

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2920887号

(45)発行日 平成11年(1999) 7月19日

(24)登録日 平成11年(1999) 4月30日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

C 0 9 D 179/08

C 0 9 D 179/08

Z

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

6/00

3 9 1

6/00

3 9 1

6/12

G 0 3 F 7/038

5 0 4

請求項の数 2 (全 9 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

(65)公開番号

特開平4-328127

(43)公開日

平成 4 年 (1992) 11 月 17 日

審査請求日

平成 9 年 (1997) 10 月 29 日

(73)特許権者 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番 2 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)

審査官 關 政立

最終頁に続く

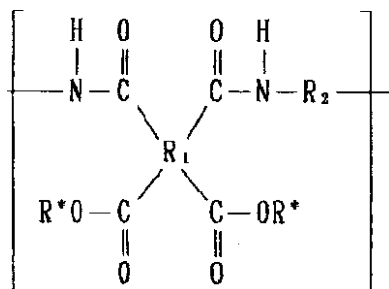
(54)【発明の名称】 感光性全フッ素化ポリイミド前駆体及びそれらの製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (化 1) :

【化 1】

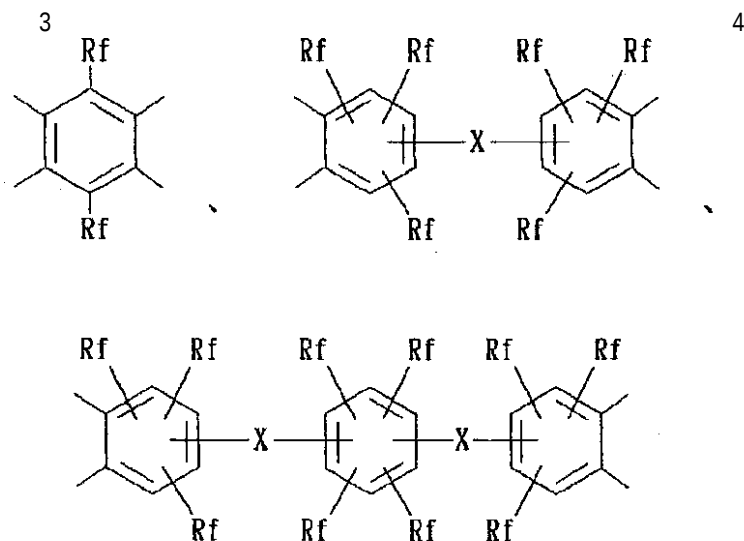


2

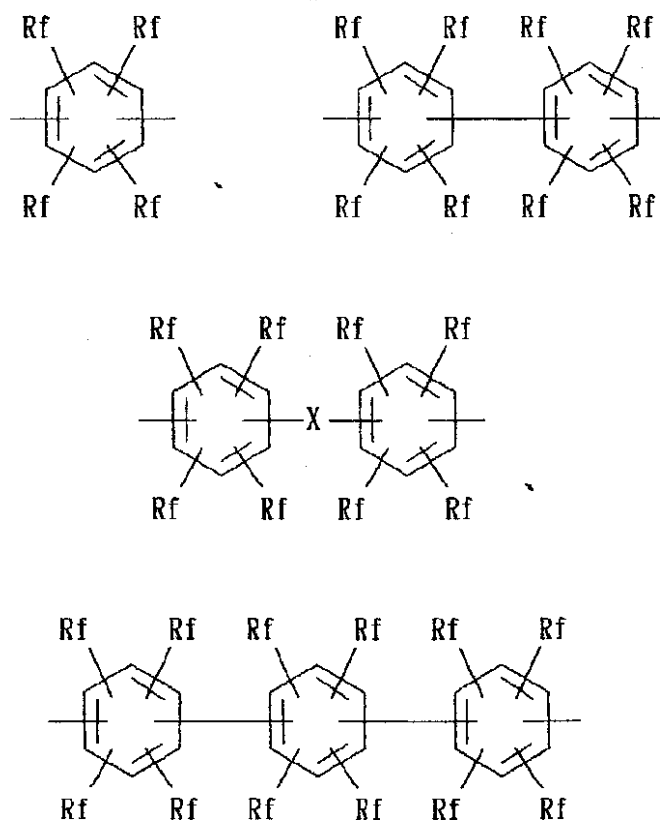
〔ここで、式中 R^{*} は光反応により化学結合を形成し、分子間を橋架けする (メタ) アクリロイルオキシ基を含む脂肪族基、R₁ は下記式 (化 2) :

【化 2】

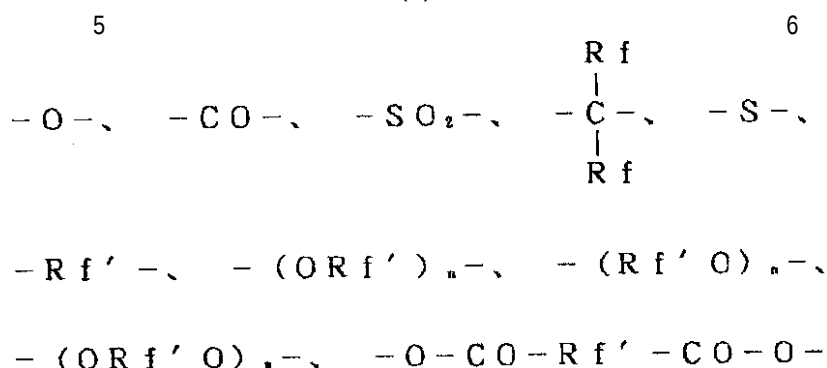
(2)



で表される基のうちのいずれかの基、 R_2 は下記式 (化 3) :



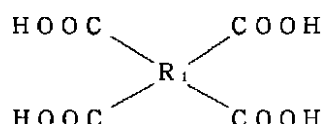
で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中 40 式 (化 4) :
 R_f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、 X は下記 【化 4】



(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】 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請求項 1 に記載の感光性全フッ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、フォトリソ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を OEIC における光導波路など、近赤外域 (波長 = 0.8 ~ 2.5 μm) 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 (0.85 μm から 1.3 μm ~ 1.5 μm 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へシフトさせるためには、分子鎖内の水素を重水素

20

(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 °C) を持たないため、光電子集積回路等に適用するには工程上の種々の工夫が必要である。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表れ、近赤外域にはなお大きな吸収損失が存在している。これまで全フッ素化

30

ポリイミドは明らかにされていない。更に、ルブナー (Rubner) 等の著書「光反応性重合体前駆物質からの高耐熱性フィルムパターンの製造」(Production of Highly-Heat Resistant Film Patterns from Photoreactive Polymer Precursors) (1976) に記載されているように、ポリイミドレリーフ構造を形成する感光性ポリイミド前駆体が知られているが、形成されたポリイミドレリーフ構造がポリイミド分子中にフェニル基の C - H 結合を有するため、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表れ、近赤外域にはなお大きな吸収損失が存在して

40

50

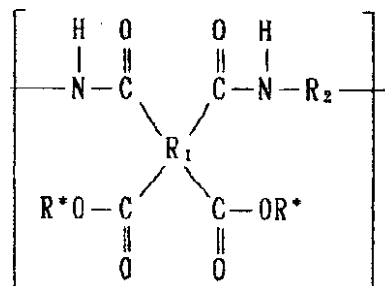
【0003】

【発明が解決しようとする課題】すなわち近赤外域での O E I C 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かん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極めて少ないポリイミドレリーフ構造を提供することにある。

【0004】

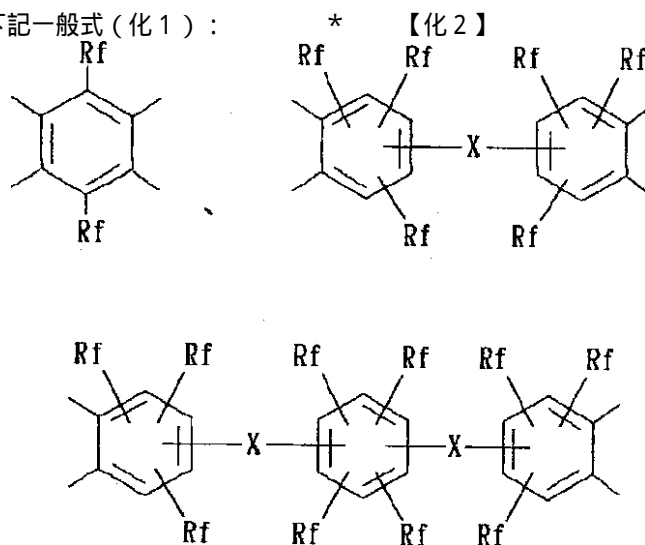
【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第 1 の発明は感光性全フッ素化ポリイミド前駆体に関する発明であって、下記一般式（化 1）：

* 【化 1】



10 〔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（メタ）アクリロイルオキシ基を含む脂肪族基、R₁ は下記式（化 2）：

【化 2】

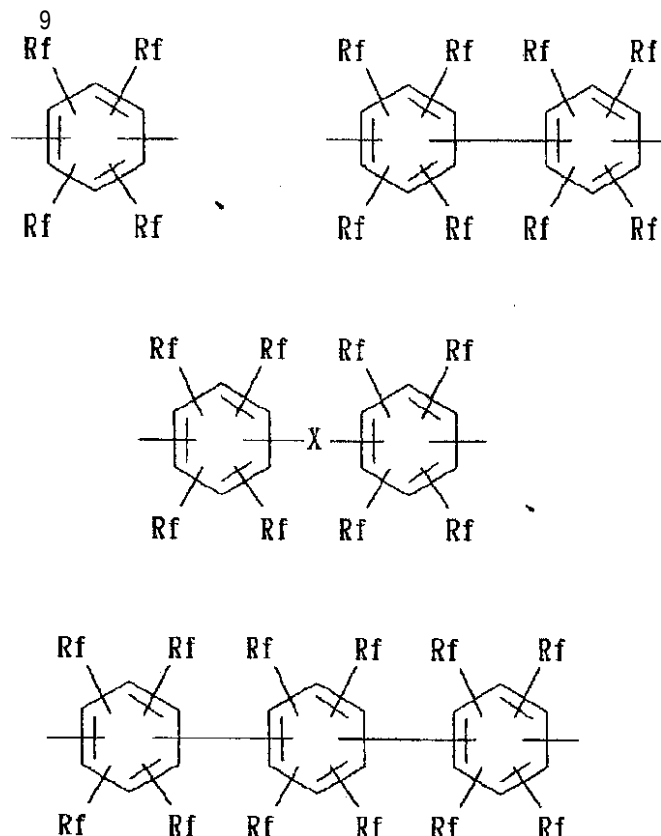


で表される基のうちのいずれかの基、R₂ は下記式（化 3）：

【化 3】

(5)

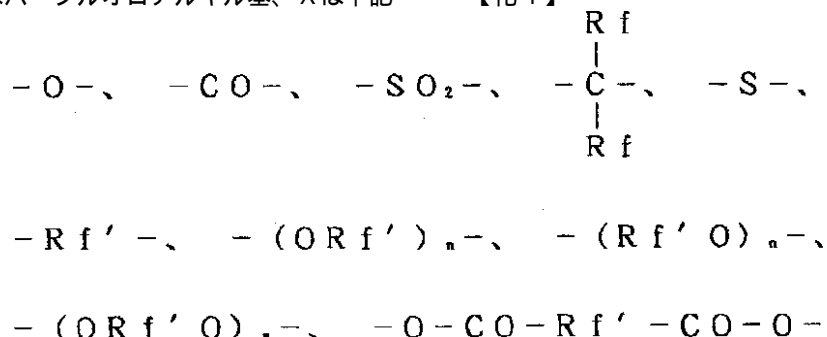
10



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*

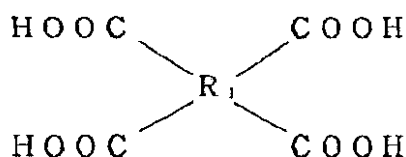
* 式(化4) :

【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。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 R_1 は一般式(化1)中の R_1 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】 $H_2N-R_2-NH_2$

〔式中 R_2 は一般式(化1)中の R_2 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'-ピ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。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、例えば前記ルブ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。

【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。

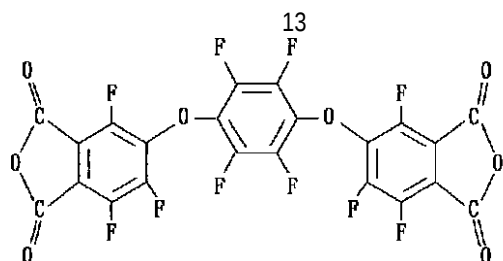
【0011】

【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

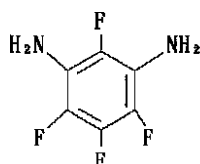
滴下管、窒素導入管を有する容器中で、以下の構造式(化7)を持つ1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン酸二無水物：

【化7】



11.644 g (20.0 mmol) を 80 g のヘキサメチルりん酸トリアミド (HMPТА) 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

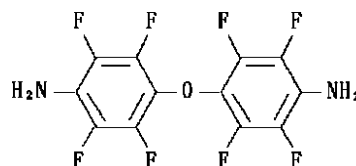
14

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:

10 【化 9】

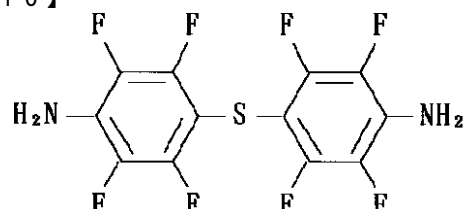


から全フッ素化ポリイミドレリーフ構造とフィルムを得た。このフィルムの吸収スペクトルを測定したところ、波長 0.8 ~ 1.7 μm の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見られなかった。

20 【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】



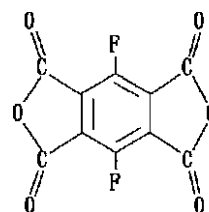
30

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】



40

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

50

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。

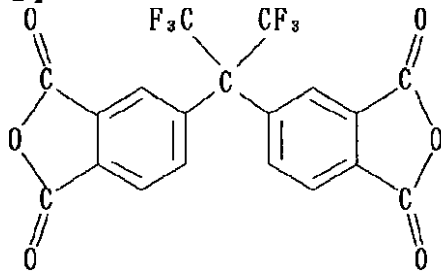
【0017】実施例6

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

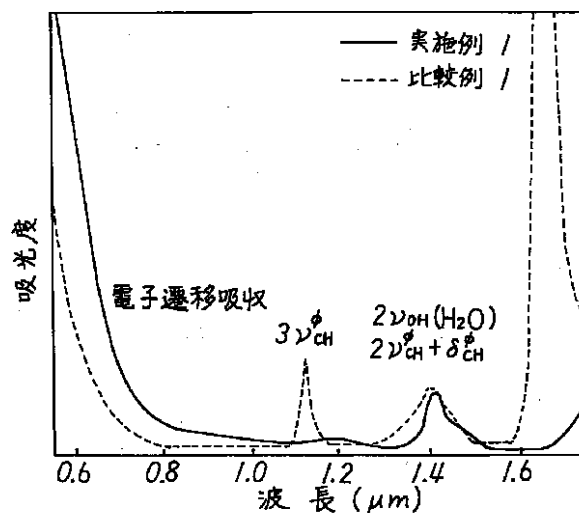
以下の構造式(化12)を持つ2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物:

【化12】



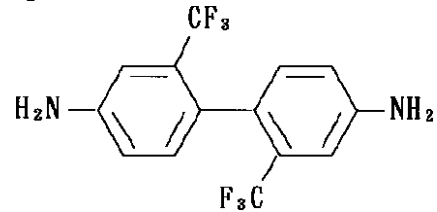
* 30

【図1】



* 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' - ジアミノニフェニル:

【化13】



10

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。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/038 識別記号
5 0 4

F I
G 0 2 B 6/12 N

(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

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, D B 名)
C08G 73/10
C09D 179/08
C A (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)
W P I / L (Q U E S T E L)