

(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7-102087

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl. ⁶	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 2 3 C 14/12		9271-4K		
// C 0 8 L 79:08				

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-269439	(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5年(1993)10月4日	(72) 発明者	丸尾 容子 東京都千代田区内幸町1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1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1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】 高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来技術の問題点を解消した高複屈折のポリイミドフィルムの製造方法を提供する。

【構成】 基板上でポリイミド原料モノマーを重合させてポリイミドを合成するポリイミドフィルムの製造方法において、前記基板を、表面の構造に異方性を有する基板、又はアモルファス構造からなる基板とし、前記ポリイミド原料モノマーを蒸着、重合させる高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法。異方性を有する基板の例としては、2回対称性を有する基板がある。

【効果】 スピンコート膜より大きな複屈折を持ったフィルムを作製でき、また作製時にフィルムをはく離する必要がないため破断の問題なくフィルムを作製できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上でポリイミド原料モノマーを重合させてポリイミドを合成するポリイミドフィルムの製造方法において、前記基板を、表面の構造に異方性を有する基板とし、前記ポリイミド原料モノマーを蒸着、重合させることを特徴とする高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項2】 前記基板を、2回対称性を有する基板としたことを特徴とする請求項1に記載の高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項3】 基板上でポリイミド原料モノマーを重合させてポリイミドを合成するポリイミドフィルムの製造方法において、前記基板を、アモルファス構造からなる基板とし、前記ポリイミド原料モノマーを蒸着、重合させることを特徴とする高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法に関し、更に詳細には基板上でポリイミドの原料モノマーを蒸着、重合させる工程を含む高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、面内方向に高複屈折を持つポリイミドフィルムを製造する方法としては、例えば酸二無水物とジアミンを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シリコン基板上にスピコートし、ポリアミド酸フィルムを得て、その後該フィルムを基板からはく離し、加熱処理をしながら延伸を行い高複屈折ポリイミドフィルムを得る方法が提案されている。市販のポリイミドフィルムは延伸処理が施されており、面内方向の複屈折は例えば20 μ m厚の、宇部興産(株)製の商品名ユープレックスフィルムでは0.016である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記延伸によるフィルムの製造方法では、はく離フィルムを使用する必要があり簡易に形成できないという問題があった。またポリイミドの種類によっては延伸処理の途中にフィルムが破断しやすいという問題があった。また膜厚方向に高複屈折のポリイミドフィルムを製造する方法としては、ポリイミド原料のうち剛直な分子構造を持つものでフィルムを製造する方法が提案されているが、一定の分子式のポリイミドに対して膜厚方向の複屈折を大きくする効果的な方法は提案されていない。そのため膜厚方向の複屈折に関してはポリイミドの分子式が定めれば複屈折の値もほぼ定まってしまうという問題があった。ここで膜厚方向の複屈折とはポリイミドフィルム面に平行な偏波光を入射したときの屈折率と垂直な偏波光を入

射したときの屈折率との差である。本発明はかかる問題点を解消し、高複屈折のポリイミドフィルムの製造方法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、第1の発明は高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法に関する発明であって、基板上でポリイミド原料モノマーを重合させてポリイミドを合成するポリイミドフィルムの製造方法において、前記基板を、表面の構造に異方性を有する基板とし、前記ポリイミド原料モノマーを蒸着、重合させることを特徴とする。本発明の第2の発明は、高複屈折ポリイミドフィルムの他の製造方法に関する発明であって、基板上でポリイミド原料モノマーを重合させてポリイミドを合成するポリイミドフィルムの製造方法において、前記基板を、アモルファス構造からなる基板とし、前記ポリイミド原料モノマーを蒸着、重合させることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0005】本発明者らは高複屈折ポリイミドフィルムの製造方法について鋭意検討を行った結果、真空蒸着重合を行うことにより、ポリイミドの複屈折を増大させることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】蒸着に用いる基板の種類を選定は重要で、面内方向に大きい複屈折を持ったフィルムの作製には表面構造に異方性、更には2回対称性のあるものが好適であり、膜厚方向に大きい複屈折を持ったフィルムの作製には表面構造が均一で平坦なものが好適である。また目的とする複屈折の値やポリイミドフィルムと基板との接着性等を考え、適宜条件に合ったものを選定することが望ましい。

【0007】また作製条件は目的とする複屈折の値に応じて変化させれば良いが、大きな複屈折を得るためには前記モノマーを蒸着させて基板上で重合させる際の真空度としては 1×10^{-7} Torr以下の真空度が望ましい。また成長速度はなるべく遅いほうが望ましく、高真空下で低速の条件でフィルムを作製することが望ましい。

【0008】本発明に用いるポリイミドの原料モノマーとしてはテトラカルボン酸又はその誘導体及びジアミンで、真空中で分解することなしに昇華するものであればどのようなものでもよい。

【0009】テトラカルボン酸としては例えば次のものが挙げられる。(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'-ピ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、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、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、ジフルオロピロメリット酸、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、1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニルなどである。

【0010】ジアミンとしては、例えば次のものが挙げられる。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 - 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)ピフェニル、4, 4 - ビス(4 - アミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ)ピフェニル、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}ピフェニル、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、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、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、1, 3 - ジアミノテトラフルオロベンゼン、1, 4 - ジアミノテトラフルオロベンゼン、4, 4 - ビス(テトラフルオロアミノフェノキシ)オクタフルオロピフェニル等がある。

【0011】図1は本発明の高複屈折ポリイミドフィルムを製造する装置の断面図の一例を示すもので符号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させるための基板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ー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を蒸発させるためのエヒュージョンセル7、8を設けた。また該エヒュージョンセル近傍に設置された膜厚モニター9、10によって各モノマーからの蒸発速度を測定し、エヒュージョンセルのるつぼ温度にフィードバックがかかるようにした。図中11、12は各るつぼ前面のシャッターを示し、この開閉によってるつぼ内の物質の基板への蒸着をオン、オフする。13は基板前面のシャッターを示す。14は液体窒素シュラウドで成長室内壁からのモノマーの再蒸発を防いでいる。

【0012】

【実施例】以下、実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0013】実施例1

まず基板として、異方性のある基板で2回対称性を有するSi(111)基板3を基板ホルダ4に装着し、エヒュージョンセルの一方に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

(a)と他方に2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4 - ジアミノピフェニル(b)を充てんし、シャッター11、12、13を閉じた状態で成長室1内雰囲気ガスの全圧を排気系2を用いて 1×10^{-8} Torrまで真空引きを行う。更に液体窒素シュラウド14に液体窒素を充てんし真空度を 5×10^{-9} Torr以下にする。次いで膜厚モニター6、9、10でエヒュージョンセルからの各原料モノマーa、bの蒸発速度を測定しながらaを 120 ± 0.5 に、またbを 65 ± 0.5 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速度が得られた後にシャッター11、12、13を開け、基板3上に該原料モノマーa、bを6 nm/minの成長速度で厚さ1 μ mに堆積させた。その後シャッター11、12、13を閉じて該基板3をヒータ5で温度350 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上にポリイミドフィルムを形成させ、屈折率を調べた。その結果フィルムに平行方向の屈折率で最大屈折率と最小屈折率の差は0.002であった。またフィルムは2インチの面積で平坦かつ均一のフィルムが得られた。

【0014】比較例1

前記実施例1と比較するために、実施例1と同様の基板、モノマーを用いてスピコート法によりポリイミドフィルムを作製した。膜厚は1 μ mである。そのフィルムについて屈折率を測定した結果フィルムに平行方向の屈折率で最大屈折率と最小屈折率の差は0.000であった。

【0015】実施例2

まず基板として、アモルファス構造を有する酸化膜付きシリコン基板3を基板ホルダ4に装着し、エヒュージョンセルの一方に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(a)と他方に4, 4 - オキシジアニン(b)を充てんし、シャッター11、12、13を閉じた状態で成長室1内雰囲気ガスの全圧を排気系2を用いて 1×10^{-8} Torrまで真空引きを行う。更に液体窒素シュラウド14に液体窒素を充てんし真空度を 5×10^{-9} Torr以下にする。次いで膜厚モニター6、9、10でエヒュージョンセルからの各原料モノマーa、bの蒸発速度を測定しながらaを 120 ± 0.5 に、またbを 80 ± 0.5 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速度が得られた後にシャッター11、12、1

3を開け、基板3上に該原料モノマーa、bを6nm/minの成長速度で厚さ1.5 μ mに堆積させた。その後シャッター11、12、13を閉じて該基板3をヒータ5で温度350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上に膜厚1.5 μ mのポリイミドフィルムを形成させ、633nmでの屈折率を調べた。その結果フィルム面に平行方向と垂直方向の屈折率差は0.0187であった。またフィルムは2インチの面積で平坦かつ均一のフィルムが得られた。

【0016】比較例2

前記実施例2と比較するために、実施例2と同様の基板、モノマーを用いてスピコート法によりポリイミドフィルムを作製した。膜厚は1.5 μ mである。そのフィルムについて屈折率を測定した結果、フィルム面に平行方向と垂直方向の屈折率差は0.0078であった。

【0017】

【発明の効果】このように本発明によると、真空中でポ*

* リイミドの原料モノマーを蒸着、重合させてポリイミドフィルムを形成させる方法でポリイミドフィルムを製造すると、同一の分子式を持つポリイミドではあるがスピコート膜より大きな複屈折を持ったフィルムを作製できるという効果を有する。また作製時にフィルムをはく離する必要がないため破断の問題なくフィルムを作製できるという効果を有する。

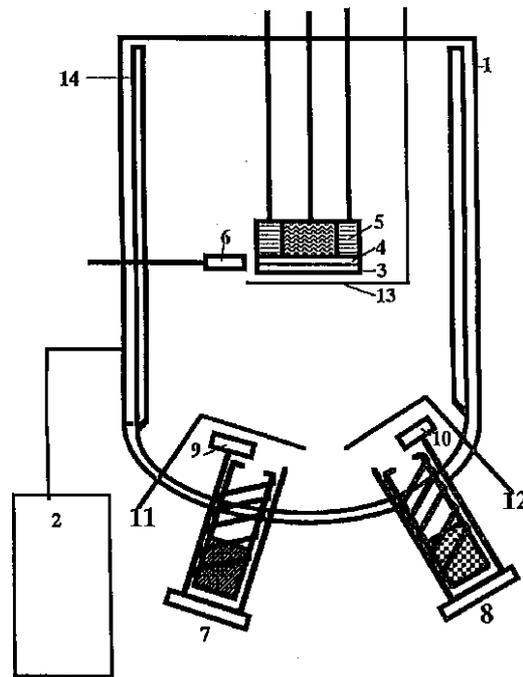
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高複屈折ポリイミドフィルムを製造する装置の1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：基板側膜厚モニター、7及び8：エヒュージョンセル、9及び10：エヒュージョンセル側膜厚モニター、11及び12：エヒュージョンセル側シャッター、13：基板側シャッター、14：液体窒素シュラウド

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 沢田 孝

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内