

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報 （A）

(11)特許出願公開番号

特開平7-239422

(43)公開日 平成7年(1995)9月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/12				
C 0 8 G 73/10	N T F			
G 0 2 B 6/13				
			G 0 2 B 6/ 12	N
				M
			審査請求 未請求 請求項の数8	F D （全 12 頁）

(21)出願番号	特願平6-54376	(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一丁目1番6号
(22)出願日	平成6年(1994)3月1日	(72)発明者	松浦 徹 東京都千代田区内幸町1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1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	佐々木 重邦 東京都千代田区内幸町1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） 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子フィルム光導波路及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 屈折率の相異なる2種類以上の高分子を用いて、光損失が小さく、柔軟性を有する高分子フィルム光導波路を提供する。

【構成】 コアとクラッドが高分子材料で構成されてなる高分子フィルム光導波路において、高分子フィルムが、導波路構造形成後に、少なくとも1回の熱処理をされてなるものである高分子フィルム光導波路。基板上に高分子材料で光導波路を作製し、該光導波路を該基板からはく離した後、該光導波路に熱処理を行う高分子フィルム光導波路の製造方法。有機溶媒に可溶なポリイミドを380℃以上での熱処理を行い、コア又はクラッドを形成する高分子フィルム光導波路の製造方法。ポリイミド層上にポリアミド酸溶液を塗布し、キュアする高分子フィルム光導波路の製造方法。

【特許請求の範囲】

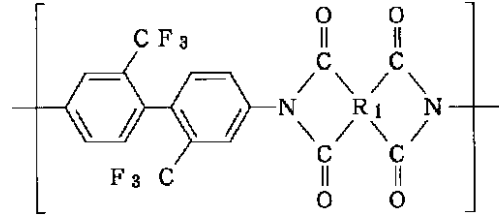
【請求項 1】 コアとクラッドが高分子材料で構成されてなる高分子フィルム光導波路において、前記高分子フィルムが、導波路構造形成後に、少なくとも 1 回の熱処理をされてなるものであることを特徴とする高分子フィルム光導波路。

【請求項 2】 前記高分子フィルムが、ポリイミドを含有してなることを特徴とする請求項 1 記載の高分子フィルム光導波路。

【請求項 3】 前記高分子フィルムが、下記一般式 (化*10

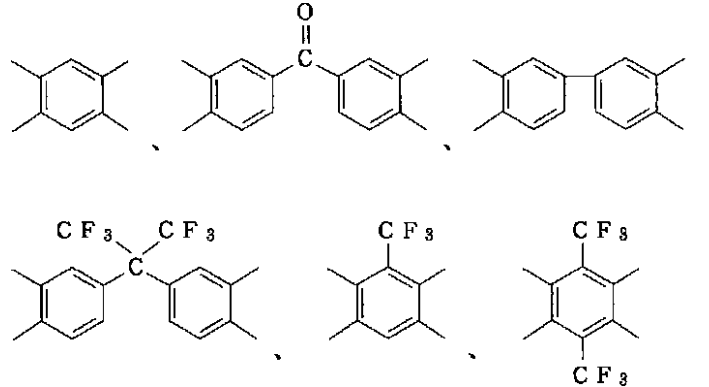
* 1) :

【化 1】



〔式中 R₁ は下記の構造式 (化 2) :

【化 2】



で表される基よりなる 4 価の有機基を示す〕で表される繰返し単位を有するフッ素化ポリイミド、又はフッ素化ポリイミド共重合体を含むことを特徴とする請求項 1 記載の高分子フィルム光導波路。

【請求項 4】 高分子フィルム光導波路を製造する方法において、基板上に高分子材料で光導波路を作製し、該光導波路を該基板からはく離した後、該光導波路に熱処理を行うことを特徴とする高分子フィルム光導波路の製造方法。

【請求項 5】 前記高分子材料が、ポリイミドを含むことを特徴とする請求項 4 記載の高分子フィルム光導波路の製造方法。

【請求項 6】 前記高分子材料が、一般式 (化 1) で表される繰返し単位を有するフッ素化ポリイミド、又はフッ素化ポリイミド共重合体を含むことを特徴とする請求項 4 記載の高分子フィルム光導波路の製造方法。

【請求項 7】 有機溶媒に可溶なポリイミドを用いる高分子フィルム光導波路の製造方法において、380℃以上での熱処理を行い、コア又はクラッドを形成することを特徴とする高分子フィルム光導波路の製造方法。

【請求項 8】 有機溶媒に可溶なポリイミドからなる層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、キュアすることを特徴とする高分子フィルム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】 本発明は光導波路に関し、特に柔軟性に優れる高分子フィルム光導波路に関する。

【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。一般に、光導波路には、①光損失が小さい、②製造が容易、③コアとクラッドの屈折率差を制御できる等の条件が要求される。これまでに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み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 1.3 μm において 0.1 dB/cm 以下の低光損失化が達成されている。しかし、石英は柔軟性に乏しいためにシリコン等の基板上に作製する必要がある。また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タクリレート (PMMA)、ポリスチレン (PS)、ポリカーボネート (PC) 等のプラスチック系光導波路は石英系光導波路と比較して耐熱温度が低く、可視波長より長波長領域での十分な低光損失が達成されていない等の欠点はあるが、低い温度で成形が可能であり、加工が容易であるため低価格が期待できる、大面積化に有利であるといった長所を有している。また、本発明者らは特開平 4-9807 号公報において、プラスチック系光導波路に耐熱性を付与したポリイミド系光導波路が基板上に製造できることを示している。しかし、基板への高分子溶液の塗布とその後の加熱による硬化を用いて作製する光導波路では硬化収縮や基板との熱膨張率差により生じる応力のために、一部の光導波路では屈折率や屈折率分布に乱れが生じ、光損失が増大するという

問題があった。一方、高分子の特徴である柔軟性を利用したフィルム光導波路については、本発明者らは特願平3-4051号、同5-89493号各明細書で明らかにしているが、これもまた基板上の光導波路と同様に残留する応力に起因する屈折率の乱れにより一部の光導波路で光損失が増大するという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術で示したように高分子フィルム光導波路においても光導波路作製時に生じる応力により屈折率の乱れが生じ、光損失が増大するという問題点があった。本発明は、屈折率の異なる2種類以上の高分子を用いて、光損失が小さく、柔軟性を有する高分子フィルム光導波路を提供することを目的とする。

【0004】

【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の発明はコア、及びクラッドが高分子材料で構成されてなる高分子フィルム光導波路において、前記高分子フィルムが、導波路構造形成後に、少なくとも1回の熱処理をされてなるものであることを特徴とする。また、本発明の第2の発明は高分子フィルム光導波路の製造方法に関する発明であって、基板上に高分子材料を用いて光導波路を作製し、該光導波路を該基板からはく離した後、熱処理を行うことを特徴とする。また、本発明の第3の発明は高分子フィルム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を用*

*いる高分子フィルム光導波路の製造方法において、380℃以上の熱処理を行い、コア又はクラッドを形成することを特徴とする。また、本発明の第4の発明は高分子フィルム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層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、キュアすることを特徴とする。

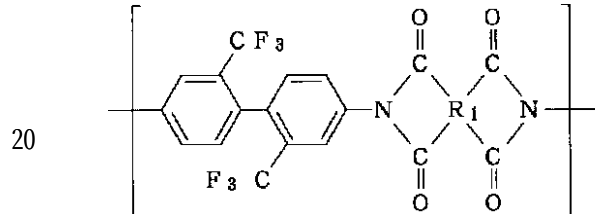
【0005】なお、本発明の実施の態様を列挙すると下記のとおりである。

10 (1) 前記本発明の第1の発明において用いる高分子フィルム、又は本発明の第2の発明において用いる高分子材料がポリイミドを含むことを特徴とする。

(2) 前記高分子フィルム又は高分子材料が、下記一般式(化1)

【0006】

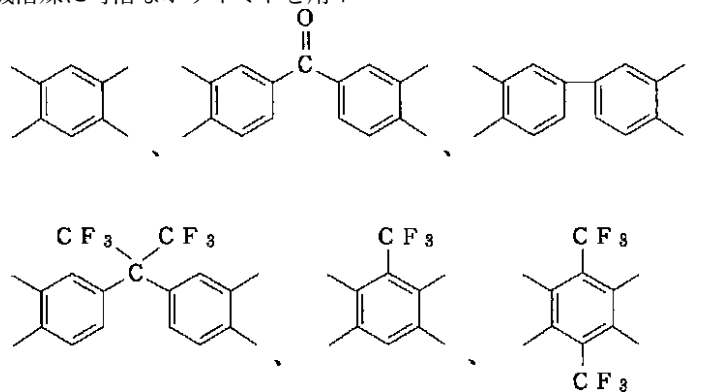
〔化1〕



【0007】〔式中R₁は下記の構造式(化2)：

【0008】

〔化2〕



【0009】で表される基よりなる4個の有機基を示す〕で表される繰返し単位を有するフッ素化ポリイミド、又はフッ素化ポリイミド共重合体を含むことを特徴とする。

【0010】特に一般式(化1)で表されるポリイミドの耐熱温度は300℃以上であり、オプトエレクトロニクス材料として重要な特性であるハンダ耐熱性を十分に保持している。更にスピンコート法により、容易に大面積や長距離のフィルム光導波路が作製できるという利点を持ち、フィルム光導波路の低価格化が可能である。

【0011】また、既に上市されているポリイミドは吸湿性が高く、使用時に屈折率が変化すること、材料吸収による光損失が大きいことなどの欠点がある。本発明者

らは光導波路の適用を目指して、これまでに得てきた低屈折率フッ素化ポリイミドと比較的屈折率の大きいフッ素化ポリイミドの分子設計技術、合成技術を駆使した屈折率制御法について種々検討した結果、特に一般式(化1)で表されるフッ素化ポリイミドを用いることにより、吸湿による影響や材料損失が少なく、かつフィルム光導波路のコア、及びクラッドの屈折率を自由に制御できることを見出し、良好なフィルム光導波路が形成できることを見出した。更に本発明の構成要素であるポリイミドの中には可溶性であるため、通常の方法では多層構造のコア、クラッド層を形成したり、同一基板上に複数の光導波路を作製できないものもある。そこで本発明者らはこの問題を解決するために、まず可溶性ポリイミド

の熱処理温度と溶媒に対する溶解性の関係について検討した結果、ポリイミドの熱処理温度をある温度以上にすることにより溶媒に対する溶解性がなくなり、多層化が可能である事実を見出し本発明を完成するに至った。

【0012】通常ポリイミドはその前駆体であるポリアミド酸を300℃から350℃程度迄熱処理して得られるが、本発明の構成要素であるポリイミドの中で可溶性であるものは最高熱処理温度を380℃以上とすることで不溶化できる。ただし、熱処理温度を必要以上に高くすると光導波路としての光損失の増加、更にはポリイミドの熱分解が起こるために、光損失を重視する場合には最高熱処理温度は380℃であることが好ましい。

【0013】更にまた、本発明者らは前期問題を解決する別の方法として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突止め、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クラッド及びコアとするフィルム光導波路の製造方法を突止め、本発明を完成するに至った。

【0014】本発明の高分子フィルム光導波路に用いる高分子としては柔軟性に優れ、かつ光導波路に優れるPMMA、PS、PC等の既存の光学用高分子を用いることも可能であるが、耐熱性の観点からポリイミドが適しており、更に光通信で用いられる近赤外波長の光に対して光透過性に優れ、屈折率を制御でき、吸水率の小さなフッ素化ポリイミド、及びフッ素化ポリイミド共重合体が適している。

【0015】本発明の構成要素のポリイミドは種々の酸二無水物又はその誘導体とジアミンから製造でき、そのジアミンとしての2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルの製造方法は、例えば日本化学会誌、第3号、675~676頁(1972)に記載されている。また、本発明の構成要素のポリイミドの製造に用いるテトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、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、トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物が挙げられる。この中でピロメリット酸のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物であるトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物の製造方法は特願昭63-165056号明細書に記載されている。これらのジアミンと2種類のテトラカルボン酸二無水物を反応させることによりポリ

使用する酸二無水物はその開環したテトラカルボン酸、又はその誘導体としての酸塩化物、エステル化物等として用いることも可能である。更に、屈折率を精密に容易に制御するために3種類以上の酸二無水物を用いてポリアミド酸の共重合体を製造してもよい。

【0016】反応条件は通常のポリアミド酸の重合条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においては、単一のポリアミド酸のイミド化のほか、複数のポリアミド酸を混合した状態でのイミド化を行い、ポリイミドの混合体も得ている。

【0017】本発明では構成要素であるポリイミドを共重合体、又はポリアミド酸の混合物として用いることもできる。併用できる共重合体のモノマー又は併用できるポリアミド酸のモノマーの例としては以下のものが挙げられる。ジアミンとしては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リド、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、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、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'-ジ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', 4', 4'-ジアミノ-p-クォーターフェニル、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)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、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチル

ジシロキサン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、テトラフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、ヘキサフルオロ-1, 5-ジアミノナフタレン、ヘキサフルオロ-2, 6-ジアミノナフタレン、3-トリフルオロメチル-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチル-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメチル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチル-トリフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4, 5-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4, 6-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、3, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4, 5, 6-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 2-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 3-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 4-フェニレンジアミン、3-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2-ペンタフルオロエチル-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメトキシ-トリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメ

トキシートリフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメトキシートリフルオロー-1, 3-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメトキシートリフルオロー-1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノヘキサフルオロビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノヘキサフルオロビフェニル、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテル、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテル、3, 3'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルホン、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロジフェニルスルホン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィド、3, 4'-ジアミノ-オクタフルオロジフェニルスルフィド、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-ドデカフルオローp-テルフェニル、4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ-4'-アミノ-テトラフルオロフェニル-ジフルオロメタン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-ジフルオロメタン、1, 2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-テトラフルオロベンゼン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-オクタフルオロアントラセン、2, 7-ジアミノ-オクタフルオロフェナントレン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロビフェニレン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロジベンゾフラン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロアントラキノン、2, 6-ジアミノ-オクタフルオロアントロン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロフェノキサチン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロチアントレン、2, 7-ジアミノ-テトラフルオロジベンゾ [b, e] 1, 4-ジオキササン等がある。

【0018】併用できる酸二無水物、テトラカルボン酸並びにその反応性誘導体としての酸塩化物、エステル化物等としてはここではテトラカルボン酸としての例を挙げるとピロメリット酸、トリフルオロメチルピロメリッ

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', 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、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピロメリ

ット酸、1, 4-ジ (ペンタフルオロエチル) ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1, 4-ジ (ペンタフルオロフェニル) ピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1, 4-ジ (トリフルオロメトキシ) ピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメトキシピロメリット酸、1, 4-ジ (ペンタフルオロエトキシ) ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメトキシピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエトキシピロメリット酸、1, 4-ジ (ペンタフルオロフェノキシ) ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル) スルホン、ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル) スルフィド、ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル) ジフルオロメタン、1, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル) テトラフルオロエタン、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル) テトラフルオロベンゼン、3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル-3', 4'-ジカルボキシトリフルオロフェノキシジフルオロメタン、ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) ジフルオロメタン、1, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロエタン、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼ

ン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシテトラフルオロナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシヘキサフルオロアントラセン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシヘキサフルオロフェナントレン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシテトラフルオロビフェニレン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシテトラフルオロジベンゾフラン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシテトラフルオロアントラキノン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシペンタフルオロアントロン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシテトラフルオロフェノキシチン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシテトラフルオロチアントレン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシテトラフルオロジベンゾ [b, e] 1, 4-ジオキサン等が挙げられる。

【0019】次に得られたポリアミド酸のイミド化によるポリイミドの合成であるが、ポリイミドが不溶性の場合には通常のポリイミドの合成法が使用できる。

【0020】本発明の高分子フィルム光導波路の構造は、一般に製造されている基板上の光導波路と同様でよく、例えばスラブ形、リッジ型、埋め込み型等がある。光導波路のコア材とクラッド材の選択は、光の波長、使用用途に適した屈折率の差になるようにすればよい。

【0021】リッジ型の製造方法について図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光導波路の作製方法の一例を示す工程断面図であって、符号1は仮基板、2は下部クラッド層、3はコア層、4はコアパターンを形成するためのマスク層、5はレジスト層を意味する。シリコン等の仮基板1の上に高分子、高分子の溶液、又は高分子の前駆体溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱等により硬化して下部クラッド層2を得る。次にこの上に下部クラッド層として用いた高分子より屈折率の高い高分子、高分子の溶液、又は高分子の前駆体溶液を下部クラッド層2を形成したときと同様の方法により形成し、コア層3を得る。次にこの上にコアパターンを形成するためのマスク層4を形成する〔図1 (a)〕。マスクとしてはAl、Ti等の金属、SiO₂、スピンオングラス (SOG)、Si含有レジスト、感光性ポリイミド等を用いることができる。マスク層4をつけた後レジスト塗布、プリベーク、露光、現像、アフターベークを行い、パターンニングされたレジスト層5を得る〔図1 (b)〕。次にレジスト層により保護されていないマスク層をエッチングにより除去した後〔図1 (c)〕、マスク層で保護されていないポリイミドをドライエッチングにより除去する〔図1 (d)〕。マスク層4にSi含有レジストや感光性ポリイミドを用いた場合にはフォトリソを使用する必要はない。次に残ったマスク層4をドライエッチングやしくは離液を用いることにより除去する〔図1 (e)〕。次に仮基板上に作製されたリッジ型光導波路を仮基板からはく離する。仮基板として表面を熱酸化したSiを用

いた場合にはフッ酸に浸漬することによりはく離できる。また、仮基板としてA1板を用いた場合には希塩酸に浸漬することではく離できる。このようにしてリッジ型の高分子フィルム光導波路が得られる。更にこの高分子フィルム光導波路を更に所定温度で熱処理することで光学的に均一なリッジ型の高分子フィルム光導波路を得ることができる〔図1(f)〕。

【0022】また、図2に断面図として示したように図1のリッジ型の高分子フィルム光導波路と同様の方法を用いて仮基板上に下部クラッド層2、コア層3、及びコア層より屈折率の小さい上部クラッド層6を順次形成した後、仮基板からはく離する。更にこの高分子フィルム光導波路を更に所定温度で熱処理することで光学的に均一なスラブ型の高分子フィルム光導波路を得ることができる。

【0023】また、図3に断面図として示したように、図2においてコア層3を形成した後、図1のリッジ型高

表

* 分子フィルム光導波路のコアパターンの形成と同様の方法によりコアを加工することで埋め込み型の高分子フィルム光導波路を得ることができる。

【0024】

【実施例】引続いて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。なお種々の高分子の組合せにより、また光導波路構造により数限りない本発明の高分子フィルム光導波路が得られることは明らかであり、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

10 【0025】本実施例に用いたポリイミドの熱分解温度、屈折率を表1及び表2に示す。なお、熱分解温度は窒素気流下10℃/分の速度で昇温した時の10wt%重量減少時の温度で示した。屈折率はアッペ型屈折率計を用いて、20℃における波長589nmでの屈折率で示した。

【0026】

【表1】

1

番号	酸 無 水 物	ジ ア ミ ン	熱分解温度 ℃ (10%減)	屈折率
番号1	ピロメリット酸二無水物	2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル	610	1.647
番号2	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物		602	1.663
番号3	3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物		585	1.672
番号4	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		569	1.551
番号5	トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物		584	1.492
番号6	1,4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物		496	1.503
番号7	番号1の酸二無水物 10mol% 番号4の酸二無水物 90mol%		529	1.555

【0027】

【表2】

表 2

番号	酸 無 水 物	ジ ア ミ ン	熱分解温度 ℃ (10%減)	屈折率
番号8	番号1の酸二無水物 20 mol% 番号4の酸二無水物 80 mol%	2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノ ビフェニル	542	1.560
番号9	番号1の酸二無水物 30 mol% 番号4の酸二無水物 70 mol%		544	1.565
番号10	番号1の酸二無水物 40 mol% 番号4の酸二無水物 60 mol%		545	1.570
番号11	番号1の酸二無水物 50 mol% 番号4の酸二無水物 50 mol%		541	1.578
番号12	番号1の酸二無水物 60 mol% 番号4の酸二無水物 40 mol%		551	1.583
番号13	番号1の酸二無水物 70 mol% 番号4の酸二無水物 30 mol%		557	1.594
番号14	番号1の酸二無水物 80 mol% 番号4の酸二無水物 20 mol%		557	1.605
番号15	番号1の酸二無水物 90 mol% 番号4の酸二無水物 10 mol%		598	1.625

【0028】このように本実施例で用いたポリイミドは屈折率が1.49から1.65の間に細かく存在するため、これらを用いたコアとクラッドの屈折率差を自由に制御できる。また熱分解温度はすべて500℃以上と高く、ハンダ付けにも十分に耐えるだけの耐熱性を有している。

【0029】また、表1及び2に示したポリイミドが可溶性である場合には多層化を実現するために、既に形成されたポリイミド層が次に形成するポリイミド層の前駆体であるポリアミド酸の溶媒に不溶であることが必要である。そこで表1及び2に示したポリイミド、ポリイミド共重合体及びその混合物の溶解性を試験した。可溶性を示す表1中の番号4のポリイミドについてその具体的試験法を以下に示す。

【0030】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表1中の番号4の可溶性ポリイミドの前駆体のポリアミド酸の10wt%N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)溶液を加熱後の膜厚が10μmになるようにスピ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薄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。その結果を下記表3及び4に示す。アルコール系溶媒、メチルイソブチルケトン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判った。

【0031】

【表3】

表 3

溶 媒	表1中の番号4の可 溶性ポリイミド	表1中の番号4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	×	○
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	○	○

【0032】

表 * * 【表4】
4

溶 媒	表1中の番号4の可 溶性ポリイミド	表1中の番号4のポリイミ ドの前駆体のポリアミド酸
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	×	×

【0033】表1及び2に示したポリイミドを用いて作
製した高分子フィルム光導波路の実施例を示す。なお光
伝搬損失は作製した光導波路に波長0.63μm及び

【0034】実施例1

4インチのシリコンウェハ(仮基板)に表2中の番号1
3のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸の
DMAc15wt%溶液を加熱後の膜厚が30μmにな
るようにスピンコート法により塗布した。これを70℃
で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、35
0℃で1時間熱処理をして下部クラッド層を形成した。
次にこの下部クラッド層上に表2中の番号15のポリイ

ミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc15wt%
溶液を加熱後の膜厚が8μmになるようにスピンコート
法により塗布した。これを70℃で2時間、160℃で
1時間、250℃で30分、350℃で1時間熱処理を
してコア層を形成した。次にこのコア層上に膜厚0.3
μmのアルミニウム層を蒸着した。次にこのアルミニウ
ム層上にポジ型フォトレジストをスピンコート法により
塗布した後約95℃でプリバークを行った。次にパター
ン形成用のフォトマスクを超高圧水銀ランプを用いて紫
外線を照射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℃でポストバークを行った。これ
により線幅8μmを有する直線状のレジストパターンが
得られた。次にアルミニウムのウェットエッチングを行

40

50

い、レジストパターンをアルミニウム層に転写した。更にパターンニングされたアルミニウムをマスクとしてコア層のポリイミドをドライエッチングにより加工した。次にポリイミドの上層にあるアルミニウムをエッチング液で除去した。次にこれを10%塩酸水溶液に浸漬して仮基板をはく離した。最後にこれを350℃で1時間熱処理して、下部クラッド層が表2中の番号13のポリイミド共重合体、コア層が表2中の番号15のポリイミド共重合体のリッジ型高分子フィルム光導波路が得られた。この光導波路に波長1.3 μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した結果、0.3 dB/cmであった。

【0035】実施例2

実施例1において下部クラッド層として使用した表2中の番号13のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液の代りに表1中の番号4のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液を用い、またコア層として使用した表2中の番号15のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液の代りに表1中の番号7のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液を用いて実施例1と同様の方法で下部クラッド層が表1中の番号4のポリイミド、コア層が表1中の番号7のポリイミド共重合体、上部クラッド層が空気層のリッジ型光導波路の作製を試みた。しかし、表1中の番号4のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間熱処理して下部クラッド層を形成した場合にはコア層形成時の表1中の番号7のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液を塗布した時点で下部クラッド層が溶解し、光導波路を作製できなかった。そこで下部クラッド層となる表1中の番号4のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の最高熱処理温度を350℃から380℃に変えて、以下実施例1と同様の工程を行うことで下部クラッド層が表1中の番号4のポリイミド、コア層が表1中の番号7のポリイミド共重合体のリッジ型高分子フィルム光導波路を得ることができる。この光導波路に波長1.3 μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した結果、0.3 dB/cmであった。

【0036】実施例3

実施例2において下部クラッド層となる表1中の番号4のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の最高熱処理温度を350℃とした場合でもコア層の作製に用いる表1中の番号7のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液をn-ヘキサノール10wt%溶液に調整し直すことで実施例1と同様の工程で高分子フィルム光導波路を得ることができた。この光導波路の波長1.3 μmでの光伝搬損失は実施例2と変らなかった。

【0037】実施例4

実施例2においてコア層として使用した表1中の番号7のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液の代りに表2中の番号9のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液を用いて実施例2と同様の方法で下部クラッド層が表1中の番号4のポリイミド、コア層が表2中の番号9のポリイミド共重合体のリッジ型高分子フィルム光導波路を得た。この光導波路に波長1.3 μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した結果、0.3 dB/cmであった。

【0038】実施例5

実施例4において下部クラッド層となる表1中の番号4のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸の最高熱処理温度を350℃とした場合でもコア層の作製に用いる表2中の番号9のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液をn-ヘキサノール10wt%溶液に調整し直すことで実施例1と同様の工程で光導波路を得ることができた。この光導波路に波長1.3 μmでの光伝搬損失は実施例4と変らなかった。

【0039】実施例6

実施例1において作製したリッジ型光導波路の上に下部クラッド層と同様のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液を加熱後の膜厚が30 μmになるようにスピコート法により塗布した。この塗膜を70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間熱処理して上部クラッド層を形成した。この後、実施例1と同様に仮基板をはく離と熱処理を行うことで埋め込み型高分子フィルム光導波路が得られた。この光導波路に波長1.3 μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した結果、0.2 dB/cmであった。

【0040】実施例7

実施例2において作製したリッジ型光導波路の上に下部クラッド層と同様のポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液を加熱後の膜厚が30 μmになるようにスピコート法により塗布した。この塗膜を70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、380℃で1時間熱処理して上部クラッド層を形成した。最後にこれを350℃で1時間熱処理して、埋め込み型高分子フィルム光導波路が得られた。この光導波路に波長1.3 μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定した結果、0.2 dB/cmであった。

【0041】実施例8

実施例4において作製したリッジ型光導波路の上に下部クラッド層と同様のポリイミド共重合体の前駆体であるポリアミド酸のDMAc 15wt%溶液を加熱後の膜厚が30 μmになるようにスピコート法により塗布した。この塗膜を70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、380℃で1時間熱処理して上部クラ

ッド層を形成した。最後にこれを350℃で1時間熱処理して、埋め込み型高分子フィルム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伝搬損失を測定した結果、0.2dB/cmであった。

【0042】比較例1

実施例8と同様にして埋め込み型高分子フィルム光導波路を作製したが、本発明の構成要件である仮基板からはく離後の熱処理を行わなかった。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伝搬損失を測定した結果、0.6dB/cmであった。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば低損失で柔軟性を有するフィルム光導波路を提供することができ、フレキシブル*

*光配線を実現できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるリッジ型高分子フィルム光導波路の作製方法の1例を順を追って示した工程断面図である。

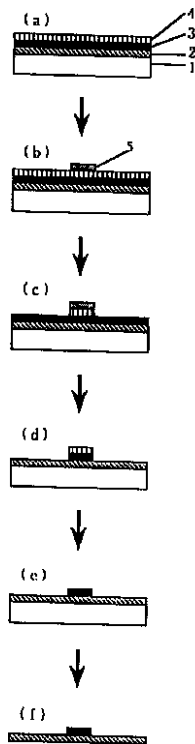
【図2】本発明によるスラブ型高分子フィルム光導波路の断面図である。

【図3】本発明による埋め込み型高分子フィルム光導波路の断面図である。

【符号の説明】

1：仮基板、2：下部クラッド層、3：コア層、4：コアパターンを形成するためのマスク層、5：レジスト層、6：上部クラッド層

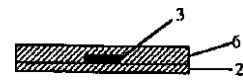
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 二三男
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 丸尾 容子
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内