~**2**)においては**P-6F**に比べ増大するが、その後シリカ含有量の増大に伴い減少した。高分子材料の dn_{av}/dT は一般に次式で表され、屈折率 (n_{av})、体積熱膨張率 (β) が大きいほど $|dn_{av}/dT|$ は大きくなる傾向にある。

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

dn/dT の測定には Si 基板上に製膜した試料を用いており、面内方向の熱膨張は基板 ($\alpha_S = 2$ ppm/K)によって強く拘束されている。そのためフィルムの熱膨張はおもに面外方向に起こり、 dn_{av}/dT は面外CTE (α_{\perp})に依存すると考えられる。 α_{\perp} と dn_{av}/dT の関係をFig.8に示す。シリカ含有量の少ない試料 (**0**~**2**)では末端封止剤に含まれる柔軟なアルキル鎖の影響により α_{\perp} が増大し、一方、シリカ含有量の増大に伴い架橋密度が増大し α_{\perp} が減少したと考えられる。また、屈折率と dn_{av}/dT の間には明確な相関が見られないのに対し、 α_{\perp} の増大に伴って $|dn_{av}/dT|$ は増

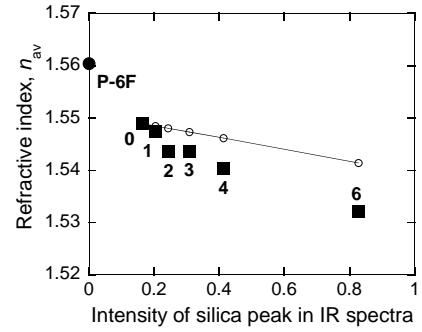


Fig.4 Measured (filled symbols) and calculated (open symbols and solid line) refractive indices for PI/silica hybrids.

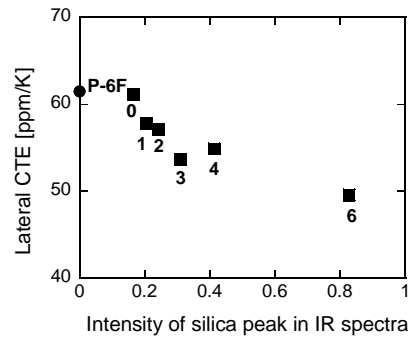


Fig.5 Lateral CTE ($\alpha_{//}$) for free-standing films.

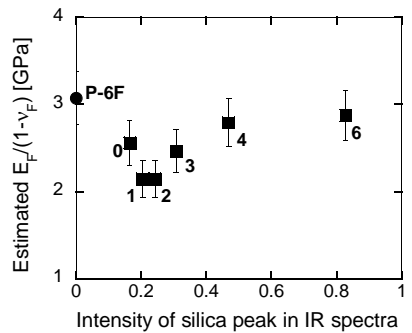


Fig.6 Silica content dependence of estimated biaxial modulus ($E_F/(1-\nu_F)$).

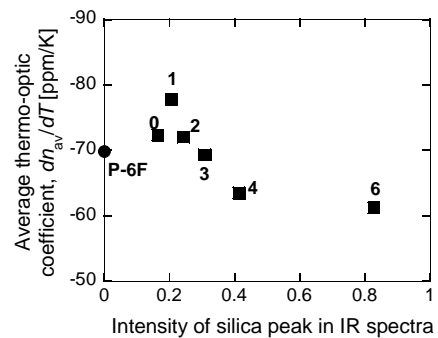


Fig.7 Silica content dependence of average thermo-optic coefficients (dn_{av}/dT).

大しており、シリカハイブリッドの dn_{av}/dT は α_{\perp} に強く依存していることが示された。

熱光学係数の偏波依存性 ($d(\Delta n)/dT$) は、シリカ含有量に対して、 dn_{av}/dT と同様にシリカ含有量の少ない試料 (0~2) においては P-6F に比べ増大し、その後シリカ含有量の増大に伴い減少した (Fig.9)。前述のように $d(\Delta n)/dT$ は複屈折 (Δn) の温度依存性である。複屈折には配向と応力の寄与があるが⁵⁾、柔軟な分子鎖を持つ試料を基板の上に作製した場合、分子鎖はほとんどフィルム面内に配向しないためその複屈折はほぼ応力に起因する。応力複屈折 Δn_s はイミド化後の冷却過程においてフィルムと基板の熱膨張率差によって生じるひずみ ($\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$) を用いて

$$\Delta n_s = c'(\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}) \quad (3)$$

と表され、 c' は試料によって決まる定数である。 $d(\Delta n)/dT$ は式(3)の温度微分から次式で表される。

$$\frac{d\Delta n_s}{dT} = c' \frac{d(\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp})}{dT} = c'(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \quad (4)$$

ここで、基板上試料において面内 CTE ($\alpha_{//}$) は

$\alpha_{//} = \alpha_s = 2 \text{ ppm/K}$ であり非常に小さいため、 $d(\Delta n)/dT$ は α_{\perp} に比例すると考えられる。 $d(\Delta n)/dT$ と α_{\perp} を比較すると (Fig.10)、 α_{\perp} の増大に伴って $|d(\Delta n)/dT|$ が直線的に増大している。よって実験結果からも $d(\Delta n)/dT$ が α_{\perp} に線形的に依存することが示された。

[結論] Si 基板上に製膜したポリイミド/シリカハイブリッド薄膜の熱光学係数 (dn_{av}/dT) とその偏波依存性 ($d(\Delta n)/dT$) が、面外線熱膨張率 (α_{\perp}) に線形的に依存することが示された。また、シリカ含有量を変えることにより、熱光学係数は $\pm 15\%$ 、熱光学係数の偏波依存性は $\pm 25\%$ の範囲で制御することができた。

[参考文献]

- 1) S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 219 (2004).
- 2) 松田祥一, 安藤慎治, *高分子論文集*, **61**, 29 (2004).
- 3) C.-C.Chang and W.-C.Chen, *Chem. Mater.*, **14**, 4242 (2002).
- 4) A.Morikawa, Y.Iyoku, M.Kakimoto, and Y.Imai, *Polym.J.*, **24**, 107 (1992).
- 5) Y.Terui, Y.Oishi and S.Ando, *Polym. Prep. Japan*, **54**(2), 4335 (2005).

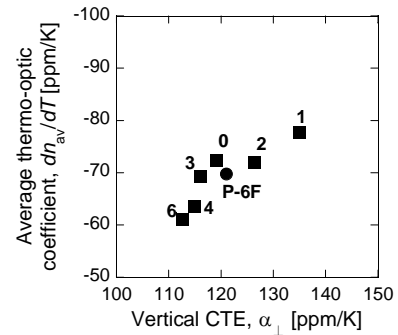


Fig.8 Vertical CTEs (α_{\perp}) vs. average thermo-optic coefficients (dn_{av}/dT).

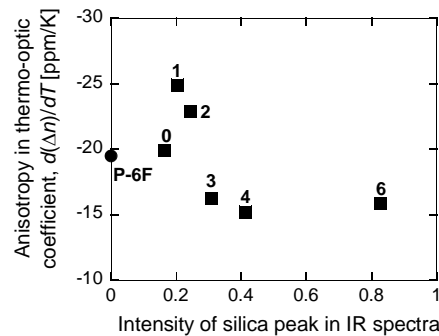


Fig.9 Silica content dependence of anisotropies in thermo-optic coefficient ($d(\Delta n)/dT$).

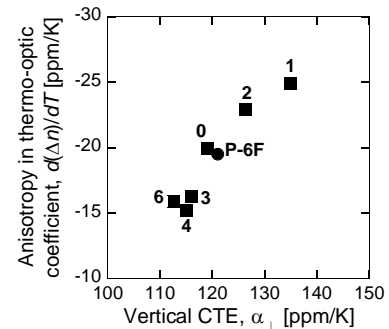


Fig.10 Vertical CTEs (α_{\perp}) vs. anisotropies in thermo-optic coefficient ($d(\Delta n)/dT$).