

(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2005-105158

(P2005-105158A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 81/00</b>	CO8G 81/00	4J031
<b>CO8G 73/10</b>	CO8G 73/10	4J043

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-341118 (P2003-341118)	(71) 出願人	595009383 長春人▲造▼樹脂廠股▲分▼有限公司 台湾台北市松江路301號7樓
(22) 出願日	平成15年9月30日 (2003. 9. 30)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	陳 文章 中華民國台灣臺北市羅斯福路4段1號
		(72) 発明者	林 威 戎 中華民國台灣臺北市羅斯福路4段1號

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機-無機ハイブリッドフィルム材料およびその製造方法

## (57) 【要約】

【解決手段】 本発明は、ポリアミドとポリセスキシロキサン（又はシリコン アルコキシド）よりなる有機 - 無機ハイブリッドフィルム材料およびその製造方法に関する。

本発明の製造方法としては、ゾル - ゲル法によりそれぞれポリアミド酸とポリセスキシロキサン（又はシリコン アルコキシド）を調製し、次に、カップリング試薬を用いて、ポリアミド酸とポリセスキシロキサン（又はシリコン アルコキシド）との間に化学結合を形成させ、さらに温度をあげて固化することにより、ポリアミドとポリセスキシロキサン（又はシリコン アルコキシド）からなる有機 - 無機ハイブリッドフィルム材料を得る。

【効果】 この製法により相分離を有効に低くおさえ、さらに有機成分が0 ~ 100%範囲内にある任意の比率の成分を調整することが可能となる。フィルム材料の特性、例えば、屈折率、複屈折率、誘電率、平坦度などが、本発明の方法により成分比率を調整することで、コントロール可能となり、さらに非常に優れた耐熱性を有するため、耐高温を要求されるIC製造工程の分野に適している。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の製造工程を含むことを特徴とする有機 - 無機ハイブリッドフィルム材料の製造方法：

( a ) 芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物とを、室温 ~ 50 範囲内の温度で反応させて、ポリアミド酸を得る工程 ( 但し、上記の芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物との当量比 ( equivalent ratio ) は 2 以下である。 ) ；

( b ) 一般式「 $\text{NH}_2 - \text{R}^1 - \text{Si}(\text{R}^2)_3$ 」( 式中、 $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1 \sim 6$  アルキレン基、あるいはフェニレン基を示し、 $\text{R}^2$  はそれぞれ同じでも異なってもよく、 $\text{C}_1 \sim 6$  アルコキシ基を示す。 ) で示されるアミノ基を含有するカップリング試薬を用いて、上記工程 ( a ) で調製したポリアミド酸とのカップリング反応を行ない、末端が、アミノ基含有カップリング試薬で封じられたポリアミド酸を得る工程 ( 但し、上記のカップリング試薬の添加量はジアミン量より少なめに用いる。 ) ；

( c ) 一般式「 $\text{R}^3 - \text{Si}(\text{R}^4)_3$ 」( 式中、 $\text{R}^3$  は水素原子、 $\text{C}_1 \sim 6$  アルキル基、 $\text{C}_2 \sim 6$  アルケニル基あるいはフェニル基を示し、 $\text{R}^4$  はそれぞれ独立してハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim 6$  アルコキシ基、 $\text{C}_2 \sim 6$  アルケニルオキシ基、あるいはフェノキシ基を示す。 ) で示す単体を使用し、酸触媒と溶剤の存在下、室温 ~ 100 範囲の温度下で、ゾル - ゲル反応を行ない、ポリセスキシロキサン [ poly(silsesquioxane) ] を調製する工程 ( 但し、酸触媒の用量は、反応系を pH 1 ~ 4 に維持する範囲内で用いられる。 ) ；

( d ) 上記工程 ( b ) で得られた、末端がアミノ基含有カップリング試薬で封じられたポリアミド酸を用い、脱イオン水の存在下、加水分解することで、上記工程 ( c ) で得られたポリセスキシロキサンとカップリングして、ポリアミド酸とポリセスキシロキサンとの複合材料スラリーを得る工程 ( 但し、カップリングからポリアミド酸のアミノ基含有カップリング試薬の加水分解で使用される脱イオン水の用量は、アミノ基含有カップリング試薬で末端を封じたポリアミド酸の末端アルコキシ基量と同じモル数を用いる。 ) ；

( e ) 上記工程 ( d ) で得られた複合材料スラリーを基材に塗布し、昇温固化して、ポリイミド / ポリセスキシロキサン有機 - 無機ハイブリッドフィルム材料を製造する工程。

## 【請求項 2】

下記の製造工程を含むこと特徴とする有機 - 無機ハイブリッドフィルム材料の製造方法：

( a 1 ) 芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物とを、室温 ~ 50 範囲内の温度下で反応し、ポリアミド酸を調製する工程 ( 但し、上記芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物との当量比 ( equivalent ratio ) は 2 以下である。 ) ；

( b 1 ) 一般式「 $\text{NH}_2 - \text{R}^1 - \text{Si}(\text{R}^2)_3$ 」( 式中、 $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1 \sim 6$  アルキレン基あるいはフェニレン基を示し、 $\text{R}^2$  はそれぞれ同じでも異なってもよく、 $\text{C}_1 \sim 6$  アルコキシ基を示す。 ) で示されるアミノ基含有カップリング試薬を用い、上記工程 ( a 1 ) で調製されたポリアミド酸とのカップリング反応を行ない、末端をアミノ基含有カップリング試薬で封じたポリアミド酸を得る工程 ( 但し、カップリング試薬の添加量は、ジアミンの用量より少なめに用いる。 ) ；

( d 1 ) 上記工程 ( b 1 ) で得られた、アミノ基含有カップリング試薬により末端を封じたポリアミド酸を用い、脱イオン水の存在下で加水分解し、次にシリコン アルコキサイドを加えてカップリング反応を行ない、ポリアミド酸とシリコン アルコキサイドとの複合材料スラリーを得る工程 ( 但し、カップリングからポリアミド酸のアミノ基含有カップリング試薬の加水分解で用いる脱イオン水量は、アミノ基含有カップリング試薬で末端を封じたポリアミド酸の末端アルコキシ基と同様のモル数が用いられる。 ) ；

( e 1 ) 上記工程 ( d 1 ) で得られた得た複合材料スラリーを基材に塗布し、昇温固化した後、ポリイミド / シリコン アルコキサイド有機 - 無機ハイブリッドフィルム材料を製造する工程。

## 【請求項 3】

製造工程 ( c ) の後に、ポリセスキシロキサンについて減圧蒸留により副生成物のメタ

10

20

30

40

50

ノールを留去する製造工程を行なう請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

芳香族二酸無水物が、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、4,4-ビスフタル酸二無水物 (BPDA)、4,4-ヘキサフルオロイソプロピレン-ビスフタル酸二無水物 (6FDA)、1-(トリフルオロメチル)-ベンゼン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物 (P3FDA)、1,4-ジ(トリフルオロメチル)-ベンゼン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物 (P6GDA)、1-(3',4'-ジカルボキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダニル-5,6-ジカルボン酸二無水物、1-(3',4'-ジカルボキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダニル-6,7-ジカルボン酸二無水物、1-(3',4'-ジカルボキシフェニル)-3-メチルインダニル-5,6-ジカルボン酸二無水物、1-(3',4'-ジカルボキシフェニル)-3-メチルインダニル-6,7-ジカルボン酸二無水物、ジアセナフチルベンゼン-2,3,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ナフチル-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフチル-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフチル-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフチル-2,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン-1,8,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-1,2',3,3'-テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル-2,2',3,3'-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-イソプロピレン・ジフタル酸二無水物、3,3'-イソプロピレン-ジフタル酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、4,4'-スルホニルジフタル酸二無水物、3,3'-オキシジフタル酸二無水物、4,4'-メチレン-ジフタル酸二無水物、4,4'-スルファニルジフタル酸二無水物、4,4'-エチレン-ジフタル酸二無水物、ナフチル-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフチル-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフチル-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピラジニル-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物からなる群より選ばれる請求項 1 又は 2 に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

芳香族ジアミンが、4,4'-オキシジアニリン (ODA)、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダニル、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダニル、4,4'-メチレンジ(0-クロロアニリン)、3,3'-ジクロロジアニリン、3,3'-スルホニルジアニリン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,5-ジアミノナフタレン、ジ(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ジ(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ジ(4-アミノフェニル)エチルホスフィン オキシサイド、N-(ジ(4-アミノフェニル))-N-メチルアミン、N-(ジ(4-アミノフェニル))-N-フェニルアミン、4,4'-メチレンジ(2-メチルアニリン)、4,4'-メチレンジ(2-メトキシアニリン)、5,5'-メチレンジ(2-アミノフェノール)、4,4'-メチレンジ(2-メチルアニリン)、4,4'-オキシジ(2-メトキシアニリン)、4,4'-オキシジ(2-クロロアニリン)、2,2'-ジ(4-アミノフェノール)、5,5'-オキシジ(2-アミノフェノール)、4,4'-スルファニルジ(2-メチルアニリン)、4,4'-スルファニルジ(2-メトキシアニリン)、4,4'-スルファニルジ(2-ジクロロアニリン)、4,4'-スルホニルジ(2-メチルアニリン)、4,4'-スルホニルジ(2-エトキシアニリン)、4,4'-スルホニルジ(2-クロロアニリン)、5,5'-スルホニルジ(2-アミノフェノール)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノピフェニル、m-フェニルジアミン、p-フェニルジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-スルファニルジアニリン、4,4'-スルホニルジアニリン、4,4'-イソプロピレンジアニリン、3,3'-ジ

30

40

50

メチルビフェニルルアミン、3, 3'-ジメトキシビフェニルルアミン、3, 3'-ジカルボキシビフェニルルアミン、2, 4-トリルジアミン、2, 5-トリルジアミン、2, 6-トリルジアミン、m-キシリルジアミン、2, 4-ジアミノ-5-クロロトルエン、2, 4-ジアミノ-6-クロロトルエンからなる群より選ばれる請求項1又は2に記載の方法。

【請求項6】

シリコンアルコキサイドが、テトラメトキシシランおよび/又はテトラエトキシシランより選ばれる請求項2に記載の方法。

【請求項7】

一般式「 $\text{NH}_2 - \text{R}^1 - \text{Si}(\text{R}^2)_3$ 」(定義は同上。)で示されるアミノ基含有カップリング試薬が、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(A Pr T M S)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(A Pr T E S)、3-アミノフェニルトリメトキシシラン(A P T M S)、3-アミノフェニルトリエトキシシラン(A P T E S)からなる群より選ばれる請求項1又は2に記載の方法。

10

【請求項8】

一般式「 $\text{R}^3 - \text{Si}(\text{R}^4)_3$ 」(定義は同上。)で示される単体が、メチルトリメトキシシラン(M T M S)、トリメトキシシラン(T M S)、トリエトキシシラン(T E S)、メチルトリエトキシシラン(M T E S)、フェニルトリメトキシシラン(P T M S)、フェニルトリエトキシシラン(P T E S)、ビニルトリメトキシシラン(V T M S)、ビニルトリエトキシシラン(V T E S)、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシランからなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

20

【請求項9】

請求項1~8のうちの何れか一つの方法により製造される有機-無機ハイブリッドフィルム材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機-無機ハイブリッドフィルム材料およびその製造方法に関するものであり、本発明の製法により、フィルム特性、例えば、屈折率、複屈折率、誘電率、平坦度などがコントロール可能となり、さらに得られるフィルム材料は、耐熱性が優れているため、耐高温性が要求されるIC製造工程の分野に特に有用である。

30

【背景技術】

【0002】

近年、材料科学の分野において、金属、セラミック、高分子化合物と電子素材が四大主流となっている。それぞれの材料にはその特殊性があり、例えば、高分子化合物は、加工のしやすさ、強靱、弾性、耐腐蝕性、絶縁性や低コストなどの優れた点を示すが耐熱性と機械特性に欠ける。セラミックは、硬さ、低活性、耐熱安定性などの優れた点を示すが、重くて、割れやすい欠点がある。これら諸材料の優れた点を持ちあわせ、欠点を補うことのできる、有機-無機ハイブリッド材料(hybrid material)の研究が注目されている。

40

【0003】

従来複合材料(composite)における範囲あるいは領域(ドメイン、domain)は、通常ミクロン~ミリの範囲にあり、これら材料における有機や無機成分は、主に構造や機能を変化させる役割を果たしており、その製造方法としては、主に物理的な混合(blend)による方法が用いられている。それに対して、ハイブリッド材料の製造方法としては、主にゾル-ゲル法(sol-gel)や自己アッセンブリ法(self-assembly)などにより有機と無機の混合が行なわれ、その欠点を補っている。例えば、有機材料を無機の主体中に導入して、無機材料の壊れやすさを改善し、多色性を与えたりしている。逆に、無機材料を有機

50

の主体中に導入して、その強度や耐熱性を高めたり、吸湿性を改善するなど、材料の分子構造を新しくデザインすることで、新規な特性を有する材料が開発されている。

#### 【0004】

通常、有機-無機材料においては、十分な架橋構造をつくり、系内に存在する水分や溶剤を除去するのに高温加熱を必要とするのに対して、ゾル-ゲル法で製造したシリカ-ポリイミドハイブリッド材料は、優れた耐熱性を有するが故に、注目を浴びて多くの研究が行なわれ、そのような耐熱性は通常高温を必要とするIC製造工程において、特に重要な課題である。この種の材料(シリカ-ポリイミドハイブリッド材料)の開発は、物理的ハイブリッドによるポリアミド酸溶液とテトラエチル オルトシリケート(TEOSと略称す)の二種類の溶液の物理的混合工程、自旋塗工程(スピニング)、次いで、その後 10  
に加熱し固化してフィルムを形成する工程からなっている。しかし、このような反応系内では明らかに相分離が観察される。そこで相分離を解決する方法として、カップリング剤を導入する重要な技術が検討された。カップリング剤は、互いに相容れない二つの物質の間に化学結合を与えることができるからである。従来のポリイミド/シリカハイブリッド材料に対して、その分析は主にそれらの光学的特性、有機無機の比率による効果と吸湿性などについて行なわれてきた。又、シリカとポリイミドとの新規なハイブリッド材料には、例えば、水溶性ハイブリッド材料、剛硬性ハイブリッド材料、感光性を示すハイブリッド材料などの、それぞれ特別な異なった用途が見られる。

#### 【0005】

シリカとポリイミドとのハイブリッド材料の研究成熟に伴い、シリコン元素を主体としたその他の研究開発が次々に進められてきた。その中で、ポリセスキシロキサンを用いた材料は誘電率の低いことで注目される。電子素子(積層回路基板)における回線間の幅が次第に小さくなる傾向で、信号の伝送の遅延問題が浮上し、このようなRC遅延[Resistance Capacitor (RC) delay]の影響を軽減する目的で、まず、銅線製造工程による電気抵抗を下げる方法が考えられ、次に誘電率の低い絶縁層を用いることで二本の導線間に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、近年では、誘電率の低い材料(即ち、low K material)が材料科学の主な研究分野として注目を浴びている。そのような中であって、ポリセスキシロキサン[poly(silsesquioxane)、ポリシルセスキオキサン]の誘電率は2.6~2.9範囲内にあり、シリカの誘電率4.0に比べると非常に低く、しかもシリカのもつ耐熱性と機械的強度を有するので、次第にシリカに替って絶縁層として利用されつつある。 20 30

#### 【0006】

通常、ポリセスキシロキサンは、三官能基のシラン単体の加水分解と縮合反応により製造される。上記の官能基としては、クロール(Cl)、メトキシ基やエトキシ基などが挙げられる。生成物の分子量、構造と末端官能基の数は、合成の際の反応条件に大きく支配される。例えば、単体の特性、反応温度、触媒と溶媒の種類などに非常に影響される。特に知られているポリセスキシロキサンとしては、ポリメチルセスキシロキサン[poly(methyl silsesquioxane)、PMSQと略称す。]が挙げられ、誘電率が僅か2.7で、吸湿性が低く、且つ耐熱性と機械的強度に優れていることで、近年、PMSQは優れた低誘電率材料として脚光を浴びているが、シリコンウェハーに対す付着性が悪く、しかもこわれ易いという性質を有するので、その利用に制限があり、有機の高分子をさらに導入することで欠点を改善することが望まれている。 40

#### 【0007】

現在、ポリセスキシロキサン/ポリイミドハイブリッド材料を用いて低誘電率のフィルムを製造する方法としては、下記の文献が知られている。

#### 【0008】

(1) 先に、ジアミンと二酸無水物(ジ酸無水物)を用いてポリアミド酸を合成し、次に、ポリセスキシロキサンと単体であるメチルトリメトキシシラン(MTMSと略称す)とカップリング試薬とをポリアミド酸溶液中に加え、ポリアミド酸の酸性によりMTMSの加水分解縮合反応を引きおこし、最後に生成溶液を基材に塗布し、固化させてフィルムを製造す 50

る方法である。この方法ではカップリング試薬により有機と無機との化学結合を提供しているが、なお、相分離の問題が明らかに存在している。これは、MTMSの反応条件を十分に正確に支配できないため、最終時点でのSi-OH基含量を左右できずに生じるもので、最終的にはフィルムの相分離により物性が低下し、しかも副産物のメタノールが反応系内に残存するという問題が残っている。

【0009】

(2) ポリセスキシロキサンとポリアミド酸アルキルエステルをそれぞれ調製し、次に両者を混合し、カップリング試薬を加えてハイブリッド反応を行ない、最後に生成したポリセスキシロキサンとポリイミドとのハイブリッド材料を基材に塗布し固化することでフィルム成形する。この方法では、ポリイミドの前駆体として通常用いられているポリアミド酸を使用せず、ポリアミド酸アルキルエステルが用いられ、多くの溶剤に溶解する利点を有するが、有機と無機との混合比率は限定され、ポリイミドの比率は最高で30%となり、ポリイミドを主体としたハイブリッド材料は得られないという問題がある。

10

【0010】

上記の文献より、ポリセスキシロキサンとポリイミドハイブリッド材料より誘電率の低いフィルムと光導波路材料を製造する場合、下記の課題があることが分る。

【0011】

(1) 有機と無機との間の分散が悪く、相分離の現象が生じること；(2) 有機と無機との間の比率が限定され、その中の一種を主体にしなければならないこと。

【0012】

上記の課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討の結果、下記の方法が有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

すなわち、本発明の第一の目的は、ポリイミド/ポリセスキシロキサンからなる有機-無機ハイブリッドフィルム材料を提供することにある。

【0014】

又、本発明の第二の目的は、ポリアミド酸/ポリセスキシロキサンより有機-無機ハイブリッドフィルム材料を製造する方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、下記の工程を含む、有機-無機ハイブリッド材料の製造方法に関する：

(a) 芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物とを、室温～50 範囲内の温度下で反応し、ポリアミド酸を得る工程（但し、上記の芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物との比率は2以下である。）；

(b) 一般式「 $\text{NH}_2 - \text{R}^1 - \text{Si}(\text{R}^2)_3$ 」（式中、 $\text{R}^1$ は $\text{C}_1 \sim 6$ アルキレン基あるいはフェニレン基を示し、 $\text{R}^2$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルコキシ基を示す。）で示されるアミノ基を含有するカップリング試薬を用いて、上記工程（a）で調製したポリアミド酸とのカップリングを行ない、末端が、アミノ基含有カップリング試薬で封じられたポリアミド酸を得る工程（但し、カップリング試薬の添加量はジアミン量より少なめに用いる。）；

40

(c) 一般式「 $\text{R}^3 - \text{Si}(\text{R}^4)_3$ 」（式中、 $\text{R}^3$ は水素原子、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim 6$ アルケニル基、あるいはフェニル基を示し、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立してハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルコキシ基、 $\text{C}_2 \sim 6$ アルケニルオキシ基、あるいはフェノキシ基を示す。）で示される単体を使用し、酸触媒と溶剤の存在下、室温～100 の温度範囲内で、ゾル-ゲル反応を行ない、ポリセスキシロキサン[poly(silsesquioxane)]を調製する工程（但し、酸触媒の用量は、反応系をPh1～4に保持する範囲で使用される。）；

(d) 上記の工程（b）で得られた末端がアミノ基含有カップリング試薬で封じられたポリアミド酸を、脱イオン水の存在下、加水分解を行なうことで、上記工程（c）で得ら

50

れたポリセスキシロキサンとカップリングして、ポリアミド酸とポリセスキシロキサンとの複合材料スラリーを得る工程（但し、カップリングからポリアミド酸のアミノ基含有カップリング試薬の加水分解に使用される脱イオン水の用量は、アミノ基含有カップリング試薬で末端を封じたポリアミド酸の末端アルコキシ基量と同様なモル数（等量～やや過剰モル量）が使用され。）；

（e）上記工程（d）で得られた複合材料スラリーを基材に塗布し、温度を上げて固化することで、ポリイミド/ポリセスキシロキサンの有機-無機ハイブリッドフィルム材料を得る工程。

#### 【0016】

さらに、本発明は下記の工程を含む、有機-無機ハイブリッドフィルム材料の別な製造方法にも関する： 10

（a1）芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物とを、室温～50 範囲内の温度下で反応し、ポリアミド酸を得る工程（但し、上記の芳香族ジアミンと芳香族二酸無水物との当量比（equivalent ratio）は2以下である。）；

（b1）一般式「 $\text{NH}_2 - \text{R}^1 - \text{Si}(\text{R}^2)_3$ 」（式中、 $\text{R}^1$ は $\text{C}_1 \sim 6$ アルキレン基、あるいはフェニレン基を示し、 $\text{R}^2$ は、それぞれ同じでも異なっても良い、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルコキシ基を示す。）で示されるアミノ基含有カップリング試薬を用いて、上記工程（a1）で調製されたポリアミド酸とのカップリングを行ない、末端をアミノ基含有カップリング試薬で封じたポリアミド酸を得る工程（但し、カップリング試薬の添加量は、ジアミンの用量より少なめに用いる。）； 20

（d1）上記の工程（b1）で得られた、末端がアミノ基含有カップリング試薬で封じられたポリアミド酸を、脱イオン水の存在下、加水分解すると共に（好ましくは、加水分解し、次いで）シリコン アルコキサイドを加えてカップリングを行ない、ポリアミド酸とシリコン アルコキサイドとの複合材料スラリーを得る工程（但し、カップリングからポリアミド酸のアミノ基含有カップリング試薬の加水分解で使用される脱イオン水の量は、アミノ基含有カップリング試薬で末端を封じたポリアミド酸の末端アルコキシ基量と同様なモル数（等量～やや過剰モル量）が使用される。）；

（e1）上記工程（d1）で得られた複合材料スラリーを基材に塗布し、温度を上げて固化した後、ポリイミド/シリコン アルコキサイドの有機-無機ハイブリッドフィルム材料を得る工程。 30

#### 【0017】

本発明による製造工程は、第1図に示す反応工程図に詳細に示されている。

#### 【0018】

本発明において使用される「ポリアミド酸」とは、ジアミンとジ酸無水物（二酸無水物）との反応よりなる官能基として、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ と $-\text{COOH}$ とを有する化合物であり、「ポリイミド」とは、上記のポリアミド酸を昇温固化した後、ポリアミド酸の官能基の $-\text{NH}-\text{CO}-$ と官能基のカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）とを環化して得られる生成物である。そこで、まだ昇温固化しない場合は「ポリアミド酸」であり、固化した後、該ポリアミド酸は環化してポリイミドに変化する。 40

#### 【0019】

本発明において、上記「 $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基」とは、炭素数1～6の直鎖状又は側鎖状アルキル基を示し、具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

#### 【0020】

本発明において、上記の「 $\text{C}_2 \sim 6$ アルケニル基」とは、炭素数2～6で少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を有する直鎖状又は側鎖状のアルケニル基を示す。その具体例としては、例えば、エチレン基、アクリル基、プロプレニル基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。

#### 【0021】

本発明においては用いられる「ハロゲン原子」とは、フッ素 ( F )、塩素 ( C l )、臭素 ( B r ) 又はヨウ素 ( I ) を示し、好ましくは塩素 ( C l ) である。

【 0 0 2 2 】

本発明において用いられる「C<sub>1</sub> ~<sub>6</sub>アルコキシ基」とは、酸素原子と結合した上記のアルキル基を示し、例えば、メトキシ基、エトキシ、n - プロポキシ基、イソプロキシ基、n - ブトキシ基、s - ブトキシ基、t - ブトキシ基、n - ペントキシ基、ネオペントキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

本発明において用いられる「C<sub>2</sub> ~<sub>6</sub>アルケニルオキシ基」とは、酸素原子と結合した上記のアルケニル基を示し、例えば、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

本発明において、有機 - 無機ハイブリッドフィルム材料を製造する際に用いられる芳香族二酸無水物として具体例としては、例えば、ピロメリト酸二無水物 ( P M D A と略称す )、4, 4 - ビスフタル酸二無水物 ( B P D A と略称す )、4, 4 - ヘキサフルオロイソプロピレン - ビスフタル酸二無水物 ( 6 F D A と略称す )、1 - (トリフルオロメチル) - ベンゼン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物 ( P 3 F D A と略称す )、1, 4 - ジ (トリフルオロメチル) - ベンゼン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物 ( P 6 G D A と略称す )、1 - ( 3', 4' - ジカルボキシフェニル ) - 1, 3, 3 - トリメチルインダニル - 5, 6 - ジカルボン酸二無水物、1 - ( 3', 4' - ジカルボキシフェニル ) - 1, 3, 3 - トリメチルインダニル - 6, 7 - ジカルボン酸二無水物、1 - ( 3', 4' - ジカルボキシフェニル ) - 3 - メチルインダニル - 5, 6 - ジカルボン酸二無水物、1 - ( 3', 4' - ジカルボキシフェニル ) - 3 - メチルインダニル - 6, 7 - ジカルボン酸二無水物、ジアセナフチルベンゼン - 2, 3, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ナフチル - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 6 - ジクロロナフチル - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 7 - ジクロロナフチル - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - テトラクロロナフチル - 2, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン - 1, 8, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン - 1, 2', 3, 3' - テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル - 2, 2', 3, 3' - テトラカルボン酸二無水物、4, 4' - イソプロピレン - ジフタル酸二無水物、3, 3' - イソプロピレン - ジフタル酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、4, 4' - スルホニルジフタル酸二無水物、3, 3' - オキシジフタル酸二無水物、4, 4' - メチレン - ジフタル酸二無水物、4, 4' - スルファニルジフタル酸二無水物、4, 4' - エチレン - ジフタル酸二無水物、ナフチル - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸二無水物、ナフチル - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、ナフチル - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ピラジニル - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。その内、特にピロメリト酸二無水物 ( P M D A )、4, 4 - ジフタル酸二無水物 ( B P D A )、4, 4 - ヘキサフルオロイソプロピレン - ジフタル酸二無水物 ( 6 F D A )、1 - (トリフルオロメチル) - ベンゼン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物 ( P 3 F D A )、1, 4 - ジ (トリフルオロメチル) - ベンゼン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物 ( P 6 G D A ) が好ましく用いられる。

【 0 0 2 5 】

本発明において有機 - 無機ハイブリッドフィルム材料の製造方法で用いる芳香族ジアミンの具体例としては、例えば、4, 4' - オキシジアニリン ( O D A と略称す )、5 - アミノ - 1 - ( 4' - アミノフェニル ) - 1, 3, 3 - トリメチルインダン、6 - アミノ - 1 - ( 4' - アミノフェニル ) - 1, 3, 3 - トリメチルインダン、4, 4' - メチレン

ジ(0-クロロアニリン)、3,3'-ジクロロジアニリン、3,3'-スルホニルジアニリン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,5-ジアミノナフタレン、ジ(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ジ(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ジ(4-アミノフェニル)エチルホスフィン オキサイド、N-(ジ(4-アミノフェニル))-N-メチルアミン、N-(ジ(4-アミノフェニル))-N-フェニルアミン、4,4'-メチレンジ(2-メチルアニリン)、4,4'-メチレンジ(2-メトキシアニリン)、5,5'-メチレンジ(2-アミノフェノール)、4,4'-メチレンジ(2-メチルアニリン)、4,4'-オキソジ(2-メトキシアニリン)、4,4'-オキソジ(2-クロロアニリン)、2,2'-ジ(4-アミノフェノール)、5,5'-オキソジ(2-アミノフェノール)、4,4'-スルファニルジ(2-メチルアニリン)、4,4'-スルファニルジ(2-メトキシアニリン)、4,4'-スルファニルジ(2-クロロアニリン)、4,4'-スルホニルジ(2-メチルアニリン)、4,4'-スルホニルジ(2-エトキシアニリン)、4,4'-スルホニルジ(2-クロロアニリン)、5,5'-スルホニルジ(2-アミノフェノール)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノピフェニル、m-フェニルジアミン、p-フェニルジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-スルファニルジアニリン、4,4'-スルホニルジアニリン、4,4'-イソプロピレンジアニリン、3,3'-ジメチルピフェニルアミン、3,3'-ジメトキシピフェニルアミン、3,3'-ジカルボキシピフェニルアミン、2,4-トリルジアミン、2,5-トリルジアミン、2,6-トリルジアミン、m-キシリルジアミン、2,4-ジアミノ-5-クロロトルエン、2,4-ジアミノ-6-クロロトルエンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。その内、特に4,4'-オキソジアニリン(ODA)が好ましい。

#### 【0026】

本発明において用いられるシリコン アルコキサイドの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0027】

本発明において、製造工程の(a)と(a1)における反応は、溶剤の存在下で行なわれるのが好ましく、反応に対して不活性の溶剤であれば特に制限はない。その具体例としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAcと略称す)、1-メチルピロリドン(NMPと略称す)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMFと略称す)、テトラヒドロフラン(THFと略称す)、ジオキサソラン、メチルエチルケトン(MEKと略称す)、クロロホルム、ジクロロメタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。その内、特にN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)が好ましい。

#### 【0028】

本発明の製造工程(b)と(b1)において、一般式「 $\text{NH}_2 - \text{R}^1 - \text{Si}(\text{R}^2)_3$ 」(定義は上記に同じ。)で示されるアミノカップリング試薬の具体例としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APrTMSと略称す)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(AP~TESと略称す)、3-アミノフェニルトリメトキシシラン(APTMSと略称す)、3-アミノフェニルトリエトキシシラン(APTESと略称す)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0029】

本発明の製造工程(c)において、ポリセスキシロキサンを調製の際に用いられる一般式「 $\text{R}^3 - \text{Si}(\text{R}^4)_3$ 」(定義は上記に同じ。)で示される単体としては、例えば、メチルトリメトキシシラン(MTMSと略称す)、トリメトキシシラン(TMSと略称す)、トリエトキシシラン(TESと略称す)、メチルトリエトキシシラン(MTESと略称す)、フェニルトリメトキシシラン(PTMSと略称す)、フェニルトリエトキシシラン(PTESと略称す)、ビニルトリメトキシシラン(VTMSと略称す)、ビニルトリエトキシシラン(VTESと略称す)、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニ

ルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシランなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】

本発明の製造工程(c)において用いられる触媒としては、有機酸又は無機酸が用いられる。その具体例としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、グリコール酸、酒石酸などの有機酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

本発明において、製造工程(c)で用いられる溶剤としては、特に制限はなく、本発明の反応に不活性なものであれば良く、その具体例としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、1-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、メチルエチルケトン(MEK)、クロロホルム、ジクロロメタンなどが挙げられるが、それらに限定されるものではない。その内、N,N-ジメチルアセトアミドが好ましく用いられる。

10

【0032】

本発明の製造方法において、製造工程(c)の後に、ポリセスキシロキサンについて減圧蒸留を施し副生成物のメタノールを留去する工程を加えることができる。その際、蒸留温度を40~45の範囲内に保つ必要がある。蒸留温度が高すぎると反応は続行し、低すぎるとメタノールを十分に留去することが難しい。蒸留後、反応の際に用いた溶剤を留出混合物に加え、総固形物含量を10~20%範囲内に調整する。

20

【0033】

製造工程(c)の後に蒸留により副生成物のメタノールを留去しない場合、ポリセスキシロキサン含量は、僅か30重量%までしか利用できず、そうでない場合、ポリアミド酸が析出するという問題が発生する。

【0034】

本発明の製造工程(d)と(d1)において、ポリセスキシロキサン(又はシリコンアルコキサイド)と、ポリアミド酸との混合は任意の比率でもよく、沈殿や混濁が生じる恐れは全くない。

【0035】

本発明の製造工程(e)と(e1)において、基材上に塗布する方法としては、例えば、ロールコート法、流し塗り法、浸し塗り法、吹付け塗り法(スプレー)、自旋塗り法(スピコート)、カーテン塗り法などが挙げられるが、均一なフィルムを得る立場から、自旋塗り法が特に好ましく用いられる。

30

【0036】

本発明の製造工程(e)と(e1)において、塗布後のフィルムを昇温固化する方法としては、ベーキング法が使用され、多段式昇温ベーキング法を用いるのが好ましく、これにより溶剤をゆっくりと蒸散することで、フィルムの亀裂を防止することができる。多段式ベーキング法としては、例えば、先に50~70で15~25分ベーキングし、次に90~110で15~25分、さらに140~160で15~25分ベーキングした後、高温炉に移し窒素ガス流通下に290~310で数時間固化し、最後は、390~420で数時間固化するが、これらに限定されるものではない。

40

[実施例]

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されない。

【実施例1】

【0037】

<理論分子量5000g/モルのポリアミド酸の製造>

4,4'-オキシジアニリン(ODA、0.686g)をN,N-ジメチルアセトアミド(DAMc、8.5g)に溶解し、20分攪拌した後、ピロメリト酸二無水物(PMDA、0.814g)をゆっくりと添加し、室温下で4時間攪拌した後、さらに3-アミノ

50

プロピルトリメトキシシラン (APrTMS、0.107 g) を加えた。反応系中、PMDA : ODA : APrTMS のモル比は 12.4 : 11.4 : 2 であった。APrTMS の添加後、20 分反応させた後、ポリアミド酸溶液 (A) を得た。

【0038】

< ポリメチルセスキシロキサン溶液の調製 >

三つ口フラスコにメチルトリメトキシシラン (MTMS, 10.17 g) 単体を入れ、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc, 30 g) を加え、シリコンオイルバス中、60 に加熱し、窒素ガスを通じ、冷却管により還流しながら反応させた。これとは別に、恒圧下に、漏斗 (ロート) に DMAc (7.14 g)、脱イオン水 (2,687 g) と塩酸 (0.055 g) を入れた後、30 分かけてゆっくりと還流中の三つ口フラスコにロートを通して滴下し、3 時間反応を続けた。反応溶液を真空ロータリエバポレーター中、40 下で減圧濃縮して、メタノールと一部分の溶剤を留去し、総固形物含量が 30% になるまで続け、最後に溶剤として DMAc を加え 15% に希釈し、ポリセスキシロキサン溶液 (C) を得た。

【0039】

< ポリセスキシロキサン溶液とポリアミド酸溶液とのゾル - ゲル反応 >

ポリセスキシロキサン溶液 (C; 1 g) とポリアミド酸溶液 (A; 9 g) との混合物中に脱イオン水 (0.039 g) を加え、ポリアミド酸の末端アルコキシシラン基を加水分解し、室温下で 1 時間攪拌して、ポリセスキシロキサン - ポリアミド酸のハイブリッド溶液 (ポリセスキシロキサン含量は 10 重量%) を得た。

【0040】

上記で得た溶液を自旋塗り法 (スピンコート) により 3000 rpm の回転速度で 4 インチのシリコン ウエハー上に 60 秒塗布し、次に、ヒートプレート上下記の順序でベーキングした。

【0041】

すなわち、60 で 20 分、100 で 20 分、150 で 20 分それぞれベーキングし、その後、高温炉に移し、窒素ガスを通じながら、300 で 1 時間固化し、最後に 400 で 1 時間固化して、ポリメチルセスキシロキサン - ポリアミド酸ハイブリッドフィルムを得た。

【実施例 2】

【0042】

実施例 2 ~ 8 は、実施例 1 と同じ工程により操作した。ただし、実施例 2 ~ 8 では、実施例 1 において、セスキシロキサンの比率をハイブリッド溶液中、それぞれ 0%、20%、40%、60%、80%、100% と 100% に変更した。又、実施例 8 において得たフィルムは、乾燥しただけで、高温炉内での固化工程を行わなかった。

【実施例 3】

【0043】

< 理論分子量 1000 g / モルのポリアミド酸の製造 >

4, 4' - オキシジアニリン (ODA, 0.569 g) を N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc, 8.5 g) に溶解し、20 分攪拌した後、ピロメリト酸二無水物 (PMDA, 0.931 g) をゆっくり加え、室温下で 4 時間攪拌した後、さらに、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (APrTMS, 0.509 g) を加える。反応系中 PMDA : ODA : APrTMS のモル比は 3 : 2 : 2 であり、20 分反応した後、ポリアミド酸溶液 (B) を得た。

【0044】

< ポリセスキシロキサン溶液とポリアミド酸溶液とのゾル - ゲル反応 >

ポリセスキシロキサン溶液 (C, 1 g) とポリアミド酸溶液 (B, 8 g) の混合物中に、脱イオン水 (0.164 g) を加えて、ポリアミド酸の末端アルコキシシラン基の加水分解を行ない、同時に室温下で 1 時間攪拌し、ポリセスキシロキサン - ポリアミド酸 ハイブリッド溶液 (ポリセスキシロキサン含量は 20 重量%) を得た。

## 【0045】

上記により得た溶液を自旋塗り法（スピンコート）を用い、3000rpmの回転速度で4インチのシリコンウエハー上に60秒かけて塗布し、次に下記の工程順序によりヒートプレートでベーキングした。

## 【0046】

すなわち、60℃で20分、100℃で20分、150℃で20分間それぞれベーキングし、次に高温炉に移し、窒素ガスを通じて300℃下で1時間固化し、最後に、400℃下で1時間固化して、ポリメチルセスキシロキサン-ポリアミド酸ハイブリッドフィルムを得た。

## 【実施例4】

## 【0047】

<理論分子量1000g/molのポリアミド酸の製造>

4,4'-オキシジアニリン(ODA, 4.10g)をN,N'-ジメチルアセトアミド(DMAc, 62.2g)に溶解し、20分攪拌した後、4,4'-ジフタル酸二無水物(BPDA, 9.12g)をゆっくり加え、室温下で4時間攪拌した後、さらに3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APrTMS, 3.68g)を加える。反応系中BPDA:ODA:APrTMSのモル比は3:2:2であり、20分反応した後、ポリアミド酸(13.6g)を含むN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(D, 62.2g)を得た。

## 【0048】

<シリコン アルコキサイド溶液とポリアミド酸溶液とのゾル-ゲル反応>

上記で得たポリアミド酸(13.6g)を含むN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(D, 62.2g)中、テトラメトキシシラン(TMOS, 15.6g)を加え、さらに脱イオン水(8.3g)を添加して、ポリアミド酸末端のアルコキシシラン基を加水分解し、同時に室温下で1時間攪拌して、ポリシロキサン-ポリアミド酸ハイブリッド溶液を得た。

## 【0049】

上記で得た溶液を自旋塗り法（スピンコート）を用い、3000rpmの回転速度で4インチシリコンウエハーに60秒塗布し、次にヒートプレートを用い下記の工程順序で操作した。

## 【0050】

すなわち、60℃で20分、100℃で20分、150℃で20分間それぞれベーキングし、その後高温炉に移し、窒素ガスを通じ、300℃下で1時間固化し、最後に400℃で1時間固形して、シリコン アルコキサイド-ポリアミド酸ハイブリッドフィルムを得た。

## 【0051】

上記の実施例により得られたフィルム材料を用い、例えば、FT-IR、AFM[Atomic Force Microscopic) spectrum]、SEM、粗度、屈折率、複屈折率、近赤外分光吸光度、誘電率、TGA、熱分解温度と熱分析などのフィルム特性を測定し、その結果を第2~12図中にそれぞれ示した。

## 【0052】

第2図のFT-IRより、ポリメチルセスキシロキサン(又はシリコン アルコキシド)又はポリアミド酸の反応は完全に終了したことが明らかに示され、かつそれぞれのピーク面積は成分の比率により変化していることが分る。又、第3図のAFM図より低分子量のポリアミドが比較して良好な表面平坦度を有することが明らかである。第4図より組成分の異なるフィルムの粗度については、低分子量のポリアミド酸から製造したハイブリッドフィルムの粗度がすべて1nm以下であることが分かり、カップリング試薬を加えていないフィルムの粗度が最も大きい値を示していることが明らかにされた。さらに、第5図のSEM図より高分子量のポリアミド酸より製造されたハイブリッドフィルムにおいて、ポリセスキシロキサン含量がより多い場合、明らかに相分離の現象を生じ、架橋密度を高めることで確かに相分離を軽減する効果があることを立証している。又、第6図の結果よ

10

20

30

40

50

り、屈折率はポリアミド酸とポリセスキシロキサンの比率を左右することで変えられることが明らかにされた。なお第7図により、複屈折率は無機材料の添加により高分子の排列がこわれ、低くなることが明らかとなり、複屈折率は無機材料の増加にともないやや低くなることが判る。第8図は、本発明のハイブリッドフィルム材料における近赤外線フォトグラフを示すものであるが、通常的光導波領域では吸収がなく、光導波路材料として用いることができる。第9図より誘電率は吸湿性と膜の厚さにより、非リニア性の変化を呈し、又無機材料の加入にともない低下する。第10図より無機成分はフィルム全体の耐熱性を明らかに高め、しかも低分子量のポリアミド酸に比べて高分子量のポリアミド酸を用いて製造したフィルムが、より耐熱性を示すことが分かる。第11図より熱分解温度はすべて545以上であり、本発明のハイブリッドフィルム全部が極めて優れた耐熱性を有することが明らかにされた。DSCの結果からもガラス転移温度が発見されなかった。第12図の熱応力図より無機成分を加えることは、その安定性を高めることが明らかにされた。

10

#### 【0053】

以上に述べたことから、本発明のハイブリッドフィルム材料は優れた耐熱性と光学性質を有し、通常ハイブリッドフィルムに見られる相分離現象がなく、耐高温性を必要とする光学材料や低誘電率材料に有用であることが判る。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0054】

【図1】第1図は本発明におけるポリアミド酸とポリセスキシロキサンからポリアミド/ポリセスキシロキサン有機-無機ハイブリッドフィルム材料の製造工程を示す図である。

20

【図2】第2図は、実施例2~8において製造された有機-無機ハイブリッドフィルム材料のFT-IR図を示す。

【図3】第3図は、本発明における60%のポリメチルセスキシロキサンと40%のポリイミドからなるハイブリッドフィルム材料のAFM図を示す。

【図4】第4図は、本発明の製造方法において、ポリメチルセスキシロキサンとポリアミド酸から製造した有機-無機ハイブリッドフィルム材料のフィルムの粗度と成分との相関性を示す図である。

【図5】第5図は、本発明における有機-無機ハイブリッドフィルム材料の表面および断面のSEM図を示す。

30

【図6】第6図は、本発明の有機-無機ハイブリッドフィルム材料について、異なる光源波長の屈折率と成分との相関性を示す図である。

【図7】第7図は、本発明の有機-無機ハイブリッドフィルム材料について、異なる光源波長の複屈折率と成分との相関性を示す図である。

【図8】第8図は、本発明の有機-無機ハイブリッドフィルム材料について近赤外線領域における吸収図を示したものである。

【図9】第9図は、本発明の有機-無機ハイブリッドフィルム材料における誘電率と成分との相関性を示す図である。

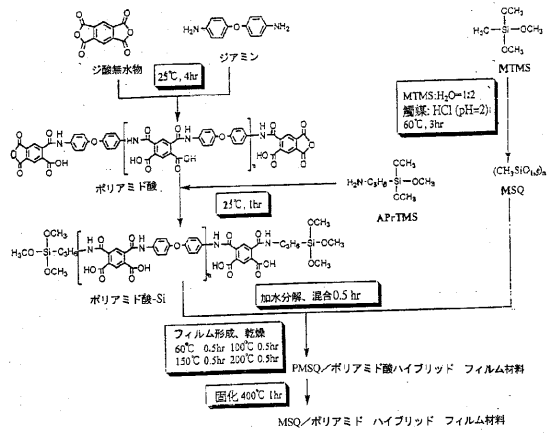
【図10】第10図は、本発明の有機-無機ハイブリッドフィルム材料についてのTGA図を示す。

40

【図11】第11図は、本発明の有機-無機ハイブリッドフィルム材料における熱分解温度と成分との相関性を示す図である。

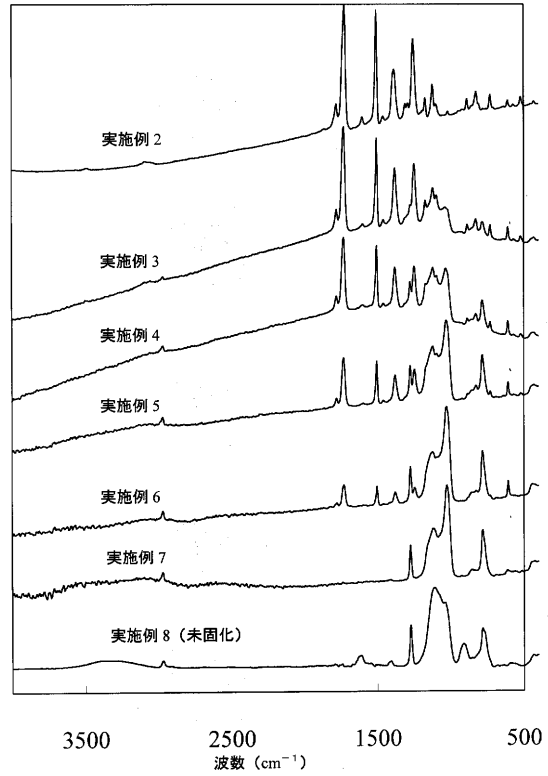
【図12】第12図は、本発明の有機-無機ハイブリッドフィルム材料についての熱応力図を示す。

【 図 1 】



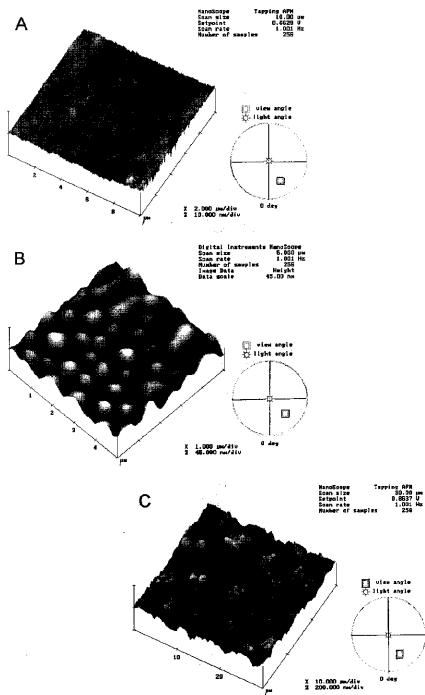
第1図 ポリメチルセスキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料の製造工程図

【 図 2 】



第2図 ポリメチルセスキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料の FTIR 図

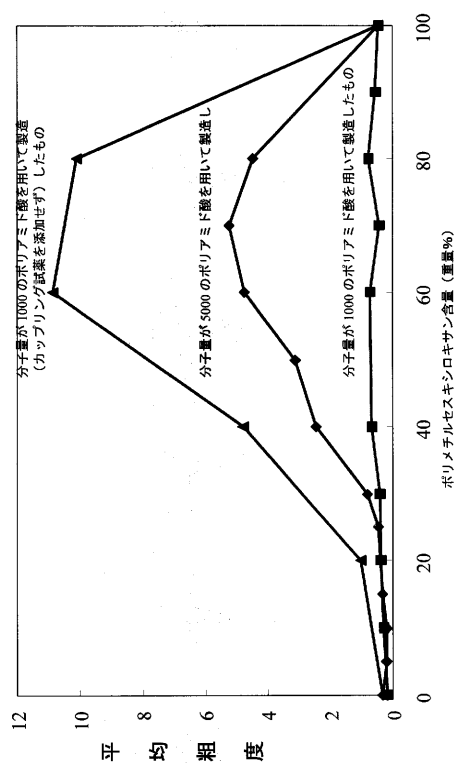
【 図 3 】



第3図 ポリメチルセスキシロキサン (60%) とポリイミド (40%) からなるハイブリッド材料の AFM 図

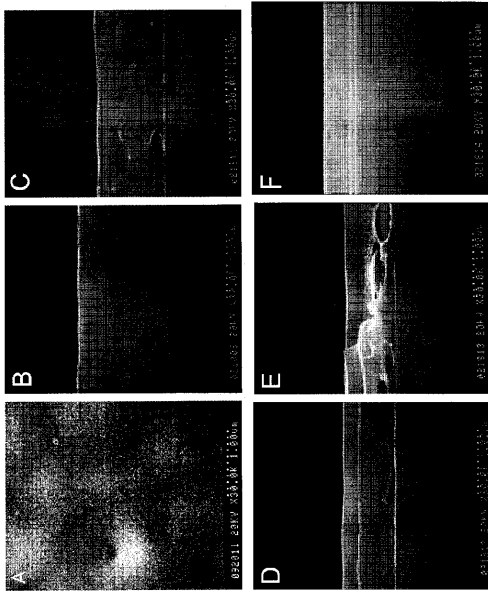
(A)分子量が1000のポリアミド酸、(B)分子量が5000のポリアミド酸、(C)分子量1000のポリアミド酸でカップリング試薬を添加していない。

【 図 4 】



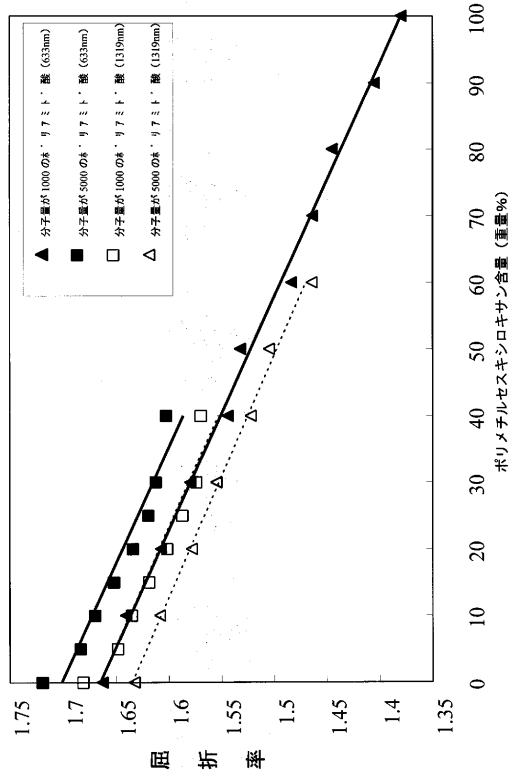
第4図 ポリメチルセスキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料におけるフィルムの粗度と成分との相関関係

【 図 5 】



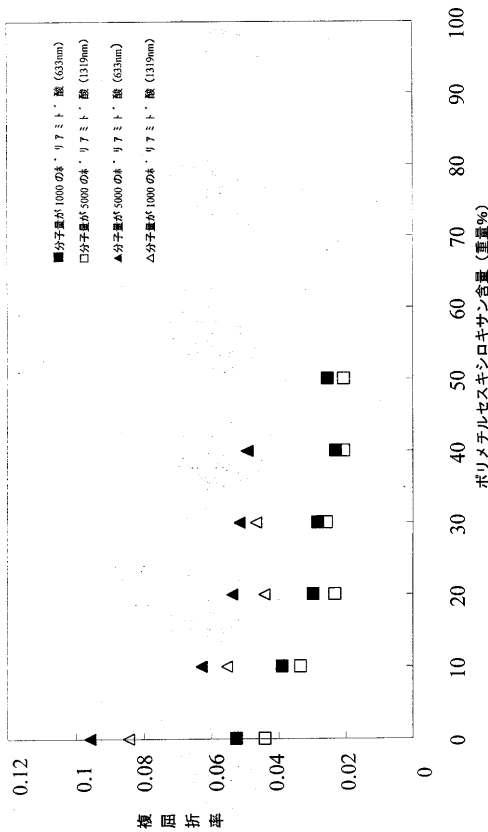
第5図 ポリメチルセスキシロキサン (M) /ポリイミド (P) ハイブリッド材料における表面と断面のSEM図  
 (A) MIP=60:40 における表面のSEM図 (B) MIP=60:40、かつポリイミドの分子量が1000における断面における断面のSEM図  
 (C) MIP=40:60 における表面のSEM図 (D) MIP=40:60 における断面のSEM図 (E) MIP=60:40 における断面のSEM-EDS図 (F) MIP=60:40 における断面のSEM-EDS図

【 図 6 】



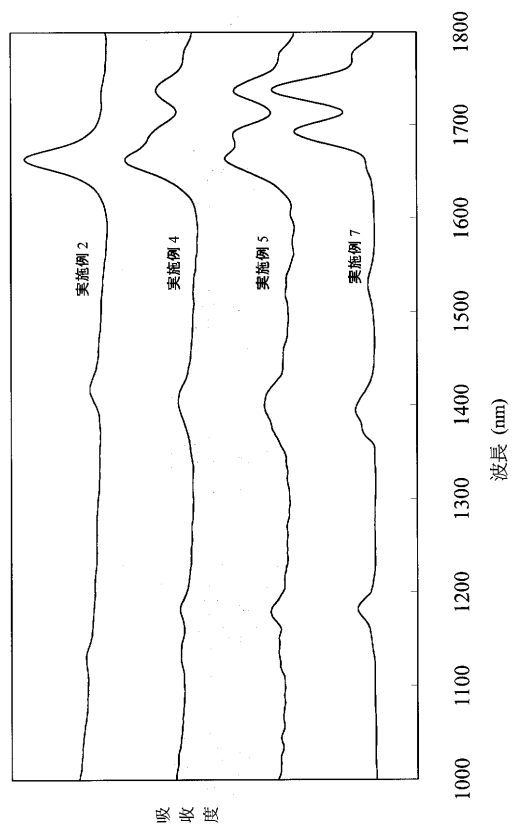
第6図 ポリメチルセスキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料における異なる光源波長の屈折率と成分との相関関係

【 図 7 】



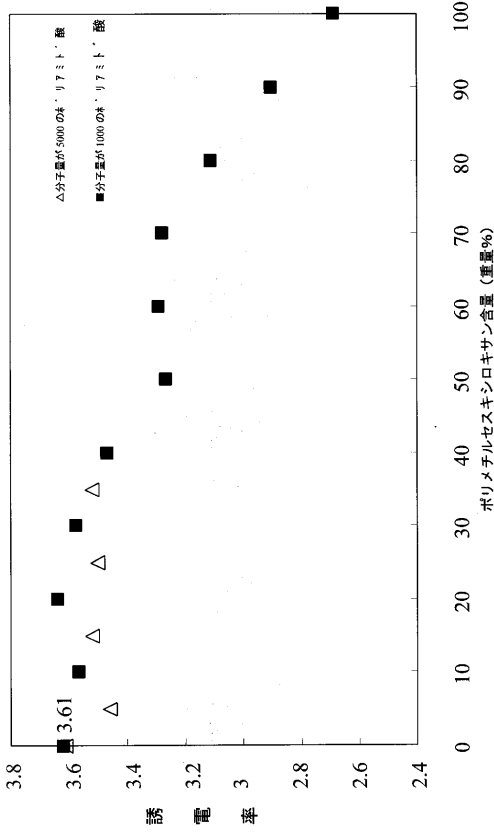
第7図 ポリメチルセスキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料における異なる光源波長と複屈折率との相関関係

【 図 8 】



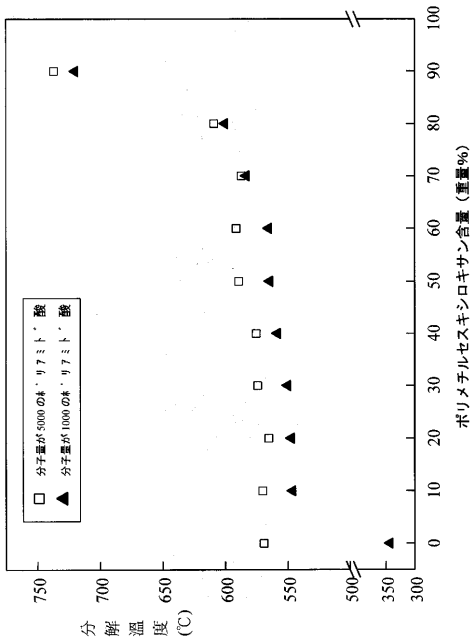
第8図 ポリメチルセスキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料における近赤外線領域の吸収図

【 図 9 】



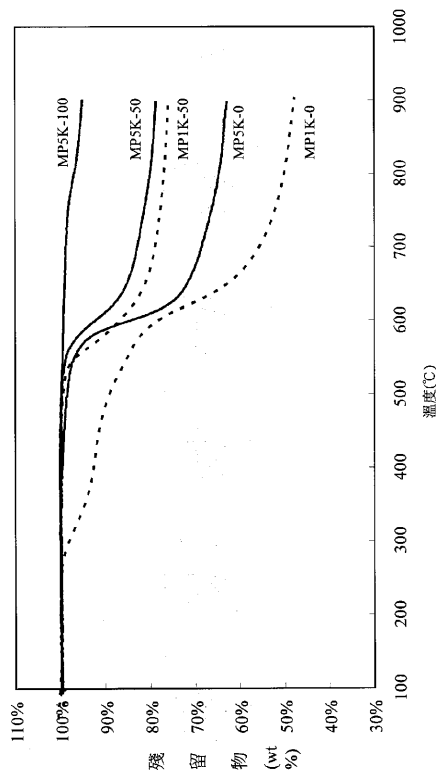
第9図 ポリメチルセシキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料における誘電率と成分との相関関係

【 図 11 】



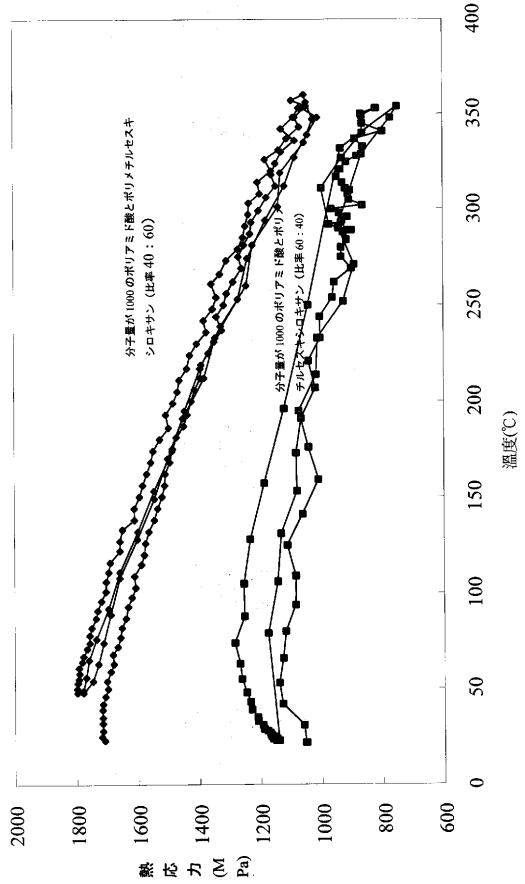
第11図 ポリメチルセシキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料における分解温度と成分との相関関係

【 図 10 】



第10図 ポリメチルセシキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料のTGA図  
注：MPSK-100はポリイミド酸の分子量が5000で、ポリメチルセシキシロキサン含量が100%であり、MPIK-50はポリイミド酸の分子量が1000で、ポリメチルセシキシロキサン含量が100%であることを示し、以下同様にして推定された。

【 図 12 】



第12図 ポリメチルセシキシロキサン/ポリイミド ハイブリッド材料における熱容量図

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J031 AA57 AA59 AB04 AC15 AD01 AF10 AF21 AF23 AF28  
4J043 PA01 PA04 PA15 PB19 PB21 QB15 QB26 RA05 RA06 RA34  
RA35 SA06 SB01 SB02 TA22 TB01 TB02 UA121 UA122 UA131  
UA132 UA241 UA242 UA261 UA262 UB021 UB022 UB061 UB062 UB121  
UB122 UB151 UB152 UB271 UB272 XA11 XA13 XA16 YB02 YB08  
YB11 YB40 YB50 ZA06 ZA11 ZA41 ZA42 ZA51