

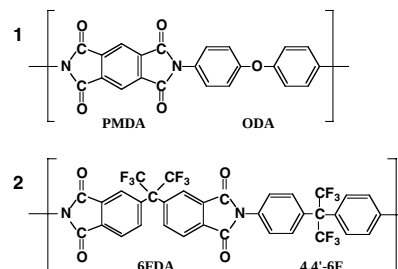
『含フッ素ポリイミドの光学物性と応用』

東京工業大学・有機高分子物質専攻 安藤 慎治

第1節 はじめに.

ポリイミド(PI)は有機高分子物質の中で最高レベルの熱的安定性(標準値として250 以上のガラス転移温度と400 以上の熱分解開始温度)、機械的靱性と柔軟性、優れた電気特性(絶縁性、誘電特性)を有するためにスーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれ、これまでもエレクトロニクスや航空宇宙の分野で幅広く使われてきた[1,2]。エレクトロニクス分野では加えて低誘電率と低熱膨張率が、航空宇宙用途では耐紫外線/放射線性、耐湿熱性、耐薬品性などが求められている。一方、このポリイミドを光通信や光インターコネクション用の光学部品材料に適用する研究が近年進められ、この分野では近赤外光に対する高い透明性と低い吸湿性、そして光学用半導体部品とのハイブリッド化やモノリシック化を可能とするハンダ耐熱性(270 ~ 300)が要求されている[1a]。しかし、無水ピロメリト酸(PMDA)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)から合成されるポリイミド(PMDA/ODA, 通称 Kapton分子構造: 1)に見られるように、汎用PIは可視光の吸収端が500 nm付近まですそを引き、黄褐色~茶褐色に着色しているだけでなく、ナノ~サブミクロンオーダーの秩序構造が存在するため、紫外・可視域のみならず近赤外域の光透過性も高くない。これらの欠点を克服し、PIを光学材料として用いるために有効な方法としてフッ素の導入がある。

テフロンに代表されるように、含フッ素高分子は低吸水率、低誘電率撥水撥油性、化学的安定性、熱的安定性、難燃性などの優れた特性を示す[3]。しかし一方で耐溶剤性、機械的強度、接着性、他材料との親和性などの低下などを引き起こすことも知られている。高分子の化学構造中のC-H結合は原理的にC-F結合に置き換えることが可能であり、したがってこれまでも数多くの含フッ素PI原料が合成されてきた。ポリイ

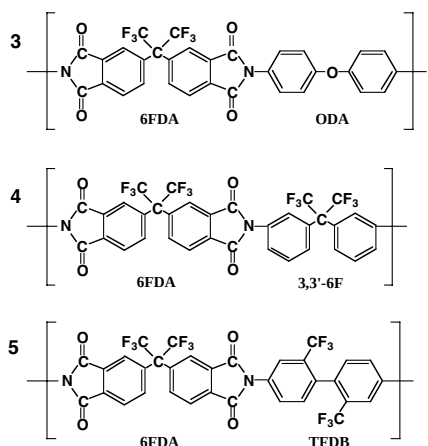


ミドのフッ素化は一般に、 . 誘電率と屈折率の低下、 . 可視光および近赤外光の透過性向上、 . ガラス転移温度(Tg)の低下、 . 原料の反応性の変化(特に原料ジアミンの反応性低下)、 . 自由体積の増加、 . 吸水率の低下、 . 熱分解温度の上昇、 . 溶解性の向上、 . 気体透過性の向上、 . 耐放射線性の向上、 . 熱膨張率の増加をもたらすと言われている[4]。優れた含フッ素PI光学材料を開発する際のポイントは、ポリイミド本来の特性を減ずることなく、フッ素の優れた特性を引き出すことにある。

第2節 ポリイミド光学材料とは？

2.1 含フッ素ポリイミドの誕生.

1964年にDuPont社のRogersら[5]は2つのベンゼン環をヘキサフルオロイソプロピリデン基(-C(CF₃)₂-:6F結合と呼ぶ)でつないだ酸無水物(6FDA)とジアミン(4,4'-6F)からポリイミドを合成し(2)、得られたフィルムが無色透明で極性溶媒に可溶であることを見出した。NASAのSt.Clairらは6FDAとエーテル結合を含むジアミンから各種のPIを合成し、これらが可視域での高い透明性、低い誘電率(ε)、高い溶媒溶解性を持つことを報告した[6-10]。分子内に6F結合、エーテル(-O-)結合、スルホン(-SO₂-)結合を有するジアミンと6FDAから合成されるPIは、1に比べ吸収端が100 ~ 150 nmも短波長へ移動しており、無色かまたはごく薄い黄色を呈する。加えて、6FDAから合成されるポリイミド



の多くが極性溶媒に可溶であり、しかも非晶性である。6FDAから合成されるPIは、300 前後の耐熱性(ガラス転移点：T_g)を持ち物性のバランスが良いことから、現在に至るまで代表的な含フッ素PIとなっている。

IBMのReuterら[11]は、光導波路材料としての含フッ素PIに注目し、2, 3, 4に示す3種のPIの光学特性を報告した。St.Clairらが示したように6FDA系PIは電子遷移吸収の吸収端が短波長側に移動するため、波長0.63 μmにおける含フッ素PIの光透過損失 (0.2 dB/cm)は汎用PIの1/10以下となる。但し、300 以上で熱処理すると秩序構造が発生し、これが散乱中心となって光損失が急速に増加 (2.5 dB/cm) する。Fegerら[12]はこの熱処理温度の上昇に伴う光透過損失の増加が、波長0.63 μmでは顕著だが0.83 μmでは少なくなることを報告した。一方、佐々木ら[13]は6FDA/TFDB 5)のポリイミドの光透過性が、350 の熱処理後も波長1.3 μmにおいて0.16 dB/cmと低い値に保たれることを示した。また、Wuら[14]は6FDA/TFDBに耐熱性の光非線形性色素を混入して分極処理を行い、ポリイミドと色素の親和性が高く、しかも高温での特性劣化が少ないことを報告している。

2.2 光透過損失の原理と低減化

高分子材料を光ファイバーや光電子集積回路における光導波路など、近赤外域(波長0.85 ~ 1.65 μm)における光伝搬媒体として用いる場合にまず問題となるのは、その大きな光透過損失である。高分子材料における光の損失原因には、大きく分けて「散乱」と「吸収」の2つがあるが、

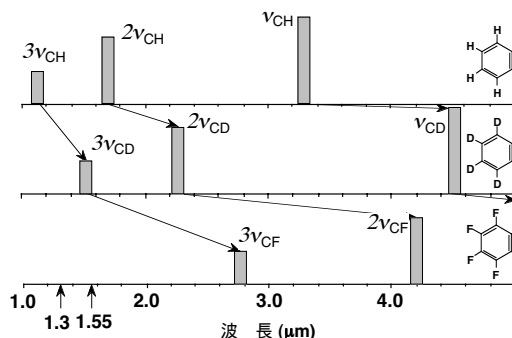


図1 H-C-H , D-C-D , F-C-F の近赤外～赤外域に現れる赤外伸縮振動の基本吸収と高調波吸収[18].

光通信や光インターコネクションに用いられる光の波長は、技術の進展とともに長波長化しており(可視光から0.85, 1.30, 1.55 μmへ)、分子の化学構造に本質的な赤外振動吸収による光損失が支配的となって、高分子材料の光透過特性に大きな制約となることが危惧されている。特にポリメタクリル酸メチル(PMMA)やポリスチレン(PS)に代表される従来のプラスチック材料は、可視域において高い光透過特性を示すものの、近赤外域では大きな光透過損失を引き起こす。プラスチック材料を近赤外域の導光媒体として使うにあたっては、C-H結合に起因する高調波を小さくし、その基本振動を長波長側へ移動させることが必要となるが、そのための方策として、すでに分子鎖内の水素の重水素(D)やフッ素(F)による置換が提案されており、PMMAやPS中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料について、光ファイバーや光導波路としての具体的な検討がなされている[15-17]。図1は光通信波長域である1.0 ~ 1.7 μmに影響を及ぼすC-H結合の2次、3次の高調波が、重水素化およびフッ素化で長波長側へ移動する様子を示したものである[18](簡略化のため変角振動との結合音は省略してある)。重水素置換は1.3 μmにおける低損失化には寄与するが、C-D結合の3次高調波が1.5 μm付近に存在するため、光通信波長全域での吸収ピーク低減には不十分である。

全芳香族ポリイミドはアルキル鎖のC-H結合を持たず、単位体積あたりのC-H結合の分率が低いいため、PMMAやPSに比べると近赤外域における光透過性が高い。但し、H₂OのO-H結合振

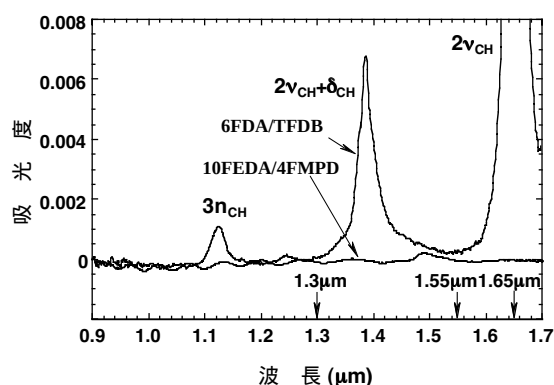
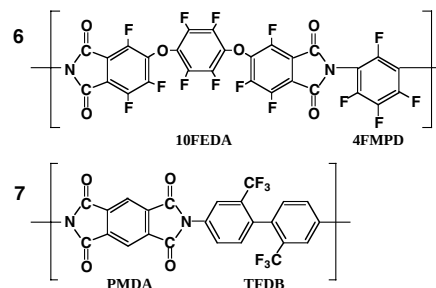


図2 部分フッ素化ポリイミド5と全フッ素化ポリイミド6(膜厚 55 nm)の透過スペクトル[18].

動の強い吸収が1.4 μm付近に存在するため、従来のポリイミドのように吸湿性の高い高分子は、近赤外域の光学用途には適さない。一方、含フッ素PIは、通常のポリイミドに比べて可視光の透過性が大幅に向上しており、またフッ素の導入で屈折率や誘電率が下がるとともに、フッ素の撥水性のために水分の吸収が抑えられるため、光学用途に適する。含フッ素PIの単位体積当りの水素数比はPMMAやPSの1/3以下と小さく、かつこれらの水素はベンゼン環に直接結合した一種のみであるため線幅の増大を引き起こさない。含フッ素PI 6FDA/TFDB5の近赤外域での光吸収スペクトルを図2に示す。0.1 dB/cm以上の吸収損失を引き起こすのは、芳香族C-H結合の第2次高調波($2\nu_{\text{CH}}$; 1.65 μm)、第3次高調波($3\nu_{\text{CH}}$; 1.15 μm)と ν_{CH} とC-H変角振動の結合音($2\nu_{\text{CH}} + \delta_{\text{CH}}$; 1.40 μm)、及び吸着した水分に起因するO-H結合の第2高調波($2\nu_{\text{OH}}$; 1.44 μm)である。1.55 μm帯は「窓」の位置に存在するため0.1 dB/cm以下の光損失値を示しているが、1.30 μm帯では $2\nu_{\text{CH}}$ 及び $2\nu_{\text{OH}}$ の吸収がわずかにかかっている。 $2\nu_{\text{OH}}$ に由来する部分は試料の作成過程から水分の混入原因を完全に除去すれば解決することができるが、 $2\nu_{\text{CH}}$ の“すそ”による部分はこの材料に本質的な吸収である。このように、これまで開発された含フッ素PIは分子鎖中にフェニル基C-H結合を有するため、この結合の伸縮振動の高調波あるいは伸縮振動高調波と変角振動の結合音が近赤外域に表われ、1.30 ~ 1.55 μmにおける光吸収損失はなお無視できるほど小さくはない。また低損失を



達成できる波長域は「窓」と呼ばれる部分に限定されている。次世代のプラスチック光学材料には、近赤外の広い範囲で低光損失であることが期待されており、そのためには光通信波長全域で吸収ピークが存在しないことが望ましい。そこで、安藤ら[18-21]により“全フッ素化ポリイミド”6が合成された。図2に光吸収のスペクトルを示す。1.48 μm付近に微弱な吸収があるほかは、近赤外域の全域で吸収ピークが見られず、特に今後の光通信で中心となる1.53 ~ 1.58 μm帯で優れた光透過性を示している。但し、このPIに用いた酸無水物である10FEDAはPMDAと同等かやや大きな電子吸引性を有するため、フィルムは黄色に着色しており、可視域での光透過性は部分フッ素化PIに及ばない。

2.3 屈折率と複屈折の制御

一般に含フッ素PIは非晶性と透明性が高く、実用上十分な耐熱性を有しており、誘電率と吸湿性も低いため、光学用PIとして用いられることが多い。小勝負ら[22-24]は含フッ素PIの化学構造による屈折率と複屈折の変化を調べるため、(1) ジアミンをTFDBに固定して酸無水物の構造を変化させた場合(図3a)と、(2) 酸無水物を6FDAに固定してジアミンの構造を変化させた場合(図3b)について、ポリイミドの化学構造が屈折率と複屈折に与える影響を調べた(図中で用いている記号は文献1aを参照)。どちらの場合もポリイミドのフッ素含量の増加とともに平均の屈折率(n)が減少していく傾向がみられるが、図3aではTFDBが剛直な構造を持つため、得られるポリイミドの複屈折 $\Delta n (=n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}})$ は原料の一方である酸無水物の構造に依存して大きく変化する、 $\text{PMDA} > \text{P3FDA} > \text{sBPDA} > \text{P2FDA} > \text{BTDA} > \text{10FEDA} > \text{6FDA}$ の順となっている。一方、図3bに見られるように、Reuterら[11]が

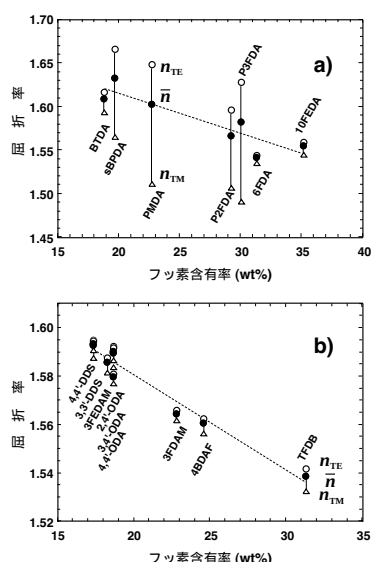


図3 a) ジアミンをTFDBに固定した場合の酸無水物の構造によるポリイミド薄膜の屈折率(n_{TE}, n_{TM})と複屈折(Δn)の関係, b) 酸無水物を6FDAに固定した場合のジアミンの構造によるポリイミド薄膜の屈折率と複屈折の関係 [1,22-24].

明らかにしたのと同様、酸無水物として6FDAを用いるといかなるジアミンを用いても Δn の小さなポリイミドが得られ、フッ素含量との相関も高い。これらの結果は、PIの化学構造に含まれるフッ素含量によっては比較的容易に制御できるのに対し、 Δn の制御はやや困難であることを示している。

そこで松浦ら[25]は、2種の含フッ素PIの共重合によって n_{TE}, n_{TM} ($\lambda=1.32 \mu\text{m}$)と Δn の同時制御を試みた(図4a)。PMDA/TFDB 7)の Δn は0.1232、一方、6FDA/TFDB 5)の Δn は0.0082と大きく異なるので、共重合体において後者の含量の増加とともに平均の屈折率 n は急激に低下し、70%以上で n はほぼ一定となる。また6FDA/TFDB含量0~100%で、 n は3.4%変化させることができる。松浦ら[26,27]は引き続いて、6FDA/ODA 3)の Δn (0.0072)が5)とほぼ同等で、しかも n が3.1%大きいことに注目し、これらの共重合体を合成して屈折率の測定を行った(図4b)。屈折率は6FDA/TFDBの含量に対して直線的に変化し、しかも Δn は全ての範囲で0.0069~0.0082と低く、複屈折を一定にしたまま屈折率を変化させることができる。これは共重合比が変わっても Δn が一定であるため、TE

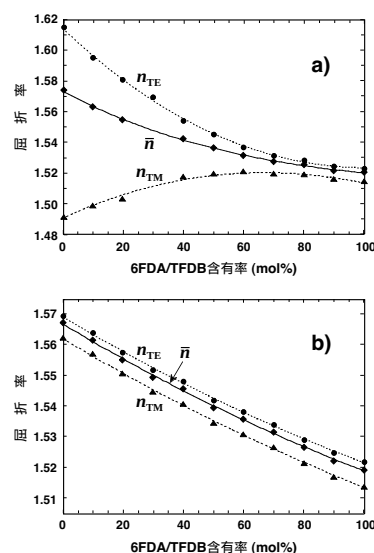


図4 a) {PMDA/TFDB-6FDA/TFDB}共重合体の屈折率(n_{TE}, n_{TM})の変化[25], b) {6FDA/4,4'-ODA-6FDA/TFDB}共重合体の屈折率の変化[27].

偏光(電界が膜面と平行となる偏光)、TM偏光(垂直となる偏光)の双方での屈折率制御が容易となり、光導波路の偏波依存損失(TEとTMモードの損失の差)を大幅に低減できる。この特性は、任意の屈折率差をもつ光導波路や光ファイバーの作製に好適である。一方、10FEDAから合成される全フッ素化ポリイミド(6)の Δn は0.004とさらに小さく、全芳香族ポリイミドで最低レベルの値が得られている[18-21]。

他の手法として、丸尾ら[28]は、含フッ素PI: 5に電子線を照射することで分子内のフッ素原子が脱離するため屈折率が高くなることを見出し、また照射量を変えることで屈折率を精密に制御できることを示した。電子線を細く絞ることにより、ポリイミド薄膜に直接、光導波路を描画できる。また、吉田ら[29]は含フッ素PIに屈折率の大きな TiO_2 微粒子を分散させ、波長 $0.63 \mu\text{m}$ において屈折率を1.550から1.560まで制御している。 TiO_2 微粒子をナノメートルサイズにすることによって光の散乱が抑制され、微粒子を4 wt%混ぜ込んだ含フッ素PIの光損失は1.4 dB/cmと報告している。

2.4 屈折率の波長依存性

光学材料の屈折率の波長依存性はアッペ数で評価するのが一般的であるが、芳香族ポリイミ

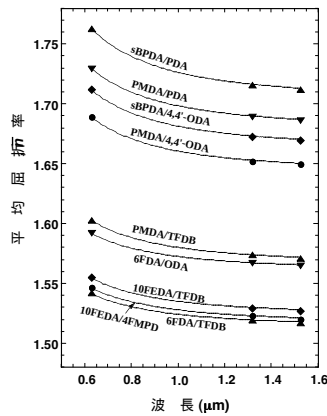


図5 ポリイミド9種の平均屈折率の波長依存性 (波長分散)

ドは 400 ~ 550 nm に吸収端を持ち、吸収端の近傍では屈折率の異常分散が生ずるため、可視長波長域 ~ 近赤外域での分散評価には適さない。安藤ら[30]は、9種の芳香族ポリイミドについて、0.633, 1.312, 1.523 μm の3波長における平均の屈折率 $n_{0.633}$, $n_{1.312}$, $n_{1.523}$ を測定し、Cauchyの式 $n(\lambda) = n_{\infty} + C/\lambda^2$ による近似曲線を示した (図5)。ここから得られた無限波長での屈折率 n_{∞} と波長分散係数 C は線形関係にあり、屈折率の高いポリイミドほど波長依存性が大きいことが明らかとなった。得られた近似式を用いて、測定が比較的容易な $n_{0.633}$ から $n_{1.312}$, $n_{1.523}$, n_{∞} を推定することが可能である。

2.5 熱光学係数とその制御

高分子物質の大きな屈折率の温度依存性 (dn/dT : TO 係数) に着目し、高分子材料を使用した光制御回路の開発が行われている。温度変化に伴い屈折率が変化する現象は熱光学 (TO) 効果

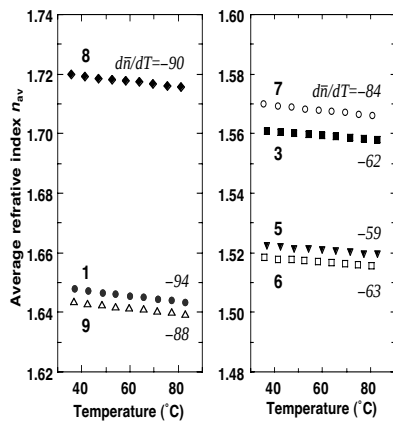
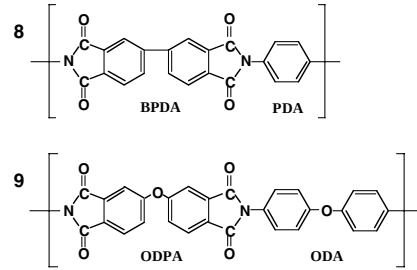


図6 ポリイミド7種の平均屈折率の温度依存性(熱光学係数)[32,33].



と呼ばれ、光導波路分野では TO スイッチ可変アッテネーターなどの制御回路や、温度補償回路などに広く利用されている。光回路は Si などの基板上に作成されるため、回路の設計及び評価のためには基板上に作成したフィルムの TO 係数をその偏波依存性ととともに評価する方法が必要となる。しかし、近年まで高分子材料の TO 係数が報告された例は塊状試料に限られていた。小林ら[31]は含フッ素 PI を用いて作成した光導波回路 (AWG (後出)) の温度特性から $dn/dT = -150$ ppm/K を得ている。最近、照井ら[32,33]は、シリコン基板上に7種の全芳香族 PI フィルム (1, 3, 5, 6, 7, 8, 9) を作成し、プリズムカップリング法により TO 係数とその異方性を測定した (図6)。等方平均値 (dn_{av}/dT) は -59 ~ -94 ppm/K で、非晶性の PI では屈折率が高いほど dn_{av}/dT が大きくなる傾向が見られた。また、全ての PI フィルムにおいて面内方向の dn_{TE}/dT は厚さ方向の dn_{TM}/dT よりも絶対値が大きく、また屈折率や複屈折の大きさにあまり依存しない -9 ~ -39 ppm/K の顕著な異方性 (dn_{TE}/dT dn_{TM}/dT) が見られた。ポリイミドの TO 係数に異方性が存在することは、熱光学スイッチの特性に偏波依存性が現れることを示唆している。

第3節 ポリイミドの光学部品への応用 [34].

3.1 薄膜光フィルタ基板

含フッ素 PI の可視光に対する優れた光透過性、耐熱性、柔軟性、薄膜としての加工容易性を利用した応用例として、“薄膜光フィルタ”の支持基板が挙げられる。光通信分野においては、波長の多重化による大容量の信号伝送の検討が盛んであるが、光フィルタは特定領域の波長の光を透過し、残りの波長の光を反射する機能を有している。光フィルタは光の透過/反射を行う誘電体多層膜と、それを支持する基板で構成され

ているが、このフィルタを光ファイバや光導波路等の光回路に挿入して使用する場合、光回路の切断に伴う放射損失を低減するため、フィルタの膜厚は20 μm 以下であることが要求される。従来の塊状(バルク)型光フィルタでは、支持基板としてガラス基板を用い、その上に TiO_2 と SiO_2 の多層膜をスパッタリングにより形成して作製されていたが、薄膜化にはガラス基板を薄く研磨する経費がかかり、また研磨後のフィルタは極めて脆いため光回路への挿入が困難であった。そこで小口ら[35]は、フィルタの支持基板として薄膜形成が容易で、光透過性と耐熱性に優れた含フッ素PI : 7に着目し、これを支持基板とした薄膜フィルタを作製した。ガラス基板及び含フッ素PI基板を用いて作製した1.3 μm 透過 / 1.55 μm 反射の光フィルタにおいて、ほぼ同一の特性が得られており、この薄膜光フィルタは現在、導波路型の光波長多重モジュールや光ファイバ通信における伝送路の光監視システムに広く用いられている。

3.2 薄膜ポリイミド波長板

剛直な分子構造を有する含フッ素PIの大きな複屈折性と優れた光透過性を利用した応用例に、" 薄膜ポリイミド波長板"がある。光通信に用いられているSi基板上の石英系平面光波回路は、小型で高機能しかも量産性に優れた光デバイスであるが、光の干渉を利用した導波路型光部品では、光導波路の複屈折に起因する偏波依存性が大きな問題となっていた[36]。これを解決する手法として、光波回路の光路中央に1/2波長板を挿入する偏波モード交換法が提案されている。しかし、水晶を用いた従来の1/2波長板はその膜厚が92 μm もあるため、過剰挿入損失(放射損失)が5 dB以上となるこの大きな損失を低減するためには、波長板の膜厚を薄くしなければならず、そのためには複屈折の大きな材料で波長板を作製する必要がある。また、薄膜の波長板を光回路に挿入して使用するためには、前節の光フィルタと同様、挿入時の作業容易性や使用波長での優れた光透過性、ヒートサイクルや湿熱環境に対する信頼性も求められる。そこで安藤ら[37-40]は、分子構造が剛直な 7に着目

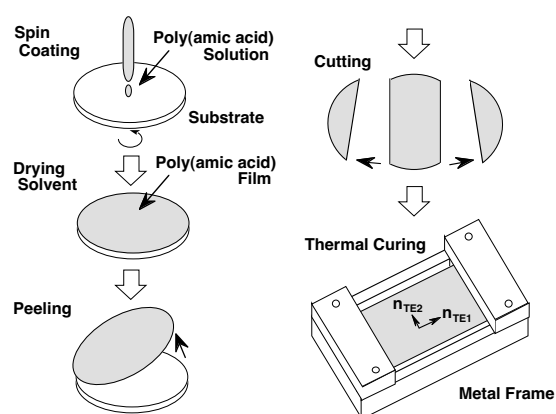


図7 剛直ポリイミドの自発配向を利用した薄膜PI光波長板の作製方法 [37-40].

し、ポリイミド波長板の開発を検討した。通常のポリイミド材料と同様に、その前駆体のポリアミド酸溶液を基板上に回転塗布し、加熱イミド化することで、容易にポリイミド薄膜を形成することが可能であるが、この方法で作製したフィルムは面内に等方的であり、従って面内方向の複屈折($\Delta n_{//} = \Delta n_{TE1} - \Delta n_{TE2}$)は生じない。そこで、回転塗布後のポリアミド酸溶液を低温で前処理して薄膜を作製し、これに自発的な一軸延伸を起こさせながら加熱イミド化を行うことでポリイミド分子を配向させ、フィルム面内に大きな複屈折($\Delta n_{//} = 0.053$)を生じさせた(図7)。複屈折の大きさは、延伸条件や最高イミド化温度を変えることにより高精度に制御できる。この手法を用いることで水晶の20倍以上(0.18)の大きな Δn を有するポリイミド波長板を作製できる。波長1.55 μm 用に作製した1/2波長板の膜厚は14.5 μm と薄く(水晶波長板の約1/6)、挿入損失も0.3 dB以下と大幅に低減できたさらに、優れた耐熱性(350)と柔軟性を有するために、

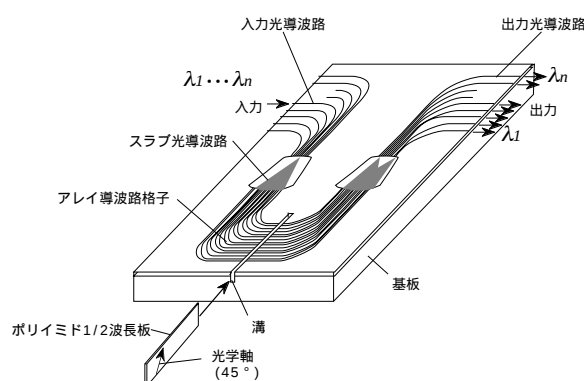


図8 ポリイミド波長板のアレイ導波路格子型波長合分波器(AWG)への適用例[31].

光回路部品の信頼性向上と低経費化に寄与している。安藤ら[41,42]は最近、剛直な構造を持つポリイミドの固有複屈折(分子鎖が完全に一軸配向した場合の複屈折)が0.33~0.51と、方解石(0.172)やルチル(二酸化チタン:0.287)を大きく上回ることを明らかにしており、延伸PIの複屈折性を利用した光学部品への展開が期待されている。

アレイ導波路格子型波長合分波器(AWG)へのポリイミド1/2波長板の適用例を図8に示す。波長板はAWG回路の中央に形成された細溝に挿入され、光学接着剤で固定されている。波長板のないAWGは光回路の偏波依存性のために波長分離後にTE及びTM偏光で出力光のピーク波長がずれるが、波長板を挿入することで回路全体の偏光依存性が解消され、TEとTMのピーク波長が一致する。波長板の過剰損失は0.26 dBで、水晶波長板を用いたときの1/15以下である[38]。またポリイミド波長板の偏光変換度は25 dB以上、反射減衰量は-30 dB以下と報告されている[39]。

このポリイミド1/2波長板は、AWG以外の干渉型光回路部品の偏波依存性解消にも有効であるため、現在では方向性結合器、非対称 Mach-Zehnder干渉計型波長合分波器、光分岐回路、分散等化器等にも利用されている。また澤田ら[43]は、膜厚 5 μ mの超薄膜ポリイミド波長板の表面に膜厚 0.1 μ mの金をスパッタしてミラーを形成し、反射型で動作するポリイミド波長板を作製している。これは、脆弱で溝形成が困難なLiNbO₃光導波路等でも、その端部に波長板を設置して偏波依存性を解消できるばかりでなく、部品の小型化やスイッチングの低電圧化を可能とする。

3.3 薄膜ポリイミド偏光子

含フッ素PIの優れた光透過性と柔軟性を利用すると、既存の光部品の薄膜化が図れる可能性がある。偏光子は特定の直線偏光成分のみを選択的に透過させる光部品であり、光ファイバや光導波路型集積光部品用の薄型偏光子は、金属(銀や銅)の超微粒子を混ぜ込んだ無機ガラスを延伸して作製されている。安藤ら[44]は、7のポリ

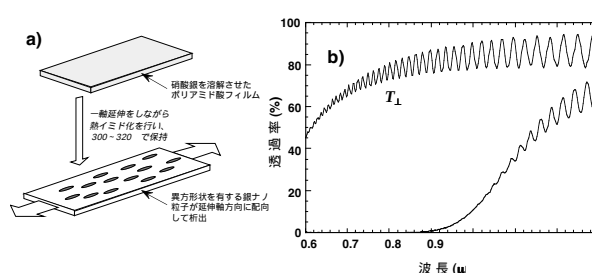


図9 a) 銀ナノ微粒子含有ポリイミド薄膜偏光子の作成方法と b) 偏光吸収スペクトル[44-46]。

アミド酸溶液に硝酸銀を溶解させ、ポリアミド酸フィルムを形成後、延伸しながら加熱イミド化を行うことで、ポリイミド薄膜中に細長い形状(ウィスカー状)を持った銀の超微粒子が析出することを見出した。この異形状を持った銀微粒子は、延伸の長手方向とそれに垂直な方向でプラズマ共鳴吸収の中心波長が大きく異なるため、分散媒体であるフッ素化ポリイミドの大きな複屈折にも助けられて可視から近赤外域で高い偏光特性を有する。松田ら[45,46]は、熱処理条件やイミド化の雰囲気等を最適化することで、膜厚14.5 μ m、波長0.8 μ mで25 dB (300:1)以上の消光比を有する薄膜ポリイミド偏光子を作製している(図9)。

3.4 平面光導波路

光導波路は、光信号をある特定の領域に閉じ込めて入射端から出射端に導く部品で、コアと呼ばれる屈折率の高い部分がクラッドと呼ばれる屈折率の低い部分で囲まれた構造からなっている。本節では光導波路をその構成により、2次元に広がりを持った"平面(スラブ)光導波路"と、光が1次元的に導波する"チャンネル型光導波路"に大別して、含フッ素PIの適用例を紹介する。

光導波路材料にポリイミドを用いる発想自体は新しいものではなく、1982年、AT&T Bell研の古屋[47]により汎用ポリイミド(DuPont Pyralin PI-2555)を用いてスラブ導波路(1層の平面導波路の上下に屈折率の低いクラッド層を設け、光を上下方向に閉じ込めた光導波路)に半導体レーザを一体化したものが作製された。この光導波路の損失は波長0.5 μ mで3 dB/cmと報告されている。その後も光電子混載集積回路(OEIC)の光インターコネクションを目的として

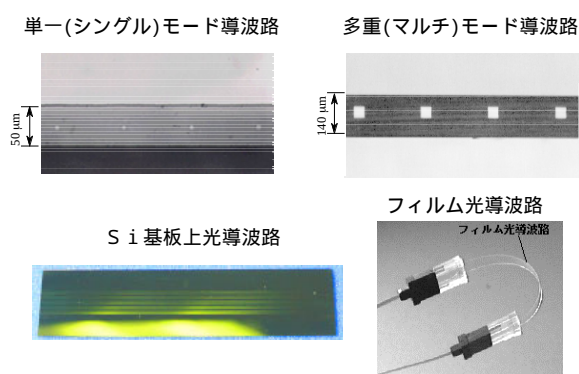


図10 光導波路の分類 (単一モードと多重モード)
光導波路の経路はそれぞれ

各種のポリイミド光導波路が検討されたが、そのほとんどが電子工学分野の研究であったため、光学用ポリイミドの開発までには至らず、汎用ポリイミドの光学特性評価に留まっていた。

1993年になって、Kowalczykら[48]は電気 - 光部品への応用を目的として、感光性基を導入した含フッ素PI (Amoco Ultradel 9020D)を用いた松浦ら[51]は、近赤外域の光通信波長において、酸化膜を形成したSiウェハ上に平面のスラブ導波路を作製した。彼らはその光損失を波長0.8 μmで実測値0.4 dB/cm、波長1.3 μmでの予測値0.3 dB/cmと報告している。またFrankeら[49]は、2種類の含フッ素PI:6FDA/4,4'-6F **2**)と6FDA/3,3'-6F **4**)を用いた平面光導波路を作製し、ポリイミド光導波路の導波特性が湿度に敏感に反応する性質を利用して、光導波路の湿度センサへの応用を検討している。

3.4.1 含フッ素PIを用いたチャンネル型光導波路の作製と特性

近年、基板上のポリイミド薄膜に微細加工を施し、直線、曲線、分岐、交差状の微細配線を形

成して、光配線(Optical Interconnection)や平面型の光導波路部品(Planer Lightwave Curcuit, PLC)を作製することが試みられている。これらの微細配線はチャンネル型光導波路と呼ばれ、光の通るコアが露出した"リッジ型光導波路"とコアが鞘材(クラッド)に埋め込まれた"埋め込み型光導波路"に大別される。

ドライエッチングにより作製された基板上的チャンネル型光導波路: 1988年 Sullivanら[50]は、光学用に開発したポリイミド薄膜を熱酸化Si基板上に形成し、これをSi酸化物とフォトレジストの2層マスクを用いて、1×4の分岐型光回路や8×8の光マトリクス回路を作製した。これらの光回路の光損失は、波長0.83 μmにおいて直線で0.3 dB/cm、90°ベンド(折れ曲がり)で0.4 dB、45°ベンドで0.15 dB、交差で0.03 dB、1×2分岐で0.4 dBと報告されている。また松浦ら[51]は、近赤外域の光通信波長において光透過性に優れた**5**と**7**の共重合体を用いてSiや熱酸化Si基板上にリッジ型のPI光導波路を作製し、波長1.3 μmで導波損失が0.3 dB/cm、ファイバとの光結合によって生じる接続損失が0.5 dBと報告している。また、共重合比をわずかに変えた**5**と**7**の共重合体を用いて単一モードや多重モードの埋め込み型光導波路を作製している(図10)[52]。図11に単一モードに設計した埋め込み型光導波路のコアの拡大写真と出射光の強度分布(ニアフィールドパターン)を示す。波長0.63 μmと0.85 μmでは強度分布が複雑で複数のモードの光が伝搬する多重モードであるが、波長1.3 μmと1.55 μmでは出射光の強度分布がコアの中心で最も強いガウス分布を示し、最

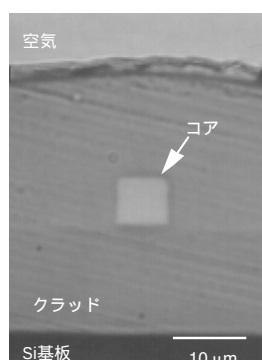


図11a 単一モードPI光導波路のコア付近の形状 [51,52,54].

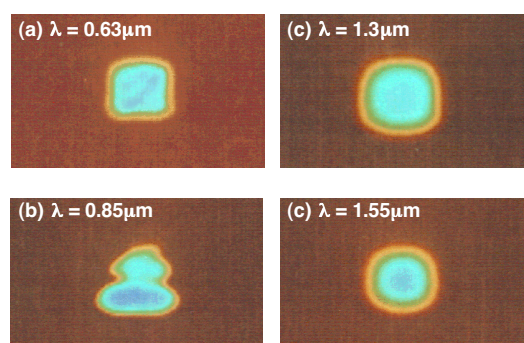
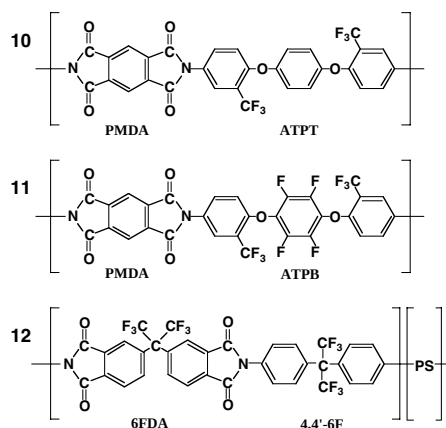


図11b 単一モードPI光導波路のニアフィールドパターン[51,52,54].



低次のモード光だけが伝搬する単一モード(SM)であることがわかる。この SM 光導波路の波長 $1.3\ \mu\text{m}$ での導波損失は $0.27\ \text{dB/cm}$ SM 光ファイバとの接続損失は $0.25\ \text{dB}$ である。含フッ素 PI は優れた耐熱性や低吸水性を有することから、これらを用いて作製した光導波路は光損失の熱安定性や耐湿性に優れている。小林ら[53]は **3** と **5** の共重合体を用いて作製した単一モード埋め込み型導波路の耐熱性と耐湿性を評価し、 380°C の熱処理や温度 85°C 相対湿度 85% で 200 時間処理後も光損失が変化しないことを確認している。

ドライエッチングにより作製されたフィルム状チャンネル型光導波路：上記のポリイミド光導波路は、従来の石英系光導波路と同様、Si 基板上に作製されたものであるが、ポリイミド材料には柔軟性があるため、基板を除去しても自己保持性のあるフィルム状の光導波路として使用できる(図10)。フィルム光導波路は、仮基板となる Si ウェハー上で形成後、基板から剥離し、さらに熱処理を行うことにより基板との残留応力が緩和され、基板上光導波路に比べて偏波依存損失や導波路複屈折が小さくなることも大きな特徴である。このフィルム光導波路の損失は波長 $1.3\ \mu\text{m}$ で $0.3\ \text{dB/cm}$ であり、偏波依存損失は $0.1\ \text{dB/cm}$ 以下である。また測定された複屈折 (Δn) は石英系光導波路と同等かそれ以下の 9×10^{-5} であり、基板上で作製された PI 光導波路の $1/100$ 以下である[54]。

分子構造の異なる含フッ素 PI を用いた光導波路の応用例として、Kim ら[55]は、光硬化性含フッ素 PI を用いて UV 照射と熱処理により薄膜

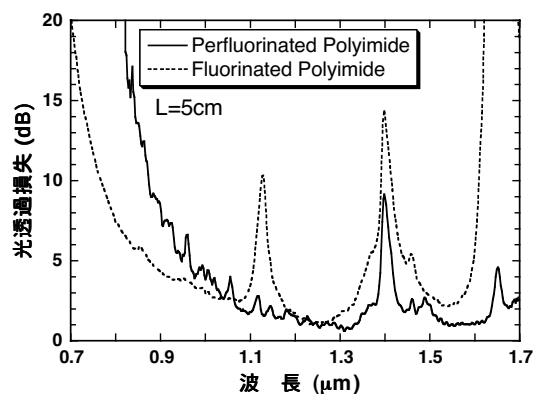


図 12 全フッ素化ポリイミドと部分フッ素化ポリイミドから作製された単一モード光導波路の光透過スペクトル[58].

を形成し、 SiO_2 をマスクとして酸素の ICP (Inductively Coupled Plasma) エッチングによるチャンネル型光導波路の作製を検討している。また、Han ら[56]は **10**, **11** に示したフッ素含有率の異なる含フッ素 PI の共重合体を合成し、埋め込み型光導波路を作製している。この共重合体の屈折率制御範囲は波長 $1.55\ \mu\text{m}$ 、TE モードで 1.5397 から 1.5671 であり、 1.7% の屈折率差を実現している。作製した埋め込み型光導波路(コア深さ $1.6\ \mu\text{m}$ 、コア幅 $6\ \mu\text{m}$)の損失は波長 $1.55\ \mu\text{m}$ で $0.5\ \text{dB/cm}$ 以下である。一方、Han ら[57]は **3** と含フッ素含塩素ポリイミドの共重合体を合成し、これを用いて埋め込み型光導波路を作製している。ポリイミドの屈折率は塩素基の含有率の増加にともなって上昇し、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ 、TE モードで、 1.5176 から 1.5714 まで 3.4% の範囲で制御可能である。この材料を用いた埋め込み型光導波路の損失は、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ で TE, TM モード共に $0.4\ \text{dB/cm}$ 以下、偏波依存損失は $0.1\ \text{dB/cm}$ 以下である。

景井ら[58]は昨年、含フッ素 PI として原理的に最も光透過損失が低いと考えられる全フッ素化ポリイミド(**6**とその類似構造物)をコア及びクラッドに用いて単一モードの埋め込み型光導波路を作製し、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ において TE モードで $0.10\ \text{dB/cm}$ 、TM モードで $0.18\ \text{dB/cm}$ と、これまでで最も低い光透過損失を報告している。図 12 に見るように $1.39\ \mu\text{m}$ 付近にカルボニル $\text{C}=\text{O}$ 非対称伸縮振動の 5 次高調波と見られる吸収があるほかは、近赤外域の全域で吸収ピーク

が見られず、 $1.55\ \mu\text{m}$ での高い光透過性が特徴的である。

感光基を導入した含フッ素PIを用いたチャンネル型光導波路：上述のチャンネル型ポリイミド光導波路は、フォトレジストを用いたリソグラフィと主に酸素ガスを用いたドライエッチングによりポリイミド薄膜を微細加工して作製されているが、含フッ素PIの分子構造に感光基を導入し、ポリイミド自体を露光、現像することによりチャンネル型光導波路を作製することもできる。Beuhlerら[59]は、含フッ素PIの主鎖に少量の増感剤と光架橋成分を共重合により組み込んだ感光性含フッ素PI **12**を用いて、チャンネル型光導波路を作製している。この材料系ではコアとクラッド材料の屈折率制御はフッ素基の一部をアルキル鎖で置換することにより実現されている。作製された埋め込み型のチャンネル光導波路の損失は波長 $1.55\ \mu\text{m}$ で $1\ \text{dB/cm}$ 以下である。

電子線照射によるチャンネル型光導波路の作製：前述のように、含フッ素PI **5**に電子線を照射すると、分子内のフッ素原子が脱離して透明性を保持したまま屈折率が上昇する。丸尾ら[60,61]はこの現象を利用して、コア層の含フッ素PI薄膜に電子線を照射し、チャンネル型のポリイミド光導波路を作製した。電子線により作製した光導波路のコアは、物理的なエッチングにより作製した光導波路とは異なり、電子線のポリイミド層への拡散と吸収に基づく特異的な屈折率分布を有している。

転写型によるチャンネル型光導波路の作製：ポリイミドのチャンネル型光導波路を安価にしかも大量に作製する方法として、含フッ素PIの持つ易加工性を使用した金型、スタンプ、転写型を用いる方法が提案されている。塩田ら[62]は、ポリイミドを転写型に用いた含フッ素PI光導波路の作製を検討している。転写型には予め SiO_2 の剥離層を堆積し、この上に含フッ素PI **3**(と**5**の共重合体)を塗布して、コアとなる溝を有するクラッドフィルムを得る。この上にコア、上部クラッドを形成することで、トレンチ型のフィルム光導

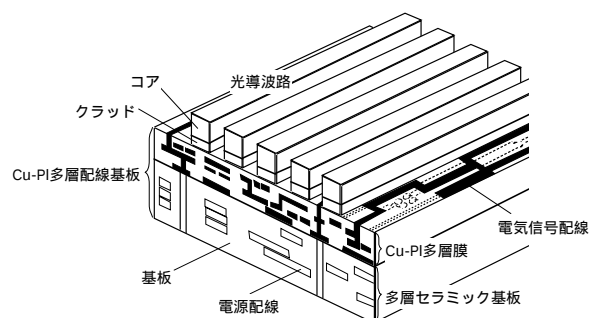


図13 電気-光混載マルチチップモジュール(OE-MCM)の構成 [63].

波路が作製できる。

3.4.2 ポリイミド光導波路の光インターコネクションへの応用

光導波路の適用先の一つとして、電気-光変換素子と信号処理用のLSIチップが搭載されたモジュール上での光ファイバとの結合(光インターコネクション)が挙げられる。1993年に下川ら[63]は、セラミックとポリイミドからなる多層電気配線板(銅-ポリイミド配線基板)上に含フッ素PI共重合体を用いたリッジ型の多重モード光導波路を作製し、電気-光混載マルチチップモジュールの作製を検討した(図13)。この多重モード光導波路の損失は、波長 $1.3\ \mu\text{m}$ で $0.4\ \text{dB/cm}$ であった。多重モードの光導波路はコア径が $50\ \mu\text{m}$ と大きく、導波路のコアを作製するためには深いエッチング加工技術が必要となるが、高選択比のチタンマスクを用いた酸素プラズマの反応性イオンエッチングを行うことで、高精度のコア加工を実現している。また小池ら[64]は、上記リッジ型光導波路を 45° 傾けてエッチング装置に設置し、コアの垂直エッチングを行って光導波路の端面に 45° ミラーを作製している。このミラー付き光導波路を用いると、光の導波方向が基板面に平行な光導波路と基板面に対して上向きにマウントされた面型の受光素子(PD)や発光素子(LD)との光結合が可能となる。

3.4.3 含フッ素PIの光導波路部品への応用

光導波路はモジュールやチップの中での単純な光配線に用いられるばかりでなく、それ自体で光回路を構成することにより、様々な光導波路部品を形成することができる。小林ら[65]は、

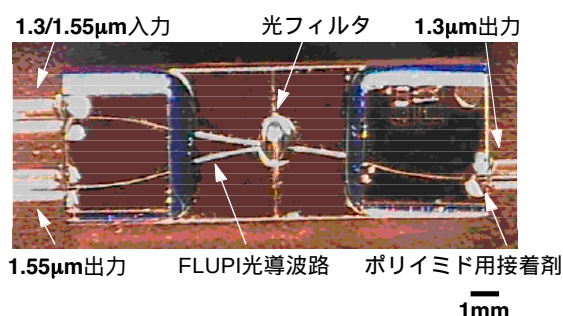


図 14 1 × 2 波長合分波器の実物写真 [68].

3と5の共重合体を用いて、Si基板上に曲率半径の異なる種々の曲がり光導波路を作製し、その屈折率差を大きくすることで、最小曲がり半径(光をコア内に閉じ込められる最小の曲率半径)を小さくすることができる。請地[66]は含フッ素PIを用いて、直線、S字曲線、Y分岐の基本導波路要素の損失を検討し、含フッ素PI光導波路のハイブリッド光集積回路への適用可能性を示している。

方向性結合器：曲がり導波路と直線導波路を組み合わせることにより、基本的な光回路部品である方向性結合器が小林らにより作製されている[67]。2本の光導波路が隣接した結合部で導波光の相互干渉が生じ、この導波路間隔と相互作用長を制御することで、スルーポートとクロスポートの出射光の強度比を変化させることができる。分岐比が1:1となる方向性結合器は3 dBカップラと呼ばれ、1 × 2の代表的な光分岐回路部品である。

波長合分波器(WDM)：片田ら[68]は3と5の共重合体を用いて作製したY分岐型光導波路と、先に述べたポリイミド薄膜光フィルタを組み合わせ、フィルタ挿入型の1 × 2波長合分波器を作製している(図14)。この波長合分波器(1.3/1.55 μm)の挿入損失は3 dB以下クロストーク(透過ポートでの反射光の漏れ光)は -30 dB以下である。また景井ら[69]は、上記波長合分波回路を1チップ内で3段に組み合わせた4チャンネルの高帯域波長合分波器(CWDM)を作製している。さらに波長多重度の大きい光部品としては、光の干渉を利用し、アレイ導波路とスラブ導波路を

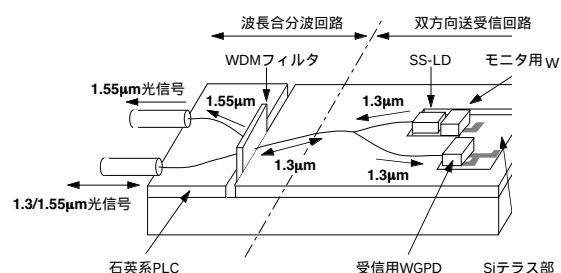


図 15 加入者系光電子混載部品(Optical Networking Unit)の構成例.

組み合わせたアレイ導波路格子型波長合分波器(AWG)がよく知られているが、小林ら[70]は同じ含フッ素PI共重合体を用いて、16チャンネルのポリイミドAWGを作製している。

デジタル光スイッチ：上述の光導波路部品は、ポリイミド材料の持つ優れた加工性や柔軟性、衝撃安定性を利用することによる経済性や操作性の向上を目的として検討されたものであるが、ポリイミドを含めた高分子材料は、光導波路材料として代表的な石英系ガラスと比較して屈折率の温度依存性(dn/dT)が大きいため、この特性を利用したデジタル熱光学スイッチが検討されている。小林ら[71]は、3と5の共重合体を用いて作製したY分岐型光導波路上に金属のヒータを設置し、温度により材料の屈折率が変化する現象(TO効果)を利用したTOスイッチを作製している。TO係数 dn/dT の大きく熱伝導性率の小さなポリイミド材料を用いることで、スイッチの駆動電力を低くすることができる。また井戸ら[72]は、含フッ素PIを用いた1 × 2のTOスイッチを3段に組み合わせて1 × 8デジタル光スイッチを作製している。一方、藤田ら[73]は、含フッ素PIを用いて、光波長多重通信に有用なアドドロップ回路として、TOスイッチと光減衰器を組み合わせた2 × 2のTOスイッチを作製している。

偏波スプリッタ：芳香族ポリイミドは、一般に石英や他の有機高分子に比べて大きな固有複屈折を有している。この性質を利用してOhら[74]は、含フッ素PIと複屈折の小さい透明プラスチック材料(ポリエーテルケトン、パーフルオロ

シクロブタン)を組み合わせてY分岐光導波路を形成し、片側の分岐回路(TE-branch)にTEモードの屈折率が高いポリイミド光導波路を組み込むことで、入射光をTE偏光とTM偏光に分離する偏波スプリッタを作製している。このスプリッタの波長1.55 μm での挿入損失(導波路チップと入出力ファイバとの接続損失を含めた損失)は3.8 dB、クロストークは-20 dB以下である。

光送受信モジュール：光通信技術やインターネット技術の進展がめざましく発展しているなか、日本国内でも光通信網の企業や家庭への普及(Fiber to the home; FTTH)が始まろうとしている。中でも事業所や一般家庭において、光信号の送受信と光-電気の変換を行う一体化された光電子混載部品(Optical Networking Unit, ONU)は必要不可欠である(図15)。井戸ら[72,75]は、含フッ素PI光導波路を用いた低コストの光送受信モジュールを作製しており、良好な基本特性(光出力> 2mW @ 60mA、受光感度> 0.39A/W)を報告している。また、含フッ素PIの屈折率は石英よりも高いため、酸化膜付きSi基板上に光導波路を作製した際にクラッド層の薄膜化が可能となり、導波路コアと半導体光素子(LD、PD)との高さ方向の光軸合わせが容易となるなど利点も多い。

第4節 おわりに

本稿では、含フッ素ポリイミド光学材料の開発の経緯と、その光部品、光デバイス、光インターコネクションへの応用について概説した。従来の汎用ポリイミドに見られた紫外から近赤外域にかけての光吸収は、含フッ素ポリイミドにより大きく低減され、特に光通信波長域での光透過性は、全フッ素化ポリイミドの開発により大きな改善が見られた。屈折率、複屈折、熱光学係数の制御も、高度な分子設計と共重合技術や精密延伸技術の進歩により達成されつつある。また、様々な方法を用いた精密加工技術の進展が、高精度の光導波路加工を支えている。これらを基礎としたポリイミドの光学応用はここ数年、長足の進歩を遂げており、すでに数々の光部品や光デバイスが開発され、実用化まであと一歩

のところまでできている。信頼性試験や光実装技術においてはさらなる検討が必要であるが、光学材料としての含フッ素ポリイミドは極めて魅力的な特性を有しており、今後も活発な研究開発が進むものと期待される。

[参考文献]

- 1) 今井淑夫, 横田力男編, "最新ポリイミド - 基礎と応用", ポリイミド研究会編、エヌティーエス、全601頁 (2002).
- 1-a) 安藤慎治, "ポリイミドの化学構造と光学特性" (基礎編第5章),
- 1-b) 安藤慎治, 松浦 徹, "フッ素化ポリイミド" (応用編第4章).
- 2) 今井淑夫, 柿本雅明, 横田力男ら編, "ポリイミド最近の進歩", ポリイミド研究会編、第1号(1993)~第11号(2003)..
- 3) 井原清彦, 麴谷信三: "フッ素系ポリマー", 高分子素材ワインポイント-23, 共立出版(1990).
- 4) G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, eds. 'Fluoropolymers 1: Synthesis' and 'Fluoropolymers 2: Properties', Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
- 5) F. E. Rogers, U.S. Patent 3,356,648 (1964).
- 6) A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, W. S. Slemp, and K. S. Ezzel, *Proc. 2nd Int. Conf. Polyimides*, Ellenville, NY, p.333-334 (1985).
- 7) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair, *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 62-66 (1984).
- 8) A. K. St.Clair and W. S. Slemp, *SAMPE J.*, **21**, 28-33 (1985).
- 9) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair, *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, 396-400 (1986).
- 10) A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, and W. P. Winfree, *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 28-32 (1988).
- 11) R. Reuter, H. Franke, and C. Feger, *Applied Optics*, **27**(21), 4565-4571 (1988).
- 12) C. Feger, S. Perutz, and R. Reuter, *ANTEC'91*, 1594-1597 (1991).
- 13) 佐々木重邦, 安藤慎治, 松浦徹, 平田泰興, 山本二三男, *高分子学会予稿集*, **41**(7), 2845-2847 (1992).
- 14) M. H. Wu, S. Yamada, R. F. Shi, Y. M. Cai, and A. F. Garito, *ACS Polym. Prep.*, **35**(2), 103-106 (1994).

- 15) T. Kaino, M. Fujiki, and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7061-7063 (1981).
- 16) T. Kaino, K. Jinguiji, and S. Nara, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 567-569 (1983).
- 17) T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 757-758 (1986).
- 18) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *CHEMTECH*, p.20-27, December (1994).
- 19) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858-5890 (1992).
- 20) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, in *Polymers for Microelectronics, Resists and Dielectrics*, L. F. Thompson, C. G. Willson, and S. Tagawa, eds., *ACS Symp. Ser.*, **537**, pp.304-322, American Chemical Society (1994).
- 21) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, 'Fluoropolymers 2: Properties', Chap.14, G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
- 22) 小勝負信建, 松浦徹, 丸野透, 佐々木重郎, *分子学会予稿集*, **44**, 316 (1995).
- 23) 小勝負信建, 松浦徹 *高分子学会予稿集*, **44**, 1521 (1995).
- 24) 小勝負信建, 松浦徹, 丸野透, 佐々木重郎, *分子学会予稿集*, **45**, 2305 (1995).
- 25) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 6665-6670 (1994)
- 26) 松浦徹, 小勝負信建, 丸野透, 佐々木重郎, *分子学会予稿集*, **46**, 662 (1997).
- 27) J. Kobayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki, and T. Maruno, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **16**, 1024-1029 (1998).
- 28) Y. Y. Maruo and S. Sasaki, T. Tamamura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 2758-2763 (1995).
- 29) M. Yoshida, M. Lal, N. D. Kumar, P. N. Prasad, *J. Mater. Sci.*, **32**, 4047-4051 (1997).
- 30) S. Ando, Y. Watanabe, and T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **41**(8) 5254-5258 (2002).
- 31) J. Kobayashi, Y. Inoue, T. Matsuura, and T. Maruno, *IEICE Trans. Electron.*, **E81-C**, pp.1020-1026 (1998).
- 32) 照井貴陽, 安藤慎治 *日本ポリイミド会議講演要旨集*, **11**, 42 (2002).
- 33) Y. Terui and S. Ando, *Appl. Phys. Lett.* (in press).
- 34) ポリイミドの光学部品への応用に関する総説を以下に示す.
- a) 都丸暁, *光技術コンタクト*, **36**(4), 23-33 (1998).
- b) 丸野透, *応用物理*, **68**(1), 4-13 (1999).
- c) 丸野透, *テクノストリーム*, **24**(5), 28-32 (2001).
- d) 丸野透, *電子情報通信学会誌*, **84**(9), 656-662 (2001).
- e) 宮寺信生, *日立化成テクニカルレポート*, **37**(7), 7-16 (2001).
- f) 栗原隆, 大庭直樹, 豊田誠治, 丸野透, *応用物理*, **71**(12), 1508-1512 (2002).
- g) 小林潤也, *エレクトロニクス実装学会誌*, **5**(5), 500-506 (2002).
- f) H. MA, A. K. -Y Jen, L. R. Dalton, *Adv. Mater.*, **14** (19), 1339-1365 (2002).
- 35) T. Oguchi, J. Noda, H. Hanafusa, and S. Nishi, *Electron. Lett.*, **27**, 706-707 (1991).
- 36) M. Kawachi, *Optical Quantum Electronics*, **22**, 391-416 (1990).
- 37) S. Ando, T. Sawada, and Y. Inoue, *Electron. Lett.*, **29**, 2143-2144 (1993).
- 38) 澤田孝, 安藤慎治, 井上靖, *工学技報*, EDM94-39, CPM94-53, OPE94-48, 67-72 (1994).
- 39) Y. Inoue, H. Takahashi, S. Ando, T. Sawada, A. Himeno, and M. Kawachi, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **15**, 1947-1957 (1997).
- 40) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 169-178 (1999).
- 41) S. Matsuda and S. Ando, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**(4), 418-428 (2003).
- 42) S. Matsuda, Y. Yasuda, and S. Ando (submitted for publication).
- 43) T. Sawada, S. Ando, H. Miyazawa, H. Takenaka and S. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6408-6413 (1998).
- 44) S. Ando, T. Sawada, and S. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 938-940 (1999).
- 45) S. Matsuda, S. Ando, and T. Sawada, *Electron. Lett.*, **37**, 706-707 (2001).
- 46) S. Matsuda and S. Ando, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, (2003) (in press).
- 47) K. Furuya, B. I. Miller L. A. Coldren, and R. E. Howard, *Electron. Lett.*, **18**, 204-205 (1982).
- 48) T. C. Kowalczyk, T. Z. Kosc, K. D. Singer, A. J. Beuhler, D. A. Wargowski, P. A. Cahill, C. H. Seager, and M. B. Meinhardt, *Nonlinear Optics*, **14**,

- 185-195 (1995).
- 49) H. Franke, D. Wagner, T. Kleckers, R. Reuter, H. V. Rohitkumar, and B. A. Blech, *Applied Optics.*, **32**, 2927-2935 (1993).
 - 50) C. T. Sullivan, *Proc. SPIE*, **994**, 92-100 (1988).
 - 51) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Electron. Lett.*, **29**, 269-270 (1993).
 - 52) T. Matsuura, S. Ando, S. Matsui, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Electron. Lett.*, **29**, 2107-2108 (1993).
 - 53) 小林潤也, 松浦徹, 丸野透, 佐々木重邦, *電子情報通信学会総合大会講演論文集*, **OME95-52, OPE95-93**, 37-42 (1995).
 - 54) T. Matsuura, J. Kobayashi, S. Ando, T. Maruno, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Applied Optics*, **38**, 966-971 (1999).
 - 55) J. H. Kim, E. J. Kim, H. C. Choi, C. W. Kim, J. H. Cho, Y. W. Lee, B. G. You, S. Y. Yi, H. J. Lee, K. Han, W. H. Jang, T. H. Rhee, J. W. Lee, S. J. Pearton, *Thin Solid Films*, **341**, 192-195 (1999).
 - 56) K. Han, W. Jang, and T. H. Rhee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2172-2177 (2000).
 - 57) K. Han, H. Lee, and T. H. Rhee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 107-112 (1999).
 - 58) 景井絵美子, 山田典義, 川上直美, 小林潤也, 松浦徹, 山本二三男, 増田豪, 田尻浩三, 桑原正芳, 奥村康則, 浅子佳延, 八谷秀孝, *電子情報通信学会総合大会講演論文集*, **C-3-152**, 284 (2002).
 - 59) A. J. Beuhler, D. A. Wargowski, K. D. Singer, and T. Kowalczyk, *IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology Part B-Advanced Packaging*, **18**, 232-234 (1995).
 - 60) Y. Y. Maruo, S. Sasaki, and T. Tamamura, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **13**, 1718-1723 (1995).
 - 61) T. Maruno, T. Sakata, T. Ishii, Y. Y. Maruno, S. Sasaki, and T. Tamamura, *Organic Thin Films for Photonics Applications*, **21**, OSA Technical Digest Series, p. 10-13 (1995).
 - 62) 塩田剛史, 高松信博, *第15回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集*, **23C-13**, 337-338 (2000).
 - 63) F. Shimokawa, S. Koike, and T. Matsuura, *Proc. 43rd Electron. Comp. & Technol. Conf.*, June 1-4, 705-710 (1993).
 - 64) S. Koike, F. Shimokawa, T. Matsuura, and H. Takahara, *IEEE*, **19**, 124-130 (1996).
 - 65) 小林潤也, 松浦徹, 佐々木重邦, 丸野透, *電子情報通信学会総合大会講演論文集*, **US97-28, EMD97-21, CPM97-43, OME97-49**, 25-30 (1997).
 - 66) 請地光雄, 宮下拓也, 加来良二, *電子情報通信学会総合大会講演論文集*, **EMD98-9**, 19-24 (1998).
 - 67) J. Kobayashi, T. Matsuura, S. Sasaki, and T. Maruno, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **16**, 610-614 (1998).
 - 68) 片田久美子, 松浦徹, 村越裕, 山田典義, 山本二三男, 上原桂二, 水澤純一, 佐々木重邦, *電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会講演論文集*, **C-3-75**, 209 (1998).
 - 69) 景井絵美子, 小林潤也, 川上直美, 工藤あや子, 足田真, 都丸暁, 栗原健二, 松浦徹, 山本二三男, *第15回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集*, **23C-12**, 335-336 (2000).
 - 70) J. Kobayashi, Y. Inoue, T. Matsuura, and T. Maruno, *IEICE Trans. Electron.*, **81**, 1020-1026 (1998).
 - 71) J. Kobayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki, and T. Maruno, *IEEE J. Lightwave Technol.*, **16**, 1024-1029 (1998).
 - 72) 増田宏, 柴田智章, 井戸立身, 高橋誠立, *化成テクニカルレポート*, **39** (7), 37-40 (2002).
 - 73) 藤田大吾, 佐久間健, 細谷英行, *電子情報通信学会総合大会講演論文集*, **C-3-67**, 232 (2001).
 - 74) M. C. Oh, M. H. Lee, and H. J. Lee, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, **11**, 1144-1146 (1999).
 - 75) 井戸立身, 桑原明, 長良高光, 市川博一, 徳田正秀, 木下平, 辻伸二, 佐野博彦, *電子情報通信学会総合大会講演論文集*, **EMD99-24, CPM99-56, OPE99-46, LQE99-40**, 7-12 (1999).