(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3747610号
(P3747610)
(45)発行日　平成18年2月22日(2006.2.22)　(24)登録日　平成17年12月9日(2005.12.9)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 307/89 (2006.01)　C07D 307/89　Z
C07C 233/80 (2006.01)　C07C 233/80

請求項の数 2　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平10-801
(22)出願日　平成10年1月6日(1998.1.6)
(65)公開番号　特開平11-199555
(43)公開日　平成11年7月27日(1999.7.27)
審査請求日　平成13年3月21日(2001.3.21)

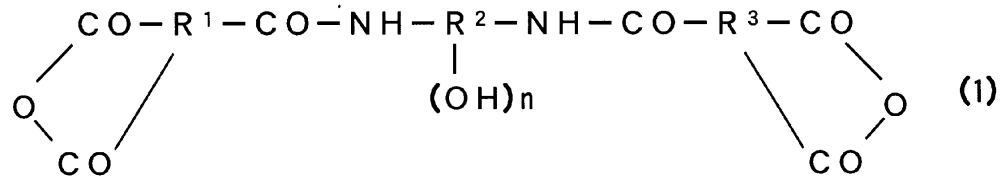
(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　富川　真佐夫
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　吉田　智之
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　浅野　昌也
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内

審査官　爾見　武志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂原料用酸無水物およびその開環反応物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
次の一般式（１）で表されることを特徴とする樹脂原料用酸無水物。
【化１】



(1)

（式中、R^1、R^3は少なくとも２個以上の炭素原子を有する３価の有機基、R^2はビス（アミノ－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンに由来する残基、ｎは１から４までの整数を示す。）
【請求項２】
請求項１記載の酸無水物を開環させた樹脂原料用酸無水物の開環反応物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明が属する技術分野】
この発明は、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜など、耐熱性接着剤、耐熱性機械部品などに適した新規なポリイミド、ポリアミド樹脂の原料、エポキシ樹脂の原料である硬化

剤となる樹脂原料用酸無水物およびその開環反応物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

酸無水物類は、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂などの耐熱性樹脂の原料、エポキシ樹脂の原料である硬化剤などとして重要である。しかしながら、これらの酸無水物類により高度な機能を持たせるためにフェノール性水酸基などの導入が要求されていた（例えば、特公平１－４６８６２号公報）。特にジアミンとテトラカルボン酸二無水物よりなるポリイミドにおいてはアルカリ水溶液で現像できるものが要求され、特にフェノール性水酸基を有した酸無水物類が要求されていたが、未だ提供されていなかった。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題を解決せしめ、新規のフェノール性水酸基を有した酸無水物を提供することを目的とする。

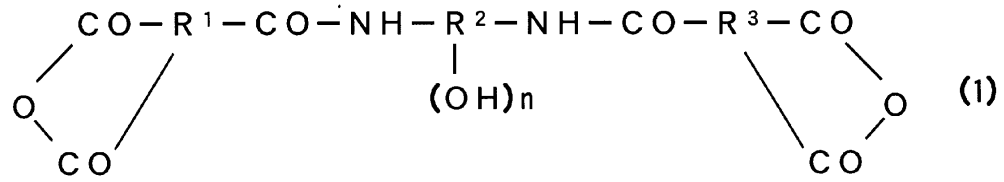
【０００４】

【課題を解決するための手段】

上記目的を解決するために本発明は、次の一般式（１）で表されることを特徴とする樹脂原料用酸無水物およびその開環反応物から構成される。

【０００５】

【化２】



（式中、R^1、R^3は少なくとも２個以上の炭素原子を有する３価の有機基、R^2はビス（アミノ－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンに由来する残基、ｎは１から４までの整数を示す。）

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明において上記式（１）で表される酸無水物はフェノール性水酸基を有した酸無水物である。上記式（１）中、R^1、R^2、R^3はアミド結合で結合されている。

【０００７】

上記式（１）中、R^1、R^3は少なくとも２個以上の炭素原子を有する３価の有機基を示し、好ましくは炭素数２から３０までの３価の有機基を示している。R^1、R^3は３つのカルボキシル基を有した化合物から由来する基とすることができる。R^1、R^3の好ましい具体例としては、トリメリット酸に由来するベンゼン残基、トリメシン酸に由来するベンゼン残基、ナフタレントリカルボン酸に由来するナフタレン残基、ピリジントリカルボン酸に由来するピリジン残基、ピリミジントリカルボン酸に由来するピリミジン残基、アントラセントリカルボン酸に由来するアントラセン残基などの芳香族性基、シクロヘキサントリカルボン酸残基などに由来する脂肪族含有基、あるいはこれらのアルキル基置換、パーフルオロアルキル基置換、ハロゲン原子置換物を挙げることができる。これらのうち、特に好ましいものは芳香族性基である。

【０００８】

上記式（１）中、R^2はフェノール性水酸基と２個のアミノ基に結合している。R^2の好ましい具体例としては、ビス（アミノ－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンに由来する残基などの芳香族性残基を挙げることができる。

【０００９】

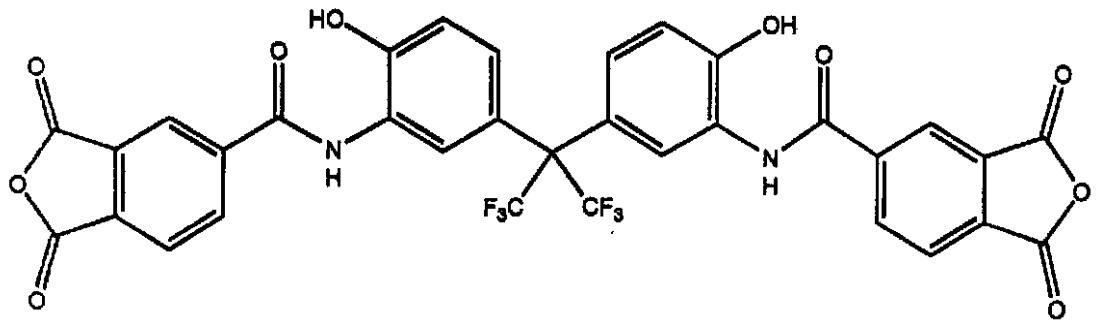
上記式（１）で表される酸二無水物に水やアルコール等を反応させることによって、テトラカルボン酸、ジカルボン酸ジエステル等の開環反応物を得ることができる。

【００１０】
本発明の酸無水物の合成方法について説明する。
【００１１】
まずR^2に相当するヒドロキシジアミン化合物を溶解させた溶液に、トリエチルアミンなどの三級アミン、プロピレンオキサイドのようなエポキシ化合物、ジヒドロピランなどの不飽和環状エーテル、メタクリル酸エチルのような不飽和結合含有化合物の存在下に、R^1、R^3に相当するトリカルボン酸モノクロリド、あるいはトリカルボン酸１無水物モノクロリドを滴下する。反応後の精製を容易にするため、エポキシ化合物、不飽和環状エーテル化合物、不飽和結合含有化合物の存在下に脱塩酸反応を行うことが好ましい。特に好ましくはエポキシ化合物、不飽和環状エーテル化合物の存在下に脱塩酸反応を行う。
【００１２】
これとは別に、ジシクロヘキシルカルボジイミド、Ｎ、Ｎ－カルボニルジイミダゾール、ポリリン酸などの脱水縮合剤の存在下にR^2に相当する成分のヒドロキシジアミノ化合物とR^1、R^3に相当する成分であるトリカルボン酸、あるいはトリカルボン酸１無水物を反応させる。このようにして、上記式（１）に相当する酸無水物、あるいはテトラカルボン酸を得ることができる。このようにして得られた化合物は、無水酢酸や無水酢酸にアニソール、トルエンなどの有機溶媒を混合したもので再結晶、あるいは昇華、真空乾燥機で５０から２００℃で乾燥を行い、完全に酸無水物化することができる。
【００１３】
本発明の酸無水物およびその開環反応物は、ポリイミド、ポリアミドの樹脂原料として使用することができる。これらの原料の重合方法としては、例えば、低温中でテトラカルボン酸２無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸２無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸２無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化しアミンと反応させる方法などを挙げることができる。
【００１４】
【実施例】
以下発明をより詳細に説明するために、実施例で説明する。実施例中で使用する特性の測定方法は、以下のとおりである。
【００１５】
赤外吸収スペクトルの測定：日本分光（株）製フーリエ変換型赤外分光光度計を用いて、ＫＢｒ法にて測定した。
【００１６】
融点の測定：島津製作所製示差熱分析装置（ＤＳＣ－５０）を用い、アルミのセル内に目的物を入れ、窒素気流下、昇温速度２０℃／分で室温より３５０℃まで測定した。融点は、示差熱曲線の吸熱ピーク部分とした。
【００１７】
吸水率の測定：ポリイミド前駆体を６インチシリコンウェハに最終膜厚が２０μｍとなるように大日本スクリーン（株）社製のコーターデベロッパーＳＣＷ－６３６を用いてスピンコートした。このウェハを１００℃で５分ＳＣＷ－６３６のホットプレートを用いてベークし、その後光洋リンドバーグ（株）社製イナートオーブンＩＮＨ－１５を用いて、酸素濃度が２０ｐｐｍ以下の条件で１４０℃で３０分熱処理した後、１時間かけて３５０℃に昇温し、３５０℃で１時間熱処理した。この後、オーブン内の温度が１００℃以下になったところでオーブンより取り出した。このウェハの周辺をカミソリの刃で傷を付けて、４５％のフッ酸水溶液に３分浸漬し、ポリイミド膜をウェハより剥がした。このポリイミド膜をヤマト科学（株）社製イナートオーブンＤＴ－４２を用いて、２００℃で３時間乾燥処理した。乾燥処理後、膜の重量を測定し、さらに水に２４時間浸漬した後の重量を測定し、その重量の差より吸水率を測定した。
【００１８】
実施例１（酸無水物（Ａ）の合成）

ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン１８．３ｇ（０．０５モル）をアセトン１００ｍｌ、プロピレンオキシド１７．４ｇ（０．３モル）に溶解させ、－１５℃に冷却した。ここにトリメリット酸クロリド２３．２ｇ（０．１１モル）をアセトン１５０ｍｌに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、－１５℃で４時間反応させ、その後室温に戻した。溶液をロータリーエバポレーターで１００ｍｌまで濃縮し、溶液をトルエン２０００ｍｌに投入して、酸無水物（Ａ）を得た（収量２２ｇ、融点２８２℃）。また、酸無水物（Ａ）の赤外吸収スペクトルを図１に示す。酸無水物（Ａ）の構造を下記に示す。

【００１９】

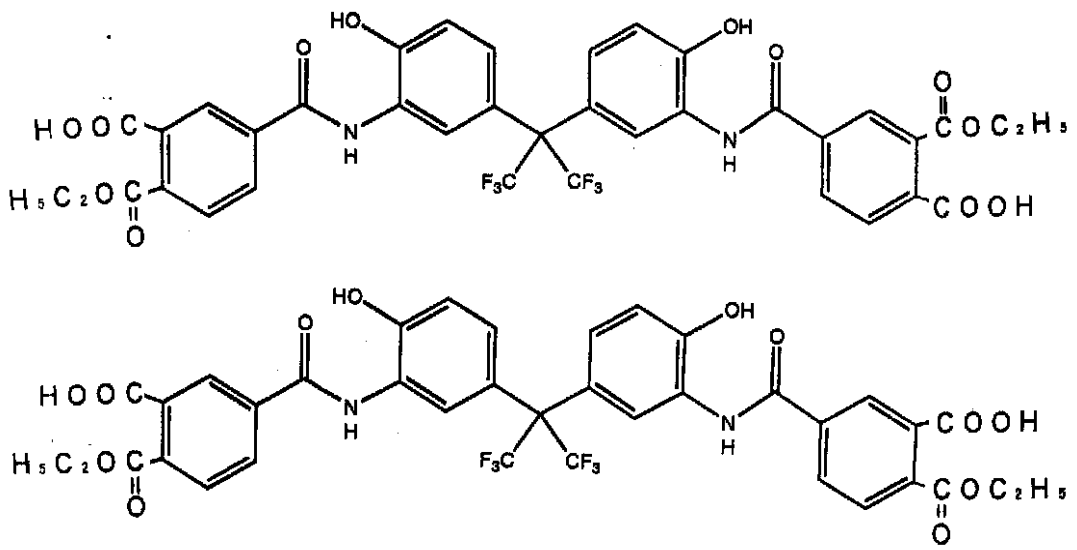
【化３】



次いで酸無水物（Ａ）７．１４ｇ（０．０１モル）をピリジン５０ｍｌに入れ、エタノール９．２ｇ（０．２モル）を加え、４０℃で２時間攪拌し、酸無水物（Ａ）の開環反応物（Ａ’）を得た。開環反応物（Ａ’）の構造を下記に示す。開環反応物（Ａ’）は下記構造の化合物の混合物として得られた。

【００２０】

【化４】



【００２３】

実施例３（樹脂の合成）

５００ｍｌの４つ口フラスコに窒素導入管、温度計、攪拌羽を取り付け、４、４’－ジアミノジフェニルエーテル１０．０ｇ（０．０５モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン４３ｇに２５℃で溶解させた。ここに実施例１で合成した酸無水物（Ａ）３５．７ｇ（０．０

５モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン５０ｇとともに加えた。２５℃で１時間攪拌した後、５０℃で４時間攪拌を続けた。この後、加熱を止めて、ポリテトラフルオロエチレン製のろ紙（住友電工（株）社製　ＦＰ－５００）でろ過しポリイミド樹脂（Ａ）を得た。このものの吸水率は０．８％と小さく、良好な値であった。

【００２４】

比較例１

５００ｍｌの４つ口フラスコに窒素導入管、温度計、攪拌羽を取り付け、２、４－ジアミノフェノール１２．４ｇ（０．１モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン１００ｇに２５℃で溶解させた。ここに3、3’、4、4’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物２９．４ｇ（０．１モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン１０ｇとともに加えた。２５℃で１時間攪拌した後、５０℃で４時間攪拌を続けた。この後、加熱を止めて、ポリテトラフルオロエチレン製のろ紙（住友電工（株）社製　ＦＰ－５００）でろ過した。このものの吸水率は３％と大きな値であった。

【００２５】

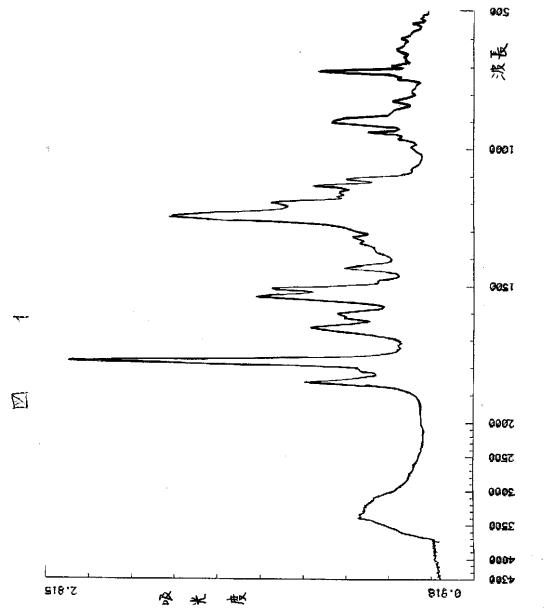
【発明の効果】

本発明によれば、熱処理後の吸水率の小さな新規なポリイミド、ポリアミド、エポキシ樹脂の原料である硬化剤として有用なフェノール性水酸基含有酸無水物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１で合成した酸無水物（Ａ）の赤外吸収スペクトルのチャートを示す。

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭４９－１８４７９（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭４９－７３３８（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07D307/89
C07C233/80
C08G 69/00 - 69/50
C08G 73/00 - 73/26
CA(STN)
REGISTRY(STN)