

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2813713号

(45)発行日 平成10年(1998)10月22日

(24)登録日 平成10年(1998) 8 月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 2 B 6/12

G 0 2 B 6/12

N

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平2-110500

(22)出願日 平成2年(1990)4月27日

(65)公開番号 特開平4-9807

(43)公開日 平成4年(1992)1月14日

審査請求日 平成8年(1996)11月25日

(73)特許権者 999999999

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目19番2号

(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 市野 敏弘

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 西 史郎

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)

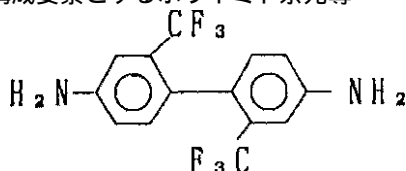
審査官 福島 浩司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド系光導波路

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリイミドを構成要素とするポリイミド系光導*



* 波路において、該ポリイミドが、
下記の構造式I:

・ ・ ・ [I]

で表されるジアミン若しくはそれを含むジアミンからのポリイミド、又はその混合物であることを特徴とするポリイミド系光導波路。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は光導波路に関し、特に耐熱性に優れたプラスチック系光導波路に関する。

〔従来の技術〕

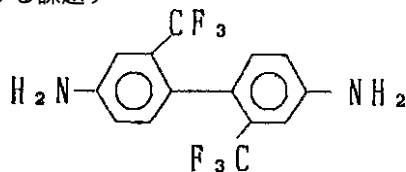
低損失光ファイバの開発による光通信システムの実用化に伴い、種々の光通信用部品の開発が望まれている。またこれら光部品を高密度に実装する光配線技術、特に光導波路技術の確立が望まれている。

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、④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1.3μmにおいて0.1dB/cm以下の低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が耐熱性に劣る、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。

〔発明が解決しようとする課題〕



で表されるジアミン若しくはそれを含むジアミンからのポリイミド、又はその混合物であることを特徴とする。

本発明においてはプラスチック中でも最も高い耐熱性を有するポリイミドを光導波路のコア層、クラッド層のいずれか又は両方に用いることを特徴とする。ポリイミドの耐熱温度は300℃以上であり、電子材料として重要な特性であるハンダ耐熱性は十分に保持している。更にスパインコート法により、容易に大面積導波路が作製できるという利点を持ち、導波路の低価格化が可能である。またポリイミド導波路の作製温度は通常400℃以下であるため、石英、シリコン以外にポリイミドなど既に電気配線基板として使用されている汎用の基板にも作製できるという利点を有している。一方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種々のポリイミドを合成して適用性を検討した結果、以下に示すフッ素化ポリイミド群において良好な光導波路が形成できることを見出した。すなわち、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリイミドにおいて、前記の構造式Iで表されるジアミン若しくはそれを含むジアミンからのポリイミド又はその混合物を光導波路の構成要素とすることが必要である。

本発明に用いるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば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、1,4-ジ(ペンタフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、ヘプタフルオロプロピルピロメリット酸二無

* 従来の技術で示したように石英系光導波路、プラスチック系光導波路とも問題点があり、現在のところ光導波路に要求される上記4点の条件を満足する光導波路は得られていない。

本発明は、屈折率差を自由にコントロールでき、製造が容易でしかも耐熱性が良好な低損失光導波路を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明はポリイミド系光導波路に関する発明であって、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリイミドを構成要素とするポリイミド系光導波路において、該ポリイミドが、下記の構造式I:



水物等が挙げられる。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、1,4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物、ヘプタフルオロプロピルピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号明細書に記載されている。

また式Iで表されるジアミン以外のジアミンとしては、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル等が挙げられる。式Iで表される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1972巻、第3号、第675~676頁(1972)に記載されている。

本発明に使用するポリイミドの前駆体であるポリアミク酸の製造方法は、通常のポリアミク酸の製造条件と同じでよく、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、N,N-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。本発明においてはジアミンまたはテトラカルボン酸二無水物共単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸二無水物を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸二無水物のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。

次に得られたポリアミク酸のイミド化によるポリイミドの合成であるが、通常のポリイミドの合成法が使用できる。本発明においては、単一のポリアミク酸のイミド化のほか、複数のポリアミク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。

本発明の光導波路の構造は、一般に製造されているす

5

すべての光導波路と同様でよく、例えばファイバ型、平面型、リッジ型、レンズ型、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。

リッジ型の製造方法について第 1 図を参照しつつ説明する。すなわち第 1 図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図であって、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 はレジスト層を意味する。シリコン等の基板 1 の上に本発明の構成要素であるポリイミドが形成可能な
10 ポリアミック酸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。次いで下部クラッド層 2 の上に下部クラッド層よりも屈折率の大きい本発明の構成要素であるポリイミドが形成可能なポリアミック酸を所定の厚さに塗布し、加熱することによりコア層 3 を得る。次に蒸着によりアルミニウム層 4 をつけた後レジスト塗布、プリバーク、露光、現像、アフターバークを行い、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、光導波路を得る。このようにして下部クラッド層、コア層が本発明の構成要素であるポリイミド、上部クラッド層が空

6

気層のリッジ型光導波路が得られる。

また第 2 図に示したように第 1 図のリッジ型光導波路にコア層よりも屈折率の小さい本発明の構成要素であるポリイミドで構成される上部クラッド層 6 を形成することにより、下部クラッド層、コア層、上部クラッド層とも本発明の構成要素であるポリイミドの埋め込み型光導波路が得られる。すなわち第 2 図は、埋め込み型光導波路の一例の断面図であり、符号 1 ～ 3 は第 1 図と同義、6 は上部クラッド層を意味する。

10 〔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。なお種々のポリイミドの組合せにより、また光導波路構造により数限りない本発明のポリイミド系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。

本実施例に用いたポリイミド及びその混合物の熱分解温度、屈折率を表 1 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
20 における波長 589nm での屈折率を示した。なお表 1 において番号 1 ～ 6 はポリイミド単体、番号 7 ～ 15 はポリイミド共重合体、番号 16 ～ 20 はポリイミド混合物である。

7
表 1-1 本実施例で使用了たポリイミドの特性

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 メチル)-4, 4'-ジアミ ノフェニル	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 の酸無水物 10mol% 番号 4 の酸無水物 90mol%		529	1.555
番号 8	番号 1 の酸無水物 20mol% 番号 4 の酸無水物 80mol%		542	1.560
番号 9	番号 1 の酸無水物 30mol% 番号 4 の酸無水物 70mol%		544	1.565
番号 10	番号 1 の酸無水物 40mol% 番号 4 の酸無水物 60mol%		545	1.570
番号 11	番号 1 の酸無水物 50mol% 番号 4 の酸無水物 50mol%		541	1.578
番号 12	番号 1 の酸無水物 60mol% 番号 4 の酸無水物 40mol%		551	1.583
番号 13	番号 1 の酸無水物 70mol% 番号 4 の酸無水物 30mol%		557	1.594
番号 14	番号 1 の酸無水物 80mol% 番号 4 の酸無水物 20mol%		557	1.605
番号 15	番号 1 の酸無水物 90mol% 番号 4 の酸無水物 10mol%		598	1.625

9
表 1-2 本実施例で使用了ポリイミドの混合物の特性

番 号	ポ リ イ ミ ド 混 合 物	熱分解温度 ℃ (10%減)	屈折率
番号16	番号1のポリイミド 34wt% 番号4のポリイミド 66wt%	546	1.572
番号17	番号1のポリイミド 50wt% 番号4のポリイミド 50wt%	561	1.585
番号18	番号1のポリイミド 66wt% 番号4のポリイミド 34wt%	569	1.612
番号19	番号1のポリイミド 75wt% 番号4のポリイミド 25wt%	588	1.621
番号20	番号1のポリイミド 80wt% 番号4のポリイミド 20wt%	598	1.628

このように本実施例で用いたポリイミド及びその組成物は屈折率が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、ハンダにも十分に耐えるだけの耐熱性を有している。

表1に示したポリイミド及びその混合物を用いて作製した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0.63 μ m、0.85 μ m及び1.3 μ mの光を通してストリーク光散乱法又はカットバック法で測定した。

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ファに表1の番号1のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド10wt%溶液を加熱後の膜厚が10 μ m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

て下部クラッド層が酸化シリコン層、コア層が表1の番号1のポリイミド、上部クラッド層が空気層の最も単純な平面型光導波路が得られた。この光導波路に波長0.63 μ mの光を通してストリーク光散乱法で光伝搬損失を測定した結果、0.85dB/cmであった。

実施例 2 ~ 20

実施例1において使用した表1の番号1のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド10wt%溶液の代りに表1の番号2~20から選ばれたポリイミド及びその混合物の前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド10wt%溶液を用いて実施例1と同様の方法で、下部クラッド層が酸化シリコン層、コア層が表1の番号2~20から選ばれたポリイミド、上部クラッド層が空気層の最も単純な平面型光導波路を得た。この光導波路に波長0.63 μ mの光を通してストリーク光散乱法で光伝搬損失を測定した。結果を表2に示す。

11
表 2 平面型光導波路の光伝搬損失 (波長 0.63 μm)

12

実施例	導波路構造	下部クラッド	コア	上部クラッド	損失 (dB/cm)
実施例 1	平面型	SiO ₂	番号 1	空気	0.85
実施例 2	平面型	SiO ₂	番号 2	空気	0.80
実施例 3	平面型	SiO ₂	番号 3	空気	0.82
実施例 4	平面型	SiO ₂	番号 4	空気	0.50
実施例 5	平面型	SiO ₂	番号 5	空気	0.65
実施例 6	平面型	SiO ₂	番号 6	空気	0.63
実施例 7	平面型	SiO ₂	番号 7	空気	0.53
実施例 8	平面型	SiO ₂	番号 8	空気	0.56
実施例 9	平面型	SiO ₂	番号 9	空気	0.60
実施例 10	平面型	SiO ₂	番号 10	空気	0.63
実施例 11	平面型	SiO ₂	番号 11	空気	0.67
実施例 12	平面型	SiO ₂	番号 12	空気	0.73
実施例 13	平面型	SiO ₂	番号 13	空気	0.76
実施例 14	平面型	SiO ₂	番号 14	空気	0.79
実施例 15	平面型	SiO ₂	番号 15	空気	0.82
実施例 16	平面型	SiO ₂	番号 16	空気	0.59
実施例 17	平面型	SiO ₂	番号 17	空気	0.67
実施例 18	平面型	SiO ₂	番号 18	空気	0.67
実施例 19	平面型	SiO ₂	番号 19	空気	0.73
実施例 20	平面型	SiO ₂	番号 20	空気	0.80

実施例 21

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ファに表 1 の番号 15 のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド 10wt% 溶液を加熱後の膜厚が 30 μm になるようにスピンコート法により塗布した。この塗膜を最高温度 350 で熱処理をして下部クラッド層を形成した。引続いてこの下部クラッド層上に表 1 の番号 1 のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド 10wt% 溶液を加熱後の膜厚が 10 μm になるようにスピンコート法により塗布した。この塗膜を最高温度 350 で熱処理をしてコア層を形成した。次に電子ビーム蒸着機により、アルミニウムを 0.3 μm 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 10 μm 、長さ 60mm 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 でアフターベークをした。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。洗浄乾燥後ドライエッチング装置を用いてポリイミドの RIE 加工を行った。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、下部クラッド層が表 1 の番号 15 のポリイミド、コア層が表 1 の番号 1 のポリイミド、上部クラッド層が空気層のリッジ型光導波路が得られた。この光導波路に波長 0.85 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、0.70 dB/cm であった。また波長 1.3 μm での光伝搬損失は 0.3 dB/cm であった。

実施例 22 ~ 40

実施例 21 において下部クラッド層として使用した表 1

の番号15のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド10wt%溶液の代りに表1の番号8～14から選ばれたポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド10wt%溶液を用い、またコア層として使用した表1の番号1のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド10wt%溶液の代りに表1の番号1及び12～14から選ばれた下部ク*

表3 リッジ型光導波路の光伝搬損失(波長 0.85 μm)

実施例	導波路構造	下部クラッド	コア	上部クラッド	損失 (dB/cm)
実施例21	リッジ型	番号15	番号1	空気	0.70
実施例22	リッジ型	番号14	番号1	空気	0.70
実施例23	リッジ型	番号13	番号1	空気	0.71
実施例24	リッジ型	番号12	番号1	空気	0.71
実施例25	リッジ型	番号11	番号1	空気	0.70
実施例26	リッジ型	番号10	番号1	空気	0.72
実施例27	リッジ型	番号13	番号14	空気	0.65
実施例28	リッジ型	番号12	番号14	空気	0.65
実施例29	リッジ型	番号11	番号14	空気	0.66
実施例30	リッジ型	番号10	番号14	空気	0.67
実施例31	リッジ型	番号9	番号14	空気	0.67
実施例32	リッジ型	番号8	番号14	空気	0.66
実施例33	リッジ型	番号12	番号13	空気	0.63
実施例34	リッジ型	番号11	番号13	空気	0.64
実施例35	リッジ型	番号10	番号13	空気	0.63
実施例36	リッジ型	番号9	番号13	空気	0.64
実施例37	リッジ型	番号11	番号12	空気	0.60
実施例38	リッジ型	番号10	番号12	空気	0.60
実施例39	リッジ型	番号9	番号12	空気	0.61
実施例40	リッジ型	番号8	番号12	空気	0.61

実施例41～60

実施例21～40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ック酸のジメチルアセトアミド10wt%溶液を加熱後の膜厚が30 μm になるようにスピンコート法により塗布した。この塗膜を最高温度350 で熱処理して上部クラッド層を形成した。このようにして下部クラッド層、

* ラッド層よりも屈折率の大きいポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド10wt%溶液を用いて実施例21と同様の方法で下部クラッド層、コア層共表1の番号1及び8～14から選ばれたポリイミド、上部クラッド層が空気層のリッジ型光導波路を得た。この光導波路に波長0.85 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。結果を表3に示す。

コア層、上部クラッド層共本発明の構成要素であるポリイミドを用いた埋め込み型光導波路が得られた。この光導波路に波長0.85 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。結果を表4に示す。また実施例41の光導波路の波長1.3 μm での光伝搬損失は0.1dB/cmであった。

15
表 4 埋め込み型光導波路の光伝搬損失 (波長 $0.85\mu\text{m}$)
16

実施例	導波路構造	下部クラッド	コア	上部クラッド	損失 (dB/cm)
実施例41	埋め込み型	番号 1 5	番号 1	番号 1 5	0.15
実施例42	埋め込み型	番号 1 4	番号 1	番号 1 4	0.15
実施例43	埋め込み型	番号 1 3	番号 1	番号 1 3	0.16
実施例44	埋め込み型	番号 1 2	番号 1	番号 1 2	0.16
実施例45	埋め込み型	番号 1 1	番号 1	番号 1 1	0.17
実施例46	埋め込み型	番号 1 0	番号 1	番号 1 0	0.17
実施例47	埋め込み型	番号 1 3	番号 1 4	番号 1 3	0.12
実施例48	埋め込み型	番号 1 2	番号 1 4	番号 1 2	0.12
実施例49	埋め込み型	番号 1 1	番号 1 4	番号 1 1	0.12
実施例50	埋め込み型	番号 1 0	番号 1 4	番号 1 0	0.13
実施例51	埋め込み型	番号 9	番号 1 4	番号 9	0.14
実施例52	埋め込み型	番号 8	番号 1 4	番号 8	0.14
実施例53	埋め込み型	番号 1 2	番号 1 3	番号 1 2	0.11
実施例54	埋め込み型	番号 1 1	番号 1 3	番号 1 1	0.11
実施例55	埋め込み型	番号 1 0	番号 1 3	番号 1 0	0.10
実施例56	埋め込み型	番号 9	番号 1 3	番号 9	0.11
実施例57	埋め込み型	番号 1 1	番号 1 2	番号 1 1	0.10
実施例58	埋め込み型	番号 1 0	番号 1 2	番号 1 0	0.11
実施例59	埋め込み型	番号 9	番号 1 2	番号 9	0.11
実施例60	埋め込み型	番号 8	番号 1 2	番号 8	0.11

〔発明の効果〕

本発明によれば従来の石英系光導波路、プラスチック系光導波路で得られていない屈折率差を自由にコントロールでき、製造が容易でしかも耐熱性が良好な低損失光導波路を提供することができる。

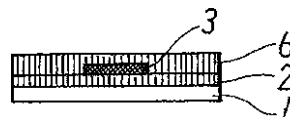
【図面の簡単な説明】

* 第1図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図、第2図は埋め込み型光導波路の一例の断面図である。

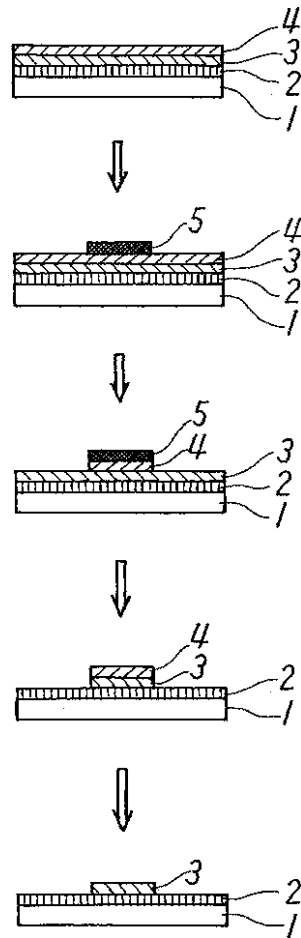
1:基板、2:下部クラッド層、3:コア層、4:アルミニウム層、5:レジスト層、6:上部クラッド層

*

【第2図】



【第 1 図】



 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 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
 (58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B 名)
 G02B 6/12
 C08F 73/10