

# 一軸延伸ポリイミド薄膜の光学リターデーションおよび面内複屈折の温度依存性の解析

東工大院理工 ○保田 雄亮・松田 祥一・照井 貴陽・安藤 慎治

**【要旨】** 3種類(BPDA/PDA, PMDA/ODA, PMDA/TFDB)の一軸延伸ポリイミド薄膜の光学リターデーション [ $R = \Delta n_{yx}$  (面内複屈折)  $\times d$  (膜厚)] の温度依存性について解析を行なった。温度上昇において面内複屈折の減少に比して膜厚膨張の影響が小さいポリイミドでは  $R$  値が減少し、膜厚膨張の影響が大きいポリイミドにおいては  $R$  値が増加した。また、偏光ATR FT-IR法を用いて固有複屈折 ( $\Delta n^0$ ) の算出を行った。[BPDA/PDA:0.51, PMDA/ODA:0.33(@ $\lambda=1307$  nm)]

## 1. 緒言

近年の集積光学技術の発展により、光波長板や偏光子、光アイソレータなど光の偏波状態を制御する光学部品が導波路型光回路や光配線基盤上に集積化することが要請されている [1]。その中で、一軸延伸ポリイミド薄膜の大きな光学リターデーション ( $R$ ) を利用した光波長板が、Si 基板上に作製された石英系導波回路における偏波依存性を解消するために広く用いられている [2]。このような複屈折性光学部品の温度特性の評価には、 $R$  の温度依存性に関する知見が不可欠である。そこで本研究では一軸延伸ポリイミド薄膜の  $R$  の温度依存性および面内複屈折 ( $\Delta n_{yx}$ ) の温度依存性について解析を行なった。また、偏光ATR FT-IR法 [3] を用いて  $\Delta n^0$  の算出も行なった。

## 2. 実験

### 2-1. 試料調製

BPDA/PDA、PMDA/ODA、PMDA/TFDB (Fig.1(a-c)) の3種類の剛直性芳香族ポリイミドの  $R$  の温度依存性を測定した。偏光ATR FT-IR測定によるPMDA/TFDBの  $\Delta n^0$  は既に報告されている [3] ため、BPDA/PDAとPMDA/ODAに対してのみ解析を行った。ポリイミド薄膜試料は、前駆体であるポリアミド酸を成膜後、TMA (真空理工:TM-7000) を用い一軸延伸・加熱イミド化により調製した [3,4]。

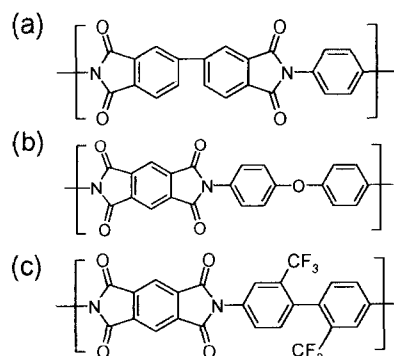


Fig.1 Molecular structure of (a) BPDA/PDA (b) PMDA/ODA and (c)PMDA/TFDB polyimides (PIs).

### 2-2. 測定

$R$  測定は平行ニコル回転法 [4] により、また、試料の加熱はホットステージ (Mettler Toledo : FP82HT) にて行った。 $R$  の温度依存性は  $40 \sim 180^\circ\text{C}$  の温度領域において  $20^\circ\text{C}$  おき、降温過程にて測定を行った。Si 基板上に作製されたポリイミド薄膜の膜厚方向のCTE測定は分光エリプソメトリー (ヒートステージ付) (J. A. Woollam Japan, Co: M-2000U) を用いて行なった。測定は降温過程において  $50 \sim$

190°Cで行ったが、水分吸着の影響を避けるために100°C～190°Cでの測定データを解析に用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. ポリイミドの固有複屈折( $\Delta n^0$ )の算出

BPDA/PDAとPMDA/ODAポリイミドの偏光ATR FT-IR法により求めた分子配向度( $\langle \cos^2(yY) \rangle - \langle \cos^2(yX) \rangle$ )と面内複屈折( $\Delta n_{yx}$ )の関係をFig.2に示す。これらは線形関係にあるため、切片から $\Delta n^0$ を算出することが可能であり[3]、得られた値はBPDA/PDAで0.51(@ $\lambda=1307$  nm)、PMDA/ODAで0.33(@ $\lambda=1307$  nm)であった。BPDA/PDAの $\Delta n^0$ は、密度汎関数法による計算値が0.47( $\lambda=1320$  nm)[5]、冷間延伸試料を用いて算出された値が0.66( $\lambda=589$  nm)[6]と報告されている。実測値が計算値よりも大きいのは、延伸処理により結晶性が上昇(配向結晶化)し密度が上昇したためと考えられる。また、実験による文献値よりも小さいのは複屈折の波長分散(波長が短いほど $\Delta n^0$ は増加)の影響である。一方、PMDA/ODAにおいては計算から得られた値は0.37( $\lambda=1320$  nm)[5]、実験により得られた値は0.33[7]であり、本研究で得られた値とよく一致している。また、PMDA/TFDBについては $\Delta n^0=0.33$ であると報告されている。BPDA/PDAの $\Delta n^0$ は他のポリイミドと比較しても非常に大きい。これは分子構造の直線性が高いこと、また、繰返し単位中の芳香環の割合が高く、平均屈折率が高い[8]ことによる。

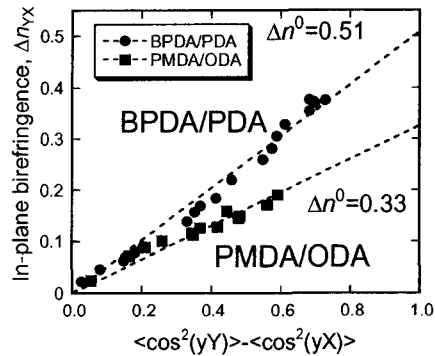


Fig.2 Intrinsic birefringence( $\Delta n^0$ ) for PIs.

3-2. 光学リターデーション( $R$ )の温度依存性の解析

Fig.3に3種の一軸延伸ポリイミド薄膜の $R$ の温度依存性を示す。BPDA/PDAとPMDA/ODAは温度の上昇とともに $R$ 値が減少することが、一方、PMDA/TFDBは増加することが確認された。また、BPDA/PDAとPMDA/ODAは $R$ 値が小さくなると $R$ の減少量が小さくなり、PMDA/TFDBも $R$ 値が小さくなるとその増加量が小さくなることが示された。これは $R$ の温度による変化がそれぞれのポリイミドに

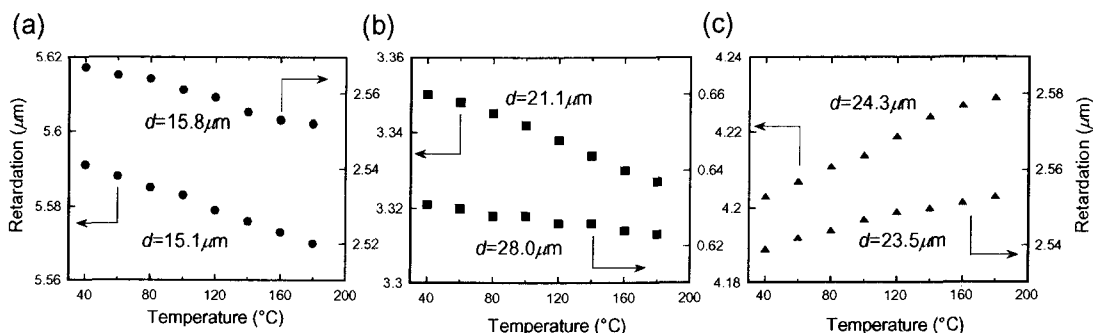
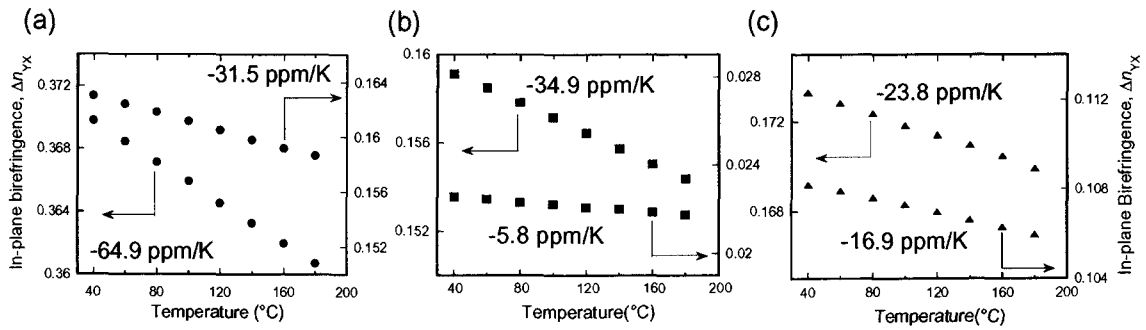


Fig.3 Temperature dependence of optical retardation for uniaxially drawn PI films (a)BPDA/PDA, (b)PMDA/ODA and (c)PMDA/TFDB



**Fig.4** Temperature dependence of estimated in-plane birefringence for PI films.  
(a)BPDA/PDA, (b)PMDA/ODA, and (c)PMDA/TFDB.

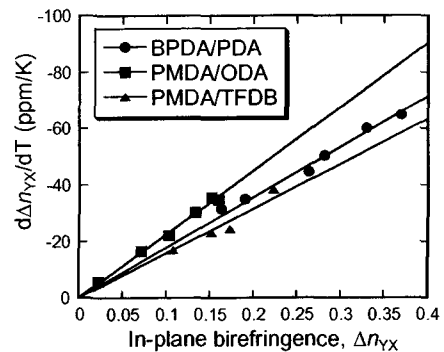
固有であり、 $R$  が変化してもほぼ一定のためである。

$R$  は面内複屈折 ( $\Delta n_{yx}$ ) と膜厚 ( $d$ ) の積であるので、温度上昇による  $R$  の変化を解析するには、 $\Delta n_{yx}$  と  $d$  の温度変化を個別に測定する必要がある。そこで、ポリイミドの膜厚方向の CTE 測定を分光エリプソメトリーを用いて行ったところ、各ポリイミド薄膜の膜厚方向の CTE は、BPDA/PDA: 152 ppm/K, PMDA/ODA: 164 ppm/K, PMDA/TFDB: 188ppm/K であった。ポリイミド薄膜の膜厚方向の CTE は、面内における膨張が Si 基板によって強く拘束されるため、体積膨張率と同程度と考えられる。ここから、BPDA/PDA は結晶性が高く体積膨張率が小さいために CTE が最も小さく、一方、PMDA/TFDB はかさ高いトリフルオロ基を側鎖に有しているため体積膨張が大きいことから、膜厚方向の CTE も大きいと解釈できる。次いで、 $R$  と CTE の温度依存性から  $\Delta n_{yx}$  の温度依存性を算出したところ (Fig.4)、全てのポリイミドにおいて、温度の上昇に伴い  $\Delta n_{yx}$  値が減少した。また、 $\Delta n_{yx}$  値が小さいほどその温度依存性も小さくなる。さらに得られた  $\Delta n_{yx}$  に対して  $\Delta n_{yx}$  の温度依存性 ( $d\Delta n_{yx}/dT$ ) をプロットしたところ、 $\Delta n_{yx}$  の増加とともに  $d\Delta n_{yx}/dT$  もほぼ線形に変化していくことが示された (Fig.5)。一方、 $R$  の温度依存性は、 $R$  の温度微分式 (下式) より温度上昇にともなう  $\Delta n_{yx}$  の減少と膜厚膨張のどちらの影響が強いかによりその値の増減が決まる。ここで膜厚を  $D$  とおいた。

$$\frac{dR}{dT} = D \times \frac{d\Delta n_{yx}}{dT} + \Delta n_{yx} \times \frac{dD}{dT} \quad (1)$$

以上より、BPDA/PDA と PMDA/ODA は温度上昇によって減少する  $\Delta n_{yx}$  の影響よりも膜厚増加の影響が小さいために  $R$  値は減少し、一方、PMDA/TFDB は減少する  $\Delta n_{yx}$  の影響よりも膜厚膨張の影響が大きいため  $R$  値が増加したと理解できる。

また、PMDA/TFDB は正の温度依存性を示し、PMDA/ODA は負の温度依存性を示すこと



**Fig.5** Relationships between  $d\Delta n_{yx}/dT$  and  $\Delta n_{yx}$  for Uniaxially drawn PI films.

から、これらの共重合体を用いれば  $R$  の温度依存性の小さなポリイミドが作製可能であると考えられる。そこで、これらの共重合体 [ODA:TFDB=1:2] を新たに調製した。Fig.6 に各ポリイミドのそれぞれの温度におけるリターデーションの変化の割合の平均値を示す(エラーバーは延伸比の異なる試料によるもの)。これより、PMDA/ODA と PMDA/TFDB の共重合体は非常に小さな温度依存性を有することが示された。この結果は光学リターデーションに温度依存性が存在しない(アサermalな)複屈折材料が調整可能であることを示している。

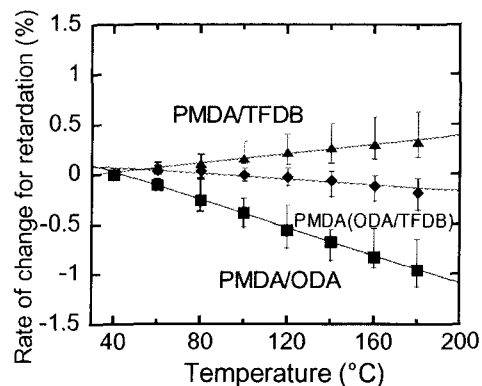


Fig. 6 Temperature dependence of optical retardation ( $R$ ) for homo-and copolyimides.

#### 4. 結論

3種の一軸延伸ポリイミド薄膜を用いて  $R$  の温度依存性を測定し解析を行った。また、偏光ATR FT-IR法を用いてこれらポリイミドの  $\Delta n^0$  (@ $\lambda=1307$  nm) を算出した (BPDA/PDA:0.51, PMDA/ODA:0.33)。BPDA/PDAの非常に大きな  $\Delta n^0$  は分子構造の直線性が高いこと、繰り返し単位中の芳香環の割合が高いため密度が上昇するとともに屈折率が上昇したことによる。また、Si基板上に作製されたポリイミド薄膜の膜厚方向の膨張率は体積膨張率の大きさの順序と同じとなった (BPDA/PDA:152 ppm/K, PMDA/ODA:164 ppm/K, PMDA/TFDB:188 ppm/K)。  $R$  の温度依存性は、温度上昇において膜厚膨張の影響が小さいポリイミド (BPDA/PDA, PMDA/ODA) では  $R$  値が減少し、膜厚膨張の影響が大きいポリイミド (PMDA/TFDB) では  $R$  の値が増加した。

謝辞：温度可変分光エリプソメトリーの測定と解析にご協力いただきました J.A.Woolam 社と同社の堤浩一様にお礼を申し上げます。

#### 参考文献

- [1] H. Ma, A. K. Y. Jen, and L. R. Dalton, *Adv. Mater.*, **14**, 1330 (2002).
- [2] S. Ando, T. Sawada, and Y. Inoue, *Electron. Lett.*, **29**, 2143 (1993).
- [3] S. Matsuda and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B; Polym Phys.*, **41**, 418 (2003).
- [4] S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 319 (2001).
- [5] Y. Terui and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B; Polym Phys.*, **42**(12), 2354 (2004).
- [6] M. Hasegawa, N. Sensui, Y. Shindo, and R. Yokota, *Macromolecules*, **32**, 387 (1999).
- [7] C. Cha and R. J. Samuels, *SPE ANTEC.*, **39**, 2896 (1993).
- [8] S. Ando, Y. Watanabe, and T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5254 (2002).