

# 大きな複屈折を有するポリイミドと銀ナノ粒子からなる 光波回路用薄膜偏光子の作製

(東工大院理工) 保田 雄亮・松田 祥一・安藤 慎治

**要旨** ポリイミドと銀ナノ粒子を用いることにより可視長波長域から近赤外域にかけて高い偏光特性を有する光波回路用薄膜偏光子が作製される。本研究では偏光特性のさらなる長波長化のため、これまで用いていた PMDA/TFDB のかわりに平均の屈折率が高く、大きな固有複屈折を有する BPDA/PDA をマトリックスのポリイミドとして用いた。作製条件(冷却過程、最終イミド化温度、保持時間、延伸比等)を最適化することにより、PMDA/TFDB を用いた場合よりもより長波長域において高い偏光特性( $D=120$ ;  $\lambda=856$  nm)が得られた。

## 1. 緒言

硝酸銀含有ポリアミド酸フィルムを一軸延伸と同時に加熱イミド化することにより可視長波長かつ近赤外域において高い偏光特性を有する薄膜偏光子が得られる<sup>1-3)</sup>。この波長域をさらに広げることができれば長距離光通信波長域(1.30 $\mu$ m, 1.55 $\mu$ m)までカバーできるようになる。ポリイミド(PI)中における銀ナノ粒子の吸収波長は Mie 理論<sup>4)</sup>によって説明することができ、Fig.1 に Mie 理論を用いた単一銀ナノ粒子のシミュレーションの結果を示す<sup>4,5)</sup>。Fig.1(a)はマトリックスの平均の屈折率( $n_{av}$ )を変化させた場合、Fig.1(b)は微粒子(銀)の粒径( $d$ )を変化させた場合の計算スペクトルである。マトリックスの屈折率と微粒子の粒径が大きくなれば光の吸収波長が長波長化することが示された。そこで、本研究ではこれまで使用していた PMDA/TFDB(Fig.2(a))よりも平均の屈折率が高く、かつ固有複屈折の大きな BPDA/PDA(Fig.2(b))をマトリックスとして用い、得られたフィルムの光学特性を解析した。

## 2. 実験

ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液に 5.7 mol% の硝酸銀を溶解させ、シリコン基板上にスピンコート法にて製膜した。このフィルムを  $N_2$  雰囲気下で 70 $^{\circ}C$  1 時間乾燥後、基板より剥離し、5 $\times$ 15 mm に切り出した後に、TMA(真空理工 TM-7000)を用いて、一軸延伸・加熱イミド化により試料を作製した。試料の作製条件(加熱イミド化後の冷却過程、最高イミド化温度( $T_f$ )、 $T_f$  での保持時間( $t_H$ )、延伸比( $R$ ))を変化させ、得られたフィルムの偏光吸収スペクトル、面内複屈折( $\Delta n$ ;  $\lambda=1307$  nm)、偏光透過二色比( $D$ ;  $\lambda=856$  nm)、偏光 ATR FT-IR、広角 X 線回折(WAXD)、透過電子顕微鏡像(TEM)を観測した。

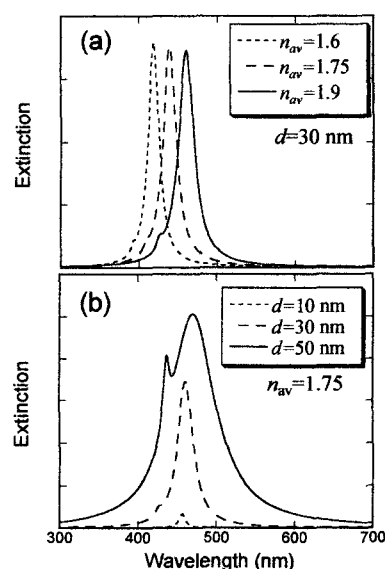


Fig.1 Computed extinction spectra estimated using Mie theory with varying (a)  $n_{av}$  and (b)  $d$ .

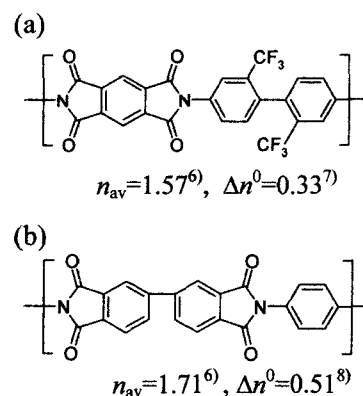


Fig.2 Molecular structures, average refractive indices, and intrinsic birefringences of (a) PMDA/TFDB and (b) BPDA/PDA.

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 冷却過程の影響

Fig.3 に  $T_f=320^\circ\text{C}$ 、荷重 110 g、昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $t_H=120\text{ min}$  で作製し、その後の冷却過程で急冷させた試料と徐冷させた試料の偏光吸収スペクトルを示す。急冷させた試料ではより長波長域において高い偏光特性が発現している。これら試料の TEM 像を Fig.4 に示す。徐冷させた試料では等方的な形状をした銀ナノ粒子が多数析出し(Fig.4(a))、急冷させた試料では形状に異方性の大きな銀ナノ粒子(アスペクト比 2.5)が析出していることが観察された(Fig.4(b))。Mie 理論よりこの異方性の大きな微粒子では長軸方向において長波長の光を吸収したといえる。一方、徐冷させた場合には、徐冷中に微粒子が表面張力により再び2つにわかれた(Fig.4(a)実線)と考えられる。銀の融点は  $900^\circ\text{C}$  以上であるが、ナノサイズになると融点が下がる<sup>9)</sup>ためこのような低温域で銀の形状が変化することは可能である。その一方、冷却過程において急冷することにより微粒子の形状の異方性を維持できたと考えられる。また、徐冷させた場合にも若干であるが、より長波長域において吸収が現れている。これは図中に見られる等方的な形状をした微粒子が隣接することにより吸収が微粒子単体のものよりも長波長化したことによる<sup>10)</sup>と考えられる。以上より長波長域において高い偏光特性を得るためには冷却過程において急冷させることが重要であるといえる。

#### 3.2 保持時間の影響

Fig.5 に冷却過程を急冷させた場合に  $T_f$  での保持時間を変化させて(30-180 min)作製した試料の  $\Delta n$ 、 $P_{200}$ (IR より算出した分子配向度)、 $P_{200}^c$ (X 線より算出した結晶配向度)を、Fig.6 に  $D$  に示す。配向度及び  $\Delta n$  は保持時間中ほぼ一定の値を示している。X 線より求めた配向度が IR より求めた配向度より大きな値をとるのは X 線から求めた配向度は結晶部の配向度であるが、IR から求めた配向度は結晶部と非晶部の平均的な配向度になっているためである。つまり、Fig.4(b)の大きな異方性を有する微粒子が得られたのは結晶部の非常に強い配向( $P_{200}^c > 0.9$ )による影

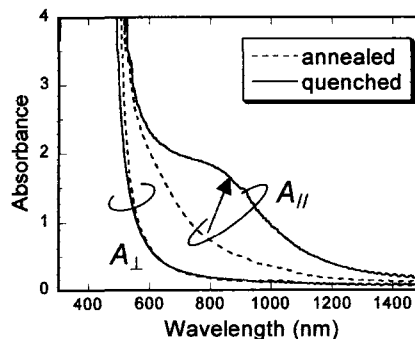


Fig.3 Polarized absorption spectra of Ag-nanoparticle dispersed BPDA/PDA PI films with varying cooling rate.

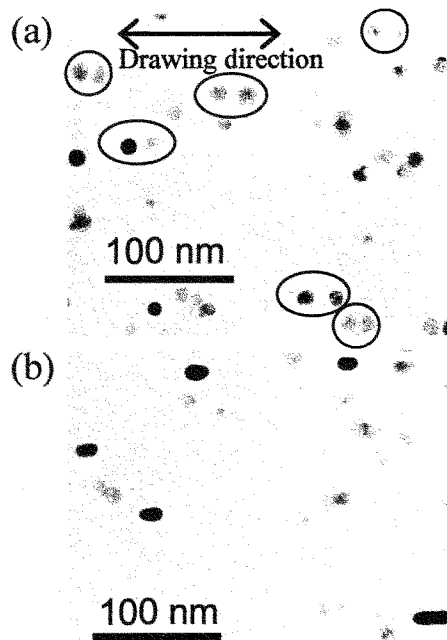


Fig.4 TEM images of Ag-nanoparticle dispersed PI films. (a) annealed and (b) quenched.

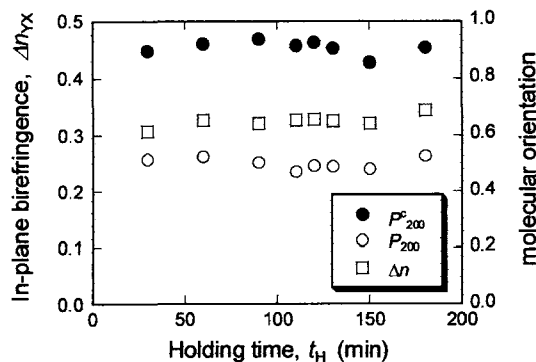


Fig.5  $P_{200}$ ,  $P_{200}^c$  and  $\Delta n$  of PI films with varying the holding time ( $t_H$ ) at the final curing temperature.

響が大きいと考えられる。一方、 $D$  は保持時間に大きく依存し、 $t_H=120$  min で最も大きな値をとる。Fig.7 に各保持時間((a)  $t_H=60$ 、(b)  $t_H=180$  min)における TEM 像を示す( $t_H=120$  min は Fig.4(b)に示してある)。 $t_H=60$  min においては粒径が数 nm~20 nm 程度でほぼ等方的な形状をした微粒子が多数観察された。 $t_H=120$  min の場合には大きさ(長軸)が~30 nm 程度の異方的な形状(アスペクト比~2.5)をした微粒子が見られるが、 $t_H=180$  min になると異方性を有する微粒子がなくなり粒径が~20 nm の等方的な形状を有するものが析出している。以上の結果は最高イミド化温度での保持時間が長くなるにつれ析出した微粒子同士が融合、もしくは微粒子の成長により  $t_H=120$  min において最も異方的な形状を有する(アスペクト比 2.5)が、その後の保持時間中に微粒子の表面張力により形状が再び元に戻ってしまったことを強く示唆している。つまり、 $t_H=60$  min で  $D$  の値が小さいのは微粒子が非常に小さいためであり、 $t_H=120$  min で  $D$  の値が大きくなったのはある程度の粒径をもった異方性の大きな微粒子が析出していたからであり、その後  $t_H=180$  min で  $D$  の値が小さくなったのは加熱処理により異方性をもった微粒子が等方的な形状に変化したからであると Mie 理論より説明できる(Fig.1(b))。また、冷却過程で徐冷させた場合には最高イミド化温度での保持時間を変化させても大きな二色比を得ることが出来なかった事実からも、異方的な形状をした微粒子は表面エネルギーの点において最安定状態ではない(準安定)といえる。

### 3.3 延伸比の影響

$P_{200}$  に対する  $D$  および  $\Delta n$  の関係を Fig.8 に示す。 $P_{200}$  の増加とともに  $D$  の値が大きくなる。最も分子鎖が配向した場合( $P_{200}=0.48$ )の二色比( $D$ )の値は約 120 である。これは Mie 理論より、分子鎖が延伸方向に強く配向するにつれ、析出する微粒子の異方性が大きくなったことにより、長軸方向と短軸方向の光の吸収の波長の異方性が大きくなったこと(Fig.1(b))、および面内複屈折が大きくなったことが原因(Fig.1(a))で光の吸収の波長の異方性が大きくなったと説明される。

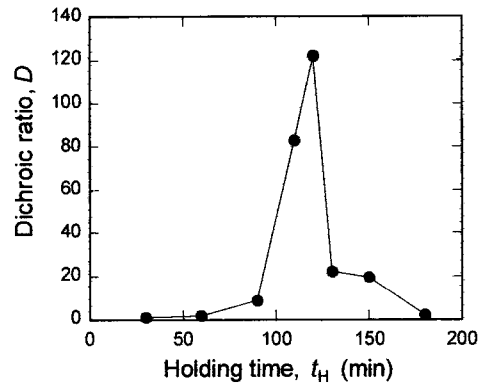


Fig.6 Dichroic ratio of PI films with varying the holding time at the final curing temperature.

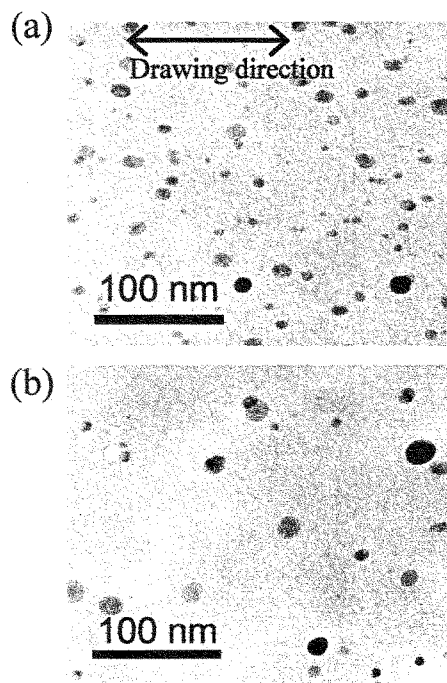


Fig.7 TEM images of Ag-nanoparticle dispersed PI films. (a)  $t_H=60$  min (b)  $t_H=180$  min.

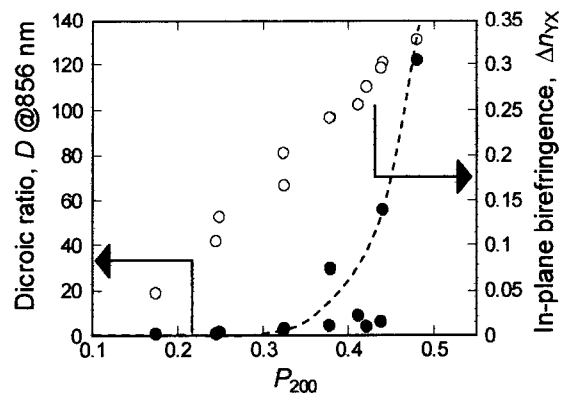


Fig.8 Relationships of polymer orientation ( $P_{200}$ ), in-plane birefringence( $\Delta n$ ) and dichroic ratio ( $D$ ).

### 3.4 マトリックスの影響

Fig.9にPMDA/TFDBとBPDA/PDAをマトリックスのポリイミドとして用いた場合に最も高い偏光特性が得られた場合の偏光吸収スペクトルを示す。平均の屈折率と固有複屈折がともに大きな値を有するBPDA/PDAをマトリックスとして用いた試料の方がより長波長域で光吸収が見られた。また、形状異方性の大きな銀ナノ粒子(アスペクト比2.5)が析出したことにより、延伸方向とそれに垂直な方向の吸収波長の異方性が大きくなり、偏光特性の得られる波長域の広帯域化が達成された。

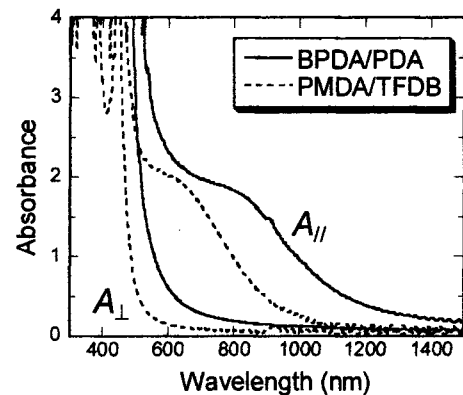


Fig.9 Polarized absorption spectra of Ag-dispersed PI films from different PIs.

### 4. 結論

本研究では平均の屈折率が大きく、かつ固有複屈折の大きなBPDA/PDAをマトリックスのポリイミドとして用いて光波回路用薄膜偏光子を作製し、得られた光学特性について解析を行った。硝酸銀含有ポリアミド酸フィルムの一軸延伸・加熱イミド化後の冷却過程を急冷させることにより高い偏光特性( $D=120$ )が得られた。これはTEM像より観察された異方性の大きな銀ナノ粒子のためである(アスペクト比2.5)。また、このような大きな異方性を有する微粒子が得られたのは結晶部が非常に強く配向( $P_{200}^c > 0.9$ )していたためであることがX線およびIRの解析より示された。得られた偏光特性は最終イミド化温度での保持時間に大きく依存し、 $t_H=120$  minの場合に最も高い偏光特性が得られた。また、試料の延伸比を大きくすることにより長波長域において高い偏光特性( $D=120 @ R=1.41$ )が得られることも示された。種々の条件を最適化することによりPMDA/TFDBをマトリックスとして用いた場合よりも偏光特性の得られる波長を長波長化しかつその波長域を広げること成功した。Mie理論に基づいて解釈すると、マトリックスとして用いたポリイミドの平均の屈折率と固有複屈折を大きくした影響によるものと考えられる。

#### [参考文献]

- 1) T. Sawada, S. Ando, and S. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 938 (1999).
- 2) S. Matsuda, S. Ando, and T. Sawada, *Electron. Lett.*, **37**, 706 (2001).
- 3) S. Matsuda and S. Ando, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 458 (2003).
- 4) C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (John Wiley and Sons, New York, 1983) Chap 4.
- 5) S. Matsuda and S. Ando, submitted for publication.
- 6) S. Ando, Y. Watanabe, and T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5254 (2002).
- 7) S. Matsuda and S. Ando, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **41**, 418 (2002).
- 8) S. Matsuda, Y. Yasuda, and S. Ando, submitted for publication.
- 9) R. Radebaugh, J. D. Siegwarth, and J. C. Holste, in *Proc. Fifth Intern. Cryogenic Eng. Conf.*, H6-1(1974).
- 10) M. Inoue and K. Ohtake, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 3853 (1983).