

# フッ素化ポリイミドにおける屈折率の吸水の影響

Influence of water sorption on refractive index of fluorinated polyimide

(三井化学株式会社 機能材料研究所) ○塩田 剛史、高松 信博

The influence of water sorption on refractive index of a fluorinated polyimide was demonstrated by measuring water uptake and change in volume due to water sorption. The change as much as  $10^{-3}$  in refractive index was observed at the temperature of 25°C. These results reflected a one order smaller change in volume than that in weight due to water sorption. We confirmed this dependence of refractive index on water uptake using the fluorinated polyimide waveguide.

## 1. 緒言

ポリマ光導波路は、低コスト、量産性に優れた光部品として注目を集めている。また、ポリマの多機能性を利用することにより様々な用途が考えられ、単なる石英光導波路の代替だけでなく、新規光部品として開発が進められている。このようなポリマ光導波路を実用化するとき必ず問題となるのは、信頼性（耐環境性）である。一例として、高温高湿下で光導波路特性の一つである光損失などが劣化しないことなどが求められる。光通信の場合、試験条件としてテルコディアスペックがあり、これをクリアすることが現状必須となっている。ポリマの吸水により 1440nm 付近に O-H 光吸収ピークが出現し、その裾が 1300nm および 1550 nm 帯の光損失値に影響を及ぼしてしまい、なかなかクリアできないのが現状である。よって、できる限りポリマの吸水率を下げる必要がある。

一方、吸水は光損失を増加させることだけでなく、ポリマの重量増加および体積膨張を引き起こす。つまり、ポリマの密度が変化し屈折率が変化する。このことが光導波路にとっては非常に重要となる。導波路型光スイッチなど屈折率を精密に制御することの特徴とする光部品にとっては大きな影響を受けることのみならず、例えば、コアとクラッドで屈折率の吸水率依存性が大きく異なる場合、ある条件下ではコアとクラッドの屈折率が逆転してしまうことさえ予想される。現状、光導波路を作製して実際に環境条件を変化させて光導波路特性の吸水率依存性を確認することが主である。ポリマ材料自体の屈折率と吸水率の関係をあらかじめ求めておくことは、あらゆる光導波路部品の設計、更には、材料開発において非常に重要である。本研究において、光導波路材料として有望なフッ素化ポリイミドの吸水の屈折率依存性を求めた。また、光導波路を作製することなく、吸水の光導波路特性への影響を簡単に見積もった。

## 2. 屈折率の吸水率依存性

ポリマの屈折率の吸水率依存性を求めるのに必要なデータは、吸水率の湿度依存性と吸水体積膨張率の湿度依存性である。吸水率は TGA (thermogravimetric analysis) 装置、

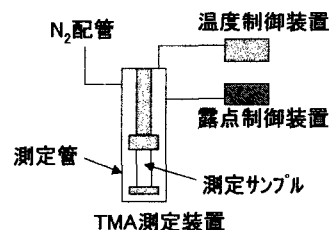


図1 吸水線膨張係数測定装置

吸水体積膨張率はTMA (thermomechanical analysis) 装置で測定できる。それぞれの装置には、露点制御装置を取り付け、測定管内の湿度を変化させ (図1参照) 測定を行う。このように吸水線 (体積) 膨張率を直接測定し、屈折率の吸水率依存性を求めることは今まで報告されていない。これにより、より正確な屈折率の吸水率依存性が比較的簡単に得ることが出来る。得られた湿度依存性のデータとある雰囲気下でのポリマの密度、屈折率、およびローレンツ・ローレンツ式から、屈折率  $n$  の吸水率  $w$  依存性が求められる。吸水を考慮したローレンツ・ローレンツ式は次式で与えられる。<sup>1,2)</sup>

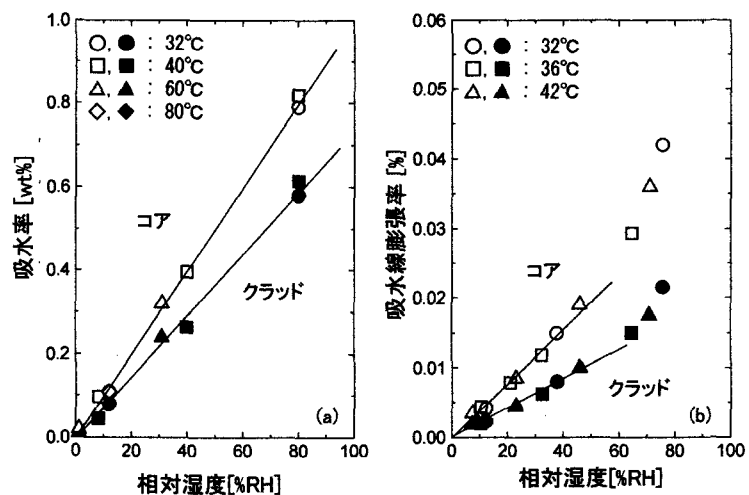
$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = \{k_w + k_p/(w/100)\} [\rho_0(w/100)/\{1 + f(w/100)(\rho_0/\rho_w)\}] \quad (1)$$

ここで、 $k_w$  は水の分子屈折を分子量で割った値、 $k_p$  は乾燥ポリマの分子屈折を分子量で割った値、 $\rho_0$  は乾燥ポリマの密度、 $\rho_w$  は水の密度である。また、 $f$  は吸水膨張に起因するファクタである。

屈折率の吸水依存性を調べるポリマとして、光導波路材料として最も多く研究されているフッ素化ポリイミド (日立化成社製 OPI シリーズ) を用いた。コアとして OPI-N3405、クラッドとして OPI-N1005 を用いた。フッ素化ポリアミド酸溶液 (ワニス) を 3 インチシリコンウェハ上に滴下し、熱処理後  $10 \mu\text{m}$  厚になる条件でスピコートした。続いてピーク温度  $380^\circ\text{C}$  で熱処理 (イミド化) した。その後フッ酸水溶液でフッ素化ポリイミドフィルムをシリコンウェハから剥し、測定に必要なサイズにダイシングソーでカットした。フィルムの密度、屈折率は  $25^\circ\text{C}/50\%RH$  でコントロールされた室内で測定された。密度はフィルム寸法および重量の正確な測定<sup>1)</sup>により、 $0.002\text{g}/\text{cm}^3$  の精度で得た。屈折率測定にはメトリコン社製プリズムカプラを用いた。

図2に吸水率の湿度依存性 (a)、吸水線膨張率の湿度依存性 (b) の測定結果を示す。

また、吸水線膨張率の3倍が吸水体積膨張率と仮定した。図2からそれぞれ、温度に依存せず直線の関係があることがわかった。このことは、フィックの第二法則に従うことを意味する。つまり、吸水率  $w = S \cdot H$  ( $S$  は水に対する溶解度に関するファクタ、 $H$  は相対湿度) と表される。ここで、注目すべきことは、吸水率の湿度依存性が吸水体積膨張率の湿度依存性よりも約一桁大きいことである。このことは、密度変化が大きいことを示している。つまり、屈折率への影響が大きいことを示唆している。フッ素化ポリイミドのルーズなパッ



(a) 吸水率の湿度依存性 (b) 吸水線膨張率の湿度依存性  
図2 フッ素化ポリイミドの吸水率および吸水線膨張率の湿度依存性

性よりも約一桁大きいことである。このことは、密度変化が大きいことを示している。つまり、屈折率への影響が大きいことを示唆している。フッ素化ポリイミドのルーズなパッ

キング構造が吸水による小さい吸水膨張を引き起こしたと考えた。<sup>1)</sup>

また、フィルムの密度は、25°C/50%RH で 1.466 (コア)、1.458g/cm<sup>3</sup> (クラッド) であった。屈折率は、波長 1300nm で 1.537 (コア)、1.521 (クラッド) であった。また、式 (1) の  $k_w$  は 0.2006cm<sup>3</sup>/g である。図 2 のデータおよびこれらのデータから式 (1) を用いて、屈折率の吸水率依存性を求めた。図 3 に計算結果を示す。図 3 から、屈折率が吸水により 10<sup>-3</sup> オーダ変化してしまうことが分かった。屈折率増加  $\Delta n$  と吸水率  $w$  の関係は、 $\Delta n \sim 0.0053w$  である。Hida ら<sup>2)</sup> により報告されている PMMA のデータでは、 $\Delta n \sim 0.0014w$  であり、フッ素化ポリイミドがかなり大きい吸水率依存性を持つことが分かる。これは、フッ素化ポリイミドの小さい吸水膨張率に起因していると考えた。

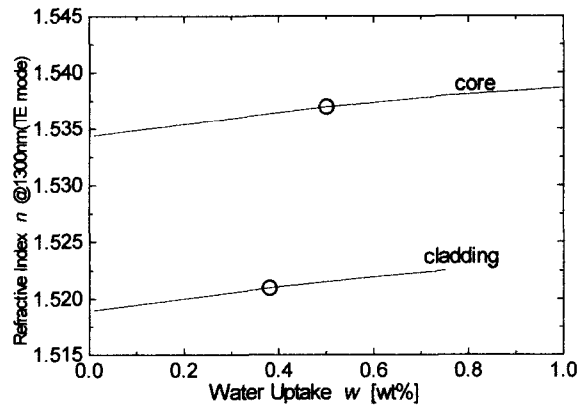


図 3 フッ素化ポリイミドの屈折率の吸水率依存性

このように、簡単な測定と簡単な式により屈折率の吸水率依存性が計算できることが分かる。光導波路特性への吸水の影響を調べる場合、これだけでは不十分である。ある一定の雰囲気下での屈折率の樹脂温度 (導波路温度) 依存性を求める必要がある。ある一定の雰囲気下での吸水率の樹脂温度依存性は、次式 (2) で与えられる。<sup>1,2)</sup>

$$w = S \cdot H \cdot p_s(T) / p_s(T_w) = S \cdot H_a \cdot p_s(T_a) / p_s(T_w) \quad (2)$$

ここで、 $p_s(T)$  は温度  $T$  のときの飽和水蒸気圧、 $T_a$  は雰囲気温度、 $T_w$  は樹脂温度 (導波路温度)、 $H_a$  は雰囲気相対湿度である。図 2 で求めた  $S$  値を用い、式 (2) を計算すると、吸水率の樹脂温度依存性は図 4 のようになる。この図から、ある一定の雰囲気下で吸水率は温度上昇と共に減少することが分かる。図 3、図 4 および式 (1) を  $T$  に関して微分すると吸水を考慮したときの屈折率の温度依存性が求められる。湿度 0%RH のときは、屈折率の温度依存性は近似的に線膨張係数の 3 倍に比例して求められる。フッ素化ポリイミドの場合、線膨張係数は乾燥窒素雰囲気下での TMA 測定より、コアおよびクラッド共 25~100°C の範囲では約 44ppm/°C であった。このことから、屈折率の温度依存性は約  $-8.3 \times 10^{-5}/°C$  となる。以上の結果から、吸水を考慮したときの屈折率の導波路温度依存性は図 5 のように算出される。図 5 を見ても分かるように、室温付近で吸水の影響を強く受けていることが分かる。今まで、フッ素化ポリイミドに対して報告されている屈折率の温度依存性は 1~1.5

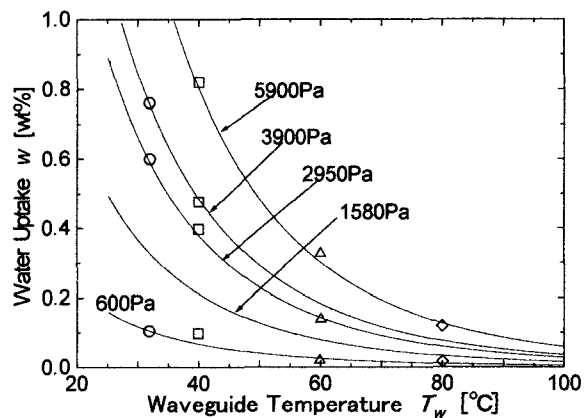


図 4 吸水率の樹脂 (コア) 温度依存性

$\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ とバラツキがあった。しかしながら、このように吸水を考慮することにより、このバラツキを説明できると考えている。

### 3. 導波路特性への影響

一般に、僅かな屈折率の変化を導波路によって評価する場合、マッハツェンダー干渉型光スイッチを用いると良い。 $10^{-4}$  オーダの屈折率変化が光強度変化として観測できるからである。マッハツェンダー干渉型光スイッチを用いて、得られた屈折率の導波路温度依存性の検証は紙面の都合上、別に譲る<sup>1)</sup>ことにするが、得られた屈折率の導波路温度依存性はマッハツェンダー干渉型光スイッチの特性をリーズナブルに説明できることを確認している<sup>1)</sup>。ここでは、小島ら<sup>3)</sup>によって報告されているブラッググレー

ティング（ブラッグ波長）の導波路温度依存性を、今回求めた屈折率の導波路温度依存性で説明することを試みた。報告値は、波長が1500nm帯、雰囲気が20°C/54%RHのときである。図3、5のデータにおいて、屈折率を波長1300nmから所望の波長に変更するだけで簡単に見積もることができる。算出したブラッグ波長の導波路温度依存性を図6に示す。○プロットが小島らの報告値、実線が算出したデータである。極めて良い一致をしていることが分かる。このように図2、3、4、5のデータを用いることにより、吸水の導波路特性への影響を簡単に見積もることが出来ることを示した。

### 4. 結論

フッ素化ポリイミドフィルムの吸水率、吸水膨張率を測定するだけで簡単に算出できることを示した。フッ素化ポリイミドに関しては、 $10^{-3}$  オーダという非常に大きな吸水率依存性が観測された。得られた屈折率の吸水依存性を用いると、過去の報告を含めた各種導波路特性の温度依存性をリーズナブルに説明できることが確認された。

#### [参考文献]

- 1) T. Shioda, N. Takamatsu, K. Suzuki and S. Shichijyo : Polymer **44** pp.137 (2003).
- 2) Y. Hida, K. Onose and S. Imamura : Appl. Opt. **36** pp.6828 (1997).
- 3) 小島、波多野、金高、西井：第49回応用物理学関係連合講演会 28a-ZS-10.

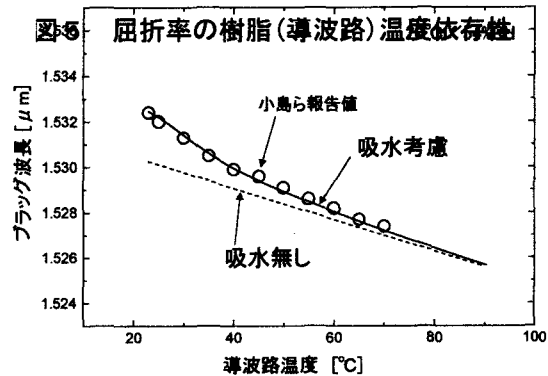
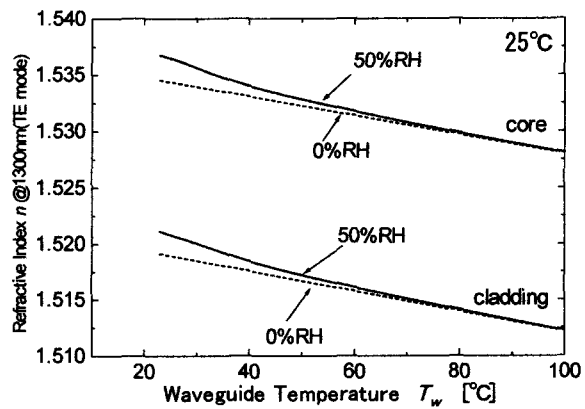


図6 フッ素化ポリイミド導波路型ブラッググレーティングにおけるブラッグ波長の導波路温度依存性