

(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4-328133

(43)公開日 平成4年(1992)11月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G	9267-4F		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
// C 0 8 L 77:06				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-123061	(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
(22)出願日	平成3年(1991)4月26日	(72)発明者	丸尾 容子 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) 最終頁に続く

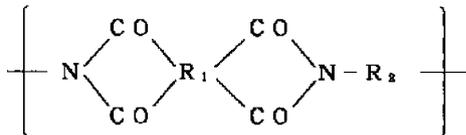
(54)【発明の名称】 ポリイミド樹脂薄膜

(57)【要約】

【目的】 比誘電率が小さく、基板との接着力の大きなポリイミド樹脂薄膜を提供する。

【構成】 一般式(化1)：

【化1】



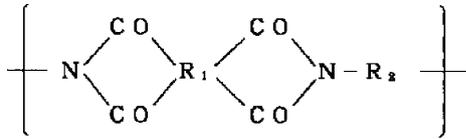
(式中R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は、ベンゼン環の1~3個からなり、2以上の場合には、R<sub>1</sub> では間接に、R<sub>2</sub> では直接又は間接に結合しており、このポリイミド中の水素は、すべてフッ素又はパーフルオロアルキル基で置換されている)で表される全フッ素化ポリイミド含有薄膜が、原料モノマーを蒸発させ、基板上で重合させてポリイミド樹脂薄膜としたものである薄膜。

1

【特許請求の範囲】

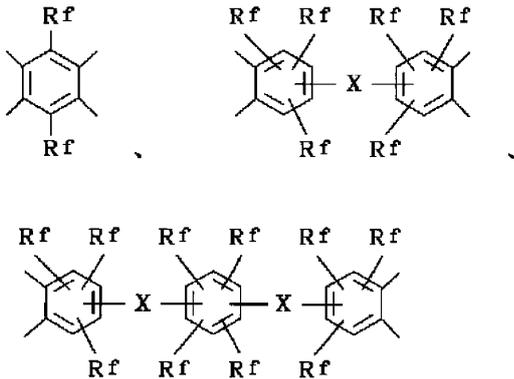
【請求項1】 下記一般式(化1)：

【化1】

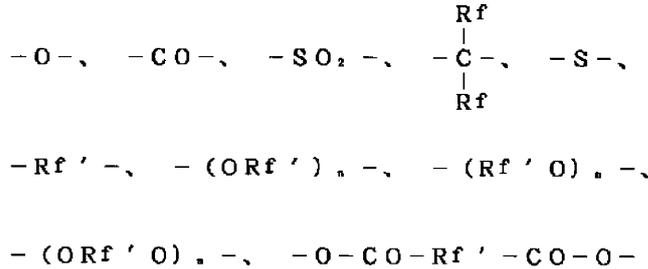


〔式中R<sub>1</sub> は下記式(化2)：

【化2】

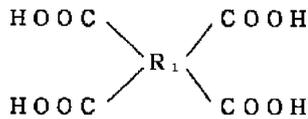


で表される基のうちのいずれかの基、R<sub>2</sub> は下記式(化\*



〔ここで式中R<sub>f</sub>' 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ポリイミドを主構成要素とするポリイミド樹脂からなる薄膜において、該薄膜が、下記一般式(化5)：

【化5】



〔式中R<sub>1</sub> は一般式(化1)中のR<sub>1</sub> と同義である〕で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体を主成分とする酸成分と、下記一般式(化6)：

【化6】 H<sub>2</sub>N-R<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>

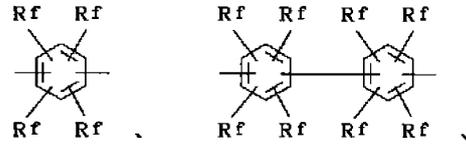
〔式中R<sub>2</sub> は一般式(化1)中のR<sub>2</sub> と同義である〕で表されるジアミンを主成分とするジアミン成分とを各々蒸発させ、基板上で重合させて前記ポリイミド樹脂膜を形成させることにより得られるものであることを特徴とするポリイミド樹脂薄膜。

【発明の詳細な説明】

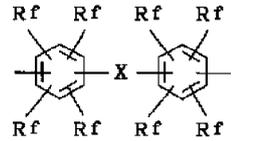
2

\*3)：

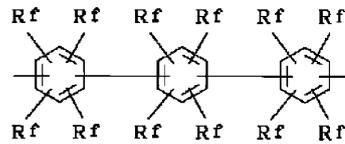
【化3】



10



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<sub>f</sub> 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】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は例えば半導体素子の層間絶縁膜、光学薄膜、パッシベーション膜、ソフトエラー防止膜、液晶の配向膜等に用いるポリイミド樹脂薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドの原料モノマーであるテトラカルボン酸二無水物とジアミンの一方にフッ素を含有するポリイミド樹脂薄膜の形成方法としては、特願平3-6363号明細書に見られるように、例えばピロメリット酸二無水物と2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンとを用いて真空中で両モノマーを蒸発させ、これを基板上で重合させてポリイミド樹脂薄膜を形成させる方法が提案されている。またモノマーの両方にフッ素を含有したポリイミド樹脂薄膜の形成方法として特願平1-201170号明細書に見られるように、例えば両モノマーを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、ポリアミド酸溶液をつくり、ポリアミド酸溶液をアルミ基板上にスピコートし、窒素雰囲気下で段階的に加熱し固定する方法が提

3

案されている。

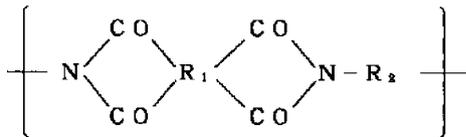
【0003】

【発明が解決しようとする課題】半導体の絶縁膜として用いられるポリイミド膜としては、チャージアップを少なくするため比誘電率のより小さな材料が望まれている。しかし上記の、モノマーの一方にフッ素を含有するポリイミド樹脂薄膜の形成方法では誘電率の比較的大きなポリイミド樹脂薄膜しか得られず、またモノマーの両方にフッ素を含有しスピンコートと加熱によりポリイミド樹脂薄膜を形成する方法では、形成されたポリイミド膜と基板との接着力が小さいため絶縁膜用としてはあまり適した方法ではなかった。本発明は、上記問題点を解消し、比誘電率が小さく、基板との接着力の大きなポリイミド樹脂薄膜を提供することを目的とする。

【0004】

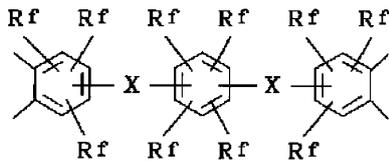
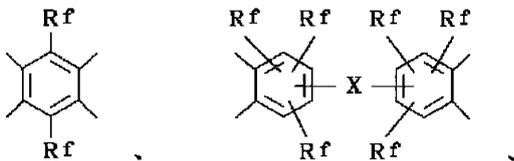
【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明はポリイミド樹脂薄膜に関する発明であって、下記一般式(化1)：

【化1】



【式中R<sub>1</sub> は下記式(化2)：

【化2】

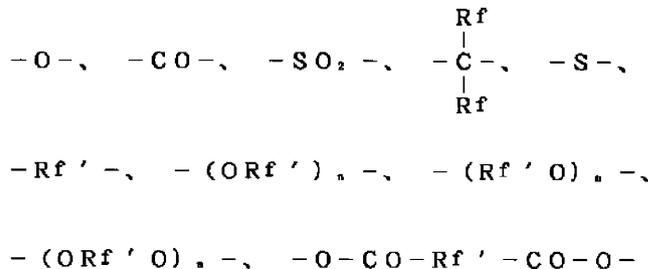


10

20

30

\*

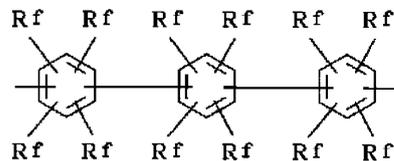
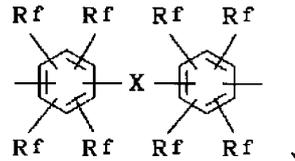
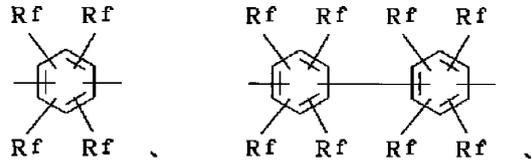


(ここで式中Rf' はパーフルオロアルキレン基、nは1~10の数を示す)で表される基のうちのいずれかの基である)で表される繰返し単位を含有するポリイミドを主構成要素とするポリイミド樹脂からなる薄膜において、該薄膜が、下記一般式(化5)：

50

\*で表される基のうちのいずれかの基、R<sub>2</sub> は下記式(化3)：

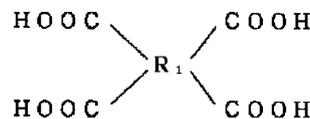
【化3】



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中Rf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】

【化5】



〔式中R<sub>1</sub> は一般式(化1)中のR<sub>1</sub> と同義である〕で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体を主成分とする酸成分と、下記一般式(化6)：



〔式中R<sub>2</sub> は一般式(化1)中のR<sub>2</sub> と同義である〕で表されるジアミンを主成分とするジアミン成分とを各々蒸発させ、基板上で重合させて前記ポリイミド樹脂膜を形成させることにより得られるものであることを特徴とする。

【0005】本発明のポリイミド膜を形成する時に使用するテトラカルボン酸又はその誘導体としては、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。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると、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。

【0006】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'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、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'-ジアミノビフェニル、等が挙げられる。

【0007】本発明においてはテトラカルボン酸成分又

はジアミン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成分の単位時間当りの蒸発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単位時間当りの蒸発モル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。所期の目的を達成するためには、ポリイミドの構成要素すべてが全フッ素化ポリイミドであることが好ましいが、全フッ素化されていない酸成分やジアミン成分を原料として一部用いたとしても、その割合が小さければ大きな問題とはならない。また前記原料モノマーを蒸発させて基板上で重合させる際の真空度としては $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$  Torrが好適である。

【0008】

【実施例】以下添付図面に従って本発明の実施例につき説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0009】図1は本発明の薄膜を製造する装置の一例の断面図を示すもので、符号1は成長室を示し、該成長室1内を外部の真空ポンプの真空排気系2に接続すると共に、該成長室1内にポリイミド樹脂の蒸着膜を形成せしめるべき基板3を基板ホルダ4上に保持し、該基板3を該基板ホルダ4の背面に設けられたヒータ5によって所望温度に加熱できるようにし、かつ基板3の近傍に設置された膜厚モニタ6によって基板3上に形成される膜厚を測定するようにした。また該成長室1内下部に該基板3に対向させてポリイミド樹脂の原料モノマーa及びbを蒸発させるためのKセル7を設けた。図面中8及び9は基板3とKセル7との間に介在されるシャッタを示す。次に前記装置を用いた重合によるポリイミド樹脂膜の形成の例を示す。

【0010】実施例1

まずKセル7の一方に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他方に2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミンとを充てんし、シャッタ8, 9を閉じた状態で成長室1内雰囲気ガスの全圧を真空排気系2を用いて $1 \times 10^{-7}$  Torrに設定する。次いで膜厚モニタ6でKセルからの各原料モノマーa, bの蒸発レートを測定しながら酸二無水物を $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ に、またジアミンを $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ に加熱する。次いで原料モノマーa, bが目標温度に達して所要の蒸発レートが得られた後にシャッタ8, 9を開け、基板3上に該原料モノマーa, bを $60 \text{ A/min}$ の成長速度で厚さ $2000 \text{ \AA}$ に堆積させ、その後シャッタ8, 9を閉じて該基板3をヒータ5で温度 $200^\circ\text{C}$ に加熱しながら所定時間保持して該基板3上でポリイミドの重合反応を起こさせて該基板3上にポリイミド樹脂薄膜を形成させ、比誘電率を調べた。その結果比誘電率は2.7以下( $10 \text{ kHz}$ )であった。なお、原料モノマーa, bは化学量論

的に薄膜が形成されるように蒸発レートの調整によって1:1で蒸発するようにした。得られたポリイミド樹脂薄膜はち密かつ高純度で基板に対する密着性も良好であり、電気絶縁性、耐薬品性、耐熱性等の諸物性も従来の湿式法による物に比べて何等そん色はなかった。

#### 【0011】実施例2

次に、前記実施例1と同様な方法で原料モノマーaとして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を80℃±2℃で加熱蒸発させ、原料モノマーbとしてビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルを70℃±2℃で加熱蒸発させて基板3上に60A/minの析出速度で厚さ2000Åに堆積させ、その後該基板3をヒータ5で温度200℃に加熱しながら所定時間保持してポリイミドの重合反応を起こさせて該基板3上にフッ素を含有したポリイミド樹脂薄膜を形成させ、比誘電率を調べた。その結果比誘電率は2.7以下(10kHz)であった。

#### 【0012】比較例1

前記実施例と比較するために、原料モノマーaとして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と原料モノマーbとして2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサ

フルオロプロパンとを用いて前記実施例と同一装置及び同一方法により基板3上に両モノマーを厚さ2000Åに堆積させ、基板3をヒータ5で温度300℃に加熱しながら所定時間保持して基板3上でポリイミドの重合反応を起こさせて基板3上にポリイミド樹脂薄膜を形成させ、比誘電率を調べた。その結果比誘電率は2.9~3.1(10kHz)であった。

#### 【0013】

【発明の効果】このように本発明によると、真空中で原料モノマーとして芳香族酸成分と芳香族ジアミンとを蒸発させて、これを基板上で重合させてポリイミド樹脂薄膜を形成させる方法において、前記ポリイミド樹脂の原料モノマーの両方をフッ素を含有したモノマーとするようにしたので、基板上に比誘電率が小さなポリイミド樹脂薄膜を蒸発重合法により形成できる効果を有する。

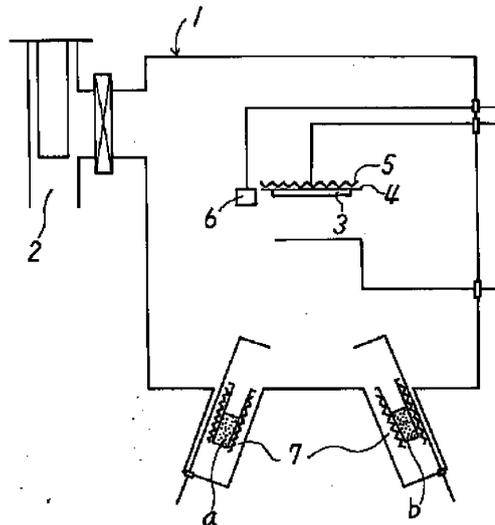
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリイミド樹脂薄膜を製造するための装置の一例の断面図である。

#### 【符号の説明】

1…成長室、2…真空排気系、3…基板、4…基板ホルダ、5…ヒータ、6…膜厚モニタ、7…Kセル、8及び9…シャッタ、a及びb…原料モノマー

【図1】



フロントページの続き

(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