

総説：『含フッ素ポリイミドの物性と光学応用』

東京工業大学 大学院 有機・高分子物質専攻 安藤 慎治
(株)NTTアドバンステクノロジー 高分子光デバイス技術部 松浦 徹

1 はじめに

ポリイミドはその高い熱的安定性、機械的強靱さ、優れた電気的特性のためにエレクトロニクスや航空宇宙の分野で幅広く使われてきた。加えてエレクトロニクス分野では低誘電率と低熱膨張率が、航空宇宙用途では耐紫外線/放射線性、耐湿熱性、耐薬品性などが求められる。また近年、ポリイミドを光通信用途に用いる研究が進められ、この分野では近赤外光に対する高い透明性と低い吸湿性が要求されている。これらの要求を満たす有効な方法としてポリイミドへのフッ素の導入がある。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に代表されるように、含フッ素高分子は低吸水性、低誘電率、撥水撥油性、化学的安定性、熱的安定性、難燃性などの優れた特性を示す¹⁾。しかし一方で耐溶剤性、機械的強度、接着性、他材料との親和性などの低下などを引き起こすことも知られている。

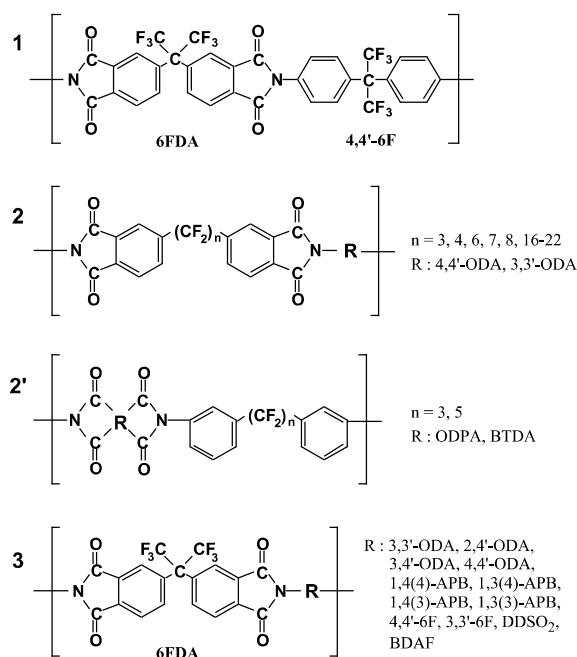
高分子の化学構造中の C-H 結合は原理的に C-F 結合に置き換えることが可能であり、従ってこれまでも数多くの含フッ素ポリイミド原料（フッ素化酸無水物、フッ素化ジアミン）が合成されてきた。ポリイミドのフッ素化は一般に以下のような物性の変化をもたらすと言われている²⁾。すなわち、Ⅰ．誘電率の低下、Ⅱ．屈折率の低下、Ⅲ．可視光の透過性向上、Ⅳ．ガラス転移点の低下、Ⅴ．原料の反応性の変化（特に原料ジアミンの反応性低下）、Ⅵ．自由体積の増加、Ⅶ．吸水率の低下、Ⅷ．熱分解温度の上昇、Ⅸ．溶解性の向上、Ⅹ．気体透過性の向上、Ⅺ．耐放射線性の向上、Ⅻ．熱膨張率の増加である。

優れた含フッ素ポリイミドを開発する際の要点は、ポリイミド本来の特性を減ずることなくフッ素の優れた特性を引き出すことにある。そのためにはフッ素の導入がポリイミドやその原料物質の構造や物性に及ぼす影響をできるだけ一般化した形で理解することが必要となる。

2 含フッ素ポリイミドの構造と物性

2.1 6FDA を用いた含フッ素ポリイミド

1964 年に DuPont の Rogers ら³⁾ は 2 つのベンゼン環をヘキサフルオロイソプロピリデン基 ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$: 6F 結合と呼ぶ) で繋いだ酸無水物 (6FDA) とジアミン (4,4'-6F) からポリイミドを合成し (1)、得られたフィルムが無色透明で各種の溶媒に可溶であることを見出した。次いで 1972 年に Critchley ら^{4,5)} は 2 と 2' に示す含フッ素ポリイミドを合成し、その熱的、機械的、電



[表 1] 置換基のモル屈折(R)とモル容積(V)⁶⁾

置換基	R	V	R/V
-CF ₃	6.149	40.274	0.153
-OCF ₂ CF ₃	11.747	64.331	0.183
-CF ₂ -	5.061	27.640	0.183
-CH ₃	5.901	25.798	0.229
-C ₆ F ₅ (芳香族)	27.181	97.645	0.278
-CF-	3.485	12.466	0.280
-C ₆ H ₅ (芳香族)	25.824	74.129	0.348

気的特性や化学的安定性について報告した。このポリイミドは主鎖に $-\text{CF}_2-$ 連鎖を含むことからガラス転移点(T_g)が低く、実用的なものとはならなかったが、フッ素基の導入がポリイミドの物性に及ぼす特徴が明らかとなった。

物質の誘電率(ϵ)は高い周波数では屈折率の2乗に等しくなる(Maxwellの関係)ことから、屈折率の低いポリイミドは誘電率も低いと考えられる。Grohら⁶⁾は63種の高分子の屈折率(n)から各構成要素のモル屈折(R)とモル容積(V)を最小二乗法で計算し(表1)、 R/V の小さな一官能性基として $-\text{CF}_3$ と $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、二官能性基として $-\text{CF}_2-$ を報告している。表1には $-\text{F}$ が含まれていないが、 N -フェニルフタルイミドに2つの $-\text{CF}_3$ あるいは $-\text{F}$ の形でフッ素原子6個と2つの $-\text{CH}_3$ 基を導入した場合(図1)、ファンデアワールス体積は24%増加するものの単位体積あたりの分極率(DFT法:B3LYP/6-31+G(d)による計算値)の増加は16%に留まり、結果として予想屈折率は3.3%低下する。これは約7%の誘電率低下に相当している。ここで、フッ素の導入様式は $-\text{CF}_3$ でも $-\text{F}$ でもフッ素の含有率が同じであれば、屈折率の計算値には影響を与えない。

St.Clairら⁷⁻¹¹⁾は6FDAとエーテル結合を含むジアミンから各種のポリイミドを合成し(3)、これらが可視域での高い透明性、低い ϵ 、高い溶媒溶解性を持つことを報告した。また、図2に示すように分子内に6F結合、エーテル($-\text{O}-$)結合、スルホン($-\text{SO}_2-$)結合を有するジアミンと6FDAから合成されるポリイミドは、「Kapton」(PMDA/4,4'-ODA)に比べ吸収端が100~150nmも短波長へ移動しており、無色かまたはごく薄い黄色を呈する。これらのポリイミドの10 GHzにおける ϵ は2.39~2.79であり、「Kapton」の3.22に比べて9~25%も低い値となる。加えて、6FDAから合成されるポリイミドの多くが、DMAcやDMFなどの極性溶媒に可溶となる。表2に示すようにODPAも可溶性ポリイミドを与えるが、アミノ基の置換位置が2,4'-位や3,3'-位で分子鎖が大きく屈曲する場合に限られ、一方、6FDAでは4種のジアミンすべてが可溶性のポリイミドを与える。

6FDAから合成されるポリイミドは、300℃前後の耐熱性(T_g)を持ち物性の釣り合いが良いことから、現在に至るまで代表的な含フッ素ポリイミドとなっている。

6FDAの特徴は、

- ① $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基の対称性が高く、他の2官能基に比べてベンゼン環の回転障壁が高いため、フッ素分率が高

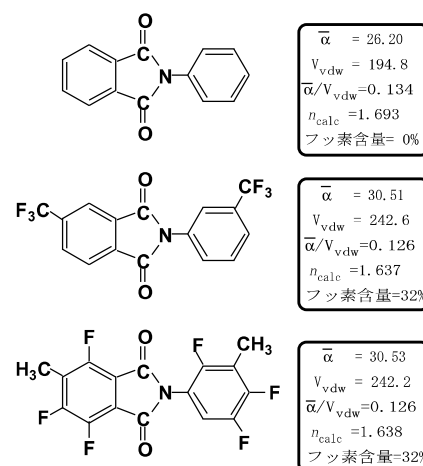


図1.DFT法で計算したイミド化合物の分極率(α)、Van der Waals 体積(V_{vdw})、屈折率(n_{calc})、フッ素重量分率

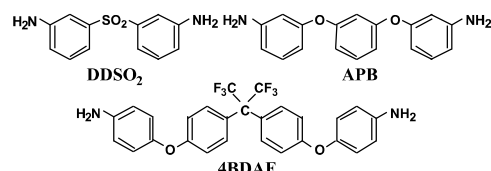
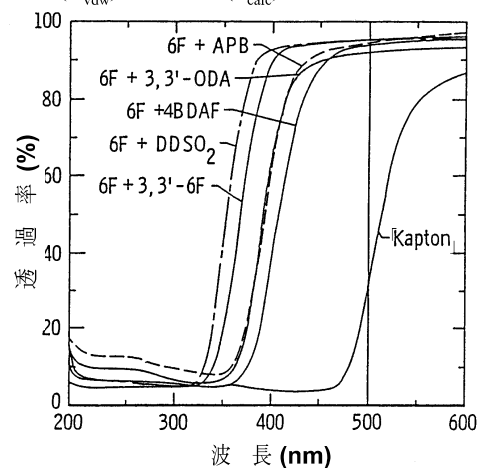


図2. 6FDAから合成されるポリイミドの光透過スペクトル⁹⁾.

[表2] 6FDAとODPAから合成されるポリイミドの溶解性(5日後,室温)¹⁰⁾.

PI	DMAc	DMF	CHCl_3
6FDA/			
4,4'-ODA	×	○	○
3,4'-ODA	○	○	○
2,4'-ODA	○	○	○
3,3'-ODA	○	○	○
ODPA/			
4,4'-ODA	×	×	×
3,4'-ODA	×	×	×
2,4'-ODA	○	○	—
3,3'-ODA	○	×	○

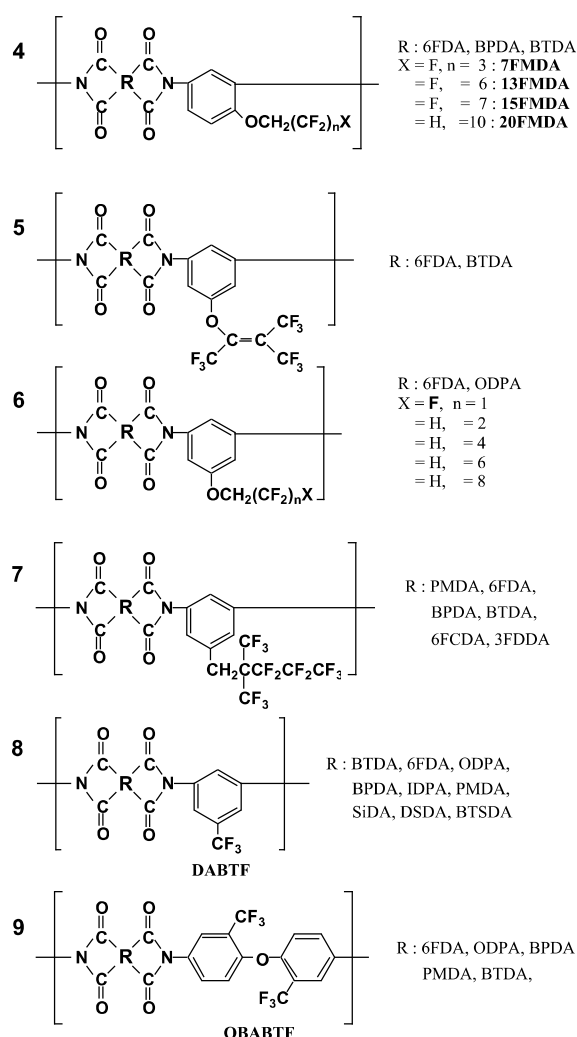
○：可溶、×：不溶

- い割にポリイミドのガラス転移点の低下が抑えられること、
- ② $-\text{CF}_3$ 基の強い電子吸引性が中央の 4 級炭素で遮断されているため酸無水物としての電子受容性が大きくないこと、
 - ③ $-\text{CF}_3$ 基が分子鎖の凝集を阻害し自由体積を増加させるため、得られるポリイミドの溶解性が高く熱膨張率が大きいこと、
 - ④ $-\text{CF}_3$ 基が酸無水物部分から離れているため重合時に立体障害を起こさないこと、
 - ⑤ フッ素の含有量が相対的に高いためポリイミドにおけるイミド基の重量分率を効果的に減らすことができフッ素の効果が出やすいこと、
- 等である。含フッ素ポリイミドには気体分離膜、液晶配向膜、感光性絶縁膜などへの応用が期待されており広範囲に研究が行われているが、中でもエレクトロニクス及びフォトニクスへの応用^{12,13)}が注目されている。本章ではおもにこの 2 つの応用に焦点を当てて解説する。

2.2 ジアミンにフッ素を導入した新しい含フッ素ポリイミド

現在、フレキシブルプリント配線板や多層配線板の絶縁材として大量のポリイミドが使用されている。電気回路における信号の遅延時間は絶縁材の誘電率(ϵ)の平方根に比例することから、ポリイミドの ϵ はできるだけ低いことが望ましい。 ϵ は単位体積あたりの分極率(α)に対して単調に増加する関数であることから (Clausius-Mosotti の関係)、低誘電率ポリイミドを得る目的で α の小さな含フッ素基をポリイミドの原料であるジアミンの側鎖に導入することが検討された。市野ら¹⁴⁾は **4** に示すようなフッ素化アルコキシ基を側鎖に持つポリイミドを合成し、 ϵ (1kHz) が 2.6 まで低下することを報告した。しかしこのポリイミドは T_g が 200℃以下であり、また含フッ素基が 2 つのアミノ基に対してオルト位及びパラ位に結合しているため、電子的な効果と立体障害によってジアミンの反応性が低く、高重合度のポリアミド酸を得ることが困難であった。一方、湯佐ら¹⁵⁾はパーフルオロノネニルオキシ基をメタ位に導入したポリイミド (**5**) を合成し、低い ϵ (2.5 ~ 2.8, 10kHz) を得ている。最近、Rusanov ら¹⁶⁾は含フッ素基をエーテル結合を介してメタ位に結合させたジアミンを合成し (**6**)、6FDA, BPDA, ODPA などと組み合わせることによって新規のポリイミドを得ている。但し、**5** と **6** のポリイミドには屈曲性の酸無水物が用いられたため、 T_g は前者で 261 ~ 264℃、後者で 81 ~ 173℃とやや低い。

Auman ら¹⁷⁾は、含フッ素基をメタ位に結合させたジアミンを合成し (**7**)、剛直な 6FCDA (後述) と組み合わせることによって、 ϵ (1MHz) : 2.3、 T_g : 347℃を有するポリイミドを合成した。この ϵ の値は、筆者の知る限りこれまでのポリイミドで最も低い値である。このジアミンを 6FDA

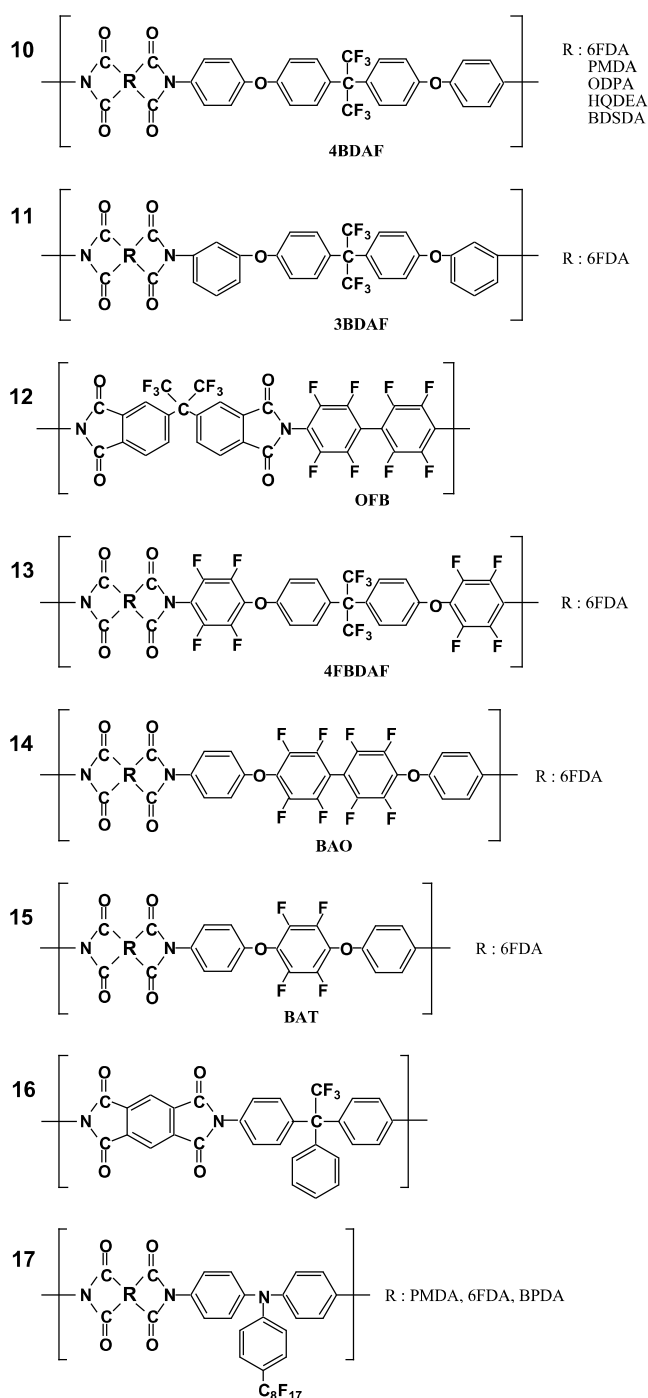


と組み合わせた場合には、 ϵ (1MHz) : 2.7、 T_g : 257°Cとなる。また Stoakley ら¹⁸⁾ は、側鎖に $-\text{CF}_3$ 基が結合したジアミンを 6FDA, BPDA 等と組み合わせることによって (8)、 ϵ (10GHz) : 2.5 ~ 2.9、 T_g : 294 ~ 325°Cのポリイミドを得ている。このジアミンは 6FDA と組み合わせた場合、極性溶媒 (DMAc, CHCl_3 , Diglyme, DMF) に可溶となる。ジアミンの側鎖に $-\text{CF}_3$ 基を導入したポリイミドは、この他にも Buchanan ら¹⁹⁾ によって報告されており (9)、6FDA と組み合わせた場合、 ϵ (1MHz) : 2.76、 T_g : 295°Cである。

St.Clair ら⁸⁻¹¹⁾ 及び Negi ら²⁰⁾ は低誘電率、良溶解性、高光透過性のポリイミドとして 10 と 11 を報告している。酸無水物に 6FDA を用いた場合、ポリイミドはクロロホルムやピリジンに溶解し、 ϵ はそれぞれ 2.50 と 2.40 (10GHz)、10 の T_g は 263°C である。St.Clair ら^{21,22)} は、10 のポリアミド酸やポリイミドの DMAc 溶液を水/エタノールや水/エチレングリコール混合溶媒中に押し出すことによって紡糸し、熱処理 (熱イミド化) して、得られた繊維の形態を走査型電子顕微鏡で観察している。

一方、Hougham ら²³⁾ は複数のフッ素がベンゼン環に直接結合し、しかもアミノ基以外に水素を含まない全フッ素化ジアミンを用いたポリイミドの合成を試みた。後述のように、全フッ素化ジアミンではフッ素による反応性の低下が避けられないため、常法では粘度の低いポリアミド酸溶液しか得られない。そこで彼らは作製条件を詳細に検討し、130°Cでの重合と 350°Cでの熱硬化を組み合わせることによって 12 に示すポリイミドの柔軟なフィルムが得られることを見出した。このポリイミドの ϵ (100kHz) は 2.75、 T_g は 330°C以上である。Misra ら²⁴⁾ は、同様に複数のフッ素がベンゼン環に直接結合したジアミンを用いてポリアミド酸の合成を試みたところ (13-15)、アミノ基とフッ素が同一のベンゼン環に結合している場合にはほとんど重合が進まず (13)、一方、同一のベンゼン環に結合していない場合 (14 と 15) には高粘度のポリアミド酸が得られることを報告している。14 と 15 の ϵ (100kHz) は 2.83 と 2.78、 T_g は 244°C と 271°C である。

Rogers ら²⁵⁾ は、側鎖にベンゼン環と $-\text{CF}_3$ 基を有し、末端封止剤 (無水フタル酸) の混合により分子量を制御したポリイミド (16) が、高い T_g を持ちながら溶媒に可溶であることを見



出している。また、大石ら²⁶⁾は、側鎖にベンゼン環とそれに直接結合した長鎖ペルフルオロアルキル基を有するポリイミド(**17**)を合成し、耐溶剤性と撥水撥油性に優れることを報告している。これらのポリイミドの T_g は、234～247℃である。

これまで述べたように、含フッ素基の導入によってポリイミドの低誘電率化が達成されるが、エレクトロニクス用ポリイミドは基板面(Cu, Si, SiO₂, Al, セラミックなど)に密着した形で使用されるため、基板材料との熱膨張率差が小さいことが要求される。しかし、ポリイミド**10,11,13–15**のように主鎖に6F結合や複数のエーテル結合が入ると、ポリイミドの溶解性が増大して溶剤による亀裂の原因となり、また熱膨張率が増大するので基板との間に応力が生じ、エレクトロニクス用途に適当でない場合がある。また、**4, 6, 7**のような側鎖型含フッ素ポリイミドはどれも熱膨張率(CTE)がセラミックスに比べて1桁以上大きいことから、これらの用途に適するとは言い難い。沼田ら²⁷⁾はポリイミドの主鎖に複数のパラ-フェニレン結合を導入し直線性の高い構造とすることによって、ポリイミドのCTEが小さくなることを示している。そこで松浦ら^{28,29)}は、直線状の構造を持ち2つの-CF₃基が側鎖として導入されているジアミン(TFDB, 別名 PFMB, TFMB)を無水ピロメリト酸(PMDA)及び6FDAと共重合することによって(**18**)、CTEを-5～82 ppm/Kの範囲で制御できることを示した(図3)。このポリイミドは ϵ (1kHz)が2.8～3.2であり、共重合比を変えることによってほぼすべての電気回路基板や半導体基板のCTEに合わせることができる。一方、Harrisら^{30–32)}はこのジアミン(TFDB)から得られるポリイミドの溶解性に注目し、BTDA, ODPA, DSDA, 6FDA, BPDAなどの酸無水物と組み合わせ(**19**)、*m*-クレゾール中でポリアミド酸の合成とイミド化を一段階で行う方法を見出した。この方法を用いることによって、高強度のポリイミド繊維を作ることができる。また、彼らはこのポリイミドを溶媒に溶解後製膜し、その結晶構造や力学的性質を調べている^{33–35)}。最近、長谷川ら³⁶⁾は、TFDBにシクロブタン環を有する酸無水物CBDAを組み合わせることによって(**20**)、 T_g : 350℃, CTE: 21 ppm/K, 屈折率から換算した ϵ : 2.66の柔軟なポリイミド薄膜を得ている。このCTEは銅とほぼ同じ値である。Chengら³⁷⁾は**21**に示すポリイミドの*m*-クレゾール溶液をゆっくり温度降下させるとゲル化すると同時に液晶相への転移が

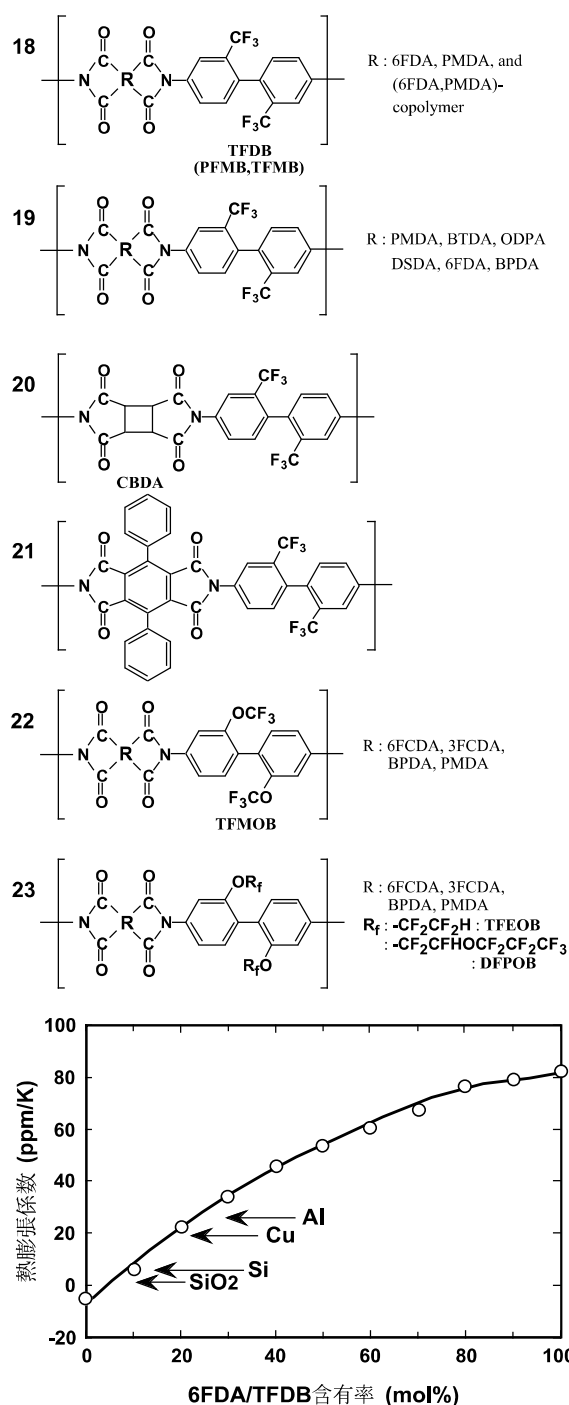


図3. 含フッ素ポリイミドの共重合による熱膨張率の制御^{28,29)}。

起こることを報告している。これは剛直な主鎖構造を持つ全芳香族ポリイミドがリオトロピック液晶となる極めて稀な例である。

Feiring, Auman ら³⁸⁻³⁹⁾は、**22**と**23**に示すようなビフェニル骨格にフルオロアルコキシ基が結合したジアミンを合成し、様々な酸無水物と組み合わせてポリイミドを調製している。ジアミンにTFMOBを用いた場合、 ϵ (1MHz) は2.6～2.8、CTEは10～37 ppm/Kである。PMDAより調製した**22**は、CTE: -3 ppm/K, ϵ (1MHz): 2.6, T_g : 363℃とエレクトロニクス用途に優れた特性を示し、得られるポリイミドの物性は、ビフェニル骨格にフルオロアルキル基が結合したジアミンを用いた場合(例えばTFDB)とほぼ同等である。一方、PMDAと長い側鎖を有するDFPOBから合成したポリイミドの ϵ は2.5まで低下するものの、CTEは81 ppm/Kと大きく増加する。

Hougham ら³⁹⁻⁴¹⁾は、酸無水物を6FDAに固定して**24**–**26**に示すポリイミドを合成し、それらの各種物性(分子量, 密度, 屈折率, 複屈折, 誘電率, T_g , β 転移温度, 熱分解温度)を報告している。乾燥状態(dry)及び湿潤状態(wet)での ϵ (1MHz)をフッ素の含有量に対してプロットすると(図4)比較的高い相関が得られ、フッ素含量の増加が ϵ の低下に有効に作用することがわかる。ここで、フッ素含量の増加とともに ϵ (wet)が顕著に低下するが、これは吸水率が低下するためと考えられる。Mercer ら⁴³⁾は、18種のポリイミドを合成して、相対湿度の増加にともなう ϵ (10kHz)の増加の割合(誘電率増加率)と吸水率を報告している。フッ素含量の増加とともに ϵ の増加の割合、吸水率ともに減少するが(図5)、これらの間の相関はそれほど高くない。一方、イミド基の分率を横軸としてプロッ

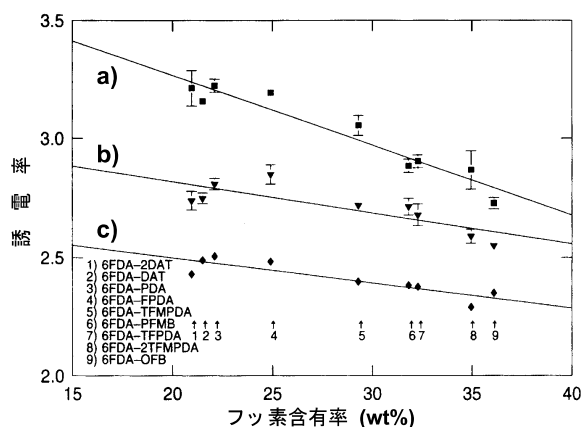


図4. 6FDAから合成されるポリイミドの誘電率とフッ素含量の関係; (a)湿潤状態, (b)乾燥状態, (c)屈折率からの推定値^{40,41)}。

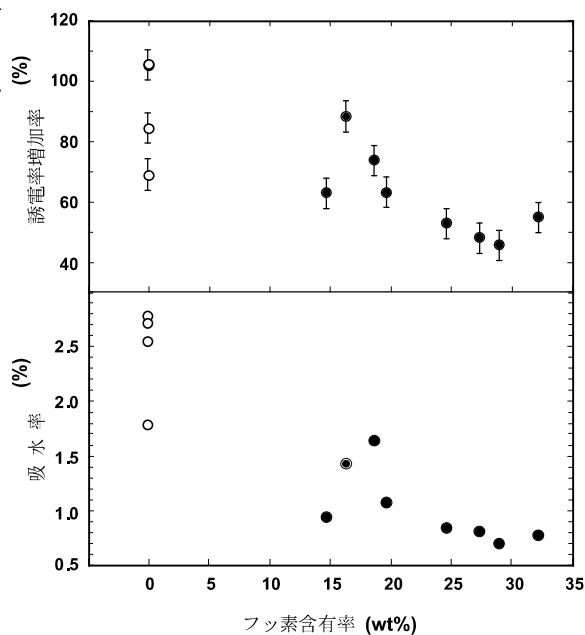
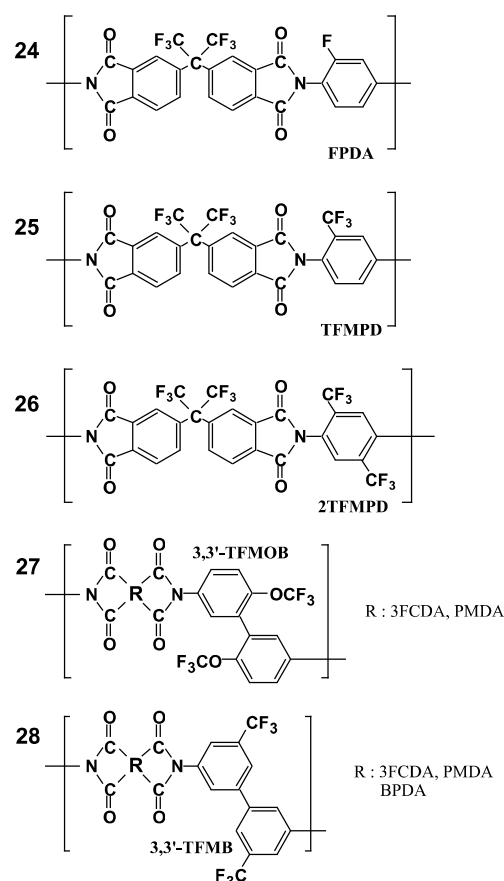


図5. 相対湿度の増加にともなう誘電率の増加の割合及び吸水率とフッ素含量の関係; (○) フッ素を含まないポリイミド, (●) 含フッ素ポリイミド⁴³⁾。

トするとより高い相関が得られる(図6)。これは、フッ素含量の増加にともなうイミド基分率が低下したために(希釈効果)、 ϵ の増加の割合と吸水率が低下したものと解釈できる。Houghamら^{40,41)}による波長0.63 μm における屈折率(n)の2乗と ϵ (1 MHz)の関係を整理すると図7のようになり、相関係数は高くないものの $\epsilon_{\text{dry}}=1.12 n^2$ の関係が見られる。この関係により屈折率から誘電率が換算できるので有用であるが、基礎編5章で述べたように、着色したポリイミドでは吸収端近くで屈折率が異常分散を起こすため、この式の一般化にはさらに検討が必要である。また、市野ら¹⁴⁾、Aumanら^{38,39)}、Houghamら^{40,41)}によるポリイミドの化学構造と T_g のデータをまとめると、フッ素含量の増加が T_g の低下をもたらすことが図8から読みとれる⁴²⁾。Shermanら⁴⁴⁾は最近、グラフ理論を応用した誘電率の予測化手法を考案し、実測値との相関について報告した。図9に示すように計算値と実測値の間に比較的高い相関が得られているが、実測の ϵ をフッ素含量に対して図示した場合(図10)、フッ素含量の増加によって ϵ が低下するものの、その相関はそれほど高くない。つまり、 ϵ や T_g はフッ素含量によって一意的に決定されるわけではなく、少なくとも酸無水物あるいはジアミンを固定した場合に限られる。

ビフェニル骨格を有するジアミンについては、これまでその4,4'位にアミノ基を有するものが数多く報告されてきたが(12, 18, 22, 23)、

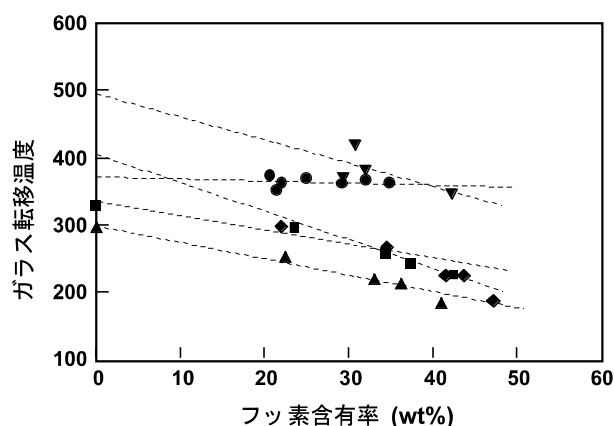


図8. フッ素含量とガラス転移温度の関係;(◆) 6FDA, (■) BPDA, (▲) BTDA, (●) 6FDA, (▼) 6FCDA から合成されたポリイミド⁴²⁾。

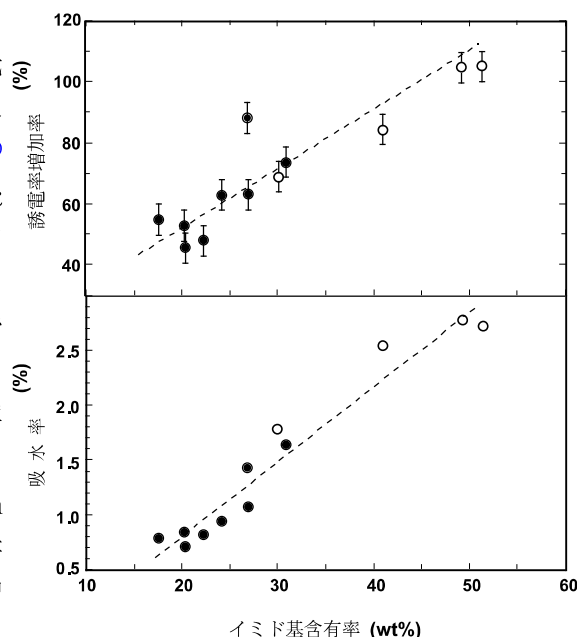


図6. 相対湿度にともなう誘電率の増加率及び吸水率とイミド基含量の関係;(○) 非含フッ素ポリイミド, (●) 含フッ素ポリイミド⁴³⁾。

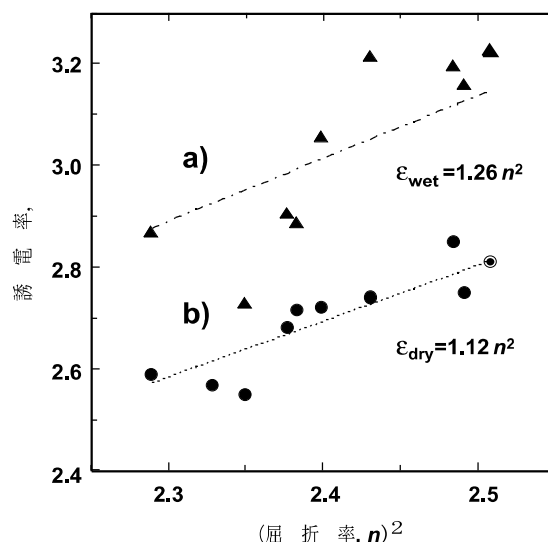


図7. 屈折率の2乗(n^2)と(a) 湿潤状態, (b) 乾燥状態における誘電率の関係⁴⁰⁾。

Aumanら⁴⁵⁾により27, 28に示すようなビフェニルの3,3'位にアミノ基を有する新しいジアミンが合成され、一連のポリイミドが合成されている。3,3'-位のジアミンから合成したポリイミドの物性を4,4'-位のものと比較すると、熱膨張率が大幅に増加し(PMDA/TFMBの場合, $-3 \rightarrow 54$ ppm/K、PMDA/TFMOBの場合, $-3 \rightarrow 76$ ppm/K)、 T_g は約30℃低下し、5%重量減少温度も20℃程度低下するため、3,3'-位にしたことによる特筆すべ

き長所は見あたらない。しかし、ジアミンの構造がポリイミドの物性に与える影響を考察する上で興味深い結果である。

2.3 酸無水物にフッ素を導入した新しい含フッ素ポリイミド

フッ素化酸無水物は永らく 6FDA の独壇場であったが、6FDA 系ポリイミドに共通して見られる耐溶剤性の不足と大きな熱膨張率を改良すべく、剛直な構造を持つフッ素化酸無水物の合成が試みられた。松浦ら⁴⁶⁾は、PMDA の剛直な構造を保ったままフッ素含有率を増加させるため、直線状の構造を持ったジアミンと組み合わせて **29** と **30** に示すポリイミドを合成した(ここで DMDB は 2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル, terPhe は 4,4'-ジアミノ-*p*-ターフェニルである)。これらのフッ素化酸無水物は、 $-\text{CF}_3$ 基が酸無水物の芳香族環に直接結合しているため、PMDA に比べて高い反応性を持つはずであるが、ジアミンに TFDB を用いた場合、得られたポリアミド酸の固有粘度は $\text{PMDA} > \text{P3FDA} > \text{P6FDA}$ の順で低下した(図 11)。これはアミド酸形成後の $-\text{CF}_3$ 基とアミド基/カルボキシル基との立体障害、及び反応系中のわずかな水分によって酸無水物がアミンとの反応以前に開環することが原因となって、高重合度のポリアミド酸が得られなかったためと考えられる。また CTE は $\text{PMDA} (-5 \text{ ppm/K}) < \text{P3FDA} (23) < \text{P6FDA} (55)$ の順で増加するが、これは $-\text{CF}_3$ 基が分子間の充填(パッキング)を阻害し自由体積を増加させたためと考えられる。P6FDA は 6FDA よりもフッ素分率が高く、しかも P6FDA/TFDB の CTE は 6FDA/TFDB の約 70%

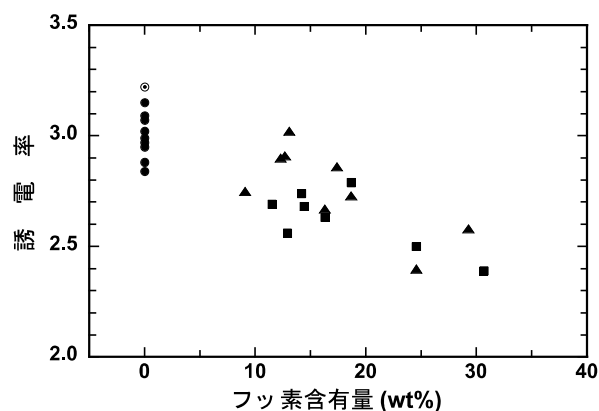


図 10. フッ素含量と誘電率(10 MHz)の関係; (●) フッ素を含まないポリイミド, (■) 含フッ素ポリイミドでジアミンがパラ結合のもの, (▲) 含フッ素ポリイミドでジアミンがメタ結合のもの⁴⁴⁾。

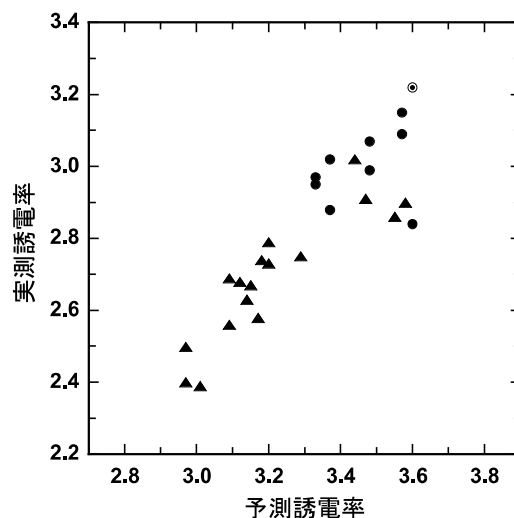
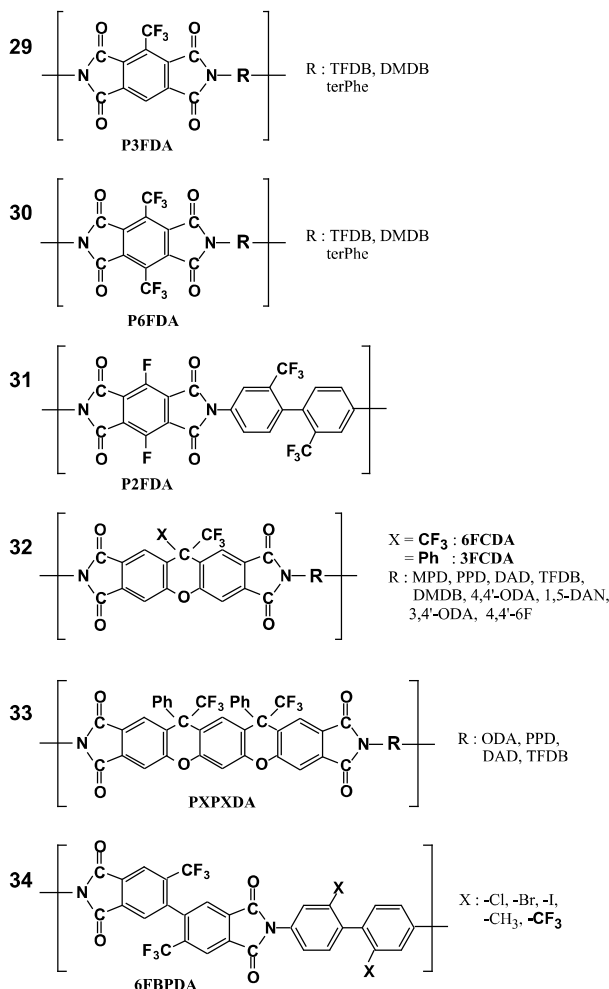


図 9. 誘電率の予測値と実測値(10 MHz)の関係; (●) フッ素を含まないポリイミド, (▲) 含フッ素ポリイミド⁴⁴⁾。



であり、極性溶媒に溶解しないという特徴を持つ。このことは酸無水物の剛直な構造を保ったままフッ素化することの有効性を示している。また、 ϵ 、吸水率、屈折率、 T_g はPMDA > P3FDA > P6FDAの順に低下し、P6FDA/TFDBの ϵ (1MHz)は2.6である。佐々木ら⁴⁷⁾は、引き続いて**31**に示すポリイミドを合成して物性を測定しており、CTEや熱分解温度はPMDAとP3FDAの間の値を得ている。また最近、安藤ら⁴⁸⁾はP2FDAから合成される種々の剛直棒状ポリイミドが500nm付近に特異な吸収ピークを示すこと、及び600~750 nmと大きく長波長へ移動した蛍光発光を示すことを報告している。これは $-\text{CF}_3$ 基を持たないP2FDAが、P3FDAやP6FDAとは異なる凝集性の高い充填形態をとっており、分子間に強い電荷移動を生じさせるためと考えられる。

一方、AumanとTrofimenkoら^{38,49)}は、6FDAの分子構造の自由度を制限するという視点に立って**32**と**33**に示すポリイミドを合成している。これらの酸無水物は複数のベンゼン環から成るが、隣り合った2つの結合基部分により内部回転が抑制され剛直性の高い構造となっている。特に6FCDAは、6FDAの優れた点を保ちながら、6FDAの短所である溶剤への溶解性と大きなCTEを改善しており、ビフェニル骨格のジアミンを用いた場合、 ϵ (1MHz) : 2.4 ~ 2.7、CTE : 6 ~ 20 ppm/Kを示す。5%重量減少温度も473°Cと実用的に十分高く、現時点で最もエレクトロニクス用途に適したポリイミドの一つと考えられる。また、Aumanが合成した**34**に示すポリイミドは、sBPDAに $-\text{CF}_3$ 基を導入した構造と考えることができ、CTE : 18 ppm/K、5%重量減少温度 : 502°Cと報告されている⁵⁰⁾。

2.4 全フッ素化(ペルフルオロ)ポリイミド

基礎編5章で述べたように、光エレクトロニクスの分野でポリイミドの光通信波長帯(近赤外域)における光損失をさらに極限まで低減するためには、分子構造中の水素を完全に排除することが望ましい。そこで安藤ら⁵¹⁻⁵⁴⁾は水素を一切含まない”全フッ素ポリイミド”の合成を試みた。まず当時唯一の全フッ素化酸無水物であったP6FDAを使って**35-39**に示すポリアミド酸を合成し加熱イミド化を

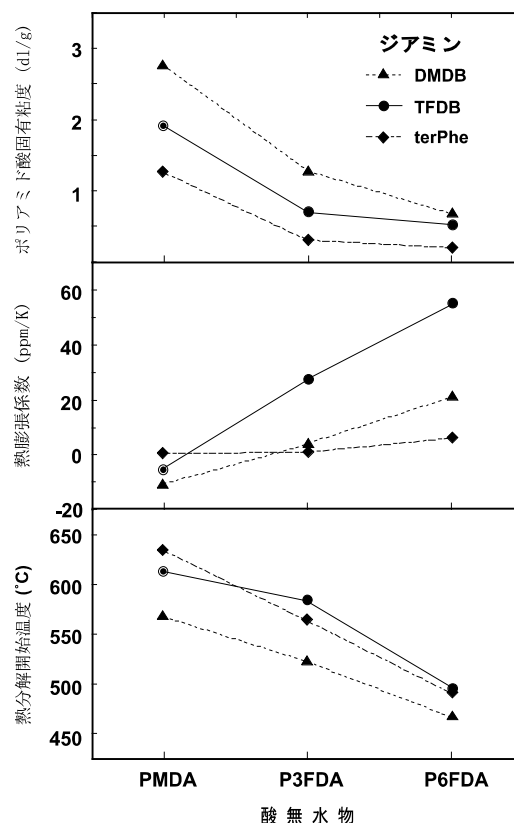
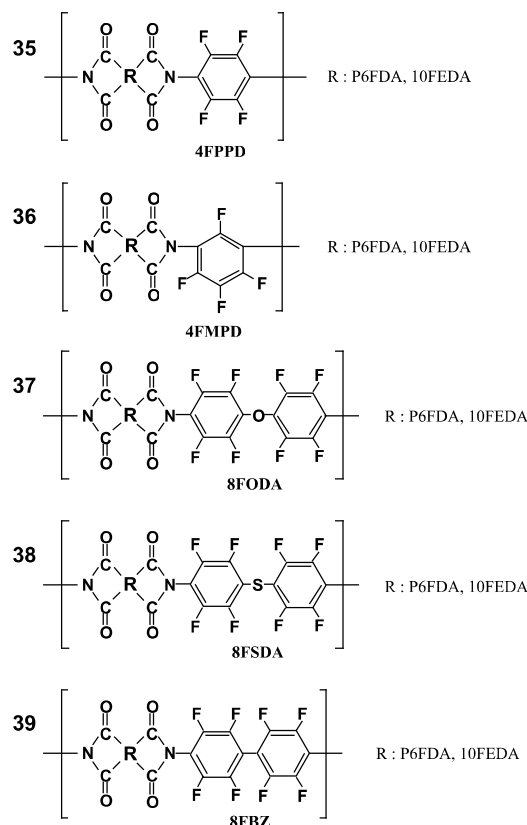


図11. ジアミンとしてTFDB、酸無水物としてPMDA, P3FDA, P6FDAを用いたポリアミド酸の固有粘度、ポリイミドの熱膨張係数と熱分解温度(5%重量減少)⁴⁶⁾。



行ったが、柔軟なフィルムを得ることができなかった。その原因は、アミノ基のオルト位にフッ素2原子があるためジアミンの反応性が極端に低下していること、P6FDAの構造が剛直でしかも2つのかさ高い $-CF_3$ 基とアミド基／カルボキシル基が立体障害を引き起こすこと、P6FDAが非常に開環しやすいことなどと考えられる。

以上のように、フッ素は最大の電気陰性度を持つとともに、炭素との結合(C-F結合)における分極率が小さいため、フッ素の導入がポリイミドの電子構造と立体化学構造に及ぼす効果を予め考慮した分子設計を行わないと、釣り合いのとれた材料になり得ないばかりか、ポリアミド酸を得ることさえ難しい。特にその電気陰性度の高さのために、ポリアミド酸の生成反応において、フッ素又は含フッ素基の導入は酸無水物の反応性を増加させる反面、ジアミンの反応性を大きく低下させる。フッ素化ジアミンを用いたほとんどのポリイミドに言えるように、高分子量のポリアミド酸を得るためには、①反応性を損なわないように含フッ素基($-CF_3$ 基など)をアミノ基に対してメタ位に結合させる方法(2', 6, 7, 8, 9, 18, 22, 23, 28)、あるいは②4級炭素($-C^*(CF_3)_2-$)、エーテル結合($-O-$)、芳香環等を挟んで含フッ素基の電子吸引効果を遮断する方法(1, 10, 14, 15, 16, 17)が取られてきた。そして、これらの分子設計指針に従わない4, 12, 24, 25, 26のようなポリイミドは、高分子量のポリアミド酸を得るのが困難である。しかし全フッ素化ジアミンを用いる場合、①や②はともに解決策にならない。そこで、安藤ら^{52,54)}は、まずジアミン(モノマー)の反応性をNMR化学シフトと量子化学計算により求めたイオン化ポテンシャルで評価した。その結果、4FPPDが最も高い反応性を示すことが示されたが、6FDAとの重合結果は4FMPDの方がより高い反応性を示唆していた。そこで、無水フタル酸を用いて片側のアミノ基をアシル化し、残ったアミノ基のNMR化学シフトを評価したところ、

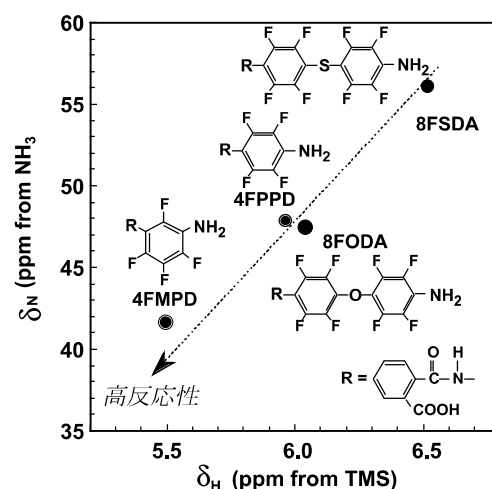
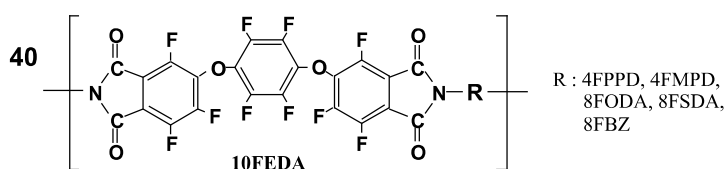


図12. ^{15}N 及び 1H NMR化学シフトを用いた全フッ素化アミンの反応性評価^{52,54)}。



[表-3] フッ素を含まないポリイミド、含フッ素ポリイミド、全フッ素化ポリイミドの特性比較⁵⁴⁾

	フッ素 含量 (%)	5%重量 減少温度 (°C)	ガラス 転移温度 (°C)	誘電率 ^{a)}	屈折率 ^{b)}	複屈折 ^{b)}
PMDA/4, 4'-ODA	0	608	>400	3.5	1.714	0.088
10FEDA/TFDB	35.1	543	312	2.8	1.569	0.009
6FDA/TFDB	31.3	553	327	2.8	1.548	0.006
PMDA/TFDB	22.7	613	>400	3.2	1.608	0.136
10FEDA/4FMPD	36.6	501	309	2.8	1.562	0.004
10FEDA/8FODA	38.4	485	300	2.6	1.552	0.004
10FEDA/8FSDA	37.7	488	278	2.6	1.560	0.006

a) 1 kHzで測定, b) $n_{TE}-n_{TM}$, Si基板上に製膜、膜厚 10~15 μm 、波長 1.32 μm で測定。

4FMPD が最も高い反応性を示すことが確認された (図 12)。しかし、この 4FMPD を用いた場合でも P6FDA との組み合わせで合成したポリイミドは柔軟性、強度ともに不十分であった。そこで、40 に示す屈曲性のエーテル結合を持つ酸無水物:10FEDA を新たに合成し、350℃でポリアミド酸の加熱イミド化を行うことにより十分な強度と柔軟性を持つポリイミドフィルムを得た。この 10FEDA は全フッ素化酸無水物であるにもかかわらず、その電子親和力の計算値は PMDA と同程度であり、他の全フッ素化酸無水物が極めて開環しやすいのに比べて取り扱いが容易である。その後、重合条件等を検討することによってジアミンとして 4FPPD, 8FODA, 8FSDA を用いた場合にも柔軟な薄膜が得られることが明らかとなった。表 3 にフッ素を含まないポリイミド、含フッ素ポリイミド、全フッ素化ポリイミドの物性比較を示す。全フッ素化ポリイミドは、 ϵ (1kHz) : 2.6 ~ 2.8、 T_g : 278 ~ 309℃、5% 重量減少温度 : 488 ~ 501℃と物性的にも釣り合いがとれている。全フッ素化ポリイミドの光学的性質は基礎編 5 章で詳述するが、近赤外域での高い光透過性のみならず、複屈折が小さいことも光学材料としての優れた点となっている。

2.5 フッ素化ポリイミドの立体構造と分子鎖の充填

次節以降で述べるように、フッ素化ポリイミドは光学用途に幅広く用いられているが、その複屈折性や耐熱性 (T_g)、溶媒溶解性、熱膨張率 (CTE)、気体透過性のようにポリイミドの立体化学構造や分子鎖の凝集状態を反映する物性を考える上で、フッ素あるいは含フッ素基の効果は重要である。フッ素は最外殻に 3 組の非共有電子対があり、これらが原子核と強く相互作用しているため、フッ素原子同士は他の原子間に比べ強い反発を示す。また図 13 に示すように、2 つのベンゼン環がエーテル結合 (—O—) で結ばれた場合に比べ、—C(CF₃)₂— 基で結ばれた場合や 2 つのベンゼン環が全てフッ素化された場合にはとりうる立体配座 (コンホメーション) は制限され、しかも 2 つのベンゼン環がねじれたプロペラ型の構造で安定となる⁵⁵⁾。その結果、フッ素化ポリイミドはフッ素を含まないポリイミドに比べて 3 次元的な形態をとりやすく、立体化学構造の異方性を反映する複屈折が小さくなるとともに、分子間で秩序性の高い構造をと

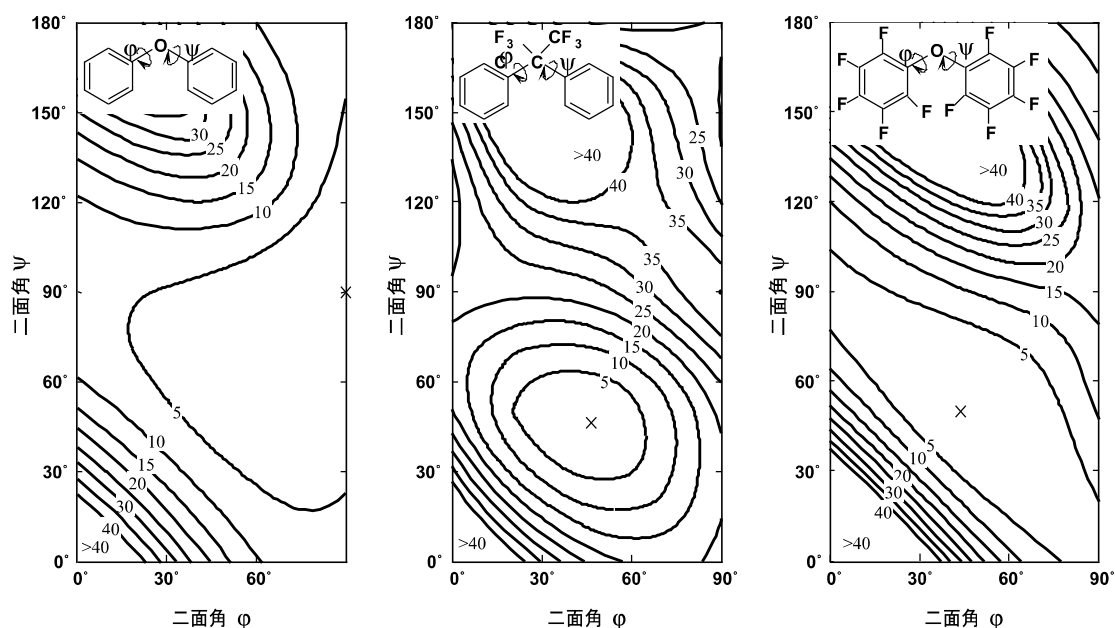


図 13. 3 種のジフェニル構造のコンホメーションエネルギーマップ (kJ/mol)⁵⁵⁾; (ϕ, ψ) = (0°, 0°); 完全平面構造, (90°, 90°); 傘が開いた構造, (30~60°, 30~60°); プロペラ構造. 最安定構造は×で示してある.

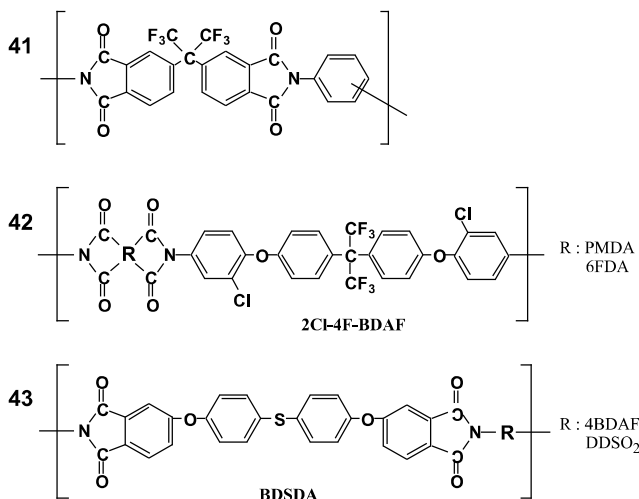
りにくいため高い透明性を保ちやすいと考えられる。加えてC-F結合の分極率が低いため、フッ素化ポリイミドは分子間の凝集力が弱く、これが分子鎖の充填を阻害して、耐熱性の低下、溶媒溶解性とCTEの増大を引き起こす。岡本ら⁵⁶⁾はポリイミドの密度と V_{vdw} から求めたフリースペース分率(V_f)が、ポリイミド膜の気体の選択透過性と密接な関係にあることを明らかにするとともに、フッ素化ポリイミドの高次構造についても興味深い議論を行っている。6FDA系のポリイミドは、分子間力の低下とかさ高い $-CF_3$ 基の立体障害によって V_f が大きいため、高い気体透過性を示す。それとともに $-C(CF_3)_2-$ 基が隣接するベンゼン環の回転運動を抑制するために局所運動性が減少し、拡散過程での選択性低下が抑えられると述べている。また、安藤ら⁵⁷⁾はポリイミドの屈折率と V_{vdw} から分子鎖の凝集状態を表す充填係数を評価し、 $-CF_3$ 基を含むポリイミドは相対的に充填係数が小さく凝集状態が疎であることを明らかにした。ポリイミドの側鎖にフルオロアルキル基が結合した場合にはこの効果がさらに強く現れるが、10FEDAのようにフッ素がベンゼン環に直接結合し、しかも複数のエーテル基($-O-$)が導入されている場合には、充填係数の低下は見られるもののそれほど顕著ではない。

Houghamら⁴²⁾は、フッ素の導入による誘電率の低下が、①分極率効果、②疎水性(吸水率低下)効果、③自由体積効果の3つからなるとして説明している。分極率効果には、配向分極、原子分極、電子分極があり、観測周波数が高くなるに従って後者が重要となる。フッ素は最も高い電気陰性度を有する元素であるため、ポリイミドに非対称な構造で導入されると配向分極が上昇することがあり、実際、彼らはフッ素が非対称に導入された6FDA/FPDA (24)や6FDA/TFDB (18)の ϵ が、フッ素が対称に導入された6FDA/PDAや6FDA/8FBZ (39)から予測される値よりもやや大きいと述べている。室温付近では分子運動は凍結されているため、配向分極や原子分極の効果はそれほど大きくないが、電子分極はフッ素原子の低い分極率を反映しており、図1に示したようにフッ素を32 wt%導入することにより ϵ は約7%低下する。この効果はフッ素の導入様式(置換基の構造)や置換位置によらない。一方、水は室温付近で約80の ϵ を有するためフッ素の疎水性効果は非常に大きく、図4や図7に見るとおり、フッ素含量が高いほど湿度の影響を受けにくいことがわかる。自由体積の効果は定量的な評価が困難であるが、上述のようにフッ素は分子鎖間の充填密度を低下させる効果があり、結果としてイミド基(カルボニル基)のような電子分極の高い官能基の希釈化に寄与する。Houghamら⁵⁸⁾はフッ素の導入による誘電率低下のうち、この自由体積効果が25~95%を占めると述べている。また、彼らは陽電子消滅による自由体積の評価を行い⁵⁹⁾、類似の構造を持つ3対のポリイミド(25と26を含む)について比較を行った結果、屈折率や誘電率低下の約50%が自由体積効果であると結論づけている。

3. 含フッ素ポリイミドの応用

ポリイミドは数ある高分子材料の中でもスーパーエンブラと呼ばれ、優れた熱的、物理的、化学的安定性を示す材料であることから、種々の分野に適用され、実用材料として活躍している。このポリイミドにフッ素を導入した含フッ素ポリイミドは上記の特性に加えて、本章の冒頭で述べたような特徴的な性質を合わせ持った高分子材料であるため、その性能を有効に利用した用途、すなわち① 航空宇宙材料、② エレクトロニクス材料(低誘電率材料)、③ 光学材料(光通信用材料)、④ 繊維、分離膜、液晶材料、液晶配向膜、マイクロマシン材料、医療用材料等への適用検討がなされている。そこで本章の後半部では、これらの用途ごとに含フッ素ポリイミドの特性を利用した応用例を紹介する。

ポリイミドは耐熱性、耐寒性、物理的・化学的安定性に極めて優れた高分子材料であるため、航空宇宙用材料への検討が早くから米国航空宇宙局 (NASA) を中心に検討された。含フッ素ポリイミドの初期の適用例として、6FDA を用いたポリイミド **(41)** が高耐熱性の接着剤として用いられた。Chang ら⁶⁰⁾ は、酸無水物に 6FDA や PMDA、含フッ素ジアミンに 4-BDAF **(14)** や 2-Cl-4-BDAF **(42)** を用いた含フッ素ポリイミドが 371°C での優れた熱安定性を示し、耐熱性樹脂として使用できることを示



また St. Clair ら⁸⁾は、宇宙用の太陽電池や熱制御系(宇宙船や人工衛星においての内部で発生する熱を効率よく放出し、外部からの太陽熱等を遮断する外被)に用いる透明材料としてポリイミドを検討し、6FDA や含フッ素ジアミン(3,3'-6F, 4BDAF)、含硫黄化合物である BDSDA (43) や DDSO₂ を用いることで、透明性に優れたポリイミドが得られることを示している(図 2)。

3.2 エレクトロニクス材料

3.2.1 低誘電率ポリイミド材料

前述のように 6FDA を原料とするポリイミドは、可視光の透過性が向上することに加え、誘電率 (ϵ) が低くなる性質を有している。当初、航空宇宙用材料として開発された含フッ素ポリイミドは、その後、低誘電性絶縁材料として電子部品の層間絶縁膜など各種エレクトロニクス材料としての適用可能性が検討された。St. Clair ら¹⁴⁾は、先の透明性含フッ素ポリイミドの ϵ を測定し、6FDA を用いた同ポリイミドのエレクトロニクス材料への適用可能性を示している (表 5)。また Auman ら¹⁷⁾は、フッ素含有率 41.9% を有する高フッ素含有率ポリイミド (7) が乾燥状態、測定周波数 1MHz において、 $\epsilon=2.3$ という低い値を示すことを報告している。一般にフッ素を含まないポリイミドの誘電率は 3.0 以上であり、フッ素の導入によりポリイミドの誘電率を大きく低減できる。低誘電率ポリイミドのエレクトロニクス応用については、応用編 10 章及び 12 章で紹介されている。

3.2.2 感光性ポリイミド材料

含フッ素ポリイミドの特性を利用したエレクトロニクス応用として、低誘電率材料の他に感光性のポリイミドが挙げられる。これはポリイミドの分子構造にメタクリロイル基のような感光性基を導入し、ポリイミド自体に絶縁膜としての特性に加え、フォトレジストと同様の画像(パターン)形成能を持たせたものである。一般に含フッ素ポリイミドは分極率の低いフッ素の存在により分子間の相互作用が弱くなり、溶媒に溶解しやすい性質を有する。可溶性はエレクトロニクス用途での実用性を考えると耐溶剤性と相反する性質であるが、可溶性の含フッ素ポリイミドを感光性ポリイミドに適用した場合、以下のような特徴を有している。

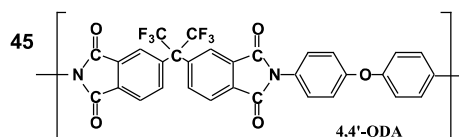
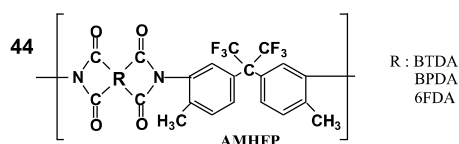
(1) イミド化時の脱水による膜減りがないため、画像加工性や平坦性に優れる。(2) ポリイミドの溶液を用いることで、膜形成時及び保存状態の安定性に優れる。(3) 現像液の幅広い溶

媒選択が可能となる。(4). 絶縁膜として低誘電率、低吸水性を有する。Khanna ら⁶¹⁾は含フッ素ポリイミド 6FDA/4,4'-6F (1) やその構造異性体を用いて感光性ポリイミドを合成している。または表ら⁶²⁾は 6FDA や含フッ素ジアミン (AMHFP, 44) を用いて感光性ポリイミドを合成し、良好な微細画像を形成している。なお、感光性ポリイミドの化学と応用については、応用編 13 章で紹介されている。

3.3 光学材料

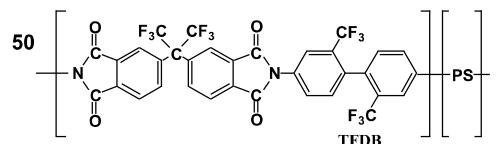
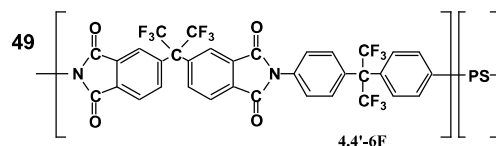
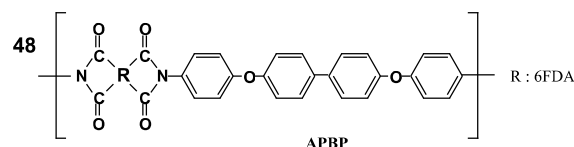
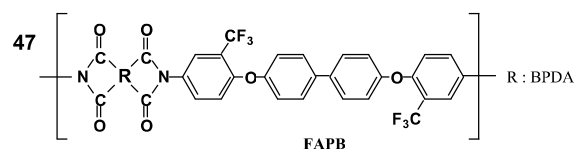
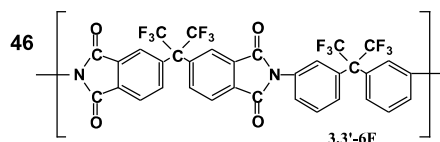
3.3.1 含フッ素ポリイミドの光学材料への適用

含フッ素ポリイミドの応用は、その後、光学分野に発展し、光通信用途等で現在盛んに研究開発が行われている。ポリイミドを光学材料に適用する場合、使用波長での光透過性を始め、幾つかの課題を克服する必要がある。例えば、代表的な PMDA/4,4'-ODA は黄色を呈し、可視域での優れた光学材料とは言い難い。このポリイミドはベンゼン環とイミド環からなる全芳香族化合物であり、しかも低結晶性であることから、優れた耐熱性と加工性、柔軟性を合わせて持っている。しかし、分子構造が比較的剛直かつ平面的であるため、分子鎖が配向し、大きな複屈折性を生ずる。光部品には、光波長板や偏光分配器 (スプリッタ) など複屈折性を積極的に利用した例もあるが、光信号を伝送する光導波路等では複屈折性は不都合である。また、ポリイミドの複屈折は同一の分子構造であっても、その膜厚やイミド化条件、基板の種類により大きく変化する。Russell ら⁶³⁾は PMDA/4,4'-ODA のポリアミド酸溶液を基板上に塗布して熱処理を行い、イミド化反応に伴う膜厚の減少と複屈折の増大を観測して、分子鎖の面内配向について考察している。



1) 含フッ素ポリイミドの光導波損失

1988 年に Reuter ら⁶⁴⁾は、光導波路材料としての含フッ素ポリイミドに注目し、1, 45, 46 に示す 3 種の光学特性を報告した。St.Clair らが示したように 6FDA 系ポリイミドは電子遷移吸収の吸収端が短波長側に移動するため (図 2)、波長 0.63 μm における含フッ素ポリイミド (1) の光透過損失 (0.2 dB/cm) は PMDA 系あるいは BPDA 系のポリイミドの 1/10 以下となる。但し、300°C 以上で熱処理すると秩序構造が発生し、これが散乱中心となって光損失が急速に増加する (2.5 dB/cm)。Feger ら⁶⁵⁾はこの熱処理温度の上昇に伴う光透過損失の増加が、波長 0.63 μm では顕著だが 0.83 μm では少なくなることを報告している。一方、佐々木ら⁶⁶⁾は 6FDA/TFDB (18) のポリイミドの光透過性が、350°C の熱処理後も波長 1.3 μm において 0.16 dB/cm と低い値に保たれることを示した。6FDA/TFDB は、波長 1.3 と 1.55 μm がともに C-H 伸



縮振動の高調波吸収の”窓”に位置し、これらの光通信波長での光損失は小さくなる。Wu ら⁶⁷⁾は6FDA/TFDBに耐熱性の光非線形性色素を混入して分極処理を行い、ポリイミドと色素の親和性が高く、しかも高温での特性劣化が少ないことを報告している。また、Beuhler ら⁶⁸⁾は6FDA/4,4'-6F(**1**)、BPDA/FAPB(**47**)、6FDA/APBP(**48**)、6FDA/BDAPF(**10**)を合成し、特に**1**が小さな $\Delta n_{\perp}$ (0.006)を示すことを見出したが、このポリイミドは溶媒溶解性を持つため光導波路の作製に不可欠な多層化ができない。そこで光架橋性部分(PS)を導入したポリイミド(**49,50**)を合成して光導波路を作製し、波長 0.80 μm で 0.4 dB/cm の低損失を達成している。

2) 含フッ素ポリイミドの屈折率制御

含フッ素ポリイミドを光学材料に適用する際、屈折率制御が不可欠である。松浦ら⁶⁹⁾は、6FDA/TFDB と PMDA/TFDB (**18**) の共重合比を変えることで屈折率を精密に制御できることを示した。しかし、この共重合体は共重合比が変わると複屈折も大きく変化する。そこで、平均の屈折率(n)が異なりしかも複屈折が同程度の 6FDA/4,4'-ODA(**45**) と 6FDA/TFDB の共重合体が合成された⁷⁰⁾。これは共重合比が変わっても $\Delta n_{\perp}$ が一定であるため、TE 偏光(電界が膜面と平行となる偏光)、TM 偏光(電界が膜面に垂直となる偏光)の双方での屈折率制御が容易となり、光導波路の偏波依存損失(TE と TM モードの損失の差)を大幅に低減できる。

他の手法として、丸尾ら⁷¹⁾は、6FDA/TFDB に電子線を照射することで分子内のフッ素原子が脱離し、屈折率が高くなることを見出し、また照射量を変えることで屈折率を精密に制御できることを示した。電子線を細く絞ることにより、ポリイミド薄膜に光導波路を直接描画できる。また、吉田ら⁷²⁾は含フッ素ポリイミドに屈折率の大きな TiO_2 微粒子を分散させ、波長 0.63 μm において屈折率を 1.550 から 1.560 まで制御している。 TiO_2 微粒子をナノメートルサイズにすることによって光の散乱が抑制され、微粒子を 4 wt% 混ぜ込んだ含フッ素ポリイミドの光損失は 1.4 dB/cm であった。

3.3.2 薄膜光フィルタ

含フッ素ポリイミドの光部品への応用例として、薄膜光フィルタが挙げられる。光通信分野では、波長多重化による大容量伝送の検討が盛んであるが、光フィルタは特定領域の波長の光を透過し、残りの波長の光を反射する機能がある。光フィルタは光の透過/反射を行う誘電体多層膜(TiO_2 と SiO_2) と、それを支持する基板で構成される。

このフィルタを光回路に挿入して使用する場合、光回路の切断に伴う放射損失を低減するため、膜厚は 20 μm 以下であることが要求される。従来の光フィルタは、ガラス基板を用いていたが、薄膜化に経費がかかり、また脆くなるため光回路への挿入が困難であった。そこで小口ら⁷³⁾は、支持基板として薄膜成形性、光透過性、耐熱性に優れた PMDA/TFDB (**18**) に着目し、これを支持基板とした薄膜フィルタを作製した(図 14)。現在、この薄膜光フィルタは、導波路型の光波長多重モジュールや光ファイバ通信における伝送路の光監視システム

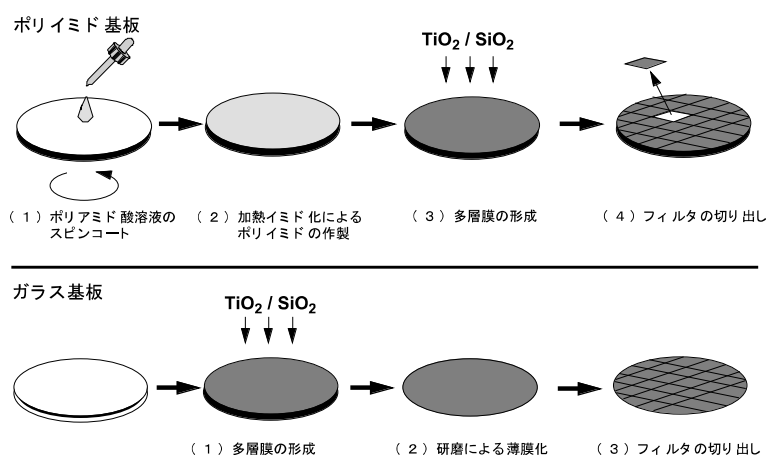


図 14. ポリイミド支持基板を用いた薄膜光フィルタの作製方法⁷³⁾。

に用いられている。

3.3.3 ポリイミド波長板

直線的な分子構造を有する含フッ素ポリイミドの大きな複屈折性と優れた光透過性を利用した応用例にポリイミド波長板がある。光通信用の石英系平面光波回路は、小型、高機能、量産性に優れた光部品であるが、光の干渉を利用した導波路型光部品では、光導波路の複屈折に起因する偏波依存性が大きな問題となっていた⁷⁴⁾。その解決策として、光波回路の光路中央に1/2波長板を挿入する偏波モード交換法が提案されているが、従来の水晶の1/2波長板は膜厚が92 μm もあるため、挿入損失(放射損失)が5 dB以上となる。また、薄膜の波長板を光回路に挿入して使用するためには、前節の光フィルタと同様、挿入時の作業容易性や信頼性も求められる。

そこで安藤ら⁷⁵⁾は、分子構造が剛直な含フッ素ポリイミドPMDA/TFDB(18)に着目した。そのポリアミド酸薄膜を一軸延伸しながら加熱イミド化してポリイミド分子を配向させ、フィルム面内に大きな複屈折を生じさせた。これにより水晶の20倍以上の大きな Δn_{ij} を有するポリイミド波長板を作製できる。作製した1/2波長板は膜厚14.5 μm (水晶波長板の約1/6)、挿入損失0.3 dB以下、優れた耐熱性(350°C)と柔軟性を有するために、光回路部品の信頼性向上と低経費化に寄与している。

ポリイミド1/2波長板のアレイ導波路格子型波長合分波器(AWG)への適用例を図15に示す。波長板はAWG回路の中央の細溝に挿入され、光学接着剤で固定されている。波長板のない

AWGは光回路の偏波依存性のために波長分離後にTE及びTM偏光で出力光のピーク波長がずれるが、波長板を挿入することでピーク波長を一致させることができる。波長板の過剰損失は0.26 dB(水晶波長板の1/15以下)⁷⁶⁾、偏光変換度は25 dB以上、反射減衰量は-30 dB以下⁷⁷⁾と報告されている。また澤田ら⁷⁸⁾は、超薄膜ポリイミド波長板の表面に金のミラーを形成し、反射型で動作するポリイミド波長板を作製している。これは、脆

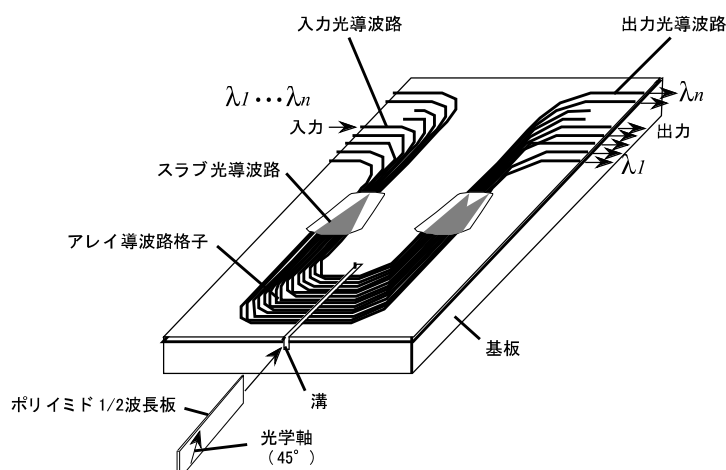
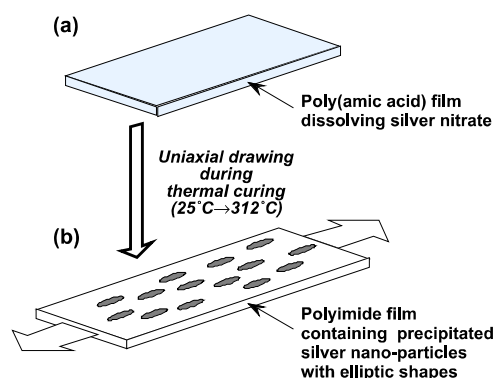


図15. ポリイミド波長板のアレイ導波路格子型波長合分波器 (AWG) への適用例⁷³⁾. 波長板挿入により偏波依存性が解消. 等でも、その端部に波長板を設置して使用できるばかりでなく、部品の小型化や低電圧化を可能とする。

3.3.4 薄膜偏光子

含フッ素ポリイミドの優れた光透過性と柔軟性を利用すると、既存の光部品の薄膜化が図れる可能性がある。偏光子は特定の直線偏光成分のみを選択的に透過させる光部品であり、薄型の偏光子は、銀や銅の超微粒子を混ぜ込んだ無機ガラスを延伸して作製されている。安藤ら⁷⁹⁾は、PMDA/TFDBのポリアミド酸溶液に硝酸銀を溶解させ、ポリアミド酸フィルムを形成後、



延伸しながら加熱イミド化を行うことで、ポリイミド薄膜中に細長い形状の銀の超微粒子が析出することを見出した。この微粒子は、長手方向とそれに垂直な方向でプラズマ共鳴吸収の中心波長が大きく異なるため、可視から近赤外域で高い偏光特性を有する。松田ら⁸⁰⁾は、イミド化条件を最適化することで、膜厚 14.5 μm 、消光比 25 dB 以上の薄膜ポリイミド偏光子を作製している (図 16)。

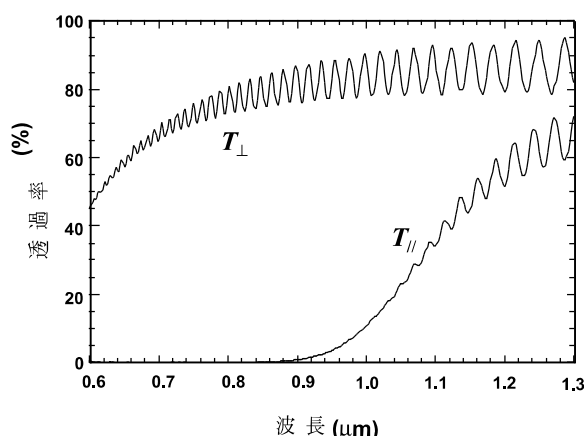


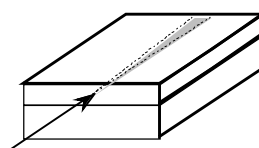
図 16. 銀微粒子含有ポリイミド薄膜偏光子の偏光吸収スペクトル⁸⁰⁾。

3.3.5 平面光導波路

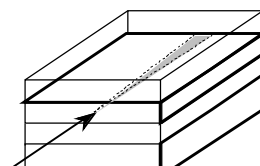
光導波路は、光信号をある特定の領域に閉じ込めて入射端から出射端に導く部品で、屈折率の高いコアが屈折率の低いクラッドで囲まれた構造を有する。本節では光導波路の構成により、2次元に広がりを持った”平面(スラブ)光導波路”と、光が1次元的に導波する”チャンネル型光導波路”に大別して(図 17)、その適用例を紹介する。

1982 年、古屋ら⁸¹⁾により非フッ素系ポリイミド (DuPont Pyralin PI-2555) を用いてスラブ導波路 (図 17b) に半導体レーザを一体化したものが作製された。この光導波路の損失は波長 0.5 μm で 3 dB/cm と報告されている。その後、1993 年になって、Kowalczyk ら⁸²⁾は電気-光部品への応用を目的として、感光性基を導入した含フッ素ポリイミド (Amoco Ultradel 9020D, 49) を用いて、スラブ光導波路を作製した。その光損失は波長 0.8 μm で実測値 0.4 dB/cm と報告されている。また Franke ら⁸³⁾は、2種類の含フッ素ポリイミド 6FDA/4,4'-6F (1)、及び 6FDA/3,3'-6F (46) を用いた平面光導波路を作製し、ポリイミド光導波路の導波特性が湿度に敏感に反応する性質を利用して、光導波路の湿度センサへの応用を検討している。

平面光導波路

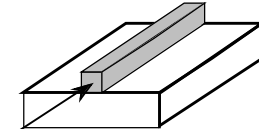


a) 平面型

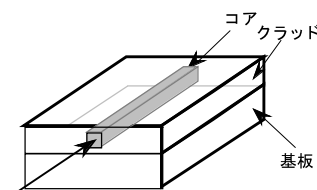


b) スラブ型

チャンネル型光導波路



c) リッジ型



d) 埋め込み型

図 17. 光導波路の構造と分類。

3.3.6 チャンネル型光導波路

1) 含フッ素ポリイミドを用いたチャンネル型光導波路の作製と特性

近年、基板上のポリイミド薄膜に微細加工を施し、直線、曲線、分岐、交差状の微細配線を形成して、光配線 (Optical Interconnection) や平面型の光導波路部品 (Planer Lightwave Circuit, PLC) を作製することが試みられている。これらの微細配線はチャンネル型の光導波路と呼ばれ、コアが露出した”リッジ型光導波路”とコアが鞘材 (クラッド) に埋め込まれた”埋め込み型光導波路”に大別される (図 17)。

ドライエッチングにより作製された光導波路 1988 年 Sullivan ら⁸⁴⁾は、光学用のポリイミド薄膜を用いて、1×4 の分岐型光回路や 8×8 の光マトリクス回路を作製した。また松浦ら⁸⁵⁾は、近赤外 (光通信) 波長で光透過性に優れた 6FDA/TFDB-PMDA/TFDB 共重合体

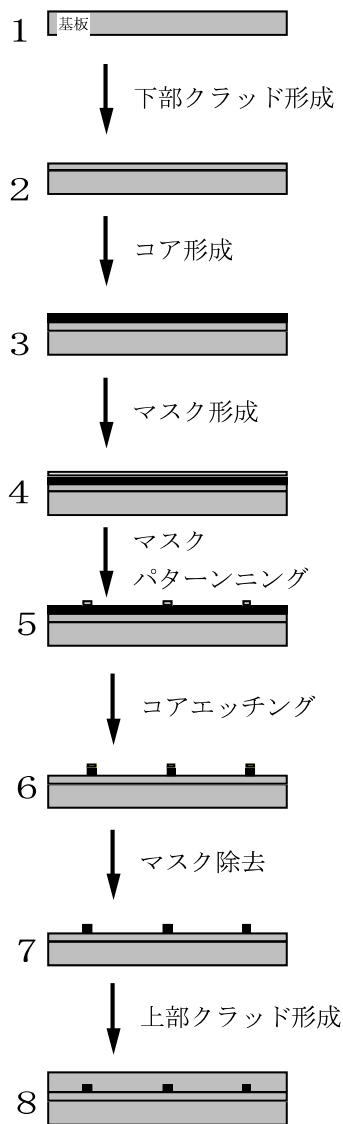


図18. 含フッ素ポリイミド埋め込み型光導波路の作製方法

分子構造の異なる他の含フッ素ポリイミドを用いた光導波路の応用例として、Kim ら⁸⁹⁾は、光硬化性含フッ素ポリイミド(49)を用いてチャンネル型光導波路を作製している。また、Han ら⁹⁰⁾は51, 52に示したフッ素含有率の異なる含フッ素ポリイミドの共重合体を合成し、埋め込み型光導波路を作製している。作製した光導波路の損失は波長 1.55 μm で 0.5 dB/cm 以下である。Han ら⁹¹⁾は 6FDA/TFDB と含フッ素含塩素ポリイミド(6FDA/DCB, 53)の共重合体を合成し、これを用いて光導波路を作製している。屈折率は塩素基の増加とと

(18)を用いてリッジ型のポリイミド光導波路を作製している。

フォトレジストを用いたリソグラフィとコアのドライエッチング(反応性イオンエッチング, RIE)による埋め込み型光導波路の代表的な作製方法を図18に示す。松浦ら⁸⁶⁾は、6FDA/TFDB-PMDA/TFDB 共重合体を用いてシングルモードの埋め込み型光導波路を作製している(図19)。この光導波路の波長 1.3 μm での導波損失は 0.27 dB/cm、光ファイバとの接続損失は 0.25 dB である。含フッ素ポリイミドは優れた耐熱性や低吸水性を有することから、この光導波路は光損失の熱安定性や耐湿性にも優れている。図20に示すように、この光導波路は 380°C の熱処理後も光損失が変化せず、また温度 85°C 相対湿度 85 % で 200 時間後も光損失は変化しない⁸⁷⁾。上記ポリイミド光導波路は、従来の石英系光導波路と同様、Si 基板上に作製されたものであるが、ポリイミドには柔軟性があるため、基板のないフィルム状の光導波路としても使用できる。フィルム光導波路は、基板上光導波路での基板との応力がなく、偏波依存損失や導波路複屈折が小さいことも大きな特徴である。このフィルム光導波路の損失は波長 1.3 μm で 0.3 dB/cm であり、偏波依存損失は 0.1 dB/cm 以下である。また測定された複屈折 ($\Delta n_{\perp}$) は石英系光導波路と同

等かそれ以下の 9

$\times 10^{-5}$ であり、基板上ポリイミド光導波路の 1/100 以下である⁸⁸⁾。

(%)

変化

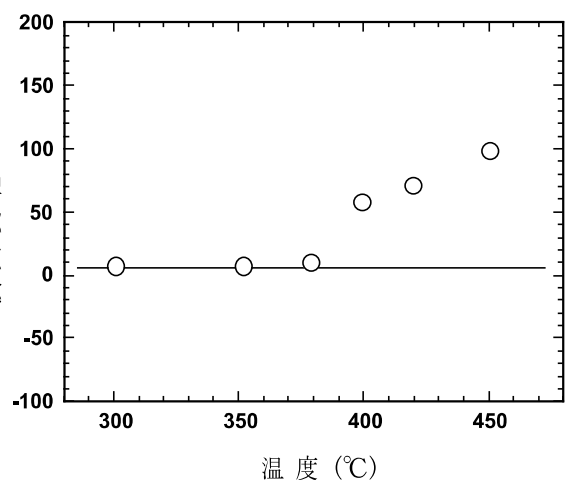


図20. 含フッ素ポリイミド光導波路の耐熱性 (熱処理時間と損失変化、処理条件: 各温度で 1 時間の熱処理、損失測定条件: 波長 1.3 μm 、TE モード)⁸⁷⁾。

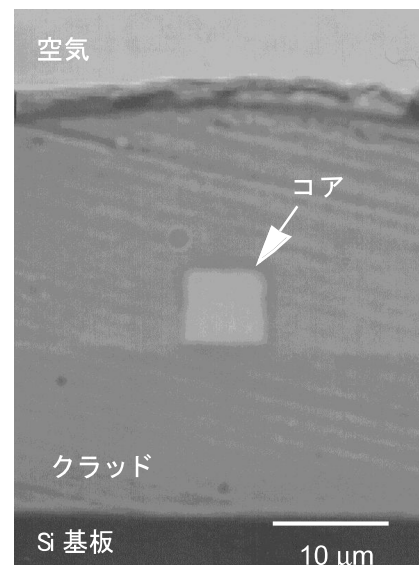
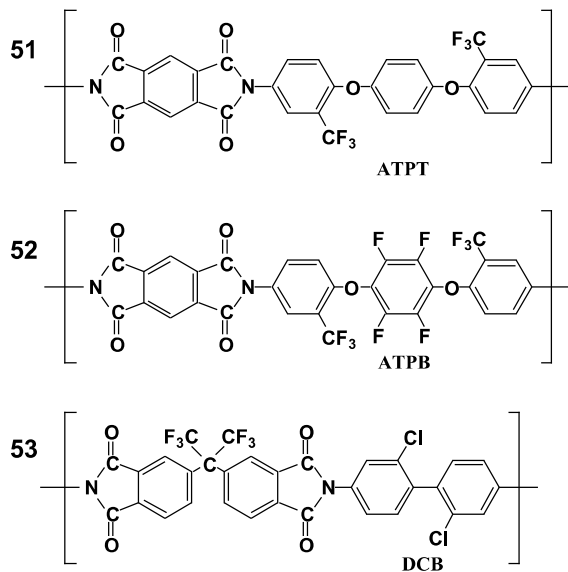
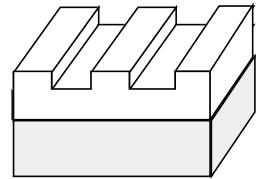
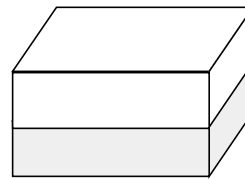


図19. 含フッ素ポリイミド埋め込み型光導波路の断面顕微鏡写真。



1) 材料塗布と低温熱処理

3) スプレー現像



2) 露光

4) 熱処理による溶媒除去と熱架橋

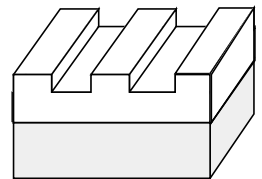
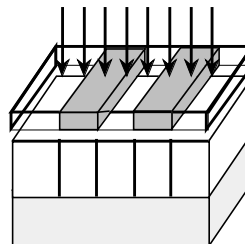


図 21. 光架橋成分を有する含フッ素ポリイミドを用いた光導波路の作製方法⁹²⁾.

もに上昇し、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ 、TE モードで、

1.5176 から 1.5714 まで 3.4% の範囲で制御可能

である。この材料を用いた埋め込み型光導波路の損失は、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ で TE, TM モード共に $0.4\ \text{dB/cm}$ 以下、偏波依存損失は $0.1\ \text{dB/cm}$ 以下と報告されている。

感光基を導入した含フッ素ポリイミドを用いた光導波路 含フッ素ポリイミドの分子構造に感光基を導入し、それ自体を露光、現像することで、チャンネル型光導波路を作製できる。Beuhler ら⁹²⁾ は、主鎖に少量の増感剤と光架橋成分を組み込んだ感光性含フッ素ポリイミド(49)を用いて、光導波路を作製している(図 21)。ここではコアとクラッド材料の屈折率制御はフッ素基の一部をアルキル鎖で置換することにより実現されている。この光導波路の損失は波長 $1.55\ \mu\text{m}$ で $1\ \text{dB/cm}$ 以下である。

電子線照射による光導波路の作製 前述のように、含フッ素ポリイミドに電子線を照射すると、透明性を保持したまま屈折率が上昇する。丸尾ら^{93,94)} は、この現象を利用してチャンネル型の含フッ素ポリイミド光導波路を作製した。電子線を用いた光導波路コアは、物理的なエッチングにより作製した光導波路とは異なり、電子線のポリイミド層への拡散と吸収に基づく特異的な屈折率分布を有する(図 22)。

転写型による光導波路の作製 チャンネル型光導波路を安価で大量に作製する方法として、含フッ素ポリイミドの易加工性を利用した金型、スタンプ、転写型を用いる方法が提案されている。塩田ら⁹⁵⁾ は、転写型を用いた含フッ素ポリイミド光導波路を作製している。転写型では予め SiO_2 の剥離層を堆積し、この上に含フッ素ポリイミドを塗布してコアとなる溝を有するクラッドフィルムを得る。この上にコア、上部ク

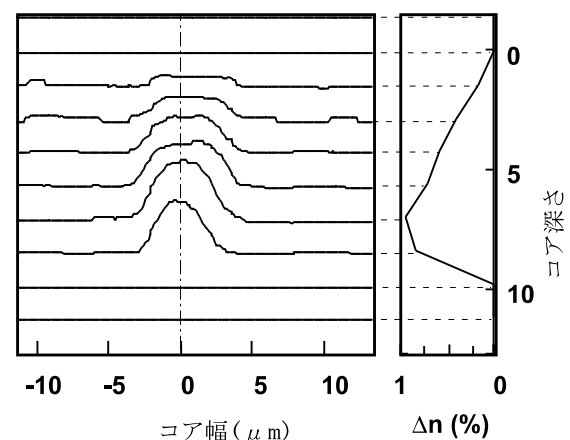
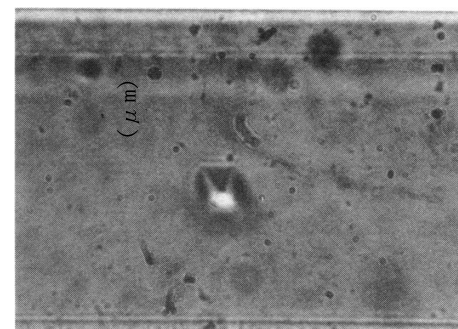


図 22. 電子線照射により作製した光導波路の断面写真、屈折率干渉パターンと屈折率分布⁹⁴⁾.

ラッドを形成すると、溝型のフィルム光導波路が作製できる。

2) ポリイミド光導波路の光インターコネクションへの応用

光導波路の適用先として、電気-光変換素子と信号処理用の LSI チップが搭載されたモジュール上での光ファイバとの結合(光インターコネクション)が挙げられる。下川ら⁹⁶⁾は、銅-ポリイミド多層電気配線板上に含フッ素ポリイミド共重合体(18)を用いたリッジ型のマルチモード光導波路を作製している(図 23)。このマルチモード光導波路はコア径が $50\text{ }\mu\text{m}$ と大きく、損失は波長 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ で 0.4 dB/cm である。また小池ら⁹⁷⁾は、上記光導波路を傾けてエッチングを行い、光導波路端面に 45° ミラーを作製している。これにより基板面に平行な光導波路と基板面に対して上向きに搭載された面型の受光素子(PD)や発光素子(LD)との光結合が可能となる(図 24)。

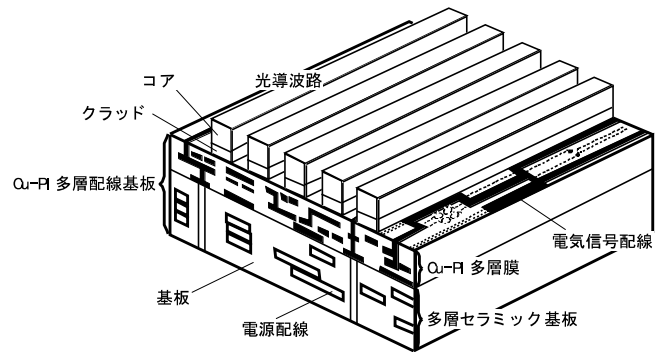


図 23. 電気光混載マルチチップモジュールの構成⁹⁶⁾。

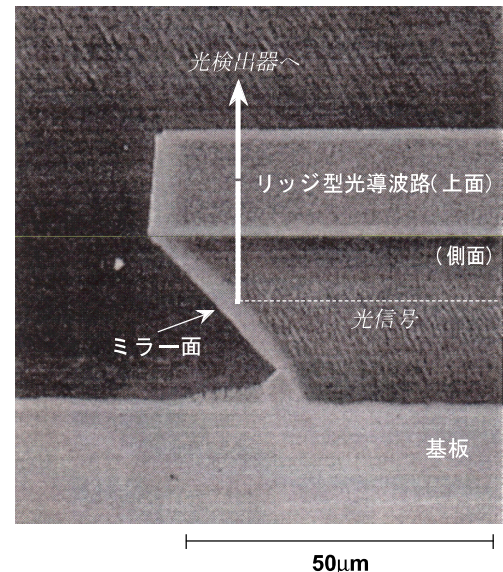


図 24. ミラー付き光導波路の SEM 写真⁹⁷⁾。

3) 含フッ素ポリイミドの光導波路部品への応用

光導波路は単純な光配線以外にも、それ自体で光回路を設計することで、様々な光導波路部品を形成できる。小林ら⁹⁸⁾は、6FDA/4,4'-ODA(45)と 6FDA/TFDB(18)の共重合体を用いて、Si 基板上に曲がり光導波路を作製している。これは既存の石英系光導波路と同様に、コアとクラッドの屈折率差を大きくすることで、光をコア内に閉じ込められる最小曲がり半径を小さくすることができる(図 25)。請地ら⁹⁹⁾は含フッ素ポリイミドを用いて、直線、S 字曲線、Y 分岐の基本導波路要素の損失を検討し、含フッ素ポリイミド光導波路の複合光集積回路への適用可能性を示している。

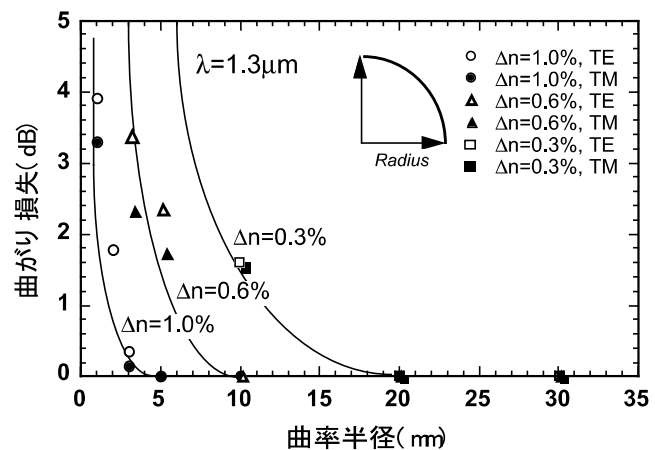


図 25. 曲がり光導波路の曲率半径と損失の関係⁹⁸⁾。

方向性結合器 曲がりと直線の光導波路を組み合わせた方向性結合器が作製されている。この光回路では2本の光導波路が隣接した結合部で導波光が相互に干渉し合い、導波路間隔と相互作用長を変えることで、2本の出力端からの光の強度比を制御できる。図 26 に 6FDA/4,4'-ODA と 6FDA/TFDB の共重合体を用いて作製された方向性結合器の相互作用長と分岐比の関係を示す。分岐比が 1:1 となる方向性結合器は 3 dB カプラと呼ばれ、 1×2 の代表的な光分岐回路部品である¹⁰⁰⁾。

波長合分波器 (WDM) 片田ら¹⁰¹⁾は 6FDA/4,4'-ODA と 6FDA/TFDB の共重合体を用いた Y 分岐型光導波路を、先に述べたポリイミド薄膜光フィルタを組み合わせ、フィルタ挿入型の 1×2 波長合分波器を作製している (図 27)。また景井ら¹⁰²⁾は、上記波長合分波回路を 1 素子内で 3 段に組み合わせた 4 波長の高帯域波長合分波器 (CWDM) を作製している (図 28)。さらに波長多重度の大きい光部品としては、光の干渉を利用したアレイ導波路格子型波長合分波器 (AWG) がよく知られているが、小林ら¹⁰³⁾は同共重合体を用いて 16 波長のポリイミド AWG を作製している。

光スイッチ ポリイミドを含めた高分子材料は、石英等の無機材料と比較して屈折率の温度依存性 (dn/dT) が大きいいため、この特性を熱光学スイッチに応用できる。小林ら¹⁰⁴⁾は、6FDA/4,4'-ODA と 6FDA/TFDB の共重合体を用いて作製した Y 分岐型光導波路上に金属のヒータを設置し、温度により材料の屈折率が変化する現象 (TO 効果) を利用した TO スwitch を作製している。 dn/dT の大きいポリイミド材料を用いることで、スイッチの駆動電力を低くすることができる。また辻ら¹⁰⁵⁾は、含フッ素ポリイミドを用いた 1×2 の TO スwitch を 3 段に組み合わせて 1×8 デジタル光スイッチを作製している。藤田ら¹⁰⁶⁾は、含フッ素ポリイミドを用いて、光波長多重通信に有用なアドドロップ回路として、TO スwitch と光減衰器を組み合わせた 2×2 の TO スwitch を作製している。

偏波スプリッタ 芳香族ポリイミドは、一般に石英や他の有機高分子より大きな固有複屈折を有している。この性質を利用して Oh ら¹⁰⁷⁾は、含フッ素ポリイミド (49) と複屈折の小さい他の透明高分子材料を組み合わせ Y 分岐光導波路を形成し、片側の分岐回路 (TE-branch) に TE モードの屈折率が高いポリイミド光導波路を組み込むことで、入射光を TE 偏光と TM 偏光に分離する偏波スプリッタを作製している。

光送受信モジュール 光通信技術やインターネットが進展し、日本国内でも光通信網の企業や家庭への普及 (Fiber to the Home; FTTH) が始まりつつある。中でも事業所や一般家庭において、光信号の送受信と光-電気の変換を行う一体化された加入者系光電子混載部品

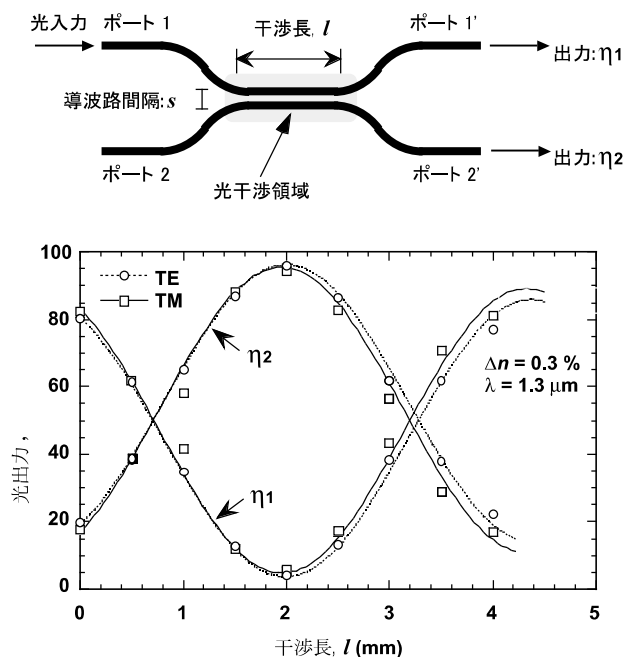


図 26. 方向性結合器の相互作用長と分岐比の関係¹⁰⁰⁾.

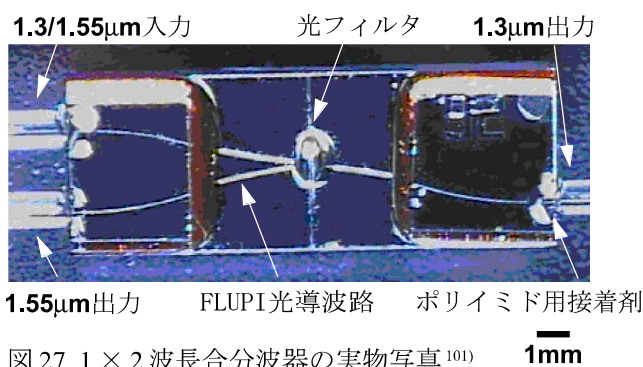


図 27. 1×2 波長合分波器の実物写真¹⁰¹⁾.

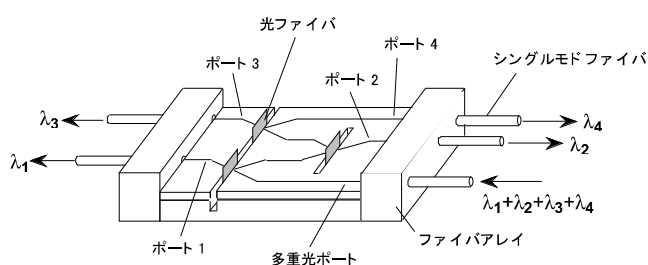


図 28. 4 チャンネル広帯域波長合分波器の構成¹⁰²⁾.

(Optical Networking Unit, ONU) は必要不可欠である (図 29)。井戸ら¹⁰⁸⁾は、含フッ素ポリイミド光導波路を用いた低コストの光送受信モジュールを作製している。また、含フッ素ポリイミドの屈折率は石英よりも高いため、酸化膜付き Si 基板上に光導波路を作製した際にクラッド層の薄膜化が可能となり、導波路コアと半導体光素子 (レーザーダイオード、フォトダイオード) との高さ方向の光軸合わせが容易となる。

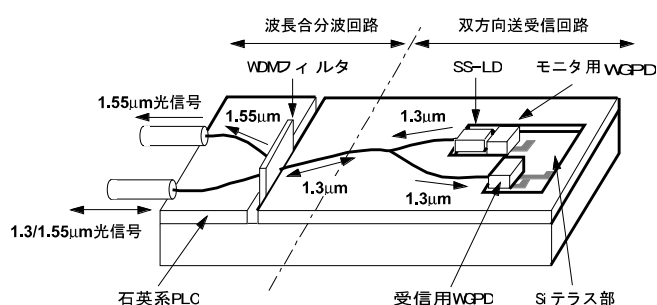


図 29. 加入者系光電子混載部品 (Optical Networking Unit) の構成。FTTH (Fiber to the Home) システムでは各家庭にこの光導波路部品が導入される予定になっている。

3. 4 各種用途への応用

3. 4. 1 ポリイミド繊維

含フッ素ポリイミドは、非フッ素系ポリイミドと比較して溶媒に溶け易い性質を有しているため、加工性に優れた材料と考えることができる。Cheng ら³¹⁾は *m*-クレゾールに可溶な BPDA/TFDB (19) を用いて、耐熱性と高強度を有するポリイミド繊維を作製している。このポリイミドは分子構造が剛直であるため、熱処理された繊維は 3.2 GPa の引張強度を有し、明瞭な X 線回折像が観測される。また Dorogy ら²¹⁾は、代表的な 6FDA/4BTDF (10) を用いて、溶液紡糸法による繊維の作製を検討し、紡糸時の分子構造 (ポリアミド酸、またはポリイミド) の違いや、溶液濃度、溶媒の種類、紡糸条件と繊維の断面構造、繊維の特性を調べている。Eashoo ら²²⁾は同じ含フッ素ポリイミドを用いて、引張試験時の弾性率と破断強さの最高値がそれぞれ 6 GPa、200 GPa を有する高強度ポリイミド繊維が作製できることを報告している。

3. 4. 2 その他各種用途への応用

含フッ素ポリイミドのその他の応用としてはポリイミドへのフッ素の導入によって発現する種々の特性、すなわち可溶性、透明性、ガス透過性、液晶性、易加工性、生体適合性等を利用して、選択的ガス分離膜¹⁰⁹⁾、液晶材料¹¹⁰⁾、液晶配向膜¹¹¹⁾、微小機械 (マイクロマシン)^{112,113)}、人工臓器¹¹⁴⁾等への適用が検討されているが、他章でも解説されているので、ここでは参考文献を紹介するにとどめる。

4 おわりに

含フッ素ポリイミドは、耐熱性と合わせてフッ素の導入効果による特異的な性質によって、その適用先は航空宇宙用材料にはじまり、エレクトロニクス材料、光学材料へと発展し、現在では幅広い分野で適用が検討されている。今後、このような応用研究により明らかとなった課題が、新しい含フッ素ポリイミドの合成に戻され、新たな材料が生まれることにより、さらに広範囲な応用研究に発展することが期待される。

謝辞：NTT 境界領域研究所において著者らの含フッ素ポリイミド研究を指導してくださった山本二三男、佐々木重邦 両博士と同僚の諸氏に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 井原清彦, 麴谷信三: ‘フッ素系ポリマー’, 高分子素材ワインポイント -23, 共立出版
- 2) G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson: eds. ‘*Fluoropolymers 1: Synthesis*’ and ‘*Fluoropolymers 2: Properties*’, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
- 3) F. E. Rogers: U.S. Patent 3,356,648 (1964).
- 4) J. P. Critchley, P. A. Grattan, M. A. Whitte, and J. S. Pippett: *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1789-1807 (1972).
- 5) J. P. Critchley, P. A. Grattan, M. A. Whitte, and J. S. Pippett: *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1809-1825 (1972).
- 6) W. Groh and A. Zimmermann: *Macromolecules*, **24**, 6660-6663 (1991).
- 7) A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, W. S. Slemp, and K. S. Ezzel: *Proc. 2nd Int. Conf. Polyimides*, Ellenville, NY, p.333-334 (1985).
- 8) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 62-66 (1984).
- 9) A. K. St.Clair and W. S. Slemp: *SAMPE J.*, **21**, 28-33 (1985).
- 10) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, 396-400 (1986).
- 11) A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, and W. P. Winfree: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 28-32 (1988).
- 12) S. Sasaki and S. Nishi: in ‘Polyimides: fundamental aspects and technological applications’, M. Ghosh and K. Mittal, eds., p.71-120, Mercel Dekker, New York (1994).
- 13) T. Matsuura: in ‘Electronic Materials Chemistry’, H. B. Pogge, ed., p.415-459, Mercel Dekker, New York (1996).
- 14) T. Ichino, S. Sasaki, T. Matsuura, and S. Nishi, *J. Polym. Sci., Part A*, **28**, 323-331 (1990).
- 15) 湯左正巳, 武田信司, 宮寺康夫: 高分子学会予稿集, **39**(7), 2089 (1990).
- 16) A. L. Rusanov, L. G. Komorova, M. P. Prigozhina, S. A. Shevelev, M. D. Dudov, M. A. Korokev, O. Y. Sapozhnikov: *High Perform. Polym.*, **11**, 395-403 (1999).
- 17) B. C. Auman, D. P. Higley, K. V. Scheler Jr., E. F. McCord, and W. H. Shaw Jr.: *Polymer*, **36**, 651-656 (1995).
- 18) D. M. Stoakley, A. K. St.Clair, and C. E. Croall: *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1479-1483 (1994).
- 19) R. A. Buchanan, R. F. Mundhenke, and H. C. Lin: *ACS Polym. Prep.*, **32**(2), 193-194 (1991).
- 20) Y. S. Negi, Y. Suzuki, I. Kawamura, T. Hagiwara, Y. Takahashi, M. Iijima, M. Kakimoto, and Y. Imai: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 2281-2284 (1992).
- 21) W. E. Dorogy Jr. and A. K. St.Clair: *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 501-510 (1993).
- 22) M. Eashoo, L. J. Buckley, and A. K. St.Clair: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **35**, 173-185 (1997).
- 23) G. Hougham and G. Tesoro: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 369-370 (1989).
- 24) A. C. Misra, G. Tesoro, G. Hougham, and S. M. Pendharkar: *Polymer*, **33**, 1078- (1992).
- 25) M. E. Rogers, H. Grubbs, A. Brennan, R. Mercer, D. Rodrigues, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath: *Proc. 4th Intl. Conf. on Polyimides*, Ellenville, NY, pp. 33- 40 (1991).
- 26) Y. Oishi, J. Kanazawa, H. Hirahara, and K. Mori: *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **8**, 281-288 (1995).
- 27) S. Numata, S. Oohara, K. Fujisaki, J. Imaizumi, and N. Kinjo: *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 101-110 (1986)
- 28) T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada: *Macromolecules*, **24**, 5001-5005 (1991).
- 29) T. Matsuura, N. Yamada, S. Nishi, and Y. Hasuda: *Macromolecules*, **26**, 419-423 (1993).
- 30) F. W. Harris and S. L. C. Hsu: *High Perform. Polym.*, **1**, 3-16 (1989)
- 31) S. Z. D. Cheng, Z. -Q. Wu, M. Eashoo, S. L. -C. Hsu, and F. W. Harris: *Polymer*, **32**, 1803-1810 (1991).
- 32) M. Eashoo, D. Shen, Z. Wu, C. J. Lee, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng: *Polymer*, **34**, 3209-3215

- (1993).
- 33) S. Z. D. Cheng, F. E. Arnord, A. Zhang, S. L. –C. Hsu, and F. W. Harris: *Macromolecules*, **24**, 5856-5862 (1991).
 - 34) F. E. Arnord, S. Z. D. Cheng, S. L. –C. Hsu, C. J. Lee, and F. W. Harris: *Polymer*, **33**, 5179-5185 (1992).
 - 35) F. E. Arnord, D. Shen, C. J. Lee, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, and H. W. Starkweather Jr.: *J. Mater. Chem.*, **3**, 183-190 (1993).
 - 36) M. Hasegawa: *High Perform. Polym.* **13**, S93-S106 (2001).
 - 37) S. Z. D. Cheng, S. K. Lee, J. S. Barley, S. L. C. Hsu, and F. W. Harris: *Macromolecules*, **24**, 1883-1889 (1991).
 - 38) A. E. Feiring, B. C. Auman, and E. R. Wonchoba: *Macromolecules*, **26**, 2779-2784 (1993).
 - 39) B. C. Auman: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **337**, 705-714 (1994), *ibid* **381**, 19-29 (1995).
 - 40) G. Hougham, G. Tesoro, and J. Shaw: *Macromolecules*, **27**, 3642-3649 (1994).
 - 41) G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, and J. D. Chapple-Sokol: *Macromolecules*, **27**, 5964-5971 (1994).
 - 42) G. Hougham: in 'Fluoropolymers 2: Properties', Chap.13, G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, eds., 'Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
 - 43) F. W. Mercer and T. D. Goodman: *High Perform. Polym.*, **3**, 297-310 (1991).
 - 44) B. J. Sherman and V. Galiatsatos: in 'Fluoropolymers 2: Properties', Chap.12, G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
 - 45) B. C. Auman, T. L. Myers, and D. P. Highley: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **35**, 2441-2451 (1997).
 - 46) T. Matsuura, M. Ishizawa, Y. Hasuda, and S. Nishi: *Macromolecules*, **25**, 3540-3545 (1992).
 - 47) 佐々木重邦, 松浦徹: 高分子学会予稿集, **40**(3), 829 (1991).
 - 48) 吉田昌史, 安藤慎治: 高分子学会予稿集, **49**(10), 2947-2948 (2000).
 - 49) S. Trofimenko and B. C. Auman: *Macromolecules*, **27**, 1136-1146 (1994).
 - 50) B. C. Auman: *ACS Polym. Prep.* **35** (2), 749-750 (1994).
 - 51) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: *Macromolecules*, **25**, 5858-5859 (1992).
 - 52) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: in 'Polymers for Microelectronics, Resists and Dielectrics', L. F. Thompson, C. G. Willson, and S. Tagawa, eds., *ACS Symp. Ser.*, **537**, American Chemical Society, pp.304-322 (1994).
 - 53) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: *Chemtech*, p.20-27, December (1994).
 - 54) S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki: 'Fluoropolymers 2: Properties', Chap.14, G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson, eds., 'Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
 - 55) 安藤慎治, 松浦徹, 佐々木重邦: 高分子学会予稿集, **41**(3), 957 (1992).
 - 56) 岡本健一, 田中一宏: 高分子, **42**, 682 (1993).
 - 57) 安藤慎治: 高分子論文集, **51**, 251-257 (1994).
 - 58) G. Hougham, G. Tesoro, and A. Viehbeck: *Macromolecules*, **29**, 3453-3456 (1996).
 - 59) G. Hougham, Q. Zhang, and Y. C. Jean: *ACS Polym. Prep.*, **39**(2), 871-872 (1998).
 - 60) G. E. Chang and R. J. Jones: *28th National SAMPE Symposium*, April 12-14, 728-739 (1983).
 - 61) D.N. Khanna and W.H. Mueller: *3rd Int. SAMPE Electron. Conf.*, June 20-22, 905-918 (1989)
 - 62) T. Omote, G. Jin, K. Koseki, and T. Yamaoka: *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 929-943 (1990).
 - 63) T. P. Russell, H. Gugger, and J. D. Swalen: *J. Polym. Sci.*, **21**, 1745-1756 (1983).
 - 64) R. Reuter, H. Franke, and C. Feger: *Applied Optics*, **27**(21), 4565-4571 (1988).
 - 65) C. Feger, S. Perutz, and R. Reuter: *ANTEC'91*, 1594-1597 (1991).
 - 66) 佐々木重邦, 安藤慎治, 松浦徹, 平田泰興, 山本二三男: 高分子学会予稿集, **41**(7), 2845-2847

- (1992).
- 67) M.H. Wu, S. Yamada, R.F. Shi, Y.M. Cai, and A.F. Garito: *ACS Polym. Prep.*, **35**(2), 103-106 (1994).
 - 68) A. J. Beuhler, D. A. Wargowski, T. C. Kowalczyk and K. D. Singer: in ‘*Optoelectronic Interconnects*’, R.T. Chen ed., *Proc. SPIE*, **1849**, 92-103 (1993).
 - 69) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto: *Macromolecules*, **27**, 6665-6670 (1994).
 - 70) 松浦徹, 小勝負信建, 丸野透, 佐々木重邦: 高分子学会予稿集, **46**(4), 662 (1997).
 - 71) Y. Y. Maruo and S. Sasaki, T. Tamamura: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 2758-2763 (1995).
 - 72) M. Yoshida, M. Lal, N. D. Kumar, P. N. Prasad: *J. Mat. Sci.*, **32**, 4047-4051 (1997).
 - 73) T. Oguchi, J. Noda, H. Hanafusa and S. Nishi: *Electron. Lett.*, **27**, 706-707 (1991).
 - 74) M. Kawachi: *Optical Quantum Electronics*, **22**, 391-416 (1990).
 - 75) S. Ando, T. Sawada and Y. Inoue: *Electron. Lett.*, **29**, 2143-2144 (1993).
 - 76) 澤田孝, 安藤慎治, 井上靖之: 信学技報, EDM94-39, CPM94-53, OPE94-48, 67-72 (1994).
 - 77) Y. Inoue, H. Takahashi, S. Ando, T. Sawada, A. Himeno, and M. Kawachi: *J. Lightwave Technol.*, **15**, 1947-1957 (1997).
 - 78) T. Sawada, S. Ando, H. Miyazawa, H. Takenaka and S. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6408-6413 (1998).
 - 79) T. Sawada, S. Ando, and S. Sasaki: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 938-940 (1999).
 - 80) S. Matsuda, S. Ando, and T. Sawada: *Electron. Lett.*, **37**, 706-707 (2001).
 - 81) K. Furuya, B. I. Miller L. A. Coldren and R. E. Howard: *Electron. Lett.*, **18**, 204-205 (1982).
 - 82) T. C. Kowalczyk, T. Z. Kosc, K. D. Singer, A. J. Beuhler, D. A. Wargowski, P. A. Cahill, C. H. Seager and M. B. Meinhardt: *Nonlinear Optics*, **14**, 185-195 (1995).
 - 83) H. Franke, D. Wagner, T. Kleckers, R. Reuter, H. V. Rohitkumar, and B. A. Blech: *Applied Optics*, **32**, 2927-2935 (1993).
 - 84) C. T. Sullivan: in “Optoelectronic Materials, Devices, Packaging, and Interconnects, II”, G. M. McWright, H. J. Wojtunik, eds, *Proc. SPIE*, **994**, 92-100 (1988).
 - 85) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki and F. Yamamoto: *Electron. Lett.*, **29**, 269-270 (1993).
 - 86) T. Matsuura, S. Ando, S. Matsui, S. Sasaki and F. Yamamoto: *Electron. Lett.*, **29**, 2107-2108 (1993).
 - 87) 小林潤也, 松浦徹, 丸野透, 佐々木重邦: 信学技報, OME95-52, OPE95-93, 37-42 (1995).
 - 88) T. Matsuura, J. Kobayashi, S. Ando, T. Maruno, S. Sasaki, and F. Yamamoto: *Applied Optics*, **38**, 966-971 (1999).
 - 89) J. H. Kim, E. J. Kim, H. C. Choi, C. W. Kim, J. H. Cho, Y. W. Lee, B. G. You, S. Y. Yi, H. J. Lee, K. Han, W. H. Jang, T. H. Rhee, J. W. Lee, S. J. Pearton: *Thin Solid Films*, **341**, 192-195 (1999).
 - 90) K. Han, W. Jang and T. H. Rhee: *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2172-2177 (2000).
 - 91) K. Han, H. Lee and T. H. Rhee: *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 107-112 (1999).
 - 92) A. J. Beuhler, D. A. Wargowski, K. D. Singer, and T. Kowalczyk: *IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology Part B-Advanced Packaging*, **18**, 232-234 (1995).
 - 93) Y. Y. Maruo, S. Sasaki, and T. Tamamura: *J. Lightwave Technol.*, **13**, 1718-1723 (1995).
 - 94) T. Maruno, T. Sakata, T. Ishii, Y. Y. Maruno, S. Sasaki, and T. Tamamura: *Organic Thin Films for Photonics Applications*, **21**, OSA Technical Digest Series, p. 10-13 (1995).
 - 95) 塩田剛史, 高松信博: 第15回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, 23C-13, 337-338 (2000).
 - 96) F. Shimokawa, S. Koike, and T. Matsuura: Proc. 43rd Electronic Components & Technology conference, June 1-4, 705-710 (1993).
 - 97) S. Koike, F. Shimokawa, T. Matsuura, and H. Takahara: *IEEE*, **19**, 124-130 (1996).
 - 98) 小林潤也, 松浦徹, 佐々木重邦, 丸野透: 信学技報, US97-28, EMD97-21, CPM97-43, OME97-49, 25-30 (1997).

- 99) 請地光雄, 宮下拓也, 加来良二: *信学技報*, EMD98-9, 19-24 (1998).
- 100) J. Kobayashi, T. Matsuura, S. Sasaki, and T. Maruno: *J. Lightwave Technol.*, **16**, 610-614(1998).
- 101) 片田久美子, 松浦徹, 村越裕, 山田典義, 山本二三男, 上原桂二, 水澤純一, 佐々木重邦: *電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会講演論文集*, C-3-75, 209 (1998).
- 102) 景井絵美子, 小林潤也, 川上直美, 工藤あや子, 疋田真, 都丸暁, 栗原健二, 松浦徹, 山本二三男: *第15回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集*, 23C-12, 335-336(2000).
- 103) J. Kobayashi, Y. Inoue, T. Matsuura, and T. Maruno: *IEICE Trans. Electron.*, **81**, 1020-1026 (1998).
- 104) J. Kobayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki, and T. Maruno: *J. Lightwave Technol.*, **16**, 1024-1029 (1998).
- 105) S. Tsuji, T. Ido, and H. Inoue: *Conference Proceedings - Annual Meeting*, **2**, 303-304 (1998).
- 106) 藤田大吾, 佐久間健, 細谷英行: *電子情報通信学会総合大会講演論文集*, C-3-67, 232 (2001).
- 107) M. C. Oh, M. H. Lee, and H. J. Lee: *IEEE Photon. Tech. Lett.*, **11**, 1144-1146 (1999).
- 108) 井戸立身, 桑原明, 長良高光, 市川博一, 徳田正秀, 木下平, 辻伸二, 佐野博久, *信学技報*, EMD99-24, CPM99-56, OPE99-46, LQE99-40, 7-12 (1999).
- 109) 田中一宏, 喜多英敏, 岡本健一: *高分子学会予稿集*, **39**(7), 2077-2079 (1990).
- 110) S. Z. D. Cheng, S. K. Lee, J. S. Barley, S. L. C. Hsu, and F. W. Harris: *Macromolecules*, **24**, 1883-1889 (1991).
- 111) S. Ishibashi, M. Hirayama, and T. Matsuura: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **225**, 99-105 (1993).
- 112) R. Sawada, E. Higurashi, O. Ohguchi, and Y. Jin: *Proc. IEEE Micro Electron. Mech. Systems (MEMS)*, 491-495 (2000).
- 113) E. Higurashi, O. Ohguchi, T. Tamamura, H. Ukita and R. Sawada: *J. Appl. Phys.*, **82**, 2773-2779 (1997).
- 114) 川上浩良: *膜*, **24**(4), 200-206 (1999).