

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

聚亞醯胺-二氧化矽及聚亞醯胺-二氧化鈦混成薄膜材料
之製備及其在光波導元件應用(2/2)

Preparation and Characterization of Polyimide-SiO₂ and
Polyimide-TiO₂ Hybrid Thin Films and Their
Applications on Optical Waveguides (2/2)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC90-2216-E002-022

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

個別計畫：計畫主持人：陳文章

處理方式： 可立即對外提供參考
(請打√) 一年後可對外提供參考
 兩年後可對外提供參考
(必要時本會得展延發表時限)

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系

中華民國 91年9月30日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
聚亞醯胺-二氧化矽及聚亞醯胺-二氧化鈦混成薄膜材料之製備
及其在光波導元件應用(2/2)

Preparation and Characterization of Polyimide-SiO₂ and
Polyimide-TiO₂ Hybrid Thin Films and Their Applications on
Optical Waveguides (2/2)

計畫編號：NSC90-2216-E002-022

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：陳文章 臺灣大學化工系 教授

一、中文摘要

在本研究中，三種聚亞醯胺-二氧化矽混成光學薄膜以溶膠法合成，並經由旋轉塗佈及多段式烘烤製程製備完成。所製備高透光性及高二氧化矽含量混成薄膜具有均勻結構、高平坦度及良好耐熱性質。混成薄膜的折射率及雙折射性質隨著二氧化矽含量增加而下降，而阿貝數則隨之上升。平面光波導由混成薄膜製備，並以二氧化矽為包覆層。由混成薄膜製備之平面光波導其光傳損失在波長1310 nm為0.5-1.9 dB/cm，均小於所對應聚亞醯胺平面光波導，顯示聚亞醯胺-二氧化矽混成薄膜在光學元件具備極高應用潛力。

關鍵詞：溶膠法、聚亞醯胺-二氧化矽混成材料、光波導

Abstract

Three series of the polyimide-silica hybrid optical thin films were synthesized by using an in-situ sol-gel reaction combined with spin coating and multi-step baking processes in this study. Highly transparent and silica content hybrid thin films were obtained and have homogeneous structures, high planarity, and good thermal stability. The refractive indices and birefringence of

the prepared hybrid thin films decrease with increasing the silica content while the Abbe number shows the opposite trend. Optical planar waveguides were prepared from the prepared hybrid thin films using thermal oxide as the cladding layer. The optical losses of these hybrid planar waveguides at 1310 nm are 0.5 - 1.9 dB/cm and lower than their parent polyimide planar waveguides and thus have highly potentials in optical devices.

Keywords: sol-gel, polyimide-silica hybrid materials, waveguides

二、計劃緣由與目的

有機-無機混成材料因同時具備有機及無機材料優點，在積體電路和光電元件極具應用潛力而獲得廣泛的注意和研究。文獻中有關聚亞醯胺-二氧化矽混成材料之結果顯示此材料具良好機械性質及耐熱性，但尚未有光學元件應用之研究。為符合光學元件應用需求，混成材料須具高度均勻結構以避免散射，同時能達到高折射率變化範圍（即提高二氧化矽含量），並能以旋轉塗佈製備薄膜。本研究中分別使用BPDA-ODA、PMDA-ODA及6FDA-ODA三種聚亞醯胺，與TMOS經溶膠法製備聚亞

醯胺-二氧化矽混成光學薄膜。對於混成薄膜進行結構分析與性質測試，以期獲得結構與性質之關係。並以此混成薄膜製備平面光波導（以二氧化矽為包覆層），量測相關光學性質，以瞭解聚亞醯胺-二氧化矽混成薄膜在光學元件與光波導之應用特性與潛力。

三、研究方法

1. 藥品及材料

4,4-biphtalic anhydride, (BPDA, 97+%, TCI), pyromellitic dianhydride (PMDA, 99%, Acros), 4,4'-hexafluoroisopropylidenediphthalic anhydride (6FDA, 99%, Lancaster), oxydianiline, (ODA, 99%, TCI) 3-aminopropyltrimethoxysilane (APrTMOS, 98+%, TCI), tetramethoxysilane, (TMOS, 98+%, TCI), N-methyl 2-pyrrolidinone (NMP, 99.6%, Tedia), N,N-dimethylacetamide (DMAc, 99.98%, Tedia)

2. 聚亞醯胺-二氧化矽混成薄膜及平面光波導之製備

本研究以溶膠法製備三種組成、不同比例聚亞醯胺-二氧化矽混成薄膜，三種聚亞醯胺分別為BPDA-ODA、PMDA-ODA及6FDA-ODA，使用組成比例及二氧化矽含量置於表一。圖一為混成薄膜製備方式，所製備前驅溶液以3000rpm旋轉60秒塗佈在矽晶片或二氧化矽層（平面光波導），經多段式烘烤製程製備完成。

四、研究成果與討論

三個系列聚亞醯胺-二氧化矽混成材料均能製備二氧化矽含量50wt%以上，且具良好性質之薄膜。圖二為所製備混成薄膜紅外線吸收光譜，顯示混成材料同時含聚亞醯胺及二氧化矽結構。圖三為近紅外線吸收光譜，其吸收峰符合理論計算。實驗及理論計算吸收峰位置於1660、1412、1128nm，且在1319及1550nm通訊波長並無

明顯吸收，證明此材料可應用於光波導。

由SEM觀察混成薄膜表面顯示具高度均勻結構與平坦度，未觀察到超過20nm以上顆粒。由AFM所量測的薄膜表面方根粗糙度 R_q 列於表二，亦顯示混成薄膜具良好平坦度且其表面粗糙度均小於原本聚亞醯胺薄膜。由熱重分析結果，混成材料的熱裂解溫度 T_d 均在520°C以上，顯示優良耐熱性質，可承受元件後段製程溫度。

圖四及圖五顯示混成薄膜在波長190-900nm的折射率 n 及吸收係數 k ，折射率(633nm)與阿貝數 V_D 亦列於表二。隨著二氧化矽含量增加，混成薄膜的折射率與阿貝數增加而吸收係數降低。薄膜在500nm之後的吸收係數皆趨近於零，顯示在此區域具良好透光性。

圖六顯示所製備光波導TE及TM折射率，BPDA-ODA及PMDA-ODA具雙折射性質($n_{TE} > n_{TM}$)，二氧化矽含量增加會降低薄膜折射率及雙折射性質。混成薄膜所製備平面光波導之光傳損失 α 列於表二，在波長1310 nm為0.5-1.9 dB/cm，均小於所對應聚亞醯胺平面光波導。

圖七為混成薄膜厚度 h 對於旋轉塗佈轉速 ω 關係，由圖知其符合 $h = K\omega^b$ 關係式，而指數 b 隨二氧化矽含量增加而降低，此結果由前驅溶液中溶劑的揮發性及比例所控制。由上述結果顯示聚亞醯胺-二氧化矽混成薄膜具有良好性質，並在光學元件具備極高應用潛力。

五、計劃成果自評

1. 本研究研究成果與研究目標相符：

研究目標	研究成果
以溶膠法製備不同組成比例之聚亞醯胺-二氧化矽混成光學薄膜與光波導。	成功製備不同組成比例之聚亞醯胺-二氧化矽混成光學薄膜與光波導。
分析聚亞醯胺-二氧化矽混成薄膜組成、比例及結構對性質之關係，量測及分析其光波導特性。	已比較不同組成比例聚亞醯胺-二氧化矽混成薄膜結構及性質，並已量測、分析光波導特性。

2. 論文發表(SCI期刊兩篇，審查中兩篇，

國際研討會兩篇)：

1. Chang, C. C.; Chen, W. C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2001, 39, 3419-3427.
2. Chang, C. C.; Chen, W. C. *Chem. Mater.* in press.
3. Chang, C. C.; Chen, W. C. *J. Electrochem. Soc.* submitted for publication.
4. Chang, C. C.; Chen, W. C. *J. Polym. Res.* submitted for publication.
5. C. C. Chang, and W. C. Chen, (2001), 2001 "Synthesis and Optical properties of Polyimide-silica Hybrid Optical Films", (a)MRS Fall meeting, Boston, USA, Nov. 26-30;(b) Second International Symposium on Polyimides and Other High Temperature Polymers, Newark, USA, Dec. 3-6.

六、參考文獻

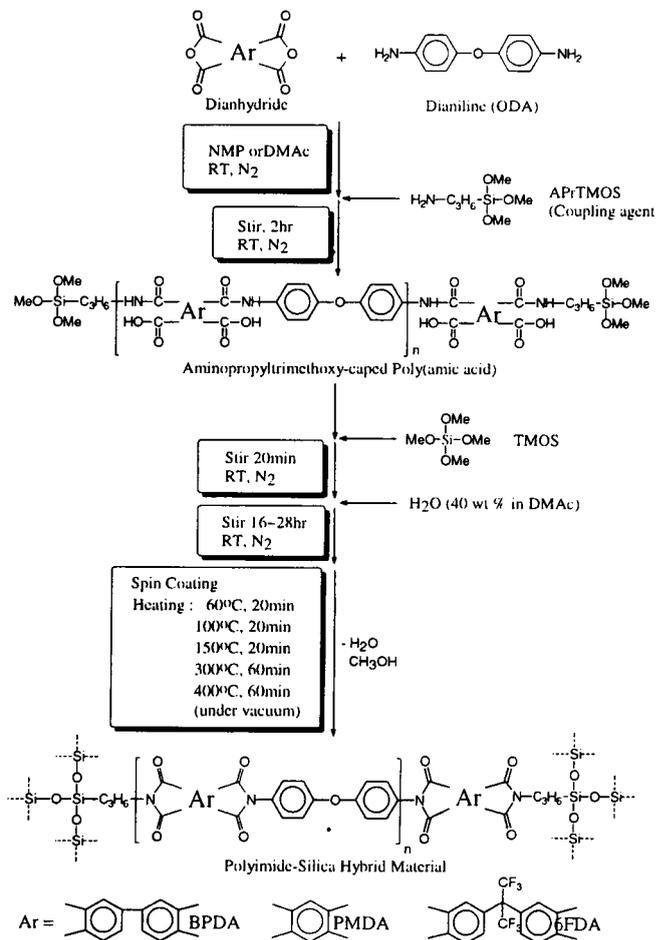
1. C. Z. Xu, L. Eldada, C. J. Wu, R. A. Norwood, L. W. Shacklette, J. T. Yardley, and Y. Wei, *Chem. Mater.* 1996, 8, 2701
2. Chen, Y.; Iroh, J. O. *Chem. Mater.* 1999, 11, 1218.
3. Chang, C. C.; Chen, W. C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2001, 39, 3419.

表一、混成薄膜組成比例 (wt%)

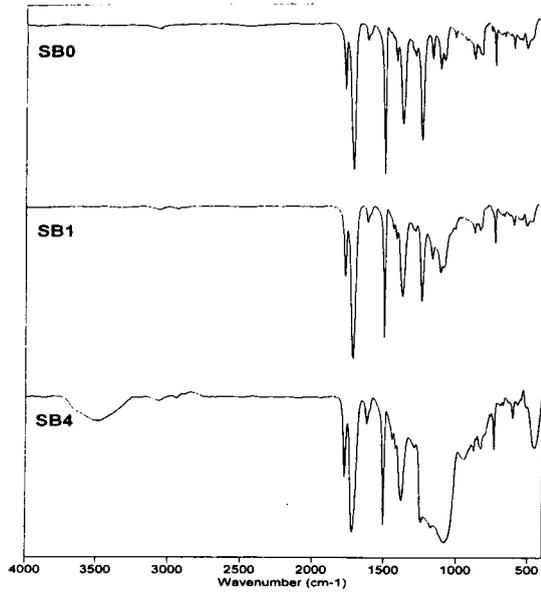
	BPDA PMDA 6FDA	ODA	APTMS	TMOS	Silica Content
SB0	59.5	40.5	0	0	0
SB1	45.4	20.6	18.4	15.6	15.6
SB2	30.9	14.0	12.5	42.6	32.6
SB3	25.4	11.5	10.3	52.7	40.5
SB4	18.8	8.5	7.7	65.0	51.9
SP0	52.1	47.9	0	0	0
SP1	38.1	23.3	20.9	17.7	17.4
SP2	32.4	19.8	17.7	30.1	24.5
SP3	24.9	15.2	13.6	46.3	35.5
SP4	20.2	12.4	11.1	56.4	43.7
SP5	17.0	10.4	9.3	63.3	50.0
SP6	14.7	9.0	8.0	68.3	54.9
SF0	68.9	31.1	0	0	0
SF1	49.3	14.8	13.3	22.5	16.5
SF2	34.0	10.2	9.2	46.6	32.2
SF3	25.9	7.8	7.0	59.3	42.9
SF4	20.0	6.0	5.4	68.6	52.3

表二、混成薄膜性質分析結果

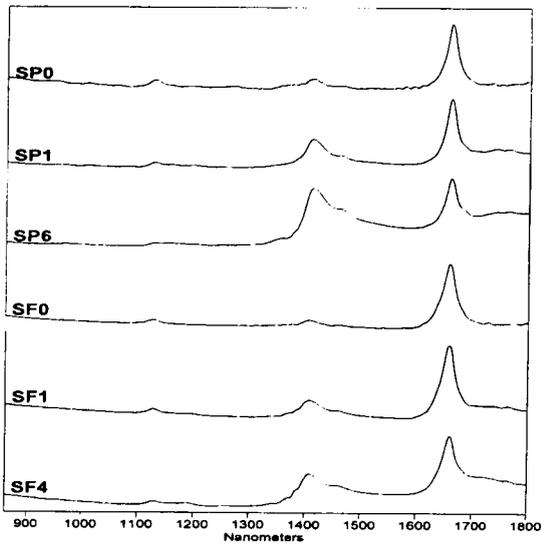
	R _q (nm)	T _d (°C)	n	V _D	α (dB/cm)
SB0	5.96	598	1.75	13.2	1.3
SB1	0.30	571	1.71	15.1	1.1
SB2	0.70	579	1.65	16.8	0.6
SB3	0.43	574	1.62	17.8	0.5
SB4	0.51	558	1.59	19.6	0.5
SP0	0.63	591	1.74	14.6	2.9
SP1	0.33	551	1.66	16.5	1.1
SP2	0.34	551	1.62	17.9	1.9
SP3	0.28	548	1.61	19.7	1.3
SP4	0.26	531	1.58	20.5	0.9
SP5	0.28	548	1.56	21.1	1.3
SP6	0.28	542	1.53	22.0	0.9
SF0	0.41	548	1.59	20.4	1.7
SF1	0.28	529	1.57	20.2	0.5
SF2	0.30	538	1.54	22.7	0.8
SF3	0.30	526	1.52	24.5	1.0
SF4	0.30	537	1.50	27.2	1.2



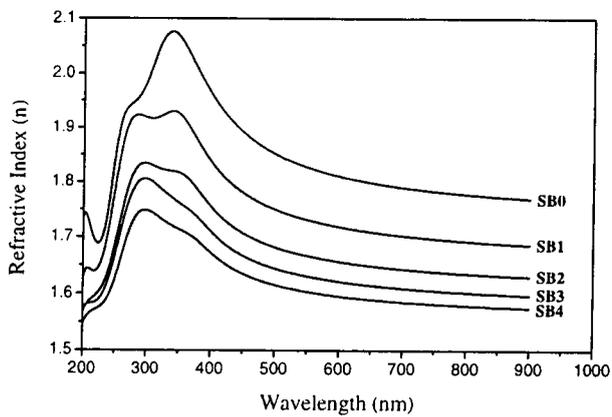
圖一、聚亞醯胺-二氧化矽混成薄膜製備反應式



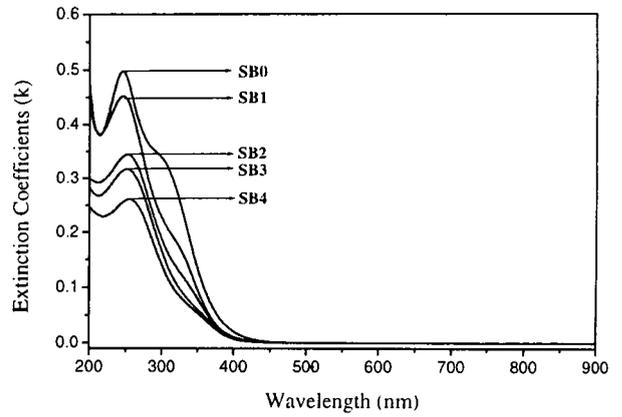
圖二、混成薄膜紅外線吸收光譜



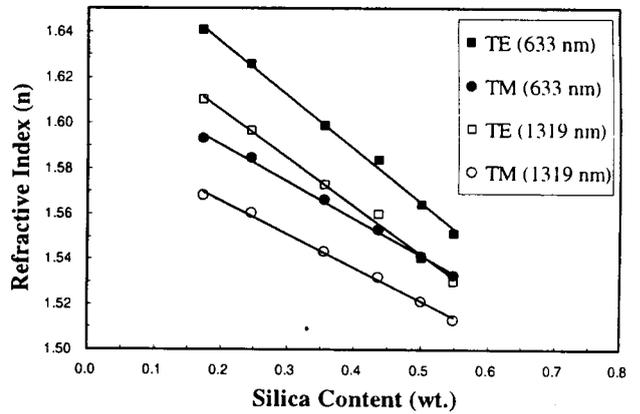
圖三、混成薄膜近紅外線吸收光譜



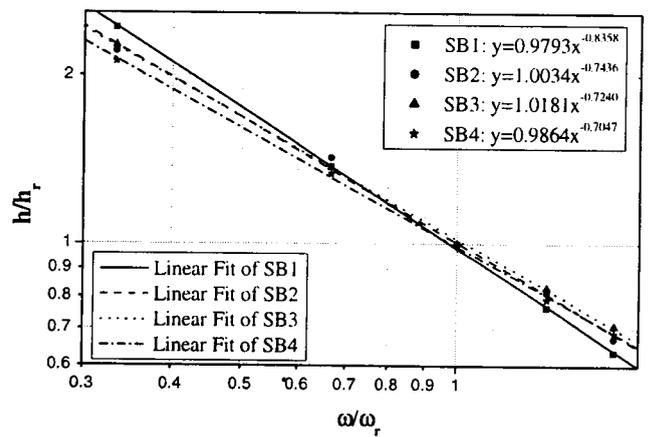
圖四、混成薄膜在 190-900nm 的折射率



圖五、混成薄膜在 190-900nm 的吸收係數



圖六、所製備光波導 (SP 系列)TE 及 TM 折射率



圖七、混成薄膜厚度 h 對於旋轉塗佈轉速 ω 關係