(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平4－235506

(43)公開日　平成４年(1992)８月24日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｇ０２Ｂ　6/12		Ｍ　7036－2K		
		Ｎ　7036－2K		

審査請求　未請求　請求項の数３(全　６　頁)

(21)出願番号　特願平3－12572

(22)出願日　平成３年(1991)１月11日

(71)出願人　000004226
日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町１丁目１番６号
(72)発明者　佐々木　重邦
東京都千代田区内幸町一丁目１番６号　日本電信電話株式会社内
(72)発明者　松浦　徹
東京都千代田区内幸町一丁目１番６号　日本電信電話株式会社内
(72)発明者　安藤　慎治
東京都千代田区内幸町一丁目１番６号　日本電信電話株式会社内
(74)代理人　弁理士　中本　宏　(外２名)

(54)【発明の名称】　ポリイミド光導波路及びその製造方法

(57)【要約】
【目的】　透明性に優れた可溶性ポリイミドをコア及びクラッドとするポリイミド光導波路及びその製造方法を提供する。
【構成】　コア層及びクラッドがポリイミドで構成されているポリイミド光導波路において、コアとして有機溶媒に可溶なポリイミドを用いる。上記ポリイミド光導波路の製造においては、有機溶媒に可溶なポリイミドからなる下部クラッド層及びコア層の上層にこのポリイミドを溶解しない有機溶媒に溶かしたポリアミド酸溶液を塗布し、キュアする。
【効果】　低光損失光導波路が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　コア及びクラッドがポリイミドで構成されているポリイミド光導波路において、コアとして有機溶媒に可溶なポリイミドを用いることを特徴とするポリイミド光導波路。

【請求項２】　有機溶媒に可溶なポリイミドからなる下部クラッド層及びコア層の上層にこのポリイミドを溶解しない有機溶媒に溶かしたポリアミド酸溶液を塗布し、キュアすることを特徴とするポリイミド光導波路の製造方法。

【請求項３】　コア層としての有機溶媒に可溶なポリイミドが、２，２′－ビス（トリフルオロメチル）－４，４′－ジアミノビフェニルが合成原料として含まれているポリイミド、ポリイミド共重合体、又はポリイミド混合物であることを特徴とする請求項２に記載のポリイミド光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリイミド導波路及びその製造方法、特に光損失の小さいポリイミド光導波路及びその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】低損失光ファイバの開発による光通信システムの実用化に伴い、種々の光通信用部品の開発が望まれている。またこれら光部品を高密度に実装する光配線技術、特に光導波路技術の確立が望まれている。

【０００３】一般に、光導波路には、光損失が小さい、製造が容易、コアとクラッドの屈折率差を制御できる、耐熱性に優れている、等の条件が要求される。低損失な光導波路としては石英系が主に検討されている。光ファイバで実証済のように石英は光透過性が極めて良好であるため導波路とした場合も波長が1.３μｍにおいて0.１dB／ｃｍ以下の低光損失化が達成されている。しかしその光導波路作製に長時間を必要とする、作製時に高温が必要である、大面積化が困難であるなど製造上の問題点がある。これに対してポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）などのプラスチック系光導波路は低い温度で成形が可能であり、低価格が期待できるなどの長所がある一方耐熱性に劣る、長波長で十分な低損失化が達成されていない、などの欠点がある。

【０００４】一方、ポリイミドはプラスチックの中で最も耐熱性に優れており、この性質を利用して光導波路への用途としてもポリイミドは期待され始めており、このポリイミドには光伝送損失が小さいことすなわち透明性が要求されている。透明性を有するポリイミドについては最近報告され始めており、例えばサムペジャーナル（ SAMPE JOURNAL ）７月／８月号（１９８５）の第２８頁にはいくつかの透明性ポリイミドの例が報告されている。これらの透明性ポリイミドの一つの特徴として溶媒に可溶であることが述べられている。また本発明者らは

2

特願平１－２０１１７０号明細書で低誘電率で透明なフッ素化ポリイミドを明らかにしている。これらの透明性ポリイミドの多くは溶媒に可溶である。

【０００５】ところで透明性ポリイミドを光導波路として用いる場合はコアとクラッドの多層構造にする必要があるが、透明性ポリイミドは溶媒に可溶であるという性質があるため、多層にするのが困難であり、有機溶媒に可溶なポリイミドをコア及びクラッドとして構成されるポリイミド光導波路は実現されていない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】このように従来有機溶媒に可溶なポリイミドをコア及びクラッドとするポリイミド光導波路はなく、製造することは不可能であった。本発明は透明性に優れた可溶性ポリイミドをコア及びクラッドとするポリイミド光導波路及びその製造方法を提供することを目的とする。

【０００７】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第１の発明はポリイミド光導波路に関する発明であって、コア及びクラッドがポリイミドで構成されているポリイミド光導波路において、コアとして有機溶媒に可溶なポリイミドを用いることを特徴とする。そして、本発明の第２の発明はポリイミド光導波路の製造方法に関する発明であって、有機溶媒に可溶なポリイミドからなる下部クラッド層及びコア層の上層にこのポリイミドを溶解しない有機溶媒に溶かしたポリアミド酸溶液を塗布し、キュアすることを特徴とする。

【０００８】本発明者らは、前記の目的を達成するため、まず可溶性ポリイミド及びその前駆体であるポリアミド酸の種々の溶媒に対する溶解性について検討した結果、ポリイミドとポリアミド酸では溶解性に差があることをつきとめ、更にポリイミドを溶解せず、その前駆体であるポリアミド酸を溶解する溶媒が存在することを見出した。この知見を基に、有機溶媒に可溶なポリイミドを下部クラッド及びコアとするポリイミド光導波路の製造方法をつきとめ、本発明を完成するに至った。

【０００９】本発明に使用する可溶性ポリイミドとしては、すべての可溶性ポリイミドが使用できる。例えば以下に示すテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから製造されるポリイミド、ポリイミド共重合体、及びポリイミド混合物の中で溶媒に可溶なものが挙げられる。

【００１０】テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げる。

【００１１】（トリフルオロメチル）ピロメリット酸、ジ（トリフルオロメチル）ピロメリット酸、ジ（ヘプタフルオロプロピル）ピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス｛３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェノキシ｝ピロメリット酸、２，３，３′，

3

４′－ビフェニルテトラカルボン酸、３，３′，４，４′－テトラカルボキシジフェニルエーテル、２，３′，３，４′－テトラカルボキシジフェニルエーテル、３，３′，４，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、２，３，６，７－テトラカルボキシナフタレン、１，４，５，７－テトラカルボキシナフタレン、１，４，５，６－テトラカルボキシナフタレン、３，３′，４，４′－テトラカルボキシジフェニルメタン、３，３′，４，４′－テトラカルボキシジフェニルスルホン、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、５，５′－ビス（トリフルオロメチル）－３，３′，４，４′－テトラカルボキシビフェニル、２，２′，５，５′－テトラキス（トリフルオロメチル）－３，３′，４，４′－テトラカルボキシビフェニル、５，５′－ビス（トリフルオロメチル）－３，３′，４，４′－テトラカルボキシジフェニルエーテル、５，５′－ビス（トリフルオロメチル）－３，３′，４，４′－テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス｛（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ｝ベンゼン、ビス｛（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ｝（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（ジカルボキシフェノキシ）（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（ジカルボキシフェノキシ）ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（ジカルボキシフェノキシ）テトラキス（トリフルオロメチル）ベンゼン、３，４，９，１０－テトラカルボキシペリレン、２，２－ビス｛４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル｝プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、２，２－ビス｛４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル｝ヘキサフルオロプロパン、ビス｛（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ｝ビフェニル、ビス｛（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ｝ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、ビス｛（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ｝ジフェニルエーテル、ビス（ジカルボキシフェノキシ）ビス（トリフルオロメチル）ビフェニルなどである。

【００１２】ジアミンとしては、例えば次のものが挙げられる。ｍ－フェニレンジアミン、２，４－ジアミノトルエン、２，４－ジアミノキシレン、２，４－ジアミノデュレン、４－（１Ｈ，１Ｈ，１１Ｈ－エイコサフルオロウンデカノキシ）－１，３－ジアミノベンゼン、４－（１Ｈ，１Ｈ－パーフルオロ－１－ブタノキシ）－１，３－ジアミノベンゼン、４－（１Ｈ，１Ｈ－パーフルオロ－１－ヘプタノキシ）－１，３－ジアミノベンゼン、４－（１Ｈ，１Ｈ－パーフルオロ－１－オクタノキシ）－１，３－ジアミノベンゼン、４－ペンタフルオロフェノキシ－１，３－ジアミノベンゼン、４－（２，３，５，６－テトラフルオロフェノキシ）－１，３－ジアミノベンゼン、４－（４－フルオロフェノキシ）－１，３－ジアミノベンゼン、４－（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－１－ヘキサノキシ）－１，３－ジアミノベンゼン、４－（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－１－ドデカノキシ）－１，３－ジアミノベンゼン、ｐ－フェニレンジアミン、（２，５－）ジアミノトルエン、２，３，５，６－テトラメチル－ｐ－フェニレンジアミン、（２，５－）ジアミノベンゾトリフルオライド、ビス（トリフルオロメチル）フェニレンジアミン、ジアミノテトラ（トリフルオロメチル）ベンゼン、ジアミノ（ペンタフルオロエチル）ベンゼン、２，５－ジアミノ（パーフルオロヘキシル）ベンゼン、２，５－ジアミノ（パーフルオロブチル）ベンゼン、ベンジジン、２，２′－ジメチルベンジジン、３，３′－ジメチルベンジジン、３，３′－ジメトキシベンジジン、２，２′－ジメトキシベンジジン、３，３′，５，５′－テトラメチルベンジジン、３，３′－ジアセチルベンジジン、２，２′－ビス（トリフルオロメチル）－４，４′－ジアミノビフェニル、３，３′－ビス（トリフルオロメチル）－４，４′－ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、４，４′－ジアミノジフェニルエーテル、４，４′－ジアミノジフェニルメタン、４，４′－ジアミノジフェニルスルホン、２，２－ビス（ｐ－アミノフェニル）プロパン、３，３′－ジメチル－４，４′－ジアミノジフェニルエーテル、３，３′－ジメチル－４，４′－ジアミノジフェニルメタン、１，２－ビス（アニリノ）エタン、２，２－ビス（ｐ－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，３－ビス（アニリノ）ヘキサフルオロプロパン、１，４－ビス（アニリノ）オクタフルオロブタン、１，５－ビス（アニリノ）デカフルオロペンタン、１，７－ビス（アニリノ）テトラデカフルオロヘプタン、２，２′－ビス（トリフルオロメチル）－４，４′－ジアミノジフェニルエーテル、３，３′－ビス（トリフルオロメチル）－４，４′－シアミノジフェニルエーテル、３，３′，５，５′－テトラキス（トリフルオロメチル）－４，４′－ジアミノジフェニルエーテル、３，３′－ビス（トリフルオロメチル）－４，４′－ジアミノベンゾフェノン、４，４′′′－ジアミノ－ｐ－テルフェニル、１，４－ビス（ｐ－アミノフェニル）ベンゼン、ｐ－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ベンゼン、ビス（アミノフェノキシ）ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（アミノフェノキシ）テトラキス（トリフルオロメチル）ベンゼン、４，４′′′－ジアミノ－ｐ－クオーターフェニル、４，４′－ビス（ｐ－アミノフェノキシ）ビフェニル、２，２－ビス｛４－（ｐ－アミノフェノキシ）フェニル｝プロパン、４，４′－ビス（３－アミノフェノキシフェニル）ジフェニルスルホン、２，２－ビス｛４－（４－アミノフェノキシ）フェニル｝ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス｛４－（３－アミノフェノキシ）

5

フェニル｝ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス｛４－（２－アミノフェノキシ）フェニル｝ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス｛４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル｝ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス｛４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジトリフルオロメチルフェニル｝ヘキサフルオロプロパン、４，４′－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４′－ビス（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４′－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、４，４′－ビス（３－アミノ－５－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２－ビス｛４－（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）フェニル｝ヘキサフルオロプロパン、ビス｛（トリフルオロメチル）アミノフェノキシ｝ビフェニル、ビス〔｛（トリフルオロメチル）アミノフェノキシ｝フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、１，５－ジアミノナフタレン、２，６－ジアミノナフタレン、ビス｛２－〔（アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロイソプロピル｝ベンゼンなどである。

【００１３】可溶性ポリイミド層の上層に形成されるポリイミド層としては特に限定されることなくすべてのポリイミドが使用できる。

【００１４】本発明のポリイミド光導波路の製造方法を図１を参照しつつ説明する。すなわち図１は本発明によるリッジ型ポリイミド光導波路の作製方法の一例を示す工程図である。符号１は基板、２は下部クラッド層、３はコア層、４はアルミニウム層、５はレジスト層である。シリコン等の基板１にポリアミド酸溶液を所定の厚さに塗布し、加熱することにより下部クラッド層２を得る。次に下部クラッド層のポリイミドが可溶性ポリイミドである場合はこのポリイミドを溶解しない溶媒をあらかじめ、試験管試験で明らかにしておき、コアを形成しようとする下部クラッド層よりも屈折率の大きい可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸をその溶媒に溶かし、ポリアミド酸溶液を得る。このポリアミド酸溶液を下部クラッド層２の上にスピンコートなどの方法により塗布後、キュアしコア層３を得る。次に蒸着によりアルミニウム層４をつけた後フォトレジスト塗布、プリベーク、露光、現像、アフターベークを行い、パターニングされたレジスト層５を得る。アルミニウムをウェットエッチングにより除去した後、ポリイミドをドライエッチングにより除去する。最後に残ったアルミニウム層４をウェットエッチングで除去し、リッジ型ポリイミド光導波路を得る。

6

【００１５】図２は埋め込み型ポリイミド光導波路の一例の断面図である。図２において符号１～３は図１と同義であり、６は上部クラッド層を意味する。図２に示したように図１のリッジ型光導波路の上に、コア層よりも屈折率の小さいポリイミドの前駆体であるポリアミド酸をコア層３のポリイミドを溶解しない有機溶媒で溶解したポリアミド酸溶液としスピンコートなどの方法により塗布後、キュアし上部クラッド層６を得る。このようにして本発明のポリイミド光導波路を得る。

【００１６】本発明ではコア層３の上にこのポリイミドを溶解しない有機溶媒に溶かしたポリアミド酸溶液を塗布し、キュアし上部クラッド層を形成することに特徴があり、その他の製造方法についてはポリイミドの薄膜化、多層化、パターン作製でこれまで使用されている方法が使用できる。

【００１７】

【実施例】以下いくつかの実施例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００１８】実施例１

表面が酸化シリコン層である直径３インチのシリコンウェハ上にジアミンとして２，２′－ビス（トリフルオロメチル）－４，４′－ジアミノビフェニル（ＢＴＤＢ）、酸無水物として２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－ヘキサフルオロプロパン二無水物（６ＦＤＡ）を用いて製造した可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の１５wt％Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド溶液を加熱後の膜厚が１０μmになるようにスピンコート法により塗布した後最高温度３５０℃で熱処理をした。このようにして下部クラッド層の可溶性ポリイミド膜を作製した。この可溶性ポリイミド及びその前駆体であるポリアミド酸の小片を種々の溶媒が入った試験管に入れ、溶解性を試験した。その結果を表１に示す。

【００１９】

【表１】

表１　（溶媒に可溶な場合は○、不溶な場合は×）

溶　媒	実施例１の下部クラッド層の可溶性ポリイミド	実施例１の下部クラッド層のポリイミドの前駆体のポリアミド酸
メタノール	×	○
エタノール	×	○
ｎ－ブタノール	×	○

7		8
ｎ－ペンタノール	×	○
ｎ－ヘキサノール	×	○
ｎ－ヘプタノール	×	○
ｎ－オクタノール	×	○
ジエチレングリコール　ジエチルエーテル	○	○
メチルイソブチルケトン	×	○
ジエチレングリコール　ジメチルエーテル	○	○
ビス（２－ブトキシエチル）エーテル	×	×
アセトフェノン	○	○
イソオクチルアセテート	×	×
１，２－ジアセトキシエタン	○	○
シクロヘキサノール	×	×
アセトン	○	○
テトラヒドロフラン	○	○
酢酸エチル	○	○
ベンゼン	×	×
ヘキサン	×	×

【００２０】アルコール系溶媒、メチルイソブチルケトンは下部クラッド層のポリイミドを溶かさず、ポリアミド酸を溶かすことが分かった。そこで次にＢＴＤＢと酸無水物として６ＦＤＡが９０％、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）が１０％の混合物から得られる下部クラッド層よりも屈折率の大きい可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の１５％ｎ－ヘキシルアルコール溶液を調製し、加熱後の膜厚が１０μｍになるようにスピンコート法により塗布した後最高温度３５０℃で熱処理をした。このようにしてコア層のポリイミドを形成した。次に電子ビーム蒸着機により、アルミニウムを0.３μｍつけた後レジスト加工を行った。まず通常のポジ型レジストをスピンコート法により塗布した後約９５℃でプリベークを行った。次に線幅１０μｍ、長さ６０㎜のパターン形成用マスクを通して超高圧水銀ランプを用いて露光した後ポジ型レジスト用の現像液を用いて現像した。その後１３５℃でアフターベークを行った。次にレジストでコートされていないアルミニウムのウェットエッチングを行った。洗浄乾燥後平行平板型ドライエッチング装置を用いてポリイミドのエッチングを行った。最後にポリイミドの上層にあるアルミニウムを上記したエッチング液で除去し、リッジ型光導波路を得た。更にその上層にＢＴＤＢと６ＦＤＡから製造される可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の１５％ｎ－ヘキシルアルコール溶液を加熱後の膜厚が１０μｍになるようにスピンコート法により塗布した後最高温度で３５０℃で熱処理して上部クラッド層を形成した。このようにしてコア層が有機溶媒に可溶な埋め込み型ポリイミド光導波路が得られた。この光導波路に波長1.３μｍの光を通してカットバック法で光損失を測定した結果0.１dB／㎝以下であった。

【００２１】実施例２～９

実施例１において下部及び上部クラッド層の可溶性ポリイミドの前駆体のポリアミド酸及びコア層のポリイミドの前駆体のポリアミド酸としてＢＴＤＢと表２に記した酸無水物から製造されるポリアミド酸を用いて、実施例１と同様に行い、埋め込み型ポリイミド光導波路を得た。1.３μｍでの光損失はいずれの場合も0.１dB／㎝以下であった。

【００２２】

【表２】

表　2

実施例	下部クラッド層ポリイミド前駆体に使用した酸無水物	コア層ポリイミド前駆体に使用した酸無水物
実施例２	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝１：０	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ=95：５
実施例３	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ=95：５	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝９：１

実施例４	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝95：５	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝85：15
実施例５	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝９：１	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝85：15
実施例６	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝９：１	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝８：２
実施例７	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝85：15	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝８：２
実施例８	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝85：15	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝75：25
実施例９	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝８：２	６ＦＤＡ：ＰＭＤＡ＝７：３

＊６ＦＤＡ；２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－ヘキサフルオロプロパン二無水物

＊ＰＭＤＡ；ピロメリット酸二無水物

【００２３】比較例１

実施例１においてコア層を形成する可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の１５％ｎ－ヘキシルアルコール溶液の代りに可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の１５％Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド溶液を用い、実施例１と同様にポリイミド光導波路の作製を試みた。しかし下部クラッド層の可溶性ポリイミド膜が溶解し、光導波路は作製できなかった。

【００２４】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば有機溶媒に可溶なポリイミドをコア層とする低光損失ポリイミド光導波路を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

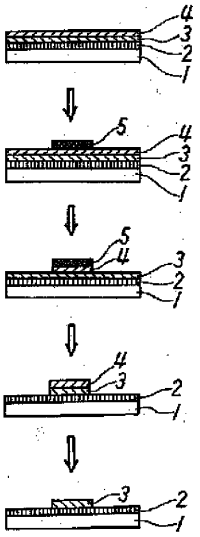
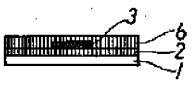
【図１】本発明によるリッジ型ポリイミド光導波路の作製方法の一例を示す工程図である。

【図２】埋め込み型ポリイミド光導波路の一例の断面図である。

【符号の説明】

１　基板
２　下部クラッド層
３　コア層
４　アルニミウム層
５　レジスト層
６　上部クラッド層

【図１】



【図２】