

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 特 許 公 報 ( B 2 )

(11)特許番号

第2816770号

(45)発行日 平成10年(1998)10月27日

(24)登録日 平成10年(1998)8月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 2 B 6/13  
6/12

G 0 2 B 6/12

M  
N

請求項の数2 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-12571

(22)出願日 平成3年(1991)1月11日

(65)公開番号 特開平4-235505

(43)公開日 平成4年(1992)8月24日

審査請求日 平成8年(1996)12月13日

(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

(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 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

(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

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

審査官 岡田 吉美

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, D B名)  
G02B 6/12

(54)【発明の名称】 ポリイミド光導波路の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 コア層として有機溶媒に可溶性ポリイミドを用いるポリイミド光導波路の製造において、380以上での熱処理を行いコア層を形成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2】 コア層としての有機溶媒に可溶性ポリイミドが、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4-ジアミノピ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1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、ポリイミド光導波路の製造方法、特にコア層に可溶性ポリイミドを用いたポリ

2

イミド光導波路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。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1.3 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。

【0003】これに対して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、この性質に着目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。

【0004】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としたコア及びクラッドともポリイミドで構成されるポリイミド光導波路は調べる限り実現されていない。

【0005】本発明者らは、コア層として可溶性ポリイミドを用いたポリイミド光導波路の製造方法としてポリイミドとその前駆体のポリアミド酸の溶媒に対する溶解性の差を利用し、ポリイミドには不溶でポリアミド酸には可溶性な溶媒を用いてポリアミド酸溶液を作製し、可溶性ポリイミドのコア層を形成させ、このポリアミド酸溶液を用いてクラッド層を形成する方法によりコア層として可溶性ポリイミドを用いたポリイミド光導波路の製造に成功している。この製造方法は可溶性ポリイミドをコア層としたポリイミド光導波路を形成する興味ある方法であるが、ポリアミド酸とポリイミドの溶媒を同じものが使用できないという欠点もある。

【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性なポリイミドをコアとするポリイミド光導波路を容易に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とするポリイミド光導波路の簡便な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、本発明はポリイミド光導波路の製造方法に関する発明でコア層として有機溶媒に可溶性なポリイミドを用いているポリイミド光導波路の製造において、380以上の熱処理を行いコア層を形成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、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という事実を見出し、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性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',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

5

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}ピフェニル、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)ピフェニル、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)ピ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-ジアミノピフェニル、3,3-ビス(トリフルオロメチル)-4,4-ジアミノピフェニル、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

6

オロヘブタン、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-クオーターフェニル、4,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ピフェニル、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)ピフェニル、4,4-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ピフェニル、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}ピフェニル、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はレジスト層を意味する。シリコン等の基板1にポリイミド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。この時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380 以上で熱処理を行う。次に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溶液を下部クラッド層2の上スピコートなどの方法により塗布後、380 以上の熱処理温度でキュアしコア層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。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。

【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てポリアミド酸溶液としスピ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】本発明では下部クラッド層及びコア層の形成において380 以上の熱処理を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 -ジアミノピフェニル(BTD B)、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\*

表 1

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

\*ミド溶液を加熱後の膜厚が10 μmになるようにスピコート法により塗布した後最高温度380 で1時間熱処理をした。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。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, N -ジメチルアセトアミド溶液を調製し、加熱後の膜厚が10 μmになるようにスピコート法により塗布した後最高温度380 で1時間熱処理をした。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0.3 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压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、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10 μmになるようにスピ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。

【0019】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1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。

【0020】

【表1】

- 9 10
- 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

【 0 0 2 1 】 比較例 1

実施例 1 において下部クラッド層の可溶性ポリイミドのキュア温度を 3 8 0 から 3 5 0 に変えて実施例 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。

【 0 0 2 2 】

【 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性ポリイミドをコア層とするポリイミド光導波路を簡便な方法で提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

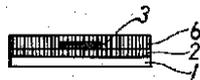
\* 【 図 1 】 本発明によるリッジ型ポリイミド光導波路の作製方法の一例を示す工程図である。

【 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
- 20 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

【 図 2 】



【 図 1 】

