

新規な透明ポリイミドからなる光伝送材料 (3)

東邦大理 新田宏大・長谷川匡俊 東洋紡績総合研 吉野賢二・湯川洋介・木南万紀

【緒言】光導波路は光路となるコア(屈折率: n_1)とそれを取り囲むクラッド(n_2)から構成されており、コアとクラッドの屈折率の差($n_1 > n_2$)による境界面での全反射によって光が伝送する。電気通信よりも早いために超高速通信が可能であり、またクロストークが起こらないので従来の電気伝送では対応できないようなより高密度の実装が可能となる。その光伝送材料としては石英系と高分子系材料の二種類があげられる。高分子系導波路材料は石英系材料に比べて光伝送特性が著しく劣るものの、優れた加工性を有することから、電子基板内や基板間の信号送信に適しており、光電混載基板を実現するために光インターコネク技術の開発が進められている。現行の光導波路材料では 1310nm あるいは 1550nm の通信波長に対応するために、これらの波長域での吸収が少なく、且つハンダリフロー耐熱性を有する全フッ素化ポリイミド(PI)が用いられている。また、インプリント法を適用することができる熱可塑性全フッ素化ポリベンゾオキサゾールも検討されている。しかしながら芳香族上の水素原子を全てフッ素化したモノマーの使用はコストの面で不利である。本研究では比較的安価な面発光レーザー(発振波長: 850nm)波長で通信可能な耐熱性・微細加工性光伝送材料を提案する。850nm では C-H 伸縮振動吸収帯の倍音モードの影響を受けないため導波路材料中の水素原子をあえてフッ素化する必要がなくなる。しかしながら、芳香族ポリイミド(PI)のように電荷移動相互作用による着色の強い材料では、可視域にある吸収端の影響を受けるために適用不可であり、可視から紫外域にわたって出来るだけ高い透明性を有するポリイミドが必要になる。そこで本研究では、我々がこれまで検討してきた、立体構造を制御した核水素化ピロメリット酸二無水物異性体を用いて、高 Tg で無色透明であり、且つ様々な有機溶媒に高い溶解性を示す、新規な脂環式 PI を光伝送材料へ適用することを検討した。また、その PI を用いて得られた感光性樹脂組成物の微細加工性についても述べる。

【実験】本研究で用いた PI の構造を図1に示す。脂環式テトラカルボン酸二無水物として、高 Tg、透明性、溶液加工性に有利な(1R,2S,4S,5R)-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物(H^h-PMDA、岩谷瓦斯)を用いた。よく乾燥したジアミンを脱水した DMAc に完全に溶かした後、等モル量の H^h-PMDA 粉末を徐々に加え、室温で長時間攪拌して、均一で粘稠なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。PI フィルムの作製方法としては PAA 溶液をガラス基板の上にキャストして、所定の温度で熱イミド化をする方法と、PAA ワニスに脱水環化試薬である無水酢酸/ピリジン(v/v = 7:3)混合溶液を滴下して化学イミド化し、これを大量の貧溶媒中に滴下・析出させて得られた PI 粉末を適当な溶媒に溶解し、そのワニスをキャストして PI フィルムを作製する二種類の方法を用いて PI フィルムを作製した。面発光型レーザーの波長 850nm における PI フィルムの光伝送損失をプリズムカップラー法にてしみ出し光強度の光路長依存性(減衰)より求めた。また、その他の各種膜物性を評価した。

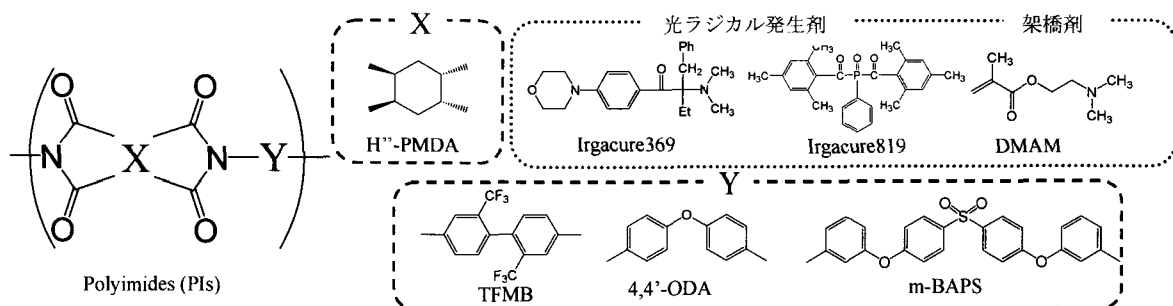


Fig.1 Structures of H^h-PMDA-based colorless PIs studied.

【結果と考察】1. 環境低負荷なネガ型感光性システム

表1にPIフィルムの膜物性を示す。ベースポリマーとして耐熱性、透明性および溶液加工性を有するH⁺-PMDA/TFMB系を選択した。これは低屈折率($n_{av}=1.5511$)であり、更にCTE(43.5ppm/K)も比較的低いことから、クラッド材料として有望である。本研究においてこのPIの前駆体がいくつかの生分解性溶媒(エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等)に室温で溶解することを偶然見出した。この特性を利用した環境低負荷なネガ型感光性PIシステムをコア材料へ適用することを検討した。 n_{ave} (コア) $>n_{ave}$ (クラッド)の条件を満たすために、まずH⁺-PMDA/TFMB系に、4,4'-ODAを20%共重合した(①)。得られたPIフィルムはT_g=327℃、400nmにおける光透過率=87%とバランスの良い物性を示した。さらにこの系の850nmにおける光伝送損失は0.16dB/cmと実用レベルの低伝送損失を示した。一方、平均屈折率は $n_{av}=1.5640$ であり、クラッドとの屈折率差($n_{core}-n_{clad}$)/ $n_{core}=0.82\%$ も実用レベルであったが、光回路屈曲部における光伝送損失を避けるためには屈折率差を更に高く設定したほうが望ましい。そこで4,4'-ODAの代わりにm-BAPSを20%共重合した(②)ところ、屈折率差は1.58%と十分な値にまで高めることができた。この系もT_g=302℃、400nmにおける光透過率=87.4%とバランスの良い物性を示した。さらにこの系の850nmにおける光伝送損失は0.10dB/cmと実用レベルの低伝送損失を示した。また、このPI前駆体膜中に塩結晶型アクリレート(DMAM)および光重合開始剤Irgacure369を各々5wt%分散し、エタノールで現像することで、図2に示すようなL&S=40μm、膜厚40μmの鮮明なネガ型パターンが得られた。しかしながら、DMAMおよびIrgacure369を添加して熱イミド化したフィルム(③)の透過率(@400nm)は13.5%と添加しないものに比べて大幅に低下し、またCut Off波長も294nmから355nmへ大幅に長波長側にシフトした。

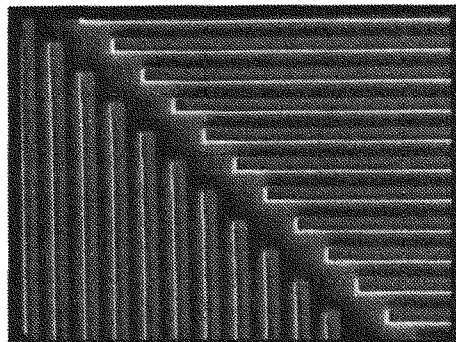


Fig.2 Negative-type pattern of H⁺-PMDA/TFMB(80):m-BAPS(20) L&S=40 μm (×100)

Table 1 Properties of H⁺-PMDA-based colorless PI films examined in this work.

system	diamine	T%@400nm (%)	Cut Off (nm)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	n_{ave}	$\frac{n_{core}-n_{clad}}{n_{core}}$ (%)	optical propagation loss @850nm (dB/cm)
	TFMB	89.5	291	339	43.5	1.5511	—	—
①	TFMB(80) : 4,4'-ODA(20)	87.0	296	327	56	1.564	0.83	0.16
②	TFMB(80) : m-BAPS(20)	87.4	294	302	57	1.576	1.58	0.10
③		13.5	355	282	—	1.5776	1.58	—

2. H⁺-PMDA/TFMB(80):m-BAPS(20)系PIフィルムの透明性の検討

DMAM および Irgacure369 を添加し、現像後熱イミド化することで透明性が低下した原因を調べるために、架橋剤であるDMAMと光ラジカル発生剤であるIrgacure369を片方ずつ別々にワニスに添加して熱イミド化を行い、フィルムの透明性を調べた。その結果を表2に示す。まず、架橋剤であるDMAMをPAA中のカルボキシル基と等モル量(5wt%)に添加した場合、熱イミド化後の透過率(@400nm)は若干低下したが、Cut Off値はほとんど変化しなかった。

次に光重合開始剤であるIrgacure369を5wt%添加した場合、透過率の大幅な低下がみられ、Cut Off値も363nmまで長波長側にシフトした。このことから、フィルムの透明性低下の第一の原因は光ラジカル発生剤であるIrgacure369の熱分解による着色残渣によるものだと考えられる。

Table 2 Individual influence of DMAM and Irgacure369 on PI film transparency.

	T%@400nm (%)	Cut Off (nm)	n_{ave}
感光剤なし	87.4	294	1.5760
DMAMのみ添加	63.5	298	1.5735
Irgacure369のみ添加	20.0	363	1.5778
Irgacure369+DMAM	13.5	355	1.5775

(a) H⁺-PMDA/TFMB(80):m-BAPS(20)系の感光剤添加量の透明性に及ぼす影響

着色の原因が Irgacure369 の熱分解によるものだとすれば、Irgacure369 の添加量を制御することで透明性の改善を検討した。その結果、表 3 に示すように Irgacure369 の添加量を 5wt% から 1wt% へ低減することで光透過率と Cut Off 値を改善することができたが、添加量が 1wt%、2wt% では現像時に十分な溶解度差が得られずネガ型パターンを作製することができなかった。また 3wt% 及び 4wt% ではパターン形成は可能であったが、光透過率と Cut Off 値を大幅に改善することはできなかった。

Table 3 Influence of Irgacure369 content on PI film transparency.

Irgacure369(wt%)	T%@400nm	Cut Off (nm)	n_{ave}	パターン形成能
0	87.4	294	1.5760	—
1	52.1	300	1.5756	×
2	47.0	300	1.5762	×
3	25.5	342	1.5756	○
4	19.4	348	1.5788	○
5	13.5	355	1.5775	○

(b) 光重合開始剤の種類による透明性の改善

Irgacure369 の代わりにリン系感光剤である Irgacure819 を用いて、透明性を改善できないかを検討した。その結果を表 4 に示す。まず、H⁺-PMDA/TFMB(80):m-BAPS(20)系に Irgacure819 を 5wt% 添加して熱イミド化を行ったところ、光透過率(@400nm)は 81.6%、Cut Off 値は 297nm とベースポリマーに匹敵する高い透明性が保持されていた。しかしながら、架橋剤である DMAM も同時に加えてイミド化を行なったところ、透過率は 29.0%まで低下した。Cut Off 値も若干長波長シフトした。このように、PI フィルムの透明性は光ラジカル発生剤の種類によってかなり影響をうけ、Irgacure819 を用いた方が透明性には若干有利であることがわかった。さらに Irgacure819 を用いても、現像溶媒にエタノールを用いて L&S=40 μ m、膜厚 40 μ m の鮮明なネガ型パターンが得られたことから、パターン形成には問題ないことがわかった。このように熱イミド化の際に着色性熱分解残渣の残りにくい架橋剤を更に検討する必要がある。

Table 4 Influence of DMAM and Irgacure819 content on transparency of PI films.

	T%@400nm (%)	Cut Off (nm)	n_{ave}	パターン形成能
感光剤なし	87.4	294	1.5760	—
Irgacure819 のみ添加	81.6	297	1.5765	—
Irgacure369+DMAM	29.0	320	1.5755	◎

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, A. Tominaga, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 307 (2005)
- [2] 長谷川匡俊、藤井真理、羽賀美沙子、第58回高分子討論会予稿集、熊本、2009/9
- [3] 長谷川匡俊、第18回ポリマー材料フォーラム予稿集、東京、2009/11