

フッ素化ポリイミド 最近の動向と展望

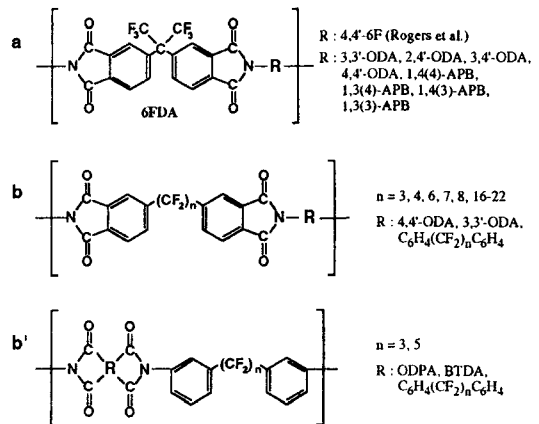
NTT境界領域研究所 安藤 慎治

1. なぜポリイミドにフッ素を導入するのか?

ポリイミドはその熱的安定性、機械的強靱さ、優れた絶縁特性のために航空宇宙やエレクトロニクス分野で幅広く使われてきた。航空宇宙分野では加えて可視光に対する透明性が、エレクトロニクス分野では低誘電率と低熱膨張率であることが求められる。また近年、ポリイミドを光通信用途に用いる研究が進められ、この分野では近赤外光に対する透明性と低い吸湿性が要求されている。これらの要求を満たす有効な方法の一つがポリイミドへのフッ素の導入である。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に代表されるように、含フッ素高分子は低吸水性、低誘電率、撥水撥油性、化学的安定性、熱的安定性、難燃性などの優れた特性を示す¹⁾。しかし一方で接着性や機械的強度の低下、熱膨張率の増加などの現象を引き起こすことも知られている²⁾。優れたフッ素化ポリイミドを開発する際のポイントは、ポリイミド本来の特性を減ずることなく、フッ素の優れた特性を引き出すことにある。そのためにはフッ素の導入がポリイミドの構造や物性に及ぼす影響をできるだけ一般化した形で理解することが必要となる。

2. 初期のフッ素化ポリイミド

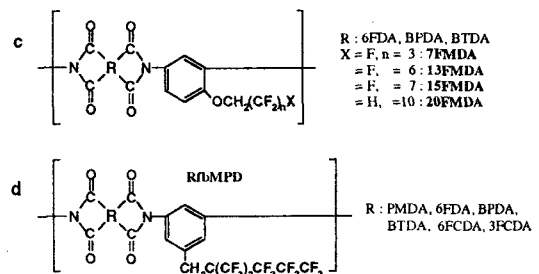
'64年にRogersら³⁾は2つのベンゼン環をヘキサフルオロイソプロピリデン基(-C(CF₃)₂-)で繋いだ酸無水物(6FDA)とジアミン(4,4'-6F)からポリイミドを合成し(a)、得られたフィルムが無色透明で各種溶媒に可溶であることを見出した。次いで'72年にCritchleyら^{3,4)}はb, b'に示すフッ素化ポリイミドを合成し、その熱的、機械的、電気的特性や化学的安定性について報告した。このポリイミドは主鎖に-CF₂-連鎖を含むことからガラス転移点(Tg)が低く、実用的なものとはならなかったが、フッ素基の導入がポリイミドの物性に及ぼす特徴が明らかとなった。



'74年にHohenら⁵⁾は6FDAを用いて各種のポリイミドを合成し(a)、またSt.Clairら^{6,9)}は6FDAから合成したポリイミドが可視域での高い透明性と低い誘電率を持つことを報告した。6FDA系のポリイミドは300°C前後の耐熱性(Tg)を持ち物性のバランスが良いことから、今日の代表的なフッ素化ポリイミドとなっている。6FDAの特徴は、① -C(CF₃)₂-基の対称性が高いため、フッ素分率が高い割にポリイミドの耐熱性低下が抑えられること、② -CF₃基の強い電子吸引力が4級炭素で遮断されているため酸無水物としての電子吸引力が強くないこと、③ -CF₃基が分子鎖の凝集を阻害するため、得られるポリイミドの溶解性が高く熱膨張率が大きいこと、④ -CF₃基が酸無水物部分から離れているため重合時に立体障害を起こさないこと、である。フッ素化ポリイミドには気体分離膜¹⁰⁾、液晶配向膜¹¹⁾、感光性絶縁膜¹²⁾などへの応用が期待されており広範囲に研究が行われているが、中でもエレクトロニクス及び光通信への応用¹³⁾が注目されている。本総説ではこの2つの応用に焦点を当てて解説するとともに、フッ素化ポリイミドの一般的な特徴をその電子構造、立体化学構造、分子鎖の凝集状態の3点から議論したい。

3. エレクトロニクス用フッ素化ポリイミド

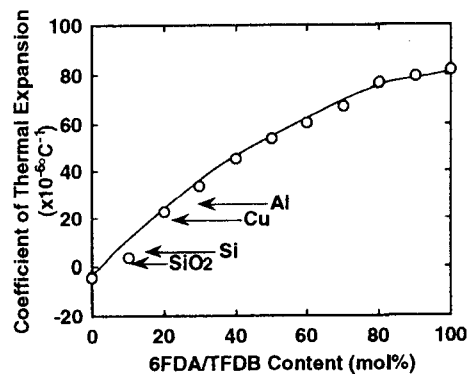
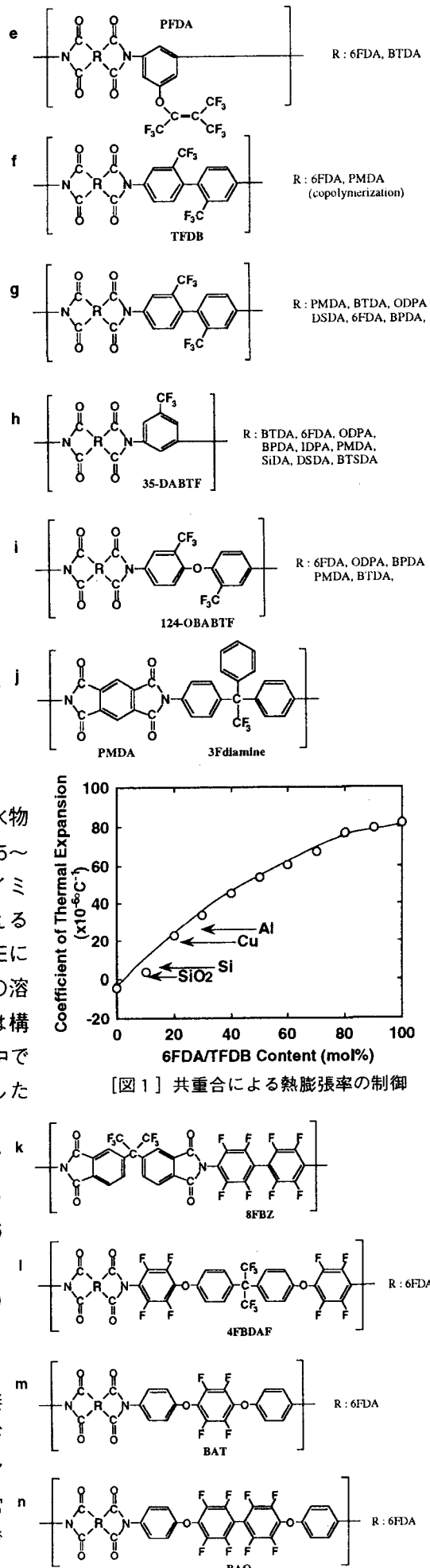
現在、ルギツル[®]リソ配線板や多層配線板の絶縁材として大量のポリイミドが使用されている。電気回路における信号のスピードは絶縁材の1/√εに比例することから、ポリイミドの誘電率(ε)はできるだけ低いことが望ましい。そこで分極率の小さな含フッ素基をポリイミドの原料であるジアミンの側鎖にペンダントとして導入することが検討された。Ichinoら¹⁴⁾はcに示すようなフッ素化アルコキシ基を側鎖に持つポリイミドを合成し、ε(1kHz)が2.6まで低下す



ることを報告した(Kapton®の ϵ は3.5)。しかしこのポリイミドはTgが200°C以下であり、多層配線板の絶縁材に要求されるハンダ耐熱性(約270°C)を有していない。また含フッ素基が2つのアミノ基に対してオルト位及びパラ位に結合しているためジアミンの反応性が低く、高重合度のポリアミド酸を得ることが困難であった。Aumanら¹⁵⁾は最近、含フッ素基がメタ位に結合しているジアミンを合成し、剛直な構造を持つフッ素化酸無水物と組み合わせることによって(d)、 ϵ (1MHz)が2.3、Tgが347°Cというポリイミドを合成した。また湯佐ら¹⁶⁾はp-フルオロフェニル基をメタ位に導入したポリイミド(e)を合成し、小さな ϵ (2.5~2.8, 10kHz)を得ている。但し、このポリイミドには屈曲性の構造の酸無水物を用いたためTgは261~4°Cとやや低い。

上述のように含フッ素基の導入によってポリイミドの低誘電率化が達成されるが、エレクトロニクス用ポリイミドは基板面(SiO₂やセラミックが多い)に密着した形で使用されるため、基板材料との熱膨張率差が小さいことが要求される。ペンダント型フッ素化ポリイミドはどれも熱膨張率(CTE)がセラミックスに比べて1桁以上大きいことからこれらの用途に適するとは言えない。Numataら¹⁷⁾はポリイミドの主鎖に複数のp-フェニレン結合を導入し直線性の高い構造とすることによってポリイミドのCTEが小さくなることを示した。Matsuuraら^{18,19)}は直線状の構造を持ち2つの-CF₃基が側鎖として導入されているジアミン(TFDB)をピロメリット酸二無水物(PMDA)及び6FDAと共重合することによって(f)、CTEを-5~82x10⁻⁶の範囲で制御できることを示した(図1)。このポリイミドは ϵ (1kHz)が2.8~3.2とやや高いものの、共重合比を変えることによってほぼすべての電気回路基板や半導体基板のCTEに合わせることができる。一方、Harrisら²⁰⁻²³⁾はこのジアミンの溶解性に注目し、BTDA, OPA, DSDA, 6FDA, BPDA(略号は構造式を参照)などの酸無水物と組み合わせて、m-クレゾール中でポリアミド酸の合成とイミド化を一段階で行う方法を見出した(g)。この方法を用いれば高強度のポリイミドファイバーを作ることができる。ジアミンの側鎖に-CF₃基を導入したポリイミドはこの他にもGerberら²⁴⁾(h)及びBuchananら²⁵⁾(i)によって報告されており、 ϵ はそれぞれ2.58(10GHz)と2.76(1MHz)、Tgは約300°Cと295°Cである。Rogersら²⁶⁾は側鎖にベンゼン環と-CF₃基を有し、末端キャップ剤(無水フタル酸)の混入により分子量を制御したポリイミド(j)が、高いTgを持ちながら溶媒に可溶であることを見出した。

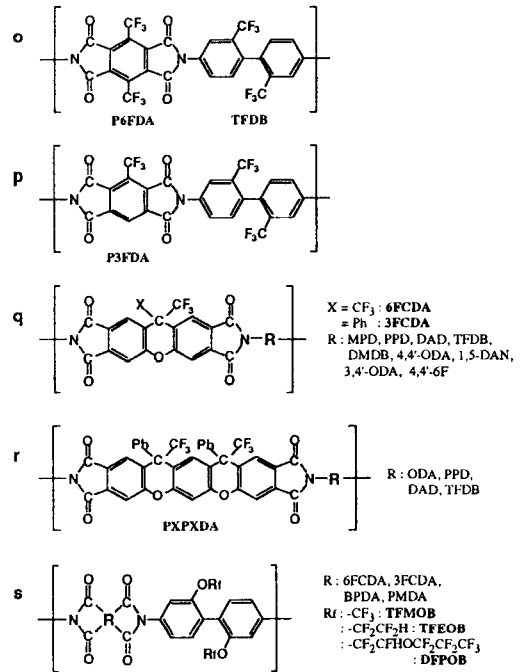
一方、Houghamら²⁷⁾は複数のフッ素がベンゼン環に直接結合し、しかもアミノ基以外に水素を含まない全フッ素化ジアミンを用いたポリイミドの合成を試みた。全フッ素化ジアミンではフッ素による反応性の低下が避けられないため、常法では粘度の低いポリアミド酸溶液しか得られない。そこで



【図1】共重合による熱膨張率の制御

彼らは作製条件を詳細に検討し、130°Cでの重合と350°Cでの熱硬化を組み合わせることによって **k** に示すポリイミドの柔軟なフィルムが得られることを見出した。このポリイミドの ϵ (100kHz)は2.75、 T_g は330°C以上である。Misraら²⁹⁾は同様に複数のフッ素がベンゼン環に直接結合したジアミンを用いてポリアミド酸の合成を試みたところ (**l-n**)、アミノ基とフッ素が同一のベンゼン環に結合している場合にはほとんど重合が進まず、一方、同一のベンゼン環に結合していない場合には高粘度のポリアミド酸が得られることを示した。 **m** と **n** の ϵ (100kHz)は2.83と2.78、 T_g は244°Cと271°Cである。

フッ素化酸無水物は永らく6FDAの独壇場であったが、6FDA系ポリイミドに共通して見られる耐溶剤性の不足と大きな熱膨張率を改良すべく、最近になって剛直な構造を持つフッ素化酸無水物の合成が試みられている。Matsuuraら²⁹⁾はPMDAの剛直な構造を保ったままフッ素含有率を増加させるため、**o**、**p** に示すポリイミドを合成した。これらのフッ素化酸無水物は高い反応性を持つはずであるが、得られたポリアミド酸の固有粘度はPMDA > P3FDA > P6FDAの順で低下した。これは-CF₃基と酸無水物部分の立体障害、及びP6FDAが反応系中のわずかな水分によってアシル化以前に開環することが原因となって高重合度のポリアミド酸が得られないためと考えられる。またCTE



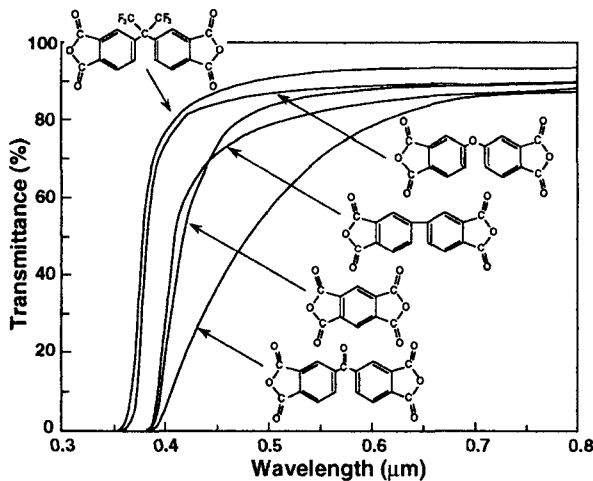
はPMDA < P3FDA < P6FDAの順で増加するが、これは-CF₃基が分子間のパッキングを阻害し自由体積を増加させるためと考えられる。P6FDAは6FDAに比べてフッ素分率が高いにもかかわらず、前者から合成したポリイミドのCTEは後者の約70%であり、しかもDMAcやNMPへの溶解性を持たない。このことはポリイミドの剛直な構造を保ったままフッ素化することの有効性を示している。Trofimenko³⁰⁾とAumanら^{31,32)}は同様の視点に立って **q**、**r** に示すポリイミドを合成した。これらの酸無水物は複数のベンゼン環から成るが隣り合った2つの結合基部分により内部回転が抑制され、剛直性の高い構造となっている。ジアミンに直線状のTFDBを用いた場合、 ϵ (1MHz)は2.4~2.6であり、CTEは構造の剛直性を反映して6~10×10⁻⁶と小さな値を示す。また、Feiringら³³⁾は **q** に示した酸無水物とベンゼン環にフルオロアルコキシ基が結合したジアミンからポリイミドを合成した (**s**)。得られたポリイミドの物性はベンゼン環にアルキル基が結合したものとほぼ同等であり、ジアミンにTFMOBを用いた場合、 ϵ (1MHz)は2.6~2.8、CTEは10~37×10⁻⁶である。

4. 光通信用フッ素化ポリイミド

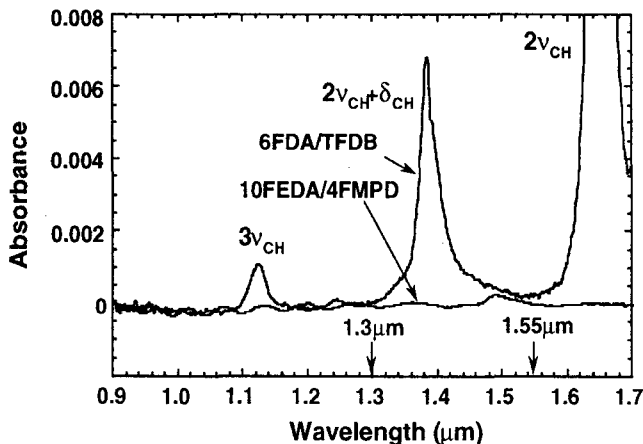
"光通信用ポリイミド"とは、何らかの形で光通信の信号光が透過する用途に用いられるポリイミドを指し、要求される特性は通信光の波長域に依存して変化する。現在、中長距離の光信号伝送には1.3μmと1.55μmの近赤外光が、また短距離の光データ通信には可視光(0.6-0.8μm)が用いられている。どちらのシステムにおいても光導波路材料の光透過性が最も重要であるが、その達成には前者の場合、電子遷移吸収の短波長化が、また後者の場合、分子構造中の水素原子数と吸水率の低減が必要となる³⁴⁾。その他、導波路の偏光依存性を低減し、低損失の埋め込み型導波路を作製するためには低複屈折性が³⁵⁾、また吸湿による光導波路の特性低下を避けるためには低吸水率であることが要求される。加えて、光通信用途と言えども電気回路を含まない光集積回路(OIC)の実現はまだ先の話であり、現在試作されている光電子集積回路(OEIC)では光導波路のクラッド部分が電気回路の絶縁材として利用されるため、光通信用ポリイミドにはエレクトロニクス用ポリイミドと同等の特性も要求されている。

ポリイミドを光導波路材料として用いるという発想はそれほど新しいものではなく、'82年Furuya³⁶⁾によりポリイミドのスラブ導波路に半導体レーザを一体化したものが作製された。その後もOEICの光インターコネクションを目的として各種のポリイミド光導波路が検討されたが、電気工学分野の研究であったため、研究内容

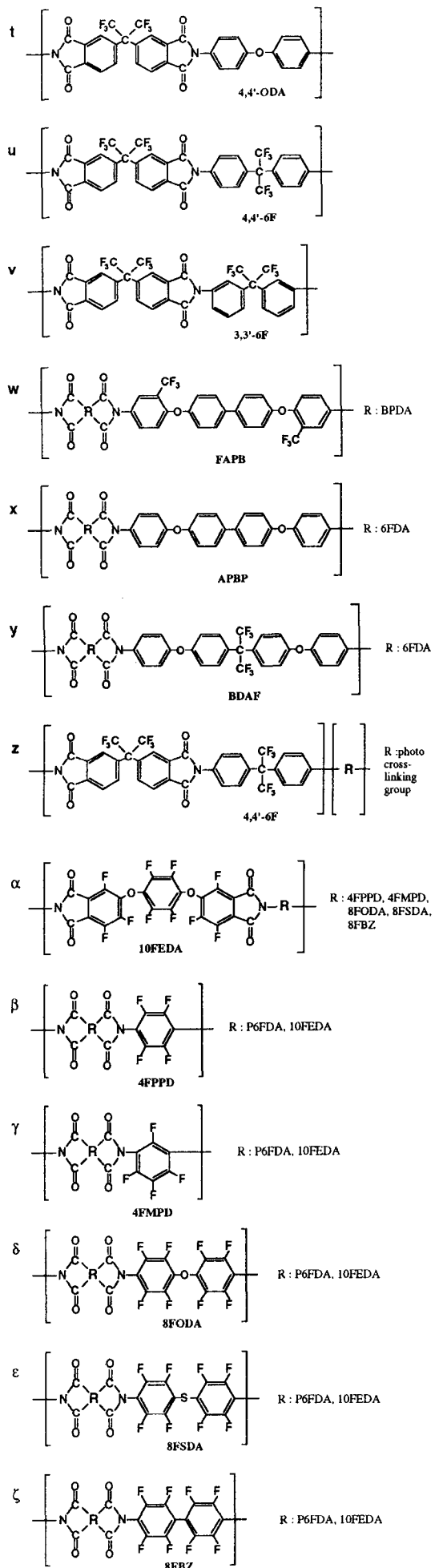
は汎用ポリイミドの特性評価に留まっていた。'88年にReuterら³⁷⁾は光導波路材料としてのフッ素化ポリイミドの可能性に注目し、**t-v**に示す3種のポリイミドの光学特性を報告した。St.Clairら⁶⁷⁾が示したように6FDA系のポリイミドは電子遷移吸収の吸収端が短波長側にシフトするため(図2)、波長0.63 μm における**u**の光透過性(0.2dB/cm)はPMDA系あるいはBPDA系のポリイミドの1/10以下である。また**t-v**の300 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理後の複屈折(Δn)は0.003~0.013と小さく(PMDA/4,4'-ODAの Δn は0.088)、**u, v**のようにジアミンにもフッ素が導入された場合には吸水率もフッ素を含まないポリイミドの1/10以下に低減する。但し、これらのポリイミドを300 $^{\circ}\text{C}$ 以上で熱処理すると何らかの秩序構造が発生し、これが散乱中心となって光透過性が急速に悪化する。Fegerら³⁹⁾は、この熱処理温度の上昇に伴う光透過損失の増加が、波長0.63 μm と0.83 μm とは異なることを報告しており、可視域と近赤外域での光学特性が原理的に異なることを裏付けている。一方、佐々木ら^{39,40)}は**f**に示したポリイミドのうち酸無水物として6FDAを用いた場合、波長1.3 μm において350 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理後も0.16dB/cmの光透過性が保たれることを示し、また**f**の共重合比率を変えることでシグナル光導波路の作製に不可欠な屈折率の精密制御が可能となることを示した。これらのポリ



〔図2〕 ジアミンにTFDBを用いた場合の可視域における光透過性



〔図3〕 フッ素化ポリイミド及び全フッ素化ポリイミドの近赤外域における吸光度



イミドは図3に示すように1.3 μm と1.55 μm がともにC-H伸縮振動に起因する高調波吸収の窓に位置しているため、これらを用いて作製した光導波路^{41,42)}の損失も0.3dB/cm(1.3 μm)まで下がり、 Δn も6FDAを用いた場合に0.006と小さい。Wuら⁴³⁾はこのポリイミドに耐熱性の光非線形性色素を混入し分極処理を行ったところ、ポリイミドと色素の親和性が高くしかも高温での特性劣化が少ないことを報告している。また、Beuhlerら⁴⁴⁾はw-yに示すポリイミドを合成し、特にyが小さな Δn (0.006)を示すことを見出したが、このポリイミドは溶媒溶解性を持つため光導波路の作製に不可欠な多層化ができない。そこで光架橋性部分を導入したポリイミドzを合成し、光導波路を作製して0.4dB/cm(波長0.80 μm)の低損失を達成している。

最近、丸尾ら⁴⁵⁾はfのフッ素化ポリイミドに電子線を照射することで、照射部分に最大0.58%の屈折率増加を観測し、佐々木ら⁴⁶⁾はこれを用いて光導波路の描画作製が可能であることを示した。また、筆者ら⁴⁷⁻⁴⁹⁾は直線状の構造を持つPMDA/TFDBを延伸しながらイミド化することにより、方解石を超える大きな面内複屈折が発現することを見出し、1/2光波長板を作製して石英系光導波回路の偏波依存性解消に利用している。複屈折の精密制御により膜厚が既存の水晶波長板の1/6以下の光波長板が作製可能となっている。

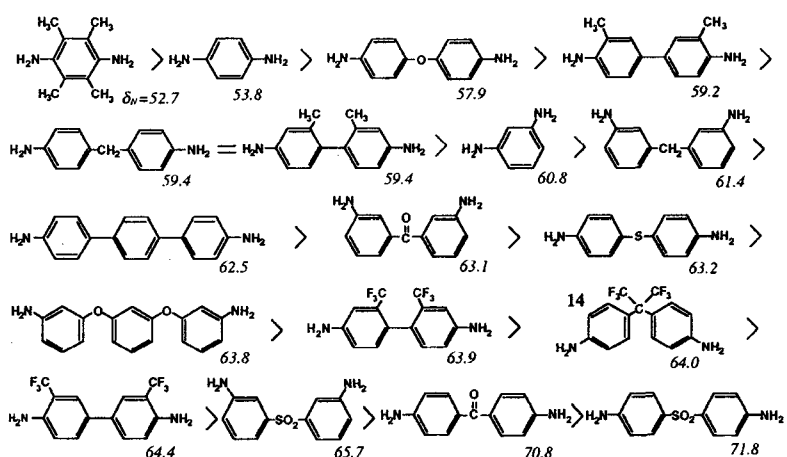
今後、近赤外域における光損失をさらに極限まで低減するためには、分子構造中の水素を完全に排除することが望ましい。そこで筆者ら^{50,51)}は水素を一切含まない"全フッ素化ポリイミド"の合成を試みた。まず当時唯一の全フッ素化酸無水物であったP6FDA²⁹⁾を使って β - ζ のポリアミド酸を合成し熱硬化を行ったが、ジアミンの反応性が低くP6FDAの構造が剛直なため、柔軟なフィルムを得ることができなかった。そこで α に示す屈曲性部位を持つ酸無水物:10FEDAを新たに合成し⁵²⁾、350 $^{\circ}\text{C}$ でポリアミド酸の熱硬化を行うことにより十分な強度と柔軟性を持つポリイミドフィルムを得た。このポリイミドは全フッ素化酸無水物の強い電子吸引性によって吸収端が長波長側にシフトするため強い着色を示すが、近赤外域には光の吸収ピークを持たず(図3)^{53,54)}、 Δn も0.004と小さいため理想的な近赤外光用通信材料と考えられる⁵⁵⁾。

5. フッ素化ポリイミドの電子構造と立体化学構造、分子の凝集状態

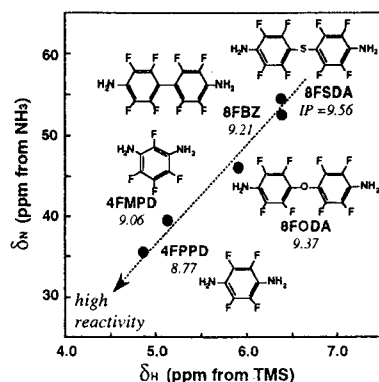
以上に示したように、これまで多くのフッ素化ポリイミドが合成されている。しかしフッ素は最大の電気陰性度を持つとともに炭素との結合(C-F結合)における分極率が小さいため、フッ素の導入がポリイミドの電子構造と立体化学構造に及ぼす効果を予め考慮した分子設計を行わないと、バランスのとれた材料になり得ないばかりか、ポリアミド酸を得ることさえ難しい。

まず、その電気陰性度の高さのために、ポリアミド酸の合成反応(アシル化)において、フッ素又は含フッ素基の導入は酸無水物の反応性を増加させる反面、ジアミンの反応性を極端に低下させる。

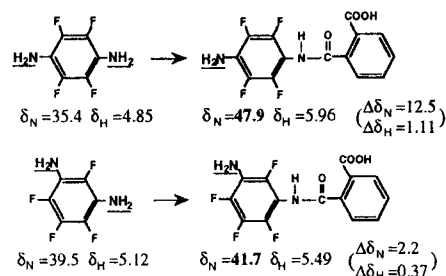
Okudeら⁵⁶⁾はNMR化学シフトがジアミンの反応性の良い指標となることを見出し、筆者ら⁵⁷⁾はこれを用いて18種のジアミンの反応性順列を作製するとともに(図4)、量子化学計算を用いてフッ素化が酸無水物とジアミンの電子状態に



【図4】 ジアミンの電子供与性を反映する¹⁵N NMR化学シフト



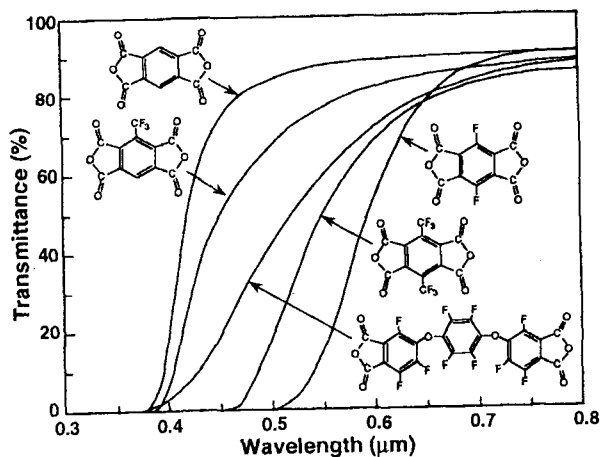
【図5】 全フッ素化ジアミンの反応性を反映する¹⁵Nと¹H NMR化学シフト



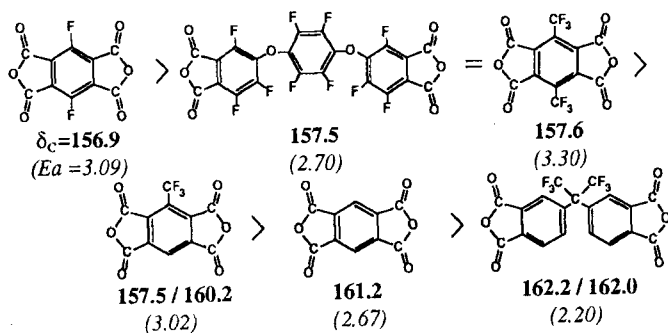
【図6】 全フッ素化ジアミンにおけるモノアシル化後の反応性の逆転

及ぼす影響について考察した。ここで ^1H 、 ^{15}N -NMR化学シフトが小さいほど高反応性であることを示す。フッ素又は含フッ素基はベンゼン環を強く不活性化するため、これらがアミノ基に対してメタ位にある場合(構造式 **d, f, h, i, s, w**)、またはこれらの効果が4級炭素やエーテル結合によって遮断されている場合にのみ高分子量のポリアミド酸が得られる(**j, m, n, u, v**)。しかし、全フッ素化ジアミンではフッ素による反応性の低下が避けられないため、筆者らは図5に示すように ^1H 、 ^{15}N -NMR化学シフトを用いたジアミンの反応性評価を行った⁵¹⁾。その結果、ベンゼン環2つからなるジアミンはどれも反応性が低く、5種の中ではテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミン(4FMPD)が最も高い反応性を示すことが明らかとなった。片方のアミノ基がアシル化された後に、4FMPDと4FPPDの反応性が逆転することに注目されたい(図6)。

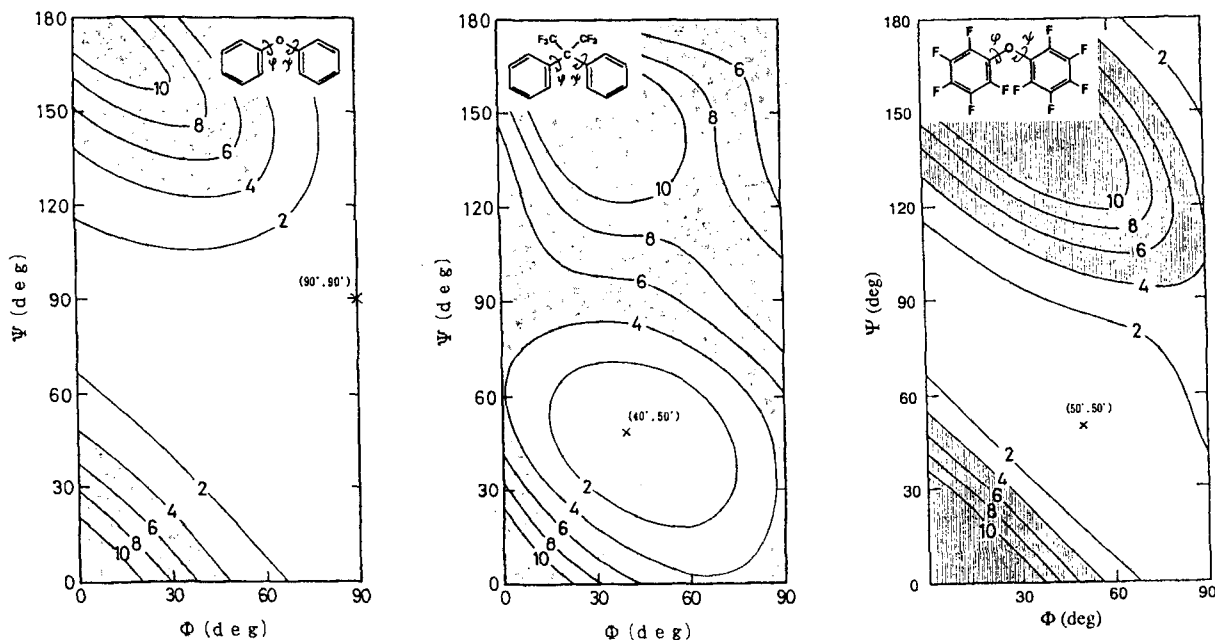
一方、代表的なフッ素化酸無水物である6FDAは、P6FDA, P3FDA, 10FEDAのような他のフッ素化酸無水物とは極めて異なる電子構造を持っている。6FDAがポリイミドの無色透明化に寄与することはよく知られており、フッ素化ポリイミドは透明性ポリイミドの代名詞のようにになっているが、これは-CF₃基の強い電子吸引性が4級炭素で遮断されて酸無水物部分に到達せず、しかも分子鎖間のパッキングが阻害されて分子間電荷移動も起こりにくいという6FDAに特殊な事情による。ポリイミドの着色が分子間あるいは分子内の電荷移動によって決まるのであれば⁵⁹⁾、酸無水物のフッ素化はより強い着色を引き起こすはずであり、事実、図7に示すようにP6FDA, P3FDA, 10FEDAから合成したポリイミドはPMDAから合成したポリイミドよりも強い着色を示す⁵⁹⁾。この結果は、酸無水物の電子吸引性のパラメータであるカルボニル炭素の ^{13}C 化学シフトや量子化学計算より求めた電子親和力によっても支持される⁵⁹⁾(図8)。また、P6FDA, P3FDA, 10FEDAは電子吸引性が非常に強い



【図7】ジアミンにTFDBを用いた場合の可視域における光透過性



【図8】酸無水物カルボニル炭素の ^{13}C NMR化学シフトと電子親和力(計算値)

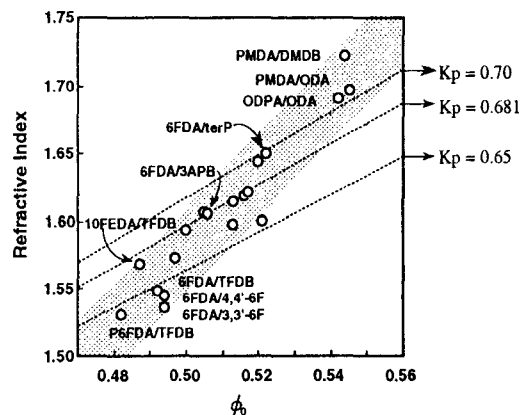


【図9】分子力場法(MMP2)によるポリイミド中の単位構造の回転ポテンシャル(kcal/mol)

め、アシル化反応の速度を向上させる一方、空気中や溶媒中の水分を吸収して容易に開環し、これが高分子量のポリアミド酸を得られにくくする原因ともなるが、6FDAではこのような問題は生じない。

複屈折性や耐熱性(Tg)、溶媒溶解性、熱膨張率、気体透過性のようにポリイミドの立体化学構造や分子鎖の凝集状態を反映する物性を考える上でも、フッ素あるいは含フッ素基の効果は重要である。フッ素は最外殻に3組の非共有電子対があり、これらが原子核と強く相互作用しているため、フッ素原子同士は他の原子間に比べ強い反発を示す。また図9に示すように、2つのベンゼン環がエーテル結合(-O-)で結ばれた場合に比べ、-C(CF₃)₂-基で結ばれた場合や2つのベンゼン環が全フッ素された場合には、とりうるコンホメーションは制限され、しかも2つのベンゼン環がねじれたプロペラ型の構造で安定となる⁶⁰⁾。その結果、フッ素化ポリイミドはフッ素を含まないポリイミドに比べて3次元的なコンホメーションをとりやすく、立体化学構造の異方性を反映する複屈折が小さくなるとともに、秩序構造をとりにくいバルク状態でも高い透明性を保ちやすい。加えてC-F結合の分極率が低いため、フッ素化ポリイミドは分子間の凝集力が弱く、これが分子鎖間のパッキングを阻害して、耐熱性の低下、溶媒溶解性と熱膨張率の増大を引き起こす。岡本ら¹⁰⁾はポリイミドの密度とファンデアワールス体積(V_{vdw})から求めたフリースペース分率(V_f)が、ポリイミド膜の気体の選択透過性と密接な関係にあることを明らかにするとともに、フッ素化ポリイミドの高次構造についても興味深い議論を行っている。6FDA系のポリイミドは、高分子鎖間力の低下とかさ高なCF₃-基の立体障害によってV_fが大きいため、高い気体透過性を示す。それとともに-C(CF₃)₂-基が隣接するベンゼン環の回転運動を抑制するため局所運動性が減少し、拡散過程での選択性低下が抑えられると述べられている。また、筆者ら⁶¹⁾はポリイミドの屈折率とV_{vdw}から分子鎖の凝集状態を表すパッキング係数を評価し、-CF₃基を含むポリイミドは相対的にパッキング係数が小さく凝集状態が疎であることを明らかにした(図10)。ポリイミドの側鎖にフルオロアルキル基が結合した場合にはこの効果がさらに強く現れるが、10FEDAのようにフッ素がベンゼン環に直接結合している場合には、パッキング係数の低下は見られるもののそれほど顕著な効果は見られない。

一方、誘電率や屈折率、吸水率などの物性は、ポリイミドに占めるフッ素原子とイミド基の含有率でほぼ決定され、化学構造(一次構造)や電子構造にはあまり関係がない。そのためこれらの物性のみを制御することが目的であれば、ジアミンの反応性と得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で、合成あるいは入手しやすいフッ素化酸無水物あるいはフッ素化ジアミンを選択すればよい。



[図10] 屈折率とファンデアワールス体積から計算したポリイミドのパッキング定数; Kp

一方、誘電率や屈折率、吸水率などの物性は、ポリイミドに占めるフッ素原子とイミド基の含有率でほぼ決定され、化学構造(一次構造)や電子構造にはあまり関係がない。そのためこれらの物性のみを制御することが目的であれば、ジアミンの反応性と得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で、合成あるいは入手しやすいフッ素化酸無水物あるいはフッ素化ジアミンを選択すればよい。

一方、誘電率や屈折率、吸水率などの物性は、ポリイミドに占めるフッ素原子とイミド基の含有率でほぼ決定され、化学構造(一次構造)や電子構造にはあまり関係がない。そのためこれらの物性のみを制御することが目的であれば、ジアミンの反応性と得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で、合成あるいは入手しやすいフッ素化酸無水物あるいはフッ素化ジアミンを選択すればよい。

6. フッ素化ポリイミドの今後

以上示したように、エレクトロニクス用ポリイミドに要求される低誘電率、低熱膨張率、化学的・熱的安定性、あるいは光通信用ポリイミドに要求される高光透過性、低複屈折性、低吸水性、屈折率制御性などの諸特性を満足する高性能なフッ素化ポリイミドが開発されつつある。中でもTrofimenko³⁰⁾とAumanら^{31,32)}によって開発されたポリイミド(α , γ)は、エレクトロニクス用途に要求される特性を単独でほぼ満足するものと考えられる。また、筆者らが開発した全フッ素化ポリイミド(α - ζ)は、光通信用途、特にOEIC用の光導波路材料に要求される特性をほぼ満足していると考えている。但し、フッ素化ポリイミド以外にもTeflon-AFのように優れた電気・光学特性と耐熱性を持つ高分子が知られており(表1)、今後は低価格化の可能性も含めて、フッ素化ポリイミドが真に実用的な材料となりうるかどうかが評価される段階に入っていくものと考えられる。

[表1] 光学用全フッ素化高分子とPTFEの比較

	Teflon®AF - DuPont	Cytop® - Asahi Glass	PTFE
Perfluoropolymer			$-(CF_2-CF_2)-$
Morphology	Amorphous	Amorphous	Semicyrystalline
Fluorine Content, wt%	67.1, 65.0	67.9	76.0
Glass Transition Temp, °C	160, 240 *	108	-
Melting Point, °C	-	-	327
Dielectric Constant	1.89 - 1.93	2.1 - 2.2	2.1
Refractive Index	1.29 - 1.31	1.35	1.38
Optical Transmittance, % (Visible region)	>95	95	opaque

* Glass transition temperature of no TFE content is higher than 300°C

7. 文 献

1. 井原清彦, 越谷信三, 'フッ素系ポリマー', 高分子素材ワールド-23, 共立出版 (1990)
2. F. E. Rogers, U.S. Patent 3 356 648 (1964)
3. J. P. Crichtley, P. A. Grattan, M. A. Whitte, and J. S. Pippett, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1789 (1972).
4. J. P. Crichtley, P. A. Grattan, M. A. Whitte, and J. S. Pippett, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1809 (1972).
5. H. H. Hohen, U.S. Patent 3 822 202 (1974)
6. A. K. St.Clair and T. L. St.Clair, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 62 (1984).
7. A. K. St.Clair and W. S. Slempe, *SAMPE J.* **21**, 28 (1985).
8. A. K. St.Clair and T. L. St.Clair, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, 96 (1986).
9. A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, and W. P. Winfree, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 28 (1988).
10. 岡本健一, 田中一宏, 高分子, **42**, 682 (1993) とその引用文献
11. S. Ishibashi, M. Hirayama, T. Matsuura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **225**, 99 (1993)
12. T. Omote, H. Mochizuki, K. Koseki, and T. Yamaoka, *Macromolecules*, **23**, 4796 (1990).
13. S. Nishi and S. Sasaki, in *Polyimides: fundamental aspects and technological applications*, M. Ghosh and K. Mittal, eds., Marcel Dekker, New-York 1994, (in press).
14. T. Ichino, S. Sasaki, T. Matsuura, and S. Nishi, *J. Polym. Sci., Part A*, **28**, 323 (1990).
15. B. C. Auman, D. P. Higley, and K. V. Scherer, *Polym. Prepr.*, **34**(1), 389 (1993).
16. 湯左正巳, 武田信司, 宮寺康夫, 高分子学会予稿集, **39**(7), 2089 (1990).
17. S. Numata, S. Oohara, K. Fujisaki, J. Imaizumi, and N. Kinjo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 101 (1986)
18. T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
19. T. Matsuura, N. Yamada, S. Nishi, and Y. Hasuda, *Macromolecules*, **26**, 419 (1993).
20. F. W. Harris and S. L. C. Hsu, *High Perform. Polym.*, **1**, 1 (1989)
21. F. W. Harris, S. L. C. Hsu, and C. C. Tso, *Polym. Prepr.*, **31**(1), 342 (1990).
22. F. W. Harris, S. L. C. Hsu, C. J. Lee, B. S. Lee, F. Arnold, and S. Z. D. Cheng, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **227**, 3 (1991).
23. S. Z. D. Cheng, Z.-Q. Wu, M. Eashoo, S. L.-C. Hsu, and F. W. Harris, *Polymer*, **32**, 1803 (1991).
24. M. K. Gerber, J. R. Pratt, A. K. St.Clair, and T. L. St. Clair, *Polym. Prepr.*, **31**(1), 340 (1990).
25. R. A. Buchanan, R. F. Mundhenke, and H. C. Lin, *Polym. Prepr.*, **32**(2), 193 (1991).
26. M. E. Rogers, H. Grubbs, A. Brennan, R. Mercier, D. Rodrigues, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Proc. of the 4th Intl. Conf. on Polyimides*, Ellenville, NY, Oct. 30 - Nov. 1, 1991, pp. 33-40.
27. G. Hougham and G. Tesoro, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 369 (1989).
28. A. C. Misra, G. Tesoro, G. Hougham, and S. M. Pendharkar, *Polymer*, **33**, 1078 (1992).
29. T. Matsuura, M. Ishizawa, Y. Hasuda, and S. Nishi, *Macromolecules*, **25**, 3540 (1992).
30. S. Trofimenko, *Proc. of the 4th Intl. Conf. on Polyimides*, Ellenville, NY, Oct. 30 - Nov. 1, 1991, pp. 3-14.
31. B. C. Auman, *Proc. of the 4th Intl. Conf. on Polyimides*, Ellenville, NY, Oct. 30 - Nov. 1, 1991, pp. 15-32.
32. B. C. Auman and S. Trofimenko, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **66**, 253 (1992).
33. A. E. Feiring, B. C. Auman, and E. R. Wonchoba, *Macromolecules*, **26**, 2779 (1993).
34. K. Furuya, B.I. Miller, L.A. Coldman, and R.E. Howard, *Electron. Lett.* **18**, 204 (1982)
35. 安藤慎治, 平田泰興, 山本二三男, 高分子学会予稿集, **40**(3), 826 (1991)
36. 安藤慎治, 岩沢晃, 山本二三男, 高分子学会予稿集, **40**(3), 827 (1991)
37. R. Reuter, H. Franke, and C. Feger, *Appl. Optics*, **27**, 4565 (1988).
38. C. Feger, R. Reuter, and R. Franke, *ANTEC*, 1594 (1991)
39. 佐々木重邦, 安藤慎治, 松浦徹, 平田泰興, 山本二三男, 高分子学会予稿集, **41**(7), 2845 (1992)
40. S. Sasaki, T. Matsuura, S. Nishi, and S. Ando, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **227**, 49 (1991).
41. T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Electron. Lett.*, **29**, 269 (1993).
42. T. Matsuura, S. Ando, S. Matsui, S. Sasaki, and F. Yamamoto, *Electron. Lett.*, **29**, 2107 (1993).
43. M. H. Wu, S. Yamada, R. F. Shi, Y. M. Cai, and A. F. Garito, *Polym. Prepr.*, **35**(2), 103 (1994).
44. A. J. Beuhler, D. A. Wargowski, T. C. Kowalczyk, and K. D. Singer, *SPIE*, **1849**, 92 (1993).
45. 丸尾容子, 佐々木重邦, 玉村敏昭, 高分子学会予稿集, **43**(3), 1111 (1994)
46. 佐々木重邦, 丸尾容子, 玉村敏昭, 応用物理学会秋季大会予稿集, 953 (1994)
47. S. Ando, T. Sawada, and Y. Inoue, *Electron. Lett.*, **29**, 2143 (1993).
48. S. Ando, T. Sawada, and Y. Inoue, in *Polymers for Microelectronics, Resists and Dielectrics*, H. Ito, S. Tagawa, and K. Horie, eds., *ACS Symp. Ser.*, American Chemical Society, 1994, (in press).
49. 安藤慎治, 澤田孝, 井上靖之, 高分子学会予稿集, **43**(3), 1112, 1113, 1114 (1994)
50. S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858 (1992).
51. S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, in *Polymers for Microelectronics, Resists and Dielectrics*, L.F. Thompson, C. G. Willson, and S. Tagawa, eds., *ACS Symp. Ser.*, No.537, American Chemical Society, 1994, pp.304-322.
52. 佐々木重邦, 松浦徹, 高分子学会予稿集, **40**(3), 829 (1991)
53. 安藤慎治, 松浦徹, 佐々木重邦, 高分子学会予稿集, **42**(3), 1143 (1993)
54. 松浦徹, 安藤慎治, 佐々木重邦, 高分子学会予稿集, **43**(3), 1110 (1994)
55. S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *CHEMTECH*, (will be published in the December issue of 1994).
56. K. Okude, K. Tochigi, and H. Shimanoki, *Proc. Chem. Soc. Jpn.*, **3C315** (1990).
57. S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki, *J. Polym. Sci., Part A*, **30**, 2285 (1992).
58. B. V. Kotov, T. A. Gordina, V. S. Voishchev, O. V. Kolniov, and A. N. Pravednikov, *Polym. Sci. USSR*, **A19**, 711 (1977)
59. 安藤慎治, 松浦徹, 佐々木重邦, 高分子学会予稿集, **41**(3), 956 (1992)
60. 安藤慎治, 松浦徹, 佐々木重邦, 高分子学会予稿集, **41**(3), 957 (1992)
61. 安藤慎治, 高分子論文集, **51**, 251 (1994).