

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3259563号
(P3259563)

(45)発行日 平成14年2月25日(2002.2.25)

(24)登録日 平成13年12月14日(2001.12.14)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
G 0 2 B 5/30
1/04
6/122
// C 0 8 J 7/00 C F G

F I
G 0 2 B 5/30
1/04
C 0 8 J 7/00 C F G Z
G 0 2 B 6/12 C

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-17450
(22)出願日 平成7年1月10日(1995.1.10)
(65)公開番号 特開平8-190018
(43)公開日 平成8年7月23日(1996.7.23)
審査請求日 平成10年10月14日(1998.10.14)

(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
(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 澤田 孝
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 100078503
弁理士 中本 宏 (外1名)

審査官 里村 利光

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光波長板の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 光波長板を製造する方法において、ピロメリット酸二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルとを原料として合成したポリアミド酸を熱イミド化してポリイミドフィルムを製造するに際して、該熱イミド化の前又は最中に一軸延伸を行い、得られるフッ素化ポリイミドフィルムを、酸素を反応ガスとする反応性イオンエッチング法により切削して所望の膜厚に高精度に調節する工程を含むことを特徴とする光波長板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光波長板の製造方法に関し、特に加工性、耐熱性、経済性に優れ、近赤外光に対しても有効であり、しかも高い精度でそのリターデーシ

2

ョンが制御されたプラスチック系の光波長板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 石英系の光導波路を用いた導波型光デバイスは、光損失が少なく実用的な光受動部品として期待されているが、その実用化に当たっての最大の問題として光導波回路の偏波依存性が指摘されている。これは石英系の光導波路を用いて光導波回路を作製した場合に、光導波路の複屈折に起因した信号品質の低下(水平偏波成分と垂直偏波成分との位相ずれ)として現われてくる。この原因は、石英系の光導波路を作製する際に1000を超える高温を使用するためであり、基板であるシリコンと石英導波路の熱膨張率差により生じた残留応力に起因している。この複屈折を排除するため、光路の丁度中間地点に水晶からなる1/2波長板を挿入することに

より、光信号の出射端での水平偏波成分と垂直偏波成分との位相ずれを補償する方法が知られている〔高橋浩ほか、オプティックス レターズ (Opt. Lett.)、第17巻、第7号、第499～501頁(1992)〕。この方法は構成が簡単であり、しかも導波型光デバイスの偏波依存性解消には極めて効果的である。但し、光波長板とその挿入溝の部分では導波光が閉じ込められずに放射してしまい、これが信号強度の減衰を引き起こすという問題を有している。高橋らは特開平4-241304号公報において、水晶の光波長板を用いた場合に光波長板部分での損失(過剰損失)が4 dBにも上ることを明らかにしている。そこで本発明者らは、特願平6-39368号明細書において、テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸のフィルムに熱イミド化と一軸延伸を行うことにより、水晶に比べて大きな複屈折を有するポリイミドフィルムを作製することができ、このフィルムから作製した光波長板を導波型光デバイスに組込むことによって、光波長板挿入に伴う過剰損失を水晶波長板の場合の1/10以下である0.3 dBまで低減できることを明らかにした。ここに見られる過剰損失の大幅な低減は、ポリイミド波長板の膜厚が水晶波長板の1/6以下の膜厚であることに起因している。ポリイミド波長板は300以上の耐熱性を持ち、加工性や経済性の点でも水晶波長板よりも優れている。

【0003】本発明者らは前記明細書において、ポリイミド波長板の製造方法として以下の6つの方法が有効であることを明らかにした。すなわち、テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸の溶液を基板上に塗布し、短時間乾燥させた後、溶媒を含んだ状態のまま基板からはく離してフィルムとし、これを一軸延伸した後、金属枠等で固定した状態で熱イミド化する方法、上記と同様の方法で作製したポリアミド酸のフィルムを、一軸方向に延伸しながら熱イミド化する方法、上記と同様の方法で作製したポリアミド酸のフィルムを、金属枠等で一軸方向のみを固定した状態で熱イミド化する方法、テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸の溶液を面に熱膨張率異方性を有する基板に塗布し、それを熱イミド化する方法、上記いずれかの方法により作製されたポリイミド膜を、300以上の高温下において一軸方向に延伸する方法、同じく上記いずれかの方法により作製されたポリイミド膜を、300以上の高温下において熱処理する方法である。ここで、ポリイミドを用いた光波長板を得るためには、面内複屈折(Δn)×膜厚(d)で定義されるリターデーションの値(R)を導波光波長の1/2や1/4に合せる必要があるため、面内複屈折の制御と共にフィルム膜厚の制御が重要となる。ポリイミドの膜厚制御は、一般にその前駆体であるポリアミド酸溶液のスピンコート条件を変化させることによって行わ

れ、前記明細書においても、用いるポリアミド酸の粘度に合せてスピンコート回転数を制御し、目的のリターデーションを持つポリイミドフィルムを得ている。この方法によれば30 dB程度の偏波変換度を持つ光波長板を得ることができる。ここで偏波変換度とは、入射光の偏光状態を光波長板によって変換した場合、変換されずに残ってしまった偏光成分に対する変換された偏光成分の割合を示している。偏波変換度30 dBとは、入射光の1/1000が変換されずに残ることを意味している。しかし、40 dB以上の偏波変換度を光波長板に要求する導波型光デバイスも存在し、また、複数の光波長板を多段に連結して使用する場合には、変換されずに残った偏光成分が積算されるため、1枚の光波長板に40 dB以上の偏波変換度が必要とされる場合もある。このような高精度光波長板に要求されるリターデーション精度は±0.6%であり、その達成に向けては膜厚を±0.6%以下の誤差で制御しなくてはならない。膜厚の精密な制御でしばしば問題となるのは、ポリアミド酸溶液の劣化である。ポリアミド酸溶液は空気中の水分を容易に吸収して加水分解を起こすため、零下20以下で保存しない限りその粘度は保管時間や開封の回数と共に低下する。その結果、ポリアミド酸の作製、開封から2回目以降のポリイミドの作製においては、得られる光波長板のリターデーションが目的とする値よりも小さくなってしまい、偏波変換度が低下するという問題があった。また、ポリアミド酸の膜厚はスピンコート時の温湿度や延伸時の温湿度にも影響されやすく、延伸条件の不均一性によっても目的とする膜厚からの乖離が生ずるため、長期間にわたって常に一定の膜厚のポリイミドフィルムを得ることは容易でない。そこで、一度作製したポリイミド波長板のリターデーションを新たな工程によって精密に変化させ目的値に近づける方法が必要となる。本発明者らは前記明細書において、イミド化反応が完結ししかも目的値に近いリターデーションをもつポリイミドフィルムに対しては、300以上の高温下で再度延伸処理を施すこと、及び300以上の高温下において応力をかけない状態で熱処理を施すことが、リターデーションの調整方法として有効であることを明らかにした。但し、これらの方法ではポリイミドフィルムのリターデーションを増加させることはできても減ずることができないこと、及びこれらの方法を実施する場合には、リターデーションを外からモニターしながらその延伸条件や温度条件を調節する必要があることなどが問題として残っていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術で述べたように、本発明者らが前記明細書において明らかにしたポリイミド波長板のリターデーションの調整方法には、リターデーションを増加させることはできても減ずることができないこと、及びリターデーションを外からモニ

ターしながらその延伸条件や温度条件を調節する必要があるという問題があった。本発明はこれらの問題点を解決し、より簡便な方法で偏波変換度の高い高精度のポリイミド波長板を製造すること、特に目的値よりも大きなリターデーションを減少させることによってそのリターデーションを高精度に調整することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は光波長板の製造方法に関する発明であって、ピロメリット酸二無水物と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルとを原料として合成したポリアミド酸を熱イミド化してポリイミドフィルムを製造するに際して、該熱イミド化の前又は最中に一軸延伸を行い、得られるフッ素化ポリイミドフィルムを、酸素を反応ガスとする反応性イオンエッチング法により切削して所望の膜厚に高精度に調節する工程を含むことを特徴としている。

【0006】エッチング、特に切削加工の方法としては、反応性ガスとして酸素を用いた反応性イオンエッチングの有効性が本発明の実施例により明らかとなっているが、UVアッシャーや酸素アッシャーなど指向性を持たない気相での切削や、ヒドラジン及び水酸化カリウム水溶液や水酸化ナトリウム水溶液等を用いた液層での切削なども有効である。

【0007】本発明を更に具体的に説明すると、本発明者らが特願平6-39368号明細書において明らかにしたポリアミド酸の調製方法、ポリアミド酸フィルムの作製方法、及びポリイミド波長板の製造方法を用いて、目的値よりも大きなリターデーションを持つポリイミドフィルムを作製し、これを反応性イオンエッチングによって所定の膜厚まで切削することにより、目的のリターデーション値を持つポリイミドフィルムを得ることができる。反応性イオンエッチングによりポリイミドフィルムの高精度な加工が可能なのは、この方法を用いて精巧なポリイミド光導波路が既に作製されていることから明らかである〔例えば、C. Y. サリバン(C.Y. Sullivan)、プロシーディングズ オブ SPIE (Proc. SPIE)、第994巻、第92~100頁(1988)〕。しかし反応性イオンエッチングが、複屈折性を持ったフィルムのリターデーション制御に用いられた例は報告されていない。

【0008】

【実施例】以下本発明を実施例により説明する。なおポリイミドフィルムのリターデーション(R)は、波長 $1.55\mu\text{m}$ のレーザーダイオードを光源とし、2つのグラントムソンプリズムを偏光子、検光子として「平行ニコル回転法」により測定した。ポリイミドフィルムの膜厚(d)は、近赤外域の吸収スペクトル(波長 $1.6\sim 2.6\mu\text{m}$)に現れる干渉縞の波長から求めた。また、面内複屈折(Δn)は R/d より求めた。

【0009】実施例1

直径4インチのシリコンウェハ4枚を用意し、それぞれにピロメリット酸二無水物(PMDA)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFDB)から合成されたポリアミド酸のN, N-ジメチルアセトアミド溶液をスピンコート法により塗布し、最高温度 350°C で1時間熱イミド化を行った。これらの一部分をポリイミドの粘着テープでマスクし、平行平板型反応性エッチング装置(日電アネルバ社製DEM-451型)に入れ、酸素を反応ガスとしてそれぞれ10分、20分、30分、40分のエッチングを行った。エッチング装置から搬出後、粘着テープをはく離し、触針式段差計(日本真空技術社製Dektak 3型)でマスクされた部分とエッチングされた部分との段差を測定することによりエッチング深さを測定した。

【0010】その結果を図1に示す。すなわち図1は、反応性イオンエッチングでポリイミドフィルムを切削した場合の、エッチング時間(分、横軸)とエッチング深さ(μm 、縦軸)の関係を示す図である。図1に示すとおり、エッチング速度は1分当り $0.1195\mu\text{m}$ であり、エッチング時間に対するエッチング深さの線形性は非常に良いことがわかる。次いで、上記と同様の方法によりシリコンウェハ上に塗布したポリアミド酸に70

、1時間の熱処理をしてはく離できる程度に溶媒を蒸発させた。はく離したフィルムを縦6cm横3cmの短冊状に切り出し、引張試験機(インストロン)にかけて室温状態のまま一軸延伸を行った結果、11%の伸びが観測された。これを長方形の金属枠に固定し、最高温度 350°C で1時間熱イミド化を行った。得られたフィルムは、 $d = 6.52\mu\text{m}$ 、 $R = 1.008$ であった。このポリイミドの膜厚方向の Δn の分布が一樣であるとして、これを波長 $1.55\mu\text{m}$ の1/2波長板として使用するためには、膜厚が $5.01\mu\text{m}$ である必要がある。そこで、上記と同様の条件により12分38秒間エッチングを行った結果、 $d = 5.03\mu\text{m}$ 、 $R = 0.779$ のポリイミドフィルムを得た。このフィルムの波長 $1.55\mu\text{m}$ における1/2波長板としての偏波変換度は42dBであった。このように膜厚の制御によってポリイミドフィルムのリターデーションが精密に制御できるということは、 Δn の膜厚方向の分布が一樣であることを意味している。

【0011】実施例2

ポリアミド酸溶液のスピンコート回転数を低下させた以外は実施例1と同様の方法で作製したポリアミド酸のはく離フィルムを、縦6cm横3cmの短冊状に切り出し、その一端を上方として金属枠に固定すると共に、それに対向する他端を2つの金属片で表裏から挟んで120gのおもりをつけ、吊り下げることにより引張応力をかけた。これをこの状態のまま窒素雰囲気の中に入れて、昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ で最高温度 350°C まで昇温し、

その後 350 で 1 時間保持することにより熱イミド化を行った。得られたフィルムは、 $d = 12.20 \mu\text{m}$ 、 $R = 0.451$ であった。これを波長 $1.55 \mu\text{m}$ の $1/4$ 波長板として使用するためには、膜厚が $10.48 \mu\text{m}$ である必要がある。そこで、上記と同様の条件により 14 分 44 秒間エッチングを行った結果、 $d = 10.44 \mu\text{m}$ 、 $R = 0.386$ のポリイミドフィルムを得た。このフィルムの波長 $1.55 \mu\text{m}$ における $1/4$ 波長板としての偏波変換度は 40 dB であった。

【0012】実施例 3

実施例 2 と同様の方法で作製したポリアミド酸のはく離フィルムを、縦 6 cm 横 3 cm の短冊状に切り出し、長方形の金属枠に一軸方向だけを固定し、最高温度 400 で熱イミド化を行った。得られたフィルムは、 $d = 11.55 \mu\text{m}$ 、 $R = 0.853$ であった。これを波長 $1.55 \mu\text{m}$ の $1/2$ 波長板として使用するためには、膜厚が $10.49 \mu\text{m}$ である必要がある。そこで、上記と同様の方法により 8 分 52 秒間エッチングを行った結果、 $d = 10.54 \mu\text{m}$ 、 $R = 0.779$ のポリイミドフィルムを得た。このフィルムの波長 $1.55 \mu\text{m}$ における $1/2$ 波長板としての偏波変換度は 43 dB であった。

【0013】比較例 1

実施例 2 と同様の方法で作製したポリアミド酸のはく離*

* フィルムを、縦 6 cm 横 3 cm の短冊状に切り出し、長方形の金属枠に一軸方向だけを固定し、最高温度 400 で熱イミド化を行った。得られたフィルムの Δn は 0.075 であった。波長 $1.55 \mu\text{m}$ の $1/2$ 波長板を作製するためには、膜厚が $10.33 \mu\text{m}$ である必要がある。そこでイミド化後の膜厚が $10.33 \mu\text{m}$ となるようにポリアミド酸溶液のスピンコート回転数を調整し、上記の処理を再度繰り返すことによって、 $d = 10.09 \mu\text{m}$ 、 $R = 0.757$ のポリイミドフィルムを得た。このフィルムの波長 $1.55 \mu\text{m}$ における $1/2$ 波長板としての偏波変換度は 32 dB であった。同様の操作を更に 3 度繰り返したが、偏波変換度が 40 dB を超えることはなかった。

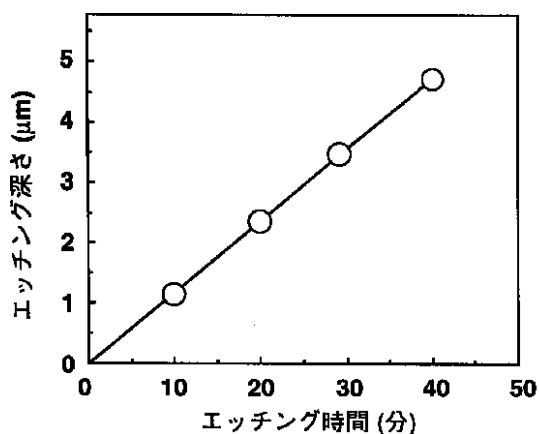
【0014】

【発明の効果】本発明によれば、スピンコート法による膜厚の制御だけでは作製が困難な、高い偏波変換度を有するポリイミド波長板を容易に作製することができ、主にこれを組込んだ導波型光デバイスの高性能化に寄与することができる。

20 【図面の簡単な説明】

【図 1】反応性イオンエッチングでポリイミドフィルムを切削した場合の、エッチング時間とエッチング深さの関係を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 平5 - 27119 (J P , A)
特開 平6 - 204609 (J P , A)
Charles T. Sullivan , Optical waveguide circuits for printed wire-board interconnections , Proceeding of SPIE , 米国 , 1988年9月8日 , Vol . 994 , P . 92 - P . 100 , 特に、 p . 93 line s . 8 - 24
S . Ando , T . Sawada and Y . Inoue , Thin , flexible waveplate of fluorinated polyimide , Electronics Letters , 1993年11月25日 , Vol . 29 No . 24 , P . 2143 - P . 2145 , 特に、 P . 2144 , Fig . 1
Shinji Ando , Takashi Sawada , and Yasuyuki Inoue , Rodlike Fluorinated Polyimide as an In-Plane Birefringent Optical Material , Polymeric Materials for Microelectronic Applications , 米国 , 1995年2月17日 , P . 283 - P . 297

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)
G02B 5/30