(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117581131 A
(43)申请公布日 2024.02.20

(21)申请号 202280046237.6
(22)申请日 2022.06.28
(30)优先权数据
2021-109192 2021.06.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/025764 2022.06.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/277016 JA 2023.01.05
(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 果子野翼 平田修 大岛寿郎
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 段承恩
(51)Int.Cl.
G02B 6/12(2006.01)

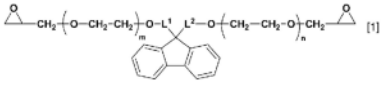
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

光波导形成用组合物

(57)摘要

本发明的课题是提供消除作为光波导形成用组合物而要求的图案形成性、成膜性、高折射率化的矛盾关系,可以满足这些性能的组合物。解决手段是下述光波导形成用组合物、以及包含该光波导形成用组合物的固化物的光波导,所述光波导形成用组合物包含:下述式[1]所示的含有芴骨架的环氧化合物(A);单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B);与上述化合物(A)不同的、单官能或二官能的芳香族环氧化合物(C);以及光产酸剂(D)。(在式[1]中,L^1和L^2各自独立地表示可以具有取代基的萘二基,m和n各自独立地表示0~10的整数。)



CN 117581131 A

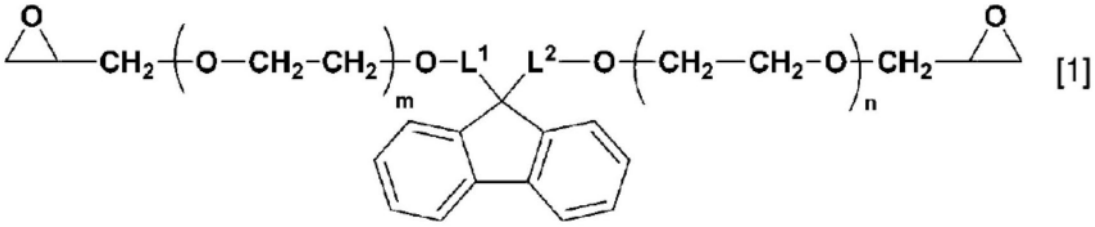
1.一种光波导形成用组合物,其包含:

下述式[1]所示的含有芴骨架的环氧化合物(A);

单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B);

与所述化合物(A)不同的、单官能或二官能的芳香族环氧化合物(C);以及

光产酸剂(D),



[1]

在式[1]中,

L^1和L^2各自独立地表示可以具有取代基的萘二基,

m和n各自独立地表示0～10的整数。

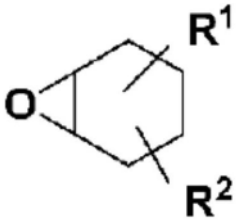
2.根据权利要求1所述的光波导形成用组合物,所述脂环式环氧化合物(B)为液态的脂环式环氧化合物。

3.根据权利要求1或2所述的光波导形成用组合物,所述芳香族环氧化合物(C)为二官能的芳香族环氧化合物。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的光波导形成用组合物,所述脂环式环氧化合物(B)为二官能的脂环式环氧化合物,并且,

所述芳香族环氧化合物(C)为二官能的芳香族环氧化合物。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的光波导形成用组合物,所述脂环式环氧化合物(B)为下述式[2]所示的化合物,



[2]

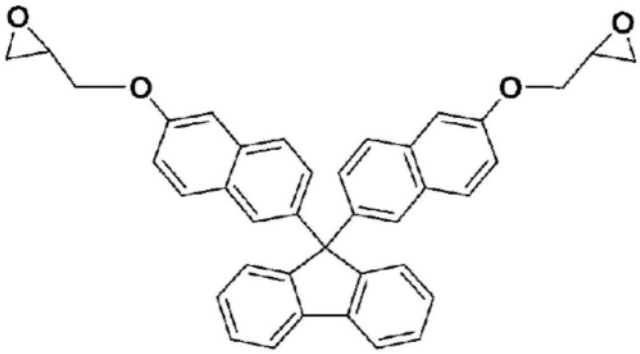
在式[2]中,

R^1和R^2各自独立地表示氢原子、可以具有酯基或醚基的碳原子数1～6的直链或支链烷基、或碳原子数3～6的环状烷基、或所述直链或支链烷基与所述环状烷基的组合,此时,碳原子数2以上的所述直链烷基、碳原子数3以上的所述支链烷基、或所述环状烷基的相邻的碳原子也可以一起形成环氧环,

或R^1和R^2也可以彼此结合而形成碳原子数4～6的环,此时构成所述环的相邻的碳原子也可以一起形成环氧环。

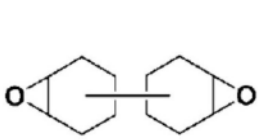
6.根据权利要求1～5中任一项所述的光波导形成用组合物,所述芳香族环氧化合物(C)为具有双酚A型骨架或双酚F型骨架的环氧化合物。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的光波导形成用组合物,所述含有芴骨架的环氧化合物(A)为式[3]所示的化合物,

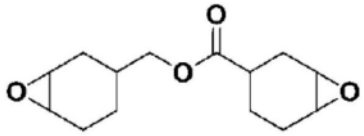


[3]

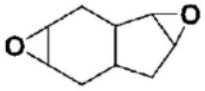
8.根据权利要求1～7中任一项所述的光波导形成用组合物,所述脂环式环氧化合物(B)为下述式[4]、[5]、[6]所示的至少1种化合物,



[4]



[5]



[6]

9.一种固化物,其是权利要求1～8中任一项所述的光波导形成用组合物的聚合物。

10.一种光波导,其包含权利要求1～8中任一项所述的光波导形成用组合物的固化物。

11.根据权利要求10所述的光波导,其包含由权利要求1～8中任一项所述的光波导形成用组合物的固化物构成的包层。

光波导形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及光波导形成用的组合物、特别是环氧树脂组合物,此外涉及由该组合物形成的光波导。

背景技术

[0002] 所谓光波导,广义上是指通信使用光的传输路径,现在,作为向远方传递光的传输路径,由石英玻璃、塑料形成的光纤已经被实用化了,在通信中的高速化/高精度传输化中是不可或缺的。

[0003] 此外,将传递光电路内部的光,在基板上使用微细加工技术而形成的传输路径习惯上称为光波导而进行了研究(以下,在本说明书中将其称为光波导)。进一步为了实现高速通信化,将迄今为止用于封装基板内、装置间等比较近距离的传输的采用金属配线传输路径的电气信号的传输,从CPU、LSI直接转变为光信号,从基板内通过光波导以光信号进行传输的、所谓光互连的实用化进展。

[0004] 近年来,提出了使用光刻技术而由感光性材料形成了的有机聚合物光波导,在作为基底的下包层、作为光的波导部分的芯相、覆盖芯相的上包层的全部形成工序中使用光刻技术,使封装基板内的配线完成的技术受到关注。

[0005] 对光波导形成用的感光性材料除了要求所希望的折射率高以外,为了在基板上形成微细的光波导,还要求成膜性(膜的平坦性等)、图案形成性、进一步该材料具有不产生析出物、相分离的稳定性。

[0006] 作为上述光波导形成用的感光性材料,提出了将具有双酚A型骨架的多官能环氧树脂、固体半脂肪族2官能环氧树脂、此外其它2官能环氧树脂作为树脂成分,含有光阳离子聚合引发剂的光波导形成用感光性环氧树脂组合物(例如,参照专利文献1)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2020-20927号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在光波导形成用的感光性材料中,虽然如上述那样要求图案形成性、成膜性、高折射率化,但是难以同时满足这些。

[0012] 例如,在为了使图案形成性提高而使用了多官能的树脂、化合物的情况下,分子量增大而材料的粘度大幅上升,能够损害成膜性、膜的平坦化性。在为了使成膜性提高而在材料的粘度降低时使用了2官能以下的树脂、化合物、低分子量的化合物等的情况下,可能引起折射率的降低、图案形成性的降低。在谋求高折射率化而使用了高密度的化合物例如含有芳香环的化合物的情况下,其刚直性、密度高引起与其它树脂/化合物等成分的相容性的恶化,可能产生析出物,对成膜性可能带来不良影响。

[0013] 例如在上述专利文献1中,虽然也评价了图案形成性,此外关于高折射率化也提及了,但另一方面关于由使用了高分子量的成分带来的保存稳定性、成膜性并未提及,观察到不能消除全部矛盾关系。

[0014] 这样,图案形成性提高、成膜性提高、高折射率化可以说处于相互抵换的关系,在上述文献等中举出的迄今为止被提出了的技术中,迄今为止没有关于这些项目全部可以满足的报导。

[0015] 本发明的课题是提供消除作为光波导形成用组合物而要求的图案形成性、成膜性、高折射率化的矛盾关系,可以满足这些性能的组合物。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 在上述课题的解决时本发明人等进行了认真研究,结果发现包含含有萘环的二官能芴环氧化合物、二官能以下的脂环式环氧化合物、以及除上述芴环氧化合物以外的其它二官能以下的芳香族环氧化合物的至少3种环氧化合物的组合物解决上述课题,完成了这次的发明。

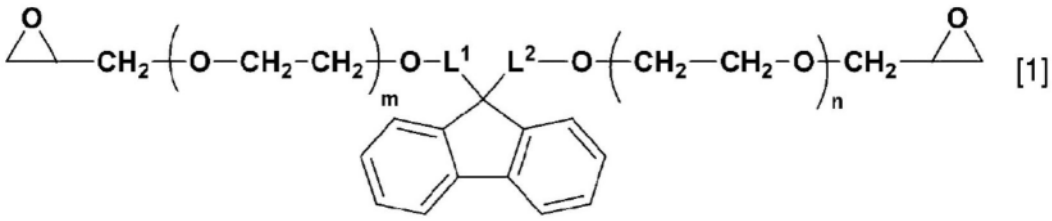
[0018] 即,作为本发明的第1观点,涉及一种光波导形成用组合物,其包含:

[0019] 下述式[1]所示的含有芴骨架的环氧化合物(A);

[0020] 单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B);

[0021] 与上述化合物(A)不同的、单官能或二官能的芳香族环氧化合物(C);以及

[0022] 光产酸剂(D)。

[0023]  [1]

[0024] (在式[1]中,

[0025] L^1和L^2各自独立地表示可以具有取代基的萘二基,

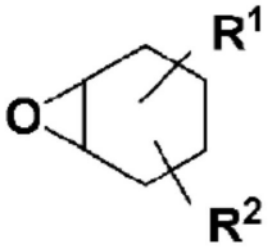
[0026] m和n各自独立地表示0~10的整数。)

[0027] 作为第2观点,涉及第1观点所述的光波导形成用组合物,上述脂环式环氧化合物(B)为液态的脂环式环氧化合物。

[0028] 作为第3观点,涉及第1观点或第2观点所述的光波导形成用组合物,上述芳香族环氧化合物(C)为二官能的芳香族环氧化合物。

[0029] 作为第4观点,涉及第1观点~第3观点中任一项所述的光波导形成用组合物,上述脂环式环氧化合物(B)为二官能的脂环式环氧化合物,并且,上述芳香族环氧化合物(C)为二官能的芳香族环氧化合物。

[0030] 作为第5观点,涉及第1观点~第4观点中任一项所述的光波导形成用组合物,上述脂环式环氧化合物(B)为下述式[2]所示的化合物。

[0031] 

[2]

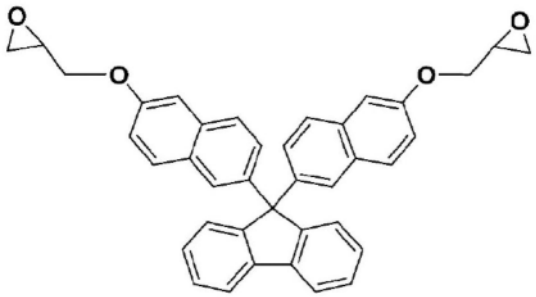
[0032] (在式[2]中,

[0033] R^1和R^2各自独立地表示氢原子、可以具有酯基或醚基的碳原子数1～6的直链或支链烷基、或碳原子数3～6的环状烷基、或上述直链或支链烷基与上述环状烷基的组合,此时,碳原子数2以上的上述直链烷基、碳原子数3以上的上述支链烷基、或上述环状烷基的相邻的碳原子也可以一起形成环氧环,

[0034] 或R^1和R^2也可以彼此结合而形成碳原子数4～6的环,此时构成上述环的相邻的碳原子也可以一起形成环氧环。)

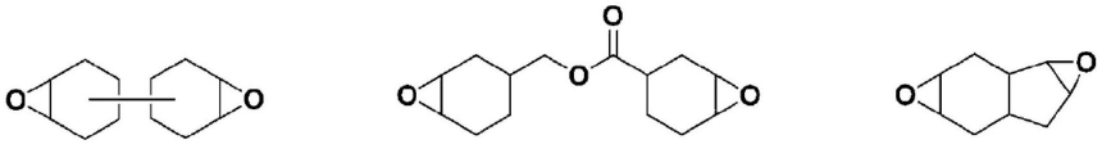
[0035] 作为第6观点,涉及第1观点～第5观点中任一项所述的光波导形成用组合物,上述芳香族环氧化合物(C)为具有双酚A型骨架或双酚F型骨架的环氧化合物。

[0036] 作为第7观点,涉及第1观点～第6观点中任一项所述的光波导形成用组合物,上述含有芴骨架的环氧化合物(A)为式[3]所示的化合物。

[0037] 

[3]

[0038] 作为第8观点,涉及第1观点～第7观点中任一项所述的光波导形成用组合物,上述脂环式环氧化合物(B)为下述式[4]、[5]、[6]所示的至少1种化合物。

[0039] 

[4] [5] [6]

[0040] 作为第9观点,涉及一种固化物,其为第1观点～第8观点中任一项所述的光波导形成用组合物的聚合物。

[0041] 作为第10观点,涉及一种光波导,其包含第1观点～第8观点中任一项所述的光波导形成用组合物的固化物。

[0042] 作为第11观点,涉及第10观点所述的光波导,其包含由第1观点～第8观点中任一项所述的光波导形成用组合物的固化物构成的包层。

[0043] 发明的效果

[0044] 本发明的光波导形成用组合物可以制作具有1.54以上的高折射率、没有不均、相分离、凝集物的良好的成膜性、高图案形成性、进一步高保存稳定性的、作为光波导的形成

材料有用的固化物。

[0045] 此外本发明的光波导形成用组合物由于即使为无溶剂的形态也可以具有能够充分操作的粘度,因此可以作为没有由溶剂添加引起的工艺的追加、由溶剂引起的健康危害/周边设备的腐蚀等担心的、光波导形成用的材料而提供。

附图说明

[0046] 图1为对使用了实施例1的组合物的光刻后的固化膜,从端面方向显示显微镜观察照片的图。

[0047] 图2为对使用了比较例2的组合物的光刻后的固化膜,从端面方向显示显微镜观察照片的图。

具体实施方式

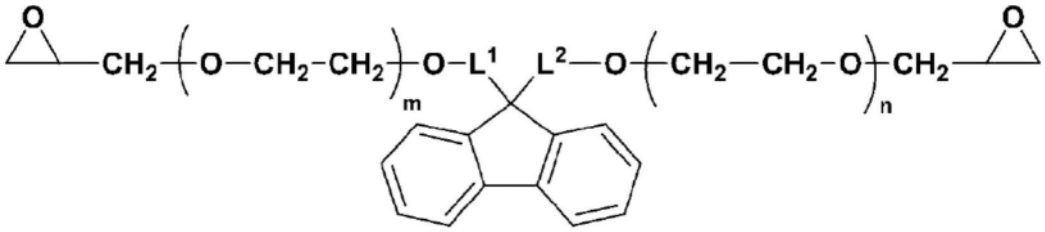
[0048] 《光波导形成用组合物》

[0049] 本发明的光波导形成用组合物包含:含有芴骨架的环氧化合物(A);单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B);与上述化合物(A)不同的单官能或二官能的芳香族环氧化合物(C);以及光产酸剂(D)。

[0050] 需要说明的是,在本说明书中,包含上述(A)~(C)的环氧化合物、和后述其它环氧化合物在内而称为“树脂成分”,此外所谓“单官能或二官能”是指包含1个或2个作为官能团的环氧基。

[0051] [含有芴骨架的环氧化合物(A)]

[0052] 本发明所使用的含有芴骨架的环氧化合物(A)为下述式[1]所示的化合物。

[0053] 

[1]

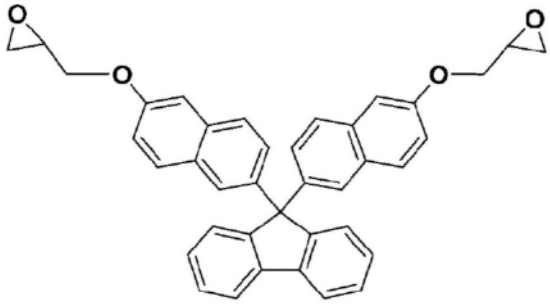
[0054] 在上述式[1]中,L^1和L^2各自独立地表示可以具有取代基的萘二基,m和n各自独立地表示0~10的整数。

[0055] 作为L^1和L^2中的萘二基(萘环上)的取代基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基等碳原子数1~6的烷基等。

[0056] 此外L^1和L^2中的萘二基的取代基的数目各自独立地为0~6,优选为0~2,进一步优选为0或1,最优选为0。

[0057] 需要说明的是,L^1和L^2中的取代基的种类可以相同,也可以不同。在相同的萘环中,具有2个以上取代基的情况下,分别可以相同,也可以不同。

[0058] 含有芴骨架的环氧化合物(A)优选可以举出下述式[3]所示的化合物。

[0059]  [3]

[0060] 上述含有芴骨架的环氧化合物(A)可以使用市售品。可举出例如,オグソール(注册商标)CG-500、オグソールEG-280(大阪ガスケミカル(株)制)。

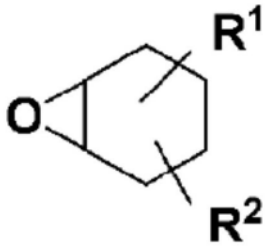
[0061] 这样的具有萘环的含有芴骨架的环氧化合物可以为单独一种,或2种以上并用,此外从树脂成分的溶解性、折射率的观点考虑,可以单独使用例如上述オグソール(注册商标)CG-500。

[0062] 含有芴骨架的环氧化合物(A)优选相对于环氧化合物的总量(合计100质量份),例如以5质量份~50质量份的比例被包含,进一步优选为10质量份~40质量份。如果含有芴骨架的环氧化合物(A)的混配量过少则难以获得充分的折射率,相反如果过多,则发生由析出引起的保存稳定性的恶化、成膜性的降低。

[0063] [单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)]

[0064] 本发明所使用的单官能或二官能的脂环式环氧化合物(B)只要是具有1个或2个脂环式环氧基的化合物就没有特别限定。在优选的方案中,上述脂环式环氧化合物(B)是为液态的方案,此外从图案形成性(曝光灵敏度)的观点考虑可以举出具有2个被导入脂环式骨架的环氧基的化合物。

[0065] 作为上述脂环式环氧化合物(B),可以举出例如,下述式[2]所示的化合物。

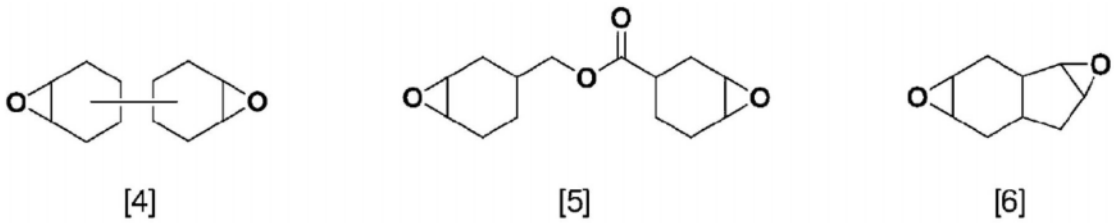
[0066]  [2]

[0067] 在式[2]中,R^1和R^2各自独立地表示氢原子、可以具有酯基或醚基的碳原子数1~6的直链或支链烷基、或碳原子数3~6的环状烷基、或上述直链或支链烷基与上述环状烷基的组合,此时,碳原子数2以上的上述直链烷基、碳原子数3以上的上述支链烷基、或上述环状烷基的相邻的碳原子也可以一起形成环氧环,或R^1和R^2可以彼此结合而形成碳原子数4~6的环,此时构成上述环的相邻的碳原子也可以一起形成环氧环。

[0068] 作为上述碳原子数1~6的直链或支链烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基等。

[0069] 此外作为上述碳原子数3~6的环状烷基,可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基。

[0070] 在优选的方案中,作为上述脂环式环氧化合物(B),可以举出下述式[4]、[5]、[6]所示的化合物。它们分子量低,为液态的化合物,不仅从图案形成性而且从组合物的粘度调整的观点考虑也是适合的。

[0071] 

[4] [5] [6]

[0072] 上述脂环式环氧化合物(B)可以使用市售品。

[0073] 作为二官能的脂环式环氧化合物(B),可以举出例如,二环氧联二环己烷(例如,ダイセル(株)制,セロキサイド(注册商标)8000、セロキサイド8010)、3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷甲酸酯(例如,ダイセル(株)制,セロキサイド(注册商标)2021P)、ε-己内酯改性3,4-环氧环己基甲基3',4'环氧环己烷甲酸酯(例如,ダイセル(株)制,セロキサイド(注册商标)2081)、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、二环氧化四氢茚(例如,ENEOS(株)制,エポカリック(注册商标)THI-DE)等。

[0074] 此外例如作为单官能脂环式环氧化合物,可以使用甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯(例如,ダイセル(株)制,サイクロマー(注册商标)M-100)、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷(例如,ダイセル(株)制,セロキサイド(注册商标)2000)、1,2,8,9-二环氧苧烯(例如,ダイセル(株)制,セロキサイド(注册商标)3000)等。

[0075] 脂环式环氧化合物(B)优选相对于环氧化合物的总量(合计100质量份),例如被包含10质量份~80质量份,进一步优选为20质量份~70质量份。如果脂环式环氧化合物(B)的混配量过少则难以获得充分的图案形成性,相反如果过多,则难以获得充分的折射率。

[0076] [单官能或二官能的芳香族环氧化合物(C)]

[0077] 本发明此外包含与上述环氧化合物(A)不同的、单官能或二官能的芳香族环氧化合物(C)。芳香族环氧化合物(C)从图案形成性(曝光灵敏度)的观点考虑,在适合的方案中可以举出具有2个环氧基的化合物。其中,优选为具有双酚A型骨架或双酚F型骨架的环氧化合物。

[0078] 芳香族环氧化合物(C)能够使用市售品。

[0079] 作为二官能的芳香族环氧化合物(C),可以举出例如,作为双酚F型环氧化合物的三菱化学(株)制的jER(注册商标)806、作为双酚A型环氧化合物的三菱化学(株)制的jER(注册商标)828。

[0080] 此外作为单官能的芳香族环氧化合物(C),可举出苯基缩水甘油基醚(例如,ナガセケムテックス(株)制,デナコール(注册商标)EX-141)、苯酚(EO)5缩水甘油基醚(例如,ナガセケムテックス(株)制,デナコール(注册商标)EX-145)、对叔丁基苯基缩水甘油基醚(例如,ナガセケムテックス(株)制,デナコール(注册商标)EX-146)等。

[0081] 芳香族环氧化合物(C)优选相对于环氧化合物的总量(100质量份),例如被包含5质量份~60质量份,进一步优选为10质量份~50质量份。如果芳香族环氧化合物(C)的混配量过少则难以获得充分的折射率、获得均匀的膜,相反如果过多,则难以获得充分的图案形成性。

[0082] [其它环氧化合物]

[0083] 在本发明的光波导形成用组合物中,在不损害本发明的效果的范围中,可以包含除上述(A)～(C)的环氧化合物以外的、其它环氧化合物。

[0084] 可举出例如,异氰脲酸三缩水甘油酯等含有杂环的环氧化合物、脂肪族环氧化合物。

[0085] 作为上述脂肪族环氧化合物的具体例,可举出脂肪族醇的缩水甘油基醚化物、烷基羧酸的缩水甘油基酯等单官能环氧化合物、脂肪族多元醇或其氧化烯加成物的聚缩水甘油基醚化物。作为它们的代表性的具体化合物,可举出烯丙基缩水甘油基醚;丁基缩水甘油基醚、2-乙基已基缩水甘油基醚、C12～13混合醇缩水甘油基醚等一元醇的缩水甘油基醚;1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、1,6-已二醇二缩水甘油基醚、甘油的三缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷的三缩水甘油基醚、山梨糖醇的四缩水甘油基醚、二季戊四醇的六缩水甘油基醚、聚乙二醇的二缩水甘油基醚、聚丙二醇的二缩水甘油基醚等多元醇的缩水甘油基醚;此外作为丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油等脂肪族多元醇的1种或2种以上氧化烯加成物的聚醚多元醇的聚缩水甘油基醚化物。

[0086] 这些其它环氧化合物例如可以相对于环氧化合物的总量(100质量份),以0～20质量份的比例包含。

[0087] [光产酸剂(D)]

[0088] 本发明的光波导形成用组合物包含光产酸剂(D)。

[0089] 作为光产酸剂(D)的具体例,可以举出碘鎓盐、锍盐、鏻盐、硒盐等鎓盐、金属茂配位化合物、铁芳烃配位化合物、二砜系化合物、磺酸衍生物化合物、三嗪系化合物、苯乙酮衍生物化合物、重氮甲烷系化合物等。

[0090] 上述鎓盐之中,作为碘鎓盐,可举出例如,二苯基碘鎓、4,4'-二氯二苯基碘鎓、4,4'-二甲氧基二苯基碘鎓、4,4'-二-叔丁基二苯基碘鎓、4-甲基苯基(4-(2-甲基丙基)苯基)碘鎓、3,3'-二硝基苯基碘鎓、4-(1-乙氧基羰基乙氧基)苯基(2,4,6-三甲基苯基)碘鎓、4-甲氧基苯基(苯基)碘鎓等二芳基碘鎓的、氯化物、溴化物、甲磺酸盐、甲苯磺酸盐、三氟甲烷磺酸盐、四氟硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟锑酸盐等二芳基碘鎓盐。

[0091] 作为上述锍盐,可举出例如,三苯基锍、二苯基(4-叔丁基苯基)锍、三(4-叔丁基苯基)锍、二苯基(4-甲氧基苯基)锍、三(4-甲基苯基)锍、三(4-甲氧基苯基)锍、三(4-乙氧基苯基)锍、二苯基(4-(苯硫基)苯基)锍、三(4-(苯硫基)苯基)锍等三芳基锍的、氯化物、溴化物、三氟甲烷磺酸盐、四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟锑酸盐等三芳基锍盐。

[0092] 作为上述鏻盐,可举出例如,四苯基鏻、乙基三苯基鏻、四(对甲氧基苯基)鏻、乙基三(对甲氧基苯基)鏻、苄基三苯基鏻等三芳基鏻或四芳基鏻的、氯化物、溴化物、四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、六氟锑酸盐等芳基鏻盐。

[0093] 作为上述硒盐,可举出三苯基硒六氟磷酸盐等三芳基硒盐。

[0094] 作为上述铁芳烃配位化合物,可举出例如,双(η5-环戊二烯基)(η6-异丙基苯)铁(II)六氟磷酸盐等。

[0095] 它们之中,作为光产酸剂,可以适合使用碘鎓盐、锍盐等。它们能够使用市售品,可以举出例如CPI-310FG、CPI-101A等三芳基锍盐。

[0096] 这些光产酸剂(D)可以单独使用,或组合使用二种以上。

[0097] 光产酸剂(D)通常相对于上述环氧化合物(树脂成分)的合计质量100质量份,例如,优选被包含0.1质量份~10质量份,进一步优选为0.2质量份~5质量份。在光产酸剂(D)的混配量小于0.1质量份的情况下,光固化反应可能未充分进行。此外,如果超过10质量份则可能聚合物的聚合度降低,脆而易于发生开裂。

[0098] [有机溶剂]

[0099] 本发明的光波导形成用组合物可以混配有机溶剂。

[0100] 在调制出的组合物为低粘度的情况下,不需要添加有机溶剂,能够进行良好的成膜,在该情况下,由于为无溶剂,因此在不需要在成膜后通过热处理等使有机溶剂挥发的工艺方面也变得有利。此外,通过不混配有机溶剂,从而在有机溶剂的挥发时可能发生的、作业者吸入引起的健康危害、对周边设备的腐蚀等担心被显著减少。

[0101] 本发明的光波导形成用组合物由于为较低粘度的组合物,因此有机溶剂的混配不是必须的,但即使包含有机溶剂也不会失去本发明的上述效果,可以以任意的比例添加。

[0102] 在本发明中能够使用的有机溶剂只要是在该技术领域中惯用的有机溶剂就没有特别限制,然而,例如如果使用水、己烷等烃系的溶剂等极端高极性~低极性的溶剂,则由于可能发生析出物的产生、相分离等因此期望控制使用。此外,在添加了大量有机溶剂的情况下,由于在成膜时可能不能确保充分的膜厚因此需要注意。

[0103] [其它添加剂]

[0104] 本发明的光波导形成用组合物在不损害本发明的效果的范围,可以包含在该技术领域中惯用的其它添加剂。作为其它添加剂,可举出例如,防反射剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂、敏化剂、表面活性剂、交联剂、流平剂、硅烷偶联剂等。

[0105] 在使用这些其它添加剂的情况下,通常,能够相对于上述环氧化合物(树脂成分)的合计质量100质量份,以10质量份以下的比例被混配。

[0106] [光波导形成用组合物]

[0107] 如后述那样,上述本发明的光波导形成用组合物能够作为光波导的形成材料而适合被使用,特别是能够作为光波导的包层的形成材料而适合被使用。

[0108] 本实施方式的光波导形成用组合物的调制方法没有特别限定。作为调制方法,可举出例如,将(A)成分、(B)成分、(C)成分和(D)成分、以及根据需要的其它环氧化合物、其它添加剂进一步添加进行混合,制成均匀的溶液的方法;或除了这些成分以外进一步使用惯用的有机溶剂的方法等。

[0109] 在本发明的光波导形成用组合物中,关于各成分的混配量,例如,在将环氧化合物的合计质量设为100质量份的情况下,可以使含有芴骨架的环氧化合物(A)为10~40质量份,使脂环式环氧化合物(B)为20~70质量份,使芳香族环氧化合物(C)为10~50质量份,使其它环氧化合物为0~20质量份的比例,相对于上述环氧化合物(树脂成分)的合计质量100质量份,可以使光产酸剂(D)为0.2~5质量份,使其它添加剂为0~10质量份的比例。

[0110] 在使用上述有机溶剂的情况下,关于光波导形成用组合物中的固体成分的比例,只要各成分均匀地溶解于有机溶剂就没有特别限定,例如为60质量%以上,或为70质量%

以上。优选可以使该组合物中的固体成分的比例为例如75质量％～100质量％。这里所谓固体成分,是从光波导形成用组合物的全部成分除去了有机溶剂成分的成分。

[0111] 此外,光波导形成用组合物优选在使用孔径为0.05～5μm的过滤器等进行了过滤后使用。

[0112] 本发明的光波导形成用组合物优选在光波导的形成中具有作业性优异的粘度。

[0113] 例如,上述光波导形成用组合物的粘度可以在25℃下为100～10,000mPa·s。

[0114] 《光波导》

[0115] 本发明的光波导包含上述光波导形成用组合物的固化物,优选包含由光波导形成用组合物的固化物构成的包层。

[0116] 在例如其一方案中,本发明的光波导为由芯、和包围其外周整体的与上述芯相比折射率小的包层构成的光波导,上述包层可以由上述光波导形成用组合物的固化物构成。上述芯只要由与形成了的包层的折射率相比具有大的折射率的材料形成即可。

[0117] 需要说明的是,本发明的光波导可以为芯的折射率相对于动经方向(動経方向)连续地变化的渐变折射率(GI)型、芯的折射率相对于动经方向阶段性地变化的多阶折射率(MI)型、仅在芯和包层的界面折射率不连续地变化的阶跃折射率(SI)型中的任一者。

[0118] 实施例

[0119] 以下,举出实施例更具体地说明本发明,但本发明不限定于下述实施例。

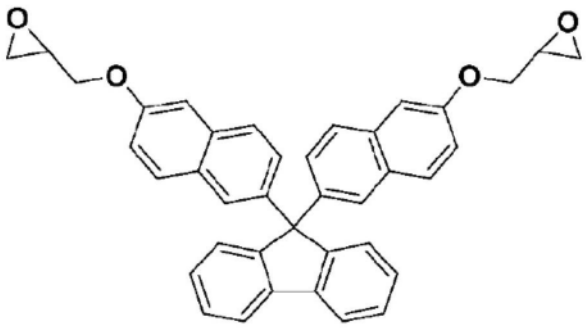
[0120] 需要说明的是,实施例等中使用了的化合物及其简写符号等如下所述。

[0121] [含有芴骨架的二环氧化合物]

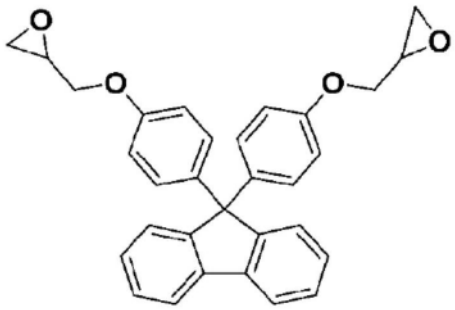
[0122] CG-500:オグソール(注册商标)CG-500,大阪ガスケミカル(株)制

[0123] PG-100:オグソール(注册商标)PG-100,大阪ガスケミカル(株)制

[0124]



CG-500



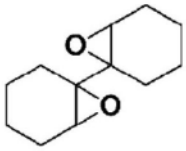
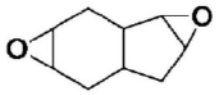
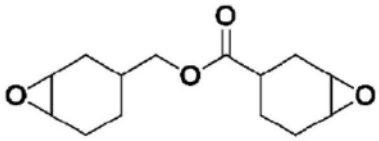
PG-100

[0125] [二官能脂环式环氧化合物]

[0126] CEL-8010:セロキサイド(注册商标)8010,ダイセル(株)制造

[0127] THI-DE:エポカリック(注册商标)THI-DE,ENEOS(株)制

[0128] CEL-2021P:セロキサイド(注册商标)2021P(3',4'-环氧环己基甲基3,4-环氧环己烷甲酸酯),ダイセル(株)制

[0129] 



CEL-8010 THI-DE CEL-2021P

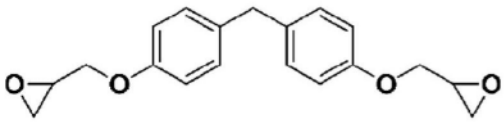
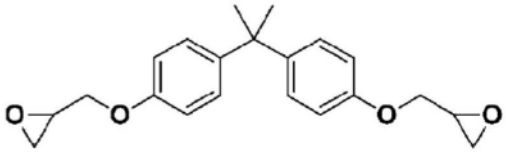
[0130] [二官能芳香族环氧化合物]

[0131] jER806:jER(注册商标)双酚F型环氧树脂,三菱化学(株)制

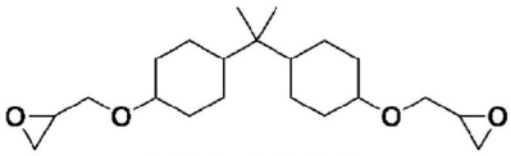
[0132] jER828:jER(注册商标)双酚A型环氧树脂,三菱化学(株)制

[0133] [二官能其它环氧化合物]

[0134] YX-8000:氢化双酚A型环氧树脂,三菱化学(株)制

[0135] 


jER806 jER828



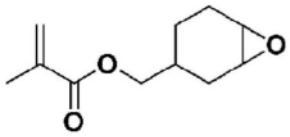
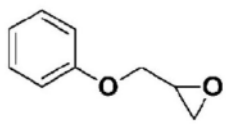
YX-8000

[0136] [单官能脂环式环氧化合物]

[0137] M-100:サイクロマー(注册商标)M-100(甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯),ダイセル(株)制

[0138] [单官能芳香族环氧化合物]

[0139] EX-141:デナコール(注册商标)EX-141(苯基缩水甘油基醚),ナガセケムテックス(株)制

[0140] 


M-100 EX-141

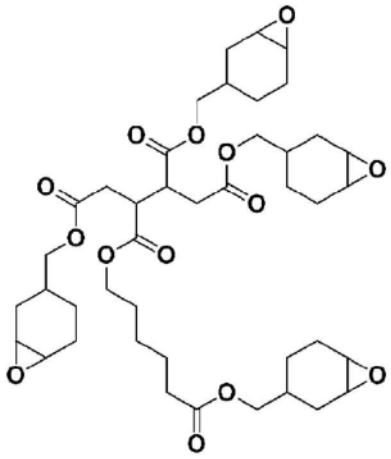
[0141] [多官能脂环式环氧化合物]

[0142] GT-401:エポリード(注册商标)GT-401(丁烷四甲酸四(3,4-环氧环己基甲基)修饰ε-己内酯),ダイセル(株)制

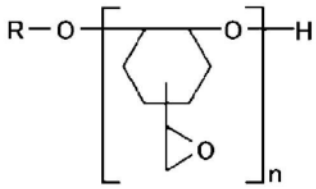
[0143] [多官能其它环氧化合物]

[0144] EHPE-3150:2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物,ダイセル(株)制

[0145]



GT-401



EHPE-3150

[0146] [光产酸剂]

[0147] CPI-310FG:三芳基锍盐型光产酸剂,サンアプロ(株)制

[0148] [有机溶剂]

[0149] PGMEA:丙二醇单甲基醚乙酸酯,昭和电工(株)制

[0150] [实施例1～实施例5、比较例1～比较例7]

[0151] 以表1所示的量,将各种环氧化合物、和相对于上述环氧化合物(100质量份)的光产酸剂、根据需要的有机溶剂加入到烧瓶中,在110℃以下的加热下搅拌而使固体成分完全溶解。将其冷却直到室温后,在洁净室内使用3μm直径的SUS过滤器进行加压过滤,调制出液态的各组合物。

[0152] 将4英寸直径的圆型硅晶片基板用UV/臭氧照射器进行了清洁。在清洁后的基板滴加上述组合物,以膜厚成为20μm的方式通过旋转涂布而进行了制膜。

[0153] 对所得的膜进行光刻,获得了被图案化了的固化膜。详细而言,使用光刻机将上述被制成了的膜进行掩模曝光,仅使光照射部分感光了。在感光后,在60℃下烘烤了1分钟后,以PGMEA/IPA(2-丙醇)(50/50vol/vol%)通过3分钟的有机溶剂进行了显影。最后在100℃下后烘烤2分钟,从而获得了被图案化了的固化膜。

[0154] 关于各组合物,都对于旋转涂布时的成膜性、固化膜的图案形成性、组合物的折射率、以及组合物的保存稳定性通过以下步骤进行了评价。

[0155] [1.成膜性]

[0156] 关于组合物的旋转涂布时(目视)、旋转涂布后(目视和显微镜)的膜的状态进行观察,按照以下评价基准进行了评价。将所得的结果示于表1中。

[0157] A:在膜整体的外观中没有不均,未观察到相分离,未确认到来源于凝集物的亮点。在采用显微镜的截面的观察中,具有膜厚为±1μm以下的平坦性。

[0158] B:膜中略微观察到不均、相分离、亮点。从膜的中心部朝向端面略微确认到膜厚的倾斜。

[0159] C:不能形成均匀的膜、或膜中散见凝集物。

[0160] [2.图案形成性]

[0161] 关于光刻后的固化膜,从端面方向用显微镜进行观察,按照以下评价基准,评价了

曝光灵敏度(图案形成性)。将所得的结果示于表1中。

[0162] 此外将从端面方向的显微镜观察照片示于图1(实施例1)和图2(比较例2)中。

[0163] A:仅曝光部固化,未曝光部通过有机显影而溶出了。

[0164] B:图案被某程度形成了但未曝光部也略微固化了、或曝光部的固化不充分而形状不成为凸状。

[0165] C:未曝光部大幅固化了、或曝光部通过显影而溶出了。

[0166] [3.折射率]

[0167] 用阿贝折射率计测定589nm下的各组合物的液体折射率,按照以下评价基准进行了评价。将所得的结果示于表1中。

[0168] A:折射率为1.54以上。

[0169] C:折射率小于1.54。

[0170] [4.保存稳定性]

[0171] 将各组合物在室温(23±3℃)下保存了1个月后,利用目视而观察组合物的性状,按照以下评价基准进行了评价。将所得的结果示于表1中。

[0172] A:析出物等、相分离等完全未观察到,保持了透明的均匀溶液的状态。

[0173] B:液体略微白浊化,或在底部析出物沉淀了。

[0174] C:明确地形成有析出物,即使搅拌也不会再溶解。

[0175] [表1]

[0176]

表 1

			实施例					比较例					
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
环氧化合物	含有芴骨架	CG-500	20	20	20	20	20	0	20	40	40	40	40	0
		PG-100	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0
	二官能脂环式	CEL-8010	35	35	35	0	0	35	0	0	0	0	0	36
		THI-DE	0	0	0	35	0	0	0	0	0	0	0	0
		CEL-2021P	0	0	0	0	35	0	0	0	0	23	23	0
	二官能芳香族	jER806	30	30	0	30	30	30	30	0	0	0	0	49
		iER828	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	二官能其它	YX-8000	0	0	0	0	0	0	35	0	0	0	0	0
	单官能脂环式	M-100	5	5	5	5	5	5	0	5	5	5	5	5
	单官能芳香族	EX-141	10	10	10	10	10	10	15	0	0	0	0	10
	多官能脂环式	GT-401	0	0	0	0	0	0	0	23	23	0	0	0
	多官能其它	EHPE-3150	0	0	0	0	0	0	0	32	32	32	32	0
	树脂计（份）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
光产酸剂※		CPI-310FG	1phr	1phr	1phr	1phr	1phr	1phr	1phr	1phr	1phr	1phr	1phr	1phr
有机溶剂※		PGMEA	0phr	20phr	0phr	0phr	0phr	0phr	0phr	0phr	30phr	0phr	30phr	0phr
成膜性			A	A	A	A	A	C	B	C	A	C	A	A
曝光灵敏度（图案形成性）			A	A	A	A	A	A	C	C	B	C	B	A
折射率			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
保存稳定性			A	A	A	A	A	C	A	C	B	C	B	A

※相对于树脂计（100质量份）的混配量

[0177] 如表1所示那样,实施例1～实施例5的各组合物获得了如下结果:成膜性优异,如在图1中也示出地那样曝光灵敏度良好,此外该组合物具有1.54以上的折射率,保存稳定性也优异。

[0178] 另一方面,如表1和图2所示那样,比较例1～比较例7的组合物都成为不能满足成膜性、曝光灵敏度、折射率、保存稳定性的全部性能的结果。

[0179] 详细而言,关于不使用含有芴骨架的环氧化合物(A)的比较例7,与实施例相比折射率降低了。此外即使在使用了含有芴骨架的环氧化合物的情况下,在使用了与本发明涉及的化合物(A)不同的结构的环氧化合物的比较例1的情况下,成为虽然折射率提高,但是成膜性和保存稳定性缺乏的结果。

[0180] 在不包含二官能或单官能的脂环式环氧化合物(B)的情况下(比较例2),成膜性缺乏,曝光灵敏度也差。

[0181] 此外在不包含二官能或单官能的芳香族环氧化合物(C),作为其替代而包含多官能的其它环氧化合物的情况下(比较例5),成为成膜性、曝光灵敏度、保存稳定性差的结果。通过添加该组合物的有机溶剂(比较例6)从而成为虽然成膜性、曝光灵敏度、保存稳定性稍微提高,但达不到相当于实施例的A评价的结果。

[0182] 进一步,在不包含二官能或单官能的芳香族环氧化合物(C),包含单官能脂环式环氧化合物(B)与多官能的脂环式环氧化合物和多官能的其它环氧化合物的情况下(比较例3),成膜性、曝光灵敏度、保存稳定性差,通过添加有机溶剂(比较例4)从而成为虽然成膜性、曝光灵敏度、保存稳定性稍微提高,但这也还达不到相当于实施例的A评价的结果。

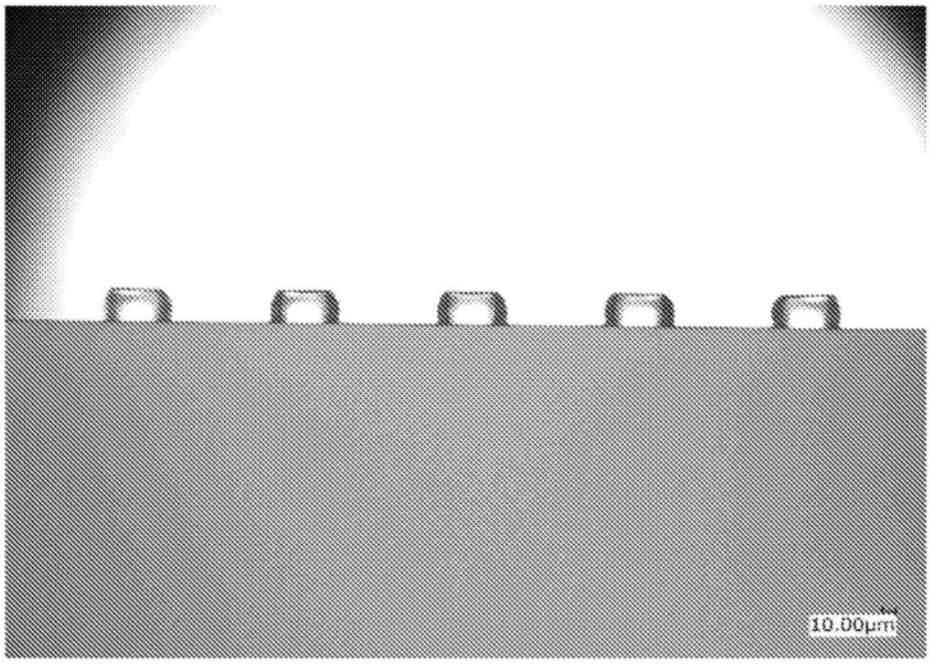


图1

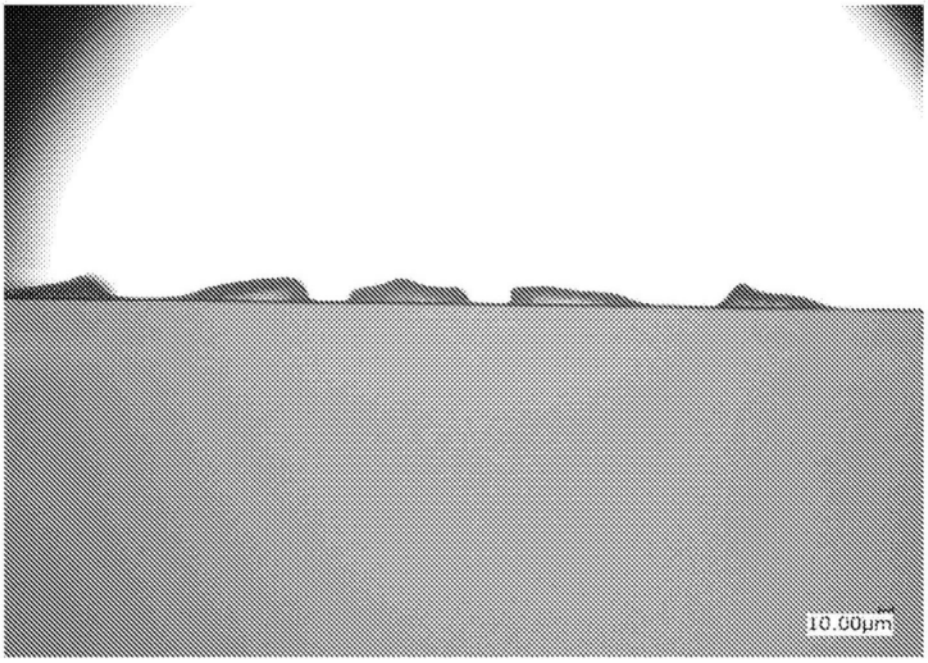


图2