

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/019512 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 6/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079936
- (22) 国際出願日: 2013年11月5日(05.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-165033 2013年8月8日(08.08.2013) JP
特願 2013-165032 2013年8月8日(08.08.2013) JP
特願 2013-165031 2013年8月8日(08.08.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内1丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上山 健一(KAMIYAMA Kenichi); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 柴田 智章(SHIBATA Tomoaki); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 宮 貴紀(MIYA Takanori); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 阿部 紀大(ABE Norihiro); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 増田 宏(MASUDA Hiroshi); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL WAVEGUIDES, RESIN FILM FOR OPTICAL WAVEGUIDES USING SAME, OPTICAL WAVEGUIDE AND PHOTOELECTRIC COMPOSITE WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 光導波路用樹脂組成物、並びにそれを用いた光導波路用樹脂フィルム、光導波路及び光電気複合配線板

(57) Abstract: The present invention relates to: a resin composition for optical waveguides, which has excellent transparency, excellently low refractive index and low thermal expansion; a resin film for optical waveguides, which is formed from this resin composition; an optical waveguide which uses this resin composition for optical waveguides or this resin film for optical waveguides; and a photoelectric composite wiring board. This resin composition for optical waveguides contains (A) an epoxy compound having two or more epoxy groups, (B) an epoxy curing agent and (C) silica particles having an average particle diameter of from 1 nm to 70 nm (inclusive).

(57) 要約: 透明性と低屈折率性に優れ、かつ低熱膨張性を有する光導波路用樹脂組成物、この樹脂組成物からなる光導波路用樹脂フィルム、それらを用いた光導波路及び光電気複合配線板に関する。前記光導波路用樹脂組成物は、(A) 2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、(B) エポキシ硬化剤、及び(C) 平均粒径が1 nm以上70 nm以下のシリカ粒子、を含有する。

WO 2015/019512 A1

明 細 書

発明の名称： 光導波路用樹脂組成物、並びにそれを用いた光導波路用樹脂フィルム、光導波路及び光電気複合配線板

技術分野

[0001] 本発明は、光導波路用樹脂組成物、光導波路用樹脂フィルム、それらを用いた光導波路及び光電気複合配線板に関し、特に透明性と低屈折率性に優れ、かつ低熱膨張性を有する光導波路用樹脂組成物、この樹脂組成物からなる光導波路用樹脂フィルム、それらを用いた光導波路及び光電気複合配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子素子間や配線基板間の高速・高密度信号伝送において、従来の電気配線による伝送では、信号の相互干渉や減衰が障壁となり、高速・高密度化の限界が見え始めている。これを打ち破るため電子素子間や配線基板間を光で接続する技術、いわゆる光インタコネクションが検討されている。光の伝送路としては加工の容易さ、低コスト、配線の自由度が高く、かつ高密度化が可能な点からポリマ光導波路が注目を集めている。

ポリマ光導波路の形態としては、光電気複合配線板への適用を想定した、ガラスエポキシ樹脂基板上に作製するタイプや、ボード同士の接続を想定した、硬い支持基板を持たないフレキシブルタイプが好適と考えられる。

[0003] 従来、ポリマ光導波路には、透明性が高く低光伝搬損失であることが主として要求されてきたが、このような光導波路材として、（メタ）アクリル重合体（例えば特許文献1及び2参照）が知られている。なお、（メタ）アクリルは、アクリル、メタクリル、又は、アクリル及びメタクリルを意味し、（メタ）アクリロイルは、アクリロイル、メタクリロイル、又は、アクリロイル及びメタクリロイルを意味し、（メタ）アクリレートは、アクリレート、メタクリレート、又は、アクリレート及びメタクリレートを意味する。ま

た、脂環式エポキシ樹脂を用いたもの（例えば特許文献3参照）も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平06-258537号公報

特許文献2：特開2003-195079号公報

特許文献3：特許第4715437号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、光電気複合配線板では高いレベルの電氣的絶縁性、耐薬品性、高ガラス転移温度、低熱膨張率、電気配線密着性などが要求されるため、従来材ではこれらの要求を同時に満足することができなかった。

具体的には、特許文献1及び2に記載されているような（メタ）アクリル重合体は、特にデスミア液のような強アルカリに溶解してしまう点が問題になり、さらにガラス転移温度も100℃以下と低いものがほとんどであるため、それに伴って熱膨張率が大きくなるという問題点がある。熱膨張率が大きくなると、熱履歴によりクラックが生じ易くなる。

また、特許文献3に記載されているような脂環式エポキシ樹脂は、光酸発生剤を用いた光硬化が主流であり、これにより電氣的絶縁性が悪くなるという問題があり、さらに比較的高屈折率であったり、接着性や信頼性などが不十分であることが多い。

[0006] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、樹脂組成物を形成した時に高透明性、低屈折率性及び低熱膨張性を有する光導波路用樹脂組成物、この樹脂組成物からなる光導波路用樹脂フィルム、それらを用いた光導波路及び光電気複合配線板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、エポキシ化合物と

エポキシ硬化剤とを含有するエポキシ系樹脂において、シリカ粒子を配合することにより、高透明性、低屈折率及び低熱膨張率を有する樹脂が得られることを見出して本発明を完成させた。本発明は、以下の（１）～（３６）を提供するものである。

（１）（Ａ）２つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、（Ｂ）エポキシ硬化剤、及び（Ｃ）平均粒径が１ｎｍ以上７０ｎｍ以下のシリカ粒子、を含有する光導波路用樹脂組成物。

（２）（Ｂ）成分がフェノール性水酸基を有する化合物である、（１）に記載の光導波路用樹脂組成物。

（３）（Ａ）成分を構成する炭素、窒素、酸素の原子について、これら原子の総数を N 、他原子との化学結合がすべて単結合からなる原子の数を n としたとき、 n/N が０．６以上１以下である、（１）又は（２）に記載の光導波路用樹脂組成物。

（４）（Ａ）成分が脂環式エポキシ化合物又はアルキルフェノール型エポキシ化合物である、（１）～（３）のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

（５）（Ａ）成分の含有量が、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量に対して５０～９５質量％である、（１）～（４）のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

（６）（Ｃ）成分の含有量が、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量１００質量部に対して１０～３００質量部である、（１）～（５）のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

（７）更に、（Ｄ）成分としてシリコンオイルを含有する、（１）～（６）のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

（８）（Ｄ）成分のシリコンオイルが、両末端にグリシジル基を有するシリコンオイルである、（７）に記載の光導波路用樹脂組成物。

（９）（Ｄ）成分の平均分子量が、７００以下である、（７）又は（８）に記載の光導波路用樹脂組成物。

(10) (D) 成分の含有量が、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 質量部に対して 1～30 質量部である、(7)～(9) のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

[0008] (11) 更に、(E) 成分としてシランカップリング剤を含有する、(1)～(10) のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

(12) (E) 成分のシランカップリング剤が、反応性官能基を有するトリアルコキシシランである、(11) に記載の光導波路用樹脂組成物。

(13) (E) 成分が、グリシジル基、アクリロイル基、メタクリロイル基の中から選択される少なくともいずれかの反応性官能基を有する、(11) 又は (12) に記載の光導波路用樹脂組成物。

(14) (E) 成分の含有量が、(C) 成分 100 質量部に対して 10～100 質量部である、(11)～(13) のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

(15) 更に、(F) 成分として(メタ)アクリルポリマを含有する、(1)～(14) のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

(16) (F) 成分の(メタ)アクリルポリマ 100 質量%が、(F-1) (メタ)アクリル酸グリシジル 10～80 質量%、(F-2) (メタ)アクリル酸アルキル(アルキルの炭素数 1～6) 20～90 質量%、及び(F-3) その他の化合物 0～40 質量%から構成される、(15) に記載の光導波路用樹脂組成物。

(17) (F) 成分の(メタ)アクリルポリマが、(F-1) 及び(F-2) だけで構成されており、(F-3) 成分を含まない、(15) 又は(16) に記載の光導波路用樹脂組成物。

(18) (F) 成分の含有量が、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 質量部に対して 1～40 質量部である、(15)～(17) のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

(19) 更に、(G) 成分として単官能(メタ)アクリル化合物、及び(H) 成分としてラジカル開始剤を含有する、(1)～(18) のいずれかに記

載の光導波路用樹脂組成物。

(20) (G) 成分としてグリシジル基を有する化合物を含む、(19)に記載の光導波路用樹脂組成物。

(21) (G) 成分のうちの一つがメタクリル酸グリシジルである、(19)又は(20)に記載の光導波路用樹脂組成物。

(22) (H) 成分のうちの一つが過酸化物である、(19)～(21)のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

(23) (H) 成分のうちの一つが光ラジカル開始剤である、(19)～(22)のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

(24) 光ラジカル開始剤としてビス(エタ(5)シクロペンタジエニル)ービス(2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムを含む、(23)に記載の光導波路用樹脂組成物。

(25) (A) 成分の2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、(1)～(24)のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

(26) (B) 成分のフェノール性水酸基を有する化合物が、アミノトリアジンノボラック樹脂である、(2)～(25)のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

(27) 前記樹脂組成物の50 μ m厚の硬化物における波長850nmでの光透過率が、95%以上である、(1)～(26)のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

[0009] (28) 基材と、該基材上に形成され、(1)～(27)のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物からなる樹脂組成物層と、を備える光導波路用樹脂フィルム。

(29) 前記基材がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、銅箔、及びキャリア付き銅箔から選択される少なくともいずれかである、(28)に記載の光導波路用樹脂フィルム。

(30) 前記樹脂組成物層の前記基材が設けられる側の面とは反対側の面を

覆う保護フィルムをさらに備える、(28)又は(29)に記載の光導波路用樹脂フィルム。

(31) 下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層を備える光導波路であって、(1)～(27)のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物を用いて、前記下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層の少なくとも1つを形成する光導波路。

(32) 下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層を備える光導波路であって、(28)～(30)のいずれかに記載の樹脂フィルムを用いて、前記下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層の少なくとも1つを形成する光導波路。

(33) 下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層を備える光導波路であって、前記コア部材が(メタ)アクリル化合物を含有し、前記下部クラッド層又は上部クラッド層のクラッド材が(19)～(26)のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物からなり、これらのコア材とクラッド材から形成されなることを特徴とする光導波路。

(34) 電気回路上に(31)～(33)のいずれかに記載の光導波路を形成してなる、光電気複合配線板。

(35) (31)～(33)のいずれかに記載の光導波路の前記上部クラッド層上に電気回路を形成してなる光電気複合配線板。

(36) 電気回路の一部がクラッド層を貫いていることを特徴とする、(34)又は(35)に記載の光電気複合配線板。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、樹脂組成物層とした時に高透明性、低屈折率性及び低熱膨張性を有する光導波路用樹脂組成物、及びこれを用いた光導波路用樹脂フィルム、並びにこれらを用いて製造した光導波路及び光電気複合配線板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の光導波路の一実施形態を説明する断面図である。

[図2]本発明の光電気複合配線板の一実施形態を説明する断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下本発明について実施形態を用いてさらに詳細に説明する。

[樹脂組成物]

本発明の光導波路用樹脂組成物は、(A) 2つ以上のエポキシ基を含有するエポキシ化合物、(B) エポキシ硬化剤、及び(C) 平均粒径が1 nm以上70 nm以下のシリカ粒子を含有する。

[0013] <(A) 成分>

(A) 成分である2つ以上のエポキシ基を含有するエポキシ化合物としては、目的とする波長において透明性を有するものであれば特に制限はないが、例えばフェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビフェニルアラルキレンノボラック型エポキシ化合物、アラルキレンノボラック型エポキシ化合物、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ化合物、低級アルキル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ化合物、ナフタレン含有ノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、及び臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物等のノボラック型エポキシ化合物；ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、及び臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物；アルキルカテコール型エポキシ化合物等のアルキルフェノール型エポキシ化合物；トリスフェノールメタン型エポキシ化合物、テトラキスフェノールエタン型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、結晶性エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、ナフタレン構造を有するエポキシ化合物、アントラセン構造を有するエポキシ化合物、ピレン構造を有するエポキシ化合物、メソゲン骨格を有するエポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、グリシジルメタクリレート含有アクリルポリマ、例えば脂環式エポキシ化合物等となるこれらの水素添加物、並びにこれらの水素添加物以外の脂環式エポキシ化合物

などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

これらのエポキシ化合物のうち、流動性の観点からはビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールF型エポキシ化合物などの液状エポキシ化合物を含むことが好ましい。また、低屈折率性の観点からは水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物や水素添加ビスフェノールF型エポキシ化合物等の脂環式エポキシ化合物、ターシャリーブチルカテコール型エポキシ化合物等のアルキルフェノール型エポキシ化合物、又はグリシジルメタクリレート含有アクリルポリマなど脂肪族骨格を多く含有するものが好ましい。

[0014] (A)成分中、前記脂肪族骨格の割合を判別する一般的な指標は、例えば各原子が隣接する他原子と形成している化学結合に着目し、該化学結合が全て単結合である原子の割合を算出することが挙げられる。具体的には、(A)成分を構成する炭素、窒素、酸素の原子について、これら原子の総数をN、他原子との化学結合が全て単結合からなる原子の数をnとしたとき、 n/N を指標とする。本発明においては、 n/N が0.6以上1以下であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましく、0.8以上であることが特に好ましい。 n/N を0.6以上とすることで、屈折率をより低くすることができる。

以上のことから、水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物や水素添加ビスフェノールF型エポキシ化合物などの脂環式エポキシ化合物である水素添加型2官能液状エポキシ化合物を含むことがより好ましい。

[0015] (A)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量に対して50～95質量%であることが好ましく、55～90質量%であることがより好ましく、60～90質量%であることが更に好ましく、60～85質量%であることが特に好ましい。50質量%以上とすることで屈折率を低くしやすい傾向にあり、95質量%以下とすることでガラス転移温度を向上させ、耐熱性を良好にしやすい傾向にある。

[0016] < (B) 成分 >

(B) 成分であるエポキシ硬化剤としては、エポキシ樹脂を硬化させることが可能なものであれば、特に限定することなく使用可能である。このような硬化剤としては、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物およびこれらのハロゲン化合物、ポリアミド、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素などが挙げられる。これらの中でも、得られる樹脂組成物層の透明性の観点から、フェノール性水酸基を有する化合物が好ましい。

前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、目的とする波長において透明性を有するものであれば特に制限はないが、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビフェニルアラルキレンノボラック型フェノール樹脂、ナフタレン含有ノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、アミノトリアジンノボラック樹脂等のノボラック樹脂；レゾルシン、カテコール、フロログルシノール等の単環多価フェノール化合物；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物；トリスフェノールメタン、テトラキスフェノールエタン、ジシクロペンタジエン型フェノール化合物、ビフェニル型フェノール化合物、ナフタレン構造を有するフェノール化合物、アントラセン構造を有するフェノール化合物、ピレン構造を有するフェノール化合物、メソゲン骨格を有するフェノール化合物等のその他フェノール化合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのうち、低屈折率性の観点からフェノール当量が小さい化合物であるレゾルシン、カテコール、フロログルシノール等の単環多価フェノール化合物を、耐熱性の観点から多官能であるフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビフェニルアラルキレンノボラック型フェノール樹脂、ナフタレン含有ノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、アミノトリアジンノボラック樹脂等のノボラック樹脂を用いることが好ましく、アミノトリアジンノボラック樹脂を用いることがより好ましい。

。

(B) 成分の配合量は、(A) 成分及び (B) 成分の総量に対して 5～50 質量%であることが好ましく、10～45 質量%であることがより好ましく、15～40 質量%であることが特に好ましい。5 質量%以上だと屈折率が低くなる傾向にあり、50 質量%以下とするとガラス転移温度が上がり耐熱性が良好になる傾向にある。

[0017] <(C) 成分>

(C) 成分である平均粒径が 1 nm 以上 70 nm 以下のシリカ粒子としては、製造法や表面処理など特に制限はないが、電氣的絶縁性の観点からテトラアルコキシシランを原料とすることが好ましい。平均粒径は表面処理及び表面積を少なくする観点から透明性を損なわない限り大きいほうが好ましく、好ましくは 3 nm 以上、より好ましくは 5 nm 以上、更に好ましくは 10 nm 以上であり、そして、好ましくは 60 nm 以下、より好ましくは 55 nm 以下、更に好ましくは 50 nm 以下である。平均粒径が 70 nm を超えると透明性確保が困難になり、1 nm 未満になると表面積が大きすぎて凝集が発生しやすくなり、また表面処理量が増加して屈折率が比較的高くなる。

平均粒径の測定方法としては、動的光散乱法を用いることができる。具体的には、ナノトラック粒度分析計 Nanotrak Wave-EX150 (日機装 (株) 製) などの装置を用いて測定できる。

なお、本発明における平均粒径とは「体積平均粒子径」のことをいう。

[0018] シリカ粒子の表面処理は (A) 成分及び (B) 成分に対する分散性が確保される限り、低屈折率性の観点からその程度は低いほうが好ましい。表面処理としては特に限定されないが、例えばシランカップリング剤やシリコーンオイルによる処理が考えられる。

シランカップリング剤の例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N

ー 2 ー（アミノエチル）ー 3 ーアミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ官能性シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（2ーメトキシエトキシ）シラン等のオレフィン官能性シラン、3ーアクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル官能性シラン、3ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリル官能性シラン、3ーメルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性シランなどが挙げられる。なお、シリカ粒子の表面処理としてシランカップリング剤を用いた場合、（E）成分のシランカップリング剤は、その中に含めるものとする。

シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、アミノ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、アラルキル変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシ・アラルキル変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸アミド変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、ジアミン変性シリコーンオイル、ジオール変性シリコーンオイル、脂環式エポキシ変性シリコーンオイル、シラノール変性シリコーンオイル、長鎖アルキル変性シリコーンオイル、長鎖アルキル・アラルキル変性シリコーンオイル、特殊アミノ変性シリコーンオイル、ヒドロジェン変性シリコーンオイル、フェニル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、フロロアルキル変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、ポリエーテル・長鎖アルキル・アラルキル変性シリコーンオイル、ポリエーテル・メトキシ変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、モノアミン変性シリコーンオイル、などが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、複数を混合して用いても良い。なお、シリカ粒子の表面処理としてシリコーンオイルを用いた場合、（D）成分のシリコーンオイルの中に含めるものとする。

[0019] (C) のシリカ粒子の含有量は、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 質量部に対して 10～300 質量部であることが好ましく、20～200 質量部であることが好ましく、30～100 質量部であることが特に好ましい。10 質量部以上とすることでシリカ添加による熱膨張率低減効果や屈折率低減効果を得やすくなる。300 質量部以下とすることで樹脂組成物が脆くなることを防止できる。

[0020] < (D) 成分 >

本発明の光導波路用樹脂組成物は、さらに (D) 成分としてシリコンオイルを含有することが好ましい。(D) 成分としてシリコンオイルを含有することにより、樹脂組成物層とした時に高透明性、低屈折率性及び低熱膨張性を有する樹脂組成物、及びこれ等の特性を備える樹脂組成物を用いた樹脂フィルム、並びにこれらを用いて製造した光導波路及び光電気複合配線板を提供することができる。

(D) 成分であるシリコンオイルとしては、目的とする波長において透明性を損なわないものであれば特に制限はないが、例えば主鎖の種類の違いでジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイルなどがあり、さらにこれらを変性したものとして、側鎖に官能基を有する側鎖型シリコンオイル、両末端に官能基を有する両末端型シリコンオイル、片末端に官能基を有する片末端型シリコンオイル、側鎖と両末端に官能基を有する側鎖両末端型シリコンオイルなどがある。これらの官能基としては反応性官能基と非反応性官能基があり、反応性官能基としてはモノアミン基、ジアミン基、グリシジル基、脂環式エポキシ基、カルビノール基、メタクリロイル基、アクリロイル基、カルボン酸無水物基、メルカプト基、カルボキシル基、ハイドロジェン基、シラノール基、などがあり、非反応性官能基としては、ポリエーテル基、ジオール基、アラルキル基、フロロアルキル基、長鎖アルキル基、フェノール基、メトキシ基、高級脂肪酸エステル基、高級脂肪酸アミド基、などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これ

らのうち、ブリードアウト防止の観点から両末端型又は側鎖両末端型のシリコンオイルを用いることが好ましく、官能基としてはグリジシル基を有するものが好ましい。特に、(D)成分のシリコンオイルが、両末端にグリジシル基を有するシリコンオイルであると好ましい。

(D)成分の平均分子量としては特に制限はないが、一般的に高分子量になるほど他成分との相溶性が低下するため、ブリードアウト防止の観点からは平均分子量は低いほうが好ましい。具体的には700以下であると透明性を損なわないことが多く、600以下であるとより好ましく、500以下であるとさらに好ましい。また、低熱膨張率の観点からは、平均分子量は100以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましい。平均分子量は、一般に数平均分子量として示され、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン換算して求めることができる。

(D)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して1～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましく、5～20質量部であることが更に好ましい。30質量部以下とするとタック性が出にくい傾向にあり、1質量部以上だと屈折率が低くなる傾向にある。

[0021] <(E)成分>

本発明の光導波路用樹脂組成物は、更に(E)成分としてシランカップリング剤を含有することが好ましい。(E)成分としてシランカップリング剤を含有することにより、樹脂組成物層とした時に高透明性、低屈折率性及び低熱膨張性を有する樹脂組成物、及びこれ等の特性を備える樹脂組成物を用いた樹脂フィルム、並びにこれらを用いて製造した光導波路及び光電気複合配線板を提供することができる。

(E)成分であるシランカップリング剤としては、目的とする波長において透明性を損なわないものであれば特に制限はないが、熱膨張率低減の観点から反応性官能基を有するトリアルコキシシランであることが好ましい。反

応性官能基を有するトリアルコキシシランとしては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等のオレフィン官能性シラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル官能性シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリル官能性シラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性シランなどが挙げられる。これらのうち、グリシジル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を有するシランカップリング剤は(A)成分及び(B)成分との反応性が良好であり好ましい。

(E)成分の含有量としては、(C)成分100質量部に対して10~100質量部であることが好ましく、20~90質量部であることがより好ましく、30~80質量部であることがさらに好ましい。10質量部以上になると銅箔との接着性が増加する傾向にあり、100質量部程度で実用上十分な接着性が得られる。

[0022] <(F)成分>

本発明の光導波路用樹脂組成物は、更に(F)成分として(メタ)アクリルポリマを含有することが好ましい。(F)成分として(メタ)アクリルポリマを含有することにより、樹脂組成物層とした時に高透明性、高ガラス転移温度、高温高弾性及び低熱膨張性を有する樹脂組成物、及びこれ等の特性を備える樹脂組成物を用いた樹脂フィルム、並びにこれらを用いて製造した光導波路及び光電気複合配線板を提供することができる。

[0023] (F)成分である(メタ)アクリルポリマは(F-1)(メタ)アクリル酸グリシジル、(F-2)(メタ)アクリル酸アルキル(アルキルの炭素数1~6)から構成され、必要に応じてポリマ中に(F-3)その他の化合物を組み込むこともできる。(F-1)(メタ)アクリル酸グリシジルが含まれ

ることで（Ａ）成分や（Ｂ）成分と反応することができ、（Ｆ－２）（メタ）アクリル酸アルキルの炭素数を１以上６以下とすることで、（Ｆ－１）の反応性を阻害せずに柔軟性を付与することができる。

（Ｆ－２）の（メタ）アクリル酸アルキルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸－ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等があるが、ポリマ中のグリシジル基の反応性の観点から、（メタ）アクリル酸メチル又は（メタ）アクリル酸エチルが好ましい。これらの（メタ）アクリル酸アルキルは単独で用いても２種類以上組み合わせて用いてもよい。

（Ｆ－３）その他の化合物としては、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステル、マレイミド化合物など、（メタ）アクリルポリマに組み込めるものであれば特に制限はない。（メタ）アクリル酸エステルの例としては、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸トリフロロエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ラウリル、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ネオペンチルグリコール－（メタ）アクリル酸－安息香酸エステル等が挙げられる。マレイミド化合物としては、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－イソプロピルマレイミド、Ｎ－２，２－ジメチルプロピルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－イソブチルマレイミド、Ｎ－ｓｅｃ－ブチルマレイミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル

マレイミド、N-2-メチル-2-ブチルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-2-ペンチルマレイミド、N-3-ペンチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-2-ヘキシルマレイミド、N-3-ヘキシルマレイミド、N-2-エチルヘキシルマレイミド、N-ヘプチルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ノニルマレイミド、N-デシルマレイミド、N-ヒドロキシメチルマレイミド、N-2-ヒドロキシエチルマレイミド、N-2-ヒドロキシプロピルマレイミド等のアルキルマレイミド；N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-シクロヘプチルマレイミド、N-シクロオクチルマレイミド、N-2-メチルシクロヘキシルマレイミド、N-2-エチルシクロヘキシルマレイミド、N-2-クロロシクロヘキシルマレイミド等のシクロアルキルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-エチルフェニルマレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド等のアリールマレイミドなどが挙げられる。これらの化合物は単独で用いても2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0024] (F) 成分の(メタ)アクリルポリマ100質量%中の(F-1)の構成比率は10~80質量%であることが好ましく、20~70質量%であることがより好ましく、30~60質量%であることがさらに好ましい。(F-1)の構成比率を10質量%以上とすることで熱膨張率が低く、かつガラス転移温度、高温弾性率が高くなる傾向にあり、80質量%以下とすることで柔軟性を確保できる傾向にある。

(F-2)の構成比率は20~90質量%であることが好ましく、30~80質量%であることがより好ましく、40~70質量%であることがさらに好ましい。(F-2)の構成比率を20質量%とすることで柔軟性を確保できる傾向にあり、90質量%以下であればガラス転移温度が高く、熱膨張率が低くなる傾向にある。

(F-3)の構成比率は0~40質量%であることが好ましく、0~30質量%であることがより好ましく、0~20質量%であることがさらに好ま

しい。(F-3)は必須ではないが、機能性モノマをある程度組み込むことで例えば難燃性や相溶性など所望の特性を持たせることができ、40質量%以下とすることで樹脂組成物としたときの透明性を損なわない傾向にある。

また、耐熱性の観点からは、(F)成分の(メタ)アクリルポリマは、(F-1)及び(F-2)だけで構成されており、(F-3)成分を含まないことが好ましい。

[0025] (F)成分の(メタ)アクリルポリマは、その合成方法に特に制限はないが、適切な熱ラジカル重合開始剤を用いて、ポリマ構成原料となる化合物を加熱しながら共重合させることにより得ることができる。このとき、必要に応じて有機溶剤及び／又は水を反応溶媒として用いることができる。また、必要に応じて適切な連鎖移動剤、分散剤、界面活性剤、乳化剤などを組み合わせて用いることもできる。

熱ラジカル重合開始剤としては特に制限はないが、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド；1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール；p-メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド； α 、 α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシカーボネート等のパーオキシカーボネート等。

ネート；*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウリレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2'-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物などが挙げられる。

[0026] 反応溶媒として用いる有機溶剤としては（F）成分の（メタ）アクリルポリマーを溶解し得るものであれば特に制限はないが、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、*p*-シメン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジブチルエーテル等の鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等の環状エーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコール

ジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の多価アルコールアルキルエーテルアセテート；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミドなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] (F) 成分の(メタ)アクリルポリマの重量平均分子量は、3,000～300,000であることが好ましい。3,000以上であれば樹脂組成物とした場合の硬化物の強度が十分で、300,000以下であれば樹脂組成物の透明性が良好な傾向にある。以上の観点から、(F)成分の重量平均分子量は5,000～200,000とすることがよりに好ましく、10,000～100,000であることが更に好ましく、12,000～50,000であることが特に好ましい。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定し、標準ポリスチレン換算した値である。

(F)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して1～40質量部であることが好ましく、5～35質量部であることが好ましく、10～30質量部であることがさらに好ましい。1質量部以上とすることでガラス転移温度が高くなる傾向にあり、40質量部以下とすること

で耐薬品性やラミネート性が確保できる傾向にある。

[0028] < (G) 成分 >

本発明の光導波路用樹脂組成物は、更に、(G) 成分として単官能(メタ)アクリル化合物、及び(H)成分としてラジカル開始剤を含有することが好ましい。(G)成分として単官能(メタ)アクリル化合物、及び(H)成分としてラジカル開始剤を含有することにより、特に光導波路を作製したときに低光伝搬損失性及び信頼性に優れる樹脂組成物、及びこれを用いた樹脂フィルム、並びにこれらを用いて製造した光導波路及び光電気複合配線板を提供することができる。

(G)成分である単官能(メタ)アクリル化合物としては、目的とする波長において透明性を損なわないものであれば特に制限はないが、例えば(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エトキシ化 α -フェニルフェノール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレ

ート、フェニルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、などが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、複数を混合して用いても良い。

これら（メタ）アクリル化合物の（メタ）アクリロイル基は（G）成分によって反応を開始し、本発明の樹脂組成物と組み合わせる材料、特に（メタ）アクリル化合物を含有する材料と反応することで材料界面の接着性が増し、構造体としての信頼性を向上させる。これらのうち、グリシジル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリロイル基とグリシジル基を同一分子内に有する化合物は、（A）成分や（B）成分とも良好に反応し、信頼性をいっそう向上させるため好ましい。その中でもメタクリル酸グリシジルは構造が最も単純であり、添加による他の特性への影響が少ないため、さらに好ましい。

（G）成分の配合量は（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して1～30質量部であることが好ましく、5～25質量部であることがより好ましく、10～20質量部であることが特に更に好ましい。30質量部以下とすると他の特性にあまり影響を与えない範囲で信頼性向上が可能であり、1質量部以上にすることで信頼性向上の効果が認められる傾向にある。

[0029] <（H）成分>

（H）成分であるラジカル開始剤としては、目的とする波長において透明性

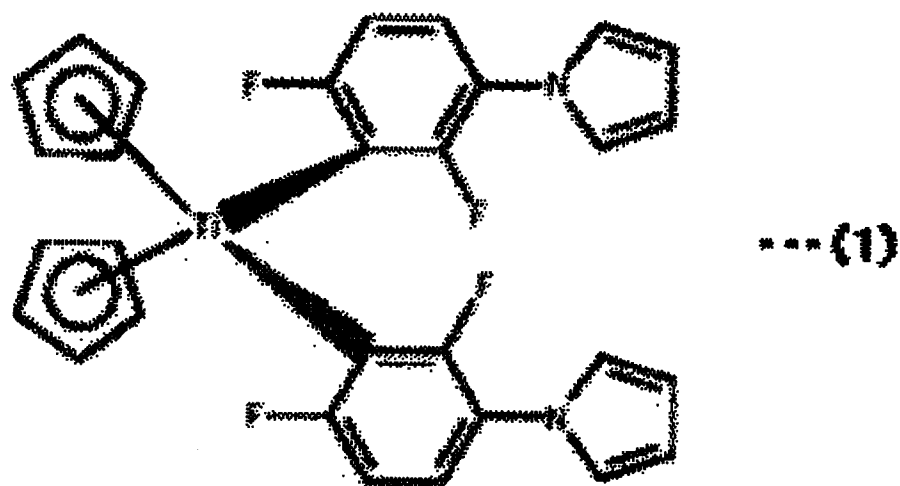
を損なわないものであれば特に制限はなく、例えば塩素、臭素等のハロゲン分子、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド、2, 2'-アゾビス-[2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジサルフェートジハイドレート、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] n-ハイドレート、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、ジメチル2, 2'-アゾビス(イソブチレート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等のアゾ化合物、ビス(エタ(5)シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)フェニル)チタニウム等の金属錯体、ジイソブチルペルオキシド、クミルペルオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルペルオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブ

チルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ビス(3-カルボキシプロピオニル)ペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)ペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジベンゾイルペルオキシド、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ヘキシルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等の過酸化物などが挙げられる。ラジカル発生の方法としては加熱、光照射など既知の手法が使用できる。本発明の樹脂フィルムの基材に銅箔を用いる場合には過酸化物を用いて熱により反応を開始させるのがよく、基材にポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどの透明性のある基材を用いる場合、または基材を除去した後に反応させる場合には、発生したラジカルと空気中の酸素との反応を少なくするために、光ラジカル開始剤を用いて室温(25℃)で光照射により反応を開始させることが好ましい。特に(A)成分や(B)成分が紫外領域に強い吸収を持つ場合には、下記式(化1)に示すビス(エタ(5)シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムを用いることが特に好ましい。

(H)成分の配合量は、(G)成分100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましく、3~7質量部がより好ましい。

[0030]

[化1]



[0031] <硬化促進剤>

本発明の樹脂組成物には、さらに硬化促進剤としてイミダゾール化合物が添加されていてもよい。硬化促進剤として用いられるイミダゾール化合物の具体例としてはイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等が挙げられる。

また、硬化促進剤としては、上記イミダゾール化合物とともに或いは上記イミダゾール化合物に代えて、イミダゾール以外の一般的な硬化促進剤、例えばアミン等の窒素含有化合物やトリフェニルホスフィンなどのリン系化合物を用いることもできる。

[0032] <その他添加剤>

この他に樹脂組成物に添加することのできる成分としては透明性や低屈折率性を損なわない限り特に限定されないが、具体例としては酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、滑剤、(C)以外の無機フィラー等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。

本発明の樹脂組成物がこれらの他の成分を含有する場合、本発明の樹脂組成物中に含まれる成分(A)～(H)の総含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上である。

また、本発明の樹脂組成物は、熱硬化可能な熱硬化性樹脂組成物、活性光線で硬化可能な感光性樹脂組成物のいずれでもよいが、感光性樹脂組成物の場合には、樹脂組成物に光酸発生剤等の重合開始剤を添加する必要がある。光酸発生剤の種類は特に限定されないが、一般的にはリン系のPF₆。(ヘキサフルオロ酸)、アンチモン系のSbF₆。(六フッ化アンチモン酸)などをアニオンとするオニウム塩が使用されている。そのなかでもアンチモン系のものが硬化性の点で好ましい。

[0033] <樹脂ワニス>

本発明の樹脂組成物は上記各成分を混合したものであるが、通常は適切な溶剤を用いて混合し樹脂ワニスとすることが好ましい。溶剤としては特に限定されないが溶解性や取り扱い性、経済性などの点で有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、カルピトール、ブチルカルピトール等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の含窒素

類などの溶剤が挙げられる。

[0034] 樹脂ワニスを配合する際は、攪拌により混合することが好ましい。攪拌方法には特に制限はないが、攪拌効率の観点からプロペラを用いた攪拌が好ましい。攪拌する際のプロペラの回転速度には特に制限はないが、10～1000回転／分（rpm）であることが好ましく、50～800回転／分（rpm）であることがより好ましく、100～600回転／分（rpm）であることが特に好ましい。10回転／分（rpm）以上とすることで各成分が十分に混合されやすくなり、1000回転／分（rpm）以下とすることでプロペラの回転による気泡の巻き込みを少なくすることができる。攪拌時間には特に制限はないが、0.1～24時間であることが好ましい。0.1時間以上とすることで各成分が十分に混合されやすくなり、また配合内容にもよるが多くの場合24時間以下で十分に混合される。

配合した樹脂ワニスは、フィルタを用いて濾過するのが好ましい。フィルタについては特に制限はないが、孔径は0.1～50 μ mが好ましく、0.3～20 μ mがより好ましく、1～5 μ mが特に好ましい。孔径が50 μ m以下であると、大きな異物などを除去でき、ワニス塗布時のはじきや、光導波路における光伝播時の散乱を防止できる。

配合した樹脂ワニスは、脱泡することが好ましい。脱泡方法には特に制限はないが、具体例として真空ポンプとベルジャー、真空装置付き脱泡装置を用いる方法が挙げられる。減圧時の圧力には特に制限はないが、樹脂ワニスに含まれる溶剤が沸騰したり、樹脂組成物の構成成分が留去されたりしないような圧力が好ましい。脱泡時間には特に制限はないが、3～60分であることが好ましい。3分以上とすることで脱泡が十分に行われやすくなり、60分以下とすることで溶剤が多量に揮発するのを防止できる。

[0035] <屈折率・透過率>

本発明の光導波路用樹脂組成物を硬化してなる50 μ m厚さの硬化物の温度25℃における波長850nmでの屈折率は、光ファイバと光導波路の接続部における反射損失低減の観点から1.250～1.700であることが

好ましく、 $1.350 \sim 1.600$ であることがより好ましく、 $1.400 \sim 1.550$ であることが特に好ましい。光導波路は光ファイバと接続して用いられることが多いが、光導波路材の屈折率が光ファイバと同程度であれば接続部における反射損失が少なくなり、逆に光導波路と光ファイバの屈折率差が大きくなると反射損失が増大する。屈折率はプリズム結合式屈折率計を用いて測定する。波長 850 nm の光源の代わりに 830 nm を用いてもよい。

本発明の光導波路用樹脂組成物を硬化してなる $50\text{ }\mu\text{ m}$ 厚さの硬化物の波長 850 nm における透過率は、 95% 以上であることが好ましく、 98% 以上であることがさらに好ましく、 99% 以上であることが特に好ましい。 95% 以上とすることで、光導波路にしたときの光伝播損失を小さくすることができる。なお、透過率の上限については特に制限されない。

透過率は分光光度計を用いて測定し、透過率測定サンプルは樹脂組成物をスライドガラスで両面から挟んだ状態で硬化させたものを使用する。これにより、サンプル表面の荒れによる散乱を防止でき、透過率を正確に測定できる。そして、透過率は、透過率測定サンプルの 850 nm における透過率の測定値そのものではなく、スライドガラスの両面での反射による損失を除いた値を指す。具体的には一般的なスライドガラスであればこの値は $92 \sim 93\%$ になる。反射による損失はスライドガラスの透過率測定値から求めてもよく、またリファレンスにスライドガラスを置いた状態でサンプルの透過率測定を行ってもよい。厳密にはスライドガラスとフィルムの界面でも反射による損失が発生しているが、屈折率差が 0.1 以下と小さい場合には反射による損失の大きさは無視できるレベルである。屈折率差が大きい場合には計算によって損失量を補正するか、スライドガラスの種類を変更して樹脂組成物に近い屈折率を持つものを使用する。

[0036] [光導波路用樹脂フィルム]

本発明の光導波路用樹脂フィルムは、基材と、該基材上に形成された上記の光導波路用樹脂組成物からなる樹脂組成物層とを備えるものである。

樹脂フィルムは、例えば、前記樹脂ワニス基材に塗布して溶剤を除去することで形成できる。また、樹脂組成物を直接基材に塗布して樹脂フィルムを製造してもよい。

[0037] (基材の種類)

前記基材としては特に制限はなく、例えば有機高分子フィルムや銅箔などが挙げられる。有機高分子フィルムの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン；ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルホン、液晶ポリマなどが挙げられる。これらの中で、柔軟性及び強靱性の観点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルホンであることが好ましく、経済性の点でポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンが、耐熱性の点でポリエチレンナフタレートやポリイミドがより好ましい。種々の観点から、これらのうちポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレンが特に好ましい。

[0038] また、基材に銅箔を用いた場合、前記樹脂組成物が付いた銅箔を上部クラッド層に使用し、そのままサブトラクティブ法などの既知の方法で電気配線を形成することが可能となる。また、基材としては、キャリア付き銅箔と呼ばれる、数十～数百 μm 程度の厚さの銅やアルミニウムなどのキャリア上に剥離層を設け、その上に数 μm 程度の厚さの銅箔を形成したものをを用いてもよい。その場合、キャリアはプロセス中で除去され、その後サブトラクティブ法やセミアディティブ法などの既知の方法で電気配線を形成することが可能である。いずれの場合も、銅箔表面にニッケルやクロム、シランカップリ

ング剤などを用いた既知の防錆処理及び接着処理などが施されていてもよい。

[0039] (基材の厚み)

基材の厚さは、目的とする柔軟性により適宜変えてよいが、 $3 \sim 250 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。 $3 \mu\text{m}$ 以上とすることでフィルム強度を良好にし、 $250 \mu\text{m}$ 以下とすることで柔軟性を良好なものとすることができる。

(保護フィルム)

また、本発明の樹脂フィルムは、必要に応じて樹脂組成物層の基材側の面とは反対側の面に、保護フィルムを貼り付け、基材、樹脂組成物層及び保護フィルムからなる3層構造としてもよい。保護フィルムとしては、特に制限はなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなどが挙げられる。これらの中で、柔軟性及び強靱性の観点から、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンであることが好ましい。

保護フィルムの厚さは、目的とする柔軟性により適宜変えてよいが、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。 $10 \mu\text{m}$ 以上とすることで十分なフィルム強度が得られ、 $250 \mu\text{m}$ 以下とすることで柔軟性が良好になる。基材及び保護フィルムは通常、光導波路形成プロセス中で除去されるため、樹脂組成物層との剥離性向上の観点から、シリコン系化合物、含フッ素化合物などにより離型処理が施されたフィルムを必要に応じて用いてもよい。

[0040] (樹脂組成物層の厚み)

樹脂フィルムの樹脂組成物層の厚さについては特に限定されないが、通常は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $1 \mu\text{m}$ 以上とすることで接着性が

良好になり、 $100\mu\text{m}$ 以下とすることで溶剤除去時に発泡が生じることが防止され、フィルムの平坦性を良好にすることができる。

樹脂フィルムは、例えばロール状に巻き取ることによって容易に保存することができる。または、ロール状のフィルムを好適なサイズに切り出して、シート状にして保存することもできる。

(屈折率、及び透過率)

樹脂フィルムの樹脂組成物層を硬化してなる硬化物の温度 25°C における波長 850nm での屈折率は、樹脂組成物の硬化物と同様の理由で、 $1.250\sim 1.700$ であることが好ましく、 $1.350\sim 1.600$ であることがより好ましく、 $1.400\sim 1.550$ であることが特に好ましい。また、樹脂フィルムの樹脂組成物層を硬化してなる硬化物の波長 850nm における透過率は、樹脂組成物の硬化物と同様の理由で、好ましく 95% 以上、さらに好ましくは 98% 以上、特に好ましくは 99% 以上である。これらの屈折率、透過率の測定方法は、厚さ $50\mu\text{m}$ の樹脂組成物の硬化物の代わりに、保護フィルム、基材が除かれた樹脂組成物層の硬化物を使用される点を除いて前記と同様である。

[0041] 本発明の光導波路用樹脂フィルムは、クラッド層形成用樹脂フィルム、及びコア部形成用樹脂フィルムとして用いることができるが、コア部形成用樹脂フィルムとして用いる場合は、以下の態様が好ましい。

[0042] <コア部形成用樹脂フィルム>

(基材の種類)

コア部形成用樹脂フィルムの基材は、上述の基材の中でも後述のコアパターン形成に用いる露光用活性光線を透過するものが使用されればよく、特に制限はないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリアリレートなどが挙げられる。

これらの中で、露光用活性光線の透過率、柔軟性及び強靱性の観点から、

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリプロピレン等のポリオレフィンであることが好ましい。さらに、露光用活性光線の透過率向上及びコアパターンの側壁荒れ低減の観点から、高透明タイプの基材フィルムを用いることがさらに好ましい。このような高透明タイプの基材フィルムとしては、東洋紡績（株）製コスモシャインA1517、コスモシャインA4100が挙げられる。なお、樹脂層との剥離性向上の観点から、シリコン系化合物、含フッ素化合物などにより離型処理が施されたフィルムを必要に応じて用いてもよい。

[0043] （基材の厚み）

コア部形成用樹脂フィルムの基材フィルムの厚さは、5～50 μm であることが好ましく、10～40 μm であることがさらに好ましく、15～30 μm であることが特に好ましい。5 μm 以上とすることで支持体として強度が十分となり、50 μm 以下とすることでコアパターン形成時にフォトリソとコア部形成用樹脂組成物層のギャップが大きくなり、パターン形成性が良好になる。

（保護フィルム）

上記基材フィルム上に光導波路用樹脂組成物のワニス又は光導波路用樹脂組成物を塗布して製造したコア部形成用樹脂フィルムは、必要に応じて樹脂組成物層の基材側の面とは反対側の面に、前記保護フィルムを貼り付け、基材、樹脂層及び保護フィルムからなる3層構造としてもよい。保護フィルムとしては、上記した保護フィルムと同様のものが使用できる。

（樹脂組成物層の厚み）

コア部形成用樹脂フィルムの樹脂組成物層の厚さについては特に限定されないが、通常は1～100 μm であることが好ましい。1 μm 以上とすることで接着性が良好になり、100 μm 以下とすることで溶剤除去時に発泡が生じることが防止され、フィルムの平坦性を良好にすることができる。

このようにして得られたコア部形成用樹脂フィルムは、例えばロール状に巻き取ることによって容易に保存することができる。または、ロール状のフ

ィルムを好適なサイズに切り出して、シート状にして保存することもできる。

[0044] [光導波路]

以下、本発明の光導波路について説明する。

図 1 に光導波路の断面図を示す。光導波路 1 は光導波路用基材 2 上に形成され、相対的に屈折率が高いコア部形成用樹脂組成物からなるコア部 4、並びに、相対的に屈折率が低いクラッド層形成用樹脂組成物からなる下部クラッド層 3 及び上部クラッド層 5 で構成されている。図 1 に示すように、コア部 4 は、下側に配置される下部クラッド層 3 と上側に配置される上部クラッド層 5 に挟み込まれ、かつこれらに埋め込まれるように配置される。

[0045] 本発明の光導波路用樹脂組成物及び光導波路用樹脂フィルムは、光導波路 1 の下部クラッド層 3、コア部 4 及び上部クラッド層 5 のうち、少なくとも 1 つに用いることが好ましい。その中で、低屈折率性及び絶縁性、高耐熱信頼性の観点から、これらのうち少なくとも下部クラッド層 3 又は上部クラッド層 5 に用いることがさらに好ましく、下部クラッド層 3 及び上部クラッド層 5 の両方に用いることが特に好ましい。

光導波路用基材 2 としてはシリコン基板、ガラス基板又は F R - 4 などのガラスエポキシ樹脂基板のような硬い基板を用いることができる。また、光導波路用基材 2 として柔軟性及び強靱性のある基材フィルムを用いて、フレキシブル光導波路としてもよい。柔軟性及び強靱性のある基材フィルムとしては、樹脂フィルムの基材で例示されたものと同様の有機高分子フィルムが使用されてもよい。

[0046] 下部クラッド層 3 の厚さについて特に制限はないが、 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $2 \mu\text{m}$ 以上とすることで伝搬光が光導波路用基材 2 に吸収又は散乱されることが防止され、 $200 \mu\text{m}$ 以下とすることで光導波路 1 全体が厚くなることが防止される。なお、下部クラッド層 3 の厚さとは、コア部 4 と下部クラッド層 3 との境界から下部クラッド層 3 の下面までの値である。下部クラッド層形成用樹脂フィルムの厚さについては特に制限はなく

、硬化後の下部クラッド層 3 の厚さが上記の範囲となるように調整される。

[0047] コア部 4 の高さについても特に制限はないが、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15 \sim 80 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。コア部の高さが $10 \mu\text{m}$ 以上となることで光導波路形成後の受発光素子又は光ファイバとの結合において位置合わせトレランスを大きくできる。また、 $100 \mu\text{m}$ 以下とすることで光導波路形成後の受発光素子又は光ファイバとの結合において結合効率が大きくなる。コア部形成用樹脂フィルムの厚さについては特に制限はなく、硬化後のコア部 4 の高さが上記の範囲となるように調整される。

[0048] 上部クラッド層 5 の厚さは、コア部 4 を埋め込むことができる範囲であれば、特に制限はないが、乾燥後の厚さで、 $12 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。上部クラッド層 5 の厚さは最初に形成される下部クラッド層 3 の厚さと同一であっても異なってもよいが、コア部 4 を埋め込むという観点から、下部クラッド層 3 の厚さよりも厚くすることが好ましい。なお、上部クラッド層 5 の厚さとは、コア部 4 と下部クラッド層 3 との境界から上部クラッド層 5 の上面までの値である。上部クラッド層形成用樹脂フィルムの厚さについては特に制限はなく、硬化後の上部クラッド層 5 の厚さが上記の範囲となるように調整される。

[0049] [光電気複合配線板]

また、本発明の光導波路は図 2 のように光電気複合配線板とすることもできる。この場合、光導波路用基材 2 上に予め下部電気配線 6 を形成し、その下部電気配線 6 によって構成される電気回路上に、下部クラッド層 3、コア部 4、及び上部クラッド層 5 を積層させることができる。また、光導波路 1 形成後に上部クラッド層 5 の上部に、電気回路を形成するための上部電気配線 7 を形成することも可能である。

また、電気回路の一部が図 2 に示すようにクラッド層を貫いていることもでき、上下の電気回路の導通を図ることもできる。

本発明の光導波路において、光伝搬損失は 0.3 dB/cm 以下であるこ

とが好ましく、 0.2 dB/cm 以下であることがさらに好ましい。 0.3 dB/cm 以下とすることで、信号が減衰して認識困難となることが防止される。

[0050] [光導波路の製造方法]

以下、光導波路用樹脂組成物のワニス及び／又は光導波路用樹脂フィルムを用いて光導波路 1 を形成するための製造方法について説明する。

本発明の光導波路 1 を製造する方法としては、特に制限はないが、コア部形成用樹脂組成物のワニス及びクラッド層形成用樹脂組成物のワニスを用いてスピコート法などにより製造する方法、又はコア部形成用樹脂フィルム及びクラッド層形成用樹脂フィルムを用いて積層法により製造する方法などが挙げられる。また、これらの方法を組み合わせて製造することもできる。これらの中では、生産性に優れた光導波路製造プロセスが提供可能という観点から、光導波路用樹脂フィルムを用いて積層法により製造する方法が好ましい。

[0051] 以下、本発明の光導波路用樹脂フィルムを下部クラッド層、コア部及び上部クラッド層に用いて光導波路 1 を形成する製造方法の一例について説明する。

まず、第 1 の工程として下部クラッド層形成用樹脂フィルムを光導波路用基材 2 上に積層して下部クラッド層 3 を形成する。

第 1 の工程における積層方式としては、ロールラミネータ、または平板型ラミネータを用いて加熱しながら圧着することにより積層する方法が挙げられるが、密着性および追従性の観点から、平板型ラミネータを用いて減圧下で下部クラッド層形成用樹脂フィルムを積層することが好ましい。なお、本発明において平板型ラミネータとは、積層材料を一对の平板の間に挟み、平板を加圧することにより圧着させるラミネータのことを指し、例えば、真空加圧式ラミネータを好適に用いることができる。ここでの加熱温度は、 $40 \sim 130^\circ\text{C}$ であることが好ましく、圧着圧力は $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa}$ であることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。下部クラッド層形成

用樹脂フィルムに保護フィルムが存在する場合には、保護フィルムを除去した後に積層する。

なお、真空加圧式ラミネータによる積層の前に、ロールラミネータを用いてあらかじめ下部クラッド層形成用樹脂フィルムを光導波路用基材 2 上に仮貼りしておいてもよい。ここで、密着性および追従性向上の観点から、圧着しながら仮貼りすることが好ましく、圧着する際、ヒートロールを有するラミネータを用いて加熱しながら行ってもよい。ラミネート温度は 20～160℃であることが好ましく、20～130℃であることがより好ましく、40～100℃であることが更に好ましい。20℃以上とすることで下部クラッド層形成用樹脂フィルムと光導波路用基材 2 とが密着しやすくなり、160℃以下、より好ましくは 130℃以下とすることで樹脂組成物がロールラミネート時に流動して膜厚が薄くなることが防止される。圧力は 0.2～0.9 MPa であることが好ましく、ラミネート速度は 0.1～3.0 m/min であることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。

続いて、光導波路用基材 2 上に積層された下部クラッド層形成用樹脂フィルムの樹脂組成物層を光、加熱、又は光及び加熱により硬化する。硬化後、下部クラッド層形成用樹脂フィルムの基材を除去し、下部クラッド層 3 を形成する。

光導波路用樹脂フィルムが感光性樹脂フィルムの場合、下部クラッド層 3 を形成する際の活性光線の照射量は 0.1～5.0 J/cm²とすることが好ましく、樹脂フィルムが熱硬化性樹脂フィルムの場合、加熱温度は 50～200℃とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。樹脂フィルムが感光性樹脂フィルムの場合、活性光線の照射と共に、または、照射後、40～160℃の温度範囲で、30秒～10分加熱を施してもよい。

[0052] 次いで、第 2 の工程としてコア部形成用樹脂フィルムを第 1 の工程と同様な方法で積層する。ここで、コア部形成用樹脂フィルムの樹脂組成物層の硬化物は、下部クラッド層形成用樹脂フィルムの樹脂組成物層の硬化物より高屈折率であるように設計される。また、コア部形成用の樹脂組成物は、活性

光線によりコアパターンを形成し得る感光性樹脂組成物からなることが好ましい。

次に、第3の工程としてコア部を露光し、光導波路のコアパターン（コア部4）を形成する。具体的には、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が画像状に照射される。また、レーザ直接描画を用いてフォトリソマスクを通さずに直接活性光線を画像上に照射してもよい。活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプなどの紫外線を有効に放射する公知の光源が挙げられる。また、他にも写真用フラッド電球、太陽ランプなどの可視光を有効に放射するものが挙げられる。

ここでの活性光線の照射量は、 $0.01 \sim 10.0 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 5.0 \text{ J/cm}^2$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ J/cm}^2$ であることが特に好ましい。 0.01 J/cm^2 以上とすると硬化反応が十分に行われ、後述する現像工程によりコア部4が流失することが防止される。 10 J/cm^2 以下とすることで露光量過多によりコア部4が太ることが防止され、微細なパターンが形成される。

なお露光後に、コア部4の解像度及び密着性向上の観点から露光後加熱を行ってもよい。露光後加熱の温度は $40 \sim 160^\circ\text{C}$ であることが好ましく、時間は30秒～10分であることが好ましい。

[0053] 露光後、コア部形成用樹脂フィルムの基材フィルムを除去し、アルカリ性水溶液、水系現像液などの前記コア部形成用樹脂フィルムの組成に対応した現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング、ディップ及びパドルなどの公知の方法により現像する。また、必要に応じて2種類以上の現像方法を併用してもよい。

上記アルカリ性水溶液の塩基としては特に制限はないが、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ；リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩；ピ

ロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩；
ホウ砂、メタケイ酸ナトリウム等のナトリウム塩；水酸化テトラメチルアン
モニウム、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミ
ン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,
3-ジアミノプロパノール-2-モルホリン等の有機塩基などが挙げられる。
。現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9～11であることが好ましく、
その温度はコア部形成用樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、
アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための
少量の有機溶剤などを混入させてもよい。

前記水系現像液としては、水又はアルカリ性水溶液と1種類以上の有機溶
剤からなるものであれば特に制限はない。水系現像液のpHは、前記コア部
形成用樹脂フィルムの現像が十分にできる範囲でできるだけ小さくすること
が好ましく、pH8～12であることが好ましく、pH9～10であること
が特に好ましい。

上記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノ
ール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコ
ール；アセトン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン
；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル
エーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコー
ルモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ
レングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエー
テル等の多価アルコールアルキルエーテルなどが挙げられる。

これらは単独でも、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。有機溶剤
の濃度は、通常2～95質量%であることが好ましく、その温度はコア部形
成用樹脂組成物の現像性に合わせて調節される。また、水系現像液中には、
界面活性剤、消泡剤などを少量混入させてもよい。

[0054] 現像後の処理として、必要に応じて水と上記有機溶剤からなる洗浄液を用
いて光導波路のコア部4を洗浄してもよい。有機溶剤は単独でも、2種類以

上を組み合わせ使用してもよい。有機溶剤の濃度は、通常2～95質量%とすることが好ましく、その温度はコア部形成用樹脂組成物の現像性に合わせて調節される。

現像又は洗浄後の処理として、必要に応じて60～250℃程度の加熱又は0.1～1000 mJ / cm²程度の露光を行うことによりコア部4をさらに硬化してもよい。

[0055] 続いて、第4の工程として上部クラッド層形成用樹脂フィルムを第1及び第2の工程と同様の方法で積層して上部クラッド層5を形成する。

ここで、上部クラッド層形成用樹脂フィルムの樹脂組成物は、その硬化物が、コア部形成用樹脂フィルムの樹脂組成物の硬化物よりも低屈折率になるように設計されている。また、上部クラッド層5の厚さは、コア部4の高さより大きくすることが好ましい。上部クラッド層5は、第1の工程と同様な方法で上部クラッド層形成用樹脂フィルムを光、熱、又は光及び熱によって硬化して形成する。

上記クラッド層形成用樹脂フィルムの基材が感光性樹脂フィルムであり、その基材がPETの場合、活性光線の照射量は、0.1～5.0 J / cm²であることが好ましい。一方、基材がポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンなどの場合、PETに比べて紫外線などの短波長の活性光線を通しにくいことから、活性光線の照射量は、0.5～30 J / cm²であることが好ましく、3～27 J / cm²であることがより好ましく、5～25 J / cm²であることが特に好ましい。0.5 J / cm²以上とすることで硬化反応が十分に進行し、30 J / cm²以下とすることで反応完了後の無意味な光線照射を防止し、経済性が向上する。

なお、より硬化させるために、両面から同時に活性光線を照射することが可能な両面露光機を使用することができる。また、加熱をしながら活性光線を照射してもよい。活性光線照射中及び／又は照射後の加熱温度は50～2

0 0℃であることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。

上部クラッド層 5 を形成後、必要であれば基材フィルムを除去して、光導波路 1 を作製することができる。

[0056] 本発明の光導波路は、耐熱性、および透明性に優れているために光モジュールの光伝送路として用いてもよい。光モジュールの形態としては、例えば光導波路の両端に光ファイバを接続した光ファイバ付き光導波路、光導波路の両端にコネクタを接続したコネクタ付き光導波路、光導波路とプリント配線板とを複合化した光電気複合基板、光導波路と光信号と電気信号を相互に変換する光／電気変換素子を組み合わせた光電気変換モジュール、光導波路と波長分割フィルタを組み合わせた波長合分波器などが挙げられる。なお、光電気複合基板において、複合化するプリント配線板としては特に制限はなく、ガラスエポキシ基板などのリジッド基板、ポリイミド基板などのフレキシブル基板のどちらを用いてもよい。

実施例

[0057] 以下、実施例において本発明の内容をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。なお、各種物性等の測定は、以下の方法により行った。

[0058] [波長 8 5 0 n m における光線透過率の測定]

光導波路用樹脂組成物のワニスを手スライドガラス上に、硬化後の厚さが 5 0 μ m となるように塗布し、真空乾燥機で減圧しながら 1 2 0℃で 1 0 分程度加熱乾燥して溶剤を揮発させた。その後樹脂層の上からもう 1 枚の手スライドガラスをかぶせ、乾燥機を用いて 1 6 0℃で 1 時間加熱硬化した。このサンプルの波長 8 5 0 n m における光線透過率 T_s を、分光光度計 (U-3 3 1 0、(株) 日立ハイテクノロジーズ製) を用いて測定した。手スライドガラス単体での光線透過率 T_r も測定し、 T_s / T_r を樹脂組成物の透過率の値とした。

[0059] [屈折率の測定]

光導波路用樹脂組成物のワニスを手スライドガラス上に、硬化後の厚さが 5

0 μm となるように塗布し、乾燥機を用いて160℃で1時間加熱硬化した。このサンプルの波長830nmにおける屈折率を、プリズム結合式屈折率計 (Model 2020、Metricon社) を用いて測定した。

[0060] [ガラス転移温度 (T_g) 及び弾性率の測定]

クラッド層形成用樹脂フィルムを160℃で1時間加熱し、基材フィルムと保護フィルムを除去してから長さ35mm、幅5mmに切り出して測定用のサンプルを作製した。このサンプルの T_g を動的粘弾性測定装置 (RSA-II、Rheometrics社) を用い、チャック間距離20mm、昇温速度5℃/minの条件で測定した。なお T_g は $\tan \delta$ が極大値を示すときの温度とし、常温弾性率は50℃、高温弾性率は250℃での E' の値とした。

[0061] [熱膨張率の測定]

クラッド層形成用樹脂フィルムを160℃で1時間加熱し、基材フィルムと保護フィルムを除去してから長さ30mm、幅3mmに切り出して測定用のサンプルを作製した。このサンプルの熱膨張率を、熱機械的分析装置 (TMA/SS6000、セイコーインスツル(株)製) を用い、チャック間距離20mm、昇温速度5℃/min、温度範囲25℃~250℃の条件にて測定した。熱膨張率 α_1 は T_g より低い温度領域である約50~100℃での値とした。

[0062] [光伝搬損失の測定]

光導波路の光伝搬損失は、光源に波長850nmを中心波長とするVCSEL (FLS-300-01-VCL、EXFO社)、受光センサ (Q82214、(株)アドバンテスト製)、入射ファイバ (GI-50/125マルチモードファイバ、NA:0.20)、及び出射ファイバ (SI-114/125、NA:0.22) を用いて測定した。光伝搬損失は、光損失測定値 (dB) を光導波路長 (10cm) で割ることにより算出した。

[0063] [銅箔引き剥がし強さの測定]

銅箔引き剥がし強さの測定は(株)島津製作所製オートグラフ製、AC-

100℃を用い、垂直引き剥がし強さを測定した。測定は20℃で行い、引き剥がし速度は50mm/min、試験幅は5mmとした。

[0064] [重量平均分子量Mwの測定]

(F)成分の(メタ)アクリルポリマの重量平均分子量Mw(標準ポリスチレン換算)をGPC(東ソー(株)製SD-8022/DP-8020/RI-8020)を用いて測定した。カラムは日立化成(株)製Gelpack GL-A150-S/GL-A160-Sを使用した。

[0065] [固形分の測定]

ポリマ溶液や樹脂ワニスなどの固形分は、溶液を180℃で1時間乾燥した後の残存物の質量を、もとの溶液の質量で除した値とした。

[0066] [煮沸試験後の光伝搬損失増加量の測定]

信頼性試験の一つとして、煮沸試験を行った。ビーカーに純水を入れ、加熱して沸騰させたところに光導波路を1時間浸漬し、その後取り出して水分を拭き取ってから再び光損失を測定した。煮沸前の光損失測定値(dB)をLa、煮沸後の光損失測定値(dB)をLbとしたとき、光伝搬損失増加量は光損失の増加量(Lb-La)を光導波路長(10cm)で割ることにより算出した。

[0067] <実施例1～14、比較例1～8>

[クラッド層形成用樹脂組成物(光導波路用樹脂組成物)の作製]

各実施例1～14、比較例1～6において、表1に従って(A)成分、(B)成分、(C)成分、硬化促進剤をポリびんに入れ、必要に応じてメチルエチルケトンで希釈した。これを均一になるまで混ぜ、その後孔径2μmのポリフロンフィルタ(PFO20、アドバンテック東洋(株)製)を用いて加圧濾過したあとに減圧脱泡し、本発明のクラッド層形成用樹脂組成物のワニスを得た。

[0068]

[表1]

表1

	(A)			(B)		A/(A+B)	(C)				硬化促進剤
	商品名	n/N	質量部	商品名	質量部	質量%	商品名	粒径	質量部	対(A+B)	
実施例1	HP-820	0.67	100	PG	20	83%	MEK-EC-2102	15	60	50	1
実施例2	HP-820	0.67	100	PG	20	83%	PL-2L-PGMEA	15	60	50	1
実施例3	HP-820	0.67	100	TD-2090	50	67%	PL-2L:KBM-403	15	75	50	1
実施例4	HP-820	0.67	100	TD-2090	50	67%	PL-3:KBM-403	35	75	50	1
実施例5	YX8034	1.00	100	PG	15	87%	MEK-EC-2104	15	12	10	1
実施例6	YX8034	1.00	100	PG	15	87%	タノールシカゾル	15	12	10	1
実施例7	YX8034	1.00	100	PG	15	87%	PL-2L-PGMEA	15	12	10	1
実施例8	YX8034	1.00	100	LA-1356	53	65%	MEK-EC-2102	15	15	10	1
実施例9	YX8034	1.00	100	LA-1356	53	65%	MEK-EC-2102	15	31	20	1
実施例10	YX8034	1.00	100	LA-1356	53	65%	MEK-EC-2102	15	46	30	1
実施例11	YX8034	1.00	100	LA-1356	53	65%	MEK-EC-2102	15	77	50	1
実施例12	YX8034	1.00	100	LA-1356	53	65%	MEK-EC-2102	15	114	75	1
実施例13	YX8034	1.00	100	LA-1356	53	65%	MEK-EC-2102	15	153	100	1
実施例14	YX8034	1.00	100	LA-1356	53	65%	MEK-EC-2102	15	459	300	1
比較例1	HP-820	0.67	100	TD-2090	50	67%	-	-	-	-	1
比較例2	HP-820	0.67	100	TD-2090	50	67%	PL-7:KBM-403	75	10	7	1
比較例3	HP-820	0.67	100	PG	20	83%	-	-	-	-	1
比較例4	850-S	0.52	100	TD-2090	55	65%	-	-	-	-	1
比較例5	YX8034	1.00	100	PG	15	87%	-	-	-	-	1
比較例6	YX8034	1.00	100	LA-1356	53	65%	-	-	-	-	1

※n/Nは(A)成分を構成する炭素、窒素、酸素原子の総数のうち、他原子との化学結合が全て単結合である原子の数の割合
 ※質量部は固形分での値

※粒径は配合前のシリカ分散液での体積平均粒径(nm)

※実施例3、4及び比較例2の(C)成分は、それぞれのナノシリカをKBM-403で表面処理したものである。

※A/(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量に対する(A)成分の割合

※対(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対する(C)成分の含有量を質量部で示したもの。

(A)成分

HP-820: ターシャリーフチルカテコール型エポキシ(DIC(株)製)
 YX8034: 水素添加ビスフェノールA型エポキシ(三菱化学(株)製)
 850-S: ビスフェノールA型エポキシ(DIC(株)製)

(B)成分

PG: フロログルシノール(和光純薬工業(株)製)
 TD-2090: フェノールノボラック樹脂(DIC(株)製)
 LA-1356: アミノトリアジンノボラック樹脂(DIC(株)製)

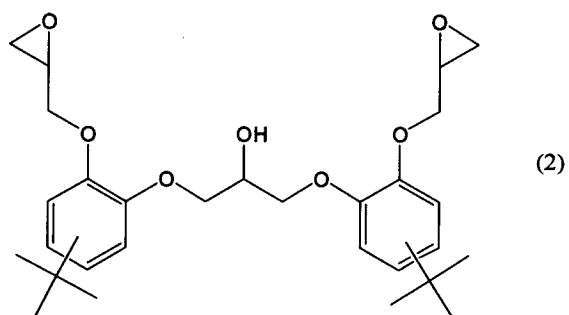
(C)成分

MEK-EC-2102: ナノシリカ(日産化学工業(株)製)
 PL-2L-PGMEA: ナノシリカ(扶桑化学工業(株)製)
 PL-2L: ナノシリカ(扶桑化学工業(株)製)
 PL-3: ナノシリカ(扶桑化学工業(株)製)
 MEK-EC-2104: ナノシリカ(日産化学工業(株)製)
 タノールシカゾル: ナノシリカ(日産化学工業(株)製)
 PL-7: ナノシリカ(扶桑化学工業(株)製)
 KBM-403: 3-グリッドキープロビトリマトキシラン
 (信越化学工業(株)製)

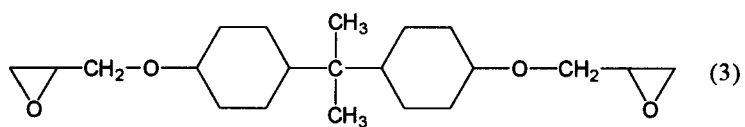
硬化促進剤: 2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成工業(株)製)

[0069] なお、HP-820、YX8034、850-Sは、それぞれ以下の化学式(2)～(4)の通りである。

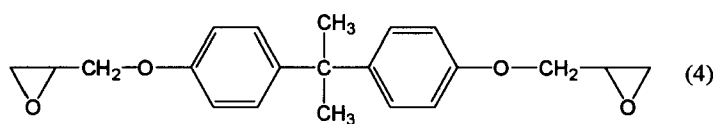
[化2]



[化3]



[化4]



HP-820は、上記化学式(2)から明らかなように、Nが36であるとともに、nが24であり、 n/N は0.67となる。YX8034は、上記化学式(3)から明らかなように、N、nがともに25であり、 n/N は

1. 00となる。850-Sは、上記化学式(4)から明らかなように、Nが25であるとともに、nが13であり、 n/N は0.52となる。

[0070] [クラッド層形成用樹脂フィルムの作製]

上記で得たワニス、PETフィルム(ピューレックスA31、厚さ25 μ m、帝人デュポンフィルム(株)製)に塗工機(マルチコーターTM-MC、(株)ヒラノテクシード製)を用いて塗布し、110℃で2分、140℃で2分乾燥後、保護フィルムとして前記PETフィルムを貼り付け、下部、上部クラッド層形成用樹脂フィルムを得た。この時、樹脂層の厚さは、塗工機のギャップを調節することで任意に調整可能であるが、本実施例では硬化後の膜厚が、下部クラッド層形成用樹脂フィルムでは25 μ m、上部クラッド層形成用樹脂フィルムでは70 μ mとなるように調節した。

[0071] 比較例7としては、脂環式エポキシ化合物とフェノキシ樹脂、及び光酸発生剤からなり、シリカが配合されない、脂環式エポキシ系クラッド材(CL-33、日立化成(株)製)を用いた。比較例8としては、アクリルポリマとアクリルモノマ、エポキシ樹脂、及びラジカル系光開始剤からなり、シリカが配合されないアクリル系クラッド材(AD-81、日立化成(株)製)を用いた。

[0072] [コア部形成用樹脂フィルムの作製]

酸変性BPA/ウレタン型エポキシアクリレート(KAYARAD UXE-3024、日本化薬(株)製)60質量部、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(ファンクリルFA-324A、日立化成(株)製)15質量部及びエトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(ファンクリルFA-321A、日立化成(株)製)15質量部、フェノールビフェニレン型エポキシ樹脂(NC-3000、日本化薬(株)製)10質量部、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-1-プロパン-1-オン(イルガキュア2959、チバ・ジャパン(株)製)1質量部、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(イルガキュア819、チバ・ジャパン(株)製)1質量部、及び

希釈溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート20質量部を攪拌しながら混合した。その後、孔径 $2\mu\text{m}$ のポリフロンフィルタ（PFO20、アドバンテック東洋（株）製）を用いて加圧濾過したあとに減圧脱泡し、コア部形成用樹脂組成物のワニスを得た。

このワニスをPETフィルム（コスモシャインA1517、厚さ $16\mu\text{m}$ 、東洋紡績（株）製）の非処理面上に前記塗工機を用いて塗布し、 80°C で10分、 100°C で10分乾燥後、保護フィルムとして表面離型処理PETフィルム（ピューレックスA31、厚さ $25\mu\text{m}$ 、帝人デュポンフィルム（株）製）を貼り付け、コア部形成用樹脂フィルムを得た。このとき樹脂層の厚さは、塗工機のギャップを調節することで任意に調整可能であるが、本実施例では硬化後の膜厚が $50\mu\text{m}$ となるように調節した。

[0073] [光導波路の作製]

実施例1～14、比較例1～6においては以下のように作製した。

（下部クラッド3の形成）

保護フィルムを除去した前記下部クラッド層形成用樹脂フィルムを、あらかじめ銅を全面エッチングにより除去したガラスエポキシ樹脂基板（MCLE-679FG（B）、日立化成（株）製、板厚 0.6mm ）上に、真空加圧式ラミネータ（MVLP-500/600、（株）名機製作所製）を用いて圧力 0.4MPa 、温度 70°C 及び加圧時間30秒の条件で積層した。これを乾燥機を用いて 160°C で30分加熱硬化し、下部クラッド層3を形成した。

（下部クラッド層3上へのコア部形成用樹脂フィルムの積層）

続いて、ロールラミネータ（HLM-1500、日立化成テクノプラント（株）製）を用い、保護フィルムを除去した前記コア部形成用樹脂フィルムを、下部クラッド層3上に、圧力 0.5MPa 、温度 50°C 、速度 0.2m/min の条件で積層した。

（コアパターンの形成）

次いで、幅 $50\mu\text{m}$ の光導波路形成用パターンを有するネガ型フォトマス

クを介し、紫外線露光機で紫外線（波長365nm）を700mJ/cm²照射して、コア部4（コアパターン）を露光した。コア部形成用樹脂フィルムの基材を除去した後、スプレー式現像装置（RX-40D、（株）山縣機械製）を用い、1質量%炭酸ナトリウム水溶液にて温度30℃、スプレー圧0.15MPa、現像時間100秒の条件で現像した。続いて、純水にて洗浄し、80℃で1時間加熱乾燥した。

（上部クラッド層5の形成）

次に、前記真空加圧式ラミネータを用い、上部クラッド層形成用樹脂フィルムを下部クラッドと同様の方法でコア部4及び下部クラッド層3上に積層、加熱硬化して上部クラッド層5を形成し、図1に示す光導波路1を得た。その後、ダイシングソー（DAD-341、（株）ディスコ製）を用いて長さ10cmのリジッド光導波路を切り出した。

比較例7、8では、下部クラッド層3及び上部クラッド層5それぞれを形成する際には、加熱硬化の前に、マスク無しで2000mJ/cm²で全面露光して光硬化も行った点を除いて、実施例1と同様にして光導波路を作製した。

[0074] 実施例1～14及び比較例1～8の評価結果を表2に示す。

[0075]

[表2]

表2

	透過率 (%)	屈折率 (一)	T _g (°C)	熱膨張率 α_1 ($\times 10^{-6}/K$)	光伝播損失 (dB/cm)
実施例1	99.6	1.533	145	58	0.15
実施例2	99.8	1.519	147	57	0.14
実施例3	99.8	1.543	143	54	0.17
実施例4	99.0	1.544	144	54	0.19
実施例5	99.5	1.521	150	65	0.14
実施例6	99.1	1.519	150	65	0.13
実施例7	99.6	1.525	151	64	0.14
実施例8	99.8	1.544	144	68	0.19
実施例9	99.5	1.541	145	64	0.14
実施例10	99.1	1.538	146	60	0.12
実施例11	99.7	1.530	146	54	0.12
実施例12	99.7	1.524	150	50	0.12
実施例13	99.7	1.518	151	47	0.12
実施例14	99.4	1.496	154	37	0.13
比較例1	99.9	1.576	142	74	>3
比較例2	83.5	1.568	138	68	>3
比較例3	99.4	1.547	136	70	0.60
比較例4	99.9	1.596	142	75	>3
比較例5	99.8	1.526	132	67	0.19
比較例6	99.9	1.553	138	72	>3
比較例7	99.1	1.551	150	60	>3
比較例8	99.1	1.514	128	100	0.14

※透過率は反射による損失を補正した後の波長850nmにおける値

※屈折率は830nmにおける値

※T_gはtan δ が極大となる温度(測定温度範囲: 25~250°C)

※ α_1 は50~100°Cでの熱膨張率

※光伝播損失は各実施例及び比較例の樹脂フィルムをクラッド層に用いたときの値

[0076] 実施例1~14に示したように、本発明の光導波路用樹脂組成物は透明性、低屈折率性に優れており、これらを用いて製造した光導波路も透明性に優れていることがわかる。また、T_gが比較的高く、熱膨張率は比較的小さかった。

一方、比較例1~4、6、7は屈折率が高く、コア部との屈折率差が十分に確保できず、光が伝播しなかった。また、比較例2は透明性に劣っていた

。さらに、比較例 5、8 は、透明性や低屈折率性について大きな問題はないものの、 T_g が低く、熱膨張率も大きかった。

[0077] <実施例 15>

[クラッド層形成用樹脂組成物（光導波路用樹脂組成物）の作製]

(A) 成分として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（YX8034、三菱化学（株）製）100 質量部、(B) 成分としてアミノトリアジンノボラック（LA-1356、DIC（株）製、固形分 60 質量% MEK 溶液）50 質量部（固形分）、(C) 成分として平均粒径 15 nm のナノシリカ（MEK-EC-2102、日産化学工業（株）製）50 質量部（固形分）、硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業（株）製）1 質量部をポリびんに入れ、これを均一になるまで混ぜ、エバポレータで固形分が約 75 質量%になるまで濃縮した。その後 (D) 成分として両末端グリシジル基変性シリコンオイル（X-22-163、信越化学工業（株）製、数平均分子量 400）を 15 質量部加えてから均一になるまで混ぜ、孔径 2 μm のポリフロンフィルタ（PF020、アドバンテック東洋（株）製）を用いて加圧濾過したあとに減圧脱泡し、本発明のクラッド層形成用樹脂組成物のワニスを得た。各成分の配合量を表 3 に示した。

[0078] [クラッド層形成用樹脂フィルムの作製]

上記で得たワニスを、PEN フィルム（ピューレックス Q31M、厚さ 50 μm 、帝人デュポンフィルム（株）製）に塗工機（マルチコーター TMM-C、（株）ヒラノテクシード製）を用いて塗布し、110℃で 2 分、140℃で 2 分乾燥後、保護フィルムとして PET フィルム（ピューレックス A31、厚さ 25 μm 、帝人デュポンフィルム（株）製）を貼り付け、実施例 1 の下部及び上部クラッド層形成用樹脂フィルムを得た。このとき樹脂層の厚さは、塗工機のギャップを調節することで任意に調整可能であるが、本実施例では硬化後の膜厚が、下部クラッド層形成用樹脂フィルムでは 25 μm 、上部クラッド層形成用樹脂フィルムでは 70 μm となるように調節した。

[0079] [コア部形成用樹脂フィルムの作製]

実施例 1 と同様にして、コア部形成用樹脂フィルムを作製した。

[0080] [光導波路の作製]

実施例 1 のコアパターンの形成において、洗浄後、80℃で1時間加熱乾燥する工程を、80℃で10分、160℃で1時間加熱乾燥する工程に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、光導波路を作製した。

[0081] <実施例 16～18>

実施例 15 において、クラッド層形成用樹脂組成物の (D) 成分の添加量を表 3 に示す量に変更にしたこと以外は、実施例 15 と同様にして、クラッド層形成用樹脂組成物、クラッド層形成用樹脂フィルム、及び光導波路を得た。

[0082] [表3]

表3

	(A)		(B)	A/(A+B)	(C)		硬化促進剤	(D)	
	質量部	n/N	質量部	質量%	質量部	対(A+B)	質量部	質量部	対(A+B)
実施例15	100	1.00	50	67%	50	33	1	15	10
実施例16	100	1.00	50	67%	50	33	1	30	20
実施例17	100	1.00	50	67%	50	33	1	45	30
実施例18	100	1.00	50	67%	50	33	1	0	0

※n/Nは(A)成分を構成する炭素、窒素、酸素原子の総数のうち、他原子との化学結合が全て単結合である原子の数の割合。

※質量部は固形分での値

※A/(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量に対する(A)成分の割合

※対(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対する(C)成分、又は(D)成分の含有量を質量部で示したもの。

(A)成分 YX8034: 水素添加ビスフェノールA型エポキシ(三菱化学(株)製)

(B)成分 LA-1356: アミノトリアジンポラック樹脂(DIC(株)製)

(C)成分 MEK-EC-2102: ナノシリカ(日産化学工業(株)製、体積平均粒径15nm)

硬化促進剤 2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業(株)製)

(D)成分 X-22-163: 両末端グリシジル基変性シリコーンオイル
(信越化学工業(株)、数平均分子量400)

[0083] 実施例 15～18 の評価結果を表 4 に示す。

[0084]

[表4]

表4

	透過率 (%)	屈折率 (一)	熱膨張率 $\alpha 1$ ($\times 10^{-6}/K$)	光伝播損失 (dB/cm)
実施例15	99.6	1.531	60	0.117
実施例16	99.8	1.528	61	0.110
実施例17	99.9	1.524	61	0.107
実施例18	99.7	1.536	60	0.131

[0085] 実施例15～18に示したように、本発明の樹脂組成物は透明性、低屈折率性、低熱膨張率性に優れており、これらを用いて製造した光導波路も透明性に優れていることがわかる。なかでも、(D)成分としてシリコンオイルを含有する実施例15～17は、特に光伝播損失に優れていた。

以上のことから、本発明の樹脂組成物は透明性、低屈折率性、低熱膨張率性などに優れており、特に低光伝播損失と低屈折率性が要求される分野での光導波路用材料に好適であるといえる。

[0086] <実施例19～31>

[クラッド層形成用樹脂組成物（光導波路用樹脂組成物）の作製]

(A)成分として水素添加ビスフェノールA型エポキシ(YX8034、三菱化学(株)製)、(B)成分としてアミノトリアジンノボラック樹脂(LA-1356、DIC(株)製、固形分60質量%MEK溶液)、(C)成分として平均粒径15nmのナノシリカ(MEK-EC-2102、日産化学工業(株)製)、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業(株)製)をポリびんに入れ、これを均一になるまで混ぜ、エバポレータで固形分が約75質量%になるまで濃縮した。その後(E)成分として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-403、信越化学工業(株)製)を加えてから均一になるまで混ぜ、孔径2 μ mのポリフロンフィルタ(PF020、アドバンテック東洋(株)製)を用いて加圧濾過したあとに減圧脱泡し、本発明の樹脂組成物のワニス

を得た。各成分の配合量を表5に示した。

[0087] [表5]

表5

	(A)		(B)	A/(A+B)	(C)		硬化促進剤	(E)	
	質量部	n/N	質量部	質量%	質量部	対(A+B)	質量部	質量部	対(C)
実施例19	100	1.00	50	67%	75	50	1	15	20
実施例20	100	1.00	50	67%	75	50	1	25	33
実施例21	100	1.00	50	67%	75	50	1	40	53
実施例22	100	1.00	50	67%	110	73	1	11	10
実施例23	100	1.00	50	67%	110	73	1	22	20
実施例24	100	1.00	50	67%	110	73	1	33	30
実施例25	100	1.00	50	67%	110	73	1	55	50
実施例26	100	1.00	50	67%	150	100	1	15	10
実施例27	100	1.00	50	67%	150	100	1	50	33
実施例28	100	1.00	50	67%	150	100	1	150	100
実施例29	100	1.00	50	67%	75	50	1	0	0
実施例30	100	1.00	50	67%	110	73	1	0	0
実施例31	100	1.00	50	67%	150	100	1	0	0

※n/Nは(A)成分を構成する炭素、窒素、酸素原子の総数のうち、他原子との化学結合が全て単結合である原子の数の割合

※質量部は固形分での値

※A/(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量に対する(A)成分の割合

※対(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対する(C)成分の含有量を質量部で示したもの。

※対(C)は、(C)成分100質量部に対する(E)成分の含有量を質量部で示したもの。

(A)成分 YX8034: 水素添加ビスフェノールA型エポキシ(三菱化学(株)製)

(B)成分 LA-1356: アミノトリアジンポラック樹脂(DIC(株)製)

(C)成分 MEK-EC-2102: ナノシリカ(日産化学工業(株)製、体積平均粒径15nm)

硬化促進剤 2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業(株)製)

(E)成分 KBM-403: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製)

[0088] [クラッド層形成用樹脂フィルムの作製]

実施例15と同様にして、クラッド層形成用樹脂フィルムを作製した。

[コア部形成用樹脂フィルムの作製]

実施例1と同様にして、コア部形成用樹脂フィルムを作製した。

[0089] [光導波路の作製]

実施例15の下部クラッド3の形成において、圧力0.4MPa、温度70℃及び加圧時間30秒の条件で積層する工程を、圧力0.8MPa、温度140℃及び加圧時間300秒の条件で積層する工程に変えた以外は、実施例15と同様にして、光導波路を作製した。

[0090] [銅箔付上部クラッド層形成用樹脂フィルムの作製]

銅箔引き剥がし強さの測定に用いた樹脂フィルムは、前記クラッド層形成用樹脂フィルムにおいて、基材としてPENフィルムの代わりに銅箔を用いたほかは同様の条件で作製した。膜厚は70 μ mとした。銅箔は3EC-VLP-18（18 μ m厚低粗化箔、三井金属鉱業（株）製）、YGP-12（12 μ m厚一般箔、日本電解（株）製）、GTS-MP-35（35 μ m厚一般箔、古河電気工業（株）製）の3種類を用いた。

[0091] 実施例19～31の評価結果を表6に示す。

[0092] [表6]

表6

	光伝播損失 (dB/cm)	屈折率 (-)	熱膨張率 α 1 ($\times 10^{-6}/K$)	銅箔引き剥がし強さ(KN/m)		
				3EC-VLP-18	YGP-12	GTS-MP-35
実施例19	0.108	1.521	54	0.36	0.63	0.75
実施例20	0.106	1.519	55	0.42	0.67	0.84
実施例21	0.100	1.515	54	0.48	0.73	1.38
実施例22	0.119	1.517	50	0.25	0.53	0.62
実施例23	0.111	1.516	49	0.32	0.59	0.71
実施例24	0.105	1.514	51	0.40	0.66	0.79
実施例25	0.103	1.511	49	0.46	0.72	1.25
実施例26	0.117	1.512	47	0.19	0.23	0.55
実施例27	0.113	1.509	45	0.26	0.66	0.97
実施例28	0.108	1.501	45	0.43	0.64	1.31
実施例29	0.107	1.527	55	0.22	0.51	0.58
実施例30	0.133	1.520	50	0.20	0.42	0.49
実施例31	0.129	1.515	46	0.15	0.18	0.29

[0093] 実施例19～31に示したように、本発明の樹脂組成物は低屈折率性、低熱膨張率性に優れており、これらを用いて製造した光導波路も透明性に優れていることがわかる。また、銅箔引き剥がし強さも（E）成分添加により向上している。以上のことから、本発明の樹脂組成物は透明性、低屈折率性、低熱膨張率性などに優れており、特に銅箔との接着性が必要な光電気複合基板用材料に好適であるといえる。

[0094] <合成実施例1～14>

[（メタ）アクリルポリマの合成]

攪拌機、ジムロート冷却管、ガス導入管、滴下ろうと及び温度計を備えた

フラスコに、メチルエチルケトン（MEK）77質量部を秤量し、窒素ガスを導入しながら30分間撹拌を行った。液温を75℃に上昇させてから、（F-1）及び（F-2）、（F-3）成分として表7の「滴下物」に示す内容を秤量し、滴下ろうとに入れて混合し、これを2時間かけて滴下した。その後、30分撹拌してからMEK8質量部に溶解させた2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.4質量部を添加することを、3回繰り返した。さらに30分撹拌後、シクロヘキサノン18質量部を加え、100℃に昇温してから1時間撹拌を続け、その後室温まで冷却し、（F）成分となる（メタ）アクリルポリマ溶液を得た。各成分の配合量、及び得られた（メタ）アクリルポリマの重量平均分子量を表7に示した。

[0095] [表7]

表7

	滴下物						Mw
	(F-1) GMA	(F-2)		(F-3)		ADVN	
合成実施例1	78	MMA	22	-	-	1.8	21,243
合成実施例2	61	MMA	31	CHMI	8	1.8	20,024
合成実施例3	48	MMA	21	EHA	31	1.8	18,149
合成実施例4	71	EMA	29	-	-	1.9	22,803
合成実施例5	55	EMA	45	-	-	1.9	19,998
合成実施例6	50	EMA	45	P1M	5	1.9	19,261
合成実施例7	38	EMA	62	-	-	2.0	19,326
合成実施例8	24	EMA	76	-	-	2.1	16,510
合成実施例9	12	EMA	88	-	-	2.1	17,448
合成実施例10	69	HA	31	-	-	1.8	23,411
合成実施例11	100	-	-	-	-	1.7	23,172
合成実施例12	52	-	-	HEMA	48	1.8	26,003
合成実施例13	45	-	-	BMA	55	1.6	21,128
合成実施例14	-	EMA	100	-	-	2.2	13,533

※「滴下物」の数字は固形分質量部

GMA: メタクリル酸グリシジル(和光純薬工業(株)製)

MMA: メタクリル酸メチル(和光純薬工業(株)製)

EMA: メタクリル酸エチル(和光純薬工業(株)製)

HA: アクリル酸ヘキシル(和光純薬工業(株)製)

HEMA: メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(和光純薬工業(株)製)

BMA: メタクリル酸ベンジル(和光純薬工業(株)製)

CHMI: N-シクロヘキシルマレイミド(和光純薬工業(株)製)

EHA: アクリル酸-2-エチルヘキシル(和光純薬工業(株)製)

P1M: 2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート(共栄社化学(株)製、ライトエステ)

ADVN: 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製)

Mw: 重量平均分子量

[0096] <実施例 3 2 ~ 5 1 >

[シリカスラリーの配合]

平均粒径 15 nm のナノシリカ (MEK-EC-2102、日産化学工業 (株) 製、固形分 30 質量% MEK 溶液) 100 質量部 (固形分) と 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-403、信越化学工業 (株) 製) 50 質量部を混合し、以下の実施例及び比較例で使用するシリカスラリーを得た。

[0097] [クラッド層形成用樹脂組成物 (光導波路用樹脂組成物) の作製]

(A) 成分として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YX8034、三菱化学 (株) 製) 100 質量部、(B) 成分としてアミノトリアジンノボラック (LA-1356、DIC (株) 製、固形分 60 質量% MEK 溶液) 45 質量部 (固形分)、(F) 成分として表 8 に示す各ポリマ 29 質量部 (固形分) をポリビンに入れ混合した (ただし実施例 47 はポリマなし)。さらに (C) 成分として前記シリカスラリーを表 8 に示す質量部、硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製) を 0.5 質量部配合し、これを均一になるまで混ぜ、エバポレータで固形分が約 75 質量% になるまで濃縮した。その後、孔径 2 μ m のポリフロンフィルタ (PFO20、アドバンテック東洋 (株) 製) を用いて加圧濾過したあとに減圧脱泡し、本発明のクラッド層形成用樹脂組成物のワニスを得た。各成分の配合量を表 8 に示した。

[0098]

[表8]

表8

	(A)		(B)	A/(A+B)	(C)		硬化促進剤	(F)		
	質量部	n/N	質量部	質量%	質量部	対(A+B)	質量部	種類	質量部	対(A+B)
実施例32	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例1	29	20
実施例33	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例2	29	20
実施例34	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例3	29	20
実施例35	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例4	29	20
実施例36	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例5	29	20
実施例37	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例6	29	20
実施例38	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例7	29	20
実施例39	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例8	29	20
実施例40	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例9	29	20
実施例41	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成実施例10	29	20
実施例42	100	1.00	45	69%	100	69	0.5	合成実施例4	29	20
実施例43	100	1.00	45	69%	100	69	0.5	合成実施例5	29	20
実施例44	100	1.00	45	69%	100	69	0.5	合成実施例7	29	20
実施例45	100	1.00	45	69%	100	69	0.5	合成実施例8	29	20
実施例46	100	1.00	45	69%	100	69	0.5	合成実施例9	29	20
実施例47	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	-	-	0
実施例48	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成合成例11	29	20
実施例49	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成合成例12	29	20
実施例50	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成合成例13	29	20
実施例51	100	1.00	45	69%	75	52	0.5	合成合成例14	29	20

※n/Nは(A)成分を構成する炭素、窒素、酸素原子の総数のうち、他原子との化学結合が
全て単結合である原子の数の割合

※質量部は固形分での値

※A/(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量に対する(A)成分の割合

※対(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対する(C)成分又は(F)成分の含有量を
質量部で示したもの。

(A)成分 YX8034: 水素添加ビスフェノールA型エポキシ(三菱化学(株)製)

(B)成分 LA-1356: アミノトリアジンポラック樹脂(DIC(株)製)

(C)成分 MEK-EG-2102: ナノシリカ(日産化学工業(株)製、体積平均粒径15nm)

硬化促進剤 2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業(株)製)

[0099] [クラッド層形成用樹脂フィルムの作製]

実施例15と同様にして、クラッド層形成用樹脂フィルムを作製した。

[コア部形成用樹脂フィルムの作製]

実施例15と同様にして、コア部形成用樹脂フィルムを作製した。

[0100] [光導波路の作製]

実施例19のコアパターン形成において、紫外線(波長365nm)を700mJ/cm²照射する工程を、紫外線(波長365nm)を800mJ/cm²照射する工程に変えた以外は、実施例19と同様にして、光導波路を作製した。

実施例32～51の評価結果を表9に示した。

[0101]

[表9]

表9

	光伝播損失 (dB/cm)	熱膨張率 $\alpha 1$ ($\times 10^{-6}/K$)	常温弾性率 (GPa)	高温弾性率 (GPa)	T _g (°C)
実施例32	0.073	56	3.52	0.240	170
実施例33	0.080	62	3.26	0.193	156
実施例34	0.071	62	3.27	0.167	150
実施例35	0.074	58	3.48	0.222	167
実施例36	0.085	64	3.13	0.192	161
実施例37	0.082	65	3.20	0.168	159
実施例38	0.078	63	3.37	0.152	154
実施例39	0.065	67	2.78	0.123	153
実施例40	0.088	67	2.64	0.116	157
実施例41	0.076	60	3.60	0.267	173
実施例42	0.076	46	3.49	0.399	171
実施例43	0.081	48	3.42	0.318	162
実施例44	0.075	46	3.11	0.329	155
実施例45	0.070	45	3.32	0.285	153
実施例46	0.087	49	2.81	0.324	153
実施例47	0.072	59	2.72	0.102	145
実施例48	0.159	58	3.16	0.126	76/161
実施例49	0.160	59	3.07	0.113	70/146
実施例50	0.182	61	3.14	0.120	73/155
実施例51	0.179	63	2.65	0.101	71/148

※T_g、常温弾性率、及び高温弾性率の測定温度範囲:25～300℃)

[0102] 実施例32～51に示したように、本発明の樹脂組成物は光伝播損失、低熱膨張率性に優れていることがわかる。特に、(F)成分として(メタ)アクリルポリマを含有する実施例32～46は、透明性と高ガラス転移温度、高温高弾性、低熱膨張性に優れており、これらを用いて製造した光導波路も透明性に優れていることがわかる。以上のことから、本発明の樹脂組成物は透明性と高ガラス転移温度、高温高弾性、低熱膨張性などに優れており、特に耐熱信頼性、ワイヤボンディング性などが要求される分野での光導波路用材料に好適であるといえる。

[0103] <実施例52～70>

[クラッド層形成用樹脂組成物(光導波路用樹脂組成物)の作製]

(A)成分として水素添加ビスフェノールA型エポキシ(YX8034又はYX8000、三菱化学(株)製)、(B)成分としてアミノトリアジンノボラック(LA-1356、DIC(株)製)、(C)成分として平均粒径

15 nmのナノシリカ（MEK-EC-2102、日産化学工業（株）製）にその固形分質量部の半分量の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（KBM-403、信越化学工業（株）製）を混ぜて表面処理したもの、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ、四国化成工業（株）製）をポリビンに入れ、これを均一になるまで混ぜ、エバポレータで固形分が約75質量%になるまで濃縮した。その後（G）成分としてGMA（メタクリル酸グリシジル、和光純薬工業（株）製）及びEMA（メタクリル酸エチル、和光純薬工業（株）製）を、（H）成分として光開始剤I-2959（イルガキュア2959、チバ・ジャパン（株）製、「イルガキュア」は登録商標）、光開始剤I-819（イルガキュア819、チバ・ジャパン（株）製）、光開始剤I-784（イルガキュア784、チバ・ジャパン（株）製）、光開始剤I-OXE01（イルガキュアOXE01、チバ・ジャパン（株）製）、光開始剤NCI-831（（株）ADEKA製）、過酸化物PB-P（パーブチルP、日本油脂（株）製、「パーブチル」は登録商標）を加えてから均一になるまで混ぜ、孔径2 μ mのポリフロンフィルタ（PFO20、アドバンテック東洋（株）製）を用いて加圧濾過したあとに減圧脱泡し、本発明のクラッド層形成用樹脂組成物のワニスを得た。各成分の配合量を表10に示した。

[0104]

[表10]

表10

	(A)			(B)	A/(A+B)	(C)		硬化促進剤	(G)		(H)	
	商品名	n/N	質量部	質量部	質量%	質量部	対(A+B)	質量部	名称	質量部	名称	質量部
実施例52	YX8034	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15	I-2959	1
実施例53	YX8034	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15	I-819	1
実施例54	YX8034	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15	I-784	1
実施例55	YX8034	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15	I-OXE01	1
実施例56	YX8034	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15	NCI-831	1
実施例57	YX8034	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15	PB-P	1
実施例58	YX8000	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15	I-784	1
実施例59	YX8000	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15	PB-P	1
実施例60	YX8000	1.00	100	45	69%	200	138	1	GMA	15	I-784	1
実施例61	YX8000	1.00	100	45	69%	200	138	1	GMA	30	I-784	1
実施例62	YX8000	1.00	100	45	69%	200	138	1	GMA/EMA	15/10	I-784	1
実施例63	YX8000	1.00	100	45	69%	200	138	1	GMA/EMA	15/15	I-784	1
実施例64	YX8000	1.00	100	75	57%	200	114	1	GMA	15	I-784	1
実施例65	YX8034	1.00	100	45	69%	120	83	1				
実施例66	YX8034	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15		
実施例67	YX8000	1.00	100	45	69%	120	83	1				
実施例68	YX8000	1.00	100	45	69%	120	83	1	GMA	15		
実施例69	YX8000	1.00	100	45	69%	200	138	1				
実施例70	YX8000	1.00	100	75	57%	200	114	1				

※n/Nは(A)成分を構成する炭素、窒素、酸素原子の総数のうち、他原子との化学結合が全て単結合である原子の数の割合

※質量部は固形分での値

※A/(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量に対する(A)成分の割合

※対(A+B)は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対する(C)成分の含有量を質量部で示したものである。

(A)成分 YX8034、YX8000: 水素添加ビスフェノールA型エポキシ(三菱化学(株)製)

(B)成分 LA-1356: アミノリアジンポラック樹脂(DIC(株)製)

(C)成分 MEK-EC-2102: ナノシリカ(日産化学工業(株)製、体積平均粒径15nm)にその固形分質量部の半分量の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製)を混ぜて表面処理したもの

硬化促進剤 2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業(株)製)

(G)成分 GMA: メタクリル酸グリシジル(和光純薬工業(株)製)

EMA: メタクリル酸エチル(和光純薬工業(株)製)

(H)成分 I-2959: 光開始剤(イルガキュア2959、チバ・ジャパン(株)製)

I-819: 光開始剤(イルガキュア819、チバ・ジャパン(株)製)

I-784: 光開始剤(イルガキュア784、チバ・ジャパン(株)製)

I-OXE01: 光開始剤(イルガキュアOXE01、チバ・ジャパン(株)製)

NCI-83111: 光開始剤((株)ADEKA製)

PB-P: 過酸化物(パーブチルP、日本油脂(株)製)

[0105] [クラッド層形成用樹脂フィルムの作製]

実施例15と同様にして、クラッド層形成用樹脂フィルムを作製した。

[コア部形成用樹脂フィルムの作製]

実施例15と同様にして、コア部形成用樹脂フィルムを作製した。

[0106] [光導波路の作製]

保護フィルムを除去した前記下部クラッド層形成用樹脂フィルムを、あらかじめ銅を全面エッチングにより除去したガラスエポキシ樹脂基板(MCL-E-679FG(B)、日立化成(株)製、板厚0.6mm)上に、真空加圧式ラミネータ(MVLP-500/600、(株)名機製作所製)を用いて積層した。積層条件は実施例1~6及び比較例1~2では圧力0.8M

Pa、温度140℃、加圧時間300秒、実施例7～13及び比較例3～6では圧力0.4MPa、温度100℃、加圧時間90秒とした。

その後基材フィルムを剥離し、実施例1～5、7、9～13についてはハロゲンランプ（アイグラフィックス（株）製、アイドルフィン3000灯具、形式：MQE3002GV、適合ランプ：MQ3000LP）で露光（1000mJ/cm²）してから、これを、乾燥機を用いて160℃で30分加熱硬化し、下部クラッド層3を形成した。

続いて、ロールラミネータ（HLM-1500、日立化成テクノプラント（株）製）を用い、保護フィルムを除去した前記コア部形成用樹脂フィルムを、下部クラッド層3上に、圧力0.5MPa、温度50℃、速度0.2m/minの条件で積層した。

次いで、幅50μmの光導波路形成用パターンを有するネガ型フォトマスクを介し、紫外線露光機で紫外線（波長365nm）を700mJ/cm²照射して、コア部4（コアパターン）を露光した。コア部形成用樹脂フィルムの基材を除去した後、スプレー式現像装置（RX-40D、（株）山縣機械製）を用い、1質量%炭酸ナトリウム水溶液にて温度30℃、スプレー圧0.15MPa、現像時間100秒の条件で現像した。続いて、純水にて洗浄し、80℃で10分、160℃で1時間加熱乾燥した。

[0107] 実施例52～70の評価結果を表11に示す。

[0108]

[表11]

表11

	光伝播損失(dB/cm)	損失増加(Δ dB/cm)
実施例52	0.130	0.086
実施例53	0.122	0.067
実施例54	0.113	0.013
実施例55	0.126	0.091
実施例56	0.126	0.094
実施例57	0.143	0.001
実施例58	0.124	0.018
実施例59	0.145	0.019
実施例60	0.110	0.015
実施例61	0.128	0.017
実施例62	0.113	0.021
実施例63	0.117	0.000
実施例64	0.129	0.016
実施例65	0.117	0.412
実施例66	0.116	0.347
実施例67	0.121	0.404
実施例68	0.119	0.388
実施例69	0.126	0.633
実施例70	0.123	0.480

[0109] 実施例52～70に示したように、本発明の樹脂組成物を用いて作製した光導波路は光伝播損失性に優れていることがわかる。特に、単官能（メタ）アクリル化合物、及びラジカル開始剤を含有する、実施例52～64は信頼性試験後の光損失増加が少ないことがわかる。

以上のことから、本発明の樹脂組成物は光導波路を作製したときに低光伝播損失性及び信頼性に優れており、特に高温高湿下での信頼性が必要な光電気複合基板用材料に好適であるといえる。

産業上の利用可能性

[0110] 以上のことから、本発明の樹脂組成物は透明性、低屈折率性、低熱膨張率性などに優れており、特に耐熱性や低熱膨張率性が要求される分野での光導波路用材料に好適であるといえる。

符号の説明

- [0111] 1 光導波路
- 2 基材
- 3 下部クラッド層
- 4 コア部
- 5 上部クラッド層
- 6 下部電気配線
- 7 上部電気配線

請求の範囲

- [請求項1] (A) 2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、(B) エポキシ硬化剤、及び(C) 平均粒径が1 nm以上70 nm以下のシリカ粒子、を含有する光導波路用樹脂組成物。
- [請求項2] (B) 成分がフェノール性水酸基を有する化合物である、請求項1に記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項3] (A) 成分を構成する炭素、窒素、酸素の原子について、これら原子の総数をN、他原子との化学結合がすべて単結合からなる原子の数をnとしたとき、 n/N が0.6以上1以下である、請求項1又は2に記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項4] (A) 成分が脂環式エポキシ化合物又はアルキルフェノール型エポキシ化合物である、請求項1～3のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項5] (A) 成分の含有量が、(A) 成分及び(B) 成分の総量に対して50～95質量%である、請求項1～4のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項6] (C) 成分の含有量が、(A) 成分及び(B) 成分の総量100質量部に対して10～300質量部である、請求項1～5のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項7] 更に、(D) 成分としてシリコンオイルを含有する、請求項1～6のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項8] (D) 成分のシリコンオイルが、両末端にグリシジル基を有するシリコンオイルである、請求項7に記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項9] (D) 成分の平均分子量が、700以下である、請求項7又は8に記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項10] (D) 成分の含有量が、(A) 成分及び(B) 成分の総量100質量部に対して1～30質量部である、請求項7～9のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

- [請求項11] 更に、(E)成分としてシランカップリング剤を含有する、請求項1～10のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項12] (E)成分のシランカップリング剤が、反応性官能基を有するトリアルコキシシランである、請求項11に記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項13] (E)成分が、グリシジル基、アクリロイル基、メタクリロイル基の中から選択される少なくともいずれかの反応性官能基を有する、請求項11又は12に記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項14] (E)成分の含有量が、(C)成分100質量部に対して10～100質量部である、請求項11～13のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項15] 更に、(F)成分として(メタ)アクリルポリマを含有する、請求項1～14のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項16] (F)成分の(メタ)アクリルポリマ100質量%が、(F-1)(メタ)アクリル酸グリシジル10～80質量%、(F-2)(メタ)アクリル酸アルキル(アルキルの炭素数1～6)20～90質量%、及び(F-3)その他の化合物0～40質量%から構成される、請求項15に記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項17] (F)成分の(メタ)アクリルポリマが、(F-1)及び(F-2)だけで構成されており、(F-3)成分を含まない、請求項15又は16に記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項18] (F)成分の含有量が、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して1～40質量部である、請求項15～17のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項19] 更に、(G)成分として単官能(メタ)アクリル化合物、及び(H)成分としてラジカル開始剤を含有する、請求項1～18のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。
- [請求項20] (G)成分としてグリシジル基を有する単官能(メタ)アクリル化

合物を含む、請求項 19 に記載の光導波路用樹脂組成物。

[請求項21] (G) 成分のうちの一つがメタクリル酸グリシジルである、請求項 19 又は 20 に記載の光導波路用樹脂組成物。

[請求項22] (H) 成分のうちの一つが過酸化物である、請求項 19 ～ 21 のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

[請求項23] (H) 成分のうちの一つが光ラジカル開始剤である、請求項 19 ～ 22 のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

[請求項24] 光ラジカル開始剤としてビス(エタ(5)シクロペンタジエニル)ービス(2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムを含む、請求項 23 に記載の光導波路用樹脂組成物。

[請求項25] (A) 成分の2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が、水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である、請求項 1 ～ 24 のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

[請求項26] (B) 成分のフェノール性水酸基を有する化合物が、アミノトリアジンノボラック樹脂である、請求項 2 ～ 25 のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

[請求項27] 前記樹脂組成物の 50 μm 厚の硬化物における波長 850 nm での光透過率が、95%以上である、請求項 1 ～ 26 のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物。

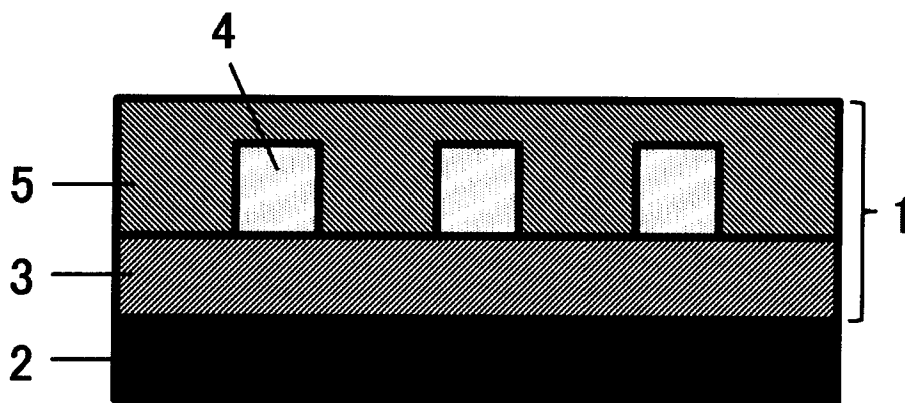
[請求項28] 基材と、該基材上に形成され、請求項 1 ～ 27 のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物からなる樹脂組成物層と、を備える光導波路用樹脂フィルム。

[請求項29] 前記基材がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、銅箔、及びキャリア付き銅箔から選択される少なくともいずれかである、請求項 28 に記載の光導波路用樹脂フィルム。

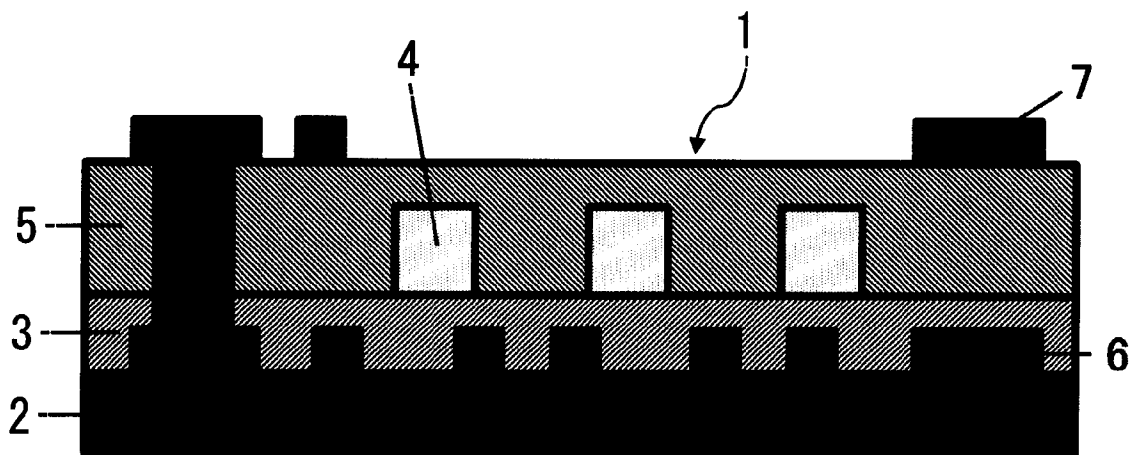
[請求項30] 前記樹脂組成物層の前記基材が設けられる側の面とは反対側の面を覆う保護フィルムをさらに備える、請求項 28 又は 29 に記載の光導波路用樹脂フィルム。

- [請求項31] 下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層を備える光導波路であって、請求項1～27のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物を用いて、前記下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層の少なくとも1つを形成する光導波路。
- [請求項32] 下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層を備える光導波路であって、請求項28～30のいずれかに記載の樹脂フィルムを用いて、前記下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層の少なくとも1つを形成する光導波路。
- [請求項33] 下部クラッド層、コア部、及び上部クラッド層を備える光導波路であって、前記コア部材が（メタ）アクリル化合物を含有し、前記下部クラッド層又は上部クラッド層のクラッド材が請求項19～26のいずれかに記載の光導波路用樹脂組成物からなり、これらのコア材とクラッド材から形成されなることを特徴とする光導波路。
- [請求項34] 電気回路上に請求項31～33のいずれかに記載の光導波路を形成してなる、光電気複合配線板。
- [請求項35] 請求項31～33のいずれかに記載の光導波路の前記上部クラッド層上に電気回路を形成してなる光電気複合配線板。
- [請求項36] 電気回路の一部がクラッド層を貫いていることを特徴とする、請求項34又は35に記載の光電気複合配線板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B6/12(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B6/12-6/14

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-199076 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0015] to [0027], [0033], [0034], [0041] to [0044], [0060], [0071], [0080], [0102] (Family: none)	1-6, 11-23, 25-36 7-10, 24
Y		
X	JP 2009-116291 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraphs [0007] to [0028], [0030], [0058], [0059] (Family: none)	1-6, 11-18, 25-36 7-10, 19-24
Y		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2013 (22.11.13)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079936

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-18717 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), paragraphs [0008] to [0010], [0013], [0017] to [0056], [0071] to [0076] (Family: none)	1, 3-6, 11, 14, 15, 18, 25, 27-36 2, 7-10, 12, 13, 16, 17, 19-24, 26
X Y	JP 2009-265298 A (Toray Industries, Inc.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0082] to [0097], [0121] (Family: none)	1, 3-6, 27-36 2, 7-26
X Y	JP 2007-31555 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0014] to [0019], [0030] to [0042], [0058] (Family: none)	1, 3-6, 25, 27-36 2, 7-24, 26
Y	JP 2007-163655 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraphs [0048] to [0050] (Family: none)	7-11, 14
Y	JP 2002-169038 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 14 June 2002 (14.06.2002), paragraph [0026] & US 2002/0114601 A1 & EP 1211529 A2	24
Y	JP 2005-62364 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 10 March 2005 (10.03.2005), paragraph [0028] & US 2005/0058420 A1	24

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02B6/12(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02B6/12-6/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-199076 A（日立化成工業株式会社）2009.09.03, 段落【0015】-【0027】，【0033】，【0034】，【0041】-【0044】，【0060】，	1-6, 11-23, 25-36
Y	【0071】，【0080】，【0102】（ファミリーなし）	7-10, 24
X	JP 2009-116291 A（日立化成工業株式会社）2009.05.28, 段落【0007】-【0028】，【0030】，【0058】，【0059】（ファミリーなし）	1-6, 11-18, 25-36
Y		7-10, 19-24
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.11.2013	国際調査報告の発送日 03.12.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） ▲高▼ 芳徳 電話番号 03-3581-1101 内線 3294	2X 9813

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-18717 A (日立化成工業株式会社) 2010.01.28, 段落【0008】 - 【0010】 , 【0013】 , 【0017】 - 【0056】 , 【0071】 - 【0076】 (ファミリーなし)	1, 3-6, 11, 14, 15, 18, 25, 27-36 2, 7-10, 12, 13, 16, 17, 19-24, 26
X Y	JP 2009-265298 A (東レ株式会社) 2009.11.12, 段落【0082】 - 【0097】 , 【0121】 (ファミリーなし)	1, 3-6, 27-36 2, 7-26
X Y	JP 2007-31555 A (松下電工株式会社) 2007.02.08, 段落【0014】 - 【0019】 , 【0030】 - 【0042】 , 【0058】 (ファミリーなし)	1, 3-6, 25, 27-36 2, 7-24, 26
Y	JP 2007-163655 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2007.06.28, 段落【0048】 - 【0050】 (ファミリーなし)	7-11, 14
Y	JP 2002-169038 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.06.14, 段落【0026】 & US 2002/0114601 A1 & EP 1211529 A2	24
Y	JP 2005-62364 A (株式会社豊田中央研究所) 2005.03.10, 段落【0028】 & US 2005/0058420 A1	24