

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3082879号
(P3082879)

(45)発行日 平成12年 8 月28日 (2000. 8. 28)

(24)登録日 平成12年 6 月30日 (2000. 6. 30)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 79/08

識別記号

F I

C 0 8 L 79/08

A

請求項の数 4 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-182857	(73)特許権者	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(22)出願日	平成4年6月18日 (1992. 6. 18)	(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6-1914	(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
(43)公開日	平成6年1月11日 (1994. 1. 11)	(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10年8月18日 (1998. 8. 18)	(74)代理人	100078503 弁理士 中本 宏 (外2名)
		審査官	村上 騎見高

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド酸組成物及びポリイミド組成物

1

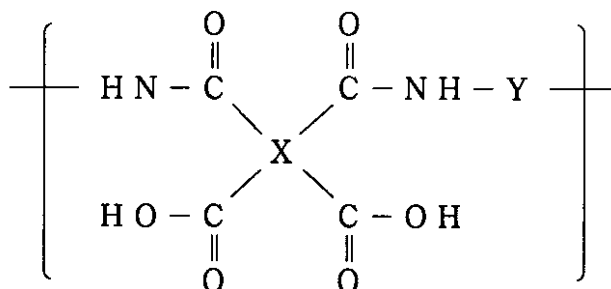
2

(57)【特許請求の範囲】

*一般式(化1):

【請求項1】 光導波路に用いるためのポリイミド組成物を製造するためのポリアミド酸組成物であって、下記*

【化1】



で表される繰返し単位 (但し X は 4 価の有機基、Y は 2

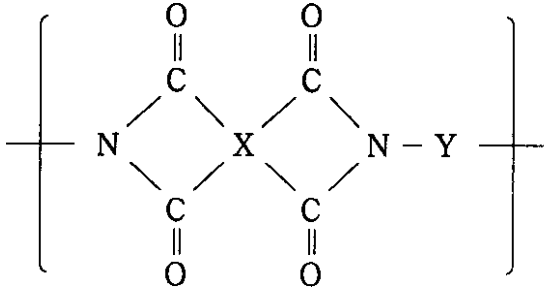
価の有機基を表す) を有するポリアミド酸とエルビウム

3

化合物を必須成分とすることを特徴とする光導波路用ポリイミド組成物製造用のポリアミド酸組成物。

【請求項 2】 光導波路に用いるためのポリイミド組成物であって、下記一般式（化 2）：

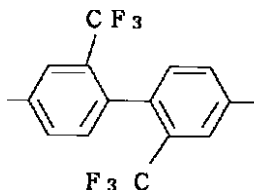
【化 2】



で表される繰返し単位（但し X は 4 価の有機基、Y は 2 価の有機基を表す）を有するポリイミドとエルビウム化合物を必須成分とすることを特徴とする光導波路用ポリイミド組成物。

【請求項 3】 式（化 1）で表される繰返し単位を有するポリアミド酸として、その Y 成分が下記構造式（化 3）：

【化 3】



で表される 2 価の有機基であるポリアミド酸が、すべて又は一部含まれることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド酸組成物。

【請求項 4】 式（化 2）で表される繰返し単位を有するポリイミドとして、その Y 成分が、式（化 3）で表される 2 価の有機基であるポリイミドが、すべて又は一部含まれることを特徴とする請求項 2 に記載のポリイミド組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エルビウム化合物を配合した、光導波路に用いるためのポリイミド組成物、及び該組成物製造用のポリアミド酸組成物に関する。

【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

4

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。

10 【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、第 28 頁（1985）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。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。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有る種の配合材を添加することにより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】

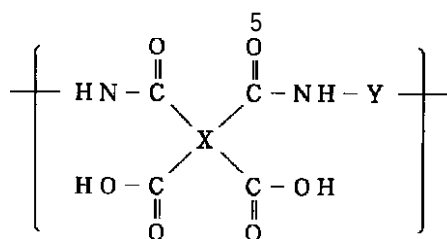
【発明が解決しようとする課題】このようにポリイミドの新しい屈折率制御法の開発が今後のポリイミド光導波路の発展にとって望まれている。したがって本発明の目的は、ポリイミドの屈折率を自由に変えることができるポリイミド組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第 1 の発明のポリアミド酸組成物は、光導波路に用いるためのポリイミド組成物を製造するためのポリアミド酸組成物であって、下記一般式（化 1）：

【0007】

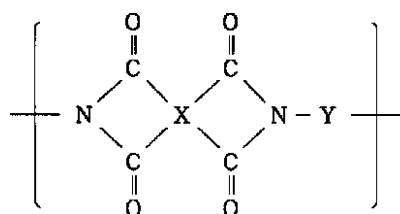
【化 1】



【0008】で表される繰返し単位（但しXは4価の有機基、Yは2価の有機基を表す）を有するポリアミド酸とエルビウム化合物を必須成分とすることを特徴とする。本発明の第2の発明のポリイミド組成物は、光導波路に用いるためのポリイミド組成物であって、下記一般式（化2）：

【0009】

【化2】



【0010】で表される繰返し単位（但しXは4価の有機基、Yは2価の有機基を表す）を有するポリイミドとエルビウム化合物を必須成分とすることを特徴とする。

【0011】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ポリイミドにエルビウム化合物を配合したポリイミド組成物はエルビウム化合物の量と屈折率の間により相関関係があることを見出し本発明を完成するに至った。

【0012】本発明に用いるポリアミド酸、ポリイミドとしては、すべてのポリアミド酸、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、ポリイミド混合物が挙げられる。

【0013】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' - 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', 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,

6

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、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。

【0014】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 -

7

8

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
 プタン、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'
 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
 エノキシ) 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。

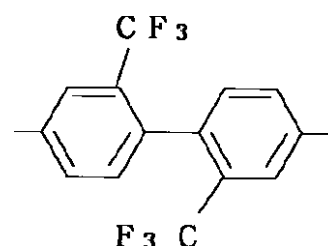
【0015】本発明に用いるエルビウム化合物は、例え
 ば塩化エルビウム、塩化エルビウムの6水和物、酸化エ
 ルビウムなどがある。

【0016】本発明のポリアミド酸組成物は、ポリアミ
 ド酸溶液にエルビウム化合物を適量添加し、自然放置又
 はかくはんして均一溶液にすることにより得ることがで
 ける。またポリイミド組成物は得られたポリアミド酸組
 成物を熱的、又は化学的イミド化を行うことにより得る
 ことができる。

【0017】本発明の式 (化1) で表される繰返し単位
 を有するポリアミド酸あるいは式 (化2) で表される繰
 返し単位を有するポリイミドとして、そのY成分が下記
 構造式 (化3) :

【0018】

【化3】



【0019】で表される2価の有機基であるポリアミド酸あるいはポリイミドがすべて又は一部含まれるものが挙げられる。

【0020】

【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。

【0021】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30.21gに塩化エルビウムの6水和物($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を0.10g加え、室温でかくはんし、均一溶液とした。こうして得られたポリアミド酸組成物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℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱し、イミド化を行った。このようにしてエルビウムの含量が1wt%のポリイミド組成物を得た。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。

*

* 【0022】実施例2

実施例1と同様にしてエルビウムの含量が5wt%のポリアミド酸組成物、ポリイミド組成物を得た。ポリイミド組成物の屈折率を実施例1と同様にして測定した結果、平均屈折率は1.557であった。

【0023】実施例3

実施例1と同様にしてエルビウムの含量が10wt%のポリアミド酸組成物、ポリイミド組成物を得た。ポリイミド組成物の屈折率を実施例1と同様にして測定した結果、平均屈折率は1.568であった。

【0024】参考例1

エルビウム化合物を全く添加しない同一のポリアミド酸から作製したポリイミドフィルムの平均屈折率は1.549であった。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリアミド酸組成物から得た本発明のポリイミド組成物のフィルムの屈折率はエルビウムの含量が増加するに伴い増加し、屈折率を自由に制御できる。したがってクラッド、コアとも同一のポリイミドからなるポリイミド光導波路が形成できることが期待できる。またエルビウムが分散された石英系光ファイバ、石英系光導波路は光の増幅機能を有することが明らかとなっており、本発明のポリイミド組成物も光の増幅機能を有することが期待できる。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 孔三郎
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
(72)発明者 西 成人
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 23rd International
SAMPE Technology
Conference (1991, USA), p. 133 - 140

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 79/00 - 79/08

C08G 73/00 - 73/26

CA (STN)

REGISTRY (STN)