

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3019166号
(P3019166)

(45)発行日 平成12年 3 月13日 (2000. 3. 13)

(24)登録日 平成12年 1 月 7 日 (2000. 1. 7)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 J 5/18

C F G

C 0 8 J 5/18

C F G

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

A

31/00

31/00

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

請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平3-12435

(22)出願日

平成 3 年 1 月10日 (1991. 1. 10)

(65)公開番号

特開平4-239037

(43)公開日

平成 4 年 8 月26日 (1992. 8. 26)

審査請求日

平成 8 年12月13日 (1996. 12. 13)

(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

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

100078503

弁理士 中本 宏 (外 2 名)

審査官 村上 騎見高

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド多層膜の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒に可溶な下層のポリイミド膜の上層に、ポリイミド膜を形成させてポリイミド多層膜を製造する方法において、上層のポリイミド膜を形成させる前に、該有機溶媒に可溶な下層のポリイミド膜に、3
8 0 以上での熱処理を行って、該有機溶媒に不溶性のポリイミド膜を形成させる工程を包含することを特徴とするポリイミド多層膜の製造方法。

【請求項 2】 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'-ジアミノピフェニルを合成原料として含んでいるポリイミド、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請求項 1 に記載のポリイミド多層膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

2

【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の製造方法に関する。

【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 (1 9 8 5) の第 2 8 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 - 2 0 1 1 7 0 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。

【 0 0 0 3 】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、透明性の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調べる限り実現されていない。本発明者らは、これらのポリイミド多層膜の製造方法としてポリイミドとその前駆体のポリアミド酸の溶媒に対する溶解性の差を利用し、ポリイミドは溶解しないが、ポリアミド酸は溶解する溶媒を用いてポリアミド酸溶液を作製し、可溶性ポリイミドの上層にポリイミド膜を形成させたポリイミド多層膜の製造に成功している。この製造方法は可溶性ポリイミドの多層膜を形成する興味ある方法であるが、ポリアミド酸とポリイミドの溶媒として同じものが使用できないという欠点もある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】このように可溶性ポリイミドの多層膜を形成する方法として同一の溶媒を用いて行う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の簡便な製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【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多層膜の製造方法に関する発明であって有機溶媒に可溶な下層のポリイミド膜の上層に、ポリイミド膜を形成させてポリイミド多層膜を製造する方法において、上層のポリイミド膜を形成させる前に、該有機溶媒に可溶な下層のポリイミド膜に、3 8 0 以上での熱処理を行って、該有機溶媒に不溶性のポリイミド膜を形成させる工程を包含することを特徴とする。

【 0 0 0 6 】本発明者らは、前記の目的を達成するため、可溶性ポリイミドの熱処理温度と溶媒に対する溶解性の関係について検討した結果、ポリイミドの熱処理温度をある温度以上にすることにより溶媒に対する溶解性がなくなり、多層化が可能であるという事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】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、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。

【 0 0 0 8 】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。

【 0 0 0 9 】(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 ' - 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 , 1 0 - 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)ピフェニル、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。

【 0 0 1 0 】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, 1H - 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、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' - 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ンコートなどの方法により塗布し、有機溶媒に不溶となる所定の温度条件でキュアを行い、ポリイミド膜を得る。次に一層目のポリイミド膜の上に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溶液を得る。このポリアミド酸溶液をスピン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の熱処理温度を一定条件に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。

【0014】

【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。

【0015】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' - ジアミノピフェニル、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であるポリアミド酸の 15wt% N, N - ジメチルアセトアミド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が 380 以上になるように熱処理をした。このようにして 1 層目の可溶性ポリイミドから得られるポリイミド膜を作製した。次に同じポリアミド酸溶液を加熱*

表 1

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

【0018】実施例 10

実施例 1 で得られたポリイミド二層膜を 380 で 1 時間熱処理をした後その上層に、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 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。

* 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。

【0016】実施例 2 ~ 9

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' - ジアミノピフェニルと表 1 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 のポリイミドの二層膜を形成することができた。

【0017】

【表 1】

【0019】比較例 1

実施例 1 において第 1 層目のポリイミド膜の作製で熱処理温度を 350 、熱処理時間を 1 時間として、実施例 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。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば 1 層目の可溶性ポリイミドの熱処理時間を 380 以上にするにより容易にポリイミド多層膜が提供できる。本発明による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

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
// C 0 8 L 79:08			

(56) 参考文献 特開 昭64 - 81830 (J P , A)
特開 昭55 - 7580 (J P , A)
特開 平 4 - 235034 (J P , A)
特開 平 4 - 8733 (J P , A)