

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-314732

(43) 公開日 平成4年(1992)11月5日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 G 73/10

識別記号

N T F

庁内整理番号

9285-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-106484

(22) 出願日 平成3年(1991)4月12日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 佐々木 重邦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 松浦 徹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54) 【発明の名称】 フッ素化ポリアミド酸、フッ素化ポリイミド及びそれらの製造方法

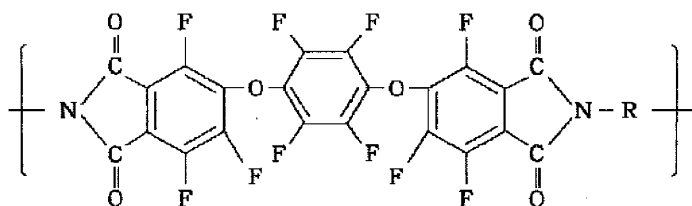
(57) 【要約】

* ック光学材料を提供する。

【目的】 光電子集積回路を作製するのに十分な耐熱性があり、近赤外域において光透過損失の少ないプラスチック*

【構成】 一般式(化1)：

【化1】



(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する2価の有機基を示す)で表される繰返し単位を含有するフッ素化ポリイミド。その中間体であるフッ素化ポリアミド酸。それらを、相当するテトラカルボン酸とジアミンとの反応

で製造する製造方法。

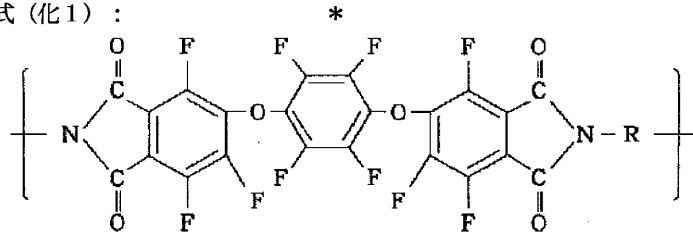
【効果】 該フッ素化ポリイミドは近赤外領域での光透過性が優れ、光通信用光学材料として有用である。

1

2

【特許請求の範囲】

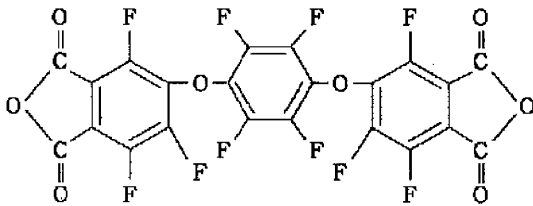
【請求項1】 下記一般式(化1)：



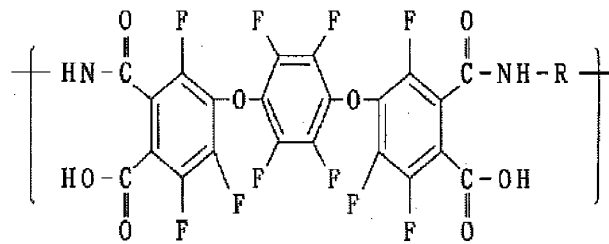
(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する2価の有機基を示す)で表される繰返し単位を含有することを特徴とするフッ素化ポリイミド。

【請求項2】 下記式(化2)：

【化2】



で表される1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフ※20



(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する2価の有機基を示す)で表される繰返し単位を含有することを特徴とするフッ素化ポリアミド酸。

【請求項4】 式(化2)で表される酸二無水物、又はそのテトラカルボン酸、若しくはその反応性誘導体と、一般式(化3)で表される有機ジアミンとを反応させることを特徴とする請求項3に記載のフッ素化ポリアミド酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はC-H結合の少ないフッ素化ポリイミドに関し、特に光電子集積回路(OEIC)における光導波路の光学材料として使用可能な低光損失率ポリイミドに関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック材料は、無機系の材料に比べて軽量であり、耐衝撃性、加工性に優れ、取扱いが容易であるなどの優れた特徴を有しているため、これまでも光ファイバーや光ディスク用基板、光学用レンズなど様々な光学用途に用いられてきた。中でもプラスチックをOEICにおける光導波路など、近赤外域(波長=0.8~2.5μm)での光学材料として用いる場合、無機系の材料と比較してまず問題となるのは大きな光損

※ルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、又はそのテトラカルボン酸、若しくはその反応性誘導体と、下記一般式(化3)：

【化3】 H₂N-R-NH₂

(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する2価の有機基を示す)で表される有機ジアミンとを反応させ、得られる相当するフッ素化ポリアミド酸を閉環させることを特徴とする請求項1に記載のフッ素化ポリイミドの製造方法。

【請求項3】 下記一般式(化4)：

【化4】

失である。プラスチックにおける損失原因には大きく分けて光の散乱と光の吸収の2つがあるが、光通信に用いられる波長が今後、長波長域へ移る(0.85μmから1.3μm~1.5μmへ)に従って、後者の原因、つまり分子構造に本質的な振動吸収による損失が支配的となり、プラスチック光学材料の光導波特性に大きな制約をもたらすものと考えられる。特にPMMAやPSのように、分子鎖内に炭素-水素結合(C-H結合)を有するものは高調波の吸収強度が減衰しにくいこともあって、近赤外域での光損失は大きなものとなっている。このC-H結合に起因する高調波を小さくし、かつ長波長側へシフトさせるためには、分子鎖内の水素を重水素(D)あるいはフッ素(F)で置換することが提案されており、PMMAやPS中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料については具体的な検討が既になされている[例えば戒能俊邦、アプライドフィジクス レターズ (Appl. Phys. Lett.)第48巻、第757頁(1986年)参照]。しかし、これらのプラスチック光学材料は、例えば基板上でのOEIC作製に必要な耐熱性(260℃)を持たないため、光電子集積回路等に適用するには工程上種々の工夫が必要である。一方、ポリイミド樹脂はプラスチックの中で最も耐熱性の優れたものの一つとして知られており、光学材料への適用も最近検

討 (IBM、ハネウェル、NTT) され始めている。しかしこれまでに検討されたすべてのポリイミドは分子鎖中にフェニル基のC-H結合を多数有するため、C-H結合の伸縮振動の高調波あるいはC-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音が現れ、近赤外域には大きな吸収損失が存在している。

【0003】

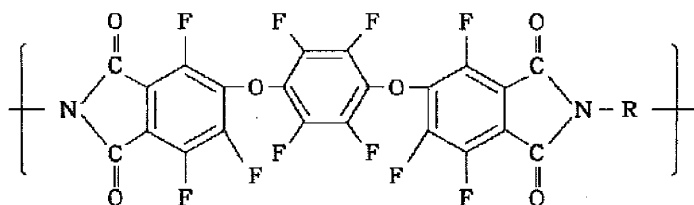
【発明が解決しようとする課題】すなわち近赤外域でのOEIC用光学材料として用いるプラスチック材料には、耐熱性の不足とC-H結合の存在に基づく大きな光*

*損失という問題があった。本発明はこのような現状に堪がみてなされたものであり、その目的は光電子集積回路を作製するのに十分な耐熱性があり、近赤外域において光透過損失の少ないプラスチック光学材料を提供することにある。

【0004】

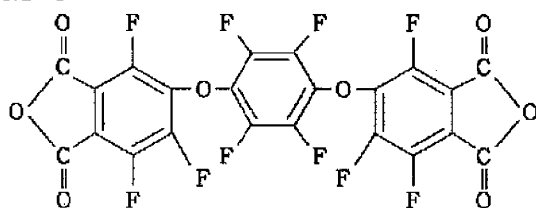
【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明はフッ素化ポリイミドに関する発明であって、下記一般式(化1)：

【化1】

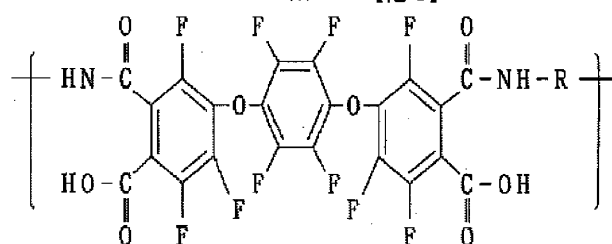


(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する2価の有機基を示す)で表される繰返し単位を含有することを特徴とする。また、本発明の第2の発明は、第1の発明のフッ素化ポリイミドの製造方法に関する発明であって、下記式(化2)：

【化2】



※



(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する2価の有機基を示す)で表される繰返し単位を含有することを特徴とする。更に、本発明の第4の発明は、第3の発明のフッ素化ポリイミドの製造方法に関する発明であって、式(化2)で表される酸二無水物、又はそのテトラカルボン酸、若しくはその反応性誘導体と、一般式(化3)で表される有機ジアミンとを反応させることを特徴とする。

【0005】本発明者らは、種々の既存のポリイミド及びポリイミド光学材料について、その赤外域、近赤外域の吸収スペクトルを測定し、近赤外域での光損失を算出すると共に、その原因について鋭意検討した。その結果、近赤外域で大きな光損失を引起す原因の第1は、アルキル基やフェニル環等におけるC-H結合の伸縮振動の高調波吸収、及びC-H結合の伸縮振動の高調波と

※で表される1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、又はそのテトラカルボン酸、若しくはその反応性誘導体と、下記一般式(化3)：

【化3】 $H_2N-R-NH_2$

(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する2価の有機基を示す)で表される有機ジアミンとを反応させ、得られる相当するフッ素化ポリイミド酸を閉環させることを特徴とする。また、本発明の第3の発明は、フッ素化ポリイミド酸に関する発明であって、下記一般式(化4)：

【化4】

変角振動の結合音による吸収であることが明らかとなった。

【0006】本発明のフッ素化ポリイミドは原料の酸二無水物成分のフェニル環の炭素に結合するすべての1個元素をフッ素とし、繰返し単位内にC-H結合を持たない構造とすることによって、近赤外域での最大の光損失原因であるC-H結合に基づく振動吸収を小さくし、またイミド結合を主鎖構造に導入してポリイミドとすることによって、光電子集積回路を作製する上での十分な耐熱性(260℃以上)を持たせることができる。

【0007】本発明のフッ素化ポリイミドを製造する時に使用する有機ジアミンとしては次のようなものが挙げられる。m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノデュレン、4-(1H, 1H, 11H-エイコサフルオ

5

ロウンデカノキシ) - 1, 3-ジアミノベンゼン、4-
 (1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ) - 1,
 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオ
 ロ-1-ヘプタノキシ) - 1, 3-ジアミノベンゼン、
 4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ)
 - 1, 3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェ
 ノキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4- (2, 3,
 5, 6-テトラフルオロフェノキシ) - 1, 3-ジアミ
 ノベンゼン、4- (4-フルオロフェノキシ) - 1, 3
 -ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H, 2H, 2H-
 パーフルオロ-1-ヘキサノキシ) - 1, 3-ジアミノ
 ベンゼン、4- (1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオ
 ロ-1-ドデカノキシ) - 1, 3-ジアミノベンゼン、
 p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、
 2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミ
 ン、2, 5-ジアミノペンゾトリフルオリド、ビス
 (トリフルオロメチル) フェニレンジアミン、ジアミノ
 (ペンタフルオロエチル) ベンゼン、2, 5-ジアミノ
 (パーフルオロヘキシル) ベンゼン、2, 5-ジアミノ
 (パーフルオロブチル) ベンゼン、ベンジジン、2,
 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジ
 ジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジ
 メトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチ
 ルベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、2,
 2'-ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4'-ジアミ
 ノビフェニル、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル)
 - 4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ
 ジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメ
 タン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2
 -ビス (p-アミノフェニル) プロパン、3, 3'-ジ
 メチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,
 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタ
 ン、1, 2-ビス (アニリノ) エタン、2, 2-ビス
 (p-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1,
 3-ビス (アニリノ) ヘキサフルオロプロパン、1, 4
 -ビス (アニリノ) オクタフルオロプロパン、1, 5-
 ビス (アニリノ) デカフルオロペンタン、1, 7-ビス
 (アニリノ) テトラデカフルオロヘプタン、2, 2'-
 ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4'-ジアミノジフ
 ェニルエーテル、3, 3'-ビス (トリフルオロメチ
 ル) - 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,
 3', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -
 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビ
 ス (トリフルオロメチル) - 4, 4'-ジアミノペンゾ
 フェノン、4, 4'-'-ジアミノ-p-テルフェニル、
 1, 4-ビス (p-アミノフェニル) ベンゼン、p-ビ
 ス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)
 ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) ビス (トリフル
 オロメチル) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) テトラ
 キス (トリフルオロメチル) ベンゼン、4, 4'-'-'-

6

ジアミノ-p-クオターフェニル、4, 4'-ビス
 (p-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2-ビス
 {4- (p-アミノフェノキシ) フェニル} プロパン、
 4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシフェニル) ジフ
 ェニルスルホン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェ
 ノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-
 ビス {4- (3-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサ
 フルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (2-アミノフ
 ェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2
 -ビス {4- (4-アミノフェノキシ) - 3, 5-ジメ
 チルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス
 {4- (4-アミノフェノキシ) - 3, 5-ジトリフル
 オロメチルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、4,
 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェ
 ノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-3
 -トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4,
 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェ
 ノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス (3-ア
 ミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニル
 スルホン、2, 2-ビス {4- (4-アミノ-3-トリ
 フルオロメチルフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオ
 ロプロパン、ビス { (トリフルオロメチル) アミノフェ
 ノキシ} ビフェニル、ビス [{ (トリフルオロメチル) ア
 ミノフェノキシ} フェニル] ヘキサフルオロプロパン、
 ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノナフタレ
 ン、2, 6-ジアミノナフタレン、ビス {2- [(アミ
 ノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロイソプロピル
 ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラ
 メチルジシロキサン、1, 4-ビス (3-アミノプロピ
 ルジメチルシリル) ベンゼン、ビス (4-アミノフェニ
 ル) ジエチルシラン等がある。なお、本発明において
 は、上記有機ジアミン以外に、例えばジアミノテトラ
 (トリフルオロメチル) ベンゼン、オクタフルオロベン
 ジジン、ビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-
 アミノフェニル) エーテル、ビス (2, 3, 5, 6-テ
 トラフルオロ-4-アミノフェニル) スルフィドのよう
 なアミノ基以外に水素を含有しない有機ジアミンを併用
 してもよい。

【0008】本発明のポリアミド酸の製造方法は、通常
 のポリアミド酸の製造条件同じでよく、一般的にはN-
 メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミ
 ド (DMAc)、N, N-ジメチルホルムアミドなどの
 極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミ
 ンまたテトラカルボン酸成分とも単一化合物で用いるば
 かりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸成分
 を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単
 一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカ
 ルボン酸成分のモル数の合計が等しいか、ほぼ等しくな
 るようにする。

【0009】酸無水物を複数の混合物として用いる場合

に、本発明で使用する酸二無水物〔式(化2)〕、又は
 テトラカルボン酸、若しくはその反応性誘導体以外のもの
 を併用することができる。酸無水物、テトラカルボン
 酸並びにその反応性誘導体としての酸塩化物、エステル
 等としてはここではテトラカルボン酸としての例を挙げ
 るとジフルオロピロメリット酸、(トリフルオロメチル)
 ピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメ
 リット酸、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット
 酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス〔3,
 5-ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ〕ピロメリッ
 ト酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン
 酸、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニル
 エーテル、2, 3', 3, 4'-テトラカルボキシジフ
 ェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノン
 テトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ
 ナフタレン、1, 4, 5, 7-テトラカルボキシナフタ
 レン、1, 4, 5, 6-テトラカルボキシナフタレン、
 3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルメタ
 ン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニル
 スルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)
 プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)
 ヘキサフルオロプロパン、5, 5'-ビス(トリフル
 オロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカル
 ボキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラキス
 (トリフルオロメチル)-3, 3', 4, 4'-テトラ
 カルボキシビフェニル、5, 5'-ビス(トリフルオロ
 メチル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフ
 ェニルエーテル、5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)
 -3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフ
 ェノン、ビス〔(トリフルオロメチル)ジカルボキシ
 フェノキシ〕ベンゼン、ビス〔(トリフルオロメチル)ジ
 カルボキシフェノキシ〕(トリフルオロメチル)ベンゼ
 ン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメ
 チル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス
 (トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシ
 フェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼ
 ン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシペリレン、
 2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)
 フェニル〕プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シ
 クロペンタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス〔4-
 (3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサ
 フルオロプロパン、ビス〔(トリフルオロメチル)ジカ
 ルボキシフェノキシ〕ビフェニル、ビス〔(トリフル
 オロメチル)ジカルボキシフェノキシ〕ビス(トリフル
 オロメチル)ビフェニル、ビス〔(トリフルオロメチル)
 ジカルボキシフェノキシ〕ジフェニルエーテル、ビス
 (ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)
 ビフェニル、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-
 ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3,
 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、

10

20

30

40

50

1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェ
 ノキシ)テトラフルオロベンゼン、ヘキサフルオロ-
 3, 3', 4, 4'-オキシビスフタル酸、1, 3-ビ
 ス(3, 4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシ
 ロキサン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメ
 チルシラン等が挙げられる。この中でピロメリット酸二
 無水物のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含
 フッ素酸二無水物であるトリフルオロメチルピロメリッ
 ト酸二無水物、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロ
 メリット酸二無水物、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチ
 ル)ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63
 -165056号明細書に記載されている。

【0010】前述のポリアミド酸などの重合溶液におい
 て、その溶液の濃度は5~40重量%(10~25重量
 %であることが好ましい)、また前記ポリマー溶液の回
 転粘度(25℃)は、50~5000ポアズであることが
 好適である。

【0011】本発明の低光損失率フッ素化ポリイミドの
 フィルム製造法としては、通常のポリイミドの製造法が
 使用できる。例えばポリアミド酸溶液を、アルミ板上に
 スピンコートし、窒素雰囲気下で70℃から200℃ま
 で段階的に加熱(70℃2時間、160℃1時間、25
 0℃30分、350℃1時間)し、イミド化する。その
 後、このアルミ板を10%塩酸に浸し、アルミ板を溶解
 してポリイミドフィルムを得ることができる。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明のフッ素化ポリア
 ミド酸及びフッ素化ポリイミドについて詳細に説明する
 が、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
 下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトル
 におけるカルボニル基の対称、及び非対称伸縮振動によ
 る特性吸収から行った。また、光透過性は紫外-可視吸
 収スペクトルを測定することで行った。

【0013】実施例1

三角フラスコに1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリ
 フルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水
 物2.91gと2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)
 -4, 4'-ジアミノビフェニル1.60g及びDMA
 c18gを入れた。これを室温、乾燥窒素気流中で48
 時間かくはんし、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。
 これをシリコンウェハにキャストし、オープン中で70
 ℃2時間、160℃1時間、250℃30分、350℃
 1時間加熱イミド化を行った。この試料を10%塩酸水
 溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを
 得た。このポリイミドフィルムの赤外吸収スペクトルを
 測定するとイミド基に特有の吸収が、1785cm⁻¹に
 現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。こ
 のポリイミドフィルムの波長0.8~2.0μmの範囲
 での光の吸収は以下に示す比較例1で作製した従来のポ
 リイミドフィルムに比べて小さかった(図1)。すなわ

ち、図1の実線は実施例1のフッ素化ポリイミド、破線は比較例1のポリイミドにおける、それぞれ光の吸光度の波長依存性を示すグラフである。図1において縦軸は吸光度(任意単位)、横軸は波長(μm)を示す。

【0014】実施例2

三角フラスコに1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物5.82gと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル2.00g及びDMAc 50gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収は以下に示す比較例1で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。

【0015】実施例3

三角フラスコに1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物5.82gと4, 4'-ジアミノジフェニルメタン1.98g及びDMAc 50gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収は以下に示す比較例3で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。

【0016】実施例4

三角フラスコに1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物5.82gと4, 4'-ビス〔3-トリフルオロメチル〕-4-アミノフェノキシ〕ビフェニル5.04g及びDMAc 80gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収は以下に示す比較例4で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。

【0017】実施例5

三角フラスコに1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物5.82gと2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.34g及びDMAc 70gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収は以下に示す比較例5で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。

【0018】実施例6

三角フラスコに1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物5.24gと2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物0.44gと2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル3.20g及びDMAc 76gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィ

ルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収は以下に示す比較例1で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。

【0019】実施例7

三角フラスコに1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物5.82gと2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル2.88gと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル0.20g及びDMAc 76gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収は以下に示す比較例1で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。

【0020】比較例1

三角フラスコに2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物4.44gと2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル3.20g及びDMAc 40gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、1.1 μm 付近にC-H結合の伸縮振動の3倍音による吸収が、また1.4 μm 付近には、C-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収が、また1.65 μm 付近にはC-H結合の伸縮振動の2倍音に起因する吸収が強く現れた。これらを図1に示す。

【0021】比較例2

三角フラスコに2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物4.44gと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル2.00g及びDMAc 50gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、比較例1の吸収スペクトルとほぼ同様の吸収が現れた。

【0022】比較例3

三角フラスコに2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物4.44gと4, 4'-ジアミノジフェニルメタン1.98g及びDMAc 50gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μm の範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、比較例1の吸収スペクトルとほぼ同様の吸収が現れた。

【0023】比較例4

三角フラスコに2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物4.44gと4, 4'-ビス〔3-(トリフルオロメチル)-4-ア

ミノフェノキシ] ピフェニル5.04g及びDMAc 80gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μ mの範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、比較例1の吸収スペクトルとほぼ同様の吸収が現れた。

【0024】比較例5

三角フラスコに2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物4.44gと2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.34g及びDMAc 70gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~2.0 μ m

の範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、比較例1の吸収スペクトルとほぼ同様の吸収が現れた。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば新規なフッ素化ポリアミド酸及びフッ素化ポリイミドが提供され、該フッ素化ポリイミドは従来のものとは異なっており、近赤外領域での光透過性が優れ、光通信用光学材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 実線は実施例1のフッ素化ポリイミド、破線は比較例1のポリイミドにおける、それぞれ光の吸光度の波長依存性を示すグラフである。

【図1】

