

(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2005-298625

(P2005-298625A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 73/10

F I

C08G 73/10

テーマコード (参考)

4 J O 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2004-115197 (P2004-115197)

(22) 出願日 平成16年4月9日(2004. 4. 9)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

(72) 発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 相木 康弘

神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地 富士写

真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド酸およびポリイミド

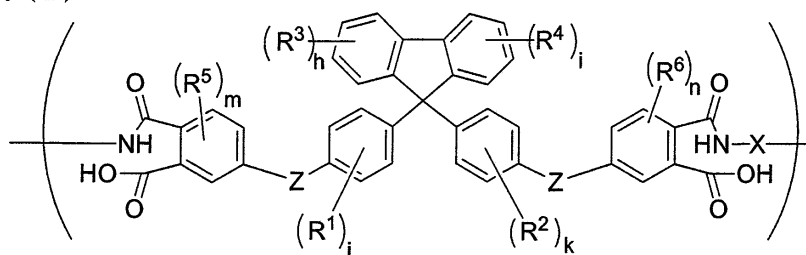
(57) 【要約】

【課題】 ポリイミドが本来有する優れた耐熱特性に加え、低い比誘電率を有するポリイミドおよびその前駆体であるポリアミド酸の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含むポリアミド酸および下記一般式(2)で表される繰り返し単位を含むポリイミド。

【化1】

一般式(1)



【化2】

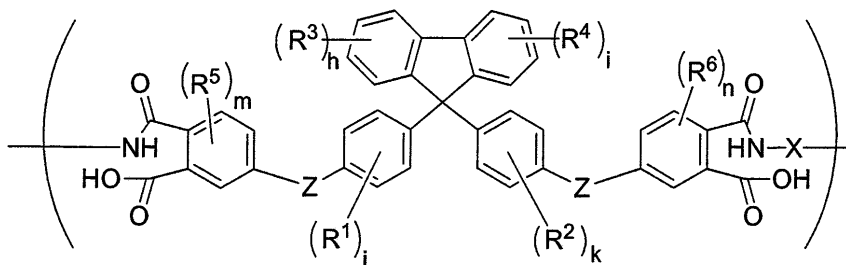
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸。

【化 1】

一般式(1)



10

一般式(1)中、Xは単環式もしくは縮合多環式の環状炭化水素または複素環を含む2価の基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立にハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、および置換または無置換のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。 h 、 i 、 j および k は0~4のいずれかの整数を表し、 m および n は0~3のいずれかの整数を表す。Zは、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NHCO}_2-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}^5-$ 、 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHR}^5\text{O}-$ 、 $-\text{CHR}^5\text{CH}_2\text{O}-$ 、置換または無置換のアリーレン基、および置換または無置換のシクロアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。

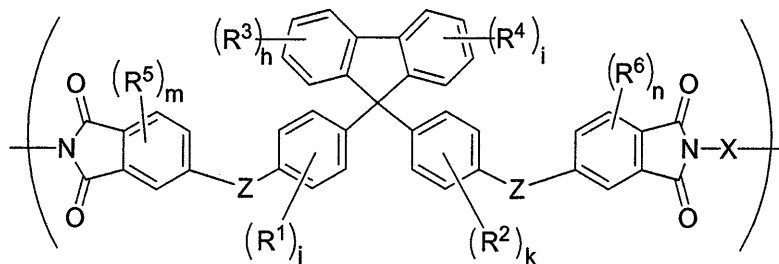
20

【請求項 2】

下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド。

【化 2】

一般式(2)



30

一般式(2)中、Xは単環式もしくは縮合多環式の環状炭化水素または複素環を含む2価の基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、および置換または無置換のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。 h 、 i 、 j および k は0~4のいずれかの整数を表し、 m および n は0~3のいずれかの整数を表す。Zは、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NHCO}_2-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}^5-$ 、 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHR}^5\text{O}-$ 、 $-\text{CHR}^5\text{CH}_2\text{O}-$ 、置換または無置換のアリーレン基、および置換または無置換のシクロアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。

40

【請求項 3】

ポリマーの末端付近に架橋反応性の炭素-炭素不飽和結合を有する請求項1に記載のポリアミド酸。

【請求項 4】

請求項3に記載のポリアミド酸から誘導されるポリイミド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、ポリアミド酸およびポリイミドに関する。さらに詳しくは、本発明は、電気絶縁材料等の各種電子部品や光学用途などに好適に使用できるポリアミド酸およびポリイミドに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

従来からテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応によって得られるポリイミドは、その高い耐熱性に加え、優れた力学的強度、寸法安定性、難燃性、電気絶縁性などの性能を併せ持っている。そのため、ポリイミドは、電気・電子機器、宇宙航空用機器、輸送機器などの各種の技術分野で使用されており、今後も耐熱性が要求される分野で広く使用されることが期待されている。 10

【 0 0 0 3 】

従来開発されたポリイミドは優れた特性を示すものが多いが、加工性に乏しいという欠点があった。このため、加工性向上を目的として各種のポリイミド樹脂がこれまでに開発されているが、耐熱性や耐溶剤性に劣るなど性能に一長一短があった。

【 0 0 0 4 】

一方、各種電気部品や電子部品に用いられる大規模集積回路等の半導体装置は、微細加工技術の進歩によって、高集積化、多機能化、高性能化の一途を辿っている。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量が増大し、それに伴い消費電力が増加しただけではなく、入力信号に対する遅延時間も増大し、デバイスの信号スピードが低下する大きな要因となっており、その解決が大きな課題となっていた。 20

【 0 0 0 5 】

上記信号スピードの低下を抑える方策として、寄生抵抗や寄生容量を小さくすることが考えられ、その一例として、配線周辺を低誘電率の層間絶縁膜で覆って寄生容量を下げる方法が挙げられる。この目的で使用する低誘電率の有機材料には、絶縁性・低誘電性の特性のほかに、実装基板製造時の薄膜化工程やチップ接続・ピン付け等の際の加熱工程にも耐えられる耐熱性が要求される。代表的な低誘電率の電気絶縁有機材料としては、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂が知られているが、フッ素樹脂は溶媒に対して不溶であるなど、加工性や取り扱い性に問題があった。また、ポリイミド樹脂として、9, 9 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]フルオレンと、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物および3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等とを反応させて得られるものが知られている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、これらの樹脂の比誘電率の値は2.9 ~ 3.5程度であり、大規模集積回路の低誘電層間絶縁膜としては未だ満足し得るものではなかった。また低い誘電率の可溶性ポリイミドが報告されているが、十分な耐熱性を有するポリイミドではなかった(例えば、特許文献2参照)。 30

【特許文献1】J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry, Vol.31, 2153-2163(1993)

【特許文献2】特開平11-116675号公報(特許請求の範囲、[0 0 3 5]) 40

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記従来技術の課題を解決するためになされたものであり、本発明の課題は、ポリイミドが本来有する優れた耐熱特性に加え、低い比誘電率を有するポリイミドおよびその前駆体であるポリアミド酸を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

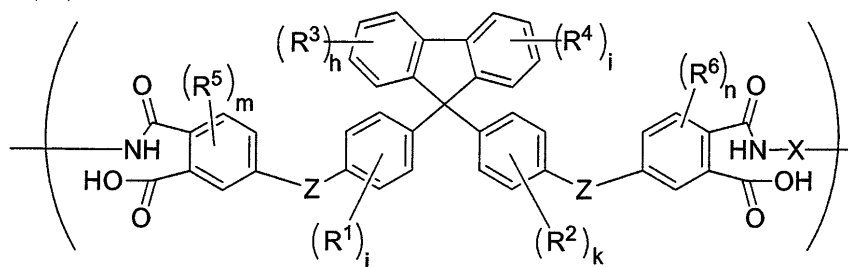
本発明者は、上記課題を解決するために、ポリイミドおよび該ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の構造につき鋭意検討し、本発明を完成するに至った。 50

すなわち、本発明の課題は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸により達成される。

【0008】

【化1】

一般式(1)



10

【0009】

一般式(1)中、Xは単環式もしくは縮合多環式の環状炭化水素または複素環を含む2価の基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立にハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、および置換または無置換のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。h、i、jおよびkは0~4のいずれかの整数を表し、mおよびnは0~3のいずれかの整数を表す。Zは、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NHCO_2-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CHR^5-$ 、 $-CR^5R^6-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CHR^5O-$ 、 $-CHR^5CH_2O-$ 、置換または無置換のアリーレン基、および置換または無置換のシクロアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。

20

【0010】

本発明のポリアミド酸は、ポリマーの末端付近に架橋反応性の炭素-炭素不飽和結合を有することが好ましい。

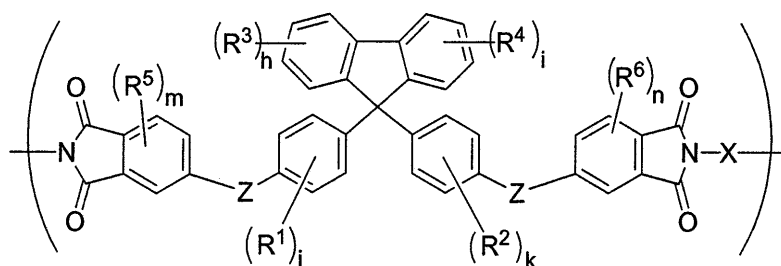
【0011】

本発明の課題は、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミドによっても達成される。

【0012】

【化2】

一般式(2)



40

一般式(2)中、Xは単環式もしくは縮合多環式の環状炭化水素または複素環を含む2価の基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、および置換または無置換のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。h、i、jおよびkは0~4のいずれかの整数を表し、mおよびnは0~3のいずれかの整数を表す。Zは、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NHCO_2-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CHR^5-$ 、 $-CR^5R^6-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CHR^5O-$ 、 $-CHR^5CH_2O-$ 、置換または無置換のアリーレン基、および置換または無置換のシクロアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。

【0013】

50

本発明のポリイミドは、前記本発明のポリアミド酸から誘導されるポリイミドであることもできる。

【発明の効果】

【0014】

本発明のポリアミド酸およびポリイミドは、所定の化学構造を有するため、本発明によれば、優れた耐熱特性と低誘電特性とを併有し、デバイスの電気絶縁有機材料として最適なポリイミドとその前駆体であるポリアミド酸を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明のポリアミド酸およびポリイミドについて詳細に説明する。なお、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味として使用される。

【0016】

本発明のポリアミド酸およびポリイミドは、下記一般式(1)または(2)中に含まれるビスフタル酸なら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(以下「テトラカルボン酸類」という)、および構造Xを有する芳香族ジアミンまたは脂肪族ジアミン(以下「ジアミン類」という)から合成される。

【0017】

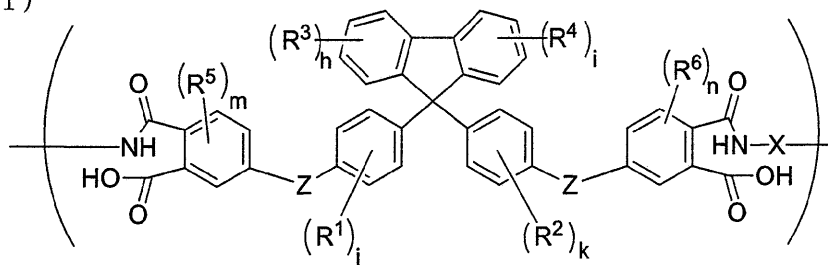
[ポリアミド酸]

以下、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸について説明する。

【0018】

【化3】

一般式(1)



30

【0019】

上記一般式(1)中、Xは単環式もしくは縮合多環式の環状炭化水素または複素環を含む2価の基を表す。好ましいXは、炭素数6～14の単環式もしくは縮合多環式の環状炭化水素または複素環を含む2価の基であり、さらに好ましくは、炭素数6～14の単環式もしくは縮合多環式の環状炭化水素を含む2価の基であり、より好ましくは、炭素数6～10の単環式もしくは縮合多環式の芳香族基または脂肪族基を含む2価の基である。単環式もしくは縮合多環式の環状炭化水素の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ビフェニレン環、シクロヘキサン環、ビシクロオクタン環、ビシクロヘプタン環、トリシクロヘプタン環などが挙げられ、中でも、ベンゼン環、フルオレン環、シクロヘキサン環、ビシクロオクタン環、ビシクロヘプタン環が好ましい。また、単環式もしくは縮合多環式の複素環の例としては、ピリジン環、ピラジン環、モルホリン環、ベンゾフラン環、カルバゾール環などが挙げられ、中でもピリジン環、ピラジン環、カルバゾール環が好ましい。

40

【0020】

上記一般式(1)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に置換基を表す。置換基の例としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子およびヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子である。)、置換または無置換のアルキル基(好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、トリフルオロメチル基などの炭素数1～8のアルキル基であり、中でもメチ

50

ル基、トリフルオロメチル基、イソプロピル基が特に好ましい。)、置換または無置換のアルコキシ基(好ましくは、フェノキシ基、エトキシ基、メトキシ基などの炭素数1~8のアルコキシ基であり、中でもフェノキシ基、メトキシ基が特に好ましい。)、置換または無置換のアリール基(好ましくは、フェニル基、ナフチル基、p-メトキシフェニル基などの炭素数6~14の単環式または縮合多環式の芳香族基であり、中でもフェニル基が特に好ましい。)である。またh、i、jおよびkは、0~4のいずれかの整数であり、好ましくは0~2の整数である。また、mおよびnは、0~3の整数を表し、好ましくは0~2の整数である。

【0021】

上記一般式(1)中、Zは、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、
 $-\text{NHCO}_2-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{OCCOO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、
 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}^5-$ 、 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CHR}^5\text{O}-$ 、 $-\text{CHR}^5\text{CH}_2\text{O}-$ 、置換または無置換のアリーレン基(好ましくは1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、2,6-ナフチレン基などの炭素数6~14の単環式または縮合多環式の芳香族基である。)、および置換または無置換のシクロアルキレン基(好ましくは1,4-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基など炭素数6~14の単環式または多環式の脂肪族基である。)からなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。Zは、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCCOO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、
 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2\text{NH}-$ 、および $-\text{NHCO}-$ からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{NHCO}-$ であることがさらに好ましい。

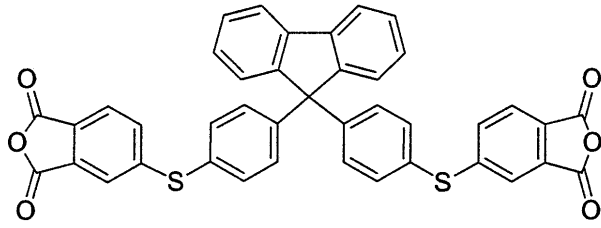
【0022】

以下に一般式(1)で表されるポリアミド酸に含まれるテトラカルボン酸類の具体例を酸無水物の形態で挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

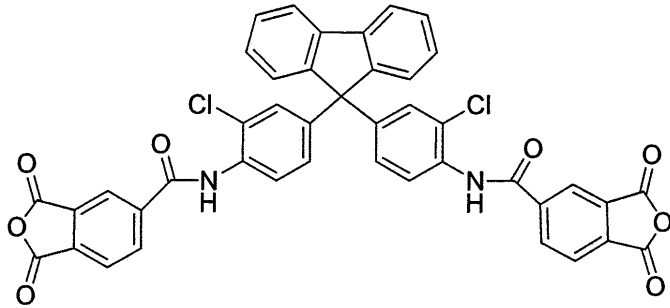
【0023】

【化 4】

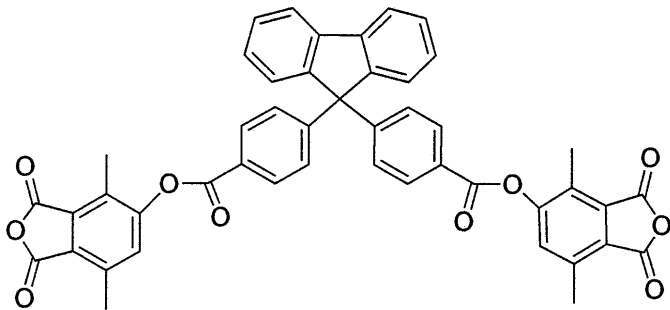
A-1



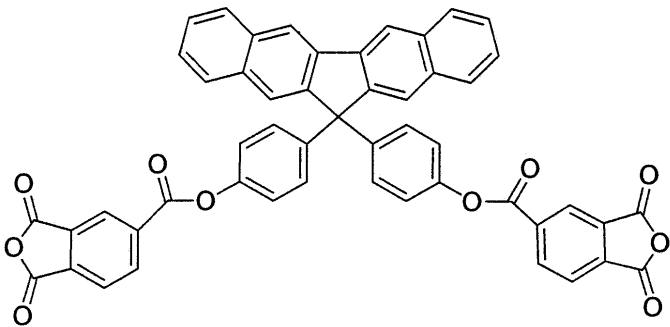
A-2



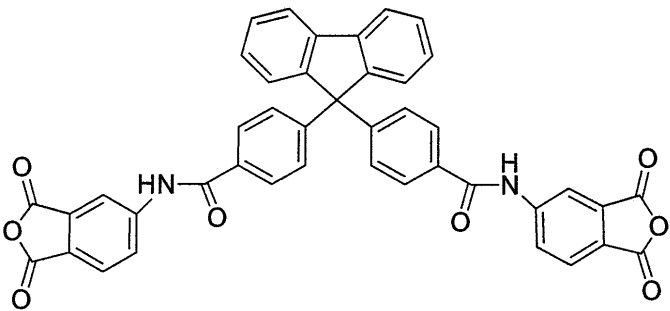
A-3



A-4



A-5



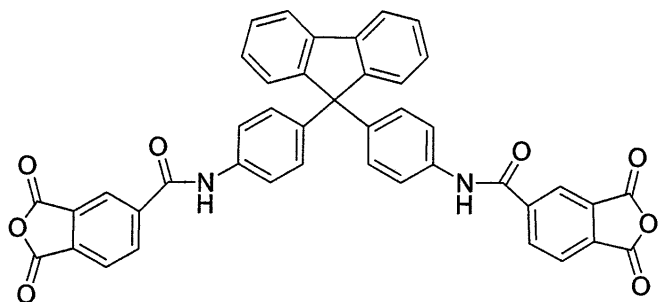
10

20

30

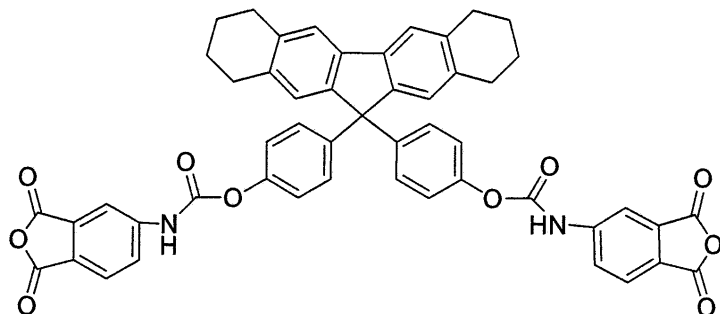
40

A-6



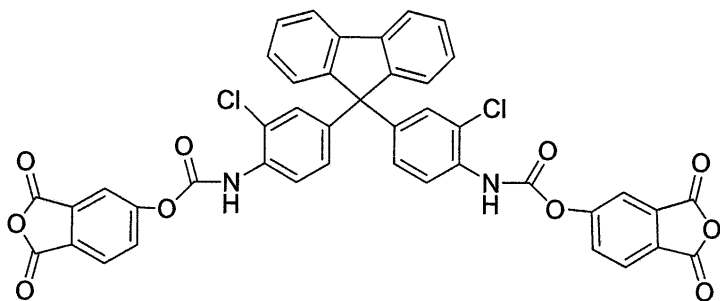
10

A-7

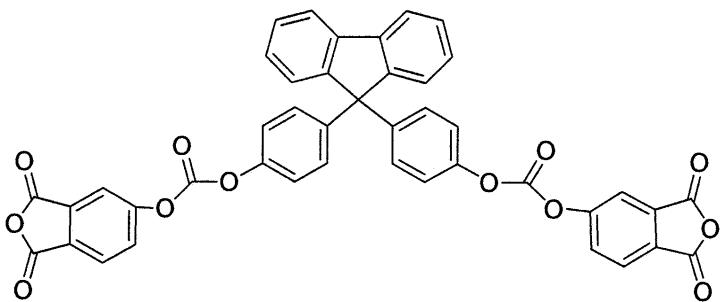


20

A-8

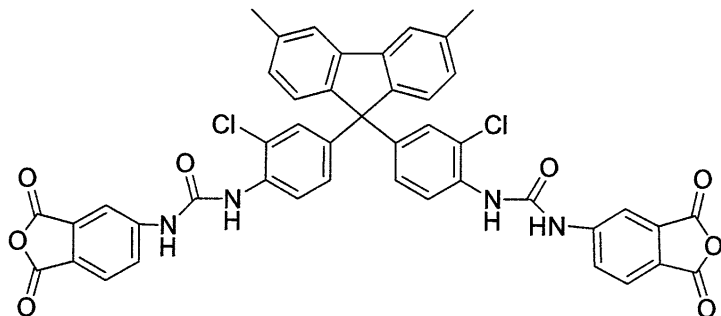


A-9



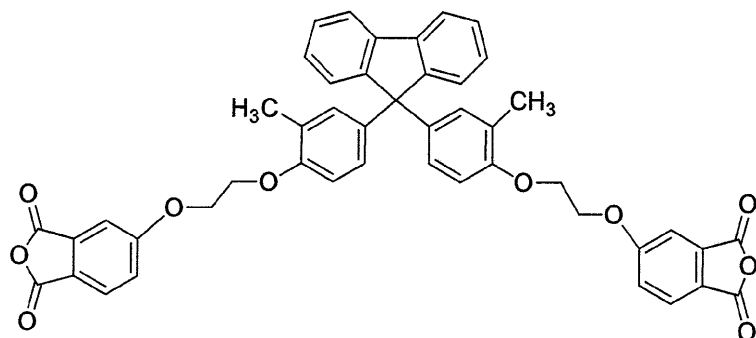
30

A-10



40

A-11



10

【0024】

本発明のポリアミド酸は、上記一般式(1)で表される繰り返し単位のリモル百分率を i とした場合、50 i 100モル%であることが好ましく、60 i 100モル%であることがより好ましく、80 i 100モル%であることがさらに好ましい。

【0025】

本発明のポリアミド酸は、上記テトラカルボン酸類とジアミン類とを用いて合成されるが、耐熱性や透明性などの特性を調整するために前記テトラカルボン酸類以外のテトラカルボン酸類(以下「その他のテトラカルボン酸類」という)やジアミン類を複数用いてもよい。

20

【0026】

その他のテトラカルボン酸類(ここではテトラカルボン酸)としては次のようなものが挙げられる。

(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'-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(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、シクロ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(3、4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、1、3-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、ジフルオロピロメリット酸、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、1、4-ビス(3、4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、ピラジン-2、3、5、6-テトラカルボン酸、ピロリジン-2、3、4、5-テトラカルボン酸、チオフェン-2、3、4、5-テトラカルボン酸、ビスクロ〔2.2.1〕ヘ

30

40

50

ブタ - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸、ビシクロ [2 . 2 . 2] オクタ - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸など。

【 0 0 2 7 】

本発明のポリアミド酸の合成において用いられるジアミン類としては、例えば以下のものが挙げられる。

p - フェニレンジアミン、ベンジジン、o - トリジン、m - トリジン、ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、オクタフルオロベンジジン、4 , 4 ' - ジアミノ - p - テルフェニル、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フィド、3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルフィド、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホン、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル、3 , 3 ' - ジアミノジフェニルエーテル、3 , 3 ' - ジアミノピフェニル、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノピフェニル、3 , 3 ' - ジメトキシベンジジン、4 , 4 ' - ジアミノ - p - テルフェニル、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、1 , 5 - ジアミノナフタレン、2 , 6 - ジアミノナフタレン、2 , 6 - ジアミノピリジン、2 , 5 - ジアミノ - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、1 , 4 - ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、2 , 2 - ジメチルプロピレンジアミン、9 , 9 ' - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレンなど。

10

【 0 0 2 8 】

本発明のポリアミド酸は、溶剤中にジアミン類を溶解した後、ジアミン類 1 モルに対しテトラカルボン酸類を 0 . 9 5 ~ 1 . 0 5 モル加えることによって製造することができる。ここでは、好ましい例として、テトラカルボン酸類としてテトラカルボン酸無水物を用いた方法について述べる。

20

【 0 0 2 9 】

まず、ジアミンを溶剤に溶解させた後、得られたジアミン溶液にテトラカルボン酸無水物を添加する。反応温度は - 3 0 ~ 8 0 であることが好ましく、- 2 0 ~ 6 0 であることがより好ましい。ポリアミド酸の粘度が一定になった時点を反応終点とし。テトラカルボン酸無水物とジアミンの種類によるが、通常 3 ~ 1 5 時間で反応を終了できる。溶質濃度は 1 0 ~ 6 0 % であることが好ましく、1 0 ~ 5 0 % であることがさらに好ましく、1 5 ~ 4 0 % であることが特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

ポリアミド酸を合成する場合、分子量の調整や着色防止のために、ジカルボン酸類やモノアミンを併用できる。ポリマー末端にアミノ基が残存すると着色の原因となることから、ジカルボン酸無水物を添加することが好ましい。さらに、ジカルボン酸類やモノアミンに架橋反応性の炭素 - 炭素不飽和結合 (以下「反応性不飽和結合」という) を有する化合物を用いることにより、前述の目的の他にポリイミドとした場合の熱膨張係数の低下や強度を増加できるため特に好ましい。反応性不飽和結合を有する化合物の例としては、例えば、反応性不飽和結合を有するカルボン酸無水物が挙げられ、より具体的には、無水マレイン酸、1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、エチニルフタル酸無水物、ビニルフタル酸無水物、フェニルエチニルフタル酸無水物などが挙げられ、中でもフェニルエチニルフタル酸無水物が好ましい。また反応性不飽和結合を有するモノアミンとしては、例えば、アリルアミン、フェニルエチニルアニリンなどが挙げられ、フェニルエチニルアニリンが好ましい。

30

40

【 0 0 3 1 】

反応性不飽和結合を有さないジカルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、2 , 3 - ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、2 , 3 - ジカルボキシフェニルフェニルエーテル酸無水物、3 , 4 - ジカルボキシフェニルフェニルエーテル酸無水物、2 , 3 - ビフェニルカルボン酸無水物、2 , 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物、無水コハク酸などが挙げられ、中でも無水フタル酸が好ましい。

【 0 0 3 2 】

反応性不飽和結合を有さないモノアミンとしては、例えば、アニリン、トルイジ、キシ

50

リジン、クロロアニリン、ニトロアニリン、アミノフェノール、アニシジン、アミノベンゾニトリル、アミノビフェニル、アミノアントラセン、ベンジルアミン、フェネチルアミン等が挙げられ、中でもアニリンが好ましい。

【0033】

これらのジカルボン酸無水物およびモノアミンは、アミンまたはジカルボン酸無水物と反応性を有しない基で置換されていてもよい。ジカルボン酸無水物およびモノアミンは、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】

本発明のポリアミド酸を調製する場合に用いられる溶剤は、ジアミン類とテトラカルボン酸類、および生じたポリアミド酸を溶解可能な溶剤であればいかなる溶剤であってもよい。そのような溶剤の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-メトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、N-メチルピロリドン、ピリジンなどが挙げられ、中でもN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-メトキシエタノール、N-メチルピロリドンを用いることが好ましい。溶剤は、単独または二種以上を混合して用いることができる。

10

【0035】

本発明のポリアミド酸の分子量は、重量平均分子量で1万～50万であることが好ましく、1万～30万であることがより好ましく、2万～20万であることがさらに好ましい。ポリアミド酸の分子量が1万以上であれば、成型可能であり、また良好な力学特性を維持しやすい。またポリアミド酸の分子量が20万以下であれば、合成する場合に分子量をコントロールしやすく、また適度な粘度の溶液が得られやすく取扱いが容易である場合が多い。なお、ポリアミド酸の分子量は、ポリアミド酸溶液の粘度を目安にすることができる。

20

【0036】

本発明のポリアミド酸の耐熱温度は高い方が好ましく、DSC測定によるガラス転移温度(T_g)を目安にすることができる。この場合、本発明のポリアミド酸のT_gは、200以上であり、250以上であることが好ましく、300以上であることがさらに好ましい。

【0037】

本発明のポリアミド酸を調製する場合における溶液の粘度は、500～20万mPa・sであることが好ましく、2000～10万mPa・sであることがより好ましく、1万～6万mPa・sであることがさらに好ましい。また、本発明のポリアミド酸を溶液にして用いる場合の濃度は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。ポリアミド酸の濃度が10質量%以上であれば、塗工の際の生産性を高めることができる。またポリアミド酸の濃度の上限は、ポリアミド酸を溶媒に十分に溶解させる観点から80質量%であることが好ましく、70質量%であることがさらに好ましい。

30

【0038】

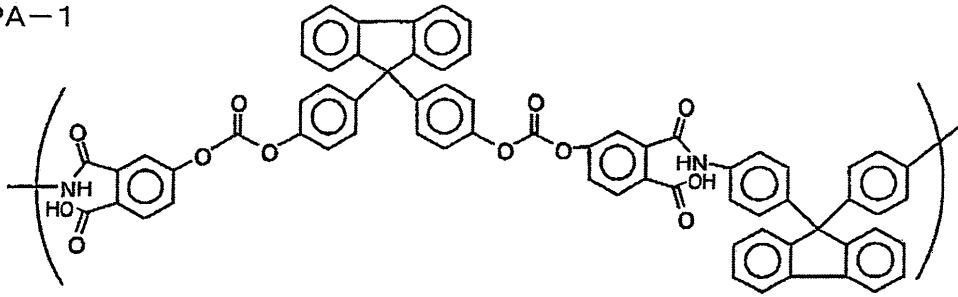
以下、上記一般式(1)で表される構造を有するポリアミド酸の好ましい具体例を挙げ(末端構造は示していない)が、本発明はこれに限定されるものではない。

40

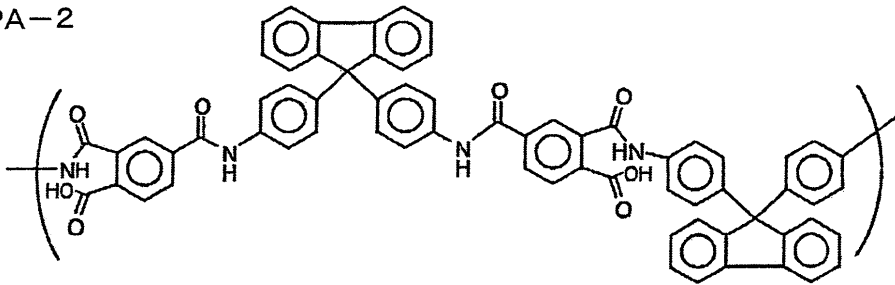
【0039】

【化 5】

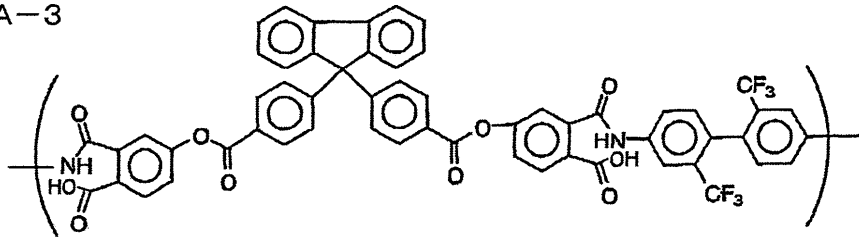
PA-1



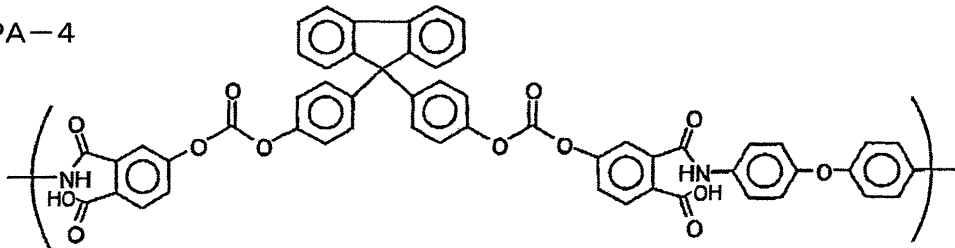
PA-2



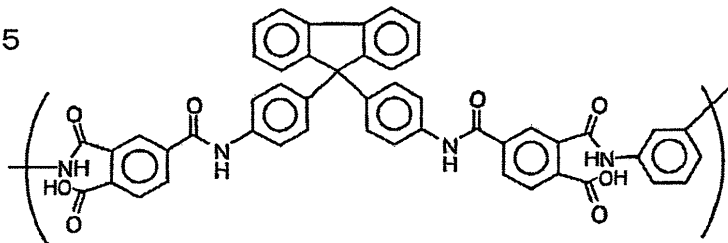
PA-3



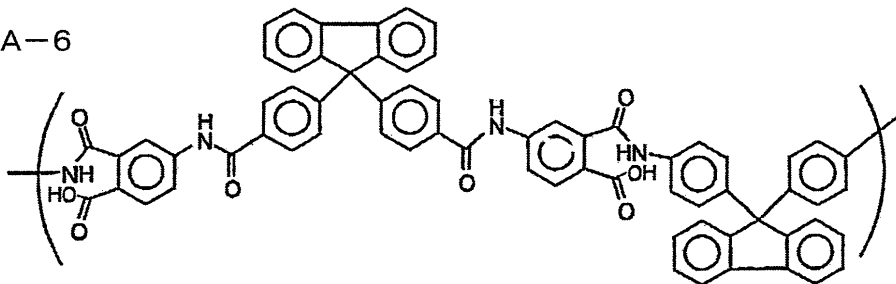
PA-4



PA-5



PA-6



【 0 0 4 0 】

[ポリイミド]

10

20

30

40

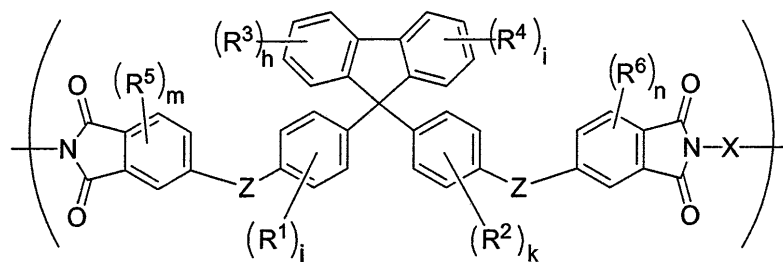
50

本発明のポリイミドは、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有する。

【0041】

【化6】

一般式(2)



10

【0042】

一般式(2)中、X、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、h、i、j、k、mおよびnの具体例及び範囲は、前記一般式(1)で示したものと同一である。

【0043】

本発明の上記一般式(2)で表される構造を有するポリイミドは、前記一般式(1)のポリアミド酸を経る公知の方法、例えば、以下の方法により合成することができる。

(1) ポリアミド酸を有機溶剤で溶解してポリアミド酸溶液を調製した後、前記溶剤を減圧蒸留等の手法を用いて低温下で除去するか、ポリアミド酸溶液を貧溶剤に排出する方法でポリアミド酸を単離した後、これを加熱してイミド化を行ってポリイミドを得る方法。

20

(2) 前記ポリアミド酸溶液を調製した後、無水酢酸に代表される脱水剤を加え、さらに必要に応じて触媒を加えて化学的にイミド化を行った後、公知の方法によりポリイミドを単離し、必要に応じて洗浄、乾燥を行う方法。

(3) ポリアミド酸溶液を調製した後、減圧または加熱処理により溶剤を除去すると同時に熱的にイミド化を行う方法。

(4) 有機溶剤中にポリアミド酸の原料を混入した後、加熱してポリアミド酸の合成とイミド化反応を同時に行い、必要に応じて触媒や共沸剤、脱水剤を共存させる方法。

【0044】

本発明のポリイミドは、ポリマーの末端付近に架橋反応性の炭素-炭素不飽和結合を有するポリアミド酸を用いて作製でき、熱膨張係数の低下や強度を増加させる観点からは、該ポリアミド酸から誘導されるポリイミドであることが好ましい。

30

【0045】

本発明のポリイミドを調製する場合における溶液の粘度は、前記ポリアミド酸と同様に、500~20万mPa・sであることが好ましく、2000~10万mPa・sであることがより好ましく、1万~6万mPa・sであることがさらに好ましい。また、本発明のポリイミドを溶液にして用いる場合の濃度は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。ポリイミドの濃度が10質量%以上であれば、塗工の際の生産性を高めることができる。また前記溶液の濃度の上限は、原料を溶媒に十分に溶解させる観点から80質量%であることが好ましく、70質量%であることがさらに好ましい。

40

【0046】

本発明のポリイミドの分子量は、重量平均分子量で1万~50万であることが好ましく、1万~30万であることがより好ましく、2万~20万であることがさらに好ましい。ポリイミドの分子量が1万以上であれば、成型可能であり、また良好な力学特性を維持しやすい。またポリイミドの分子量が20万以下であれば、合成する場合に分子量をコントロールしやすく、また適度な粘度の溶液が得られやすく取扱いが容易である場合が多い。なお、ポリイミドの分子量はポリイミド溶液の粘度を目安にすることができる。

【0047】

本発明のポリイミドの耐熱温度は高い方が好ましく、DSC測定によるガラス転移温度(Tg)を目安にすることができる。この場合、本発明のポリイミドのTgは、200

50

以上であり、250 以上であることが好ましく、300 以上であることがさらに好ましい。

【0048】

本発明のポリイミドは、窒素雰囲気中における5%熱分解（質量減少）温度は、通常、400 以上であり、450 以上であることが好ましく、500 以上であることがさらに好ましい。本発明のポリイミドは、5%熱分解温度が400 以上であるため、耐熱性にも優れている。

【0049】

本発明のポリイミドを電気絶縁材料等の用途として用いる場合には、比誘電率（1MHz）は、2.2～3.0であることが好ましく、2.2～2.9であることがさらに好ましい。 10

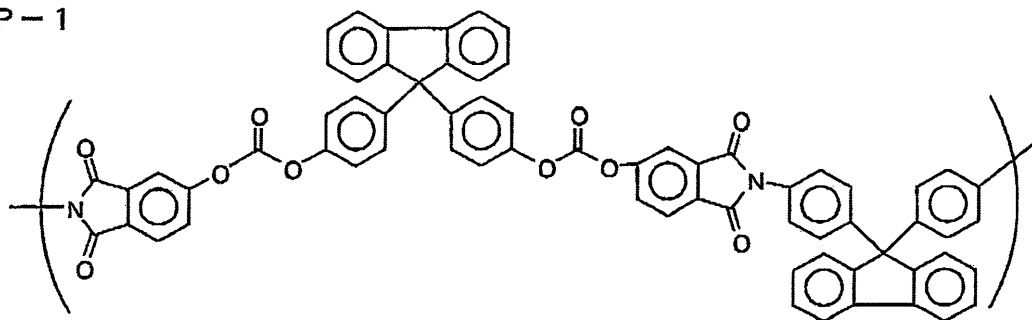
【0050】

以下、上記一般式（2）で表される構造を有するポリイミドの好ましい具体例を挙げる（末端構造は示していない）が、本発明はこれに限定されるものではない。

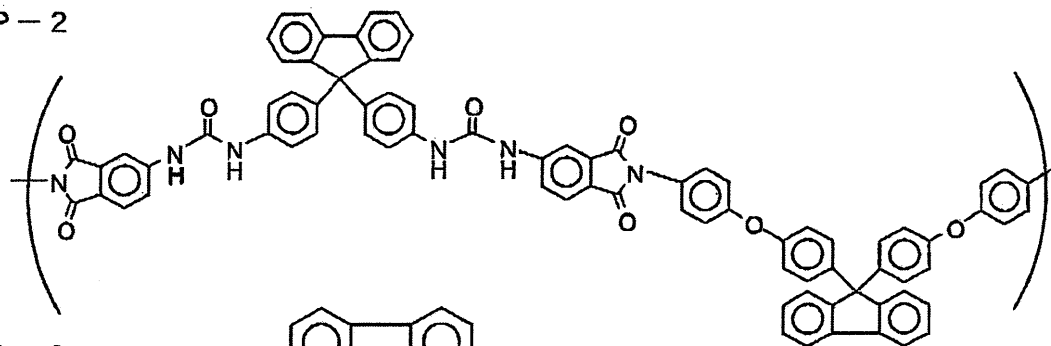
【0051】

【化 7】

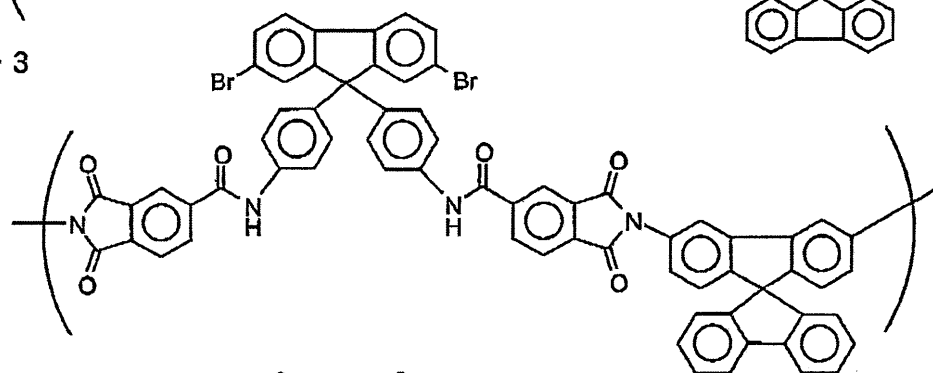
P-1



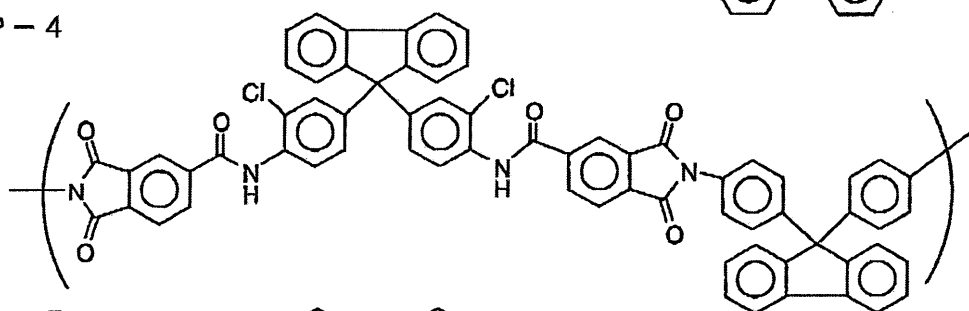
P-2



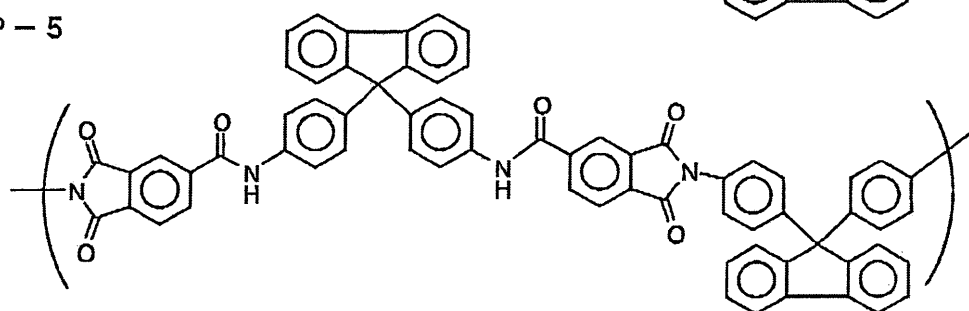
P-3



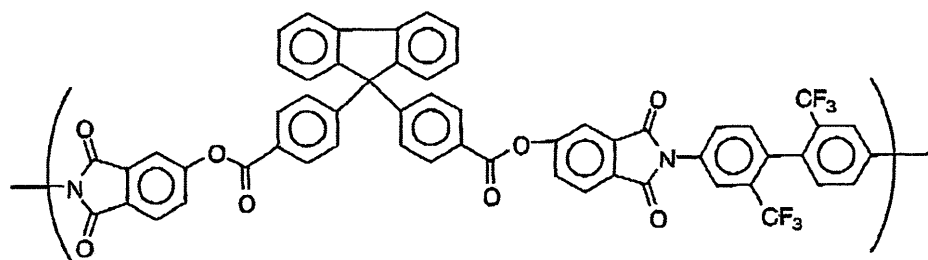
P-4



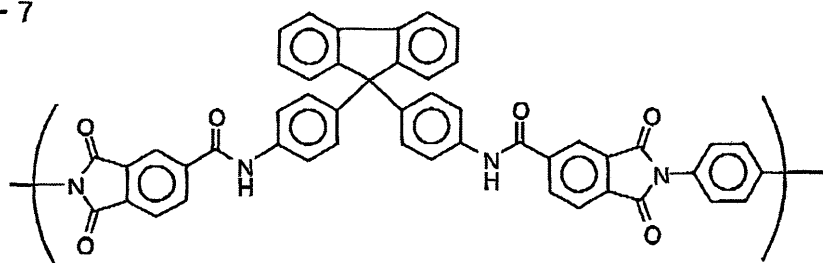
P-5



P-6

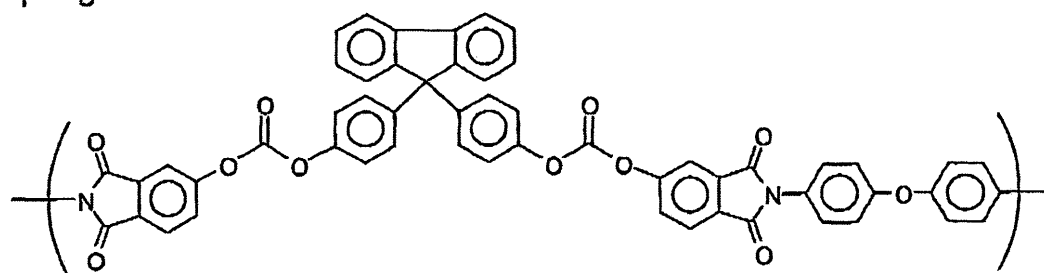


P-7



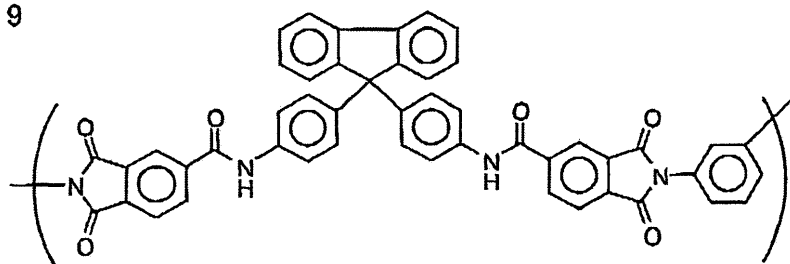
10

P-8



20

P-9



30

P-10

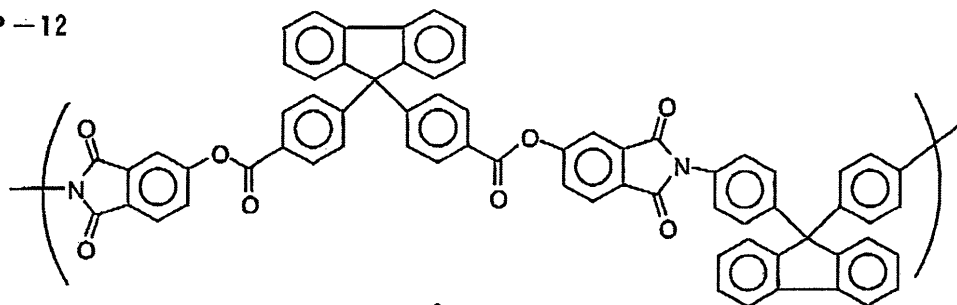
P-7とP-9の1 : 1のコポリマー

P-11

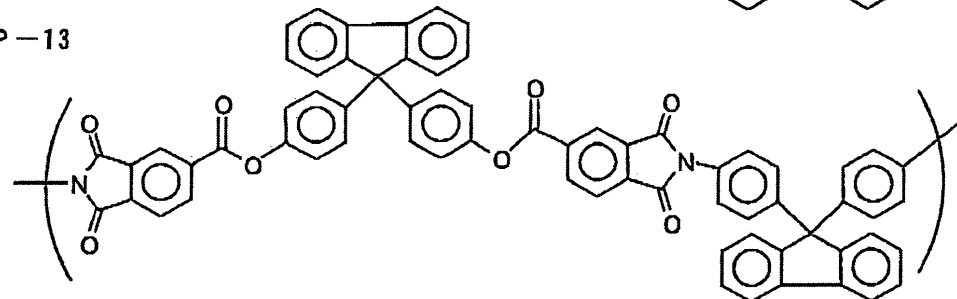
P-9とP-8の1 : 1のコポリマー

40

P-12

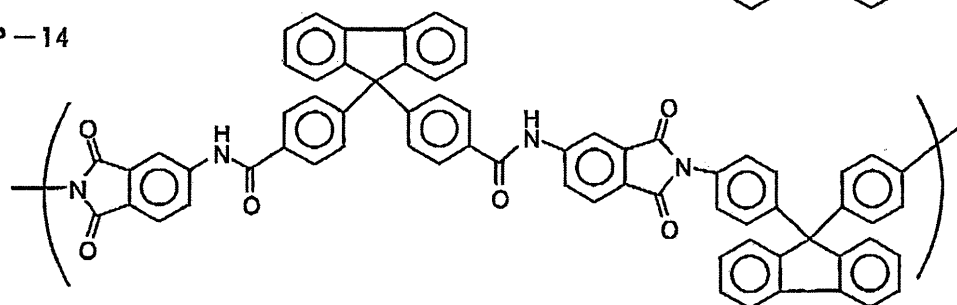


P-13



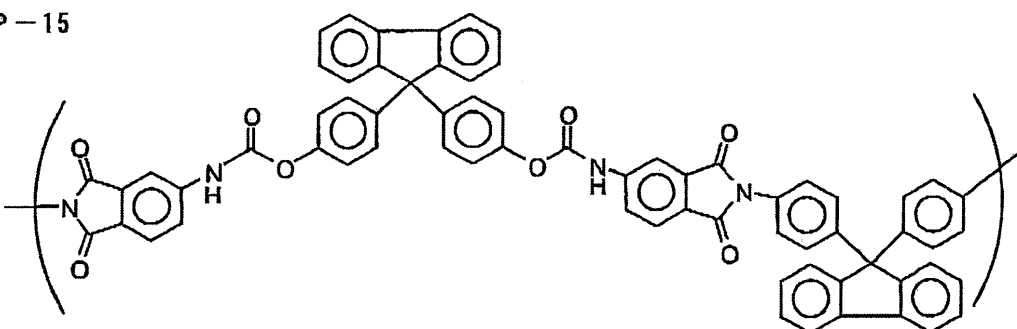
10

P-14



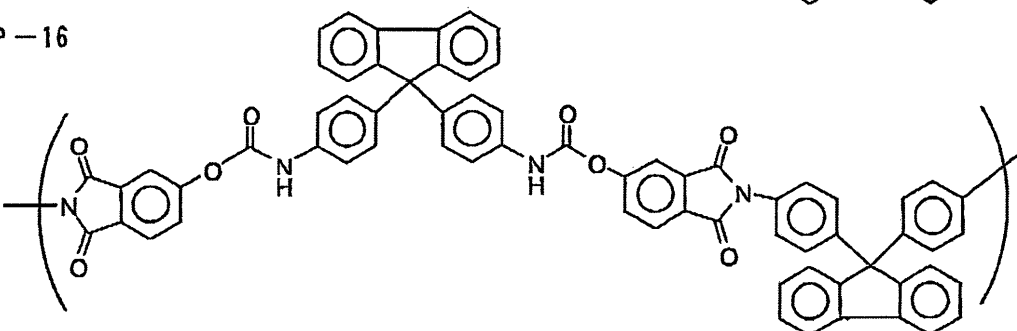
20

P-15



30

P-16



40

【 0 0 5 2 】

[ポリイミドフィルム]

本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミド溶液を用いる場合、ポリイミド溶液を基体上に塗工し、剥離することにより得られる。また、ポリアミド酸溶液を用いる場合、ポリアミド酸溶液を基体上に塗工し、加熱してイミド化すると、ポリイミド塗膜が得られ、さらにポリイミド塗膜を基体から剥離するとポリイミドフィルムが得られる。例えば、ポリアミド酸溶液を従来公知のスピンコート法、スプレーコート法等を用い、あるいはスリット状ノズルから押し出し、またはバーコーター等により基体上に塗工し、乾燥して溶媒を

50

ある程度除去し、剥離可能になった状態で、膜を基体から剥離し、さらに加熱することでポリイミドフィルムが得られる。この際の加熱条件の最大温度は200～400であることが好ましく、250～350であることがより好ましい。加熱温度が200～400の範囲であれば、イミド化が行いやすく、さらには熱による塗膜の変形および劣化をきたしにくい。

【0053】

本発明のポリイミドを溶融成形する場合、本発明の目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、変性ポリフェニレンオキシド、本発明以外のポリイミドなどを目的に応じて適当量を配合することができる。

10

【0054】

また、通常の樹脂組成物に使用する次のような充填剤、例えば、グラファイト、カーボランダム、ケイ石粉、二硫化モリブデン、フッ素樹脂などの耐摩耗性向上剤、ガラス繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、カーボンウィスカー、アスベスト、金属繊維、セラミックス繊維などの補強材、三酸化アンチモン、炭酸マグネシウムなどの難燃性向上剤、クレー、マイカなどの電気的特性向上剤、アスベスト、シリカ、グラファイトなどの耐トラッキング向上剤、硫酸バリウム、シリカ、メタケイ酸カルシウムなどの耐酸性向上剤、鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉、銅粉などの熱伝導度向上剤、その他ガラスビーズ、ガラス球、タルク、ケイ藻土、アルミナ、シラスバルン、水和アルミナ、金属酸化物、着色料などを発明の目的を損なわない範囲で用いてもよい。

20

【実施例】

【0055】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例に示す材料、使用量、使用割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0056】

1. 例示化合物および比較例化合物の合成

30

(1) 例示化合物P-5の合成

窒素雰囲気下で、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン24.9gをジメチルアセトアミド88gに溶解した後、15で9,9'-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェニルカルボニルアミノ)フェニル〕フルオレン二酸無水物47.1gを徐々に添加した。20で1時間、40で5時間反応させた後に、フェニルエチニルフタル酸無水物を0.3g加えて更に、40で2時間反応させたところ、透明な溶液が得られた。さらにこの溶液をフィルムアプリアクターを用いてガラス板上に170μmの厚さで流延し、窒素雰囲気下、100で2時間、150で1時間、200で1時間、250で1時間、350で1時間それぞれ加熱してイミド化を行った。得られたポリイミド塗膜をガラス板上から剥離して例示化合物P-5を得た。例示化合物P-5のIRスペクトルを図1に示す。

40

図1より波長1640cm⁻¹のピークが減少し、波長1720cm⁻¹にピークが見られるため、例示化合物P-5がポリイミドであることが分かる。

【0057】

(2) 例示化合物P-12の合成

例示化合物P-1と同様の方法により、例示化合物P-12を作製した。得られた例示化合物P-12のIRスペクトルを図2に示す。

図2より波長1660cm⁻¹のピークが消失し、波長1750cm⁻¹のピークが見られるため、例示化合物P-12がポリイミドであることが分かる。

【0058】

50

(3) 比較化合物 P - 41 の合成

特開平 11 - 116675 号公報の実施例 2 に従い、比較化合物 P - 41 を作製した。

【0059】

(4) 比較化合物 P - 42 の合成

特開平 11 - 116675 号公報の比較例に従い、比較化合物 P - 42 を作製した。

【0060】

2. 化合物の特性値の測定

(1) ガラス転移温度 (T_g) の測定

セイコー (株) 製、DSC6200 を用いて DSC (窒素中、昇温速度 10 / 分) に
より例示化合物および比較化合物の T_g を測定した。結果を表 1 に示す。

10

(2) 比誘電率 (ε) の測定

例示化合物および比較化合物の 1 MHz における静電容量を、横河ヒューレットパッカ
ード社製の LCR メーター 4284A を用いて測定し、下記式により比誘電率 (ε) を求
めた。結果を表 1 に示す。

$$\epsilon = C \cdot d / (\epsilon^0 \cdot S)$$

但し、C は静電容量、d は試料膜厚、ε⁰ は真空中の誘電率、S は上部電極面積である。

【0061】

【表 1】

No	テトラカルボン酸類	ジアミン類	比誘電率	T _g (°C)	備考
P-5	9,9-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェ ニルカルボニルアミノ)フェニル]フルオレン 二酸無水物	9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン	2.8	360	本発明
P-12	9,9-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェ ニルオキシカルボニル)フェニル]フルオレン 二酸無水物	9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン	2.8	340	本発明
P-41	9,9-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェ ニル)-3-フェニル]フルオレン 二酸無水物	9,9-ビス[(4-アミノフェノキシ)フェニル] フルオレン	2.8	270	比較例
P-42	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸 無水物	9,9-ビス[(4-アミノフェノキシ)フェニル] フルオレン	3.0	300	比較例

20

30

【0062】

表 1 より、本発明のポリイミド (P - 5 および P - 11) は、いずれも比較例 (P - 4
1 および P - 42) よりも T_g が高く、かつ比誘電率も低い。これより、本発明のポリイ
ミドは、優れた耐熱性と低い比誘電率を併有するポリイミドであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明のポリイミドは、各種成形材料やフィルムの形態 (用途の例としてはフレキシブ
ル基板や各種の層間絶縁膜、半導体のパッシベーション膜 (ストレスバッファ膜)、α
線遮断膜、フレキソ印刷版のカバーレイフィルム、フレキソ印刷版のオーバーコート、ダ
イボンディング用接着剤、リード - オンチップ (LOC) 用接着テープ、リードフレーム
固定用テープ、多層リードフレーム用接着フィルム等) の他に、繊維としての形態も可能
である。さらに、本発明のポリイミドは、炭素繊維等の繊維類よりなる繊維布に、本発明
のポリイミドを含浸した複合材料としても用いられる。また、銅等の金属箔や金属板にコ
ートした銅張回路用基板としても用いられ、多種多様の用途としての応用が可能である。

40

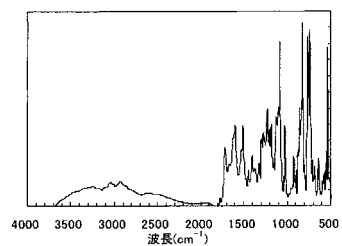
【図面の簡単な説明】

【0064】

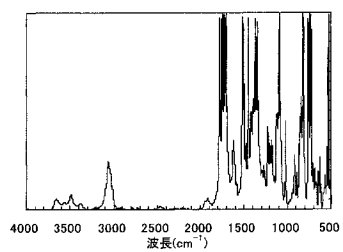
【図 1】本発明の例示化合物 P - 5 の IR スペクトルを示す説明図である。

【図 2】本発明の例示化合物 P - 12 の IR スペクトルを示す説明図である。

【 図 1 】



【 図 2 】

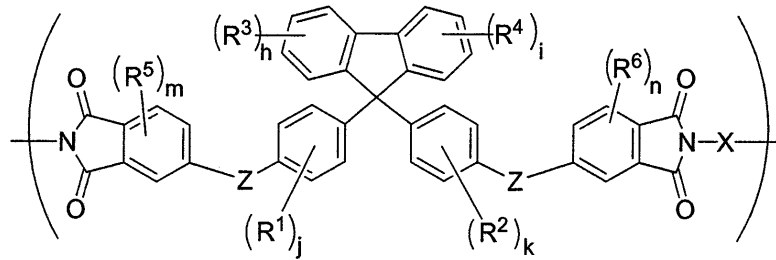


フロントページの続き

F ターム(参考) 4J043 PA02 PA19 PC016 PC136 PC145 QB26 RA35 SA06 SA54 SB01
 TA22 TA43 TA67 TA68 TB01 UA131 UA152 UA232 UA251 UA252
 UA262 UA672 UB121 UB131 UB172 UB192 UB212 UB232 UB282 UB401
 XA16 XB33 ZA02 ZA12 ZA35 ZA43 ZB50 ZB59

【要約の続き】

一般式 (2)



【選択図】 なし