

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2987820号

(45)発行日 平成11年(1999)12月 6 日

(24)登録日 平成11年(1999)10月 8 日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/34

B 3 2 B 27/34

31/00

31/00

C 0 8 L 79/08

C 0 8 L 79/08

C 0 9 D 179/08

C 0 9 D 179/08

// C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

請求項の数4 (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平3-12436

(22)出願日

平成 3 年(1991) 1 月10日

(65)公開番号

特開平4-235034

(43)公開日

平成 4 年(1992) 8 月24日

審査請求日

平成 8 年(1996)12月13日

(73)特許権者 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号

(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

(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

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

(74)代理人

弁理士 中本 宏 (外 2 名)

審査官

芦原 ゆりか

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド多層膜及びその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒に可溶なポリイミド膜の上層にポリイミド膜が形成されているポリイミド多層膜において、有機溶媒に可溶なポリイミド膜の少なくとも一つが、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアニノビフェニルが合成原料として含まれているポリイミド、ポリイミド共重合体、又はポリイミド混合物であることを特徴とする光部品用ポリイミド多層膜。

【請求項2】 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアニノビフェニルが合成原料として含まれているポリイミド、ポリイミド共重合体、又はポリイミド混合物である、有機溶媒に可溶なポリイミド膜の上層にこのポリイミドを溶解しない有機溶媒に溶かしたポリアミド酸溶液を塗布し、キュアすることを特徴とする光部品用ポリイミド多層膜の製造方法。

2

【請求項3】 有機溶媒に溶かしたポリアミド酸溶液のポリアミド酸として、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアニノビフェニルが合成原料として含まれているポリアミド酸、ポリアミド酸共重合体、又はポリアミド酸混合物を使用することを特徴とする請求項2に記載の光部品用ポリイミド多層膜の製造方法。

【請求項4】 特定の有機溶媒に可溶なポリイミドにおける前駆体のポリアミド酸を、該ポリイミドを溶解しない有機溶媒に溶解してなるポリアミド酸溶液において、該ポリイミドが、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアニノビフェニルが合成原料として含まれているポリイミド、ポリイミド共重合体、又はポリイミド混合物であることを特徴とするポリアミド酸溶液。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、可溶性ポリイミドからなるポリイミドの多層膜及びその製造方法、特に電子部品、電子・光部品、光部品に用いるポリイミドの多層膜及びその製造方法と、該製造方法において有用なポリアミド酸溶液に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性に優れているため宇宙・航空分野を中心に多く用いられてきている。最近では半導体プロセス温度に耐え得るなどの優れた耐熱性の特徴を利用し、電子部品の層間絶縁膜、多層配線板材料などにも利用されている。これらのポリイミドには信号の高速化の観点から低誘電率が求められている。また電子・光部品、光部品における光導波路としてもポリイミドは期待され始めており、このポリイミドには光伝送損失が小さいことすなわち透明性が要求されている。このような低誘電率、透明性を有するポリイミドが最近種々開発されている。例えばサムペ ジャーナル (SAMPE JOURNAL) 7月/8月号 (1985) の第28頁にはいくつかの透明性ポリイミドの例が報告されている。これらの透明性ポリイミドの一つの特徴として溶媒に可溶であることが述べられている。また本発明者らは特願平1-201170号明細書で低誘電率で透明なフッ素化ポリイミドを明らかにしている。これらのポリイミドの多くは溶媒に可溶である。

【0003】ところでこれらの低誘電率、透明性なポリイミドを層間絶縁膜、光導波路として用いる場合は多層構造にすることがしばしば要求される。すなわちポリイミド膜の上層に少なくとももう一層ポリイミド膜を形成する必要がある。しかしながらこれらの低誘電率、透明性ポリイミドは溶媒に可溶であるという性質があるため、多層にするのが困難であり、これらを多層化したものは実現されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように従来可溶性ポリイミドを多層にすることは不可能であった。本発明は低誘電率、透明性に優れた可溶性ポリイミドの多層膜及びその製造方法、更にそれに有用なポリアミド酸溶液を提供することを目的とする。

【0005】

【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の発明は光部品用ポリイミド多層膜に関する発明であって、有機溶媒に可溶なポリイミド膜の上層にポリイミド膜が形成されているポリイミド多層膜において、有機溶媒に可溶なポリイミド膜の少なくとも一つが、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジ

2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルが合成原料として含まれているポリイミド、ポリイミド共重合体、又はポリイミド混合物である有機溶媒に可溶なポリイミド膜の上層にこのポリイミドを溶解しない有機溶媒に溶かしたポリアミド酸溶液を塗布し、キュアすることを特徴とする。本発明の第3の発明はポリアミド酸溶液に関する発明であって、特定の有機溶媒に可溶なポリイミドにおける前駆体のポリアミド酸を、該ポリイミドを溶解しない有機溶媒に溶解してなるポリアミド酸溶液において、該ポリイミドが、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジア

【0006】本発明者らは、前記の目的を達成するため、可溶性ポリイミド及びその前駆体であるポリアミド酸の種々の溶媒に対する溶解性について検討した結果、ポリイミドとポリアミド酸では溶解性に差があることをつきとめ、更にポリイミドを溶解せず、その前駆体であるポリアミド酸を溶解する溶媒が存在することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明に使用する可溶性ポリイミドとしては、すべての可溶性ポリイミドが使用できる。例えば以下に示すテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから製造されるポリイミド、ポリイミド共重合体、及びポリイミド混合物の中で溶媒に可溶なものが挙げられる。ただし、本発明においては、該有機溶媒に可溶なポリイミドのうちの少なくとも一つはそのジアミン成分が、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジ

【0008】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。

【0009】(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'-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, 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)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, 3-30-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、3, 3'-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、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-クォーターフェニル、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)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、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'

ービス（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〕ビフェニル、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〕ベンゼンなどである。

【0011】可溶性ポリイミド層の上層に形成されるポリイミド層としては特に限定されることなくすべてのポリイミドが使用できる。

【0012】本発明のポリイミド多層膜の製造方法としては、例えば次の方法が使用できる。シリコン、石英、ポリイミドなどの基板の上に、可溶性ポリイミド又はその前駆体であるポリアミド酸を溶媒に溶かした溶液をスピコートなどの方法により塗布し、所定の温度条件でキュアを行い、可溶性ポリイミド膜を得る。次に一層目の可溶性ポリイミドを溶解しない溶媒をあらかじめ、試験管試験で明らかにしておき、二層目を形成しようとするポリイミドの前駆体であるポリアミド酸をその溶媒に溶かし、ポリアミド酸溶液を得る。このポリアミド酸溶液を可溶性ポリイミドで形成されている一層目の上にスピコートなどの方法により塗布後、キュアし二層目を得る。必要があれば同様にして、三層目以上の多層膜を形成する。

【0013】本発明では可溶性ポリイミドを上層に可溶性ポリイミドを溶解しない溶媒に溶かしたポリアミド酸を使用するところに特徴があり、その他の製造方法に関する点は一般のポリイミド多層膜の製造方法が使用できる。

*

表1 （溶媒に可溶な場合は○、不溶な場合は×）

溶 媒	実施例1の可溶性 ポリイミド	実施例1の ポリアミド酸
メタノール	×	○
エタノール	×	○
n-ブタノール	×	○
n-ペンタノール	×	○
n-ヘキサノール	×	○
n-ヘプタノール	×	○
n-オクタノール	×	○
ジエチレングリコー	○	○
ルジエチルエーテル		
メチルイソブチルケトン	×	○
ジエチレングリコー	○	○
ルジメチルエーテル		
ビス（2-ブトキシ	×	×

＊【0014】本発明のポリアミド酸溶液の製造方法としては、例えば次の方法が使用できる。例えば有機溶媒に可溶性ポリイミドの合成原料であるジアミンと酸二無水物をこのポリイミドを溶解せずその前駆体であるポリアミド酸を溶解する有機溶媒中で、通常の方法で重合することで製造することができる。また上記有機溶媒で重合度が上がらない場合は、通常のアミド系溶媒などで高分子量のポリアミド酸を合成した後、再沈殿法などでポリアミド酸を単離した後このポリイミドを溶解せずその前駆体であるポリアミド酸を溶解する有機溶媒に溶解して目的とするポリアミド酸溶液を得ることができる。

【0015】

【実施例】以下いくつかの実施例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0016】実施例1

表面が酸化シリコン層である直径3インチのシリコンウェハ上にジアミンとして2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、酸無水物として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を用いて製造した可溶性ポリイミドの前駆体のポリアミド酸の15wt%N, N-ジメチルアセトアミド（DMAc）溶液を加熱後の膜厚が10μmになるようにスピコート法により塗布した後最高温度350℃で熱処理をした。このようにして1層目の可溶性ポリイミド膜を作製した。この可溶性ポリイミド及びその前駆体であるポリアミド酸の小片を種々の溶媒が入った試験管に入れ、溶解性を試験した。その結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

9		10
エチル) エーテル		
アセトフェノン	○	○
イソオクチルアセテート	×	×
1,2-ジアセトキシエタン	○	○
シクロヘキサノール	×	×
アセトン	○	○
テトラヒドロフラン	○	○
酢酸エチル	○	○
ベンゼン	×	×
ヘキサン	×	×

【0018】アルコール系溶媒、メチルイソブチルケトン
はポリイミドを溶かさず、ポリアミド酸を溶かすこと
が判った。そこで次にこの可溶性ポリイミドの前駆体で
あるポリアミド酸の15% n-ヘキシルアルコール溶液
を調製し、加熱後の膜厚が10 μmになるようにスピン
コート法により塗布した後最高温度350℃で熱処理を
した。その結果膜厚20 μmの可溶性ポリイミドの二層
膜を形成することができた。二層膜の断面を走査型電子
顕微鏡で観察した結果、両層の界面が溶媒に侵されるこ
となく形成していることを確認した。

【0019】実施例2

実施例1において第2層の可溶性ポリイミドの前駆体で
あるポリアミド酸溶液の溶媒をn-ヘキシルアルコール*

表 2

*からメチルイソブチルケトンに置き換えて、実施例1と
同様に行い、膜厚20 μmの可溶性ポリイミドの二層膜
を形成することができた。

【0020】実施例3～10

実施例1において第1層の可溶性ポリイミドの前駆体の
ポリアミド酸及び第2層のポリイミドの前駆体のポリア
ミド酸として2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-
4,4'-ジアミノビフェニルと表2に記した酸無水物
から製造されるポリアミド酸を用いて、実施例1と同様
に行い、膜厚20 μmの可溶性ポリイミドの二層膜を形
成することができた。

【0021】

【表2】

実施例	第1層可溶性ポリイミド前駆 体を使用した酸無水物	第2層ポリイミド前駆体に使 用した酸無水物
実施例3	6FDA: PMDA=1:0	6FDA: PMDA=9:1
実施例4	6FDA: PMDA=1:0	6FDA: PMDA=8:2
実施例5	6FDA: PMDA=1:0	6FDA: PMDA=7:3
実施例6	6FDA: PMDA=1:0	6FDA: PMDA=6:4
実施例7	6FDA: PMDA=9:1	6FDA: PMDA=1:0
実施例8	6FDA: PMDA=9:1	6FDA: PMDA=9:1
実施例9	6FDA: PMDA=9:1	6FDA: PMDA=8:2
実施例10	6FDA: PMDA=8:2	6FDA: PMDA=7:3

*6FDA; 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

*PMDA; ピロメリット酸二無水物

【0022】実施例11

三角フラスコに2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフ

エニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物を8.88 g
(20.0mmol)と2,2'-ビス(トリフルオロメチ

ル) - 4, 4' - ジアミノビフェニルを 6.40 g、及び DMAc を 100 g 加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で三日間かくはんし、ポリアミド酸の DMAc 溶液を得た。このものをアルミニウム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、160℃で 1 時間、250℃で 30 分間、更に 350℃で 1 時間加熱キュアした。このアルミニウム板を 10% HCl 水溶液に浸し、アルミニウム板を溶解してポリイミドフィルムが得られた。またポリアミド酸の DMAc 溶液を水中に滴下し、析出した白色ポリマー状固体をろ過後乾燥し、ポリアミド酸を得た。この可溶性ポリイミド及びその前駆体であるポリアミド酸の小片を種々の溶媒が入った試験管に入れ、溶解性を試験した。その結果を表 1 に示す。アルコール系溶媒、メチルイソブチルケトンではポリイミドを溶かさず、ポリアミド酸を溶かすことが判った。そこで次にこの可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を n-ヘキシルアルコール溶液に溶かし、本発明のポリアミド酸 15wt% 溶液を得た。

【0023】アルミニウム板上に形成した可溶性ポリイミド膜上にこのポリアミド酸溶液を加熱後の膜厚が 10 μm になるようにスピンコート法により塗布した後最高温度 350℃で熱処理をした。その結果膜厚 20 μm の可溶性ポリイミドの二層膜が形成できた。二層膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、両層の界面が溶媒に侵されることなく形成していることを確認した。

＊
表 3

実 施 例	ポリイミド前駆体に使用した酸無水物
実施例 13	6FDA : PMDA = 9 : 0
実施例 14	6FDA : PMDA = 8 : 2
実施例 15	6FDA : PMDA = 7 : 3
実施例 16	6FDA : PMDA = 6 : 4
実施例 17	6FDA : PMDA = 9 : 1
実施例 18	6FDA : PMDA = 8 : 2
実施例 19	6FDA : PMDA = 7 : 3
実施例 20	6FDA : PMDA = 6 : 4

【0028】実施例 21

実施例 1 で得られた可溶性ポリイミドの二層膜の上層に、実施例 1 で使用した可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の 15% n-ヘキシルアルコール溶液を加熱後の膜厚が 10 μm になるようにスピンコート法に

＊【0024】実施例 12

実施例 11 において可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液の溶媒を n-ヘキシルアルコールからメチルイソブチルケトンに置き換えて、実施例 11 と同様に行い、ポリアミド酸溶液を得た。また同様にして膜厚 20 μm の可溶性ポリイミドの二層膜を形成することができた。

【0025】実施例 13～16

実施例 11 において可溶性ポリイミドの前駆体のポリアミド酸として 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルと表 3 に記した酸無水物から製造されるポリアミド酸を用いて、実施例 11 と同様に行い、ポリアミド酸溶液を得た。また同様にして膜厚 20 μm の可溶性ポリイミドの二層膜を形成することができた。

【0026】実施例 17～20

実施例 12 において可溶性ポリイミドの前駆体のポリアミド酸として 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルと表 3 に記した酸無水物から製造されるポリアミド酸を用いて、実施例 12 と同様に行い、ポリアミド酸溶液を得た。また同様にして膜厚 20 μm の可溶性ポリイミドの二層膜を形成することができた。

【0027】

【表 3】

より塗布した後最高温度 350℃で熱処理をした。その結果膜厚 30 μm の可溶性ポリイミドの三層膜が形成できた。三層膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、各層の界面が溶媒に侵されることなく形成していることを確認した。

【0029】比較例 1

実施例 1 又は 1 1 において可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の 1 5 % n-ヘキシルアルコール溶液の代りに可溶性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の 1 5 % DMA c 溶液を用い、実施例 1 又は 1 1 と同様に多層膜の作製を試みた。しかし 1 層目の可溶性ポリイミド膜が溶解し、多層膜は作製できなかった。 *

* 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば可溶性ポリイミドの上層にポリイミド層を有する構造を持つポリイミド多層膜が提供できる。本多層膜を用いて低光損失埋め込み型ポリイミド光導波路、低誘電率ポリイミド多層配線板などの製造が可能である。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平 2-219641 (J P, A)
特開 昭 63-297038 (J P, A)
特開 平 4-219235 (J P, A)
特公 昭 46-34238 (J P, B 1)
特公 昭 43-3036 (J P, B 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, D B 名)
B32B 1/00 - 35/00
C08L 79/08
C09D 179/04 - 179/08