

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 8 月 19 日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/093032 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 6/12 (2006.01) G02B 6/00 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) G02B 6/13 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052140
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 15 日(15.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-031654 2009 年 2 月 13 日(13.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 匡俊 (HASAGAWA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2740072 千葉県船橋市三山 2-2-1 東邦大学理学部内 Chiba (JP). 吉野 賢二 (YOSHINO, Kenji) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 湯川 洋介 (YUKAWA, Yousuke) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 木南 万紀 (KINAMI,

Maki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田 2 丁目 1 番 1 号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP).

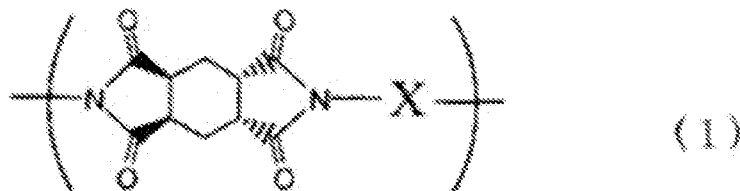
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OPTICAL TRANSMISSION MATERIAL AND OPTICAL WAVEGUIDE USING SAME

(54) 発明の名称: 光伝送材料、およびそれを用いた光導波路



(57) Abstract: Disclosed are a novel optical transmission material made containing an alicyclic polyimide, which has low propagation loss (@ 850 nm) at practical levels, that is resistant to soldering heat (high-Tg), has low CTE, low birefringence, and both adequate flexibility and solution workability, and an optical waveguide that uses the same. Disclosed is an optical transmission material that contains a polyimide with a repetitive unit represented by general formula (1): (1) (Wherein, X represents a bivalent aromatic group or aliphatic group.) Further disclosed is an optical waveguide configured using the same.

(57) 要約: 【課題】本発明は実用レベルの低伝送損失 (@ 850 nm)、ハンダ耐熱性 (高 Tg)、低 CTE、低複屈折、十分な柔軟性および溶液加工性を併せ持つ、脂環式ポリイミドを含有してなる新規な光伝送材料およびこれを用いた光導波路を提供する。【解決手段】下記一般式 (1): (式 (1) 中、X は 2 価の芳香族基または脂肪族基を表す。) で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有する光伝送材料、およびこれらを用いて構成される光導波路。



WO 2010/093032 A1

明 細 書

発明の名称： 光伝送材料、およびそれを用いた光導波路

技術分野

[0001] 本発明は高いハンダ耐熱性、比較的低い線熱膨張係数、低い光伝送損失、低い複屈折且つ十分な膜靱性を併せ持つ脂環式ポリイミドからなる新規な光伝送材料を用いた光導波路に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末において大容量のデータ演算、蓄積、表示等、高性能化の要請が急速に強まり、それに伴ってデバイスの高速化、高密度化の技術が急速に発展してきた。しかしながら、従来の電気配線技術ではプリント配線板における信号遅延、クロストーク等、配線密度上の物理的限界があり、将来の更なる要求に対応困難な状況が予測されている。これらの問題を解決するために光インターコネクション技術が有力視されており、研究開発が盛んに行われている。光インターコネクションは大まかに光導波路、電気－光相互変換用受発光素子、および受発光素子制御用集積回路等の部材で構成されている。

[0003] 光インターコネクションは光配線と従来の電気配線を混載実装する技術であり、低発熱、低ノイズ、低クロストークといった、従来の電気配線にない光信号処理の利点を十分に生かす技術として期待されている。

[0004] 現在高速の光ファイバー通信網の敷設が幹線網を中心に進行中であるが、大陸間、都市間、加入者間で用いられる長距離通信では、光ファイバーは伝送特性に優れた石英系材料で構成されている。しかしながら、その接続には1000℃以上の高温プロセスに加え複雑な工程が必要となるため、プリント基板内や基板間といった比較的短距離用の導波路としては適していない。そのため現在、より低コストでより簡便に接続・実装可能なポリマー系導波路が盛んに研究されている。

[0005] 高分子系光導波路は屈折率のより低いアンダークラッドとアップクラッド

ドによって囲まれた屈折のより高いコアより構成され、コア中に通信光を閉じ込めて、伝送するシステムであるが、ポリマー系光導波路材料において最も重要な点の1つは通信波長におけるコア材料の透過率であり、できるだけ低い伝送損失（実用的にはおよそ0.5 dB/cm以下）を有するポリマー系導波路の開発が行われている。また最近、柔軟性に優れたフィルム型光導波路材料や、鉛フリー半田リフロー実装に適応した耐熱性光導波路材料も開発されている。

[0006] 基板間の光インターコネクションでは、結合部で光路を直角に変換して基板外に光信号を取り出すために、光信号の光源として低消費電力性に優れた面発光型半導体レーザーが用いられる。現在普及している面発光レーザーの発振波長は0.85 μm (850 nm)、1.31 μm 、および1.55 μm であり、導波路材料の設計指針としてこれらの波長におけるコア材料の透過率が問題となる。

[0007] 大容量光通信に適した波長域にある1.31 μm および1.55 μm では、有機高分子材料では避けられない、炭素-水素(C-H)伸縮振動赤外吸収帯の2倍および3倍音モードの吸収帯がこれらの光通信波長帯近傍に存在するため、これらの波長での透過率は大きく低下して伝送損失の著しい増加を招く。これを回避するため分子内の全ての水素原子を重水素化あるいはフッ素化して吸収帯を大きくシフトさせることで透明性を劇的に改善する技術が知られている。

[0008] 一方、光LANや基板内・基板間光インターコネクションに適用可能な波長域である850 nm通信では上記のように特別な分子修飾を行わなくても比較的低い伝送損失を示す高分子材料が多いことが利点として挙げられる。更に、850 nm面発光レーザーは現在最も普及しており、850 nmでの光通信はレーザーのコストの点でも有利である。

[0009] 現在市販されている一般的なポリマー系導波路材料としてアクリル系、エポキシ系、ポリイミド系、ポリシラン含有シリコン系樹脂が知られている。この中でもポリイミド系材料はハンダ耐熱性の観点から光導波路材料とし

て最も有利である。しかしながら、一般の全芳香族ポリイミドでは分子内・分子間電荷移動相互作用によって可視光の波長域に吸収帯が生じ、これがポリイミドフィルムの着色を引き起こすことが知られている（例えば非特許文献1参照）。この電荷移動吸収帯の長波長端の影響で、850nmでの伝送損失が著しく増加する恐れがあり、この観点から全芳香族ポリイミドは光導波路材料としては好ましくない。

[0010] ポリイミドの電荷移動吸収帯を短波長シフトさせて、850nm通信波長帯への影響を低減する方法として、ポリイミドのモノマーであるテトラカルボン酸二無水物としてできるだけ低い電子親和力値を有するものを使用し、もう1つのモノマーであるジアミンとしてはできるだけ高いイオン化ポテンシャル値のものを使用してポリイミドを製造する方法が挙げられる。

[0011] また、電荷移動相互作用をより積極的に抑制する方法として、テトラカルボン酸二無水物およびジアミンのうち、少なくともどちらか一方の成分に脂肪族モノマーを使用して半脂肪族または全脂肪族ポリイミドとする方法が挙げられる（例えば特許文献1～4参照）。この際使用する脂肪族モノマーとして、耐熱性の観点から線状のものより環状のもの即ち脂環式モノマーが有利である。

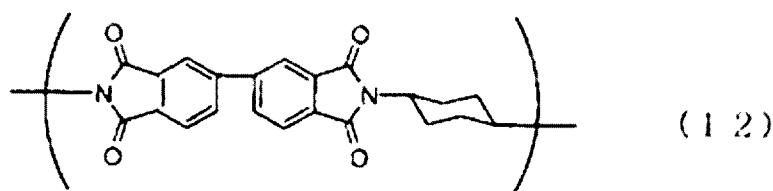
[0012] また、半脂環式ポリイミド同士で比較すると、脂環式ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物から製造される半脂環式ポリイミドよりも、芳香族ジアミンと脂環式テトラカルボン酸二無水物から得られる半脂環式ポリイミドの方が、より短波長域まで光透過率が高くなる傾向即ち、後者の方がより短波長のカットオフ波長を示すことになり、850nm通信波長帯への影響がより小さくてすむという利点がある。

[0013] 高分子系導波路材料をプリント基板内、基板間光インターコネクションに適用する場合、導波路材料は熱サイクルにさらされるが、樹脂材料の寸法変化による導波路の光軸ずれや接続する電子回路との位置ズレを抑制するために、材料の寸法安定性や低ヒステリシス性が重要となる。熱サイクルに対する高い寸法安定性を実現するためには、ハンダリフロー温度より十分高いガ

ラス転移温度 (T_g) に加えて、特にクラッド材料では低線熱膨張係数 (以下線膨張係数を CTE と称する) が求められる。しかしながら光部品や光導波路に関する前記特許文献 1 ~ 4 の中に CTE に関する記載は見当たらず、半脂肪族または全脂肪族ポリイミドからなる光導波路の CTE 特性も明らかにされていない。

[0014] 下記式 (12) :

[化12]



で表される半脂環式ポリイミドのフィルム (膜厚 $20\ \mu\text{m}$) は着色が殆どなく、更に約 $10\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ の非常に低い CTE 値を示すことが報告されている (例えば非特許文献 2 参照)。この低熱膨張特性はポリイミド前駆体を脱水閉環反応 (イミド化反応) させてポリイミドを製造する際に誘起される、自発的面内配向 (フィルム面に対して平行な方向へのポリマー鎖の配向) によるものであり、イミド化誘起自発的面内配向にはポリイミド主鎖骨格の直線性・剛直性が最も重要な因子であることが知られている (例えば非特許文献 3 参照)。

[0015] このような面内配向は一方で、複屈折の増大を引き起こす。光導波路材料に残留した複屈折は光通信時に偏波依存性を生じ、信号の乱れを引き起こす等悪影響を及ぼすため、できるだけ低いことが求められる。上記式 (12) で表されるポリイミドからなるフィルムは低熱膨張性の点では有利であるが、非常に高い複屈折値 ($\Delta n = 0.183$) を示すため (例えば非特許文献 2 参照)、導波路材料には適していない。

[0016] これに対して式 (1) で表される半脂環式ポリイミドでは、ビスイミド部位が非共役であり、しかも剛直で比較的直線性の高い立体構造を有するため、低 CTE と低複屈折を同時に発現しうる可能性がある。

- [0017] しかし、低CTEと低複屈折は通常トレードオフの関係にあり、両立することは容易ではなく、両方の特性を併せ持つ材料は知られていない。
- [0018] 上記の要求特性に加え、ポリイミド自体に溶液加工性（汎用の有機溶媒に対する溶解性）があればイミド化工程が不要となり、更にコア部の微細加工を行う際、反応性イオンエッチングを用いる代わりにフォトリソを用いた有機溶媒現像工程を適用することが可能となり、導波路製造工程が著しく簡略化されるという利点がある。
- [0019] もし、通信波長850nmでの実用レベルの低伝送損失、ハンダ耐熱性（高T_g）、比較的低いCTE、低複屈折、且つ十分高い柔軟性、更に望ましくは溶液加工性を同時に満足する高分子系導波路材料があれば、上記産業分野において極めて有益な光部品を提供しうるが、これらの要求特性を併せ持つ材料は知られていないのが現状である。

先行技術文献

非特許文献

- [0020] 非特許文献1：プログ्रेसインポリマーサイエンス（Progress in Polymer Science）, 26, 259（2001）
- 非特許文献2：ハイパフォーマンスポリマー（High Performance Polymers）, 15, 47,（2003）
- 非特許文献3：マクロモレキュールス（Macromolecules）, 29, 7897（1996）

特許文献

- [0021] 特許文献1：特開平10-10302号公報
- 特許文献2：特開平10-221549号公報
- 特許文献3：特開平11-80350号公報
- 特許文献4：特開2003-313294号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

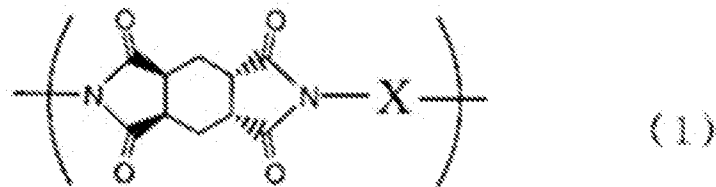
- [0022] 本発明は実用レベルの低伝送損失（@850nm）、ハンダ耐熱性（高T_g

）、比較的低いCTE、低複屈折、十分な柔軟性および溶液加工性を併せ持つ、脂環式ポリイミドを含有してなる新規な光伝送材料およびこれを用いた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

[0023] 以上の問題を鑑み、鋭意研究を積み重ねた結果、下記一般式（１）：

[化1]



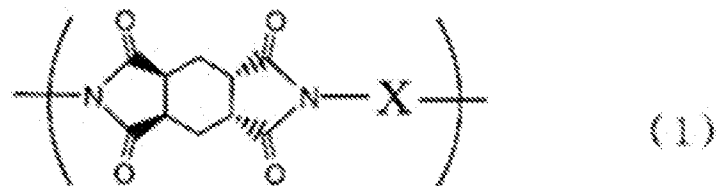
（式（１）中、Xは２価の芳香族基または脂肪族基を表す。）

で表される繰り返し単位を有するポリイミドを用いて得られる光伝送材料、即ちコア・クラッド材料、およびこれら組み合わせて得られる光導波路が上記産業分野において極めて有益な光通信用部材となることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0024] 即ち本発明の要旨は以下に示すものである。

１．下記一般式（１）：

[化1]



（式（１）中、Xは２価の芳香族基または脂肪族基を表す。）

で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有することを特徴とする光伝送材料。

２．式（１）中、Xが２価の芳香族基で表されることを特徴とする上記１に記

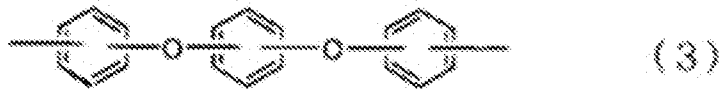
載の光伝送材料。

3. 式（１）中、Xが下記式（２）～（５）：

[化2]



[化3]



[化4]



[化5]



（式（４）および（５）中、 Y_1 および Y_2 はエーテル基、スルホニル基、イソプロピリデン基およびヘキサフルオロイソプロピリデン基を表す。）

で表される繰り返し単位を有するリイミドのうち、少なくとも１つから選択されてなるポリイミドまたはこれらの共重合体を含む上記２に記載の光伝送材料。

4. 温度２０℃の有機溶媒に対して少なくとも１０重量％以上の濃度で溶解

することを特徴とする上記 1～3 のいずれかに記載の光伝送材料。

5. 上記 4 に記載の有機溶媒が、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトンから選ばれる少なくとも 1 種以上であることを特徴とする上記 4 に記載の光伝送材料。

6. 光伝送材料を厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のフィルム状物とした際に、 400 nm における光透過率が 70% 以上、光透過率が 0.5% 以下となるカットオフ波長が 350 nm 以下であることを特徴とする上記 1～5 のいずれかに記載の光伝送材料。

7. ガラス転移温度が 280°C 以上、複屈折が 0.03 以下、線膨張係数が $60\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、 850 nm における光伝搬損失が $0.5\text{ dB}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記 1～6 のいずれかに記載の光伝送材料。

8. クラッドとコアからなり、クラッドよりもコアの平均屈折率が高い光導波路であって、コアおよびクラッドの少なくとも一方に上記 1～7 のいずれかに記載の光伝送材料を用いて構成されることを特徴とする光導波路。

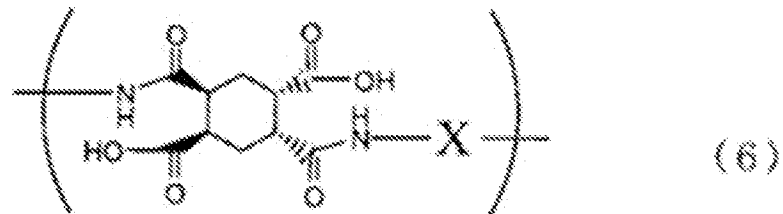
9. クラッドとコアからなり、クラッドよりもコアの平均屈折率が高い光導波路であって、上記 1～7 記載の光伝送材料からなる下部クラッド層を加熱処理して溶媒不溶とし、その下部クラッド層に上記 1～7 のいずれかに記載の光伝送材料からなるコア層を積層し、その表面にフォトリソによるエッチングマスクを設けた後、非エッチングマスク部に露出しているコア層部のポリイミドを溶剤で溶かし除去することによってパターン化されたコアを形成することを特徴とする光導波路の製造方法。

10. 上記 9 に記載の製造方法により得られることを特徴とする光導波路。

11. クラッドとコアからなり、クラッドよりもコアの平均屈折率が高い光導波路であって、上記 1～7 記載の光伝送材料からなる下部クラッド層を加熱処理して溶媒不溶とし、その下部クラッド層に、(A) 下記一般式 (6) で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体化合物、(B) エチレン性不飽和二重結合およびアミノ基および／またはアミド基を有する化合物、

(C) ラジカル系光重合開始剤を含有する樹脂組成物を積層してコア層とし、マスクを介して紫外線露光した後、溶剤で現像することによってパターン化されたコアを形成し、次いで該コアのイミド化処理を行なうことを特徴とする光導波路の製造方法。

[化6]



(式(6)中、Xは2価の芳香族基または脂肪族基を表す。)

12. 上記11に記載の製造方法により得られることを特徴とする光導波路。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、実用レベルの低伝送損失(@850nm)、ハンダ耐熱性(高Tg)、比較的低いCTE、低複屈折、十分な柔軟性および溶液加工性を併せ持つ脂環式ポリイミドを用いることで、従来にない極めて有益な光伝送材料とこれを用いた光導波路を提供することができる。

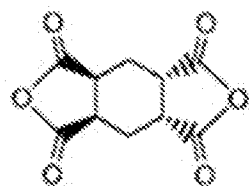
発明を実施するための形態

[0026] 以下に本発明の実施の形態について詳細に説明するが、これらは本発明の実施形態の一例であり、これらの内容に限定されない。

[0027] <ポリイミド前駆体の重合>

本発明の光伝送材料を構成する、式(1)で表されるポリイミドは、下記式(7)：

[化7]



(7)

で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物即ち（1 R， 2 S， 4 S， 5 R）ーシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を使用し、これとジアミンを等モル重付加反応して、まずポリイミド前駆体を重合し、これを脱水閉環反応（イミド化）させることで製造することができる。

[0028] 以下にポリイミド前駆体の製造方法について説明する。まず、重合容器中ジアミンを重合溶媒に溶解する。ここでジアミンの分子構造は式（1）中、構造単位Xに2つのアミノ基を結合したもの（ $\text{NH}_2\text{—X—NH}_2$ ）である。このジアミン溶液に対して、式（6）で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物の粉末を徐々に添加し、メカニカルスターラーを用い、 $-20\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で、好ましくは $20\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で1～96時間攪拌する。この際、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物成分の各々の総量は実質的に等モルで仕込まれる。また重合の際の全モノマー濃度は5～40重量%、好ましくは10～30重量%である。このモノマー濃度範囲で重合を行うことにより均一で高重合度のポリイミド前駆体溶液を得ることができる。

[0029] 上記モノマー濃度範囲よりも低濃度で重合を行うと、ポリイミド前駆体の重合度が十分高くなり、最終的に得られるポリイミド膜が脆弱になる恐れがあり、好ましくない。また、ジアミンモノマーとして脂肪族ジアミンを使用した場合、重合初期に塩形成が起こるが、上記モノマー濃度より高濃度で重合を行うと、形成された塩が溶解、消失するまでにより長い重合時間を必要とし、生産性の低下を招く恐れがあるので好ましくない。

[0030] また、使用可能な芳香族ジアミンとしては特に限定されないが、pーフェニレンジアミン、2ーメチルー1，4ーフェニレンジアミン、2ートリフルオロメチルー1，4ーフェニレンジアミン、2ーメトキシー1，4ーフェニレ

ンジアミン、2, 5-ジメチルー1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-1, 4-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-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, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 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スルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、ベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、o-トリジン、m-トリジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、オクタフルオロベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、2, 2', 5, 5'-テトラクロロベンジジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)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)プロパン、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-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、p-ターフェニレンジアミン等が挙げられる。またこれらを2種類以上併用することもできる。

[0031] 上記芳香族ジアミンのうち、低熱膨張特性発現の観点から剛直で直線的な分子構造を有するジアミンを使用することが好ましい。例えばp-フェニレン

ジアミン、2-メチルー1, 4-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチルー1, 4-フェニレンジアミン、2-メトキシ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチルー1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4-アミノフェニル-4'-アミノベンゾエート、ベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、o-トリジン、m-トリジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、オクタフルオロベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、2, 2', 5, 5'-テトラクロロベンジジン、等が好適に用いられる。

[0032] また、溶液加工性(溶媒溶解性)の観点から、スルホニル基やトリフルオロメチル基を含む芳香族ジアミンを使用することが望ましく、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、2-トリフルオロメチルー1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-1, 4-フェニレンジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、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-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が好適に用いられる。

[0033] ポリイミド前駆体を重合する際に使用可能な脂肪族ジアミンとしては特に限定されないが、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス(3-メチルシクロヘキシルアミン)、イソホロンジアミン、トランス-1, 4-シクロヘキサンジアミン、シス-1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサナビス(メチルアミン)、2, 5-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、3, 8-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、等が好適に用いられる。

ル) トリシクロ [5. 2. 1. 0] デカン、1, 3-ジアミノアダマンタン、2, 2-ビス (4-アミノシクロヘキシル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノシクロヘキシル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-テトラメチレンジアミン、1, 5-ペンタメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ヘプタメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 9-ノナメチレンジアミン等が挙げられる。またこれらを2種類以上併用することもできる。

[0034] 上記脂肪族ジアミンのうち、低熱膨張特性発現の観点から剛直で直線的な分子構造を有するジアミンを使用することが好ましい。例えばトランス-1, 4-シクロヘキサレンジアミンが好適に用いられる。

[0035] 上記脂肪族ジアミンを用いた場合、ポリイミド前駆体の重合初期に塩が形成されるが、室温で長期間攪拌を続けることで、塩が徐々に溶解して均一で粘稠なポリイミド前駆体のワニスが問題なく得られる。しかしながら場合によっては非常に強固な塩が形成されて全く溶解せず、重合反応が全く進行しないこともある。そのような場合は、重合反応に先立ち、シリル化剤を使用して脂肪族ジアミンをジシリル体に返還しておき、これと式 (7) で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物と反応させることで、塩形成を回避あるいは抑制して最終的に均一で粘稠なポリイミド前駆体 (ポリアミド酸のシリルエステル) のワニスを得ることができる。

[0036] 脂肪族ジアミンのシリル化の際に使用可能なシリル化剤は特に限定されないが、N, O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド、N, O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (以下BSTFAと称する) 等の塩素非含有シリル化剤や、トリメチルシリルクロリド (TMSCl)、トリブチルシリルクロリド等の塩素含有シリル化剤が例として挙げられる。BSTFAは塩素を含まず、シリル化反応後のジシリル体の分離・精製工程が不要であるという利点から、好適に用いられる。BSTFAを用いる場合は、よく脱水した重合溶媒に溶解した脂肪族ジアミンにシリル化剤加えて室温で数時間攪拌することでジアミンを容易にジシリル体に変換することができる。

。この際シリル化剤はジアミンのアミノ基と定量的に反応するため、単にシリル化剤の添加量を調節することで、平均シリル化率を容易に制御することが可能である。この際適用可能なシリル化率は、重合反応が進行すればよく、特に限定されるものではない。またシリル化剤としてTMS Cを用いる場合は、トリエチルアミンやピリジン等の酸受容剤の存在化で脂肪族ジアミンを容易にシリル化することができる。この場合は減圧蒸留等の方法で副生成物である塩酸塩と目的のジシリル体を分離することができる。

[0037] また、ポリイミド前駆体を重合する際、式（7）で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物と共に他の脂環式テトラカルボン酸二無水物を一部使用してもよい。その際共重合成分として併用可能な脂環式テトラカルボン酸二無水物としては特に限定されないが、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、5-（ジオキソテトラヒドロフリル-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-（2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル）-テトラリン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、シス、シス、シス、シス-1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。またこれらを2種類以上併用することもできる。共重合の際、式（7）で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物の含有率は、要求特性を損なわなければ特に限定されないが、全テトラカルボン酸二無水物使用量に対して50～100モル%の範囲であることが好ましい。

[0038] また芳香族テトラカルボン酸二無水物も共重合成分として部分的に用いてもよい。使用可能な芳香族テトラカルボン酸二無水物としては特に限定されないが、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカ

ルボン酸二無水物、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'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホン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酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン酸二無水物、ハイドロキノンビス(トリメリテートアンハイドライド)、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。共重合成分としてこれらを単独あるいは2種類以上用いてもよい。共重合の際、式(6)で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物の含有率は、要求特性を損なわなければ特に限定されないが、全テトラカルボン酸二無水物使用量に対して80~100モル%の範囲であることが好ましい。

[0039] 重合溶媒としては特に限定されないが、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 2-ジメトキシエタン-ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ピコリン、ピリジン、アセトン、クロロホルム、トルエン、キシレン等の非プロトン性溶媒および、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール等のプロトン性溶媒が使用可能である。またこれらの溶媒は単独でも、2種類以上混合して用いてもよい。

[0040] <ポリイミド、光伝送材料の製造方法>

式(1)で表されるポリイミドは、上記の方法で得られたポリイミド前駆体の脱水閉環反応(イミド化反応)により製造することができる。イミド化反応には公知の方法を用いることができ、特に限定されない。ポリイミドを含有してなる光伝送材料の形態としては、フィルム、基板/ポリイミドフィルム積層体、粉末、成型体および溶液(ワニス)等が挙げられる。

[0041] まずポリイミドフィルムを製造する方法について具体的に説明する。ポリ

イミド前駆体の重合溶液をガラス、銅、アルミニウム、ステンレス、シリコン等の基板上に流延し、エアーオーブン中40～180℃、好ましくは50～150℃で乾燥する。得られたポリイミド前駆体フィルムを基板上で真空中、窒素等の不活性ガス中、あるいは空气中、200～400℃、好ましくは250～350℃で加熱することで、ポリイミドフィルムが得られる。この際の加熱温度はイミド化の閉環反応を十分に行なうという観点から200℃以上、生成したポリイミドフィルムの熱安定性の観点から400℃以下が好ましい。またイミド化は減圧下、真空中あるいは不活性ガス中で行うことが望ましいが、イミド化温度が高すぎなければ空气中で行っても、差し支えない。

- [0042] イミド化は熱処理によって行う以外に、有機酸の酸無水物と有機3級アミンからなる脱水環化剤（化学イミド化剤）を用いて行うこともできる。例えば、ポリイミド前駆体ワニスをもそのまま用いるか若しくは溶媒で適度に希釈後、これに脱水環化試剤を投入し、0～100℃、好ましくは20～60℃で0.5～48時間攪拌することで容易にイミド化することができる。
- [0043] その際に使用される有機酸の酸無水物としては、特に限定されず、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等が使用可能であるが、コストおよび後処理のしやすさの観点から無水酢酸が好適に用いられる。また有機3級アミンとしては特に限定されず、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン等が使用可能であるが、安全性の観点から好ましくはピリジンが用いられる。
- [0044] 化学イミド化反応の際、脱水環化試薬中の酸無水物の使用量は、ポリイミド前駆体の理論脱水量の1～10倍モルの範囲であることが好ましく、脱水環化試薬中の塩基性触媒の使用量は酸無水物に対して0.1～2倍モルの範囲であることが好ましい。これらの範囲外で化学イミド化を行うとイミド化反応が完結しなかったり、反応溶液中にイミド化が未完結のポリイミドが析出してやはりイミド化が不十分となる恐れがある。
- [0045] 次にポリイミドの粉末を製造する方法について具体的に説明する。化学イ

ミド化完了後、反応溶液を大量の貧溶媒中に滴下してポリイミドを析出・洗浄して反応溶媒や過剰な化学イミド化剤を除去した後、減圧乾燥してポリイミドの粉末を得ることができる。使用可能な貧溶媒としては、ポリイミドを溶解しなければよく、特に限定されないが、反応溶媒や化学イミド化剤との親和性および乾燥による除去のしやすさの観点から水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等が好適に用いられる。

[0046] 得られたポリイミド粉末を溶媒に溶解してポリイミドのワニスを得ることができる。溶媒に対するポリイミドの溶解性は特に限定されるものではないが高いほど好ましい。溶解性が十分に高い場合にはワニスの粘度調整範囲を広くすることができ、基板に塗布して薄膜を作製する際、膜厚や平面平滑性などの制御が容易になる。溶解度は特に限定されないが、温度20℃において5重量%以上であれば好ましく、さらに好ましくは10重量%以上である。溶媒は重合の際に使用可能なものであれば特に限定されないが、例えば、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチル-2-ピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等が使用可能である。またこれらの溶媒は単独でも2種類以上混合して用いてもよい。

[0047] このポリイミドワニスをバーコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、インクジェット法、ディッピング法、スプレーコーティング法等の方法で基板上に塗工し、40～300℃、好ましくは80～250℃で乾燥するによってもポリイミドフィルムを形成することができる。

[0048] イミド化反応は上記化学イミド化剤を用いる代わりに、ポリイミド前駆体の重合溶液をそのまま用いるか若しくは溶媒で適度に希釈した後、そのワニスを150～230℃に加熱することで、ポリイミド自体が用いた溶媒に溶解する場合、ポリイミドのワニスを容易に製造することができる。溶媒に不溶な場合は、ポリイミド粉末を沈殿物として得ることができる。この際イミド化の副生成物である水等を共沸留去するために、トルエンやキシレン等を添加しても差し支えない。また触媒として γ -ピコリン等の塩基を添加する

ことができる。得られたワニスを大量の水やメタノール等の貧溶媒中に滴下して析出させ、これを濾過しポリイミドを粉末として単離することもできる。またポリイミド粉末が溶媒に可溶である場合は、これを上記重合溶媒に再溶解してポリイミドのワニスとすることができる。

[0049] 式（１）で表されるポリイミドは、式（７）で表されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンを溶媒中高温で反応（ワンポット重合）させることにより、ポリイミド前駆体を単離することなく、一段階で製造することもできる。この際、反応温度は反応促進の観点から、 $130 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 230^{\circ}\text{C}$ の範囲に保持するとよい。またポリイミドが用いた溶媒に不溶な場合、ポリイミドは沈殿物として得られ、可溶な場合はポリイミドのワニスとして得られる。ワンポット重合の際使用可能な溶媒は特に限定さないが、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N -メチル- 2 -ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性溶媒が例として挙げられが、より好ましくは m -クレゾール等のフェノール系溶媒やNMP等のアミド系溶媒が用いられる。これらの溶媒にイミド化反応の副生成物である水を共沸留去するために、トルエンやキシレン等を添加することができる。またイミド化触媒として γ -ピコリン等の塩基を添加することができる。得られたワニスを大量の水やメタノール等の貧溶媒中に滴下・濾過しポリイミドを粉末として単離することができる。またポリイミドが溶媒に可溶である場合はその粉末を上記溶媒に再溶解してポリイミドのワニスとすることができる。

[0050] このポリイミドワニスをバーコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、インクジェット法、ディッピング法、スプレーコーティング法等の方法で基板上に塗工し、 $40 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 250^{\circ}\text{C}$ で乾燥するによってもポリイミドフィルムを形成することができる。

[0051] 上記のように得られたポリイミド粉末を $200 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $250 \sim 430^{\circ}\text{C}$ で加熱圧縮することでポリイミドの成型体を作製することも

できる。

[0052] ポリイミド前駆体溶液中にN, N-ジシクロヘキシルカルボジイミドやトリフルオロ無水酢酸等の脱水試薬を添加・攪拌して0～100℃、好ましくは0～60℃で反応させることにより、ポリイミドの異性体であるポリイソイミドが生成する。イソイミド化反応は上記脱水試薬を含有する溶液中にポリイミド前駆体フィルムを浸漬することでも可能である。ポリイソイミドワニスを上記と同様な手順で製膜した後、250～450℃、好ましくは270～400℃で熱処理することにより、ポリイミドへ容易に変換することができる。

[0053] 式(1)で表されるポリイミドおよびその前駆体中に、必要に応じて屈折率調節剤、酸化安定剤、フィラー、接着促進剤、シランカップリング剤、感光剤、色素、顔料、光重合開始剤、増感剤、末端封止剤、架橋剤等の添加物を加え、光伝送材料を製造することもできる。

[0054] <導波路の製造方法>

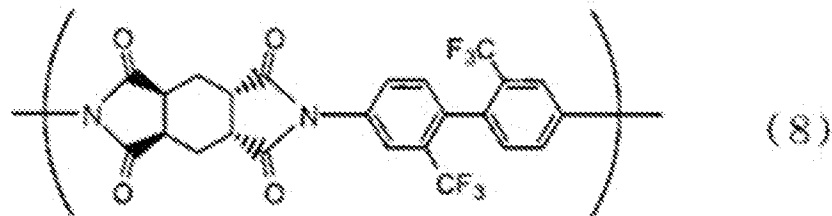
本発明の導波路を構成する光伝送材料即ちコア材料およびクラッド材料において、通常、コアの平均屈折率はクラッドの平均屈折率より高く設定される。平均屈折率とは、サンプルフィルムに平行な方向の屈折率を n_{in} 、垂直な方向の屈折率を n_{out} としたとき、次式： $n_{av} = (2n_{in} + n_{out}) / 3$ より求められる n_{av} を平均屈折率としている。

本発明の導波路を形成するコア材料およびクラッド材料は、式(7)で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンまたは脂肪族ジアミンを原料として得ることができるが、高い耐熱性、比較的低い線熱膨張性、低い光伝送損失、低い複屈折、溶液加工性(溶媒溶解性)、且つ十分な膜靱性を併せ持つポリイミドを得るためには、ジアミンを成分として芳香族ジアミンを用いることが好ましい。中でも、上記一般式(2)～(5)で表される芳香族ジアミン成分はこれらの要求特性をバランス良く発現することができる、より好ましく用いることができる。

本発明におけるクラッド材料としては、例えば、式(7)で表される脂環式

テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミン成分として2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(以下TFMBと称する)を用いた下記式(8) :

[化8]



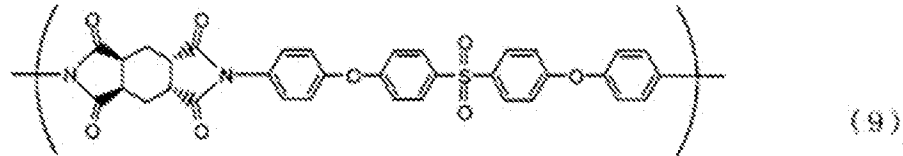
で表される半脂環式ポリイミドを好適に選択することができる。このポリイミドは脂環構造とトリフルオロメチル基を含むため、非常に低い屈折率を示すだけでなく、高 T_g 、比較的低いCTEおよび比較的低い複屈折を示すことが期待される。更に様々な有機溶媒に可溶であり、優れた溶液加工性も兼ね備えている。

[0055] 上記クラッド材と組み合わせるよりコア材料は、上記の半脂環式フッ素基含有ポリイミドより屈折率が高く高透明性であればよく、コア材料を構成するポリイミドを製造するために用いられるジアミン成分は特に限定されず、様々な芳香族ジアミンを用いることができる。溶液加工性の観点から、より好ましい芳香族ジアミンを例示するならば、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(以下BAPSと称する)や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(以下HFBA PPと称する)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以ODAと称する)などを挙げることができ、これらは単独でも2種類以上を併用して用いても構わない。

[0056] また、クラッド材料に好適なジアミン成分(例えばTFMB)と上記BAPS、HFBA PP、ODAなどを併用し、これらの共重合組成比を制御することで屈折率を精密にコントロールし、コアおよびクラッド材料とすることもできる。

好ましいコア用ポリイミド系を例示するならば下記式（９）、（１０）、（１１）

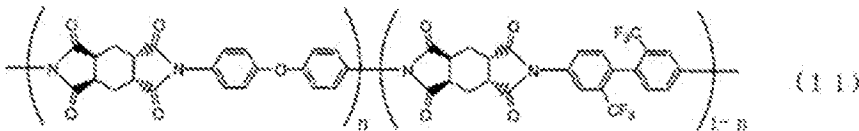
[化9]



[化10]



[化11]



で表される繰り返しを有する半脂環式ポリイミドが挙げられる。

[0057] 次に導波路の作製方法について説明する。本発明の導波路を作製する方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。例えば、基板上にクラッド層、その上にコア層をスピコート法等で形成しておき、更にフォトレジスト層を形成して露光・現像してコア部以外を露出しておき、露出した部分を溶媒や反応性イオンプラズマでエッチング除去してリッジ形状のコアを形成し、レジスト除去後クラッド層でコアをカバーする方法や、上記においてフォトレジストの代わりに感光性コア材料を用いて工程簡略する方法、コア層またはクラッド層をフォトレジストを用いて選択的に光照射することで屈折率変化を誘起する方法、あらかじめコア形状をした溝を形成しておき、そこへ射出成型技術により熱可塑性樹脂を注入してコアを形成する方法等が知られている。

[0058] 一例としてフォトレジストを用いる方法について説明する。まずクラッド

層を構成する。例えば式（８）で表されるポリイミドの粉末を化学イミド化法により製造しておき、これを溶媒に溶解してワニスとし、シリコンウエハ等の平滑な基板上に塗布・乾燥して膜厚 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のポリイミド膜（下部クラッド層）を形成する。この際ポリイミドワニスの溶媒は、ポリイミド粉末をキャスト製膜工程に適した濃度で安定に溶解し、乾燥によって揮発するものであればよく、特に限定されないが、例えば、 N,N -ジメチルアセトアミド（DMAc）、 N,N -ジメチルホルムアミド（DMF）、 N -メチル- 2 -ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が実用上好適に用いられる。ワニス中のポリイミド含有量は $1 \sim 50$ 重量%の範囲であり、ハンドリングの観点から好ましくは $5 \sim 30$ 重量%である。乾燥温度は溶媒が揮発してフィルムが乾燥する条件であればよく、特に限定されないが、次のコア層形成工程において下部クラッド層の溶解性を制御するという観点から、好ましくは $100 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲であり、 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲で乾燥するのが更に好ましい。クラッド層に用いたポリイミドの粉末が溶媒可溶性であっても、塗膜形成後にこれを高温で熱処理することでポリイミド層は溶媒に不溶となるが、 100°C 以下の低い温度で乾燥した場合、次のコア層キャスト工程で下部クラッド層の塗膜が溶解してしまう恐れがあるため、乾燥温度に注意が必要である。

- [0059] このようにして形成された下部クラッド層上に、上記と同様にしてコア層を形成する。コア層を構成する例えば式（１０）で表されるポリイミド共重合体の粉末を溶媒に溶解してワニスとし、下部クラッド層上に塗布・乾燥して膜厚 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ のポリイミド膜を形成する。この際ポリイミドワニスの溶媒として下部クラッド層形成時と同様な溶媒が用いられるが、溶媒の種類は同一であっても異なってもよい。次のエッチング工程で有機溶媒を使用する場合はコア層のエッチング性（溶解性）を保持するために、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ といった比較的低い温度で乾燥することが好ましい。 200°C 以上で乾燥すると、溶解性が低下して有機溶媒でエッチングすることが困難となる

恐れがある。エッチング工程を酸素プラズマ等の反応性イオンプラズマで行う場合は、コア層の乾燥温度は特に限定されず、適宜選択することができる。

[0060] 次にコア層上にレジスト層を形成する。この際、一般的にフォトレジストが使用されるが、使用可能なフォトレジストは特に限定されることはなく、例えば、ノボラック系、アクリレート系、塩素化ポリスチレン系、ポリシロキサン系、ポリイミド系、ポリビニルアルコール系等があり、ネガ型、ポジ型のものを用いることができる。エッチング工程を溶媒で行う場合にはアルカリ現像タイプのエポキシ／アクリレート系ネガ型フォトソルダーレジスト等が好適に用いられる。コア層に塗布したフォトレジスト層は、フォトマスクを介してコアとなる部分を選択的に紫外線照射してレジスト層の露光部を架橋させ、濃度 1 % の炭酸ナトリウム水溶液に代表される弱アルカリ水溶液で現像して未露光部を溶解除去する。一方、反応性イオンプラズマ等でエッチングする場合にはレジスト層に耐イオンエッチング性が求められることから、上記有機系フォトレジストだけでは不十分な場合がある。その場合、例えばクロム等の金属薄膜をレジスト層として用いることもできる。まずコア層にクロム等の金属を蒸着させて薄膜を作製し、次いでその金属薄膜の上にフォトレジスト層を塗布する。フォトレジスト層にパターンを形成した後、非フォトレジスト部の金属薄膜をエッチング溶液で除去することで、金属薄膜からなるレジスト層を形成することができる。

[0061] 次いで露出したコア層を適当な溶媒で溶解除去（湿式法）するかまたは反応性イオンプラズマでエッチング除去（乾式法）する。湿式法を適用する場合、用いる現像溶媒はコア層を溶解するがクラッド層は溶解しないものであればよく、特に限定されないが、例えばシクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等が好適に用いられる。露出したコア層を溶媒で溶解除去した後、濃度 2 ～ 3 % の水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液等でレジストの光架橋部を剥離・除去することでリッジ形状のコアを形成する。一方、乾式法を適用する場合は、反応性イオンプラズマ等で露出した

コア層をエッチング除去した後、レジストとして使用したクロム等の金属薄膜をエッチング溶液で溶解・除去することでリッジ形状のコアを形成する。本発明においては、大規模な装置が必要とせず、エッチング速度が早くまたエッチング表面および側面の荒れが少ないなどの理由で溶媒を用いた湿式法が好ましく用いられる。一般的に、コアの側面や上面が荒れてしまうと光伝搬損失の低下を引き起こしてしまうので好ましくない。

[0062] 最後に上部クラッド層で全体をカバーするが、これに先立ち、熱処理を行い、コア部の溶解性を抑制する。この際熱処理温度はコア部が溶解しなければ特に限定されないが、通常150～350℃の範囲で行われる。熱処理後、先に用いたクラッド材用ポリイミドワニスを塗布・乾燥し、場合によっては更に熱処理して導波路を作製する。これらの乾燥、熱処理条件として上記の製膜工程の際に用いた条件を適宜採用できる。

[0063] 別の例として、感光性コア材料を用いて導波路のパターン形成工程を簡略する方法について説明する。上記した方法で下部クラッド層を形成し、その上に（A）一般式（6）で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体化合物、（B）エチレン性不飽和二重結合およびアミノ基および／またはアミド基を有する化合物、（C）ラジカル系光重合開始剤を含有する樹脂組成物を積層してコア層とする。この際、有機溶剤に該樹脂組成物を溶解したワニスを塗布・乾燥することでコア層を作製することができる。

[0064] （A）の一般式（6）で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体化合物は特に限定はないが、式（6）中、Xが一般式（2）～（5）で表されるポリイミド前駆体化合物が好ましく用いられる（式（4）および（5）中、Y₁およびY₂はエーテル基、スルホニル基、イソプロピリデン基およびヘキサフルオロイソプロピリデン基を表す。）。

（B）のエチレン性不飽和二重結合およびアミノ基を有する化合物の好ましい具体的な例として、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタ

クリルアミド、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアミノエチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミドなどが挙げられるがこれらに限定されない。エチレン性不飽和二重結合およびアミド基を有する化合物の好ましい具体的な例として、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、アクリロイルピペリジン、メタクリロイルピペリジン、クロトンアミド、N-メチルクロトンアミド、N-イソプロピルクロトンアミド、N-ブチルクロトンアミド、酢酸アリルアミド、プロピオン酸アリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミドなどが挙げられるがこれらに限定されない。とくにアミノアクリレート誘導体、アクリルアミド誘導体が感度の面で好ましい。これらの化合物（B）は単独もしくは2種以上の混合物として使用することができる。化合物（B）の配合量は特に限定されるものではないが、ポリイミド前駆体化合物（A）のカルボキシル基と等モル量であることが好ましい。

[0065] （C）ラジカル系光重合開始剤は公知のものを含め特に限定はないが、例えば、ベンゾフェノン、4，4-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、3，3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3，3，4，4-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、リン-*t*

ert-ブチルジクロロアセトフェノン、リン-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、2-クロロチオキサンソン、2, 4-ジメチルチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2, 4-ジイソプロピルチオキサンソン等のキサンソン類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、1, 2-ジ-9-アクリジニルエタン、1, 3-ジ-9-アクリジニルプロパン、1, 4-ジ-9-アクリジニルブタン、1, 7-ジ-9-アクリジニルヘプタン、1, 8-ジ-9-アクリジニルオクタン等のアクリジニル類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-ジメトキシ-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン、アゾビスイソブチルニトリル、メチルベンゾイルフォーマート、メタロセン誘導体などが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。ラジカル系光重合開始剤の配合量は、ポリイミド前駆体化合物(A)およびエチレン性不飽和二重結合およびアミノ基および/またはアミド基を有する化合物(B)の固形物の総和に対して0.1~10重量%とすることが好ましく、0.5~5.0重量%とすることがさらに好ましい。

[0066] コア層のパターン形成を行なうための露光及び現像は常法により行うことができる。コア層の上にパターン形成用のマスクを乗せ紫外線露光するが、紫外線の光源としては公知のものを含め特に限定されるものではない。例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ、LEDなどを挙げることができる。

現像処理に用いられる現像液は、露光部に顕著なダメージを与えず、未露光部を選択的に溶出するものであれば、その種類については特に限定されるものではない。N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチル

ホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールなどを例示することができるが、環境低負荷の観点から生分解性のアルコールやグリコール等を用いることが好ましい。これらは2種類以上を併用して用いることができる。また引火防止のため、これらの有機溶剤に0.5～20重量%の範囲で水を添加することもできる。

現像方法としては、静置浸漬法、揺動浸漬法、パドル法、スプレー法、ブラッシング法、スクラッピング法、超音波法等の挙げることができるが、これらに限定されるものではない。現像時間は通常5～600秒である。現像液温度は通常5～100℃である。必要に応じ、現像後に洗浄を行なっても構わない。洗浄液に特に限定はないが、水を含め現像に用いた上記有機溶媒を挙げることができる。これらは2種類以上併用して用いることができる。

[0067] パターン形成の後、コア部のイミド化処理を行なう。イミド化方法は熱処理によって行なう方法、化学イミド化剤を用いて行なう方法があるが、熱処理法が好ましい。真空中、窒素等の不活性ガス中、あるいは空气中、200～400℃、好ましくは250～350℃で加熱することで、イミド化処理を行なうことができる。この際の加熱温度はイミド化の閉環反応を十分に行なうという観点から200℃以上、生成したコアの熱安定性の観点から400℃以下が好ましい。この熱処理によってコア部の溶剤に対する溶解性が抑制されることが好ましい。またイミド化は減圧下、真空中あるいは不活性ガス中で行うことが望ましいが、イミド化温度が高すぎなければ空気中で行っても差し支えない。

[0068] <光伝送材料の要求特性>

本発明の光伝送材料に要求される特性として、実用レベルの低伝送損失（@850nm）、ハンダ耐熱性（高T_g）、比較的低いCTE、低複屈折、および形態がフィルムの場合には十分な柔軟性および溶液加工性が挙げられ

る。

- [0069] コア材料として用いる光伝送材料の850nmにおける低伝送損失は0.5dB/cm以下であれば実用上支障はなく、0.3dB/cm以下であることがより好ましく、0.1dB/cm以下であれば更に好ましい。
- [0070] コアおよびクラッド材として用いる光伝送材料のT_gは高い程よいが、280℃以上であれば実用上支障なく、300℃以上であればより好ましい。上限値は特に規定されないが420℃程度である。
- [0071] クラッド材として用いる光伝送材料のCTEは低い程よいが、60ppm/℃以下であれば実用上支障はなく、40ppm/℃以下であればより好ましい。下限値は特に規定されないが3ppm/℃程度である。
- [0072] コア材として用いる光伝送材料の複屈折はゼロに近い程よいが、0.03以下であれば実用上支障はないが、0.02以下であることがより好ましく、0.01以下であることが更に好ましい。
- [0073] より高い屈折率を有するコア材とより低い屈折率を有するクラッド材の相対屈折率差(=100×(n_{av}^{コア}−n_{av}^{クラッド})/n_{av}^{コア}(%))は1.0%~10%であれば実用上支障はない。1.0%より小さい場合、屈曲時にコア部を伝搬する光がクラッドに漏れ出る傾向が高くなり好ましくない。また10%よりも大きい場合、光導波路と光ファイバなどの接続部において、伝搬光が広がりすぎて結合損失が大きくなる傾向があり好ましくない。以上の観点から、1.2%~8%であることがより好ましく、1.5%~7.5%であることが更に好ましい。
- [0074] 上記光伝送材料の形態がフィルム状の場合は十分な膜韌性を示すことが必要である。その指標として180°折曲試験によりフィルムが破断しないことが必要である。
- [0075] コアおよびクラッド材として用いるポリイミドは、ポリイミド自体に溶媒溶解性がなくてもポリイミド前駆体が有機溶媒に可溶であれば、導波路形成に支障はないが、ポリイミドが有機溶媒に高い溶解性を示すことが望ましい。また、ポリイミド前駆体の段階で、環境低負荷の観点から生分解性のアル

コールやグリコール等に溶解することが好ましい。また、溶媒可溶性ポリイミドを用いる場合、ポリイミドワニスをキャストして形成した塗膜は熱処理によって有機溶媒に対する溶解性が低下することも必要である。

実施例

[0076] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例における物性値は、次の方法により測定した。

<固有粘度>

0.5重量%のポリイミド前駆体溶液を、オストワルド粘度計を用いて30℃で測定した。

<カットオフ波長（透明性）>

日本分光社製紫外可視分光光度計（V-530）を用いて、200nmから900nmの可視・紫外線透過率を測定した。透過率が0.5%以下となる波長（カットオフ波長）を透明性の指標とした。カットオフ波長が短い程、ポリイミド膜の透明性が良好であることを意味する。

<光透過率（透明性）>

日本分光社製紫外可視分光光度計（V-530）を用いて、400nmにおける光透過率を測定した。透過率が高い程、ポリイミド膜の透明性が良好であることを意味する。

<光伝搬損失>

メトリコン社製プリズムカプラ（モデル2010）を用いて、850nmにおける光伝搬損失を測定した。ポリイミド膜に波長850nmのレーザー光をプリズムを介して結合させ、直線的に伝搬する光波のストリーク光強度をファイバースコープで測定し、このストリーク光強度（P）と伝搬経路長（L）との関係において、Lに対して $\log P$ をプロットしたときの傾きを伝搬損失（dB/cm）として求めた。光伝搬損失が小さいほど、ポリイミド膜の透明性が良好であることを意味する。

<ガラス転移温度：T_g>

ブルカーエイエックスエス社製熱機械分析装置（TMA 4000）を用いて動的粘弾性測定により、周波数 0.1 Hz、昇温速度 5°C/分、測定温度範囲 30°C～450°Cにおける損失ピークからポリイミドフィルム（20 μm 厚）のガラス転移温度を求めた。

<線熱膨張（係数）：CTE>

ブルカーエイエックスエス社製熱機械分析装置（TMA 4000）を用いて、熱機械分析により、荷重 0.5 g/膜厚 1 μm、昇温速度 5°C/分における試験片の伸びより、100～200°Cの範囲での平均値としてポリイミドフィルム（20 μm 厚）の線熱膨張（係数）を求めた。

<複屈折：Δn>

アタゴ社製アッベ屈折計（アッベ 4 T）を用いて、ポリイミドフィルム（20 μm 厚）に平行な方向（ n_{in} ）と垂直な方向（ n_{out} ）の屈折率をアッベ屈折計（ナトリウムランプ使用、波長 589 nm）で測定し、これらの屈折率の差から複屈折（ $\Delta n = n_{in} - n_{out}$ ）を求めた。この値が高いほど、ポリマー鎖の面内配向度が高いことを意味する。

<平均屈折率： n_{av} およびコア/クラッド相対屈折率差>

上記のようにポリイミドフィルムの n_{in} および n_{out} を求め、次式： $n_{av} = (2n_{in} + n_{out}) / 3$ より平均屈折率を求めた。また、コアとクラッドの相対屈折率差（%）は次式：相対屈折率差 = $100 \times (n_{av, \text{コア}} - n_{av, \text{クラッド}}) / n_{av, \text{コア}}$ （%）より求めた。

[0077] [実施例 1]

<ポリイミド前駆体の重合及びイミド化、およびクラッド材/コア材の製造方法とこれらの物性評価>

（クラッド材料）

まずクラッド材料を以下のようにして製造した。よく乾燥した攪拌機付密閉反応容器中に 2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（和歌山精化社製、以下 TFMB と称する）5 mmol を入れ、モレキュラーシーブス 4 Å で十分に脱水した N, N-ジメチルアセトアミド（DMAc）に溶解

した後、この溶液に式（７）で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物粉末（岩谷瓦斯社製）5 mmolを一度に加えた。この時全モノマー濃度は13.1重量%である。72時間攪拌し透明、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。このポリイミド前駆体溶液は室温および-20℃で一ヶ月間放置しても沈澱、ゲル化は全く起こらず、高い溶液貯蔵安定性を示した。DMAc中で測定したこのポリイミド前駆体の固有粘度は0.824 dL/gであり、比較的高重合体であった。このポリイミド前駆体溶液に過剰量の無水酢酸／ピリジン（体積比7／3）を攪拌しながら滴下し、室温で24時間攪拌して化学イミド化を行った。この際反応溶液はゲル化しなかった。化学イミド化終了後、反応溶液を大量のメタノール中に滴下してポリイミドを沈殿・濾過してメタノールで十分洗浄した後、100℃で真空乾燥して式（８）で表されるポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末は溶剤に高い溶解性を示し、DMAc、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、シクロペンタノン、シクロヘキサノンにはいずれも20℃で10重量%以上溶解した。製膜するためにこのポリイミド粉末をシクロペンタノンに再溶解し（10重量%）、シリコンウエハに塗布して150℃で2時間真空乾燥して更に200℃で1時間真空乾燥して基板から剥離し、膜厚約20 μmの透明なポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムは180°折曲げ試験によっても破断せずフレキシブルであった。また同様にして5 μm厚のポリイミド薄膜を作製し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1500 cm⁻¹近傍のベンゼン環に基づくピークを基準とし、1380 cm⁻¹近傍のイミド環生成に基づくピークの吸光度との比から求めたイミド化率から、化学イミド化はほぼ完結していることが確認された。得られた膜厚20 μmのポリイミドフィルムは無着色であり、400 nmにおける光透過率は89.5%、カットオフ波長は291 nmであり極めて高い透明性を示した。ガラス転移温度は339℃と非常に高い耐熱性を示し、線熱膨張係数（CTE）は43.5 ppm/℃と比較的低い値を示した。また平均屈折率は1.5511であり、複屈

折は0.0254であった。また式(8)で表されるポリイミドのシクロペンタノン溶解液(10重量%)を石英ガラス薄膜付きシリコンウエハ上に塗布し、150℃で2時間真空乾燥し更に200℃で1時間真空乾燥して、膜厚約10 μ mのポリイミド薄膜積層体を得た。プリズムカプラにて光伝搬損失を測定した結果、波長850nmのとき0.2dB/cmと実用上支障のない低い値が得られた。

(コア材料1)

次にジアミン成分としてTFMBとビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン(以下BAPSと称する)を用い、重合時間を96時間とした以外は上記の方法に従ってポリイミド前駆体を重合した。このときTFMBとBAPSのモル比を7:3とした。固有粘度は0.881dL/gと比較的高重合体であった。これを上記と同様にして化学イミド化して式(10)で表されるポリイミド共重合体粉末を得た。このポリイミド粉末もクラッド材として製造した上記のポリイミドと同様に溶剤に高い溶解性を示し、DMAc、DMF、DMSO、NMP、シクロペンタノン、シクロヘキサノンにはいずれも20℃で10重量%以上溶解した。製膜するためにこのポリイミド共重合体粉末をシクロペンタノンに再溶解して同様な条件でポリイミドフィルムを製膜した。得られた膜厚20 μ mのポリイミドフィルムは180°折曲げ試験によっても破断せずフレキシブルであった。また同様にして5 μ m厚のポリイミド薄膜を作製し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1500cm⁻¹近傍のベンゼン環に基づくピークを基準とし、1380cm⁻¹近傍のイミド環生成に基づくピークの吸光度との比から求めたイミド化率から、化学イミド化はほぼ完結していることが確認された。得られた膜厚20 μ mのポリイミドフィルムは無着色であり、400nmにおける光透過率は86.7%、カットオフ波長は300nmであり極めて高い透明性を示した。ガラス転移温度は302℃と十分高い耐熱性を示し、CTEは52.8ppm/℃であった。また複屈折は0.0038と低い値を示し、平均屈折率は1.5831であった。上記クラッド材料との平均屈折率の差は0.03

2（相対屈折率差としては2.02%）であり、導波路用材料として十分高い値であった。また上記重合によって得られた式（10）で表されるポリイミド共重合体粉末のシクロペンタノン溶解液をガラス薄膜付きシリコンウエハ上に塗布し、上記と同様の条件で真空乾燥して膜厚約10 μ mのポリイミド薄膜積層体を得た。プリズムカプラにて光伝搬損失を測定した結果、波長850nmのとき0.2dB/cmと実用上支障のない低い値が得られた。

（コア材料2）

ジアミン成分としてTFMBと4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以ODAと称する）を用い、上記の方法に従ってポリイミド前駆体を重合した。このときTFMBとODAのモル比を7:3とした。固有粘度は0.884dL/gと比較的高重合体であった（重合時間73時間）。これを上記と同様にして化学イミド化して式（11）で表される共重合ポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末もクラッド材として製造した上記のポリイミドと同様に溶剤に高い溶解性を示し、DMAc、DMF、DMSO、NMP、シクロペンタノン、シクロヘキサノンにはいずれも20℃で10重量%以上溶解した。製膜するためにこのポリイミド共重合体粉末をシクロペンタノンに再溶解して同様な条件でポリイミドフィルムを製膜した。得られた膜厚20 μ mのポリイミドフィルムは180°折曲げ試験によっても破断せずフレキシブルであった。また同様にして5 μ m厚のポリイミド薄膜を作製し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1500cm⁻¹近傍のベンゼン環に基づくピークを基準とし、1380cm⁻¹近傍のイミド環生成に基づくピークの吸光度との比から求めたイミド化率から、化学イミド化はほぼ完結していることが確認された。得られた膜厚20 μ mのポリイミドフィルムは無着色であり、400nmにおける光透過率は86.6%、カットオフ波長は291nmであり極めて高い透明性を示した。ガラス転移温度は328℃と高い耐熱性を示し、CTEは56.7ppm/℃であった。また複屈折は0.0042と低い値を示し、平均屈折率は1.5724であった。上記クラッド材料との平均屈折率の差は0.0213（相対屈折率差としては1.35%）で

あり、導波路用材料として比較的高い値であった。また式（１１）で表される共重合ポリイミド粉末のシクロペンタノン溶解液をガラス薄膜付きシリコンウエハ上に塗布し、上記と同様の条件で真空乾燥して膜厚約 $10\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミド薄膜積層体を得た。プリズムカプラにて光伝搬損失を測定した結果、波長 850 nm のとき 0.2 dB/cm と実用上支障のない低い値が得られた。

[0078] <光伝送材料を用いた光導波路の作製と形態評価>

[実施例２]

実施例１と同様の方法で、式（８）で表されるポリイミド粉末を得、このポリイミド粉末をシクロペンタノンに再溶解（１０重量％）した後、シリコンウエハにスピンコートして 150°C で２時間、更に 200°C で１時間、更に 250°C で１時間真空乾燥し、膜厚約 $40\text{ }\mu\text{m}$ の透明なクラッド層を得た。次に実施例１と同様の方法で、式（１０）で表されるポリイミド共重合体粉末を得、このポリイミド粉末をシクロペンタノンに再溶解し（１０重量％）、前記クラッド層上にスピンコートし、 150°C で２時間真空乾燥して透明なコア層を得た（膜厚約 $30\text{ }\mu\text{m}$ ）。次いで、エポキシ／アクリレート系のネガ型フォトソルダーレジスト液をコア層の上にスピンコートし、フォトマスクを介してコアとなる部分に紫外線照射してレジスト層の露光部を架橋させた後、濃度１％の炭酸ナトリウム水溶液で現像して未露光部のレジストを溶解除去した。シクロペンタノンを用いて非レジスト部のコア層をウェットエッチングした後、濃度３％の水酸化ナトリウム水溶液でレジストの光架橋部を剥離・除去することで幅約 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、高さ約 $35\text{ }\mu\text{m}$ のコアを形成した。形成したコアの側面および上面を電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、顕著な表面荒れは観察されなかった。次いで 200°C で１時間、更に 250°C で１時間、真空中で熱処理した後、上記式（８）で表されるポリイミドのシクロペンタノン溶液（１０重量％）をスピンコートし、 150°C で２時間、更に 200°C で１時間真空乾燥して上部クラッド層を形成した。得られた積層構造の断面をSEM観察した結果、コアおよびクラッドの断面をそれぞれ確

認することができた。

[実施例 3]

実施例 1 と同様の方法で、式 (8) で表されるポリイミド粉末を得、このポリイミド粉末をシクロペンタノンに再溶解 (10 重量%) した後、シリコンウエハにスピンコートして 150℃で 2 時間、更に 200℃で 1 時間、更に 250℃で 1 時間真空乾燥し、膜厚約 40 μm の透明なクラッド層を得た。次にジアミン成分として TFMB と ODA モル比を 8 : 2 としたこと以外は実施例 1 のコア材料 2 と同様の方法で重合を行い、ポリイミド前駆体を得た。濃度調整を行い (10 重量%)、これにポリイミド前駆体化合物のカルボキシル基と等モル量の N, N-ジメチルアクリルアミドを添加し、さらにこれら樹脂固形物の総量に対してイルガキュア 369 (チバ・ジャパン社製) を 5 重量% 添加した。前記クラッド層上にスピンコートし、60℃で 2 時間真空乾燥して透明なコア層を得た (膜厚約 20 μm)。フォトリソマスクを介してコアとなる部分に紫外線照射し露光部を架橋させた後、エタノールで現像して未露光部の樹脂組成物を溶解除去した。水洗した後、200℃で 30 分、さらに 300℃で 1 時間真空中で熱処理 (イミド化反応) を行い、幅約 40 μm、高さ約 20 μm のコアを形成した。形成したコアの側面および上面を電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、顕著な表面荒れは観察されなかった。次いで 200℃で 1 時間、更に 250℃で 1 時間、真空中で熱処理した後、上記式 (8) で表されるポリイミドのシクロペンタノン溶液 (10 重量%) をスピンコートし、150℃で 2 時間、更に 200℃で 1 時間真空乾燥して上部クラッド層を形成した。得られた積層構造の断面を SEM 観察した結果、コアおよびクラッドの断面をそれぞれ確認することができた。

[0079] [比較例 1]

式 (7) で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物の代わりにその異性体であるシス、シス、シス-1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を用い、これと TFMB より実施例 1 に記載した方法と同様にポリイミド前駆体を重合した。固有粘度は 0.29 dL/g であった。実施例

1に記載した方法と同様に化学イミド化してワニスとし、キャスト製膜を試みたが、得られたポリイミド膜は極めて脆弱であったため物性評価を実施することが困難であった。そこで化学イミド化の代わりにこのポリイミド前駆体ワニスを基板にキャスト後熱イミド化を行ったが、やはり得られたフィルムは脆弱であったため、物性評価を実施することが困難であった。

[0080] [比較例 2]

式(7)で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物の代わりにその異性体であるシス、シス、シス-1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物を用い、これとHFBA PPより実施例1に記載した方法と同様にポリイミド前駆体を重合した。固有粘度は0.25 dL/gであった。実施例1に記載した方法と同様に化学イミド化してワニスとし、キャスト製膜を試みたが、得られたポリイミドフィルムは極めて脆弱であったため物性評価を実施することが困難であった。そこで化学イミド化の代わりにこのポリイミド前駆体ワニスを基板にキャスト後熱イミド化を行ったが、やはり得られたフィルムは脆弱であったため、物性評価を実施することが困難であった。

[0081] [比較例 3]

乾燥窒素を流したグローブボックス中で、よく乾燥した攪拌機付密閉反応容器中に、式(7)で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物の代わりにピロメリット酸二無水物(20 mmol)とTFMB(20 mmol)を投入し、次いでNMPを加えて20 wt %溶液とし、窒素気流下、室温で24時間重合を行い、ポリイミド前駆体を得た。固有粘度は1.1 dL/gであった。このポリイミド前駆体ワニスを石英ガラス薄膜付きシリコンウエハ上に塗布し、150℃で2時間真空乾燥し、更に150℃から350℃まで1時間の昇温加熱および350℃で1時間の加熱をそれぞれ窒素雰囲気中で行い、膜厚約10 μmのポリイミド薄膜積層体を得た。このポリイミド膜の光伝搬損失をプリズムカップラにて測定した結果、波長850 nmのとき5.2 dB/cmと高い値となった。

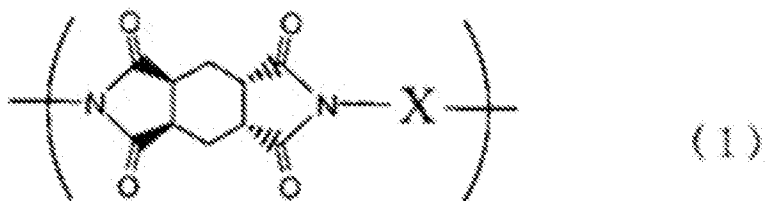
産業上の利用可能性

- [0082] 本発明によれば、高いハンダ耐熱性、比較的低い線熱膨張係数、低い光伝送損失、低い複屈折且つ十分な膜靱性を併せ持つ脂環式ポリイミドからなる光伝送材料を用いた光導波路を提供することが可能である。さらに本発明の脂環式ポリイミドからなる光伝送材料は、溶液加工性（溶剤溶解性）を併せ持ち、湿式エッチング法による導波路作製方法を提供することができる。乾式エッチング法と比べて、大規模な装置を必要とせず、エッチング速度も早く、またエッチング表面の荒れが少ない製造方法を提供することができ、光導波路を安価に、かつ大量生産する上で好適である。
- 本発明の光導波路は、光伝送体、光合波器や光分波器、光変調器、光スイッチなどの光デバイス、タッチパネル用途などに好適である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）：

[化1]



（式（１）中、Xは２価の芳香族基または脂肪族基を表す。）
 で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有することを特徴とする光伝送材料。

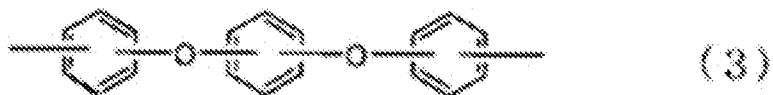
[請求項2] 式（１）中、Xが２価の芳香族基で表されることを特徴とする請求項１に記載の光伝送材料。

[請求項3] 式（１）中、Xが下記式（２）～（５）：

[化2]



[化3]



[化4]



[化5]



(式(4)および(5)中、 Y_1 および Y_2 はエーテル基、スルホニル基、イソプロピリデン基およびヘキサフルオロイソプロピリデン基を表す。)

で表される繰り返し単位を有するリイミドのうち、少なくとも1つから選択されてなるポリイミドまたはこれらの共重合体を含有してなる請求項2に記載の光伝送材料。

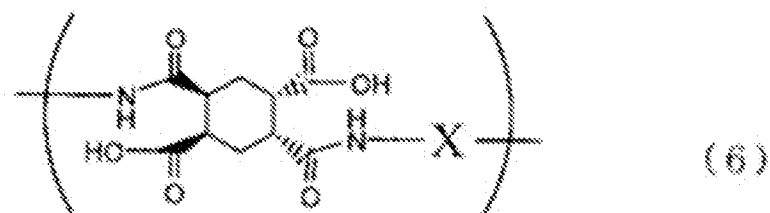
[請求項4] 温度20℃の有機溶媒に対して少なくとも10重量%以上の濃度で溶解することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光伝送材料。

[請求項5] 請求項4に記載の有機溶媒が、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトンから選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項4に記載の光伝送材料。

[請求項6] 光伝送材料を厚さ20μmのフィルム状物とした際に、400nmにおける光透過率が70%以上、光透過率が0.5%以下となるカットオフ波長が350nm以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光伝送材料。

- [請求項7] ガラス転移温度が 280°C 以上、複屈折が 0.03 以下、線膨張係数が $60\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、 850 nm における光伝搬損失が 0.5 dB/cm 以下であることを特徴する請求項1～6のいずれかに記載の光伝送材料。
- [請求項8] クラッドとコアからなり、クラッドよりもコアの平均屈折率が高い光導波路であって、コアおよびクラッドの少なくとも一方に請求項1～7のいずれかに記載の光伝送材料を用いて構成されることを特徴とする光導波路。
- [請求項9] クラッドとコアからなり、クラッドよりもコアの平均屈折率が高い光導波路であって、請求項1～7のいずれかに記載の光伝送材料からなる下部クラッド層を加熱処理して溶媒不溶とし、その下部クラッド層に請求項1～7記載の光伝送材料からなるコア層を積層し、その表面にフォトリソによるエッチングマスクを設けた後、非エッチングマスク部に露出しているコア層部のポリイミドを溶剤で溶かし除去することによってパターン化されたコアを形成することを特徴とする光導波路の製造方法。
- [請求項10] 請求項9に記載の製造方法により得られることを特徴とする光導波路。
- [請求項11] クラッドとコアからなり、クラッドよりもコアの平均屈折率が高い光導波路であって、請求項1～7記載の光伝送材料からなる下部クラッド層を加熱処理して溶媒不溶とし、その下部クラッド層に、（A）下記一般式（6）で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体化合物、（B）エチレン性不飽和二重結合およびアミノ基および／またはアミド基を有する化合物、（C）ラジカル系光重合開始剤を含有する樹脂組成物を積層してコア層とし、マスクを介して紫外線露光した後、溶剤で現像することによってパターン化されたコアを形成し、次いで該コアのイミド化処理を行なうことを特徴とする光導波路の製造方法。

[化6]



(式 (6) 中、X は 2 価の芳香族基または脂肪族基を表す。)

[請求項12]

請求項 1 1 に記載の製造方法により得られることを特徴とする光導波路。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B6/12(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02B6/00
(2006.01)i, G02B6/13(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/00-73/26, C08J5/00-5/02, 5/12-5/22, G02B1/00-1/08, 3/00-3/14,
6/00-6/036, 6/12-6/14, 6/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2009-286706 A (Iwatani Industrial Gases Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claim 6; paragraphs [0011], [0030], [0076], [0147] (Family: none)	1-10 11, 12
E, A	JP 2010-070721 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), claim 1; paragraph [0048] (Family: none)	1-12
E, A	JP 2010-039032 A (Kaneka Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), claim 1; paragraph [0001] (Family: none)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 April, 2010 (23.04.10)

Date of mailing of the international search report
11 May, 2010 (11.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052140

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-332349 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 November 2002 (22.11.2002), claim 1; paragraph [0022] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B6/12(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02B6/00(2006.01)i, G02B6/13(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G73/00-73/26,
C08J5/00-5/02, 5/12-5/22,
G02B1/00-1/08, 3/00-3/14, 6/00-6/036, 6/12-6/14, 6/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X P, A	JP 2009-286706 A (岩谷瓦斯株式会社) 2009. 12. 10, 【請求項 6】、【0011】、【0030】、【0076】、【0147】 (ファミリーなし)	1-10 11, 12
E, A	JP 2010-070721 A (積水化学工業株式会社) 2010. 04. 02, 【請求項 1】、【0048】 (ファミリーなし)	1-12
E, A	JP 2010-039032 A (株式会社カネカ) 2010. 02. 18, 【請求項 1】、【0001】 (ファミリーなし)	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 徹

2 X

3 6 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-332349 A (日立化成工業株式会社) 2002. 11. 22, 【請求項 1】、【0022】 (ファミリーなし)	1-12