

(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4-328127

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
B 4 1 M 5/26				
C 0 9 D 179/08	P L X	8830-4 J		
G 0 2 B 1/04		7132-2 K		
		8305-2 H	B 4 1 M 5/26	Y
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-122946

(22) 出願日 平成3年(1991)4月26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 市野 敏弘

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)

最終頁に続く

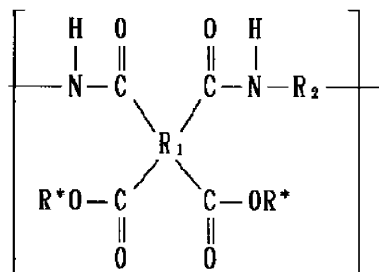
(54) 【発明の名称】 感光性全フッ素化ポリイミド前駆体及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【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極めて少ないポリイミドレリーフ構造を提供する。

【構成】 一般式(化1)：

【化1】



(式中R* は感光性の有機基、R₁ 及びR₂ は、ベンゼン環の1～3個からなり、2以上の場合には、R₁ では間接に、R₂ では直接又は間接に結合しており、この分子中の水素は、すべてフッ素又はパーフルオロアルキル基で置換されている) で表される繰返し単位を含有する感光性全フッ素化ポリイミド前駆体。R* OHによるエ

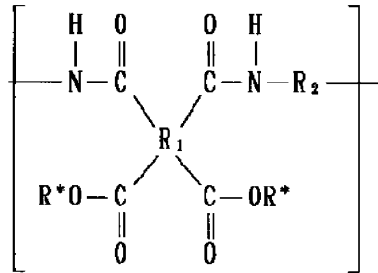
ステル化、酸ハライド化、ジアミンとの反応による該前駆体の製法。

1

【特許請求の範囲】

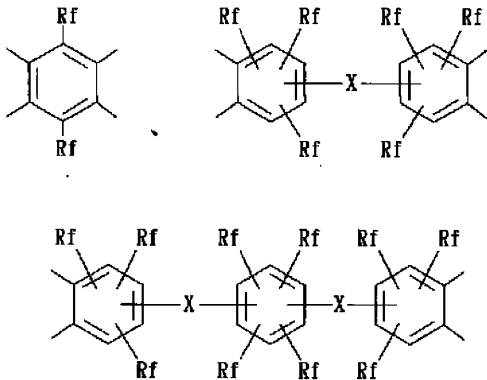
【請求項1】 下記一般式（化1）：

【化1】



〔ここで式中R* は光反応により化学結合を形成し、分子間を橋架けする有機基、R₁ は下記式（化2）：

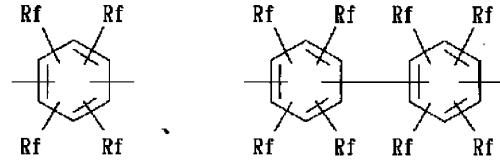
【化2】



10

*で表される基のうちのいずれかの基、R₂ は下記式（化3）：

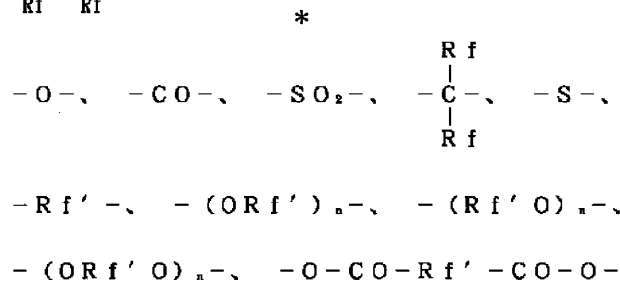
【化3】



20

で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中R fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記式（化4）：

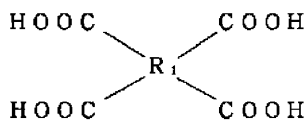
【化4】



〔ここで式中R f' はパーフルオロアルキレン基、nは1～10の数を示す〕で表される基のうちのいずれかの基である〕で表される繰返し単位を含有することを特徴とする感光性全フッ素化ポリイミド前駆体。

【請求項2】 下記一般式（化5）：

【化5】



〔式中R₁ は一般式（化1）中のR₁ と同義である〕で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体と、式R* OH〔式中R* は一般式（化1）中のR* と同義である〕で表される感光性アルコールとを反応させ、その後酸ハライド化し、次いで下記一般式（化6）：

【化6】 H₂ N-R₂-NH₂〔式中R₂ は一般式（化1）中のR₂ と同義である〕で表されるジアミンと反応させることを特徴とする請求項1に記載の感光性全フッ

40

素化ポリイミド前駆体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フォトマスクを通して光照射することにより、照射部が適当な溶媒に不溶化し、光未照射部をその溶媒によって除去した後、加熱により硬化させることにより、C-H結合を有しない全フッ素化ポリイミドのレリーフ構造を形成する感光性全フッ素化ポリイミド前駆体に関し、特に光電子集積回路（OEIC）における光導波路として使用可能な低光損失率ポリイミドレリーフ構造を形成する感光性全フッ素化ポリイミド前駆体に関する。

【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

4

40

$$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{H} \\ | \quad || \quad \quad \quad || \quad | \\ -\text{N}-\text{C} \quad \quad \quad \text{C}-\text{N}-\text{R}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{R}_1 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^*\text{O}-\text{C} \quad \quad \quad \text{C}-\text{OR}^* \\ || \quad \quad \quad || \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right]$$

The figure displays five chemical structures of polyarylether compounds. The top row shows three structures: 1) A single 1,3,5-trisubstituted benzene ring with three 'Rf' groups. 2) A diphenyl ether structure consisting of two 1,3,5-trisubstituted benzene rings connected by an oxygen atom, with each ring having three 'Rf' groups. 3) A single 1,3,5-trisubstituted benzene ring with three 'Rf' groups. The bottom row shows a single structure: 4) A triphenyl ether structure consisting of three 1,3,5-trisubstituted benzene rings connected in a chain by two oxygen atoms, with each ring having three 'Rf' groups.

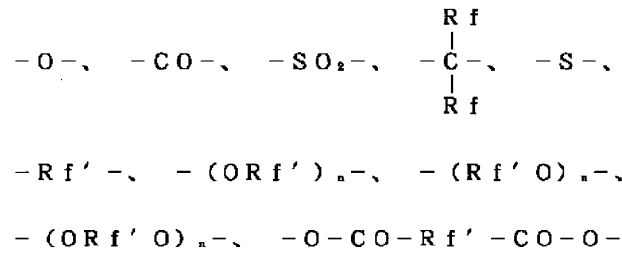
The diagram illustrates three benzene rings arranged horizontally, connected by a single horizontal line. Each benzene ring is represented by a hexagon with an inscribed circle. Six lines radiate from each ring, with the label 'Rf' placed at the end of each line, indicating the attachment points for the functional groups.

50

で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中
R f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、X は下記*

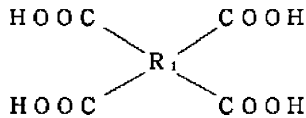
*式(化4) :

【化4】



(ここで式中 R f' はパーフルオロアルキレン基、n は
1~10 の数を示す) で表される基のうちのいずれかの
基である) で表される繰返し単位を含有することと特徴
とする。また、本発明の第2の発明は、上記第1の発明
の感光性全フッ素化ポリイミド前駆体の製造方法に関す
る発明であって、下記一般式(化5) :

【化5】



〔式中 R₁ は一般式(化1)中の R₁ と同義である〕で
表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体と、式 R*
OH〔式中 R* は一般式(化1)中の R* と同義である〕
で表される感光性アルコールとを反応させ、その後
酸ハライド化し、次いで下記一般式(化6) :

【化6】 H₂N-R₂-NH₂〔式中 R₂ は一般式(化
1)中の R₂ と同義である〕で表されるジアミンと反応
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
するとともに、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っ
た。

【0006】本発明の感光性全フッ素化ポリイミド前駆
体は、フォトリソグラフィ工程により形成される全フッ
素化ポリイミドがアルキル基、フェニル環等の炭素に結
合するすべての1価元素をフッ素、又はパーフルオロアル
キル基とし、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無くし、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】本発明の感光性全フッ素化ポリイミド前駆
体を製造する時に使用するテトラカルボン酸無水物とし
ては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合

10 するすべての1価元素をフッ素、又はパーフルオロアル
キル基としたものであればどのようなものでもよい。テ
トラカルボン酸無水物前駆体のテトラカルボン酸並びに
その誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物
等としては次のようなものが挙げられる: 1, 4-ジフル
オロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-
フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメ
チル)ピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエ
チル)ピロメリット酸、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
20 ロ-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボ
ン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオ
ロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス
(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサ
フルオロプロパン、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' (又は4, 4')-オキシビ
スフタル酸。酸無水物への転化は、通常の方法で良く、
例えば100℃以上に加熱すればよい。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1, 4-ジ(トリフル
30 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。

【0008】上記酸無水物に感光基及び重合反応基となる
酸ハロゲン化基を導入する方法は、通常の方法で良
く、例えば前記ルプナー等の著書に記載されている方法
を使用できる。例えば、次の方式が挙げられる。まず、
2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)と酸無
水物を反応させ、感光基を導入する。次に、得られたジ
カルボン酸ジエステルが塩化チオニルとの反応によっ
て、対応する二酸塩化物に転化される。また本発明に用
いることのできるジアミンの例としては、分子内のアミ
ノ基を除くアルキル基、フェニル環等の炭素に結合する
すべての1価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル
基としたものであればどのようなものでもよく、3,
4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 2-フェニレンジア
40 ミン、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェ
ニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-
1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノオク

7

タフルオロピフェニル、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)スルホン、ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノピフェニル等が挙げられる。

【0009】感光性全フッ素化ポリイミド前駆体の製造方法は、通常の感光性全フッ素化ポリイミド前駆体の製造条件と同じでよく、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、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感光性テトラカルボン酸二塩化物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、感光性テトラカルボン酸二塩化物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感光性テトラカルボン酸二塩化物のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。得られた感光性全フッ素化ポリイミド前駆体溶液は、水中に注ぎ沈殿させる。更に再沈殿法等により精製した後、適当な溶媒に溶解してキャスト溶液とする。得られた前述の感光性全フッ素化ポリイミド前駆体溶液において、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】本発明の感光性全フッ素化ポリイミド前駆体からレリーフ構造を得る方法には、通常の方法が使用できる。例えば感光性全フッ素化ポリイミド前駆体溶液を、基板上にスピンコートし、窒素雰囲気下で70~80℃で乾燥させて得られる。このフィルムに、フォトマスクを介して高圧水銀灯等で、紫外線を照射する。適当な溶媒で未照射部を除去した後、加熱して、残された溶媒、感光基を除去すると共にイミド化を行い、ポリイミドレリーフ構造を得る。加熱は、300℃以上まで段階的に行うのが一般的である。

【0011】

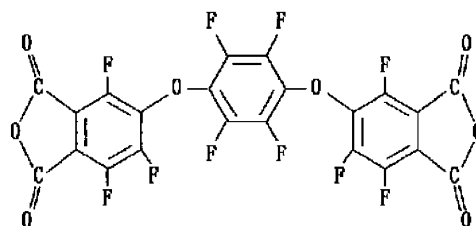
【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0012】実施例1

滴下管、窒素導入管を有する容器中で、以下の構造式(化7)を持つ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酸二無水物:

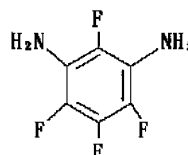
【化7】

8



11. 644 g (20.0 mmol) を80 gのヘキサメチルりん酸トリアミド(HMP TA)に溶解した後、窒素雰囲気を保ちながら5℃に冷却した。次に、温度が上がらないように注意しながら、HEMA 5.204 g (40 mmol)を滴下した後、室温で10日間かくはんした。温度を-10℃に下げて、塩化チオニル4.759 gを少しずつ加えた。添加終了後、冷却を止めて3時間反応させた。次に10℃まで温度を下げ、30 gのN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)86 gに溶解した以外の構造式(化8)を持つ2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン:

【化8】



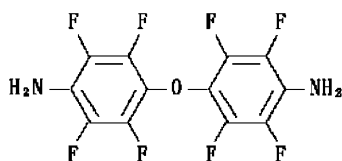
を3.602 g (20.0 mmol)加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で3日間かくはんし、感光性全フッ素化ポリイミド前駆体のDMAc溶液を得た。この溶液を水中にかけ、沈殿させた後、再びDMAcに溶かして、水中に沈殿させる再沈殿精製を2回繰返した。生成物をDMAcに溶かし、20重量%の感光性全フッ素化ポリイミド前駆体溶液を得た。この溶液に、感光性全フッ素化ポリイミド前駆体に対して1%のミヒラーケトンを加え、アルミ板上にスピンコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間乾燥させて、厚さ10 μmの感光性フィルムを得た。このフィルムに、幅10 μmのスリットを持つフォトマスクを介して、365 nmの波長域で10 mW/cm²の強度を持つ高圧灯を10秒間照射した後、DMAcで現像し、未照射部を除去した。このフィルムを160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱したところ、幅10 μm、厚さ5 μmのレリーフ構造を得た。また、フォトマスクを使わずに感光させて、5 μmの全フッ素化ポリイミドフィルムも作製した。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、1790 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0.8~1.7 μm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、水の吸収以外に光の吸収はなかった。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。なお、図1において実線は実施例1の全フッ素化ポ

リイミド、破線は後記比較例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り、横軸は波長(μm)、縦軸は吸光度を表す。

【0013】実施例2

実施例1と同様に、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と以下の構造式(化9)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9】

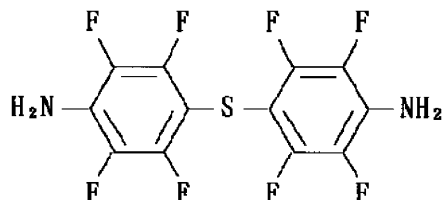


から全フッ素化ポリイミドレリーフ構造とフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長0.8~1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

【0014】実施例3

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と以下の式(化10)の構造を持つビス(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】

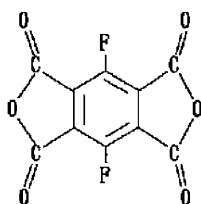


から、実施例1と同様の方法で、全フッ素化ポリイミドレリーフ構造とフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長0.8~1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

【0015】実施例4

以下の構造式(化11)を持つ1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物:

【化11】



と2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミンから実施例1と同様の方法で、全フッ素化ポリイミドレリーフ構造とフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長0.8~1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られな

った。

【0016】実施例5

1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物とビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルから実施例1と同様の方法で全フッ素化レリーフ構造とポリイミドフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長0.8~1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

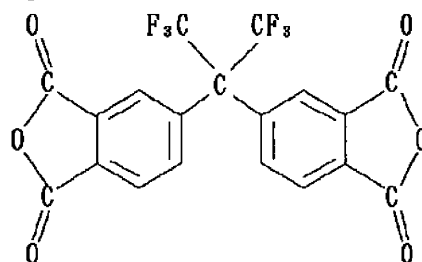
10 【0017】実施例6

1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物とビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィドから、実施例1と同様の方法で全フッ素化ポリイミド前駆体とフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長0.8~1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

【0018】比較例1

以下の構造式(化12)を持つ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:

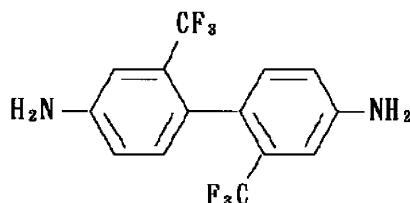
【化12】



30

と以下の構造式(化13)で示される2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル:

【化13】



40

から、実施例1と同様の方法でポリイミドレリーフ構造とフィルムを得た。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を測定したところ、図1の破線で示すとおり、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 付近ではC-H結合の伸縮振動の2倍音による吸収が現れた。

【0019】

【発明の効果】これらの結果から、本発明の感光性前駆

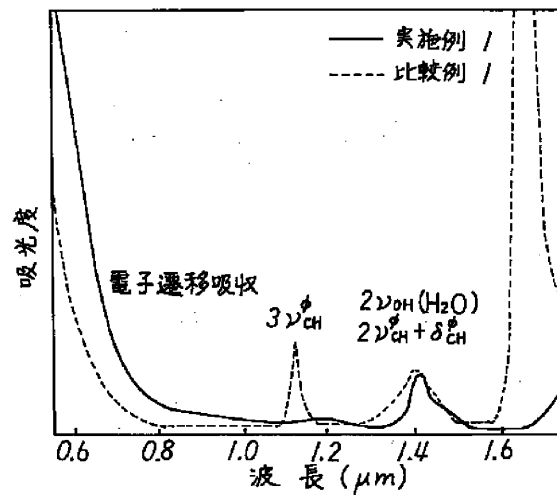
50

体から得られる全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して、近赤外領域での光透過損失率が極めて小さいことが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実線は実施例1の全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】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/00	3 9 1	7036-2K		
	6/12	N 7036-2K		
G 0 3 F 7/038	5 0 4	7124-2H		

(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