

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2759726号

(45)発行日 平成10年(1998) 5月28日

(24)登録日 平成10年(1998) 3月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 2 B 6/13		G 0 2 B 6/12 M
C 0 8 J 7/00	3 0 5	C 0 8 J 7/00 3 0 5
G 0 3 F 7/004	5 2 1	G 0 3 F 7/004 5 2 1
7/038	5 0 4	7/038 5 0 4
// C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10

請求項の数1 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-226549	(73)特許権者	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22)出願日	平成4年(1992)8月4日	(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
(65)公開番号	特開平6-51146	(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
(43)公開日	平成6年(1994)2月25日	(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
審査請求日	平成7年(1995)2月21日	(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)
		審査官	小橋 立昌

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドの屈折率変化方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素化ポリイミドに電子線を照射することを特徴とするフッ素化ポリイミドの屈折率変化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ素化ポリイミドの屈折率を簡便に変化させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性、電気的性質、機械的性質に優れているため電子部品の絶縁膜、フレキシブルプリント配線板などの電子材料として多く用いられている。一方光通信システムの進展に伴い、高性能、高機能な種々の光部品の開発が期待される中で各々の光学部品に適合した性能を有する光学材料が必要になってい

2

る。これまで光通信の光学材料としては光ファイバの材料でもある石英が主に検討され、種々の光学部品が開発されている。しかし石英系光学材料を用いた光部品の作製には1000以上の高温が必要であることから作製できる基板が限定され、またフレキシブル性に欠けるなどの欠点もあり、万能な光学材料ではない。石英に代表される無機光学材料に対してフレキシブル性、製造性に優れたプラスチック光学材料、特に信頼性、プロセス適合性の観点から耐熱性に優れたプラスチック光学材料が期待される。

【0003】このような観点に立ち、本発明者らはポリイミド光学材料について研究開発を進めている。ポリイミドを光学材料として適用していく上で光の透過性に優れていること、屈折率を自由に制御できることの二点が特に重要である。本発明者らは特願平1-201170

10

3

号明細書で透明なフッ素化ポリイミドを明らかにしている。更に特願平 2 - 110498 号明細書ではこのフッ素化ポリイミドを共重合することにより例えば光導波路の形成に必要な屈折率制御が可能であることを明らかにしている。またこのフッ素化ポリイミドを用いた光導波路については特願平 2 - 110500 号、同 3 - 12571 号、同 3 - 12572 号各明細書で明らかにしている。

【0004】これらの光導波路において光を通す役割を持つコア層と光を閉じ込める役割を持つクラッド層の間の屈折率差の制御は、ポリイミドに含有するフッ素の含量を調節して行っている。すなわちコア層用とクラッド層用の屈折率の異なる 2 種類のフッ素化ポリイミドを使用している。そのためコア層とクラッド層の間の熱的な特性が異なる、複屈折が異なるなどある種の光導波路においては問題となることもある。同じポリイミドを用いて屈折率を自由に制御できれば、これまでにないポリイミド光導波路の形成が可能となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はフッ素化ポリイミドの屈折率を変化させる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明はフッ素化ポリイミドの屈折率変化方法に関する発明であって、フッ素化ポリイミドに電子線を照射することを特徴とする。

【0007】前記のような状況にかんがみ本発明者らは鋭意検討を行った結果、フッ素化ポリイミドに電子線を照射させることにより、フッ素化ポリイミドの屈折率を変化させることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】本発明に用いるフッ素化ポリイミドは、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、それぞれ少なくともフッ素化物を含む、ポリアミド酸、ポリアミド酸共重合体、ポリアミド酸混合物、ポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物から製造することができる。

【0009】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。(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',4'-ピ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、

4

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-テトラカルボキシベリレン、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、ジフルオロピロメリット酸、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などである。

【0010】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

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、2, 2 - 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、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 - 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

6

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、1, 3 - ジアミノテトラフルオロベンゼン、1, 4 - ジアミノテトラフルオロベンゼン、4, 4 - ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル等がある。

【0011】シリコンウェハなどの基板上に作製したフッ素化ポリイミドに電子線を照射することにより屈折率を変化させたフッ素化ポリイミドを得ることができる。フッ素化ポリイミドが電子線照射方向で吸収する電子線の吸収線量は、フッ素化ポリイミドの組成と電子線のエネルギー、照射量によって決り、ほぼそれに依りて屈折率も変化する。しかし屈折率の変化の度合はフッ素化ポリイミドの化学構造によって異なる。電子線のエネルギーによってフッ素化ポリイミドの厚さ方向の吸収線量のプロファイルは大きく異なり例えば数10keV程度のエネルギーであると厚さ50μm以下で吸収線量は極大となり、屈折率も最も大きくなる。またもっと高エネルギーになると吸収線量の極大点はより厚いところとなり、屈折率変化の極大点もより厚いところにずれてくる。また照射量が多くなるとそれに比例して吸収線量は多くなり、屈折率変化も大きくなる。しかし照射量を多くしすぎるとフッ素化ポリイミドの化学構造によっては材料破壊を引起す場合もある。このようなフッ素化ポリイミドの化学構造、電子線のエネルギー、照射量を制

御することにより様々なプロファイルを持たせるように屈折率を変化させることが可能である。

【0012】

【実施例】以下いくつかの実施例を用いて本発明を詳しく説明する。なお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。

【0013】実施例1

三角フラスコに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88.8g(0.2mol)と2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4-ジアミノピフェニル64.0g(0.2mol)及びN,N-ジメチルアセトアミド1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間かくはんし、濃度約15wt%のポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をシリコンウェハ上にスピコートした後オープン中で70℃2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱し、イミド化を行い、厚さ10μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムのナトリウムD線における23°での屈折率を測定した結果、平均屈折率は1.552であった。

【0014】このシリコン基板上のポリイミドフィルムに400keVのエネルギーの電子線を、照射密度 $2.93 \times 10^{12} \text{ e/cm}^2$ で室温で総照射量が $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ になるように約6分間照射した。このポリイミド*

*ミドフィルムの屈折率を測定した結果照射前面、裏面共1.553であった。

【0015】実施例2

実施例1と同様に作製したポリイミドフィルム(電子線未照射)に400keVのエネルギーの電子線を、照射密度 $2.93 \times 10^{12} \text{ e/cm}^2$ で室温で総照射量が $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ になるように約30分間照射した。このポリイミドフィルムの屈折率を測定した結果照射前面、裏面共1.556であった。

【0016】実施例3

実施例1と同様に作製したポリイミドフィルム(電子線未照射)に400keVのエネルギーの電子線を、照射密度 $2.93 \times 10^{12} \text{ e/cm}^2$ で室温で総照射量が $1 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$ になるように約60分間照射した。このポリイミドフィルムの屈折率を測定した結果照射前面、裏面共1.558であった。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように、電子線照射によりフッ素化ポリイミドの屈折率を変化させることが可能であり、マスクや描画装置を用いて自由に光導波路が形成できる。また電子線のエネルギーを選択することにより屈折率分布も持たせることが可能であり、グレーデッドインデックス型の光導波路や平面レンズの形成も可能であるなどの効果が期待できる。

フロントページの続き

(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

(56)参考文献 特公 昭64-976(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

G02B	6/12	
C08J	7/00	305
C03F	7/004	521
C03F	7/038	504
C08G	73/10	