

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-503584
(P2005-503584A)

(43) 公表日 平成17年2月3日(2005.2.3)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
GO2B 6/122	GO2B 6/12	2H047
GO2B 5/18	GO2B 5/18	2H049

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 59 頁)

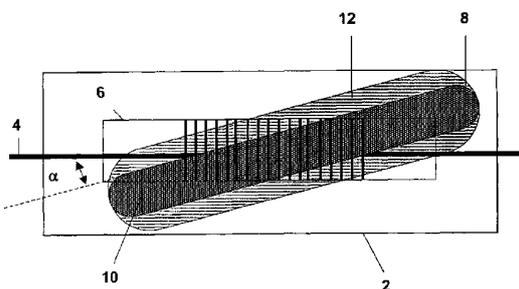
<p>(21) 出願番号 特願2003-529218 (P2003-529218)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成14年8月29日 (2002.8.29)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成16年3月15日 (2004.3.15)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US2002/027819</p> <p>(87) 国際公開番号 W02003/025646</p> <p>(87) 国際公開日 平成15年3月27日 (2003.3.27)</p> <p>(31) 優先権主張番号 09/952, 201</p> <p>(32) 優先日 平成13年9月14日 (2001.9.14)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>(81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), CA, CN, JP</p>	<p>(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイilmington、マーケット・ストリート 1007</p> <p>(74) 代理人 100077481 弁理士 谷 義一</p> <p>(74) 代理人 100088915 弁理士 阿部 和夫</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレーナー導波路格子をアポダイズする方法

(57) 【要約】

感光性プレーナー線形導波路中にアポダイズブラッグ格子を作製する方法。基板(2)の表面上に感光性プレーナー線形導波路(4)を提供する。導波路とレーザービーム(8)との間にパターン化位相マスク(6)を配置する。位相マスクを介して導波路をレーザービームに暴露する。このとき、レーザービームが、基板および位相マスクを基準として実質的に一定の速度で移動するか、または基板および位相マスクが、レーザービームを基準として実質的に一定の速度で移動するかしており、のいずれかである。ビームは、なだらかに変化する強度プロファイルを有し、暴露は、導波路に対して屈折率の変化を引き起こしかつ導波路中に位相マスクのパターンに対応するアポダイズブラッグ格子を付与するのに十分な条件下で長手軸に対して0度超かつ90度未満の角度で行われる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

感光性プレーナー線形導波路中にアポダイズブラッグ格子を形成する方法であって、長手軸を規定する感光性プレーナー線形導波路を基板の表面上に提供する工程と、前記導波路とレーザービームとの間にパターン化位相マスクを配置する工程と、前記位相マスクを介して前記導波路を前記レーザービームに暴露する工程であって、前記レーザービームが前記基板および前記位相マスクを基準として実質的に一定の速度で移動するか、または前記基板および前記位相マスクが前記レーザービームを基準として実質的に一定の速度で移動するかしており、前記ビームはなだらかに変化する強度プロファイルを有し、前記暴露は前記導波路に対して屈折率の変化を引き起こしかつ前記導波路中に前記位相マスクのパターンに対応するアポダイズブラッグ格子を付与するのに十分な条件下で前記長手軸に対して 0° 超かつ 90° 未満の角度で行われる、工程と、を含むことを特徴とする、方法。

10

【請求項 2】

前記角度が約 1° ～約 45° の範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記角度が約 3° ～約 15° の範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記導波路がドープガラス組成物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記導波路がゲルマニウムドープガラス組成物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記導波路が光重合性組成物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記レーザービームが固定状態に保持され、前記基板および前記位相マスクが前記レーザービームを基準として移動することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記基板および前記位相マスクが固定状態に保持され、前記レーザービームが前記基板および前記位相マスクを基準として移動することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記基板の表面が、前記導波路の屈折率よりも低い屈折率を有するアンダークラッド組成物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記導波路がコア上にオーバークラッド組成物を含む、請求項 1 に記載の方法であって、暴露前または後のいずれかに前記オーバークラッド組成物を前記コア上に適用する工程をさらに含み、前記オーバークラッド組成物が前記コアの屈折率よりも低い屈折率を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記レーザービームがガウス型強度プロファイルを有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 12】

アポダイズブラッグ格子を有するプレーナー線形導波路を形成する方法であって、基板の表面にアンダークラッド組成物を適用する工程と、長手軸を規定する感光性プレーナー線形導波路を前記アンダークラッド上に形成する工程と、前記導波路とレーザービームとの間にパターン化位相マスクを配置する工程と、前記位相マスクを介して前記導波路を前記レーザービームに暴露する工程であって、前記レーザービームは前記基板および前記位相マスクを基準として実質的に一定の速度で移動するか、または前記基板および前記位相マスクは前記レーザービームを基準として実質的

50

に一定の速度で移動するかしており、前記ビームはなだらかに変化する強度プロファイルを有し、前記暴露は、前記導波路に対して屈折率の変化を引き起こしかつ前記導波路中に前記位相マスクのパターンに対応するアポダイズブラッグ格子を付与するのに十分な条件下で前記長手軸に対して0°超かつ90°未満の角度で行われる、工程と、
暴露の前または後のいずれかでオーバークラッド組成物を前記導波路上に適用する工程であって、前記オーバークラッド組成物および前記アンダークラッド組成物は前記導波路の屈折率よりも低い屈折率を有する、工程と、
を含むことを特徴とする、方法。

【請求項13】

前記角度が約1°～約45°の範囲であることを特徴とする、請求項12に記載の方法。 10

【請求項14】

前記角度が約3°～約15°の範囲であることを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

前記導波路がドープガラス組成物を含むことを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項16】

前記導波路がゲルマニウムドープガラス組成物を含むことを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項17】

前記導波路が光重合性組成物を含むことを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項18】

前記レーザービームが固定状態に保持され、前記基板および前記位相マスクが前記レーザービームを基準として移動することを特徴とする、請求項12に記載の方法。 20

【請求項19】

前記基板および前記位相マスクが固定状態に保持され、前記レーザービームが前記基板および前記位相マスクを基準として移動することを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項20】

前記レーザービームがガウス型強度プロファイルを有することを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、光導波路に関し、とくに、屈折率格子を有する光導波路を作製する方法に関する。より特定的には、本発明は、プレーナ光導波路に設けられるアポダイズブラッグ格子を作製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

通信システムは、現在、光導波路をますます利用するようになっている。光導波路は、速度が速く、減衰が少なく、かつバンド幅が広いという特性を有するため、データ、ビデオ、および音声の信号を同時に搬送するために使用することができる。光ファイバ通信システムで光信号を伝達したり制御したりする統合光回路を構築するために、多層光導波構造が使用される。光回路構成または光ファイバ網を介して光信号を伝達する高分子光導波路および他の光デバイスを製造することが可能である。光通信システムでは、レーザーや発光ダイオードのような光源を用いて発生される搬送波により赤外光周波数でメッセージが伝達される。 40

【0003】

光導波路の動作は、光透過性のコア媒質を、より低い屈折率を有するクラッド媒質で取り囲むかまたは他の方法で境界付けたときに、コア媒質軸に沿って導入された光が、周りのクラッド媒質との境界で強く反射されるため、導波作用が得られるという事実に基づくものである。光導波路は、光を透過する任意の材料から作製することができる。好適な導波路材料の例は、高分子材料およびゲルマニウムでドープされたシリカである。光導波路デ 50

バイスを形成するのに使用される方法の1つには、標準的なフォトリソグラフィ法を適用することがある。フォトポリマーは、当技術分野で周知のフォトリソグラフィ法によりパターン化することができるため、光的用途ではとくに興味深い。また、フォトポリマーを用いれば、より簡単で、より費用効率のよい製造法が利用可能になる。リソグラフィ法は、基板上に堆積される感光性フォトポリマー含有層のパターンを規定するために使用される。この層自体は、コア、オーバークラッド、アンダークラッド、およびバッファの層または構造を形成するために、異なる屈折率を有する同一のまたは異なる高分子材料で構成されるいくつかの層からなる。実際には、ほとんどのプレーナー導波路構造は、バッファ層がシリコン基板に適用され、次に、アンダークラッドがバッファに適用され、続いてコア層の適用およびパターン化が行われ、そして最後にオーバークラッドが適用される構成を有する。場合により、バッファ層はアンダークラッドとしての役割を果たすことができる。これらの多層が最適化されない場合、いくつかの問題が生じるおそれがある。こうした問題としては、基板による光吸収に起因する大きな光損失、つまり大きな偏光依存的損失、チューニングまたはスイッチングのために加熱を行う場合は、温度上昇に伴って、少なくとも部分的に光がコアから漏れるような屈折率の変化を生じる可能性があり、この場合、コアがクラッドおよび/または基板と相互作用して、たとえば、損失を招きうるさまざまな好ましくない相互作用を生じるおそれがあること、さらには導波路が格子を内蔵する場合は、二次的な反射または反射信号の波長の好ましくない広がり観測される可能性があることが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0004】

これらの光通信システムは、銅線または同軸ケーブルを用いる電子通信システムよりもいくつかの利点があるので、興味深い。光通信システムは、電子装置よりも高速にメッセージを伝達できるだけでなく、通信チャンネル数が大幅に増大する。これらの通信システムの重要な拡張は、光波長分割多重の使用である。この際、所与の波長帯域を独立した波長にセグメント化することにより、設置された一つのラインで複数の交信チャネルを利用できるようにする。このためには、独立しているが極めて接近する所与の波長にバンドを分割することのできるマルチプレクサーおよびデマルチプレクサーの使用が必要となる。個別の波長を広帯域信号に付加し多波長信号から所与の波長を取り出すには、波長選択デバイスが必要であるため、いくつかのアド/ドロップフィルタが開発されるようになった。波長選択性はブラッグ格子に固有なものであるため、当業者は、多波長信号に対して所与の波長を付加したり抽出したりするためのいくつかの格子支援デバイスを考案した。典型的な光導波路は、中央のコアとより低い屈折率とを有する周囲のクラッドとの光閉込めおよび導光性を用いて波を伝播する。波動エネルギーは主にコア中を伝播するので、アド/ドロップフィルタまたはカプラは、導波路のコア領域に形成されたブラッグ格子を用いて開発されてきた。しかしながら、クラッドモードに対する結合損失を低下させるために、コアおよび周りのクラッド領域の両方にブラッグ格子を形成することが好ましい。波長選択性は、所定の格子特性に依存して、所定の波長のフォワードまたはバックワード伝送を提供する埋め込まれた格子により達成される。

【0005】

しかしながら、現代の通信システムでは、この方法には、スペクトル選択性、SN比、格子強度、温度不安定性、および偏光感受性のような要因に関係したいくつかの機能上および動作上の制約がある。たとえば、現代の用途では、この考え方に基づくアド/ドロップフィルタは、チャンネルの伝達効率が極めてよいこと、特定の波長位置に選択的にかつ正確に配置できるかもしくは特定の波長に調整できるだけでなく限られた帯域幅をもたせることのできる強力な格子を有すること、温度に敏感でないこと、コンパクトであること、低コストであること、選択された波長帯域でスプリアス反射やノイズを生じないことが必要である。

【0006】

感光性導波路材料は、化学線に暴露したとき、その材料の屈折率が増大されやすくなる。したがって、格子屈折率プロファイルを書き込む好ましい方法は、位相マスクを介して導波

路をレーザービームに暴露することが必要とされる。光導波路屈折率ブラッグ格子は、導波路の屈折率を周期的にまたは非周期的に変化させたものである。格子は、導波路に物理的に変調を導入することにより、またはフォトリソグラフィ法もしくは当技術分野で公知の他の方法を用いて導波路に沿った屈折率変調を引き起こすことにより、形成することが可能である。導波路のコアまたは導波路のコアおよび周囲のクラッドに書き込まれた格子は、光ファイバ通信およびセンサーシステムの多くの用途における重要な構成要素である。製造工程を自動化するために、単一の工程段階で、すなわち、導波路全体にわたりレーザービームを一回パスさせるだけで、この屈折率プロフィールを導波路に書き込むことが望ましい。

【0007】

10
一様な屈折率変調、一様なピッチ、および高ピーク反射率 (> 90%) のブラッグ反射格子を備えた光導波路は、屈折率変調の振幅に正比例するスペクトル幅を有する。屈折率が一様に変調された格子の反射スペクトルの主ピークは、隣接する波長位置に一連のサイドローブを伴う。サイドローブは、隣接する波長の部分反射により生じ、望ましいものではない。最大の屈折率変調が格子の中央で生じ、変調振幅が格子の各末端の低い値になだらかに減衰するように格子変調振幅のアポダイゼーションを行うことにより、サイドバンドレベルを低下させることができる。アポダイゼーションにより、バンド外反射のレベルを低下させれば、ゴーストまたはサイドローブの抑制が達成される。

【0008】

20
格子をアポダイズすることによりサイドローブの強度を低下させることは、非共鳴光を大幅に除去する必要のあるデバイスに望まれる。これらの用途のほとんどにおいて、アポダイゼーションプロセスは格子の長さ全体にわたり平均屈折率を一定に保持することが望まれるが、レーザービームだけを制御することにより単一工程段階でこれを達成することは困難なこともある。格子の長さに沿って紫外線暴露を変化させることにより屈折率変調を変化させると、屈折率変調の大きさが変化し、平均光誘起屈折率は変化する可能性がある。平均屈折率の変化は、格子の共鳴波長に望ましくない影響を及ぼし、格子スペクトル応答を拡大させる。アポダイゼーションプロセス時、平均屈折率を一定に保つことは、導波路材料が、ゲルマニウムでドーパされたシリカである場合、とくに困難である。これらの徴候を軽減するために、格子をアポダイズして一様でない屈折率変調を引き起こした後、平均光誘起屈折率が導波路の長さに沿って一定になるように第2の補償暴露を行うことが
30
必要になることもあろう。所望のアポダイゼーションプロフィールおよび一様な平均屈折率を形成するための従来法の1つは、導波路の長さに沿って指定の位置で屈折率フリンジのビジビリティを減少させる形で導波路をディザリングすることにより行われてきたが、これらの技術は、振動し得るとともに正確に位置決めしうる位相マスク用および導波路用の複雑な機械的取付け具を必要とする。

【0009】

本発明は、導波路の長手軸に対して0°超かつ90°未満の角度で走査されたレーザービームに位相マスクを介して感光性導波路を暴露することにより、アポダイゼーション問題に対する簡単な解決策を提供する。レーザービームが基板および位相マスクを基準として一定の速度で移動されるか、または基板および位相マスクがレーザービームを基準として
40
一定の速度で移動されるか、のいずれかである。ビームは、なだらかに変化する強度プロフィール(たとえば、ガウス型プロフィール)を有し、暴露は、導波路に対して屈折率の変化を引き起こしかつ導波路中に位相マスクのパターンに対応するアポダイズブラッグ格子を付与するのに十分な条件下で行なわれる。

【0010】

【特許文献1】

米国特許出願第09/846,697号明細書

【特許文献2】

米国特許出願第09/337,337号明細書

【特許文献3】

10

20

30

40

50

国際公開第0078819(A1)号パンフレット

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、感光性プレーナ線形導波路中にアポダイズブラッグ格子を形成する方法であって、

長手軸を規定する感光性プレーナ線形導波路を基板の表面上に提供する工程と、
前記導波路とレーザービームとの間にパターン化位相マスクを配置する工程と、
前記位相マスクを介して前記導波路を前記レーザービームに暴露する工程であって、前記レーザービームが、前記基板および前記位相マスクを基準として実質的に一定の速度で移動するか、または前記基板および前記位相マスクが、前記レーザービームを基準として実質的に一定の速度で移動するかしており、のいずれかであり、前記ビームは、なだらかに変化する強度プロファイルを有し、前記暴露は、前記導波路に対して屈折率の変化を引き起こしかつ前記導波路中に前記位相マスクのパターンに対応するアポダイズブラッグ格子を付与するのに十分な条件下で前記長手軸に対して0°超かつ90°未満の角度で行われる、工程と、
を含むことを特徴とする、上記方法を提供する。

10

【0012】

本発明はさらに、アポダイズブラッグ格子を有するプレーナ線形導波路を形成する方法であって、

20

基板の表面にアンダークラッド組成物を適用する工程と、
長手軸を規定する感光性プレーナ線形導波路を前記アンダークラッド上に形成する工程と、

前記導波路とレーザービームとの間にパターン化位相マスクを配置する工程と、
前記位相マスクを介して前記導波路を前記レーザービームに暴露する工程であって、前記レーザービームが、前記基板および前記位相マスクを基準として実質的に一定の速度で移動するか、または前記基板および前記位相マスクが、前記レーザービームを基準として実質的に一定の速度で移動するかしており、前記ビームは、なだらかに変化する強度プロファイルを有し、前記暴露は、前記導波路に対して屈折率の変化を引き起こしかつ前記導波路中に前記位相マスクのパターンに対応するアポダイズブラッグ格子を付与するのに十分な条件下で前記長手軸に対して0°超かつ90°未満の角度で行われる、工程と
暴露前または後のいずれかでオーバークラッド組成物を前記導波路上に適用する工程であって、前記オーバークラッド組成物および前記アンダークラッド組成物が前記導波路の屈折率よりも低い屈折率を有する、工程と

30

を含むことを特徴とする、上記方法を提供する。好ましくは、アポダイズブラッグ格子が、導波路中および導波路を取り囲むアンダークラッドとオーバークラッドの領域中に形成されたように、レーザー暴露前にオーバークラッド層を適用する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の方法を実施する際の第1の工程は、基板の表面上に感光性プレーナ線形導波路を提供することである。本発明の導波路は、基板と、基板の表面上の任意のバッファ層および/またはアンダークラッド層と、基板、アンダークラッド層、またはバッファ層の表面上に直接作製された光透過性単一モード導波路コアと、コアの上面上およびコアの側壁上のオーバークラッド層と、を含む。本発明の重要な特徴は、コアが、直接隣接する材料層(オーバークラッド、アンダークラッド、バッファ層、または基板のいずれであるかにかかわらず)の屈折率よりも大きいある屈折率を有するということである。導波路を形成するのに好適な技術については、2001年5月1日出願の米国特許公報(特許文献1)に記載されている。この文献は、参照により本明細書に組み入れられるものとする。

40

【0014】

基板は、導波路を作製するのに望ましい任意の材料であってよく、たとえば、ケイ素、酸

50

化シリコン、ヒ化ガリウム、窒化ケイ素、ガラス、石英、プラスチック、セラミックス、結晶性材料などのような材料が挙げられる。基板は、他のデバイス、たとえば、グループのようなトポグラフィック特徴体または電気回路またはレーザーダイオードのような電気光学デバイスを含んではいてもよいし含んでいなくてもよい。本発明に係る基板は電気通信に重要な光学波長で吸収性をもつ可能性があるため、基板に達した伝播光の一部分は吸収される。基板により光が吸収されると、伝播信号からの光パワーの望ましくない偏光依存性損失を生じる。中間のアンダークラッドおよび層ノまたはバッファ層の目的は、基板中への光の進入を制限したり、有意量の光が基板に達しないようにしたりすることである。任意に、基板の表面上に密着促進性結合組成物層を適用してから後続のアンダークラッド層またはバッファ層を適用することも可能である。好適な密着促進剤の1つは、

10

【0015】

導波路コア、任意のバッファ層およびノまたはアンダークラッド層、ならびにオーバークラッド層は、光を透過する任意の材料であってよい。プレーナ導波路の好適な材料の例は、高分子材料およびゲルマニウムでドーパされたシリカである。本発明に好ましい材料は、高分子材料である。なぜなら、そのような材料を用いると導波路の作製が容易になるからである。高分子のアンダークラッド層およびノまたはバッファ層は、スピン塗布、ディップ塗布、スロット塗布、ローラー塗布、ドクターブレード塗布、液体キャストリングなどのような当技術分野で公知の多種多様な方法で適用可能である。それらは、アクリレート化合物のような光重合性化合物を含み得る。有用なアクリレート化合物について

20

【0016】

アンダークラッド層およびノまたはバッファ層を堆積させ、部分的に重合させた後、コアをバッファ層の表面上に形成する。一実施形態では、アンダークラッド層またはバッファ層の表面上に光透過性単一モード感光性コア層を堆積することにより、コアを形成する。コア光重合性組成物の層は、スピン塗布、ディップ塗布、スロット塗布、ローラー塗布、ドクターブレード塗布、液体キャストリングのような周知の方法を用いて、堆積させる。次に、感光性コア層を化学線に画像状に暴露し、現像することにより、コア層の非画像領域を除去し、コア層の画像化領域は除去せずに残す。層を現像した後、パターン化された光透過性コアは、下層上に形成され、下層の一部分は部分的に露出される。この製造段階におけるコアの構造は、一般に、自立性リブと称されている。本発明の他の実施形態では、コア層は、下層の表面上に光透過性高分子コア層材料を堆積させることにより形成される。コアパターンは、反応性イオンエッチングのように周知であるパターン堆積物の付加的な方法または減法的な方法により、作製することが可能である。いずれの実施形態においても、コアは、その断面高さにはほぼ等しい断面幅を有する。通常、コア層の断面の幅および高さは、それぞれ、約1 μm ~ 約12 μm の範囲、より好適には、コアの断面の幅および高さは、それぞれ、約4 μm ~ 約8 μm の範囲である。また、コアの幅は、コアの高さの約2倍以下であり、高さは幅の2倍以下であるのが普通である。さらに、通常、コアは、その幅および高さのいずれについても単一モードであり、ほぼ同一の高さおよび幅を有する。通常、導波路のサイズには、互いに等しい高さおよび幅をもちうるコアが含まれ、両方が、約2 μm 、約3 μm 、約4 μm 、約5 μm 、約6 μm 、約7 μm 、約8 μm 、約9 μm 、または約10 μm であってよい。標準的な単一モードガラス繊維、たとえば、コーニング社(Corning Incorporated)により販売され

30

40

50

ているSMF-28への結合損失を最小化するために、6×6ミクロン～8×8ミクロンの間のコア断面寸法を使用することが可能である。約1300nmよりも長い、望ましくは約1520nmよりも長いすべての光通信波長で導波路が単一モードになるようにn値と共に選択される断面幅および断面高さをコアにもたせることが好ましい。コア層の材料としては、以下に詳細に記載されている重合性アクリレート材料が挙げられる。

【0017】

コアを形成した後、オーバークラッド層を、コアの上表面上に、コアの側壁上に、および下側バッファ層の露出部分上に堆積させる。光重合性オーバークラッド層もまた、上述した方法により適用可能であり、次に、化学線に全体を暴露することが可能である。オーバークラッド層は、光をコア内およびコアのすぐ周りの領域内に閉じ込めることのできる任意の材料であってよく、以下に詳細に記載されている重合性アクリレート化合物を含んでもよい。一実施形態では、オーバークラッド層は、通常、コアの上端から測定される厚さが、通常、約3～約30、より普通には約5～約20、より好適には約8～約15ミクロンである。導波路は、それぞれの層に所望の屈折率を提供するようにブレンドされるモノマー成分およびオリゴマー成分の混合物を含む光重合性光材料を用いて形成される。それぞれの層の特定の屈折率は、導波路の性能に顕著な影響を及ぼす。

10

【0018】

本発明の通常用途では、得られる導波構造は単一モードである。導波路を確実に単一モードにするには、物理的断面サイズと、導波路の形状と、nの値と、の特定の関係を保持することが必要である。一般的には、導波路の寸法を固定した状態に保持した場合、nの最大値(カットオフ)が存在し、導波路が単一モードである限りその最大値は超えられない。同様に、nの値を固定した状態に保持した場合、導波路が単一モードであるかぎり超えることのできない導波路の最大断面寸法が存在する。一般的には、コアの屈折率は、周りのクラッドまたは他の直接隣接する材料の屈折率よりも約0.1%～約10%高い範囲にあり、より一般的には、コアの屈折率は、周りのクラッドまたは他の直接隣接する材料の屈折率よりも約0.4%～約3.5%高い。

20

【0019】

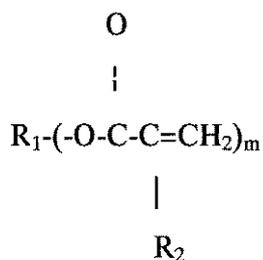
バッファ層、アンダークラッド層、オーバークラッド層、およびコアのそれぞれを形成するのに使用される組成物は、それぞれ、光重合性化合物および光開始剤を含んでもよい。光重合性化合物は、少なくとも1個の末端エチレン性不飽和基を含有する付加重合性非ガス状で(通常の大気圧で沸騰温度が30℃を超える)エチレン性不飽和化合物で、遊離基により開始される連鎖成長性付加重合により高分子量ポリマーを形成することのできるモノマー、オリゴマー、またはポリマーであってもよい。そのような化合物は、当技術分野で周知である。プレーナー高分子光導波路を作製するために、種々のコアおよびクラッド層の屈折率を精密に制御することが必要である。これは、特定のコーティング層で使用されるモノマーの構造を所望の屈折率が得られるように調節することにより達成することができる。実際には、必要とされる所望の屈折率が得られるように異なる屈折率のいくつかの混和性モノマーをブレンド一体化させるほうが容易である。モノマーは、形成される重合要素が先に述べたような所望の屈折率を有するように選択される。特定の重合組成物の屈折率の決定は、当業者であれば、容易に行うことができる。多官能性アクリレートモノマーが好適である。多官能性アクリレートの一般構造を以下に示す。

30

40

【0020】

【化1】



10

【0021】

コアでは、 m は1～約6変化可能であり、 R_2 はHまたは CH_3 であり、 R_1 は脂肪族、芳香族、または脂肪族と芳香族との混合有機分子セグメントの結合である。好適には、 R_1 は、アルキレン、アルキレンオキシド、アリーレンオキシド、脂肪族ポリエーテル、またはポリエステル部分であり、 R_2 は好ましくはHである。膜の耐溶剤性および高コントラストのフトリソグラフィーを保証するために、架橋ポリマー、したがって多官能性アクリレートモノマー($m \geq 2$)が好適である。また、可撓性低ガラス転移温度(T_g)ポリマーを用いることにより、最終導波デバイスの応力誘起散乱光損失を低下させることが望ましい。架橋ポリマーのガラス転移温度(T_g)が架橋密度および架橋点間の結合構造に依存することは当技術分野で公知である。低架橋密度および可撓性結合を得るにはいずれも低い T_g が必要になることもまた知られている。低架橋密度を保証するために、 $1 \leq m \leq 3$ 、理想的には $m = 2$ を有するとともに2つのエチレン性不飽和官能基間の長い結合セグメントを有するモノマーが有用である。本発明では、長い結合セグメントは、少なくとも約4炭素原子以上、好適には6炭素原子以上の平均分子鎖長を有するセグメントである。好適な可撓性結合構造としては、約3個超の炭素原子の鎖長をもつアルキレン、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、エトキシ化ビスフェノールA、ポリエーテル、チオエーテル、脂肪族および芳香族炭化水素、エーテル、エステル、ポリシロキサンなどが挙げられる。これらは、任意に、重合性化合物の光重合能を損なわず、対象となる光の波長、たとえば、電気通信用としては1.31および1.52～1.63ミクロンの波長における過度の損失を生じない任意のペンダント基で置換することが可能である。好適な置換基としては、アルキル、アリール、アルコキシ、スルホキシド基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。熱劣化および変色に対する高い抵抗性を保証するために、 R_1 の熱安定性分子構造が好適である。そのような R_1 セグメントは、芳香族ウレタンおよびアミド基のような熱感受性部分を含んでいてはならない。低複屈折性を保証するために、低い応力光学係数および光学分極を有する R_1 結合が一般的である。オーバークラッド層では、アクリレートは、以上に述べたとおりであるが、ただし、エチレン性不飽和官能基間の平均分子鎖長は、約6炭素原子以上、通常、8炭素原子以上、好適には12炭素原子以上である。好適な可撓性結合構造としては、6個超の炭素原子の鎖長をもつアルキレン、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、およびエトキシ化ビスフェノールAが挙げられる。本発明に係る実施形態では、各層の材料はまた、アクリル酸と、2～30個の炭素原子を含有する芳香族および脂肪族ポリオールと、の重合性のエステルおよび部分エステルをも含む。ポリオキシアルキレングリコールの部分エステルおよびエステルもまた、好適である。例は、エチレングリコールジアクリレート、ジ(エチレングリコール)ジアクリレート、トリ(エチレングリコール)ジアクリレート、テトラ(エチレングリコール)ジアクリレート、200～2000の範囲の平均分子量を有するポリ(エチレングリコール)ジアクリレートおよびポリ(プロピレングリコール)ジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジ(プロピレングリコール)ジアクリレート、($\text{C}_2 \sim \text{C}_{40}$)アルカンジオールジアクリレート、たとえば、ヘキサジオールジアクリレートおよびブタンジオールジアクリレート、トリ(プロピレングリコール)ジアクリレート、トリ(メチロールプロパン)トリアクリレート、500

20

30

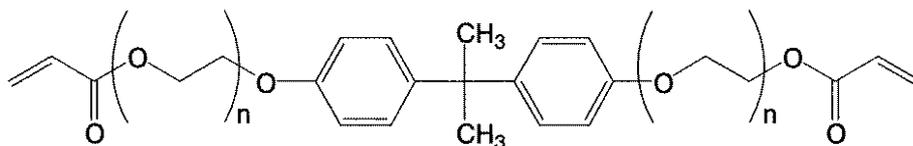
40

50

~ 1500 の範囲の平均分子量を有するエトキシ化トリ（メチロールプロパン）トリアクリレート、ペンタエリトリールジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ジ（ペンタエリトリール）ジアクリレート、ジ（ペンタエリトリール）トリアクリレート、ジ（ペンタエリトリール）テトラアクリレート、ジ（ペンタエリトリール）ペンタアクリレート、ジ（ペンタエリトリール）ヘキサアクリレート、トリ（ペンタエリトリール）オクタアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレート、グリセロールジおよびトリアクリレート、1,4-シクロヘキサジジアクリレート、100~1500の平均分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート、ならびに以上の化合物の混合物である。多官能性アクリレートオリゴマーとしては、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化ポリウレタン、およびアクリル化ポリエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。光重合性化合物としては、アリールアクリレートが挙げられる。そのようなアリールアクリレートモノマーの例は、アリールジアクリレート、トリアクリレート、およびテトラアクリレートであり、具体的には、ベンゼン、ナフタレン、ビスフェノールA、ピフェニレン、メタンピフェニレン、トリフルオロメタンピフェニレン、フェノキシフェニレンなどをベースにしたジ、トリ、およびテトラアクリレートである。アリールアクリレートモノマーは、多官能性アリールアクリレートであってもよく、より一般的には、アリールアクリレートモノマーは、ビスフェノールA構造をベースにしたジ、トリ、およびテトラアクリレートである。通常のアリールアクリレートモノマーは、アルコキシ化ビスフェノールAジアクリレート、たとえば、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート、およびエトキシ化ヘキサフルオロビスフェノール-Aジアクリレートである。最適なアリールアクリレートモノマーは、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレートである。所望の重合性成分は、構造（I）

【0022】

【化2】



【0023】

を有するモノマーである。

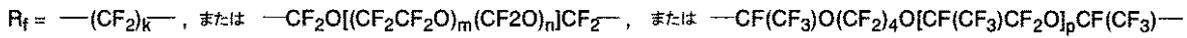
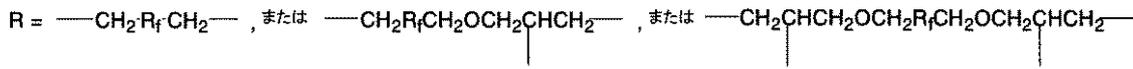
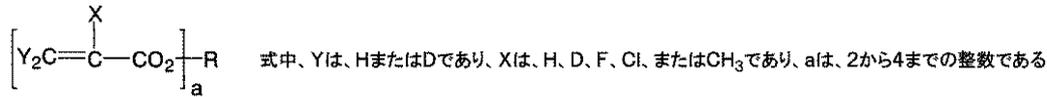
一実施形態において、コアでは、 n は、約10以下、通常約4以下、より好適には約2以下である。一実施形態において、クラッド層では、 n は、約2以上、通常約4以上、好適には約10以上である。同様に有用なのは、当技術分野で周知のアクリレート含有コポリマーである。一実施形態において、クラッド層は、上記のエトキシ化ビスフェノール-Aジスアクリレート構造（I）（式中、 $1 \leq n \leq 20$ 、通常、 $4 \leq n \leq 15$ 、より好適には $8 \leq n \leq 12$ ）を有する重合性成分を含む。

【0024】

重合性組成物は、多官能性フッ素化（メタ）アクリレート、とくに、次の構造

【0025】

【化3】



ここで、k、m、n、およびpは、整数である

10

【0026】

をベースにしたものであってもよい。好適なフッ素化メタ（アクリレート）は、2000年12月20日出願の米国特許公報（特許文献2）に記載されており、さらに（特許文献3）として公開されている。これらの文献は、参照により本明細書に組み入れられるものとする。

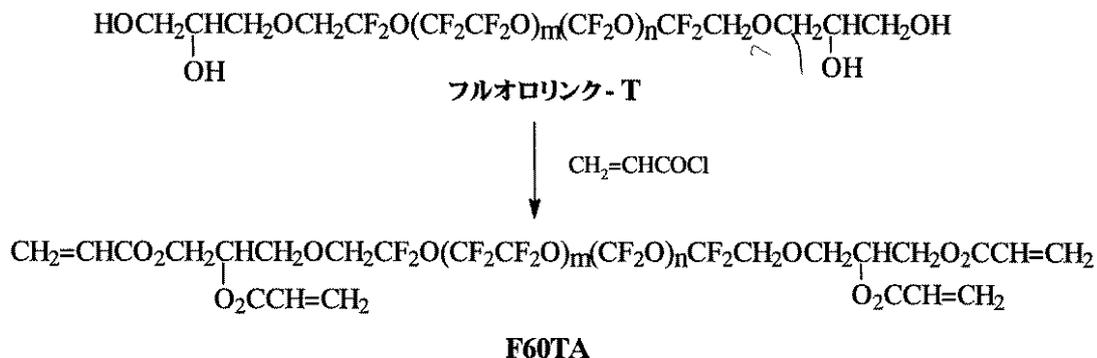
【0027】

これらの材料を用いると、1550ナノメートルにおいて0.17dB/cm程度の小さい伝搬損を有する導波路が得られる。これらの材料のガラス転移温度（T_g）は、熱光学デバイスの操作温度未満になるように容易に選択することができる。これらの材料の低T_g体は、格子支援測定により複屈折がごくわずかであり、かつ屈折率の温度微分係数の値が大きいことが明らかにされた。これにより、光スイッチやチューナブル格子のようなパワー効率のよい熱光学デバイスの製造が可能になる。有用なフッ素化（メタ）アクリレートインとしては、たとえば、以下に示されている反応に従って、イタリア、ミラノのオーシモンS.p.A.（Ausimont S.p.A. of Milan ITALY）から市販されているポリオールフルオロリンク（Fluorolink）（登録商標）Tから作製されるテトラアクリレートF60TAが挙げられる：

20

【0028】

【化4】



30

40

【0029】

他の多官能性アクリレートとしては、テキサス州ラウンドロックのエクスフルオア・リサーチ・コーポレーション（Exfluor Research Corporation, Round Rock, Texas）製のC6DIACRY：



50

ミネソタ州セントポールの3M社(3M Company of Saint Paul, Minnesota)製のL-12043:



同様に3M社(3M Company)製のL-9367:



が挙げられる。

【0030】

バッファー、オーバーラッド、およびコアは、それぞれ、構造的に類似した組成物から構成され得るが、バッファーおよびオーバーラッドが、それぞれ、コアの屈折率よりも低い屈折率をもつように、いずれかの個別用途では、それらは異なる化学組成を有していなければならない。たとえば、バッファー層組成物はクラッド層と類似のT_g特性をもちうるが、同一の組成である必要はない。光重合性材料および加工条件は、重合されたバッファーのT_gが、約60以下、通常約40以下、より好適には約25以下の範囲になるように、選択される。

【0031】

導波路コアに使用される光重合性化合物が、重合後、約80以下、好適には約50以下のガラス転移温度を有するコアを生成することは、本発明の特徴である。導波路クラッド層に使用される光重合性化合物が、重合後、約60以下、通常約40以下、好適には約25以下のガラス転移温度を有するクラッド層を生成することは、本発明の特徴である。当業者であれば、重合性成分のキャラクタリゼーションおよび選択により、特定のT_gを容易に得ることが可能であろう。これは、重合性成分の分子量、不飽和サイトの数、および架橋密度のような因子に依存する。重合された単一成分自体が必要なT_gをもつようにすることも可能であり、または重合性モノマー、オリゴマー、および/またはポリマーの混合物をブレンドすることにより、所望のT_gを有するように重合性成分を調節することも可能である。T_gはまた、暴露時間および重合が行われる温度を変化させることにより制御することも可能である。

【0032】

光重合性化合物は、十分な化学線に暴露して光重合させるのに十分な量でそれぞれの全光重合性組成物中に存在する。組成物中の光重合性化合物の量は、さまざまに変化する場合があり、光透過性デバイスの光透過性要素として使用するためのフォトポリマーの調製に使用するための光重合性組成物で通常使用される量を使用することが可能である。光重合性化合物の量は、一般的には、組成物の約35~約99.9重量%の量で使用される。通常、光重合性化合物は、全組成物の重量を基準にして、約80重量%~約99.5重量%、より好適には約95~約99重量%の量で全組成物中に存在する。

【0033】

各感光性組成物はさらに、光分解により遊離基を発生する少なくとも1種の遊離基発生光開始剤を含む。通常、光開始剤は、化学線の光により活性化される遊離基発生付加重合開始剤であり、室温の近傍で(たとえば、約20~約80で)熱的に不活性である。アクリレートを光重合することが知られている任意の光開始剤を使用することができる。光開始剤としては、キノキサリン化合物(ビシナルポリケタールドニル化合物、アルファカルボニル)、アシロインエーテル、トリアリールイミダゾリル二量体、アルファ-炭化水素置換芳香族アシロイン、多核キノン、および当技術分野で公知のs-トリアジンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

好適な光開始剤としては、芳香族ケトン、たとえば、ベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、2,3-ベンゾアントラキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、ベンジルジメチルケタール、および他の芳香族ケトン、たとえば、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、たとえば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン

エチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルおよびベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、および他のベンゾインが挙げられる。光開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(イルガキュア(Irgacure)(登録商標)184)、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾジメチルケタール(イルガキュア(Irgacure)651)、2,2-ジエチルオキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(ダロキュア(Darocur)(登録商標)1173)(独国ダルムシュタットのイー・メルク(E. Merck of Darmstadt, Germany)から入手可能)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(ダロキュア(Darocur)(登録商標)2959)、2-メチル-1-[(4-メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン(イルガキュア(Irgacure)(登録商標)907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン(イルガキュア(Irgacure)(登録商標)369)、ポリ{1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン}(Esacure(エサキュア)KIP)、[4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタノン(クオンタキュア(Quantacure)(登録商標)BMS)(英国ロンドンのグレート・レイク・ファイン・ケミカル社(Great Lake Fine Chemicals Limited Of London, England)製)、およびジ-カンホルキノンが挙げられる。最も好適な光開始剤は、暴露時に黄変しない開始剤である。そのような光開始剤としては、ベンゾジメチルケタール(イルガキュア(Irgacure)(登録商標)651)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(ダロキュア(Darocur)(登録商標)1173)、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン(イルガキュア(Irgacure)(登録商標)184)および1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン(ダロキュア 2959)が挙げられる。フルオロリンク(Fluorolink)(登録商標)-TおよびC6DIACRYLは混和性が十分に高いので、従来の光開始剤をUV硬化に使用することができる。3M社製の材料L-12043およびL-9367のようなより高フッ素化された多官能性アクリレートでは、フッ素化光開始剤を使用することが可能である。

10

20

30

【0035】

遊離基発生光開始剤は、十分な化学線に暴露して光重合性化合物の光重合を行うのに十分な量で各光重合性組成物中に存在する。光開始剤は、一般的には全組成物の約.01重量%~約10重量%、より普通には組成物の全重量を基準にして約.1重量%~約6重量%、より好適には約.5重量%~約4重量%の量で存在する。

【0036】

目的および感光性組成物の最終用途に応じて、他の添加剤を感光性組成物に添加してもよい。これらの例としては、溶媒、酸化防止剤、光安定剤、増量剤、充填剤、たとえば、シリカ、チタニア、ガラススフェアなど(とくに、ナノスケールレジームの場合、すなわち、約100nm未満の粒子サイズを有するもの)、染料、遊離基捕捉剤、コントラスト増強剤、ニトロソおよびUV吸収剤が挙げられる。酸化防止剤としては、フェノール類、とくにヒンダードフェノール類のような化合物、たとえば、ニューヨーク州タリータウンのチバ・カイギー社(Ciba-Geigy Corporation Corporation of Tarrytown New York)製のイルガノックス(Irganox)(登録商標)1010、硫化物、有機ホウ素化合物、有機リン化合物、チバ・カイギー社から商品名イルガノックス(登録商標)1098として入手可能なN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナムアミド)が挙げられる。光安定剤、より特定的には、ヒンダードアミン光安定化剤としては、デラウェア州ウィルミントンのサイテック・インダストリーズ(Cytac Industries of Wilmington, Delaware)から商品名「サイアソープ(C

40

50

y a s o r b) (登 録 商 標) U V - 3 3 4 6 」 として入手可能なポリ [(6 - モルホリノ - s - トリアジン - 2 , 4 - ジイル) (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] - ヘキサメチレン [(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] が挙げられるが、これに限定されるものではない。増量剤には、ベイリー (B a i l e y) モノマーとして知られる螺旋状モノマーのような材料が包含される。染料の例としては、メチレングリーン、メチレンブルーなどが挙げられる。好適な遊離基捕捉剤としては、酸素、ヒンダードアミン光安定化剤、ヒンダードフェノール、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ遊離基 (T E M P O) などが挙げられる。好適なコントラスト増強剤としては、ニトロンのような他の遊離基捕捉剤が挙げられる。UV吸収剤としては、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。これらの添加剤は、組成物の全重量を基準にして、約0%~約6%、通常、約0.1%~約1%の量で含有させてもよい。全組成物の成分はすべて、互いに混合された状態であり、最も好適には実質的に均一な混合物の形態である。

【0037】

バッファー層上に薄膜または厚膜の形態でコア感光性組成物を形成した後、コア層を描くように化学線を膜上に向ける。すなわち、コア層の表面上の化学線のパターンにより、コアの位置および寸法を決定する。光重合性組成物が所望のパターンで重合されるように、かつ膜の他の領域が未反応のまま残存するように、放射パターンを選択しなければならない。本発明に係るフォトリソグラフィは、所要の継続時間にわたり所要の波長および強度の化学線に重合性組成物を暴露することにより、従来のように調製される。本明細書中で使用される「化学線」という用語は、電子ビーム、イオンもしくは中性子ビーム、またはX線だけでなく、スペクトルの可視、紫外、または赤外領域の光としても定義される。化学線は、インコヒーレント光の形態であってもコヒーレント光の形態であってもよく、たとえば、レーザーからの光であってもよい。作用光源、ならびに暴露手順、回数、波長、および強度は、所望の重合度、フォトリソグラフィの屈折率、および当業者に公知の他の因子に依存して、広範に変化させてもよい。そのような従来の光重合プロセスおよびその操作パラメーターは、当技術分野で周知である。

【0038】

化学線源および放射線の波長は、広範に変化させることが可能であり、これまでに用いられてきた波長および光源はいずれも、使用することができる。一実施形態では、一般に加工前に受ける放射線への暴露(たとえば、室内灯への暴露)により重合性材料の早期重合が起こらないように、比較的短い波長(すなわち高エネルギー)の放射線を用いて光化学励起を行う。したがって、紫外光(波長300~400nm)への暴露が便利である。深紫外光(波長190~300nm)による暴露もまた有用である。便利な光源は、所望の加工波長を選択するための適切な光学フィルタを備えた高圧水銀キセノンアークランプである。短波長コヒーレント放射線もまた、本発明を実施するのに有用である。350nm近傍のいくつかの波長でUVモードで動作するアルゴンイオンレーザーが望ましい。波長257nm近傍の出力を有する周波数二週倍アルゴンイオンレーザーもまた、極めて望ましい。あるいは、レーザーのように高強度の化学線源により開始される多光子過程を加工に利用することもできる。電子ビーム硬化を用いれば、光開始剤なしで上記のフッ素化モノマーを硬化させることが可能である。電子ビームまたはイオンビーム励起が利用可能である。暴露時間は、通常、数秒~約10分間の範囲である。温度は、通常、約10~約60の範囲であるが、室温がより好適である。さらに、ペルオキシドまたは他の熱開始剤を用いてこれらの材料を熱硬化させることも可能である。

【0039】

化学線の空間的プロファイルの制御、すなわち、化学線が光重合性材料の層に当たる場所の制御は、従来の方法により行うことが可能である。たとえば、従来法の1つでは、所望のコアパターンを備えたマスクを化学線源と光重合性組成物膜との間に配置する。マスクは、放射線が膜表面の所望の領域のみに当たるように透明領域と不透明領域とを有する。薄膜のマスク暴露は、当技術分野で周知であり、膜上にコアパターンを印刷するための接触

、近接、および投影の技術を含みうる。空間的制御を行う他の従来法は、レーザービームまたは電子ビームのような指向性または集束性のビームを含む化学線の線源を使用することである。そのようなビームは、光重合性材料膜表面の小さい領域だけと交差する。所望のコアのパターンは、ビームを所定の空間で走査することにより、または交点が固定ビームに対して変化するように基板を移動させることにより、この小さい交点を膜表面上で移動させることにより達成される。ビーム源を用いるこれらのタイプの暴露は、直接書込み法として当技術分野で知られている。導波路コアの正確な断面形状およびコアの面に形成されるグレーデッドインデックスの領域の幅および度合は、直接書込み製造法およびマスク暴露製造法のいずれの場合にも、光源のコリメーション度により影響を受ける。所望の結果に依存して、コリメーション度を広範に変化させることが可能である。一般的には、導波路コア構造を規定するために比較的コリメーション度の大きい光源を使用することが好ましい。コリメーションを10度未満の角度の範囲内にすることが有用である。

10

【0040】

コア層の光重合性組成物を重合させてコア層のあらかじめ決められたパターンを形成した後、次に、パターンを現像することにより、非画像領域を除去し、あらかじめ決められたパターンを残存させる。任意の従来の現像方法を用いることができる。たとえば、非照射組成物の溶媒でフラッシングすることができる。そのような溶媒としては、アルコールやケトンのような極性溶媒が挙げられる。有用な溶媒は、アセトン、メタノール、プロパノール、テトラヒドロフラン、およびエチルアセテートであり、高フッ素化モノマーの場合、商品名「ガルデン (Galden) (登録商標)」としてオーシモント (Ausimont) により販売されているようなフルオロエーテル溶媒が好適である。

20

【0041】

下層を完全に硬化させる必要はなく、部分重合するだけでもよい。部分重合とは、いくつかのアクリレート基が重合後に存在することを意味する。つまり、すべてのアクリレートが飽和炭化水素に変換されるわけではない。これは、アクリレート基の数の0%超、通常、約10%超、最も好適にはアクリレート基の約25%超が、未反応のまま残存することを意味する。未反応基の数の上限は、モノマーのゲル化点に依存し、そしてゲル化点は官能価 (モノマー1個あたりのアクリレート基の数) に依存する。官能価が整数 f に等しいとき、未反応基の上限は、ゲル化を引き起こすのに十分であり、近似的に関係式 $(1 - 1/f) \times 100\%$ により与えられる。例を挙げると、テトラアクリレートモノマーの場合、残存する未反応基の数は75%未満であり、ジアクリレートモノマーの場合、残存する未反応基の数は50%未満である。次に続く層を適用する前に層を部分重合したとき、層はその界面で混合可能になる。この混合により、層の密着が改良され、場合により、これを用いて界面における屈折率分布を制御することができる。本発明の他の実施形態では、導波路は、ゲルマニウムドーパガラス組成物のようなドーパガラス組成物を含みうる。

30

【0042】

次に、導波路コアに回折格子を付与する。位相マスクを介して導波路コアをレーザー照射ビームに暴露する。位相マスクは、当技術分野で周知である。レーザーのタイプは、当技術分野で周知であり、当業者であればその強度を容易に決定することができる。好適なレーザーの例としては、UVモードで動作するアルゴンイオンレーザー、周波数二週倍アルゴンイオンレーザー、および周波数三週倍YAGレーザーが挙げられる。図1は、多層導波路4を備える基板2を示している。好適な位相マスク6を導波路4の長手軸上かつそれに沿って配置する。次に、導波路の長手軸に対して角度 θ で走査されるレーザー照射ビーム8に位相マスク6を介して導波路4を暴露する。角度 θ は、導波路に屈折率の変化を引き起こしかつ導波路に位相マスクパターンに対応するアポダイズブラッグ格子を付与するのに十分な条件下で長手軸に対して0°超かつ90°未満の範囲をとりうる。通常、角度 θ は、約1°~約45°、より普通には約3°~約15°の範囲である。図1に示されるように、レーザービームは、より強度の大きい中央領域10および徐々に強度低下する領域12を有するなだらかに変化するグレーデッド強度プロファイル (たとえば、ガウス型強度プロファイル) を有する。導波路上にオーバークラッド組成物を適用する工程は、コアに

40

50

格子を付与する前または付与した後に行うことが可能である。通常、すべての層（すなわち、コア、オーバークラッド、アンダークラッド、およびバッファ）に格子が付与されるように、オーバークラッドを適用してから格子を付与する。

【0043】

すべての層を完全硬化させる最終硬化線量と同じように、格子を付与する線量（表面の単位矩形あたりの全放射エネルギー）は、典型的には、前の製造工程時に各層を部分硬化させるのに利用した線量の約10倍～約500倍である。最も好適には、最終硬化線量は、この中間線量の約100倍である。このようにして、初期製造工程時に層をそれらの界面で混合すれば、共有結合による層間の良好な密着が保証される。最終的には、所望の構造が最終硬化工程で所定の位置に固定されるので、さらなる構造変化は起こらないであろう。

10

【0044】

提示したリソグラフィ法を用いるプレーナ導波路の作製のほかに、反応性イオンエッチング、マイクロレプリカ作製、直接レーザー書込み、またはレーザーアブレーションにより、導波路コアを作製することも可能であろう。

【0045】

材料の可撓性により、所望の機械的ロバスト性を備えたデバイスの製造が可能になる。デバイスが極高温または極低温に暴露されたときでさえも、亀裂が回避される。材料の良好な密着性のおかげで、高温や高湿のようないくつかの過酷な環境でさえも離層を起こすことなくさまざまな基板上にロバストなデバイスを作製することができる。デバイス製造技術と半導体産業手順との適合性により、ハイブリッド光電子回路の開発が可能になる。

20

【0046】

本発明の導波路は、いくつかの便利な断面形状のいずれかを有してもよい。たとえば、上面および側面を、円形、多角形、正方形、長方形、台形、さらには放物線またはガウス曲線のような丸形にし、バッファに接触する底面をフラットにすることができる。以下の実施例を用いて本発明について具体的に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0047】

(実施例1)

シリコンウェーハを清浄化し、次に、アクリレート配合物に対する密着性を付与するためにシラン処理する。75：25重量パーセントペルフルオロポリエーテルジアクリレート（L-9367）/フッ素化テトラアクリレート（F60TA）を光開始剤とブレンドして含むバッファ材料の層を処理されたウェーハにスピン塗布する。次に、化学線に全面暴露することによりバッファ層を部分硬化させる。次に、92：8重量パーセントフッ素化テトラアクリレート（F60TA）/フルオロアルキルアクリレート（2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン-1, 6-ジイルジアクリレート）（8個のフッ素原子を有する）を光開始剤とブレンドして含むコア材料の層をバッファ層にスピン塗布する。この材料は、バッファ層よりも高い屈折率を有するように選択した。コア層の厚さは、導波路の所望の高さに依存し、典型的には、単一モードガイドの場合、5～9ミクロンの範囲である。次に、マスクを介してコア材料をUV光に暴露する。コアの所望の幅および周囲のクラッドの所望の密着度が達成されるように、コア暴露線量を調整する。次に、溶媒を用いて非暴露材料を現像除去する。次に、フッ素化テトラアクリレートを光開始剤とブレンドして含むオーバークラッド材料の層をコアにスピン塗布する。次に、オーバークラッドをUV光に暴露して部分硬化させる。次に、位相マスクを導波路上に配置する。次に、おおよそそのガウス型強度分布を有するレーザービームに位相マスクを介して導波路を暴露する。導波路および位相マスクを固定状態に保持し、導波路の長手軸に対して10°の角度で位相マスクを介して一定の速度で導波路上でビームを掃引する。次に、すべて層を最終線量で硬化させる。最終線量は全層に進入し、下側層の硬化だけでなくトップ層の硬化をも終了させる。その際、アボダイズ格子が導波路に付与される。

30

40

50

【0048】

(実施例2)

25重量パーセント(wt%)のフッ素化テトラアクリレートF60TA、75wt%のフッ素化ジアクリレートL-9367を含む混合物を2wt%のフッ素化光開始剤とブレンドして均一溶液を形成する。次に、この溶液をシリコン基板上にスピン塗布し、約15mW/cm²の放射照度で高圧水銀キセノンランプ下で硬化させ、厚さ10μmのバッファを形成した。バッファは、1.313の屈折率を有する。92wt%のフッ素化テトラアクリレートF60TA、7wt%のフッ素化ジアクリレート「C6DIACRY」を含むコア混合物を1wt%の光開始剤ダロキュア(Darocure)(登録商標)1173とブレンドして均一溶液を形成する。次に、コア溶液をバッファ層上に塗布した。フォトマスクを介してコア層を水銀キセノンランプに暴露し、現像し、1.336の屈折率を有する厚さ6μmのコアを形成した。

10

【0049】

99wt%のフッ素化テトラアクリレートF60TAおよび1wt%の光開始剤ダロキュア(Darocure)(登録商標)1173を含むオーバークラッド組成物をブレンドして均一溶液を形成した。次に、この溶液はコア上にスピン塗布し、水銀ランプ下で硬化させ、1.329の屈折率を有する厚さ12μmのオーバークラッドを形成した。屈折率はすべて1550nmにおける値が与えられている。次に、位相マスクを導波路上に配置する。次に、おおよそのガウス型強度分布を有するレーザービームに位相マスクを介して導波路を暴露する。導波路および位相マスクを導波路の長手軸に沿って平行移動させ、レーザービームを固定状態に保持する。レーザービームは、導波路の長手軸に対して10°の角度で位相マスクを介して導波路上を移動する。次に、すべて層を最終線量で硬化させる。最終線量は全層に進入し、下側層の硬化だけでなくトップ層の硬化をも終了させる。その際、アポダイズ格子が導波路に付与される。

20

【0050】

好適な実施形態を参照しながら本発明について具体的に提示および説明を行ってきたが、当業者であれば、本発明の精神および範囲から逸脱することなく種々の変更および修正を行いうることは容易に理解されよう。特許請求の範囲は、開示された実施形態、以上に論じたその代替形態、およびそれらのすべての等価形態を包含すると解釈されるものとする。

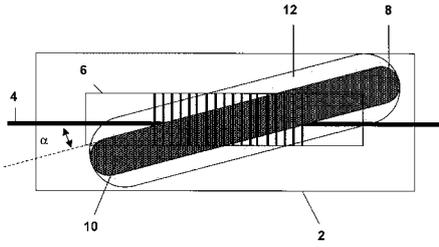
30

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】ある角度でプレーナ導波路および位相マスクを交差するレーザービーム配光を示す概略図である。

【 図 1 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

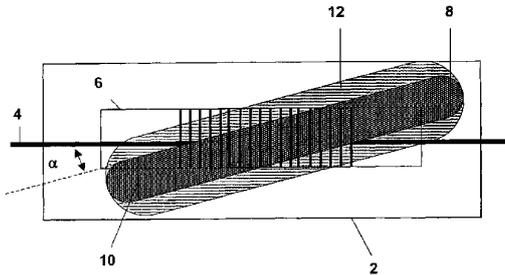
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 March 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/025646 A1

- (51) International Patent Classification: **G02B 6/34** (74) Agent: SUGGS, James, V.; Corning Incorporated, 1 Riverfront Plaza, Patent Department, SP-TI-3-1, Corning, NY 14831 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/27819
- (22) International Filing Date: 29 August 2002 (29.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/952,201 14 September 2001 (14.09.2001) US
- (71) Applicant: CORNING INCORPORATED [US/US]; 1 Riverfront Plaza, Corning, NY 14831 (US).
- (72) Inventor: ELDADA, Louay; 169 Concord Avenue, Lexington, MA 02421 (US).
- (81) Designated States (national): CA, CN, JP.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Published:
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: METHOD FOR APODIZING A PLANAR WAVEGUIDE GRATING



(57) Abstract: A method for making an apodized Bragg grating in a photosensitive, planar, linear waveguide. A photosensitive, planar, linear waveguide (4) is provided on a surface of a substrate (2). A patterned phase mask (6) is placed between the waveguide and a laser beam (8). The waveguide is exposed through the phase mask to the laser beam wherein either the laser beam is moving at a substantially constant velocity with respect to the substrate and phase mask, or the substrate and phase mask are moving at a substantially constant velocity with respect to the laser beam. The beam has a smoothly varying intensity profile, and the exposure is conducted at an angle of more than 0 and less than 90 (degrees) to the longitudinal axis of the waveguide under conditions sufficient to induce a modulation in the index of refraction of the waveguide and impart an apodized Bragg grating in the waveguide corresponding to the phase mask pattern.

WO 03/025646 A1

METHOD FOR APODIZING A PLANAR WAVEGUIDE GRATING

5

BACKGROUND OF THE INVENTION**1. Field of the invention**

The present invention relates to optical waveguides, and particularly to a method for making optical waveguides having refractive index gratings. More specifically, the invention is directed to a method for making an apodized Bragg grating impressed on a planar optical waveguide.

10

2. Technical Background

Communication systems now increasingly employ optical waveguides that, because of their high speed, low attenuation and wide bandwidth characteristics, can be used for carrying data, video and voice signals concurrently. Multilayer optical waveguiding structures are used to build integrated optical circuits that route and control optical signals in a optical fiber communication system. It is possible to produce polymeric optical waveguides and other optical devices which transport optical signals via optical circuitry or optical fiber networks. In optical communication systems, messages are transmitted at infrared optical frequencies by carrier waves that are generated using sources such as lasers and light-emitting diodes.

15

20

The operation of an optical waveguide is based on the fact that when a core medium which is transparent to light is surrounded or otherwise bounded by

25

WO 03/025646

PCT/US02/27819

2

a cladding medium having a lower refractive index, light introduced along the core medium's axis is highly reflected at the boundary with the surrounding cladding medium, thus producing a light-guiding effect. Optical waveguides can be made from any material that transmits light. Examples of suitable waveguide materials are polymeric materials and silica doped with germanium. One method used to form an optical waveguide device involves the application of standard photolithographic processes. Photopolymers are of particular interest for optical applications because they can be patterned by photolithographic techniques which are well known in the art. Photopolymers also offer opportunities for simpler, more cost-effective manufacturing processes. Lithographic processes are used to define a pattern in a light-sensitive, photopolymer-containing layer deposited on a substrate. This layer may itself consist of several layers composed of the same or different polymeric materials having dissimilar refractive indices, to form a core, overladding, underladding and buffer layers or structures. In practice, most planar waveguide structures have a configuration wherein a buffer layer is applied to a silicon substrate, then an underclad is applied to the buffer, followed by application and patterning of a core layer, and followed finally by application of an overclad. In some instances, the buffer layer can serve as the underclad. If these multiple layers are not optimized, several problems may occur. These include high optical loss due to absorption of light by the substrate; high polarization dependent loss; if heating is performed for tuning or switching, the increase of temperature may alter the index of refraction in such a way as to push light at least partially out of the core where it can interact with the cladding and/or the substrate to produce a variety of unwanted interactions which can, for example, lead to loss; and if the waveguide incorporates a grating, secondary

reflections or an unwanted broadening of the wavelength of the reflected signal may be observed.

There is interest in these optical communication systems because they offer several advantages over electronic communications systems using copper wires or coaxial cable. Optical communications systems have a greatly increased number of channels of communication, as well as the ability to transmit messages at much higher speeds than electronic systems. An important extension of these communication systems is the use of wavelength division multiplexing, by which a given wavelength band is segmented into separate wavelengths so that multiple traffic channels can be carried on a single installed line. This requires the use of multiplexers and demultiplexers which are capable of dividing the band into given wavelengths which are separate but closely spaced. Adding individual wavelengths to a wideband signal, and extracting a given wavelength from a multi-wavelength signal require wavelength selective devices, and this has led to the development of a number of add/drop filters. Since wavelength selectivity is inherent in a Bragg grating, those skilled in the art have devised a number of grating assisted devices for adding or extracting a given wavelength with respect to a multi-wavelength signal. Typical optical waveguides propagate waves by the use of the light confining and guiding properties of a central core and a surrounding cladding of a lower index of refraction. Since wave energy is principally propagated in the core, add/drop filters or couplers have been developed using Bragg gratings formed in the core region of a waveguide. However, in order to reduce coupling losses to cladding modes, it is preferable to form Bragg gratings in both the core and in the surrounding cladding regions. Wavelength selectivity is established by the embedded grating which provides

WO 03/025646

PCT/US02/27819

4

forward or backward transmission of the selected wavelength, depending on chosen grating characteristics.

For modern communication systems, however, this approach has a number
5 of functional and operative limitations, pertaining to such factors as spectral selectivity, signal to noise ratio, grating strength, temperature instability and polarization sensitivity. For example, modern applications require that any
add/drop filter based upon this concept be very efficient at routing channels, have
a strong grating which can be selectively and precisely placed at or adjusted to a
10 specific wavelength and yet have a limited bandwidth, be temperature insensitive, compact, low cost, and not subject to spurious reflections or noise in the chosen wavelength band.

Photosensitive waveguide materials cause the refractive index of that
15 material to be susceptible to increase upon exposure to actinic radiation. Hence, a preferred method of writing a grating refractive index profile involves exposing a waveguide to a laser beam through a phase mask. Optical waveguide refractive
index Bragg gratings are periodic or aperiodic variations in the refractive index of
a waveguide. Gratings may be formed by physically impressing a modulation on
20 the waveguide or by causing a modulation of the refractive index along the waveguide using photolithographic or other methods known in the art. Gratings
written into the core of a waveguide or into the core and surrounding cladding of
a waveguide are important components for many applications in optical fiber
communication and sensor systems. To automate the fabrication process, it is
25 desirable to write this refractive index profile into a waveguide in a single process step, i.e., with a single pass of the laser beam over the waveguide.

WO 03/025646

PCT/US02/27819

5

An optical waveguide provided with a Bragg reflection grating of uniform refractive index modulation, uniform pitch and high (>90%) peak reflectance has a spectral width directly proportional to the amplitude of the refractive index modulation. The main peak in the reflection spectrum of a grating with uniform modulation of the index of refraction is accompanied by a series of sidelobes at adjacent wavelengths. The sidelobes are caused by partial reflection of adjacent wavelengths and are undesirable. The side-band level can be reduced by apodization of the grating modulation amplitude in such a way that the strongest refractive index modulation occurs at the center of the grating, with the modulation amplitude decaying smoothly away to a low value at each end of the grating. Apodization reduces the level of the out of band reflectance to achieve suppression of the ghost images or sidelobes.

Apodizing the grating, thereby lowering the intensity of the sidelobes, is desirable in devices where high rejection of nonresonant light is required. In most of these applications, one desires that the apodization process also keep the average index of refraction constant across the grating length, which is sometimes difficult to achieve in a single-step process by controlling only the laser beam. Variation of the index modulation by changing the ultraviolet exposure along the length of the grating causes the magnitude of the refractive index modulation to vary and may cause the average photo-induced refractive index to vary. The average index variation leads to undesirable effects on the resonant wavelength of the grating and widens the grating spectral response. Keeping the average index of refraction constant during the apodization process is especially difficult if the waveguide material is silica doped with germanium. To alleviate these

WO 03/025646

PCT/US02/27819

6

symptoms, after apodizing the grating to generate the non-uniform refractive index modulation, it may be necessary to apply a second compensating exposure to insure that the average photoinduced refractive index is constant along the length of the waveguide. One prior approach to create the desired apodization profile and uniform average refractive index has been by dithering the waveguide to decrease refractive index fringe visibility at specified locations along the waveguide length, but these techniques require complex mechanical fixtures for the phase mask and waveguide that can be vibrated yet precisely positioned.

10 The present invention provides a simple solution to the apodization problem by exposing the photosensitive waveguide through a phase mask to a laser beam scanned at an angle of more than 0° and less than 90° to the longitudinal axis of the waveguide. Either the laser beam is moved at a constant velocity with respect to the substrate and phase mask, or the substrate and phase mask are moved at a constant velocity with respect to the laser beam. The beam has a smoothly varying intensity profile (for example, a Gaussian profile), and the exposure is conducted under conditions to induce a change in the index of refraction to the waveguide and impart an apodized Bragg grating in the waveguide corresponding to the phase mask pattern.

20

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention provides a process for forming an apodized Bragg grating in a photosensitive, planar, linear waveguide which comprises:

25 providing a photosensitive, planar, linear waveguide on a surface of a substrate, which waveguide defines a longitudinal axis;

WO 03/025646

PCT/US02/27819

7

positioning a patterned phase mask between the waveguide and a laser beam ;

exposing the waveguide through the phase mask to the laser beam wherein either the laser beam is moving at a substantially constant velocity with respect to the substrate and phase mask, or the substrate and phase mask are moving at a substantially constant velocity with respect to the laser beam, which beam has a smoothly varying intensity profile, and which exposure is conducted at an angle of more than 0° and less than 90° to the longitudinal axis under conditions sufficient to induce a change in the index of refraction to the waveguide and impart an apodized Bragg grating in the waveguide corresponding to the phase mask pattern.

The invention further provides a process for forming a planar, linear waveguide having an apodized Bragg grating which comprises:

15 applying an undercladding composition to the surface of a substrate;
forming a photosensitive, planar, linear waveguide on the undercladding, which waveguide defines a longitudinal axis;
positioning a patterned phase mask between the waveguide and a laser beam;
20 exposing the waveguide through the phase mask to the laser beam wherein either the laser beam is moving at a substantially constant velocity with respect to the substrate and phase mask, or the substrate and phase mask are moving at a substantially constant velocity with respect to the laser beam, which beam has a smoothly varying intensity profile, and which exposure is conducted at an angle
25 of more than 0° and less than 90° to the longitudinal axis under conditions sufficient to induce a change in the index of refraction to the waveguide and

WO 03/025646

PCT/US02/27819

8

impart an apodized Bragg grating in the waveguide corresponding to the phase mask pattern; and

5 applying an overcladding composition onto the waveguide either before or after exposure, wherein the overcladding composition and the undercladding composition have an index of refraction less than that of the waveguide. Preferably the overcladding layer is applied before laser exposure so that an apodized Bragg grating is formed in the waveguide and in the underclad and overclad regions surrounding the waveguide.

10

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic representation of a laser beam light distribution crossing a planar waveguide and phase mask at an angle.

WO 03/025646

PCT/US02/27819

9

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The first step in conducting the process of the invention is to provide a photosensitive, planar, linear waveguide on a surface of a substrate. The waveguide of the invention comprises a substrate; an optional buffer and/or underclad layer on a surface of the substrate; a light-transmissive single-mode waveguide core fabricated directly on the surface of the substrate, underclad or buffer layer; and an overcladding layer on a top surface of the core and on side walls of the core. An important feature of the invention is that the core has an index of refraction which is greater than an index of refraction of the directly adjacent material layers (whether overcladding, undercladding, buffer or substrate). A suitable technique for forming a waveguide is described in U.S. patent application serial number 09/846,697, filed May 1, 2001, which is incorporated herein by reference.

15 The substrate may be any material on which it is desired to establish a waveguide including materials such as silicon, silicon oxide, gallium arsenide, silicon nitride, glass, quartz, plastics, ceramics, crystalline materials and the like. The substrate may or may not contain other devices, for example, topographical features such as grooves or electrical circuits or electro-optic devices such as laser diodes. Since the substrates of this invention may be absorbing at optical wavelengths of importance to telecommunications, any portion of the propagating light that reaches the substrate is subject to absorption. Absorption of light by the substrate leads to an undesirable polarization-dependent loss of optical power from the propagating signal. The purpose of an intermediate underclad and/or buffer layer is to restrict the penetration of the light into the substrate and to prevent any significant amount of the light from reaching the substrate. One may optionally

20

25

apply an adhesion promoting tie composition layer onto the surface of the substrate prior to applying subsequent undercladding or buffer layers. One suitable adhesion promoter is (3-methacryloxypropyl)trichlorosilane).

5 The waveguide core, the optional buffer and/or undercladding layer and the overcladding layer may be any material that transmits light. Examples of suitable materials for planar waveguides are polymeric materials and silica doped with germanium. The preferred materials for this invention are polymeric materials due to the ease of waveguide fabrication using such materials. The
10 polymeric underclad and/or buffer layer may be applied in a number of different ways known in the art, such as spin coating, dip coating, slot coating, roller coating, doctor blading, liquid casting or the like. They may comprise photopolymerizable compounds, such as acrylate compounds. Useful acrylate compounds are described below. Once the layer of photopolymerizable material
15 is deposited onto the surface of the substrate, it is at least partially polymerized by an overall exposure to actinic radiation. Usually the undercladding and buffer layers have a total thickness of from about 3 microns to about 500 microns. Total thicknesses of from about 5 microns to about 100 microns are suitable and especially those from about 8 to about 30 microns. In order to promote adhesion
20 between subsequently applied polymer layers and in some cases to control the gradation of index of refraction at the interface, the initially applied layers, including said buffer layer, can be purposefully left substantially undercured in order to promote the interpenetration of monomers and the formation of covalent bonds between layers.

25

After the underclad and/or buffer layers are deposited and partially polymerized, a core is formed on the surface of the buffer layer. In one embodiment, the core is formed by depositing a light-transmissive, single-mode photosensitive core layer onto the surface of the underclad or buffer layer. A layer of a core photopolymerizable composition is deposited using well known techniques such as spin coating, dip coating, slot coating, roller coating, doctor blading, liquid casting or the like. The photosensitive core layer is then imagewise exposed to actinic radiation and developed, thereby removing non-image areas of the core layer and not removing imaged areas of the core layer. After the layer is developed, a patterned, light-transmissive core is formed on the under layer and a portion of the under layer is partially revealed. The structure of the core at this stage of fabrication is commonly described as a standing rib. In another embodiment of the invention, the core layer is formed by depositing a light-transmissive, polymeric core layer material onto the surface of the under layer. The core pattern may be produced using well known pattern deposition additive techniques or other subtractive techniques such as reactive-ion-etching. In either embodiment, the core has a cross-sectional width about equal to its cross-sectional height. Usually the core layer has a cross-sectional width and height which each range from about 1 μm to about 12 μm , more suitably the core has a cross-sectional width and height which each range from about 4 μm to about 8 μm . It is also usual that the width of the core is no more than about twice the height of the core, and the height is no more than about twice the width. Further, usually the core is single-mode in each of its width and height and has about the same height and width. Usual waveguide sizes include cores having a height and width which may be equal to one another and both about 2 μm , about 3 μm , about 4 μm , about 5 μm , about 6 μm , about 7 μm , about 8 μm , about 9 μm , or about 10

μm. In order to minimize coupling losses to standard single-mode glass fiber, for example to SMF-28 sold by Corning Incorporated, a core cross-sectional dimension between 6 x 6 microns and 8 x 8 microns may be used. It is preferred that the core has a cross-sectional width and a cross-sectional height, which
5 together with the value of Δn are selected such that the waveguide is single-mode for all optical communication wavelengths greater than about 1300 nm, desirably greater than about 1520 nm. Materials for the core layer include polymerizable acrylate materials which are described in detail below.

10 After the core is formed, an overcladding layer is deposited onto a top surface of the core, onto side walls of the core and onto the revealed portions of the under buffer layers. The photopolymerizable overcladding layer may also be applied via the above mentioned techniques and then overall exposed to actinic radiation. The overcladding layer can be any material capable of keeping applied
15 light confined in the core and in the regions immediately surrounding the core and may comprise polymerizable acrylate compounds which are described in detail below. In one embodiment the overcladding layer usually has a thickness measured from the top of the core of from about 3 to about 30, more usually from about 5 to about 20, and more suitably from about 8 to about 15 microns. The
20 waveguides are formed using photopolymerizable optical materials that include mixtures of monomeric and oligomeric components which are blended to provide a desired index of refraction for each layer. The particular index of refraction for each layer has a significant effect on the performance of the waveguide.

25 In the usual applications of the invention, the waveguiding structures produced are single-mode. Ensuring that a waveguide will be single-mode entails

maintaining a certain relationship between the physical cross-sectional size and shape of the waveguide and the value of Δn . Generally if the dimension of the waveguide is held fixed, then there is a maximum (cutoff) value of Δn that can not be exceeded if the waveguide is to be single-mode. Similarly, if the value of Δn is held fixed, then there is a maximum cross-sectional dimension for the waveguide that can not be exceeded, if the waveguide is to be single-mode. Generally, the refractive index of the core is in the range of from about 0.1% to about 10% higher than the refractive index of the surrounding cladding or other directly adjacent materials or more usually the refractive index of the core is about 0.4% to about 3.5% higher than the surrounding cladding or other directly adjacent materials.

The compositions used to form each of the buffer, undercladding, overcladding layer and core each may comprise a photopolymerizable compound and a photoinitiator. The photopolymerizable compound may be a monomer, oligomer or polymer which is an addition polymerizable, nongaseous (boiling temperature above 30°C at normal atmospheric pressure), ethylenically unsaturated compound containing at least one terminal ethylenically unsaturated group, and is capable of forming a high molecular weight polymer by free radical initiated, chain propagating addition polymerization. Such compounds are well known in the art. In order to make planar polymeric optical waveguides, it is necessary to finely control the refractive index of various core and cladding layers. This can be achieved by tailoring the structure of the monomer used in a particular coating layer to achieve the desired refractive index. In practice, it is easier to blend several miscible monomers of different refractive indexes together to get the desired refractive index needed. The monomers are selected such that

WO 03/025646

PCT/US02/27819

14

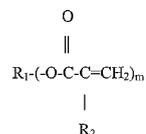
the formed polymerized element has the desired refractive index as described above. The determination of the refractive index for the particularly selected polymerized compositions are easily determinable by those skilled in the art. Multifunctional acrylate monomers are suitable. The generalized structure of the

5 multifunctional acrylates is given below:

WO 03/025646

PCT/US02/27819

15



5

For the core, m may range from 1 to about 6; R_2 is H or CH_3 , and R_1 is a linkage of aliphatic, aromatic or aliphatic and aromatic mixed organic molecular segments. Suitably R_1 is an alkylene, alkylene oxide, aryene oxide, aliphatic polyether or polyester moiety and R_2 is preferably H. To ensure solvent resistance of the film and high contrast photolithography, crosslinked polymers and therefore multifunctional acrylate monomers ($m \geq 2$) are suitable. It is also desirable to reduce stress induced scattering optical loss of the final waveguiding device by using flexible, low glass transition temperature (T_g) polymers. It is known in the art that the glass transition temperature (T_g) of a crosslinked polymer depends on the crosslinking density and the structure of the linkage between crosslinking points. It is also known that both low crosslinking density and flexible linkage require a low T_g . To ensure low crosslinking density, monomers with $1 \leq m \leq 3$, ideally $m = 2$, and long linkage segments between two ethylenically unsaturated functionalities are useful. For this invention, long linkage segments are those which have an average molecular chain length of at least about 4 carbon atoms or larger and suitably 6 or larger. Suitable flexible linkage structures include alkylenes with chain length larger than about 3 carbon atoms, poly(ethylene oxide), poly(propylene oxide), ethoxylated bisphenol A, polyethers, thioethers, aliphatic and aromatic hydrocarbons, ethers, esters and

25

polysiloxanes, etc. These may optionally be substituted with any pendant group which does not detract from the ability of the polymerizable compound to photopolymerize or add undue loss at the light wavelengths of interest, e.g., wavelengths of 1.31 and 1.52-1.63 microns for telecommunications. Suitable substituents nonexclusively include alkyl, aryl, alkoxy and sulfoxide groups, etc.

To ensure high resistance to thermal degradation and discoloration, thermally stable molecular structures of R_1 are suitable. Such R_1 segments should be free of thermally susceptible moieties such as aromatic urethane and amide groups. In order to ensure low birefringence, R_1 linkages with low stress optic coefficient and optical polarizability are usual. For the overladding layer, the acrylate is also as described above, however, the average molecular chain length between ethylenically unsaturated functionalities may be about 6 carbon atoms or longer, usually 8 or longer and more suitably 12 or longer. Suitable flexible linkage structures include alkylenes with chain length larger than 6 carbon atoms, poly(ethylene oxide), poly(propylene oxide) and ethoxylated bisphenol A. In an embodiment of the invention, materials for each layer also include polymerizable esters and partial esters of acrylic acid and of aromatic and aliphatic polyols containing 2 to 30 carbon atoms. The partial esters and esters of polyoxyalkylene glycols are also suitable. Examples are ethylene glycol diacrylate, di(ethylene glycol) diacrylate, tri(ethylene glycol) diacrylate, tetra(ethylene glycol) diacrylate, poly(ethylene glycol) diacrylates and poly(propylene glycol) diacrylates having an average molecular weight in the range from 200 to 2000, propylene glycol diacrylate, di(propylene glycol) diacrylate, (C_2 to C_{40})alkane diol diacrylates such as hexanediol diacrylate, and butanediol diacrylate, tri(propylene glycol) diacrylate, tri(methylolpropane) triacrylates, ethoxylated tri(methylolpropane) triacrylates having an average molecular weight in the range from 500 to 1500,

5 pentaerythritol diacrylate, pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, di(pentaerythritol) diacrylate, di(pentaerythritol) triacrylate, di(pentaerythritol) tetraacrylate, di(pentaerythritol) pentaacrylate, di(pentaerythritol) hexaacrylate, tri(pentaerythritol) octaacrylate, sorbitol triacrylate, sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, sorbitol hexaacrylate, oligoester acrylates, glycerol di- and triacrylate, 1,4-cyclohexane diacrylate, bisacrylates of polyethylene glycols having an average molecular weight from 100 to 1500, and mixtures of the above compounds. Multifunctional acrylate oligomers include, but are not limited to acrylated epoxies, acrylated polyurethanes and acrylated polyesters.

10 Photopolymerizable compounds include aryl acrylates. Illustrative of such aryl acrylate monomers are aryl diacrylates, triacrylates and tetraacrylates as for example di, tri and tetraacrylates based on benzene, naphthalene, bisphenol A, biphenylene, methane biphenylene, trifluoromethane biphenylene, phenoxyphenylene and the like. The aryl acrylate monomers may be

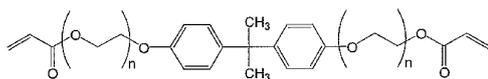
15 multifunctional aryl acrylates and more usually aryl acrylate monomers are di, tri and tetra acrylates based on the bisphenol-A structure. Usual aryl acrylate monomers are alkoxyated bisphenol A diacrylates such as ethoxyated bisphenol-A di-acrylate, propoxyated bisphenol A diacrylates and ethoxyated hexafluorobisphenol-A diacrylates. The aryl acrylate monomers of choice are

20 ethoxyated bisphenol-A diacrylates. Desired polymerizable components are monomers having the structure (I):

WO 03/025646

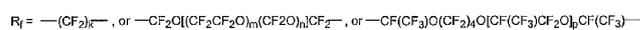
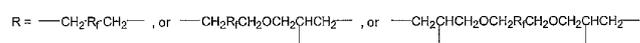
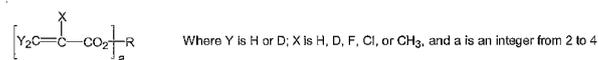
PCT/US02/27819

18



In one embodiment, for the core, n is about 10 or less, usually about 4 or less and more suitably about 2 or less. In one embodiment, for the cladding layers, n is about 2 or more, usually about 4 or more and more suitably about 10 or more. Also useful are acrylate containing copolymers which are well known in the art. In an embodiment, the cladding layer comprises a polymerizable component which has the ethoxylated bisphenol-A disacrylate structure (I) shown above wherein $1 \leq n \leq 20$, usually $4 \leq n \leq 15$, and more suitably $8 \leq n \leq 12$.

The polymerizable compositions may be multifunctional fluorinated (meth)acrylates, particularly those based on the following structures:



Where k , m , n , and p are integers

15

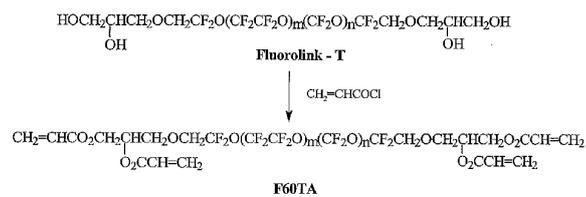
Suitable fluorinated meth(acrylates) are described in U.S. patent application serial number 09/337,337, filed December 20, 2000 and published as WO 0078819(A1), which is incorporated herein by reference.

WO 03/025646

PCT/US02/27819

19

These materials produce waveguides with propagation losses of as little as 0.17 dB/cm at 1550 nanometers. The glass transition temperatures (T_g) of these materials can be easily selected to be below the operating temperature of thermo-optic devices. Low T_g versions of these materials have been shown to have negligible birefringence by grating assisted measurements, and to possess a high value of the temperature derivative of refractive index, which allows the fabrication of power efficient thermo-optic devices such as optical switches and tunable gratings. Useful fluorinated (meth)acrylates include. For example a tetraacrylate F60TA made from the polyol, Fluorolink® T, which is commercially available from Ausimont S.p.A. of Milan ITALY according to the reaction which is shown below:



15 Other multifunctional acrylates include C6DIACRY from Exfluor Research Corporation, Round Rock, Texas:



L-12043 from the 3M Company of Saint Paul, Minnesota:

20 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$

L-9367 similarly from the 3M Company:



Although each of the buffer, overladding and core may be comprised of
5 structurally similar compositions, in order for each of the buffer, and overladding
to have a refractive index which is lower than the refractive index of the core,
they must have different chemical compositions for any individual application.
For example, the buffer layer composition may have a similar Tg property as the
cladding layer, but need not be the identical composition. The
10 photopolymerizable materials and processing conditions are selected such that the
Tg of the polymerized buffer ranges from about 60 °C or less, usually about 40 °C
or less and more suitably about 25 °C or less.

It is a feature of the present invention that the photopolymerizable
15 compounds to be used in the waveguide core produce a core which after
polymerization has a glass transition temperature of about 80 °C or less and
suitably about 50 °C or less. It is a feature of the present invention that the
photopolymerizable compounds to be used in the waveguide cladding layer
produce a cladding layer which after polymerization have a glass transition
20 temperature of about 60 °C or less, usually about 40 °C or less and more suitably
about 25 °C or less. The particular Tg may be easily obtained by the skilled
artisan by characterization and selection of the polymerizable component. This
depends on such factors as the molecular weight, number of sites of unsaturation
and crosslink density of the polymerizable component. A single polymerized
25 component may itself have the requisite Tg, or the polymerizable component may
be tailored by blending mixtures of polymerizable monomer, oligomers and/or

polymers having the desired Tg. The Tg may also be controlled by varying the exposure time and temperatures at which polymerization is conducted.

The photopolymerizable compound is present in each overall
5 photopolymerizable composition in an amount sufficient to photopolymerize upon exposure to sufficient actinic radiation. The amount of the photopolymerizable compound in the composition may vary widely and amounts normally used in photopolymerizable compositions for use in the preparation of photopolymers for use as the light-transmissive element of light-transmissive devices may be used.
10 The amount of photopolymerizable compound is generally used in an amount of from about 35 to about 99.9 % by weight of the composition. Usually the photopolymerizable compound is present in the overall composition in an amount of from about 80% to about 99.5% by weight, and more suitably from about 95 to about 99% based on the weight of the overall composition.

15 Each light-sensitive composition further comprises at least one free radical generating photoinitiator which photolytically generates free radicals. Usually the photoinitiator is a free radical generating addition polymerization initiator activated by actinic light and is thermally inactive near room temperature (e.g.
20 from about 20 °C to about 80 °C.) Any photoinitiator which is known to photopolymerize acrylates can be used. Photoinitiators nonexclusively include quinoxaline compounds; vicinal polyketaldonyl compounds, alpha-carbonyls; acyloin ethers; triarylimidazolyl dimers; alpha-hydrocarbon substituted aromatic acyloins; polynuclear quinones; and s-triazines as are known in the art.

25

Suitable photoinitiators include aromatic ketones such as benzophenone, acrylated benzophenone, 2-ethylanthraquinone, phenanthraquinone, 2-tert-butylanthraquinone, 1,2-benzanthraquinone, 2,3-benzanthraquinone, 2,3-dichloronaphthoquinone, benzyl dimethyl ketal and other aromatic ketones, e.g. 5 benzoin, benzoin ethers such as benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin isobutyl ether and benzoin phenyl ether, methyl benzoin, ethyl benzoin and other benzoin. Photoinitiators include 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone (Irgacure® 184), benzoin, benzoin ethyl ether, benzoin isopropyl ether, benzophenone, benzodimethyl ketal (Irgacure 651), 2,2-diethyloxy acetophenone, 10 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (Darocur® 1173), available from E. Merck of Darmstadt, Germany; 1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-methylpropan-1-one (Darocur® 2959), 2-methyl-1-[4-methylthio]phenyl]-2-morpholinopropan-1-one (Irgacure® 907), 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-one (Irgacure® 369), poly{1-[4-(1-methylvinyl)phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-one} (Esacure KIP), [4-(4-methylphenylthio)phenyl]phenylmethanone (Quantacure® BMS) from Great Lake Fine Chemicals Limited Of London, England, and di-campherquinone. The most suitable photoinitiators are those which tend not to yellow upon irradiation. Such photoinitiators include benzodimethyl ketal (Irgacure® 651), 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (Darocur® 1173), 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone (Irgacure® 184), and 1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-one (Darocur 2959). Fluorolink®-T and C6DIACRYL are sufficiently miscible that conventional photoinitiators can be used for UV curing. For the more highly fluorinated multifunctional acrylates, such as materials L-12043 and 25 L-9367 from 3M, a fluorinated photoinitiator may be used.

The free radical generating photoinitiator is present in each photopolymerizable composition in an amount sufficient to effect photopolymerization of the photopolymerizable compound upon exposure to sufficient actinic radiation. The photoinitiator is generally present in an amount of from about .01 % to about 10 % by weight of the overall composition, or more usually from about .1 % to about 6 % and more suitably from about .5 % to about 4 % by weight based on the total weight of the composition.

Other additives may also be added to the photosensitive compositions depending on the purpose and the end use of the light-sensitive compositions. Examples of these include solvents, antioxidants, photostabilizers, volume expanders, fillers such as for example silica, titania, glass spheres and the like (especially when in the nanoscale regime, that is, having a particle size less than about 100 nm), dyes, free radical scavengers, contrast enhancers, nitrones and UV absorbers. Antioxidants include such compounds as phenols and particularly hindered phenols including Irganox® 1010 from Ciba-Geigy Corporation Corporation of Tarrytown New York; sulfides; organoboron compounds; organophosphorous compounds; N, N'-hexamethylenebis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) available from Ciba-Geigy under the tradename Irganox® 1098. Photostabilizers and more particularly hindered amine light-stabilizers include but are not limited to poly[(6-morpholino-s-triazine-2,4-diy)][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-hexamethylene [(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)] available from Cytec Industries of Wilmington, Delaware under the tradename "Cyasorb® UV-3346." Volume expanding compounds include such materials as the spiral monomers known as Bailey's monomer. Examples of dyes include methylene green, methylene blue, and the

like. Suitable free radical scavengers include oxygen, hindered amine light-stabilizers, hindered phenols, 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy free radical (TEMPO), and the like. Suitable contrast enhancers include other free radical scavengers such as nitrones. UV absorbers include benzotriazole, hydroxybenzophenone, and the like. These additives may be included in quantities, based upon the total weight of the composition, from about 0% to about 6%, and usually from about 0.1% to about 1%. All components of the overall composition are in admixture with one another, and most suitably in a substantially uniform admixture.

10 Once the core photosensitive composition is formed onto the buffer layer in a thin or thick film, actinic radiation is directed onto the film in order to delineate the core layer. That is, the position and dimensions of the core is determined by the pattern of the actinic radiation upon the surface of the core layer. The radiation pattern must be chosen so that the photopolymerizable composition is polymerized in the desired pattern and so that other regions of the film remain unreacted. The photopolymer of the invention is conventionally prepared by exposing the polymerizable composition to actinic radiation of the required wavelength and intensity for the required duration. As used herein "actinic radiation" is defined as light in the visible, ultraviolet or infrared regions of the spectrum, as well as electron beam, ion or neutron beam or X-ray radiation. Actinic radiation may be in the form of incoherent light or coherent light, for example, light from a laser. Sources of actinic light, and exposure procedures, times, wavelengths and intensities may vary widely depending on the desired degree of polymerization, the index of refraction of the photopolymer and other factors known to those of ordinary skill in the art. Such conventional

photopolymerization processes and their operational parameters are well known in the art.

Sources of actinic radiation and the wavelength of the radiation may vary widely, and any conventional wavelengths and sources can be used. In one embodiment, the photochemical excitation be carried out with relatively short wavelength (or high energy) radiation so that exposure to radiation normally encountered before processing (e.g., room lights) will not prematurely polymerize the polymerizable material. Thus, exposure to ultraviolet light (300-400 nm wavelength) is convenient. Also, exposure by deep ultraviolet light (190-300 nm wavelength) is useful. Convenient sources are high pressure mercury-xenon arc lamps fitted with appropriate optical filters to select the desired wavelengths for processing. Also, short wavelength coherent radiation is useful for the practice of this invention. An argon ion laser operating in the UV mode at several wavelengths near 350 nm is desirable. Also, a frequency-doubled Argon ion laser with output near 257 nm wavelength is highly desirable. Alternatively, the processing can utilize a multiphoton process initiated by a high intensity source of actinic radiation such as a laser. It is also possible to cure the above fluorinated monomers without photoinitiators through the use of electron beam curing. Electron beam or ion beam excitation may be utilized. Exposure time normally varies from a few seconds to about 10 minutes. Temperatures usually range from about 10 °C to about 60 °C, however, room temperature is more suitable. Additionally, these materials could be cured thermally through the use of peroxides or other thermal initiators.

Control of the spatial profile of the actinic radiation, that is, where it falls on the layer of photopolymerizable material may be achieved by conventional methods. For example, in one conventional method, a mask bearing the desired core pattern is placed between the source of actinic radiation and the photopolymerizable composition film. The mask has transparent and opaque regions which allow the radiation to fall only on the desired regions of the film surface. Masked exposure of thin films is well known in the art and may include contact, proximity and projection techniques for printing the core pattern onto the film. Another conventional method of spatial control is to use a source of actinic radiation which comprises a directed or focused beam such as a laser or electron beam. Such a beam intersects only a small area of the photopolymerizable material film surface. The pattern of the desired core is achieved by moving this small intersection point around on the film surface either by scanning the beam in space or by moving the substrate so that the intersection point is changed relative to a stationary beam. These types of exposure using a beam source are known in the art as direct-write methods. The precise cross-sectional shape of the waveguide core and the width and degree of the graded index region formed at the sides of the core is influenced by the degree of collimation of the light source for both direct-write and mask exposure methods of fabrication. Depending on the desired result the degree of collimation may vary widely. It is generally suitable, to use a relatively highly collimated source for the definition of the waveguide core structure. Collimation to within an angle of less than 10 degrees is useful.

After the photopolymerizable composition of the core layer has been polymerized to form the predetermined pattern of the core layer, the pattern is then developed to remove the nonimage areas and leave behind the predetermined

WO 03/025646

PCT/US02/27819

27

pattern. Any conventional development method can be used, for example, flushing with a solvent for the unirradiated composition. Such solvents include polar solvents, such as alcohols and ketones. Useful solvents are acetone, methanol, propanol, tetrahydrofuran and ethyl acetate, and for highly fluorinated monomers fluoroether solvents such as those sold by Ausimont under the tradename "Galden®" are suitable.

The under layers need not be fully cured, but only partially polymerized. Partially polymerized means that some acrylate groups are present after polymerization, i.e., not all acrylates are converted to saturated hydrocarbons. This means that more than 0% of the number of acrylate groups, usually more than about 10%, and most suitably more than about 25% of the acrylate groups remain unreacted. The upper limit on the number of unreacted groups depends on the gel point of the monomer(s), which in turn depends on the functionality (the number of acrylate groups per monomer). If the functionality equals an integer, f , then the upper limit for unreacted groups is sufficient to cause gelation and is approximately given by the relation $(1-1/f)*100\%$. As an illustration, the number of remaining unreacted groups for a tetra-acrylate monomer be less than 75%, and the number of remaining unreacted groups for a diacrylate monomer be less than 50%. Partial polymerization of the layers prior to application of the next successive layer allows the layers to intermingle at their interface. This intermingling improves adhesion of the layers and can in some cases be used to control the gradation of index of refraction at the interface. In another embodiment of the invention, the waveguide may comprise a doped glass composition such as a germanium doped glass composition.

Next the waveguide core is impressed with a diffraction grating. The waveguide core is exposed to a beam of laser irradiation through a phase mask. Phase masks are well known in the art. The types of lasers are well known in the art and their intensities are easily determinable by those skilled in the art.

5 Examples of suitable lasers include argon-ion lasers operated in UV mode, frequency-doubled argon-ion lasers, and frequency-tripled YAG lasers. Figure 1 shows a substrate 2 bearing a multilayered waveguide 4. A suitable phase mask 6 is positioned over and along the longitudinal axis of the waveguide 4. The waveguide 4 is then exposed through the phase mask 6 to a beam of laser

10 irradiation 8 scanned at an angle α to the longitudinal axis of the waveguide. Angle α may range from more than 0° and less than 90° to the longitudinal axis under conditions sufficient to induce a change in the index of refraction to the waveguide and impart an apodized Bragg grating on the waveguide corresponding to the phase mask pattern. Usually, angle α ranges from about 1° to about 45°

15 and more usually from about 3° to about 15° . As shown in Fig 1, the laser beam has a smoothly varying, graded intensity profile (for example, a Gaussian intensity profile) having a more intense central region 10 and a gradually less intense region 12. The step of applying an overladding composition onto the waveguide may be done either before or after impressing the grating on the core.

20 Usually, the overladding is applied before the grating is impressed so that the grating is impressed on all layers, i.e. the core, overladding, undercladding and buffer.

The dose (total radiant energy per unit square of surface) for impressing

25 the grating, as well as a final cure dose to fully cure all of the layers is typically from about 10 to about 500 times the dose employed to partially cure each layer

during the preceding fabrication steps. Most suitably the final cure dose is about 100 times this intermediate dose. In this manner, the layers intermix at their interfaces during the early fabrication steps to insure good adhesion between the layers by covalent bonding. Ultimately the desired structure is locked in place with the final curing step, so that no further evolution of the structure may take place.

In addition to making planar waveguides using the lithographic method presented, it may also be possible to make waveguide cores by reactive ion etching), by microreplication, by direct laser writing, or by laser ablation.

Flexibility of the materials allows for fabrication of devices with desired mechanical robustness. Cracking is also avoided even when the device is exposed to very high or very low temperatures. Good adhesion of the materials permits fabrication of robust devices on a variety of substrates without delamination even in some harsh environments such as high temperature and high humidity. Compatibility of device fabrication techniques with semiconductor industry practices allows for development of hybrid optoelectronic circuitry.

Waveguides of the present invention may have any of a number of convenient cross-sectional shapes, such as circular, polygonal, square, rectangular, trapezoidal, and rounded such as following a parabolic or Gaussian curve on the top and sides and flat at the bottom where they contact the buffer. The following non-limiting examples serve to illustrate the invention.

Example 1

A silicon wafer is cleaned and then silane treated to provide adhesion to acrylate formulations. The treated wafer is spin coated with a layer of buffer

material comprising a 75:25 weight percent perfluoropolyether diacrylate (L-9367)/fluorinated tetraacrylate (F60TA) blend with a photoinitiator. The buffer layer is then partially cured by an overall exposure to actinic radiation. The buffer layer is then spin coated with a layer of core material comprising a 92:8 weight percent fluorinated tetraacrylate (F60TA)/fluoroalkyl acrylate (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorohexane-1,6-diyl diacrylate) having 8 fluorine atoms, blended with a photoinitiator. This material has been chosen such that it has a higher refractive index than the buffer layer. The thickness of the core layer depends on the desired height of the waveguide, which typically ranges from 5 to 9 microns for single mode guides. The core material is then exposed to UV light through a mask. The core exposure dose is adjusted to achieve the desired width of the core and the desired degree of adhesion of the surrounding cladding. The unexposed material is then developed away with solvent. The core is then spin coated with a layer of overcladding material comprising fluorinated tetraacrylate blended with a photoinitiator. The overcladding is then exposed to UV light and partially cured. A phase mask is then positioned over the waveguide. The waveguide is then exposed through the phase mask to a laser beam having approximately a Gaussian intensity distribution. The waveguide and phase mask are held stationary and the beam is swept over the waveguide at a constant velocity through the phase mask at an angle of 10° to the longitudinal axis of the waveguide. All the layers are then cured by a final dose, which penetrates to all layers and completes the cure of the top layer as well as the underlying layers. An apodized grating is thereby impressed on the waveguide.

25 Example 2

A mixture comprising 25 weight percent (wt%) of a fluorinated

5 tetraacrylate F60TA, 75 wt% of a fluorinated diacrylate L-9367 are blended with 2 wt% of a fluorinated photoinitiator to form a homogeneous solution. The solution was then spin coated onto a silicon substrate and cured under a high-pressure mercury-xenon lamp at an irradiance of about 15 mW/cm^2 to form a 10 μm thick buffer. The buffer has a refractive index of 1.313. A core mixture comprising 92 wt% of a fluorinated tetraacrylate F60TA, 7 wt% of a fluorinated diacrylate "C6DIACRY" are blended with 1 wt% of photoinitiator, Darocure® 1173, to form a homogeneous solution. The core solution was then coated onto the buffer layer. The core layer was exposed through a photomask to a mercury-xenon lamp and developed to form a 6- μm thick core having a refractive index of 1.336.

15 An overladding composition comprising 99 wt% of a fluorinated tetraacrylate F60TA and 1 wt% of a photoinitiator, Darocure® 1173, were blended to form a homogeneous solution. The solution was then spin coated over the core and cured under a mercury lamp to form a 12- μm thick overladding having a refractive index of 1.329. All refractive indices are given at 1550 nm. A phase mask is then positioned over the waveguide. The waveguide is then exposed through the phase mask to a laser beam having approximately a Gaussian intensity distribution. The waveguide and phase mask are translated along the 20 longitudinal axis of the waveguide while the laser beam is held stationary. The beam passes over the waveguide through the phase mask at an angle of 10° to the longitudinal axis of the waveguide. All the layers are then cured by a final dose, which penetrates to all layers and completes the cure of the top layer as well as 25 the underlying layers. An apodized grating is thereby impressed on the waveguide.

While the present invention has been particularly shown and described with reference to suitable embodiments, it will be readily appreciated by those of ordinary skill in the art that various changes and modifications may be made
5 without departing from the spirit and scope of the invention. It is intended that the claims be interpreted to cover the disclosed embodiment, those alternatives which have been discussed above and all equivalents thereto.

WO 03/025646

PCT/US02/27819

33

What is claimed is:

1. A process for forming an apodized Bragg grating in a photosensitive, planar, linear waveguide which comprises:
 - 5 providing a photosensitive, planar, linear waveguide on a surface of a substrate, which waveguide defines a longitudinal axis;
 - positioning a patterned phase mask between the waveguide and a laser beam ;
 - 10 exposing the waveguide through the phase mask to the laser beam wherein either the laser beam is moving at a substantially constant velocity with respect to the substrate and phase mask, or the substrate and phase mask are moving at a substantially constant velocity with respect to the laser beam, which beam has a smoothly varying intensity profile, and which exposure is conducted at an angle of more than 0° and less than 90° to the longitudinal axis under conditions
 - 15 sufficient to induce a change in the index of refraction to the waveguide and impart an apodized Bragg grating in the waveguide corresponding to the phase mask pattern.
2. The process of claim 1 wherein the angle ranges from about 1° to about 45° .
- 20 3. The process of claim 1 wherein the angle ranges from about 3° to about 15° .
4. The process of claim 1 wherein the waveguide comprises a doped glass composition.
- 25

WO 03/025646

PCT/US02/27819

34

5. The process of claim 1 wherein the waveguide comprises a germanium doped glass composition.
6. The process of claim 1 wherein the waveguide comprises a photopolymerizable composition.
7. The process of claim 1 wherein the laser beam is held stationary and the substrate and phase mask move with respect to the laser beam.
8. The process of claim 1 wherein the substrate and phase mask are held stationary and the laser beam moves with respect to the substrate and phase mask.
9. The process of claim 1 wherein the surface of the substrate comprises an undercladding composition which has an index of refraction less than that of the waveguide.
10. The process of claim 1 wherein the waveguide comprises an overladding composition on a core, the process further comprising the step of applying the overladding composition onto the core either before or after exposure, which overladding composition has an index of refraction less than that of the core.
11. The process of claim 1 wherein the laser beam has a Gaussian intensity profile.
12. A process for forming a planar, linear waveguide having an apodized Bragg grating which comprises:

WO 03/025646

PCT/US02/27819

35

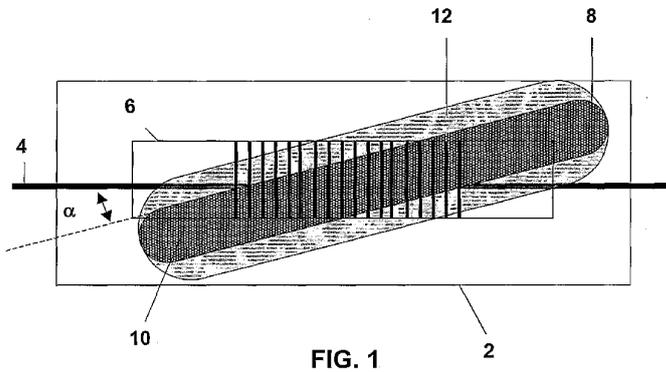
- applying an undercladding composition to the surface of a substrate;
forming a photosensitive, planar, linear waveguide on the undercladding,
which waveguide defines a longitudinal axis;
positioning a patterned phase mask between the waveguide and a laser
5 beam;
exposing the waveguide through the phase mask to the laser beam wherein
either the laser beam is moving at a substantially constant velocity with respect to
the substrate and phase mask, or the substrate and phase mask are moving at a
substantially constant velocity with respect to the laser beam, which beam has a
10 smoothly varying intensity profile, and which exposure is conducted at an angle
of more than 0° and less than 90° to the longitudinal axis under conditions
sufficient to induce a change in the index of refraction to the waveguide and
impart an apodized Bragg grating in the waveguide corresponding to the phase
mask pattern; and
15 applying an overladding composition onto the waveguide either before or
after exposure, wherein the overladding composition and the undercladding
composition have an index of refraction less than that of the waveguide.
13. The process of claim 12 wherein the angle ranges from about 1° to about 45° .
20
14. The process of claim 12 wherein the angle ranges from about 3° to about 15° .
15. The process of claim 12 wherein the waveguide comprises a doped glass
composition.
25

WO 03/025646

36

PCT/US02/27819

16. The process of claim 12 wherein the waveguide comprises a germanium doped glass composition.
17. The process of claim 12 wherein the waveguide comprises a
5 photopolymerizable composition.
18. The process of claim 12 wherein the laser beam is held stationary and the substrate and phase mask move with respect to the laser beam.
- 10 19. The process of claim 12 wherein the substrate and phase mask are held stationary and the laser beam moves with respect to the substrate and phase mask.
- 15 20. The process of claim 12 wherein the laser beam has a Gaussian intensity profile.



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/27819
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : G02B 6/34 US CL : 385/10, 37 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) U.S. : 385/10, 15, 37, 129, 130, 147, 430/290 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	US 6,456,762 B1 (NISHIKI et al) 24 September 2002 (24.09.02), see entire document.	1-20
A	US 5,495,548 A (BILODEAU et al) 27 February 1996 (27.02.96), see entire document.	1-20
A	US 5,367,588 A (HILL et al) 22 November 1994 (22.11.94), see entire document.	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"B" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 10 October 2002 (10.10.2002)	Date of mailing of the international search report 02 JAN 2003	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer John D. Lee <i>J. Macaluso</i> Telephone No. (703)308-0956	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US02/27819

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
USPTO "EAST" & "WEST" Databases
search terms: grating, waveguide, wave adj guide, mask, bragg, apodized, constant near2 (speed or velocity)

フロントページの続き

(72)発明者 ルーアイ エルダダ

アメリカ合衆国 0 2 4 2 1 マサチューセッツ州 レキシントン コンコード アベニュー 1
6 9

Fターム(参考) 2H047 KA04 KA05 LA02 PA02 PA21 PA22 PA24 PA28 PA30 QA04

QA05

2H049 AA33 AA51 AA59 AA62 AA68