

(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4-314733

(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 8 頁)

(21) 出願番号

特願平3-106516

(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 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

(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

(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

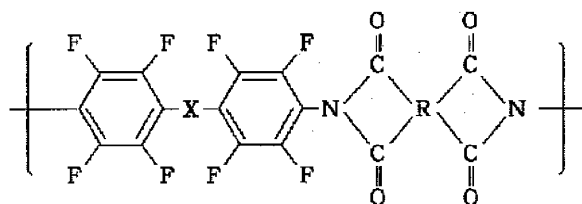
(57) 【要約】

* 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XはO又はSを、Rは少なくとも1個の水素を含む4価の有機基を示す)で表される繰返し単位を含む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。それらの、相当するテトラカルボン酸類

とジアミンとの反応による製造方法。

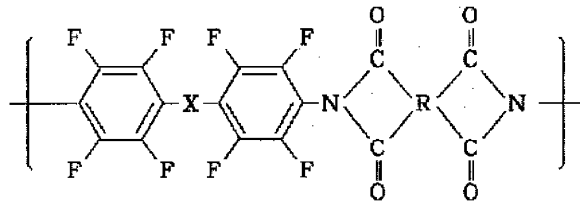
【効果】 近赤外領域での光透過性が優れ、光通信用光学材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(化1)：

* 【化1】

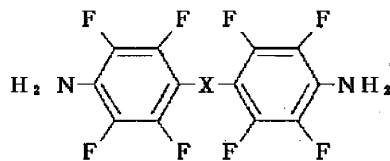
*



(式中XはO又はSを、Rは少なくとも1個の水素を含有する4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。

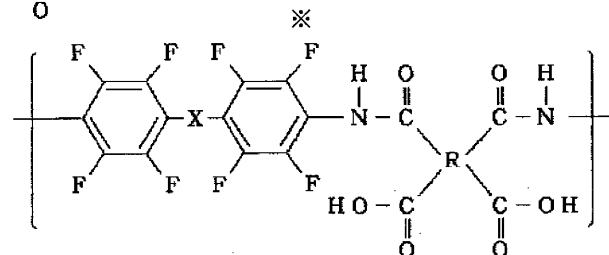
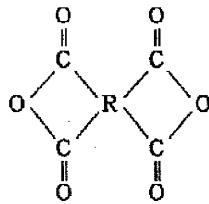
【請求項2】 下記一般式(化2)：

【化2】



(式中XはO又はSを示す)で表されるジアミンと、下記一般式(化3)：

【化3】



(式中XはO又はSを、Rは少なくとも1個の水素を含有する4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】 一般式(化2)で表されるジアミンと、一般式(化3)で表されるテトラカルボン酸二無水物、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

※(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する4価の有機基を示す)で表されるテトラカルボン酸二無水物、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】

20

40

50

易であるなどの優れた特徴を有しているため、これまで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

ヘ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種々の工程上の工夫が必要となる。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。

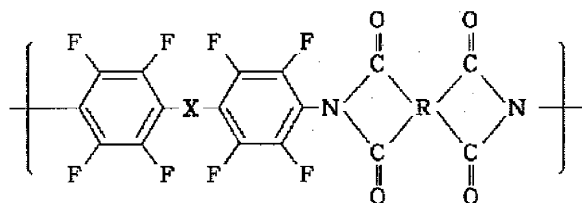
【0003】

【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】

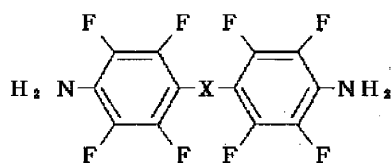
【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明はフッ素化ポリイミドに関する発明であって、下記一般式(化1)：

【化1】



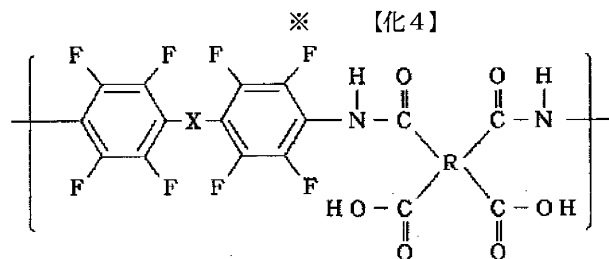
(式中XはO又はSを、Rは少なくとも1個の水素を含有する4価の有機基を示す)で表される繰返し単位を含有することを特徴とする。また、本発明の第2の発明は、第1の発明のフッ素化ポリイミドの製造方法に関する発明であって、下記一般式(化2)：

【化2】



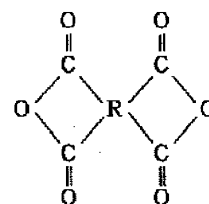
(式中XはO又はSを示す)で表されるジアミンと、下記一般式(化3)：

【化3】



(式中XはO又はSを、Rは少なくとも1個の水素を含有する4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。そして、本発明の第4の発明は、第3の発明のフッ素化ポリアミド酸の製造方法に関する発明であって、一般式(化2)で表されるジアミンと、一般式(化3)で表されるテトラカルボン酸二無水物、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を反応させることを特徴とする。

※



(式中Rは少なくとも1個の水素を含有する4価の有機基を示す)で表されるテトラカルボン酸二無水物、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。また、本発明の第3の発明は、フッ素化ポリアミド酸に関する発明であって、下記一般式(化4)：

【化4】

【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変角振動の結合音による吸収であることが明らかとなつ

7

8

キサノキシ) - 1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1
H, 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
ノベ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、ジアミノテトラ (トリフル
オロメチル) ベンゼン、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、オク
タフルオロベンジジン、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) オクタフルオロブタン、
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
ノベンゾフェノン、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', 4', 4'-ジアミノ-p-クオーターフェニル、
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
40

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。

【0009】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。

【0010】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。

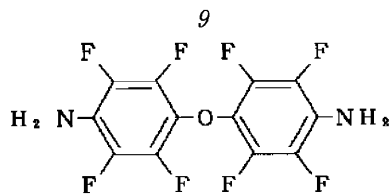
【0011】

【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。

【0012】実施例1

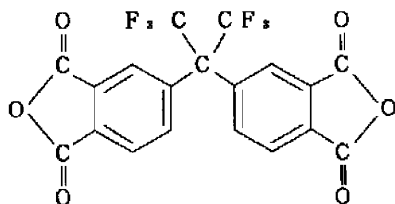
三角フラスコに下記構造式 (化5) で示されるビス
(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニ
ル) エーテル:

【化5】



6. 883 g (20.00mmφ1) と下記構造式 (化6) で示される 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:

【化6】

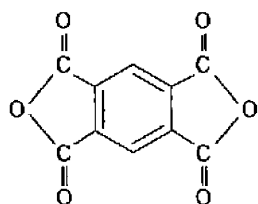


8. 885 g (20.00mmφ1)、及びDMAc 89 gを入れた。これを室温、乾燥窒素気流中で48時間かくはんし、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。これをシリコンウェハにキャストし、オープン中で70℃2時間、160℃1時間、250℃30分、350℃1時間加熱イミド化を行った。この試料を10%塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの赤外吸収スペクトルを測定するとイミド基に特有の吸収が、 1785 cm^{-1} に現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。このポリイミドフィルムの波長0.8~1.7μmの範囲での光の吸収を測定したところ、図1に示すとおり、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。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。図中、縦軸は吸光度 (任意単位)、横軸は波長 (μm) を示す。

【0013】実施例2

三角フラスコにビス (2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) エーテル6.883 g (20.00mmφ1) と下記構造式 (化7) で示されるピロメリット酸二無水物:

【化7】



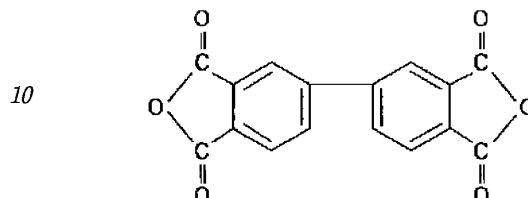
4. 362 g (20.00mmφ1)、及びDMAc 64 gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~1.7μmの範囲での光の吸収は以下に示す比較例2で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小

さかった。

【0014】実施例3

三角フラスコにビス (2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) エーテル6.883 g (20.00mmφ1) と下記構造式 (化8) で示されるピフェニルテトラカルボン酸二無水物:

【化8】

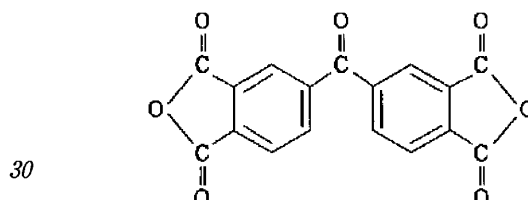


5. 884 g (20.00mmφ1)、及びDMAc 72 gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~1.7μmの範囲での光の吸収は以下に示す比較例3で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。

20 【0015】実施例4

三角フラスコにビス (2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) エーテル6.883 g (20.00mmφ1) と下記構造式 (化9) で示されるベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物:

【化9】

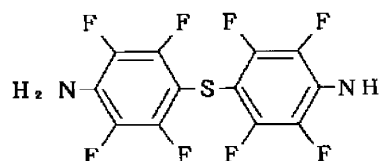


6. 445 g (20.00mmφ1)、及びDMAc 76 gを入れた。これを実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長0.8~1.7μmの範囲での光の吸収は以下に示す比較例4で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。

【0016】実施例5

三角フラスコに下記構造式 (化10) で示されるビス (2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) スルフィド

【化10】



7. 205 g (20.00mmφ1) 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8.885 g (20.00mmφ1)、及

びDMAc 91 g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0.8~1.7 μ m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。

【0017】実施例6

三角フラスコにビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド7.205 g (20.00 mmol)とピロメリット酸二無水物4.362 g (20.00 mmol)、及びDMAc 66 g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0.8~1.7 μ mの範囲での光の吸収は以下に示す比較例6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7

三角フラスコにビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド7.205 g (20.00 mmol)とビフェニルテトラカルボン酸二無水物5.884 g (20.00 mmol)、及びDMAc 35 g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0.8~1.7 μ mの範囲での光の吸収は以下に示す比較例7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。

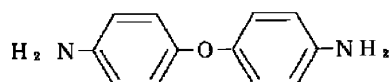
【0019】実施例7

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7.205 g (20.00 mmol)とベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物6.445 g (20.00 mmol)、及びDMAc 77 g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0.8~1.7 μ mの範囲での光の吸収は以下に示す比較例8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

三角フラスコに下記構造式(化11)で示される4,4'-ジアミノジフェニルエーテル:

【化11】



4.0048 g (20.00 mmol)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8.885 g (20.00 mmol)、及びDMAc 73 g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0.8~1.7 μ mの範囲での光の吸収スペクトルを測定したところ、図1の破線で示したとおり、1.1 μ m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 μ m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 μ m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現れた。

【0021】比較例2

三角フラスコに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.0048 g (20.00 mmol)とピロメリット酸二無水物4.362 g (20.00 mmol)、及びDMAc 47 g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0.8~1.7 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。

【0022】

比較例3三角フラスコに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.0048 g (20.00 mmol)とビフェニルテトラカルボン酸二無水物5.884 g (20.00 mmol)、及びDMAc 56 g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0.8~1.7 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。

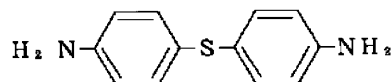
【0023】比較例4

三角フラスコに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.0048 g (20.00 mmol)とベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物6.445 g (20.00 mmol)、及びDMAc 59 g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0.8~1.7 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

三角フラスコに下記構造式(化12)で示される4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド:

【化12】



4.3260 g (20.00 mmol)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8.885 g (20.00 mmol)、及びDMAc 75 g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0.8~1.7 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】比較例6

三角フラスコに4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド4.3260 g (20.00 mmol)とピロメリット酸二無水物4.362 g (20.00 mmol)、及

びDMAc 4.9 g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0.8~1.7 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。

【0026】比較例7

三角フラスコに4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド4.3260 g (20.00 mmol) とピフェニルテトラカルボン酸二無水物5.884 g (20.00 mmol)、及びDMAc 5.8 g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0.8~1.7 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。

【0027】比較例8

三角フラスコに4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド4.3260 g (20.00 mmol) とベンゾフェ

ノンテトラカルボン酸二無水物6.445 g (20.00 mmol)、及びDMAc 6.1 g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0.8~1.7 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。

【0028】

【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】

【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】

