

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-269986

(P2009-269986A)

(43) 公開日 平成21年11月19日(2009.11.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 79/08 (2006.01)	CO8L 79/08 Z	2H147
CO8K 3/16 (2006.01)	CO8K 3/16	4F070
CO8K 5/56 (2006.01)	CO8K 5/56	4J002
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	4J043
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20 C F G A	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-120926 (P2008-120926)
 (22) 出願日 平成20年5月7日(2008.5.7)

(71) 出願人 304021417
 国立大学法人東京工業大学
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 (74) 代理人 100104684
 弁理士 関根 武
 (74) 代理人 100100413
 弁理士 渡部 温
 (72) 発明者 鈴木 温久
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内
 (72) 発明者 安藤 慎治
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子-無機ハイブリッド光学材料

(57) 【要約】

【課題】 ポリイミド系高分子材料の耐熱性と透明性を維持したままで、屈折率と誘電率を低下させることが可能で、反射防止膜、光導波路、層間絶縁膜等の材料として好適に用いることのできる、新規のフッ素含有ハイブリッド材料を提供する。

【解決手段】 本発明の高分子-無機ハイブリッド材料は、200以上の熱分解開始温度を有する耐熱性高分子マトリクス中に金属フッ化物または有機金属フッ化物が分散されてなる。本発明の高分子-無機ハイブリッド材料は、反射防止膜、光導波路、層間絶縁膜を製造するための材料として好適である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

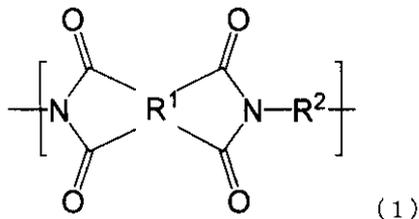
【請求項 1】

200 以上の熱分解開始温度を有する耐熱性高分子マトリクス中に金属フッ化物または有機金属フッ化物が分散されてなり、可視から近赤外領域の波長の光に対して透明性を有する高分子 - 無機ハイブリッド材料。

【請求項 2】

上記耐熱性高分子が下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位からなるポリイミドの化学構造を有する、請求項 1 に記載の高分子 - 無機ハイブリッド材料。

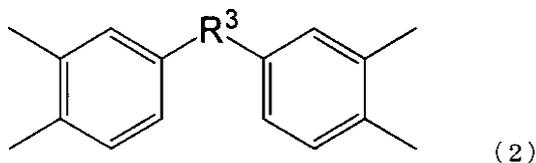
【化 1】



10

(式中、 R^1 は、4価の脂環式アルキル基又は一般式(2)~(4)で表わされる4価の芳香族基を示し、また R^2 は2価の有機基を示す。)

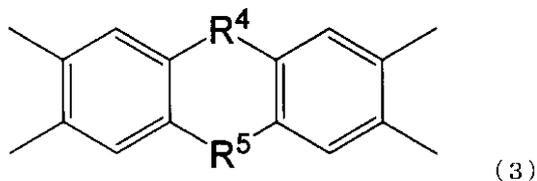
【化 2】



20

(式中、 R^3 は、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、硫黄原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基を示す。)

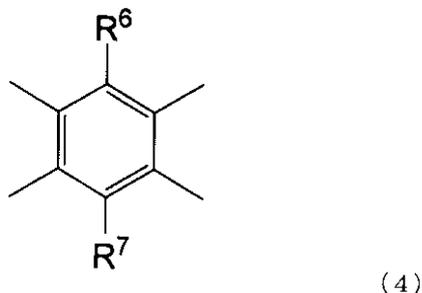
【化 3】



30

(式中、 R^4 及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、硫黄原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基を示す。)

【化 4】



40

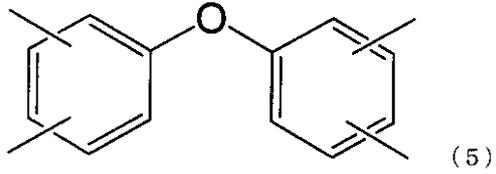
(式中、 R^6 及び R^7 は、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基、ハロゲンのいずれかであるか、またはそれらの組み合わせによって構成される1価の置換基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

50

【請求項 3】

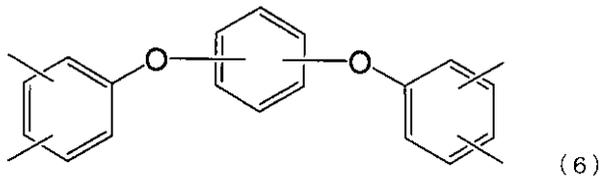
上記一般式(1)において、 R^1 が、下記式(5)~(22)からなる群から選択される芳香族基又は脂環式アルキル基である、請求項1に記載の高分子-無機ハイブリッド材料

【化 5】

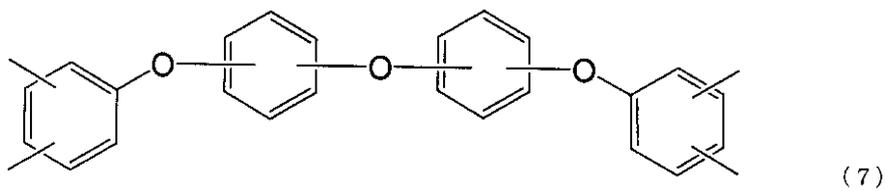


10

【化 6】

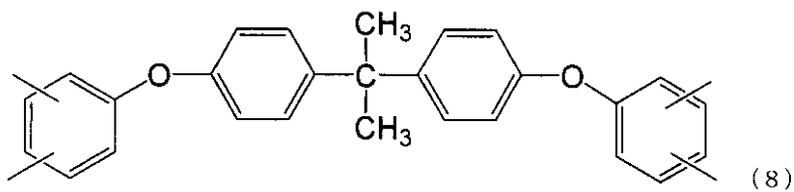


【化 7】



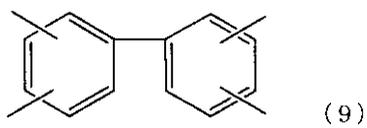
20

【化 8】

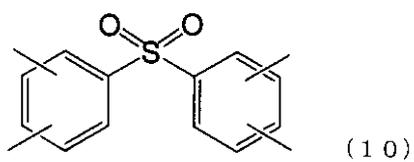


30

【化 9】

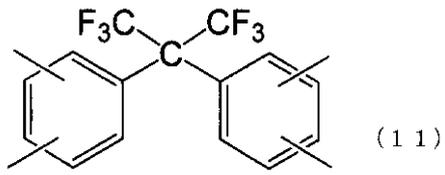


【化 10】

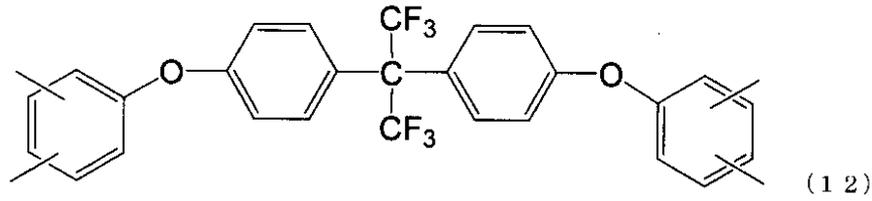


40

【化 1 1】

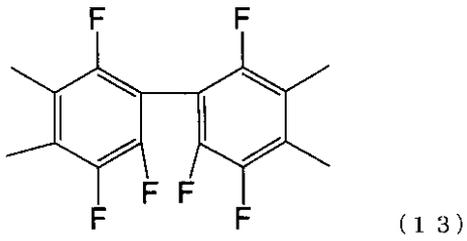


【化 1 2】



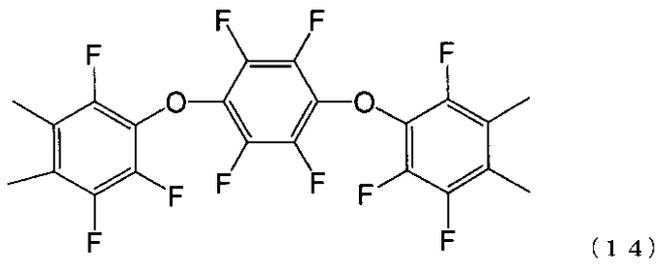
10

【化 1 3】



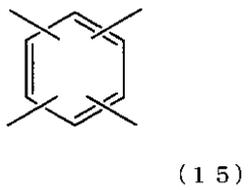
20

【化 1 4】



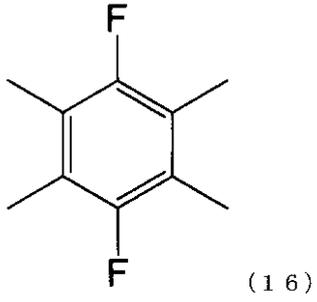
30

【化 1 5】



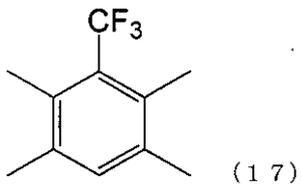
40

【化 1 6】

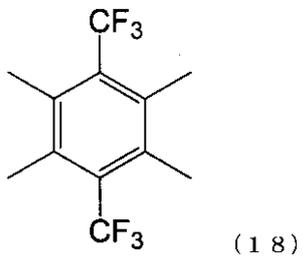


10

【化 1 7】

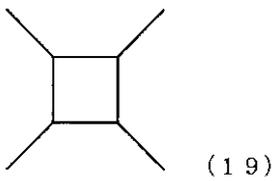


【化 1 8】



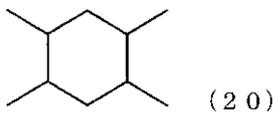
20

【化 1 9】



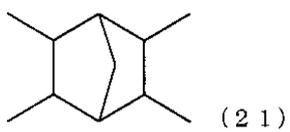
30

【化 2 0】

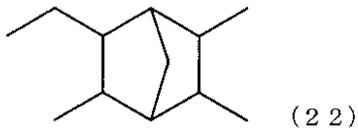


40

【化 2 1】



【化 2 2】



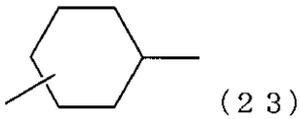
【請求項 4】

上記一般式(1)において、 R^2 が脂環式構造又は芳香族構造を有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の高分子-無機ハイブリッド材料。

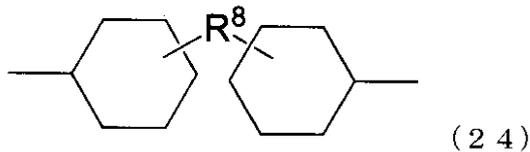
【請求項 5】

上記一般式(1)において、 R^2 が、下記式(23)~(27)からなる群から選択される、請求項1~4のいずれか1項に記載の高分子-無機ハイブリッド材料。

【化 2 3】

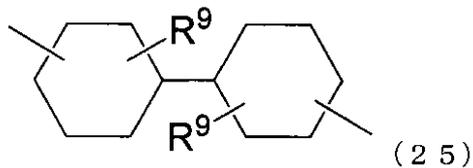


【化 2 4】



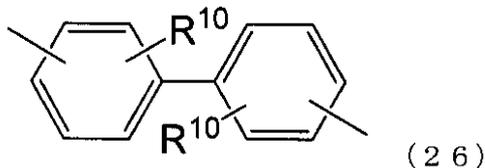
(式中、 R^8 はアルキル基あるいはフルオロアルキル基を含む2価の有機基を示す)

【化 2 5】



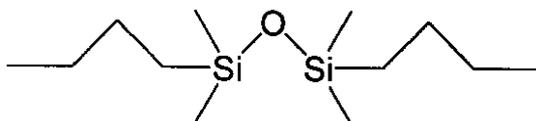
(式中、 R^9 はアルキル基又はフルオロアルキル基を含む1価の有機基を示す)

【化 2 6】



(式中、 R^{10} はハロゲン又はフルオロアルキル基を含む1価の有機基を示す)

【化 2 7】



(27)

【請求項 6】

耐熱性高分子又はその前駆体の溶液中に有機金属フッ化物を溶解する工程、

上記溶液を用いてハイブリッド材料を形成する工程：

及びハイブリッド材料を200以上の温度に加熱し、耐熱性高分子マトリクス中に金

10

20

30

40

50

属フッ化物又は有機金属フッ化物を分散させる工程を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高分子 - 無機ハイブリッド材料の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高分子 - 無機ハイブリッド材料を用いた表面反射防止膜。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高分子 - 無機ハイブリッド材料を用いた光導波路。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高分子 - 無機ハイブリッド材料を用いた層間絶縁膜。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高分子 - 無機ハイブリッド材料に関するものである。特に、耐熱性、及び可視から近赤外領域の波長の光に対する透明性に優れるとともに、低い屈折率と低い誘電率とを有する高分子 - 無機ハイブリッド材料とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、マルチメディアの進展により、戸外でのディスプレイの使用頻度が急増しており、これらのディスプレイ表面を被覆する反射防止膜の需要が高まっている。一方、石英系や高分子系の光導波路に誘電多層膜フィルタや偏光素子を組み込んだ「平面型光波回路」においても、光信号の伝送損失を減少する目的で、反射防止膜が必要とされている。

20

ディスプレイや光波回路における光反射を抑制するためには、屈折率の低い膜でディスプレイや光学部品の表面を被覆する必要がある、そのための光学特性に優れた低屈折率材料が求められている。

【0003】

ここで、ディスプレイの反射防止膜に要求されるのは、可視域（波長 400 ~ 800 nm）における光透過性及び低屈折率であり、平面型光波回路を構成する光学部品の光導波路や反射防止膜に要求されるのは、近赤外域（波長 800 ~ 1600 nm）における光透過性及び低屈折率である。

30

また、高分子系光導波路においては、光信号が導波する“コア部”を“クラッド”部が取り囲む構造を有しているが、クラッドの屈折率はコア部の屈折率よりも低いことが必須であり、しかもコア部とクラッド部の屈折率差が大きいほど、導波する光がコア部に強く閉じ込められる。従って、高分子系光導波路のクラッド材料としては、可能な限り屈折率の低い材料が求められている。

【0004】

一方、近年、電子素子（積層回路基板）のサイズの縮小化に伴い、回線間の幅を狭くする傾向にある。それにより信号伝送の遅延問題が浮上し、このような RC（Resistance Capacitor）遅延の影響を低減する目的で、誘電率の低い絶縁層を用いることで二本の銅線の間形成される電気容量を下げる方法が用いられている。そこで、誘電率の低い材料の

40

需要が高まっている。従来より、低屈折・低誘電材料として、石英やフッ化マグネシウムに代表される無機系ガラスが広く使用されている。これらの無機系材料は透明性、耐熱性に優れているが、薄膜の製作プロセスにおいて 1000 前後の加熱処理を必要とすることから、作製が容易でないだけでなく、高価であり、破損しやすい、重量が重い、大面積化が困難などの問題がある。

【0005】

一方、プラスチック材料は安価であり、スピンコートすることで容易に薄膜を形成することができるという利点を有する。さらに、プラスチック材料を用いることにより、無機材料には困難な大面積化も容易に行うことができる。但し、汎用のプラスチック材料では

50

、耐熱性が低いため、ハンダ付けやハンダ・リフローの工程が必要な場合には、使用が限定されるという問題があった。

【0006】

ポリイミドはプラスチックの中でも耐熱性に優れた材料であり、270 以上の高温に耐えるので、電気・電子用途（層間絶縁膜やフレキシブルプリント基板）や航空宇宙用途（人工衛星の熱制御材料や航空機用複合材料）に幅広く使用されている。しかし、一般的なポリイミドは黄褐色～赤褐色に着色しているため、可視域から近赤外域にかけての透明性が低く、光学用途に適するものではなかった。しかし、フッ素化ポリイミドを用いることにより、透明性が向上でき光学用途に使用できることが報告されている（非特許文献1及び非特許文献2）。

10

【0007】

【非特許文献1】R. Reuterら、アプライドオプティクス（Applied Optics）、第27巻、4565～4571頁（1988年）

【非特許文献2】T. Matsuuraら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、第24巻、5001～5005頁（1991年）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述したように、無機系材料には成形性、経済性、機械的特性（柔軟性）、重量性などに解決困難な問題がある。一方、有機高分子材料は成形性、経済性、機械的特性（柔軟性）、重量性に優れ、さらに耐熱性、透明性に優れた含フッ素ポリイミド等が報告されているが、低屈折率の無機ガラスに比較すると、屈折率や誘電率は高い。屈折率・誘電率をさらに低下させるためには、高いフッ素含量を有するモノマーの分子設計・合成が必要となるが、その過程は煩雑であるばかりでなく、新規モノマーの開発は得られる高分子材料の経済性を損ねる可能性が高い。そこで本発明では、ポリイミド系高分子材料の耐熱性と透明性を維持したままで、屈折率と誘電率を低下させることが可能で、反射防止膜、光導波路、層間絶縁膜等の材料として好適に用いることのできる、新規のフッ素含有ハイブリッド材料を提供することを目的としている。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、高分子マトリクス、特にポリイミド中に金属フッ化物または有機金属フッ化物を分散させることにより、上記の目的を達成し得るという知見を得、本発明を完成するに至った。

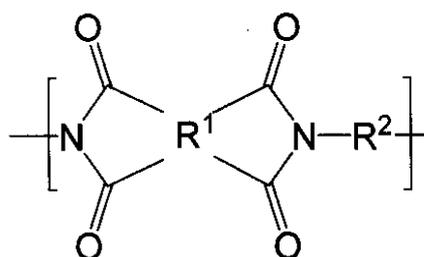
30

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、200 以上の熱分解開始温度を有する耐熱性高分子マトリクス中に金属フッ化物または有機金属フッ化物が分散されてなり、可視から近赤外領域の波長の光に対して透明性を有する高分子-無機ハイブリッド材料を提供するものである。

上記高分子マトリクスを形成する耐熱性高分子としては、ポリイミドの化学構造を有するものが好ましく用いられ、具体例としては、下記一般式（1）で表わされる繰り返し単位からなるポリイミドの化学構造を有するものが挙げられる。

40

【化1】



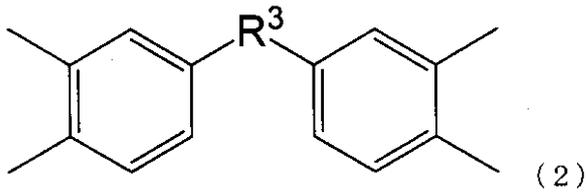
(1)

（式中、R¹は、4価の脂環式アルキル基又は一般式（2）～（4）で表わされる4価の

50

芳香族基を示し、また R^2 は 2 価の有機基を示す。)

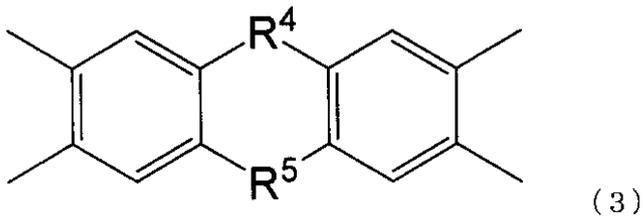
【化 2】



(式中、 R^3 は、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、硫黄原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基を示す。)

10

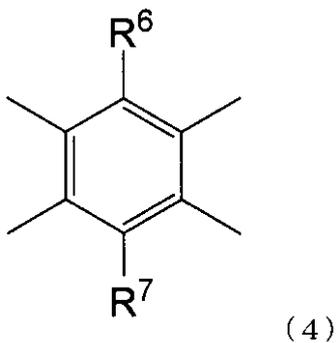
【化 3】



20

(式中、 R^4 及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、硫黄原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基を示す。)

【化 4】



30

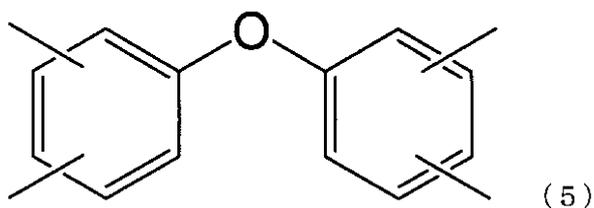
(式中、 R^6 及び R^7 は、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基、ハロゲンのいずれかであるか、またはそれらの組み合わせによって構成される1価の置換基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0010】

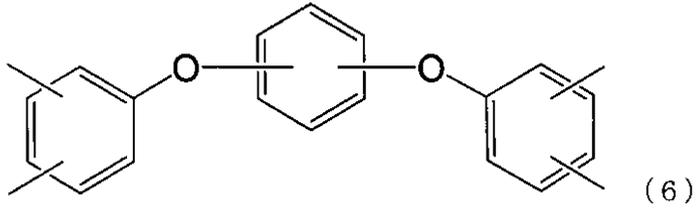
上記一般式(1)においては、 R^1 が、下記式(5)~(22)からなる群から選択される芳香族基又は脂環式アルキル基であるものが挙げられる。

40

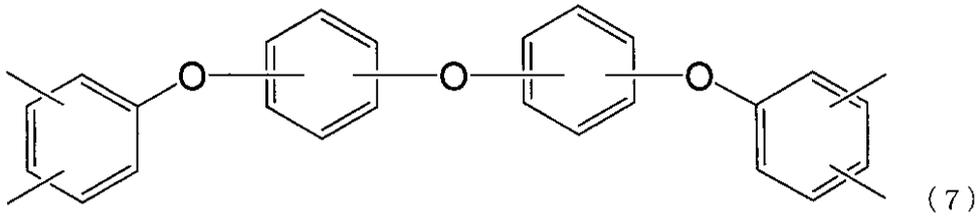
【化 5】



【化 6】

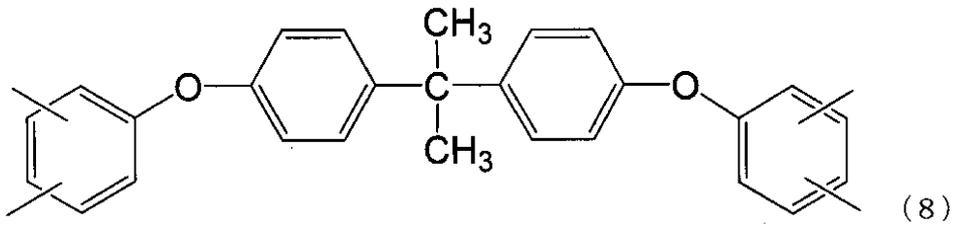


【化 7】



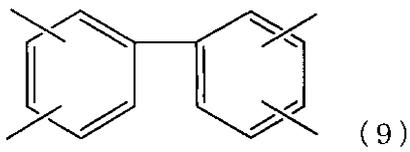
10

【化 8】



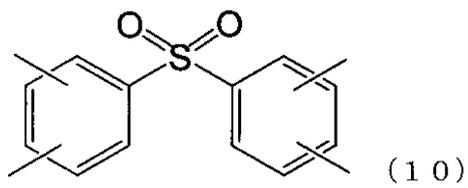
20

【化 9】

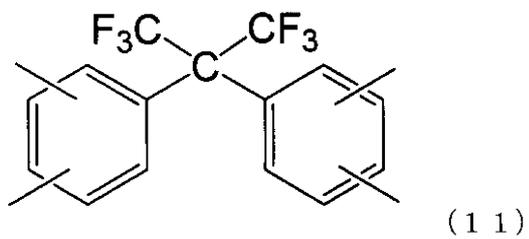


30

【化 10】

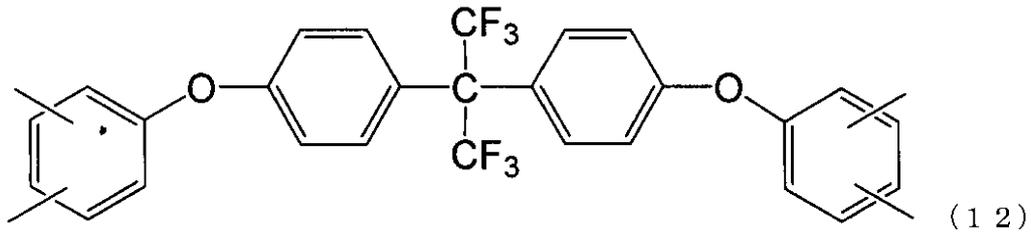


【化 11】

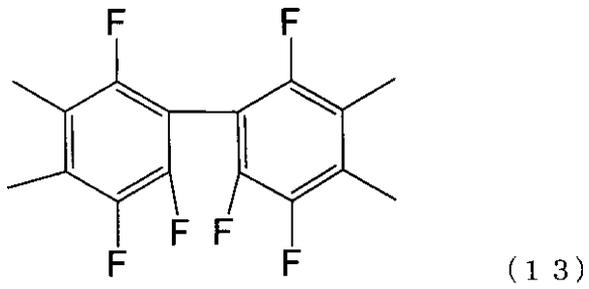


40

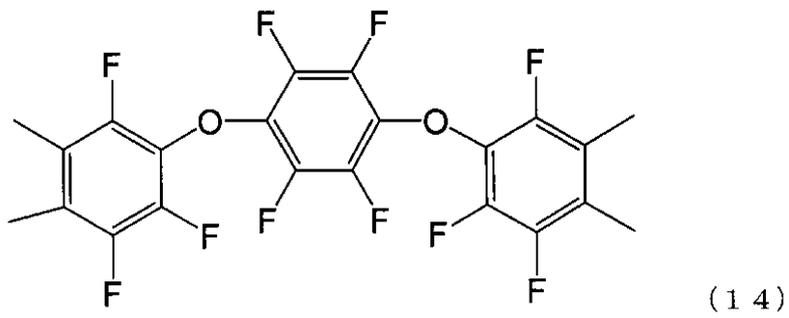
【化 1 2】



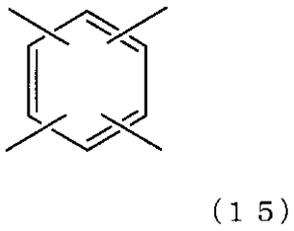
【化 1 3】



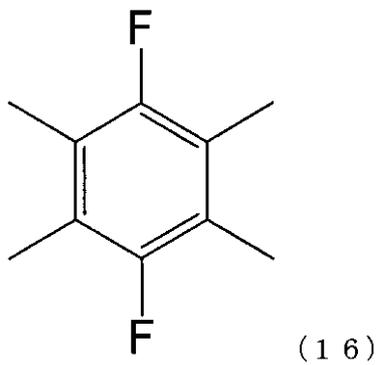
【化 1 4】



【化 1 5】



【化 1 6】



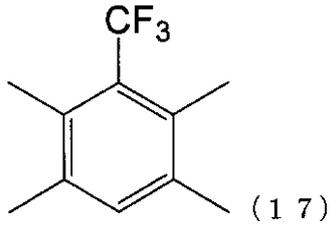
10

20

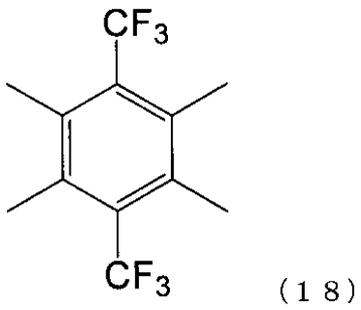
30

40

【化 1 7】

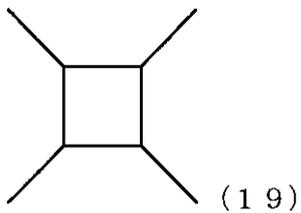


【化 1 8】



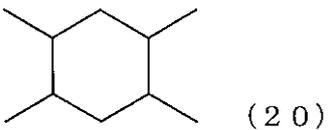
10

【化 1 9】



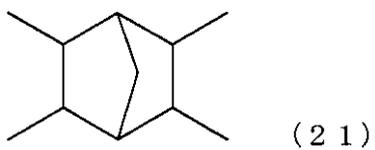
20

【化 2 0】

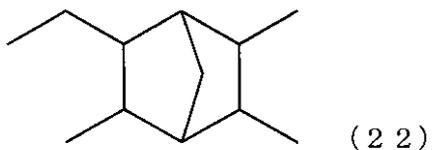


30

【化 2 1】



【化 2 2】



40

【0011】

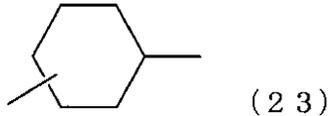
上記一般式(1)において、 R^2 としては脂環式構造又は芳香族構造を有するものが挙げられる。

【0012】

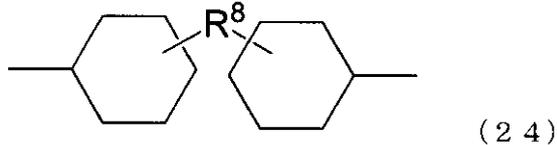
上記一般式(1)において、 R^2 としては、下記式(23)~(27)からなる群から選択されるものが挙げられる。

50

【化 2 3】



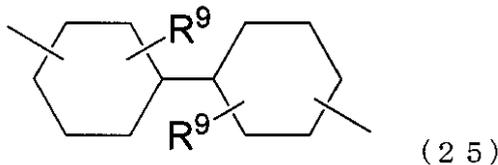
【化 2 4】



10

(式中、 R^8 はアルキル基あるいはフルオロアルキル基を含む2価の有機基を示す)

【化 2 5】



(式中、 R^9 はアルキル基又はフルオロアルキル基を含む1価の有機基を示す)

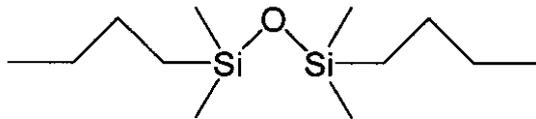
【化 2 6】



20

(式中、 R^{10} はハロゲン又はフルオロアルキル基を含む1価の有機基を示す)

【化 2 7】



30

(27)

【0013】

また、本発明は、耐熱性高分子又はその前駆体の溶液中に有機金属フッ化物を溶解する工程、上記溶液を用いてハイブリッド材料を形成する工程：及びハイブリッド材料を200以上の温度に加熱し、耐熱性高分子マトリクス中に金属フッ化物又は有機金属フッ化物を分散させる工程を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の高分子-無機ハイブリッド材料の製造方法を提供する。

また、本発明は、上記高分子-無機ハイブリッド材料を用いた表面反射防止膜を提供する。

40

また、本発明は、上記高分子-無機ハイブリッド材料を用いた光導波路を提供する。

また、本発明は、上記高分子-無機ハイブリッド材料を用いた層間絶縁膜を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の高分子-無機ハイブリッド材料は、耐熱性や光学物性（透明性と低複屈折）に優れるとともに、屈折率及び誘電率を低下させることのできるものである。このため、本発明による高分子-無機ハイブリッド材料は、反射防止膜、光導波路、層間絶縁膜等の材料として好適である。

また、本発明の高分子-無機ハイブリッド材料は、高分子の特徴である加工性を保持しているため、成形性に優れており、そのため低価格で製造することができる。本発明の高

50

分子 - 無機ハイブリッド材料の屈折率は、無機成分を含まない高分子単体に比べて顕著に低下し、これらの効果は金属フッ化物または有機金属フッ化物の前駆体の添加量によって制御することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、先ず、本発明の高分子 - 無機ハイブリッド光学材料について説明する。

本発明の高分子 - 無機ハイブリッド光学材料は、200 以上の熱分解開始温度を有する耐熱性高分子マトリクス中に金属フッ化物または有機金属フッ化物が分散されてなり、可視から近赤外領域の波長の光に対して透明性を有するものである。可視から近赤外領域の波長の光に対して透明性を有するものであることを考慮すると、金属フッ化物または有機金属フッ化物は可視光波長（代表的な波長は550 nm）の1/10以下の径を有していることが好ましい。

10

【0016】

上記高分子としては、高分子マトリクスを形成し得るものであれば、特に制限なく用いることができるが、金属フッ化物の前駆体の熱分解が開始する200 以上の耐熱性を有する有機系高分子又はその前駆体であることが好ましい。このような高分子としては、例えば、芳香族系ポリイミド、芳香族系ポリアミド、芳香族系ポリベンゾオキサゾール、芳香族系ポリベンゾイミダゾール、芳香族系ポリベンゾチアゾール、芳香族系ポリカーボネート、及びこれらの前駆体高分子が挙げられる。本発明の高分子 - 無機ハイブリッド光学材料が主に光学材料に用いられることを考慮すると、分子構造内に多数のフッ素を含有する含フッ素ポリイミドを用いると、可視・近赤外域で優れた光学特性を示すのでさらに好ましい。

20

本発明において好ましく用いられる高分子としては、例えば、ポリイミドやその前駆体であるポリアミド酸等が挙げられ、基本的に全てのポリアミド酸が使用可能であるが、上述した特性を有するものが好ましく用いられる。

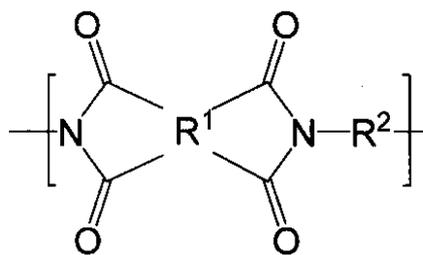
【0017】

本発明の高分子 - 無機ハイブリッド材料において用いられる耐熱性高分子としては、例えば、下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位からなるポリイミドの化学構造を有する高分子が挙げられる。

【0018】

30

【化28】



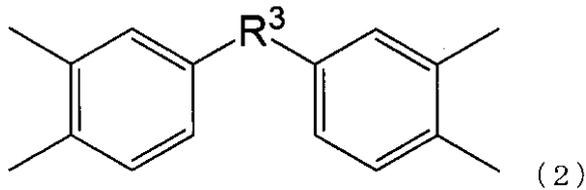
(1)

上記式(1)において、R¹は、4価の脂環式アルキル基又は一般式(2)~(4)で表わされる4価の芳香族基を示し、またR²は脂環式構造又は芳香環構造を含む2価の有機基を示す。

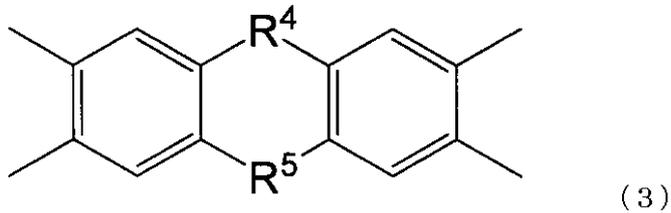
40

【0019】

【化 2 9】

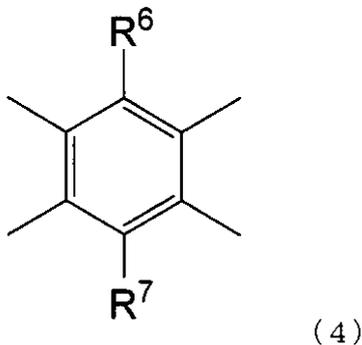


【化 3 0】



10

【化 3 1】



20

上記一般式(2)中において、 R^3 は炭素-炭素の一重結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。

30

上記脂肪族基としては、例えばメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサメチレン基等の長鎖アルキル基等が挙げられる。これらの脂肪族基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。また、1つ以上の2価元素を介した芳香族基とは、例えば酸素原子(-O-)を介して結合した芳香族基やスルホニル基(-SO₂-)を介して結合した芳香族基を意味するものとし、この芳香族基の一部はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基を示す。

【0020】

上記一般式(3)中において、 R^4 及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、炭素-炭素の一重結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。

40

脂肪族基としては、例えばメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサメチレン基等の長鎖アルキル基等が挙げられる。これらの脂肪族基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。また、1つ以上の2価元素を介した芳香族基とは、例えば酸素原子(-O-)を介して結合した芳香族基やスルホニル基(-SO₂-)を介して結合した芳香族基を意味するものとし、この芳香族基の一部はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。

【0021】

50

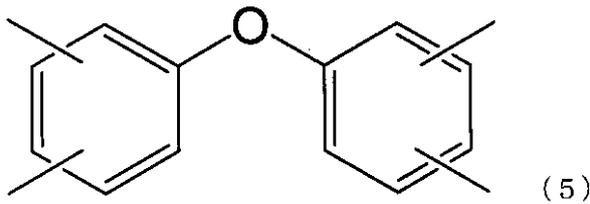
上記一般式(4)中において、 R^6 及び R^7 は、同一であっても異なってもよく、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基、ハロゲンのいずれかであるか、またはそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。

脂肪族基としては、例えばメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサメチレン基等の長鎖アルキル基等が挙げられる。これらの脂肪族基は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。また、1つ以上の2価元素を介した芳香族基とは、例えば酸素原子を介して結合した芳香族基を意味するものとし、この芳香族基は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。

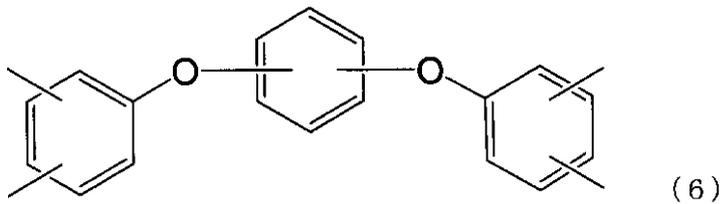
【0022】

本発明の高分子-無機ハイブリッド材料に含有されるポリイミドの好適な例としては、上記一般式(1)における R^1 が、下記式(5)~(22)からなる群から選択される芳香族基又は脂環式アルキル基であるものが挙げられる。

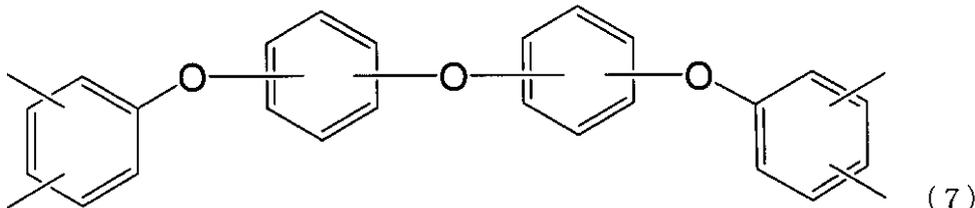
【化32】



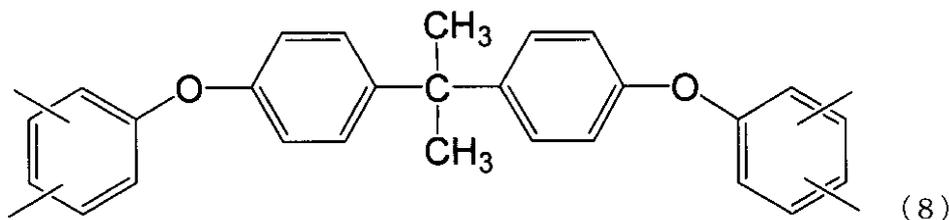
【化33】



【化34】



【化35】



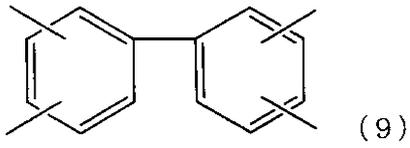
10

20

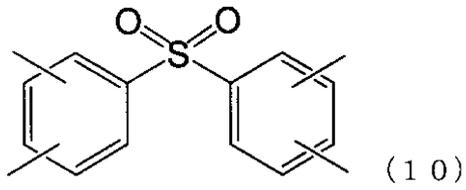
30

40

【化 3 6】

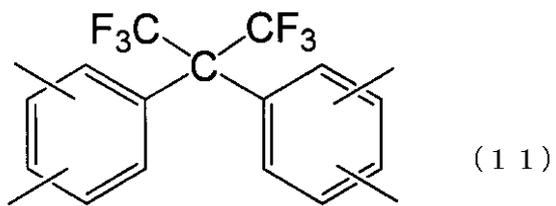


【化 3 7】



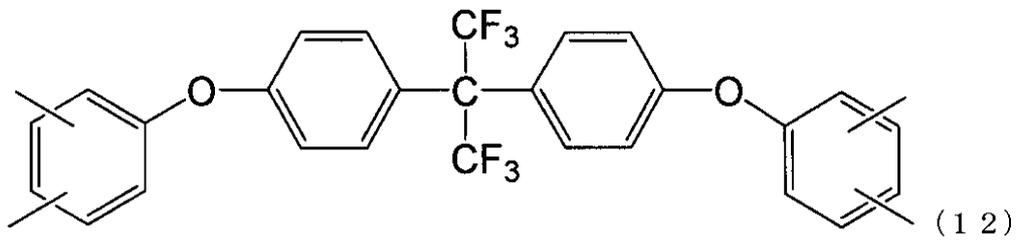
10

【化 3 8】

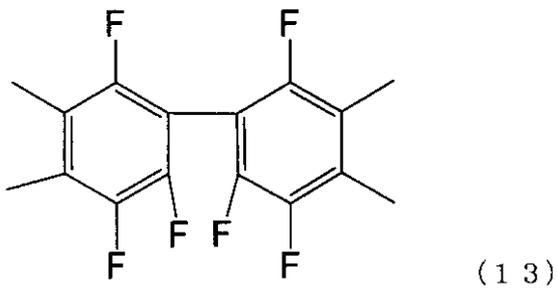


20

【化 3 9】

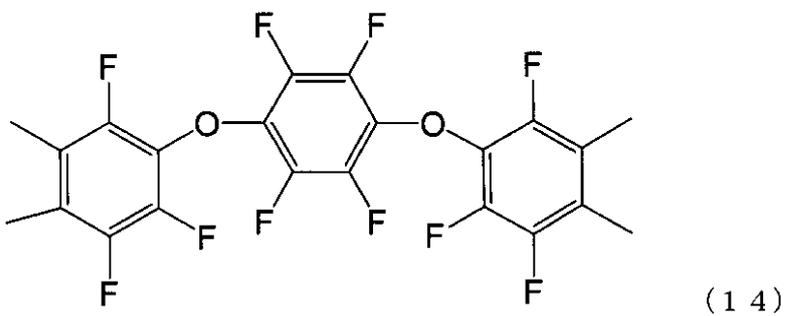


【化 4 0】



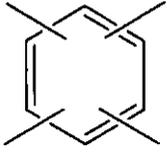
30

【化 4 1】



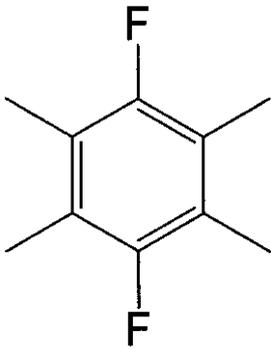
40

【化 4 2】



(15)

【化 4 3】

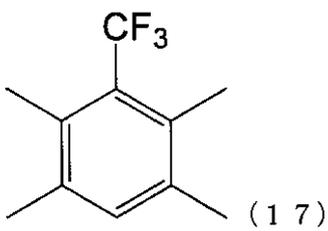


(16)

10

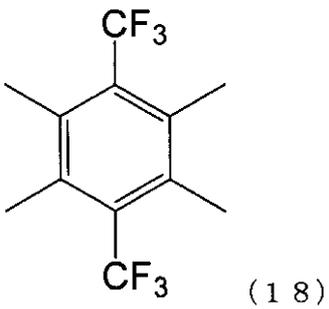
20

【化 4 4】



(17)

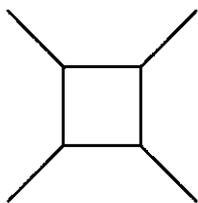
【化 4 5】



(18)

30

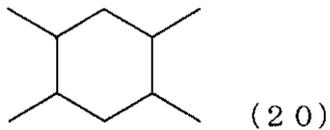
【化 4 6】



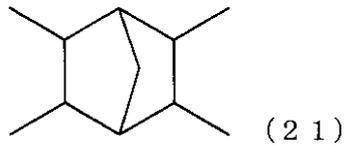
(19)

40

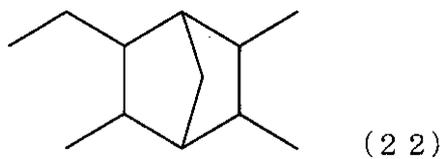
【化 4 7】



【化 4 8】



【化 4 9】



【0023】

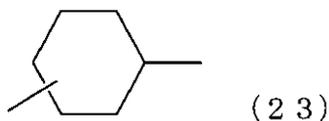
上記一般式(1)において、 R^2 は、2価の有機基であり、好ましくは脂環式構造又は芳香族構造を含む2価の有機基である。

脂環式構造としては、例えばシクロアルカン構造、シクロアルケン構造等が挙げられる。脂環式構造を構成する炭素数に特に制限はないが、通常は4~30個程度、好ましくは5~20個程度、更に好ましくは5~15個程度である。炭素数が上記範囲内であると、耐熱性に優れた蛍光材料を得ることができる。また、上記芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1個以上含むものが挙げられる。 R^6 が芳香環である場合、 R^6 の2個の結合部位は、得られるポリイミドに剛直性を持たせる観点から、芳香環上に直接存在していることが好ましい。

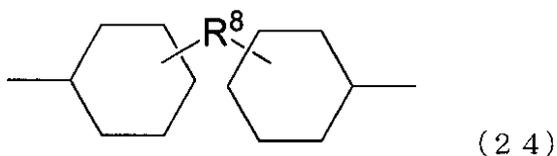
これらの構造としては、例えば、下記式(23)~(27)で表されるものが挙げられる。

【0024】

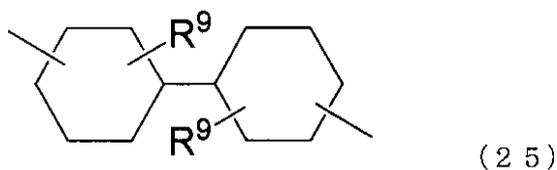
【化 5 0】



【化 5 1】



【化 5 2】



10

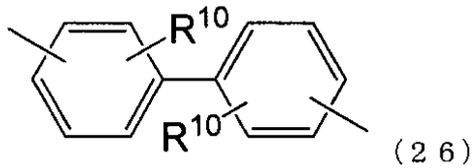
20

30

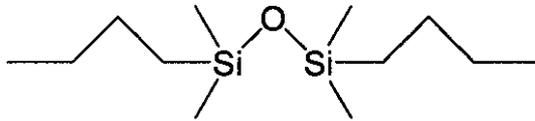
40

50

【化53】



【化54】



(27)

【0025】

上記式(24)において、 R^8 はアルキル基又はフルオロアルキル基を含む2価の有機基である。上記アルキル基としては、例えばメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサメチレン基等の長鎖アルキル基等が挙げられる。また、フルオロアルキル基としては、ジフルオロメチレン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基等が挙げられる。

上記式(25)において、 R^9 はアルキル基又はフルオロアルキル基を含む1価の有機基である。上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヘキサメチル基等の長鎖アルキル基等が挙げられる。また、フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

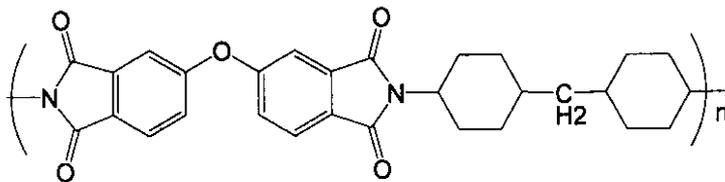
上記式(26)において、 R^{10} はハロゲン又はフルオロアルキル基を含む1価有機基である。ハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。また、フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

【0026】

本発明の高分子-無機ハイブリッド材料に含まれるポリイミドは、上記一般式(1)で表わされる繰り返し単位からなる。また、本発明の高分子-無機ハイブリッド材料に含まれるポリイミドとしては、二種類の繰り返し単位からなる共重合ポリイミドであってもよい。本発明の高分子-無機ハイブリッド材料に含まれるポリイミドの具体例としては、例えば、下記式(28)~(63)で表わされる繰り返し単位のいずれか、又は下記式(28)~(63)で表わされる繰り返し単位のうち異なる2つ以上の繰り返し単位とを含有するポリイミドが挙げられる。

【0027】

【化55】



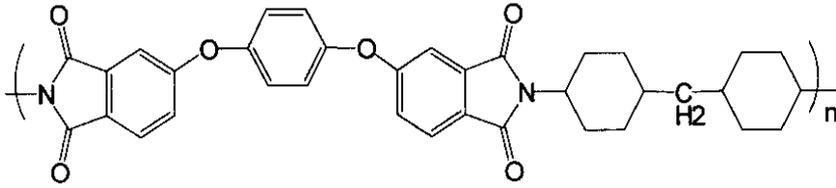
10

20

30

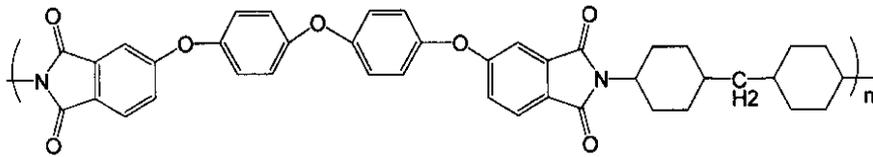
40

【化 5 6】



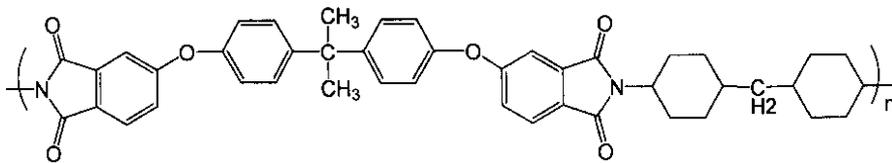
(29)

【化 5 7】



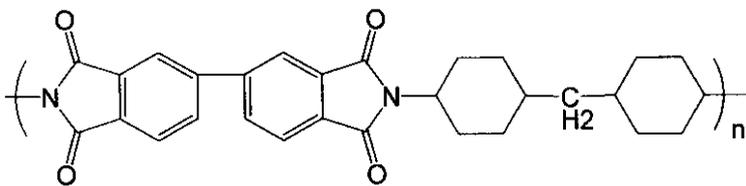
(30)

【化 5 8】



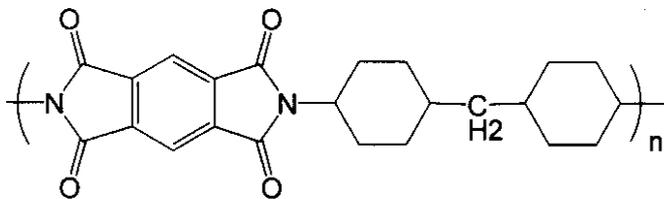
(31)

【化 5 9】



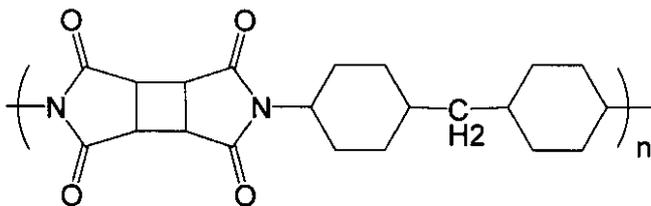
(32)

【化 6 0】



(33)

【化 6 1】



(34)

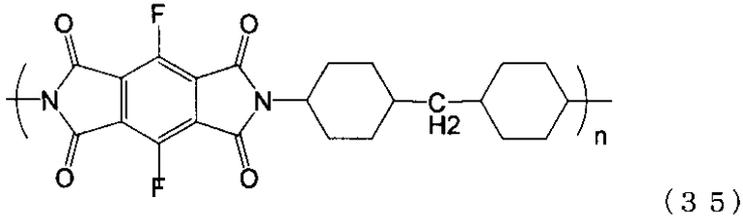
10

20

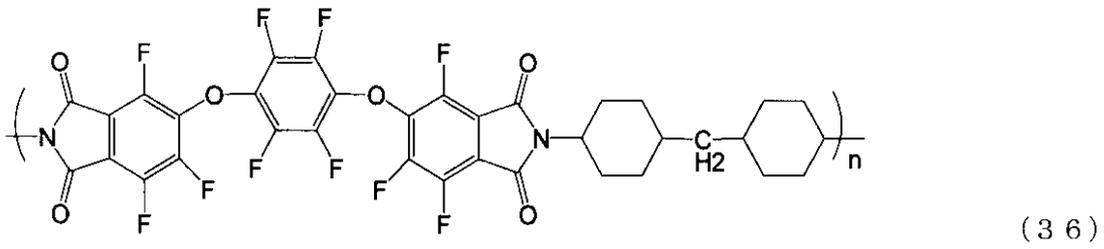
30

40

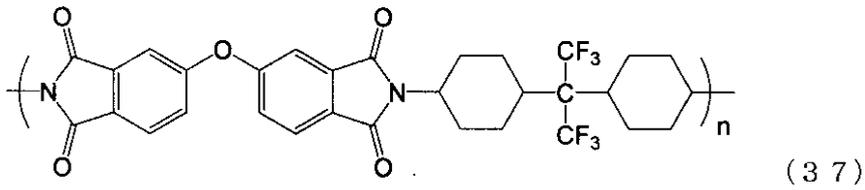
【化 6 2】



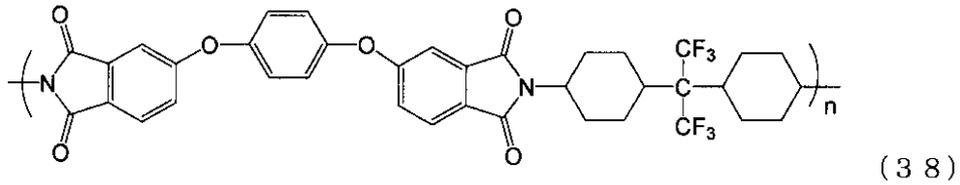
【化 6 3】



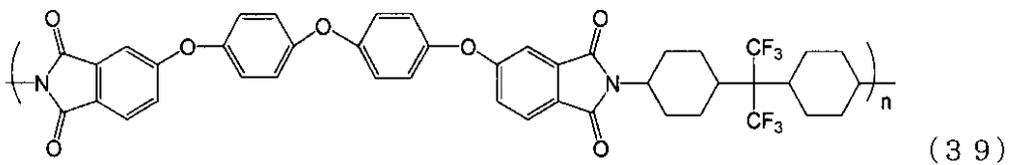
【化 6 4】



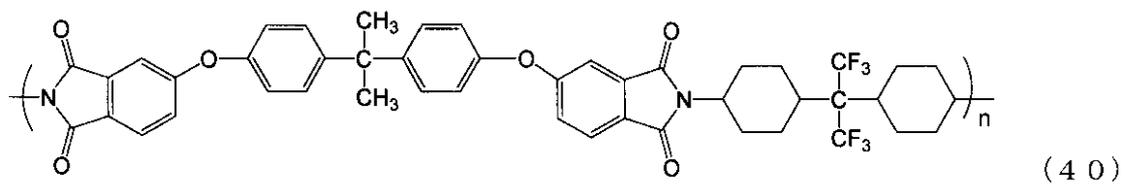
【化 6 5】



【化 6 6】



【化 6 7】



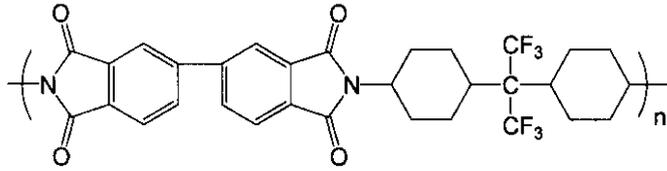
10

20

30

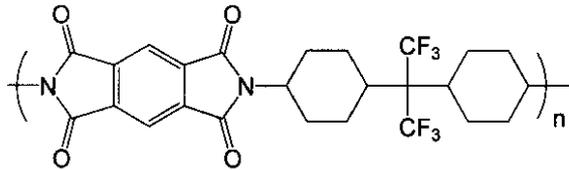
40

【化 6 8】



(41)

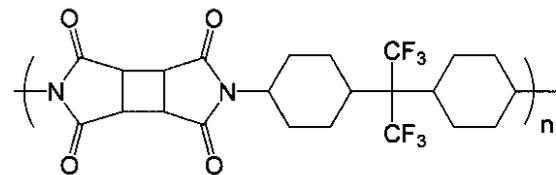
【化 6 9】



(42)

10

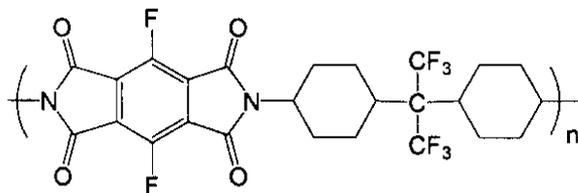
【化 7 0】



(43)

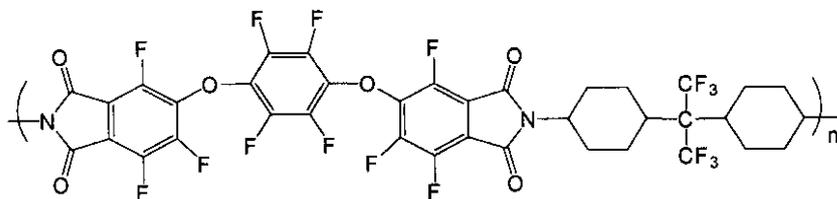
20

【化 7 1】



(44)

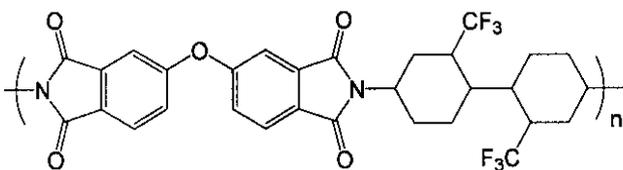
【化 7 2】



(45)

30

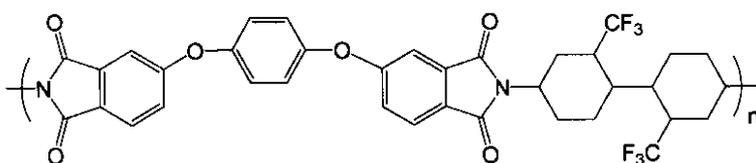
【化 7 3】



(46)

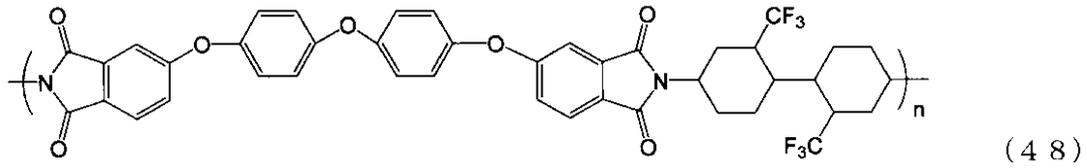
40

【化 7 4】

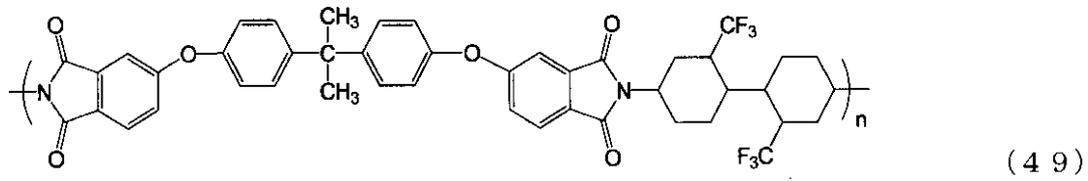


(47)

【化 7 5】

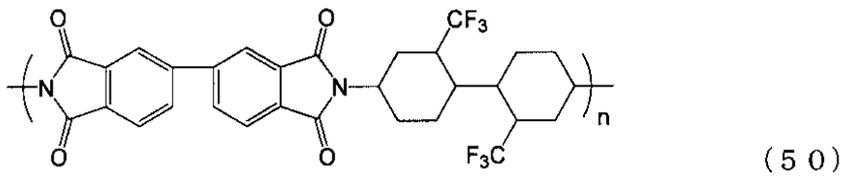


【化 7 6】

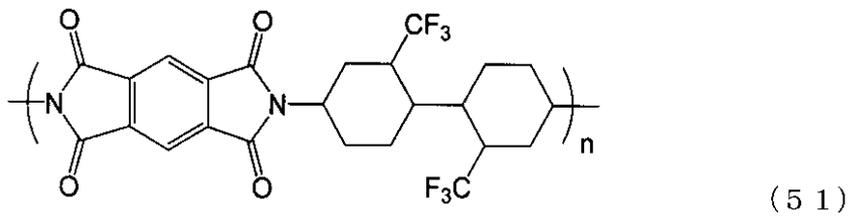


10

【化 7 7】

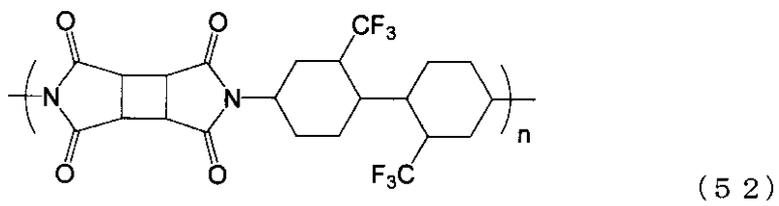


【化 7 8】



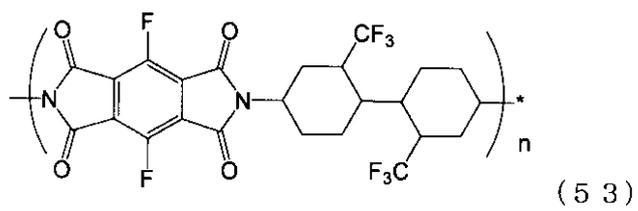
20

【化 7 9】



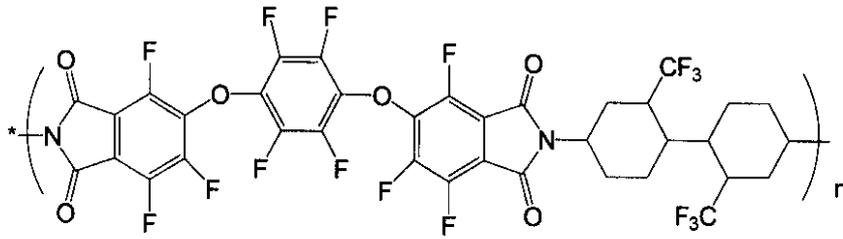
30

【化 8 0】



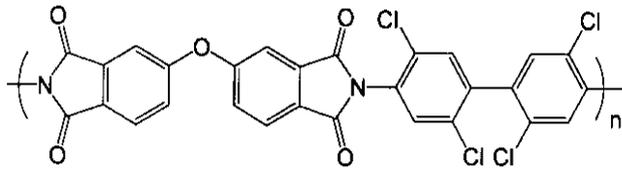
40

【化 8 1】



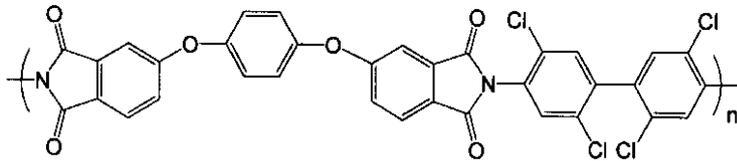
(54)

【化 8 2】



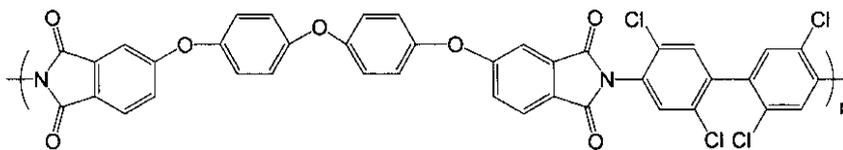
(55)

【化 8 3】



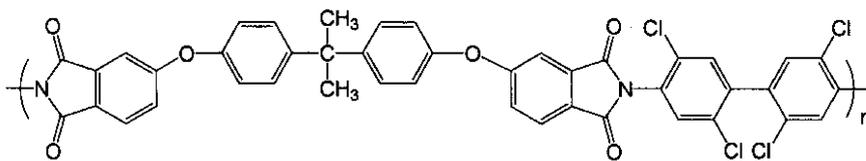
(56)

【化 8 4】



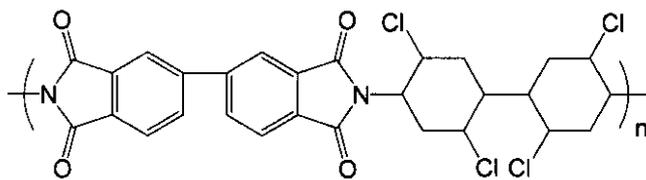
(57)

【化 8 5】



(58)

【化 8 6】



(59)

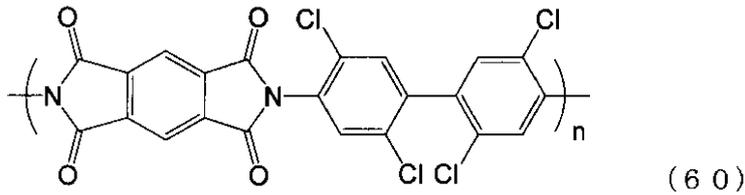
10

20

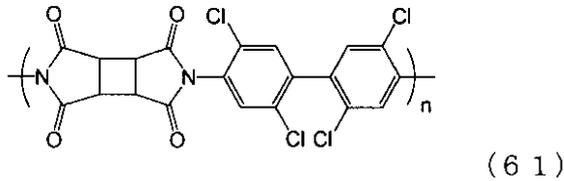
30

40

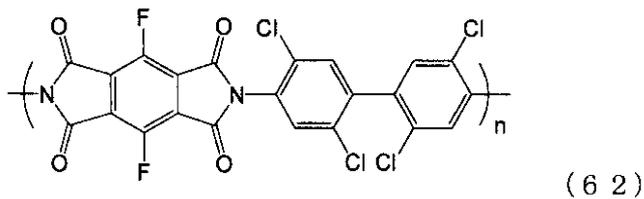
【化 8 7】



【化 8 8】

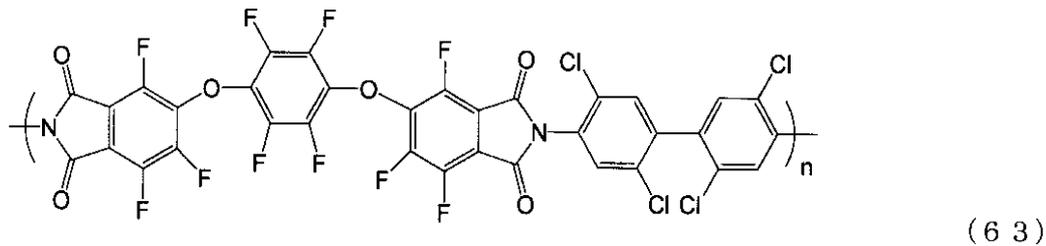


10



20

【化 8 9】



30

【0028】

なお、上記ポリイミドは、200 以上の熱分解開始温度を有する耐熱性高分子マトリクスを形成するものである。このことは、後述する実施例に記載するように、200、250 の温度に加熱した場合にも熱分解が生じないことから明らかである。具体的には、熱分解開始温度は、島津製作所(株)製の TGA-60 を用いて、空气中昇温速度 10 / 分で室温から 650 までの温度範囲を測定し、重量減少が 5% となった温度を熱分解開始温度とした。

本発明の材料に含有されるポリイミドの分子量は、その蛍光特性が発揮される範囲であれば特に限定されない。

40

上記一般式(1)で表わされる繰り返し単位からなるポリイミドは、例えば、2種類の酸二無水物からなる混合物と前記のジアミン化合物とを重縮合して得られるポリアミド酸を加熱閉環(イミド化)することによって製造することができる。加熱閉環する方法に特に制限はなく、従来公知の方法が用いられる。

【0029】

酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシ)ベンゼン二無水物、3,3',4,4'-オキシビスフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシ)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシ)メタン二無水物等が挙げられる。なお、

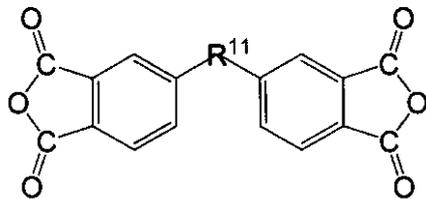
50

これらと同じ基本骨格を有するテトラカルボン酸やその酸塩化物、エステル化物等も、本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドを製造するための原料として用いることができる。

用いられる酸二無水物としては、例えば、下記一般式(64)~(66)で表されるものが挙げられる。

【0030】

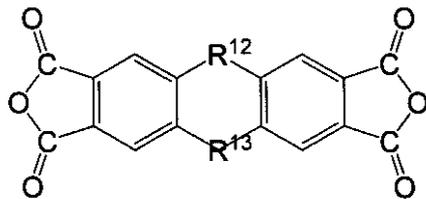
【化90】



(64)

10

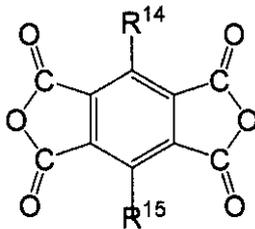
【化91】



(65)

20

【化92】



(66)

30

【0031】

上記一般式(64)及び(65)において、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ R^3 、 R^4 、 R^5 と同一であり、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、硫黄原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基を示す。すなわち、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、炭素-炭素の一重結合、炭素-酸素-炭素のエーテル結合又はハロゲン元素(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)を含んでいてもよく、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)プロパン二無水物や1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラクロロベンゼン二無水物、2,2',5,5',6,6'-ヘキサフルオロ-3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。また、上記一般式(66)において、 R^{14} 、 R^{15} はハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基、ハロゲンのいずれかであるか、またはそれらの組み合わせによって構成される1価の置換基を示し、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、ジフルオロピロメリット酸二無水物、ジクロロピロメリット酸二無水物等も用いることができる。

40

【0032】

本発明の高分子-無機ハイブリッド光学材料が主に光学材料に用いられることを考慮すると、分子構造内に多数のフッ素を含有する含フッ素ポリイミドを用いることが好ましい。用いられる高分子としては、例えば、テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンとか

50

ら製造されるポリアミド酸、ポリアミド酸塩、ポリアミド酸エステル化物、ポリイミド等が挙げられる。上述のように、本発明においては含有フッ素ポリイミドが好ましく用いられるので、以下に含有フッ素ポリイミドについて説明する。なお、フッ素を含まないポリイミドを製造する際には、ポリイミドを製造するのに通常に用いられるテトラカルボン酸又はその誘導体、ジアミンが用いられる。

【0033】

分子構造内にフッ素を含有する含フッ素ポリイミドを得るためのテトラカルボン酸としては、例えば、(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、2,2-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)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、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}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、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、ピロメリット酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,2',3'-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、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス{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、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等が挙げられる。

【0034】

ジアミンとしては、例えば、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、2,5-ジアミノベンゾトリフルオライド、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、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジ

10

20

30

40

50

アミノピフェニル、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' - ジアミノピフェニル、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ブタン、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、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、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、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、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)エーテル、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、m - フェニレンジアミン、p - 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、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、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、4, 4' - オキシジアニリン、3, 4' - オキシジアニリン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、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、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、4, 4' - ジアミノ - p - クォーターフェニル、4, 4' - ビス(p - アミノフェノキシ)ピフェニル、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、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、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、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン等が挙げられる。

【0035】

テトラカルボン酸とジアミンからポリイミドを製造する方法に特に制限は無いが、例えば、上記テトラカルボン酸とジアミンとを重縮合して得られるポリアミド酸を加熱により脱水閉環することによって製造することができる。加熱閉環する方法に特に制限は無く、従来公知の方法が用いられる。本発明の高分子 - 無機ハイブリッド材料においては、後述するような方法で、テトラカルボン酸及びジアミンを用いてポリイミドとすることができる。

【0036】

10

20

30

40

50

本発明の高分子 - 無機ハイブリッド材料においては、耐熱性高分子マトリクス中に金属フッ化物又は有機金属フッ化物が分散されてなる。金属フッ化物としては、例えば、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化ラジウム、フッ化サマリウム、フッ化ネオジウム、フッ化エルビウム等が挙げられる。

上記金属フッ化物は、あらかじめ成形された金属フッ化物の微粒子を高分子マトリクス中に混合・分散するのではなく、好ましくは、熱分解により金属フッ化物を形成することのできる前駆体を用いることによって、高分子マトリクス中に分散される。

【0037】

熱分解によって金属フッ化物を形成することのできる前駆体としては、本発明の高分子 - 無機ハイブリッド材料を製造する際に、高分子を溶解する溶液に対して容易に溶解し、加熱によるイミド化と同時に熱分解する含フッ素有機金属化合物（有機金属フッ化物）が挙げられる。ここで、金属フッ化物前駆体が高分子溶液に溶解しない場合であっても、加熱処理の途中において高分子溶液あるいは高分子に溶解するものであれば、使用することができる。このような有機金属フッ化物としては、例えば、トリフルオロ酢酸マグネシウム、トリフルオロ酢酸カルシウム、トリフルオロ酢酸ストロンチウム、トリフルオロ酢酸バリウム、トリフルオロ酢酸ラジウム、トリフルオロ酢酸サマリウム、トリフルオロ酢酸ネオジウム、トリフルオロ酢酸エルビウム等が挙げられる。また、これらの化合物におけるトリフルオロメチル基は、より高級な含フッ素アルキル基、すなわち1,1,1-トリフルオロメチル基、ペンタフルオロメチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基などに置換されていてもよい。

10

20

【0038】

以下、金属フッ化物がフッ化マグネシウムである場合を例に説明する。なお、上記高分子を溶解する溶液としては、例えば、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、 γ -ブチロラクトン等の極性有機溶媒が挙げられるが、高分子と金属フッ化物の前駆体を溶解することができれば、これらに制限されない。フッ化マグネシウムの前駆体としては、例えば、トリフルオロ酢酸マグネシウムが挙げられる。

【0039】

まず、上記前駆体であるトリフルオロ酢酸マグネシウムの製造方法について説明する。マグネシウム酢酸塩やアルコキシドの溶液に、トリフルオロ酢酸と、それと同体積の水を混合する。攪拌後、溶液を乾燥させることでトリフルオロ酢酸マグネシウムを得る。また、トリフルオロ酢酸マグネシウムの純度を上げるため、得られたトリフルオロ酢酸マグネシウムを再度、溶媒に溶解させ、トリフルオロ酢酸と水を加え、攪拌後に乾燥させたトリフルオロ酢酸マグネシウムを用いる方が好ましい。なお、マグネシウムの酢酸塩やアルコキシドを溶解させる溶媒としては、例えば、エタノールやイソプロパノール等が挙げられるが、マグネシウムの酢酸塩やアルコキシド等を溶解させることができれば、これらに制限されない。用いられるトリフルオロ酢酸マグネシウムの量は、高分子の繰り返し単位構造に対し、50~150mol%程度が好ましい。

30

【0040】

次に、本発明の高分子 - 無機ハイブリッド材料の製造方法について説明する。

40

本発明の高分子 - 無機ハイブリッド材料の製造方法は、耐熱性高分子又はその前駆体の溶液中に有機金属フッ化物を溶解する工程、上記溶液を用いてハイブリッド材料を形成する工程：及びハイブリッド材料を200以上の温度に加熱し、耐熱性高分子マトリクス中に金属フッ化物又は有機金属フッ化物を分散させる工程を含む。

【0041】

以下、高分子マトリクスとしてポリイミド又はその前駆体であるポリアミド酸、金属フッ化物としてフッ化マグネシウムを用いたフィルムを製造する場合を例にして説明する。

本発明の高分子 - 無機ハイブリッド材料を製造する際には、好ましくは、上述したポリアミド酸溶液とトリフルオロ酢酸マグネシウムとを原料として用いる。これら原料を溶解するのに用いられる溶液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメ

50

チルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、 ϵ -ブチロラクトン等の溶媒が挙げられるが、原料を溶解することができれば、これらに制限されない。

ポリアミド酸溶液とトリフルオロ酢酸マグネシウムとを混合する際、ポリアミド酸溶液にトリフルオロ酢酸マグネシウムをそのまま混合しても良いが、トリフルオロ酢酸マグネシウムの溶解・分散性を考慮すると、トリフルオロ酢酸マグネシウムを溶媒に溶解させた後、ポリアミド酸溶液と混合した方が好ましい。

【0042】

次いで、上述のようにして得られた混合溶液を用いて、製膜してフィルム（ハイブリッド材料）とする。

製膜してフィルムを形成する方法に特に制限は無いが、例えば、上記混合溶液を用いて、スピンコート法又はキャスト法により行うことができる。スピンコート法及びキャスト法は、従来公知の方法によって実施可能である。製膜後の乾燥に際しては、加熱を行ってもよく、加熱を行う場合、その温度は室温（25）～70程度でよい。

上記混合溶液を基板上に塗布し製膜してフィルムとした後、200以上の温度に加熱して熱イミド化（ポリアミド酸の加熱による脱水閉環）を行うと同時に、トリフルオロ酢酸マグネシウムの熱分解が起こることで、耐熱性高分子マトリクス中に金属フッ化物又は有機金属フッ化物が均一に分散され、ポリイミド-フッ化マグネシウムの高分子-無機ハイブリッドフィルムが調製される。

【実施例】

【0043】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

以下の実施例においては、高分子-無機ハイブリッドフィルムの屈折率の測定を行った。プリズムコーラ（Metricon, PC-2010）を用いて、シリコン基板上に製膜したフィルムの面内方向の屈折率： n_{TE} と膜厚方向の屈折率： n_{TM} を、波長633、845、1324nmで測定し、平均の屈折率 n_{av} を式（1）より求めた。845nmは面発光レーザの代表的な発光波長であり、また、1324nmは中長距離の光ファイバ通信で用いられる半導体レーザの代表的な発光波長である。

【数1】

$$n_{av} = \sqrt{\frac{2n_{TE}^2 + n_{TM}^2}{3}} \quad (1)$$

また、複屈折 n は、式（2）より求めた

【数2】

$$\Delta n = n_{TE} - n_{TM} \quad (2)$$

【0044】

加えて、（3）式により近赤外波長域における屈折率分散係数 N_{IR} を算出した。この屈折率分散係数は、屈折率の波長依存性が小さいほど大きな値となり、透明な光学材料として一般に優れている。

【数 3】

$$V_{NIR} = \frac{n_{845} - 1}{n_{633} - n_{1324}} \quad (3)$$

【0045】

実施例 1

4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン (DCHM) を N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解し、N, O - ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミドをシリル化剤として加えた後、4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物 (6FDA) を DCHM と等モル量加え、ポリアミド酸溶液を調製した。固形分濃度が 15 質量% となるようにポリアミド酸溶液を調製した。

酢酸マグネシウム四水和物をイソプロパノールに溶解させ、酢酸マグネシウム四水和物に対し 5 当量のトリフルオロ酢酸と、それと同体積の水を混合した。攪拌後、窒素気流下 85 で 2 時間乾燥後、200 で 2 時間真空乾燥させることでトリフルオロ酢酸マグネシウムを得た。さらに、得られたトリフルオロ酢酸マグネシウムを、再度イソプロパノールに溶解させ、溶解させたトリフルオロ酢酸マグネシウムに対し、2.5 当量のトリフルオロ酢酸と、それと同体積の水を加え、上記と同様の方法で乾燥させて得られたトリフルオロ酢酸マグネシウムを用いた。

【0046】

トリフルオロ酢酸マグネシウムを適量の DMAc に溶解させ、その溶液をポリアミド酸溶液に加えることで、混合溶液を調製した。ポリイミドの繰り返し単位構造に対する Mg のモル比 (以下、Mg 濃度と呼ぶ) が 50、100、150 mol% となるようにトリフルオロ酢酸マグネシウムを秤量し、ポリアミド酸溶液に混合・溶解した。上記の溶液を 4 インチ (10.2 cm) 径のシリコン基板 (0.53 mm 厚) を 4 等分した基板に回転塗布し、窒素気流下、70 で 1 時間乾燥後、昇温速度 4 / 分で 200 まで昇温し、この温度に 90 分間保持してポリアミド酸の熱イミド化を行った。さらに上記イミドフィルムを真空下、昇温速度 4 / 分で 250 または 300 まで昇温し、90 分間保持したのち、室温まで放冷したフィルムも作製した。これらのフィルムの膜厚はそれぞれ、5.0 μm、4.4 μm、7.8 μm であった。基板から剥離したこれらのフィルムの光透過スペクトルを図 1 に示す。200 と 250 で加熱したフィルムは可視～近赤外域において無色透明であったが、300 で加熱したフィルムは、可視域の短波長域にわずかな吸収を持ち、結果として薄黄色の着色がみられた。しかし、可視光に対してほぼ透明であることから、これらハイブリッドフィルム中に分散しているトリフルオロ酢酸マグネシウムやその熱分解物であるフッ化マグネシウムの粒径は、可視光波長の 1/10 以下である。また、それぞれ、3 種の波長で測定されたこれらのフィルムの屈折率の波長依存性をそれぞれ図 2、3、4 に示す。例として、最高温度 200、250、300 で加熱したハイブリッドフィルム (Mg 濃度: 100 mol%) の波長 1324 nm (中長距離の光ファイバ通信で用いられる半導体レーザの代表的な発光波長) での屈折率はそれぞれ、1.4867、1.4857、1.4986、複屈折はそれぞれ、0.0035、0.0048、0.0025、屈折率分散係数はそれぞれ、34.9、34.0、31.2 であった。本実施例において作製したフィルムで得られた最も低い屈折率は、Mg 濃度: 150 mol%、最高温度 250 で調製したフィルムの 1.4769 であり、この屈折率を誘電率に換算すると 2.40 である。一方、300 で加熱したハイブリッドフィルムの 5% 重量減少温度 (熱分解開始温度) は、Mg 濃度: 50、100、150 mol% としたフィルムで、それぞれ 424、405、403 であり、ハンダ・リフロー工程 (270) に耐える高い耐熱性を有することが明らかとなった。

【0047】

比較例 1

10

20

30

40

50

トリフルオロ酢酸マグネシウムをポリアミド酸溶液に加えない以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、フッ化マグネシウムまたはトリフルオロ酢酸マグネシウムを含まない含フッ素ポリアミドフィルムを得た。図 2、3、4 には、それぞれこの方法で得られた最高温度 200、250、300 で加熱したポリアミドフィルムの屈折率の波長依存性を併せて示した。波長 1324 nm での屈折率はそれぞれ 1.5091、1.5093、1.5100 であり、複屈折はそれぞれ、0.0040、0.0040、0.0031 であり、屈折率分散係数はそれぞれ 33.0、32.6、32.4 であった。これらの屈折率は、実施例 1 で得られた Mg 濃度：100 mol % のハイブリッドフィルムに比べて、それぞれ 1.5%、1.6%、0.75% 高い値であった。なお、これらのフィルムはすべて可視～近赤外域で無色透明であった。このフィルムの屈折率を誘電率に換算すると 2.51 であり、測定周波数 100 MHz での実測値 (2.5) と良く一致している。

10

20

30

40

50

【0048】

実施例 2

昇華精製した 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (BPDA) と等モル量の 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を DMAc 中で混合することによって得られた、固形分濃度 15 重量 % のポリアミド酸溶液を、4 インチ径のシリコン基板に回転塗布し、窒素気流下、70 で 1 時間乾燥後、昇温速度 4 / 分で 300 まで昇温し、60 分間保持した後、室温まで放冷することで、厚さ 15 μm のポリアミドフィルムを調製した。このフィルムの波長 1324 nm での屈折率は、1.6549 であった。このフィルムを基板から剥離し、光透過スペクトルを測定したところ、波長 850 ~ 1550 nm における光透過率 (平均値) は 91% であった。一方、実施例 1 で調製した 6FDA/DCHM のポリアミド酸溶液とトリフルオロ酢酸マグネシウムからなる混合溶液 (Mg 濃度：150 mol %) を、固形分濃度が 3% になるように溶媒 (DMAc) にて希釈し、基板から剥離する前の PMDA/TFDB ポリアミドフィルム上に回転塗布し、窒素気流下、70 で 1 時間乾燥後、昇温速度 4 / 分で 200 まで昇温して 90 分間保持し、その後、真空下、昇温速度 4 / 分で 250 まで昇温し、90 分間保持して、2 層からなるポリアミドフィルムを得た。上層のハイブリッドフィルムの膜厚は、回転塗布条件の最適化により膜厚が 0.10 μm となるように制御した。このフィルムを基板から剥離し、光透過スペクトルを測定したところ、波長 850 ~ 1550 nm における光透過率 (平均値) は 97% であり、2 層目として形成したポリアミド-無機ハイブリッド膜が反射防止膜として有効であることが裏付けられた。

【0049】

実施例 3

まず、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を DMAc に溶解し、室温でよく攪拌した後、等モル量の N,O-ビス(トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA) を添加し、窒素雰囲気下、室温で 30 分攪拌した。その後、さらに等モル量の 4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンタル酸二無水物 (6FDA) を加え、窒素雰囲気下室温で一日攪拌して、溶質濃度 20 重量 % のポリアミド酸溶液 (1) を調製した。このようにして得られた 20 重量 % のポリアミド酸溶液 (1) に、エポキシ化合物である 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸-3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル及び光酸発生剤 4-チオフェノキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを、それぞれポリアミド酸に対して 50 重量%、5 重量% の組成となるように混合し、室温で 2 時間攪拌して感光性樹脂溶液を得た。

【0050】

次いで、実施例 1 で調製した 6FDA/DCHM のポリアミド酸溶液とトリフルオロ酢酸マグネシウムからなる混合溶液 (Mg 濃度：150 mol %) を、4 インチ径のシリコン基板に回転塗布し、70 で 1 時間乾燥後、昇温速度 4 / 分で 200 まで昇温し、90 分間保持してポリアミド酸の熱イミド化を行い、さらに真空下、昇温速度 4 / 分で 250 まで昇温し、90 分間保持したのち室温まで放冷して、光導波路の下部クラッド層 (膜厚 20 μm) を形成した。

下部クラッド層の上に、上記感光性樹脂溶液を回転塗布し、70℃で20分間熱処理し、膜厚20μm塗布膜を形成した。次に、ポジ型フォトマスク(コア幅30μm)を介して高圧水銀灯(250W)による紫外線を2J/cm²照射し、次いで窒素気流下120℃で20分間後熱処理した後、150℃と200℃にてそれぞれ1時間のキュア処理で光導波路のコア層のパターンが得られた。

【0051】

最後に、下部クラッド層を形成した場合と同じ組成、同じ要領で、コア層の上に上部クラッド層を形成した。こうして得られたフィルム状3層構造の直線型埋め込み導波路を、シリコン基板ごとダイシングソーで切り出し、コア径10μmのシングルモード光ファイバを用いて、光導波路端面のコア部に波長850nmの光を入射したところ、反対側の導波路端面コア部で光の導波と出射が確認され、この3層構造がマルチモード光導波路として動作することを確認した。

10

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本発明の高分子-無機ハイブリッド材料(200℃、250℃、300℃で加熱)の光透過性を示す図である。

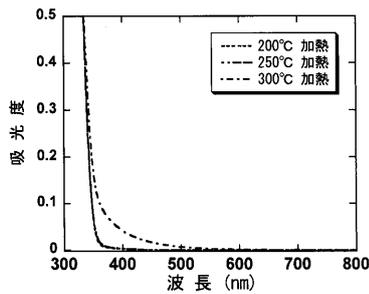
【図2】本発明の高分子-無機ハイブリッド材料(200℃で加熱)の屈折率の波長依存性を示す図である。

【図3】本発明の高分子-無機ハイブリッド材料(250℃で加熱)の屈折率の波長依存性を示す図である。

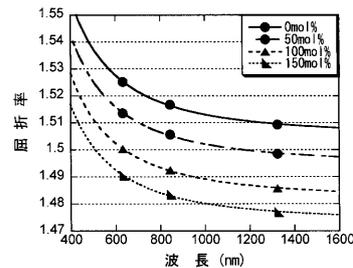
20

【図4】本発明の高分子-無機ハイブリッド材料(300℃で加熱)の屈折率の波長依存性を示す図である。

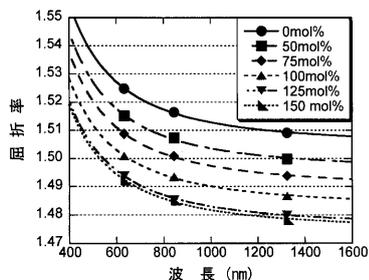
【図1】



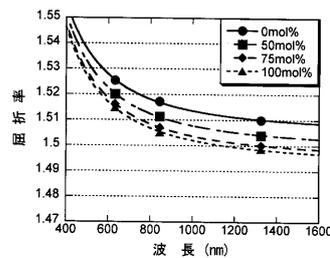
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
G 0 2 B	1/04	(2006.01)	G 0 2 B	1/04		
G 0 2 B	6/12	(2006.01)	G 0 2 B	6/12	N	
G 0 2 B	6/13	(2006.01)	G 0 2 B	6/12	M	
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 1 0 R	

Fターム(参考) 2H147 BA02 BG17 EA16A EA16B EA17A EA17B EA32A EA32B FA17 FD14
 FE02 FF01 FF05 FF06 GA06
 4F070 AA55 AC18 AC42 AE30 BA02 BA08 FA04 FB05 FB06 FC03
 4J002 CM041 DD036 EG016 FD206 GP00 GP02 GP03 GQ01 GQ05
 4J043 PA02 QB31 RA35 SA06 SA42 SA54 SA85 SB01 TA22 TA47
 TB01 UA022 UA041 UA042 UA082 UA132 UA142 UA152 UA672 UA781
 UB011 UB022 UB061 UB062 UB122 UB132 UB142 UB302 UB401 UB402
 VA022 VA041 VA062 XA16 XA35 XA36 YA06 ZA43 ZA51 ZA52
 ZA55 ZB22 ZB24 ZB50