

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-119585

(P2007-119585A)

(43) 公開日 平成19年5月17日(2007.5.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 A	4J002
CO8L 71/10 (2006.01)	CO8L 71/10	4J036
CO8L 29/14 (2006.01)	CO8L 29/14	
CO8G 59/68 (2006.01)	CO8G 59/68	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-313398 (P2005-313398)	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社
(22) 出願日	平成17年10月27日 (2005.10.27)		大阪府門真市大字門真1048番地
		(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100108707 弁理士 中村 友之
		(74) 代理人	100095500 弁理士 伊藤 正和
		(72) 発明者	橋本 眞治 大阪府門真市大字門真1048番地 松下 電工株式会社内
		(72) 発明者	柳生 博之 大阪府門真市大字門真1048番地 松下 電工株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性エポキシ樹脂フィルム

(57) 【要約】

【課題】 透明性、硬化性、屈折率が高いだけでなく、屈曲性にも優れ、柔軟性が要求される光学用途に実用化可能な硬化性エポキシ樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】 フェノキシ樹脂と、室温で固形の直鎖状ビスフェノール型エポキシ樹脂と、室温で液状のビスフェノール型エポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤と、を含む樹脂組成物をフィルム状に形成して成る硬化性エポキシ樹脂フィルムである。

【選択図】 なし

ポリマには、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とが存在するが、光導波路などの用途に、透明性の高い熱可塑性樹脂（例えば、PET、シクロオレフィンポリマなど）製のフィルムが用いられている。しかし、熱可塑性樹脂は、高温になると熔融するため、熱可塑性樹脂製のフィルムを接着する場合には、接着力が得られず、硬化性が低下する恐れがあった。これに対して、熱硬化性樹脂の耐熱性は優れているものの、透明性が低く、光学用途に適用することは難しかった。

【0006】

例えば、マルチモードの光導波路のコアを形成するために、液状の硬化性樹脂を使用して、コアとなる必要な部分を硬化させて不要部を現像除去する方法（特許文献1参照）、熱可塑性樹脂シート内に含まれるモノマの拡散を利用して、露光部の屈折率を高める方法（特許文献2参照）、ポリシランを用いて露光部の屈折率を下げて、屈折率の高い未露光部をコアとする方法（特許文献3参照）、ドライフィルム等のレジスト材料に採用される手法を応用して、各種のアクリレートパターンを露光して、溶剤や水系現像液により現像する方法（特許文献4及び特許文献5参照）が開示されている。

10

【0007】

また、分子量1万以上の高分子成分と、分子量1万未満の常温で固形である多官能エポキシ樹脂成分と、常温で液状のエポキシ樹脂成分と、光硬化剤と、溶媒成分と、を含む感光性樹脂ワニスが開示されており、プリント配線基板等の用途として用いられている（特許文献6参照）。

【特許文献1】特許第3063903号、

20

【特許文献2】特開平1-302308号公報、

【特許文献3】特開2004-12635号公報、

【特許文献4】特開2000-081520号公報、

【特許文献5】特開2003-128737号公報、

【特許文献6】特開2002-62650号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、前述した特許文献1の方法では、エポキシ樹脂を光硬化させて未露光部を溶剤で洗い流して現像するものであるが、樹脂が液状であるため投影露光する必要があり、大面積化が難しく、生産性が低下する恐れを有していた。

30

【0009】

特許文献2の方法では、プリント配線板と一体化する工程やその後の半田リフロー工程などで受ける温度において、樹脂自身の耐熱性が低下し、光導波路が変形する恐れを有していた。

【0010】

特許文献3のポリシランを用いる方法では、露光後のポリシランの感光性を無くすために、約300度の熱処理が必要となり、有機物であるプリント配線板がその温度に耐えられず、プリント配線板である電気回路と光伝送路とを一体化して使用することが難しかった。

40

【0011】

さらに、特許文献4及び特許文献5のドライフィルムなどのレジスト材料に採用される手法の応用により各種のアクリレートを使用する方法では、樹脂自身の透明性が低く、導波損失が約0.3dB/cm以上となる恐れを有していた。

【0012】

また、特許文献6の感光性樹脂ワニスは、耐熱性、透明性に優れているものの、フィルム状とした場合の柔軟性が低く、数ミリ程度の小さな半径に折り曲げた状態で使用したり、曲げ伸ばしを繰り返して使用する場合に、導波損失が悪化する恐れを有していた。

【課題を解決するための手段】

【0013】

50

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、すなわち、本発明の硬化性エポキシ樹脂フィルムは、フェノキシ樹脂と、室温で固形の直鎖状ビスフェノール型エポキシ樹脂と、室温で液状のビスフェノール型エポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤と、を含む樹脂組成物をフィルム状に形成して成ることを要旨とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明の硬化性エポキシ樹脂フィルムによれば、透明性、硬化性、屈折率が高く、屈曲性も優れているため、小さな径に折り曲げた状態で使用したり、曲げ伸ばしを繰り返して使用するフレキシブルな光導波路等、広い用途として実用化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態に係る硬化性エポキシ樹脂フィルムを説明する。

【0016】

本発明に係る硬化性エポキシ樹脂フィルムは、フェノキシ樹脂と、室温で固形の直鎖状ビスフェノール型エポキシ樹脂と、室温で液状のビスフェノール型エポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤と、を含有する樹脂組成物をフィルム状に形成して成るものである。本発明によれば、樹脂の配合量を調整することでワニスの溶剤含有率を極端に高めることなく、製膜性（塗工性）、フィルムの柔軟性、タック性、粉落ち性、ラミネート性を向上させることが可能であり、硬化フィルムは、透明性、屈折率が良く、柔軟性をも発現させることができる。さらに、パターン露光に用いる場合には、現像時のコアパターンの欠けやクラックを防止することができる。以下、上記内容を順に説明する。

【0017】

本発明において必須成分として使用されるフェノキシ樹脂はベンゼン環を有するため、組成物を硬化物の屈折率を高めることができ、例えば、約1.59の屈折率を実現することができる。

【0018】

フェノキシ樹脂は、ビスフェノールA型あるいはビスフェノールF型のエポキシ樹脂から合成される、エポキシ基を有するポリヒドロキシポリエーテルであり、重量平均分子量（Mw）4万～6万の範囲のものが市販されている。例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート1256（ビスフェノールA型、Mw約5万）、エピコート4250、エピコート4275（ビスフェノールA型、F型の混合、Mw約6万）、東都化成（株）製のフェノートトYP-50（ビスフェノールA型、Mw約6万）などが挙げられる。フェノキシ樹脂は、反応基を有する熱可塑性樹脂であるため、フィルム形成時のワニス塗工工程での製膜性が向上し、乾燥後のフィルムのタック性を抑制し、脆さを低減して柔軟性を発現する効果が得られ、さらにエポキシ樹脂フィルムを貼り付けた後、パターン露光・現像する際のパターンの欠けを低減できる効果をも得られる。また、フェノキシ樹脂は、その分子内に水酸基を有することから、重合速度（硬化速度）をも高めることができる。

【0019】

フェノキシ樹脂は、全樹脂中の1～10重量%（以下%と略す）の割合で配合することが好ましい。フェノキシ樹脂の配合量が1%未満になると、良好なワニス製膜性、タック性の抑制、柔軟性、現像時のコア欠陥抑制などの効果を発揮することが難しくなる。逆に、フェノキシ樹脂の配合量が10%を超えるとワニスの増粘が顕著となり、ワニスの溶剤含有率を高めれば塗工は可能になるが、溶剤使用量が増加してコストが高騰し、さらにウェット膜の厚さが乾燥後に著しく減少してしまう。

【0020】

室温で液状のビスフェノール型エポキシ樹脂とは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂であり、一般には、モノマと2～3量体の混合物であるが、分子蒸溜によってモノマのみを取り出し、オリゴマをほとんど含まないものもある。室温で液状のビスフェノール型エポキシ樹脂は、ワニスの粘度を低減でき、乾燥後のフィルムのタック性を強めて、ラミネート時の溶融性を高める効果を有する。室温で液状の

10

20

30

40

50

ビスフェノール型エポキシ樹脂は、10～40%の割合で配合することが好ましい。配合量が10%未満になるとフィルムが適度なタック性を発現し難くなり、溶解性が低下し、ラミネートし難くなるなどの不都合が生じ、逆に、配合量が40%を超えると、フィルムのタック性が強くなるからである。

【0021】

室温で固体の直鎖状ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂のオリゴマであり、重合度に応じて、3量体程度から数十量体、エポキシ当量で言うと、約300～6000のものが上市されている。このエポキシ樹脂は、ワニス乾燥後にフィルムとしての固体状態を発現するための主な成分であり、分子量の大きな2官能エポキシであるため、多官能エポキシを用いた場合と比較して硬化物の架橋密度を下げて硬化フィルムの柔軟性を発現することができる。エポキシ樹脂は、40%以上の割合で配合することが好ましい。エポキシ樹脂の配合量が40%未満になると、エポキシ樹脂フィルム硬化物の屈折率を高い値に維持したまま、柔軟性を発現することが難しいからである。好ましいエポキシ樹脂の配合量の上限は、フェノキシ樹脂と液状のビスフェノール型エポキシ樹脂の好ましい下限値に基づき算出される89%である。

10

【0022】

カチオン重合開始剤としては、光や熱、電子線等によりルイス酸あるいはブレンステッド酸を発生するもので、透明性を損なわないものであれば良い。カチオン重合開始剤は、エポキシ樹脂の自重合を進めることができ、フェノール性水酸基を有する化合物、アミン類などの付加型硬化に比べて着色し難いため、光導波路の用途に適している。また、光によりカチオンを発生させる光硬化型の開始剤は、短時間の光照射により一旦硬化反応が開始されると光を照射することなく、加熱により硬化反応が促進されるため、製造プロセスを簡略化し、製造効率をも高めることができる。

20

【0023】

カチオン重合開始剤としては、市販のものを使用することができる。具体的には、陰イオンとして、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^{2-} 、 BF_4^- 、 SnCl_6^- 、 FeCl_4^- 、 BiCl_5^{2-} などを持つアリアルジアゾニウム塩、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^{2-} 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 FSO_3^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などを持つジアリアルヨードニウム塩、トリアリアルスルホニウム塩、トリアリアルセレノニウム塩、さらに、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- などを持つジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアルキル-4-ヒドロキシフェニルスルフォニウム塩、また、-ヒドロキシメチルベンゾインスルホン酸エステル、N-ヒドロキシイミドスルホネート、-スルホニロキシケトン及び-スルホニロキシケトンなどのスルホン酸エステル、さらに、鉄のアレン化合物、シラノール-アルミニウム錯体、o-ニトロベンジル-トリフェニルシリルエーテルなどを挙げることができる。例示したカチオン重合開始剤を複数併用しても良く、また、光硬化型の開始剤と熱硬化型の開始剤とを併用しても良い。

30

【0024】

以上の必須成分を含む樹脂組成物は、最終的にフィルム状に形成するため、溶剤に溶解してワニスを調製することになる。フィルムの形成には、一般的な方法を用いることができ、例えば、ベースフィルム上にワニスを塗工、乾燥した後、カバーフィルムを密着させて完成させるものである。この時、加工工程での塗工性を高めるために各種の界面活性剤を配合しても良い。さらに、ワニスには、ベースフィルムへの濡れ性を向上させるためのレベリング剤、気泡の発生を防止する消泡剤などを配合しても良い。

40

【0025】

なお、溶剤の種類に応じては、乾燥後、エポキシ樹脂中に残存する溶剤自身が硬化性を損ねる場合があるため注意が必要となる。また、ベースフィルムやカバーフィルムは、表面の凹凸状態が硬化後のフィルム表面に転写される場合もあるため、凹凸の少ないフィルムを用いることが好ましい。

【0026】

さらに、光導波路の用途として、本発明の硬化性エポキシ樹脂フィルムを使用する場合

50

には、光導波路の特性を悪化させない範囲で、樹脂組成物中に、必須成分以外の他のエポキシ樹脂やポリマを含有させても良い。

【0027】

エポキシ樹脂としては、1分子内にエポキシ基を複数有するものであれば特に限定されず、市販されている液体エポキシ樹脂又は固体エポキシ樹脂を用いることができる。具体的には、脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ブロム含有エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートなどを挙げることができ、これらの中から1種又は2種以上を選択しても良い。ただし、カチオン重合開始剤として光開始剤を用いた場合には、使用できないエポキシ樹脂も存在する。例えば、硬化性エポキシ樹脂フィルムの屈折率を高めるためには、電子密度の高いベンゼン環含有率の高い樹脂（例えば、芳香環が複数結合したナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂など）を用いることが好ましいが、これらのエポキシ樹脂は共役系が長く、コアをパターンニングする際に使用される領域に紫外線を吸収し、硬化性が低下してしまう。一方、カチオン重合開始剤として熱開始剤を用いた場合には、光開始剤とは異なり、芳香環が複数共役した骨格を有するエポキシを、屈折率を高める成分として用いることができる。

10

【0028】

ポリマとしては、ワニスに溶解することが可能であり、本発明の主旨を害さないのものであれば樹脂組成物中に含有させても良く、例えば、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂などが挙げられる。また、ポリマではあるが、ゴム成分とみなされるポリブタジエン樹脂などのポリオレフィン樹脂及びそれらの修飾品、さらにオレフィンとアクリル酸やメタクリル酸誘導体との共重合体などを含有させても良い。

20

【0029】

さらに、樹脂組成物中には、エポキシ樹脂の他にオキセタン樹脂を含有させても良い。オキセタン樹脂とは、エポキシ環よりも炭素が1つ多く、飽和炭素原子3個と酸素原子1個とから成る4員環を有する化合物であり、東亜合成（株）製の3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン(OXT-212)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(OXT-101)、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン(OXT-121)、オキセタニル-シルセスキオキサン(OX-SQ)などを挙げるができる。オキセタン樹脂をエポキシ樹脂と併用すると、透明性に優れた硬化物が得られ、さらにエポキシ樹脂の硬化開始速度が向上し、オキセタン樹脂の重合成長速度が高まるといふ両者の優れた面が発現して硬化性も高まる。

30

【0030】

カチオン硬化開始剤として光硬化型を用いた場合には、いわゆる増感剤を併用し、開始剤が最も効率良く酸を発生する光の波長よりも長波長の光で硬化を開始できるようにすることが好ましい。増感剤としては、ベンゾフェノン、アクリジンオレンジ、ペリレン、アントラセン、フェノチアジン、2,4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。

40

【0031】

また、カチオン硬化系では連鎖移動剤を併用しても良く、これにより重合速度が高まり、未反応のエポキシ樹脂が残存するのを防止することができる。連鎖移動剤としては、エチレングリコール、ブタンジオール、トリメチロールプロパントリオール、ペンタエリスリトール、ポリビニルアルコールなどの多官能アルコール類が挙げられるが、連鎖移動剤を含めると硬化物の吸湿性が高くなり、耐熱性が低下する恐れもあるため、併用に際して注意を要する。

【0032】

さらに、カップリング剤（例えば、各種のシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤など）を使用して、樹脂組成物の接着性を高

50

めても良い。

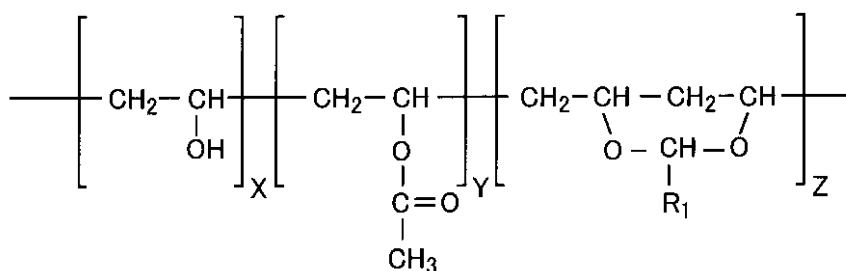
【0033】

また、上記硬化性エポキシ樹脂フィルムの樹脂組成物中における、室温で固体の直鎖状ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ当量は、エポキシ基1モル当たり、440～1200gとすることが好ましい。エポキシ当量が440g未満になるとエポキシ樹脂フィルムの粘着性が増してタック性が低下し、フィルム硬化物の柔軟性が悪化し、逆に、エポキシ当量が1200gを超えると、ワニスの増粘が顕著になり塗工性が悪くなる。なお、ワニスの溶剤含有率を高めると塗工は可能になるが、溶剤使用量が増加すると高コストとなり、乾燥後にウェット膜の厚さが、著しく低下する。

【0034】

さらに、上記硬化性エポキシ樹脂フィルムの樹脂組成物中には、化学式(2)で表されるブチラール樹脂を配合することが好ましい。

【化2】



ただし、x,y,zは、自然数であり、R₁はプロピル基を示す

【0035】

ブチラール樹脂は、工業用試薬、化学実験用試薬として販売され、工業用樹脂としては、電気化学工業(株)製のデンカブチラールを挙げることができる。ブチラール樹脂の重合度は、約630～2400(重量平均の分子量に換算した場合には、約7万～30万)であり、x、y、zの比率は、重量比で、xが2～13、yが12～19、zが71～83のものが製造されている。ブチラール樹脂は、透明性が高く、光伝搬時の損失を低く抑えることができる。また、ビニルアルコール由来の水酸基を含有するためにカチオン重合の連鎖移動剤としての働きにより、樹脂組成物の硬化性が高まり、被着物との密着性も向上し、さらに分子量が大きいため、乾燥塗膜のタック性を抑え、脆さを低減することができる。また、マスク等で部分的に露光した後、現像したパターンを形成する場合には、現像時のクラックやパターン欠け等の欠陥を抑制することが可能となる。

【0036】

ブチラール樹脂は、全樹脂中の1～30%の割合で配合することが好ましい。ブチラール樹脂の配合量が1%未満になると効果が得られず、逆に、30%を超えるとワニスの増粘が顕著になり、ワニスの溶剤含有率を高めると塗工は可能となるが、溶剤使用量が増えてコスト上昇の要因となり、さらにウェット膜の厚さが乾燥後に著しく低下するからである。

【0037】

ブチラール樹脂の分子量は、重合度で800以下(重量平均の分子量に換算すると、約10万以下)とすることが好ましい。ブチラール樹脂の重合度が800を超えると、ワニスの増粘が著しく高くなり、前述の不都合が生じ、逆に、ブチラール樹脂の分子量が低くなると、乾燥塗膜のタック性や脆さ改善等の効果が低くなる恐れがあるからである。実際、電気化学工業(株)製のブチラール樹脂のうち、最も低重合度のものは300(重量平均の分子量に換算すると、約3万)であり、この範囲の重合度であれば十分な効果を維持することができる。なお、より低分子量のブチラール樹脂を用いた場合の知見は、得られていない。

【0038】

上記硬化性エポキシ樹脂フィルムにおいて、樹脂組成物は、さらに脂環式エポキシ樹脂

10

20

30

40

50

を含むことが好ましい。脂環式エポキシ樹脂とは、環状の飽和脂肪族骨格にエポキシ基を有する樹脂であり、脂環式エポキシ樹脂の配合量を増やすことにより、得られるエポキシ樹脂フィルム硬化物の屈折率を低くすることが可能となる。脂環式エポキシ樹脂が室温で液体である場合には、エポキシ樹脂フィルムの未硬化物のタック性を高めることができる。この場合、全樹脂中の5~30%の割合で脂環式エポキシ樹脂を配合することが好ましい。配合量が5%未満になると屈折率を低下させる効果が薄れ、逆に、配合量が30%を超えるとエポキシ樹脂フィルムのタック性が強くなりすぎてしまう。

【0039】

本発明の硬化性エポキシ樹脂フィルムは、透明性、硬化性、屈折率が高く、フィルムの屈曲性に優れていることから、プリント配線板等の電気配線と一体化して用いられる光導波路などの光伝送路として適用した場合に、光損失を低く抑えることができる。この結果、撮像素子の保護、プリント配線板と一体化して使用できるマルチモード導波路として実用化することが可能である。

10

【0040】

以下、さらに具体的に実施例を用いて説明する。なお、実施例の詳細を説明する前に、使用した原材料を説明する。

【0041】

フェノキシ樹脂としては、YP50(東都化成(株)社製)を使用した。

【0042】

室温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エポトートYD-134(エポキシ当量270、東都化成(株)製)、エピクロン1050(エポキシ当量450、大日本インキ化学工業(株)製)、エピコート1006(エポキシ当量1100、ジャパンエポキシレジン(株)製)、室温で固体のビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピコート4007P(エポキシ当量2200、ジャパンエポキシレジン(株)製)を使用した。

20

【0043】

室温で液状のエポキシ樹脂としては、YDF175S(ビスフェノールF型エポキシ樹脂、東都化成(株)製)を使用した。

【0044】

室温で固体の脂環式エポキシ樹脂としては、YL7170(水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製)、EHPE3150(ダイセル化学工業(株)製)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロセキサン付加物であるエポキシ樹脂)を使用した。

30

【0045】

ブチラール樹脂としては、デンカブチラール3000-1(電気化学工業(株)製)を使用した。

【0046】

UVカチオン硬化開始剤としては、SP-170(旭電化工業(株)製)、熱カチオン硬化開始剤としては、SI-150L(三新化学工業(株)製)を使用した。なお、SI-150Lは熱硬化型の開始剤であるが、感度は劣るがUVに対しても硬化反応を開始させることが可能である。

【0047】

溶媒としては、工業用試薬であるアノン(シクロヘキサノン)、トルエン、2-ブタノンを使用した。

40

【0048】

実施例1~実施例6

実施例1から実施例6までは、下表1に示す割合とした原材料を用いた。

【0049】

まず、カチオン硬化開始剤以外の樹脂と溶媒とを秤取して、80℃にまで加温して攪拌混合した後、室温まで冷却した。その後、カチオン硬化開始剤を加えて攪拌混合し、ワニスを孔径1μmのメンブランフィルタで濾過した後、減圧脱泡してワニスを調製した。

【0050】

50

比較例 1

比較例 1 では、室温で固体の脂環式エポキシ樹脂 (EHPE3150) と、UVカチオン硬化開始剤 (SP-170) と、溶媒 (アノン、トルエン、2 - ブタノン) とを使用した以外は、前述した実施例と同様の方法を用いてワニスを調製した。

【表 1】

	原材料の配合量 (重量%)										溶媒				
	フェノキシ樹脂	ブチラール樹脂	室温で固体のビスフェノールA型エポキシ樹脂				室温で液状のエポキシ樹脂	室温で固体の脂環式エポキシ樹脂		ブチラール樹脂	光カチオン硬化開始剤	熱カチオン硬化開始剤	アノン	トルエン	2-ブタノン
	YP50	3000-1	YD-134	エピクロシン1050	エポコート1006	エポコート4007P	YDF175S	YL7170	EHPE3150	3000-1	SP170	SI-150L			
実施例1	5	15	75	-	-	-	20	-	-	-	1	-	20	20	20
実施例2	3	15	-	-	-	-	22	-	-	-	1	-	35	35	35
実施例3	3	5	-	75	-	20	22	-	-	-	1	-	20	20	20
実施例4	3	20	-	-	75	-	22	-	-	-	1	-	20	20	20
実施例5	3	-	-	-	-	75	22	-	-	5	1	-	25	25	25
実施例6	3	-	-	-	-	-	20	20	-	5	-	1	25	25	25
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	1	-	15	15	15

10

20

30

40

50

上述した各実施例と比較例で調製したワニスを用いて、まず、バーコータによりワニスを厚さ25 μ mのPETフィルムに塗工した後、80 $^{\circ}$ で10分間一次乾燥を行い、その後、120 $^{\circ}$ で10分間二次乾燥を行った。こうして塗膜厚さ80 μ mのエポキシ樹脂フィルムを得た。得られた各エポキシ樹脂フィルムを、以下の方法により評価した。

【0052】

[フィルムのタック性]

乾燥後の樹脂フィルムを指触評価した。樹脂フィルムに強く指を押し付けた場合に、粘着性が無く全く指紋が付着しないものを○、樹脂に僅かに指紋が付着するものを△、樹脂に明瞭な指紋は付着しないが、指に樹脂が付着しないものを□、指にも樹脂が付着するものを×として評価した。なお、指に樹脂が付着するものは工業的な使用に耐えないので好ましくない。

10

【0053】

[フィルムの屈曲性]

乾燥後の樹脂フィルムを、PETを外側にして折り曲げて、塗工、乾燥後の樹脂層を観察した。樹脂層にクラックが入るものを×、変化が無いものを○として評価した。

【0054】

[フィルムの硬化性]

乾燥後の樹脂フィルムを5cm角に切り取り供試品とした。光硬化させた実施例1~5、比較例1は、PET側から超高圧水銀灯により500mJ/cm²の光量でUV光を照射した。熱硬化させた実施例6は、140 $^{\circ}$ で10分間熱処理をした。硬化後の供試品を、アノン・トルエン・2-ブタノンをそれぞれ等量混合した溶媒に10分間浸漬した後、付着した溶媒を乾燥させて、エポキシ樹脂層の状態を観察した。樹脂硬化物の表面状態に全く変化が無いものを○、樹脂表面は平坦であるが溶融痕のあるものを△、表面が浸食されて凹凸が存在するものを□、エポキシ樹脂が無くなったものを×とした。なお、硬化物の溶剤への耐性が高くなる程、エポキシ樹脂フィルムの硬化性が優れていることを意味する。

20

【0055】

[屈折率]

サイズ20mm \times 10mm、厚さ5mmの高屈折率ガラス(屈折率1.6)の平滑面に各ワニスを塗布した後、80 $^{\circ}$ で30分間乾燥し、続けて120 $^{\circ}$ で30分間乾燥した。SP170を配合して光硬化させた実施例1~5、比較例1は、超高圧水銀灯により2J/cm²の光量で露光して光硬化させた後、160 $^{\circ}$ で30分間熱処理をした。SI-150Lを配合して熱硬化させた実施例6は、160 $^{\circ}$ で1時間熱処理をした。樹脂面を平滑とするために研磨した後、屈折率測定装置(アタゴ(株)製)を用いて屈折率を測定した。

30

【0056】

[ヘイズ値]

バーコータで作製したフィルムを一次硬化させた。この時、SP170を配合して光硬化させた実施例1~5、比較例1は、超高圧水銀灯によりUV光を2J/cm²の光量で露光し、SI-150Lを配合して熱硬化させた実施例6は、140 $^{\circ}$ で20分間熱処理した。一次硬化後、フィルムからPETを剥離除去し、鏡面ステンレス板に挟み、160 $^{\circ}$ で30分間二次硬化を行った。その後、得られたフィルム状の硬化物をヘイズメータNDH2000(日本電色工業(株)製)を用いて、ヘイズ値を測定した。

40

【0057】

[フィルム硬化物の屈曲性]

乾燥後の樹脂フィルムを3cm \times 10cmに切り出した。その後、光硬化させた実施例1~5、比較例1は、PET側から超高圧水銀灯で2J/cm²となるようにUV光を照射し、熱硬化させた実施例6は、140 $^{\circ}$ で30分間の熱処理後に、PETフィルムを剥がしてエポキシ樹脂フィルムのみとし、一枚ずつステンレス板に挟み込んだ後、160 $^{\circ}$ で1時間熱処理をした。得られた硬化済のエポキシ樹脂フィルムを直径1mmの丸棒に巻き付けて180度折り返し、フィルム硬化物の屈曲性を評価した。折り返す途中でフィルムが破損するものを×、破損しなかったものを○とした。

50

【 0 0 5 8 】

[密着性]

厚さ125 μm のPETフィルムと厚さ50 μm のポリイミドフィルムとを、エポキシ樹脂フィルムによって接着したフィルムについて、ピール強度を測定した。

【 0 0 5 9 】

具体的には、厚さ50 μm のポリイミドフィルムの片面を酸素プラズマで高周波出力200Wにより2分間処理し、その面に前述したバーコータで作製したフィルムを真空ラミネートし、厚さ25 μm のPETベースフィルムを剥離した。PETベースフィルムを剥離した面のエポキシ樹脂面を、予め酸素プラズマにより高周波出力200Wにより3分間処理して、厚さ125 μm のPETフィルムと真空ラミネートして、積層構造のフィルムとした。このフィルムの厚さ125 μm のPET側から超高圧水銀灯により3J/cm²となるようUV光を照射し、更にステンレス板に挟み込んだ後、145 $^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理をした。熱処理後に積層構造のフィルムをサイズ10cm \times 1cmにカットし、ポリイミドフィルムとエポキシ樹脂フィルムとの界面の密着強度をピール試験により測定した。

10

【 0 0 6 0 】

その後、ヘイズ値を測定した各フィルムについて、窒素雰囲気下で半田リフロー処理（ピーク温度255 $^{\circ}\text{C}$ ）をしたが、いずれのフィルムにも外観上の変化は認められなかった。

【 0 0 6 1 】

それぞれの評価結果を表2に示す。

【表 2】

	フィルムタック性	フィルム屈曲性	フィルム硬化性	屈折率	ヘイズ値 [%]	硬化フィルムの屈曲性	ピール強度 [kgf/cm]
実施例 1	△	○	○	1.59	0.9	○	0.5
実施例 2	◎	○	○	1.59	1.2	○	0.3
実施例 3	○	○	○	1.59	0.9	○	0.4
実施例 4	○	○	○	1.59	0.9	○	0.4
実施例 5	◎	○	◎	1.58	0.9	○	0.7
実施例 6	◎	○	◎	1.56	0.8	○	0.7
比較例 1	◎	×	×	1.52	1.0	×	0.1

10

20

30

【0062】

表 2 に示すように、実施例 1 ~ 6 は、室温で固形の直鎖状ビスフェノール型エポキシ樹脂を含む樹脂組成物をフィルム状に形成したため、透明性、硬化性に優れ、屈折率が高く、硬化後のフィルム屈曲性も良好であることから、柔軟性、導波損失の抑制が要求される光導波路に代表される光学用途に用いることができる。

40

【0063】

また、実施例 1 ~ 6 のフィルム材料は、プリント配線材料に電子部品や光素子を実装する際の温度に耐え得る耐熱性を有することから、プリント配線板製造プロセスに導入し易く、撮像素子を保護し、プリント配線板と一体化して使用できるマルチモード導波路の材料として実用化することができる。さらに、実施例のフィルムによれば、粉落ち性を抑制し、パターン露光、現像時のパターン欠けをも低減することができ、微細加工が可能となる。

【0064】

表 2 に示した実施例中、実施例 3、4 は、実施例 1、2 に比べて室温で固形のビスフェ

50

ノール型エポキシ樹脂のエポキシ当量を440~1200g/エポキシ基1モルとしたため、ワニスの溶剤量を増やすことなく、フィルム tack 性を良好とし、さらに優れた塗工性と樹脂溶解性に起因したフィルムの透明性を得ることができる。実施例5、6は、樹脂組成物中にブチラール樹脂を含めたため、特に、フィルムの硬化性と接着性が向上した。さらに、実施例6は、樹脂組成物中に脂環式エポキシ樹脂を含めたため、フィルムの tack 性、屈曲性、硬化性、透明性を良好な水準に維持したまま、硬化物の屈折率を若干低い値とすることができた。このため、光導波路のクラッドを実施例6の樹脂から形成し、光導波路のコアを実施例6よりも屈折率が若干高い実施例1~実施例5の樹脂から形成することで、光導波路を構成することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 中芝 徹

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BE06Y CD02Z CD05W CH08X FD156 GP00

4J036 AD07 AD08 AF05 AF06 AF08 AJ08 FB01 FB12 GA01 GA02

GA03 GA22 GA24 GA25 GA26 HA01 JA15