



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ³ C08G 73/10	A1	(11) 国際公開番号 WO 84/ 04102 (43) 国際公開日 1984年10月25日 (25. 10. 84)
(21) 国際出願番号 PCT/JP84/00182 (22) 国際出願日 1984年4月11日 (11. 04. 84) (31) 優先権主張番号 特願昭58-62080 (32) 優先日 1983年4月11日 (11. 04. 83) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 Tokyo, (JP) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒160 東京都新宿区西新宿2丁目1の1 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてののみ) 沼田俊一 (NUMATA, Shunichi) [JP/JP] 〒317 茨城県日立市宮田町3丁目1-15 Ibaraki, (JP) 藤崎康二 (FUJISAKI, Koji) [JP/JP] 〒316 茨城県日立市東大沼町2丁目26-19 Ibaraki, (JP) 金城徳幸 (KINJO, Noriyuki) [JP/JP] 〒316 茨城県日立市金沢町7丁目19-1 Ibaraki, (JP) (74) 代理人 弁理士 高橋朋夫 (TAKAHASHI, Akio) 〒100 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号 株式会社 日立製作所内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, US. 添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title: FLUORINE-CONTAINING POLYAMIC ACIDS AND POLYIMIDES (54) 発明の名称 含フッ素ポリアミド酸及びポリイミド (I) (57) Abstract Polyimides represented by general formula (I), (wherein Ar₁ and Ar₂ each represents an aromatic ring-containing group, C_f represents a fluorinated alkyl group directly bound to Ar₁, and m ≥ 1), and polyamic acids as their precursors. The polyimides have excellent humidity resistance and heat resistance, thus being useful as coating materials for semiconductor chips and insulating films for multi-layered wiring. (57) 要約 次の一般式で表わされるポリイミド及びその前駆体であるポリアミド酸。 (式中Ar₁及びAr₂は芳香環含有基、C_fはAr₁に直接結合したフッ素アルキル基で、m ≥ 1である) このポリイミドは耐湿性及び耐熱性がすぐれているので、半導体チップのコート材や多層配線の絶縁膜として有用である。		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	KR	大韓民国
AU	オーストラリア	LI	リヒテンシュタイン
BE	ベルギー	LK	スリランカ
BR	ブラジル	LU	ルクセンブルグ
BU	ブルガリア	MC	モナコ
CF	中央アフリカ共和国	MG	マダガスカル
CG	コンゴ	MR	モーリタニア
CH	スイス	MW	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノルウエー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SD	スーダン
FR	フランス	SE	スウェーデン
GA	ガボン	SN	セネガル
GB	イギリス	SU	ソビエト連邦
HU	ハンガリー	TD	チャード
JP	日本	TG	トーゴ
KP	朝鮮民主主義人民共和国	US	米国

(1)

明 細 書

含フッ素ポリアミド酸及びポリイミド

技術分野

本発明は、含フッ素ポリアミド酸、それを硬化させた
5 ポリイミド、及び該ポリイミドを含有する半導体の多層
配線の絶縁膜、 α 線シールド膜、フレキシブル印刷回路
基板など各種のエレクトロニクスの絶縁膜として有用な
耐湿耐熱性材料に関する。

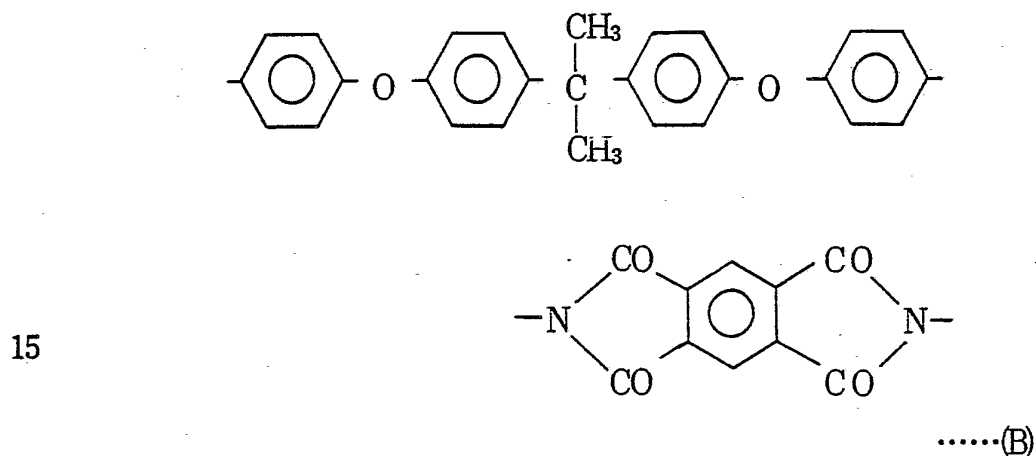
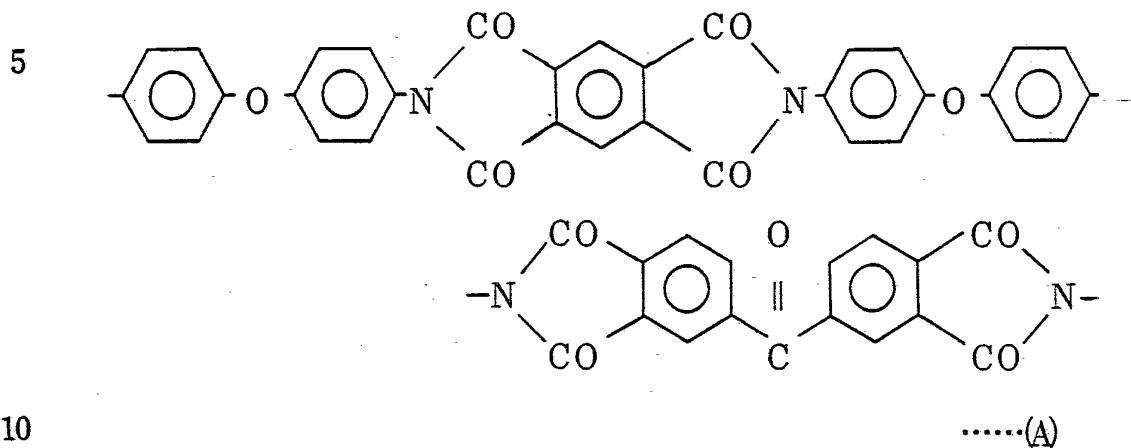
背景技術

10 最近、PN接合の露出端部上の表面安定化膜、多層配
線の層間絶縁膜、メモリ素子の放射線（特に、 α 線）に
よる誤動作の防止のための α 線シールド膜、フレキシブル
印刷回路基板などに、イミド系ポリマーが使用されて
15 いる。しかしながら、これらの用途に対して、通常のポ
リイミドは吸湿率が大きく、これによつて種々のトラブ
ルが起きている。例えば、リーク電流の増加、配線材
（特にアルミニウムの場合）の腐食などが問題である。
また、吸湿したポリマーは、金線ボンディング及びハン
ダリフローなどの工程で急加熱されると、膨れが発生す
20 るといった問題もある。

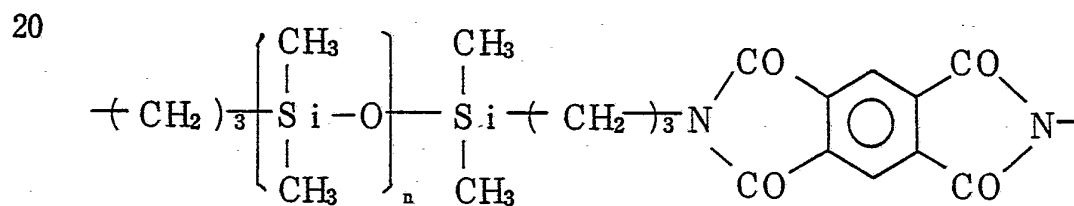
本発明者らは、種々の化学構造のポリマーについて、
耐熱性と吸湿率を検討した結果、一般に低吸湿性のポリ
マーは、耐熱性が劣ることがわかった。例えば、下記式

(2)

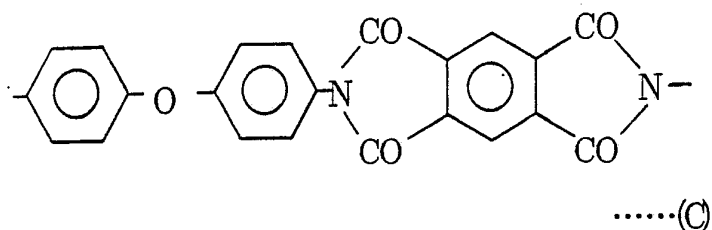
(A)の繰返し単位を有するポリイミドに比較し、下記式(B)の繰返し単位を有するポリイミドは、吸湿率は約 1 / 3 に減少したが、熱分解温度の点では、40℃も低い。



また、下記式(C)の繰返し単位を有するポリイミドも同様に、式(A)のポリイミドに比べ、吸湿率が約 1 / 4 に減少したが、熱分解温度の点では約 100℃も低い。



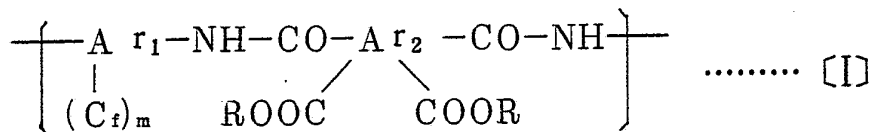
(3)



本発明の目的は、低吸湿性で、かつ耐熱性が優れ、特にエレクトロニクスにおける各種の絶縁膜の用途に有用な、新規ポリイミド及びその原料たるポリアミド酸を提供することにある。

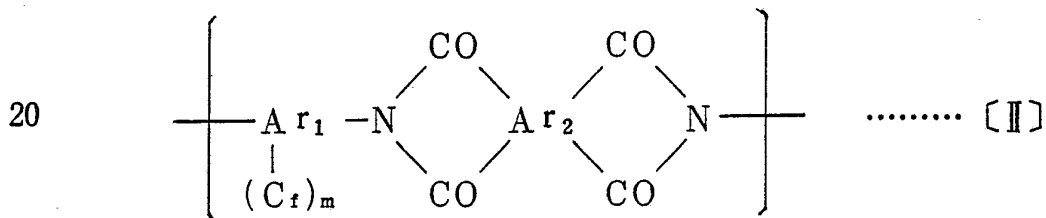
発明の開示

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明はポリアミド酸に関するものであり、それが下記一般式 I :



(式中 Ar_1 及び Ar_2 は芳香環含有基、Rは水素又は炭素数1~4のアルキル基、 C_f は Ar_1 に直接結合したフッ素化アルキル基を示し、 $m \geq 1$ を示す) で表わされる繰返し単位を含むことを特徴とする。

また本発明の第2の発明はポリイミドに関するものであつて、それが下記一般式 II :



(式中 Ar_1 , Ar_2 , C_f 及び m は前記式 I と同義である) で表される繰返し単位を含むことを特徴とする。

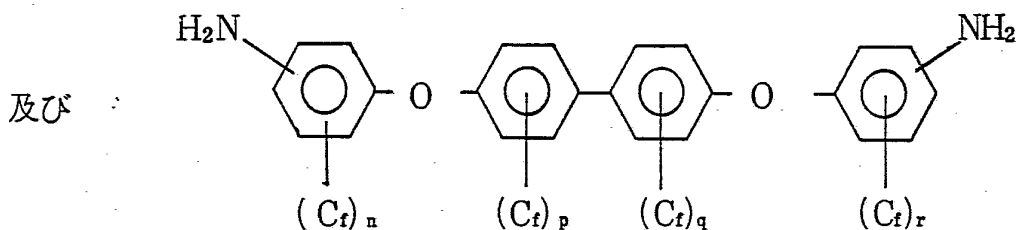
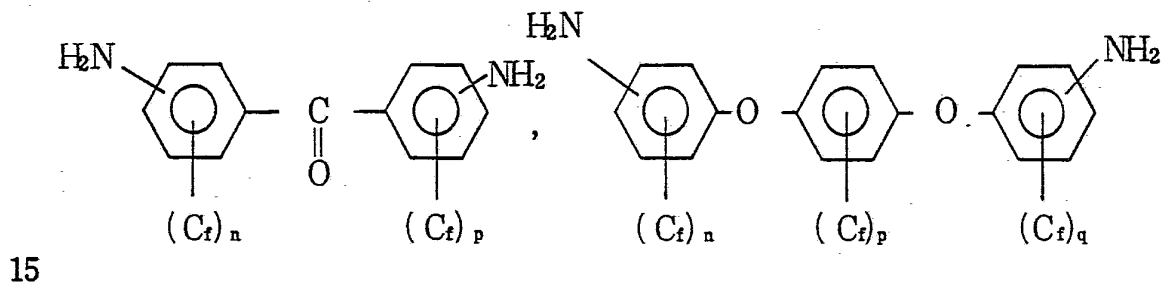
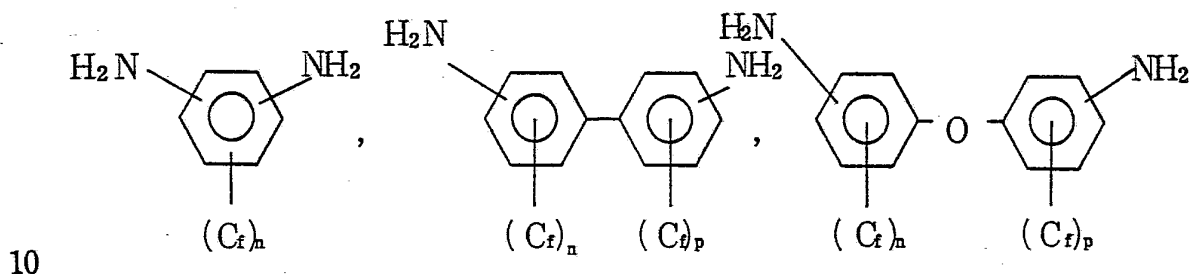
(4)

本発明によるポリイミドは、耐湿性及び耐熱性にすぐれた材料であつて、電気絶縁材料、機能材料などとして有用である。

前記 - Ar₁ - として下記の少なくとも 1 種のジアミンが



用いられる。

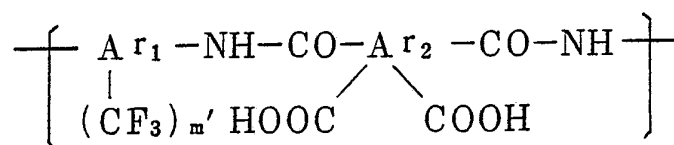


20 (ここに、C_f は、炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基、
n, p, q, r は整数で 0 ~ 4 で、n + p + q + r ≥ 1
である)

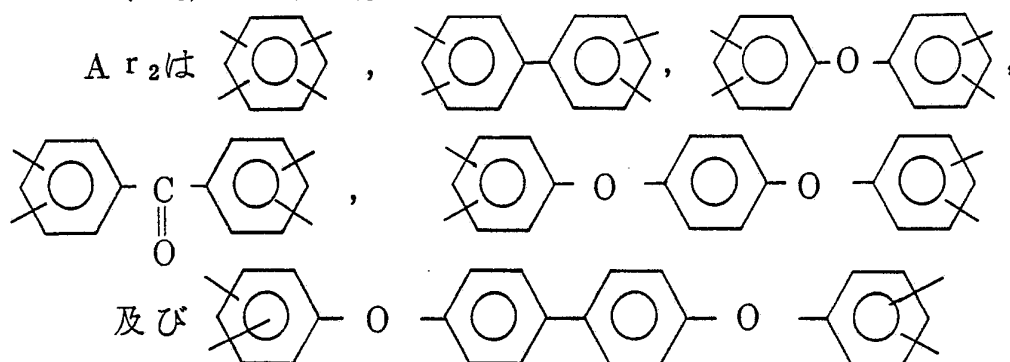
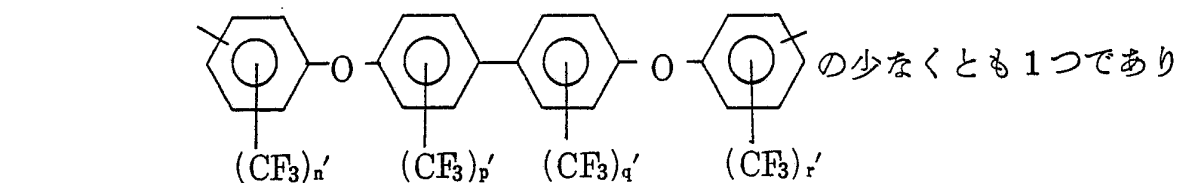
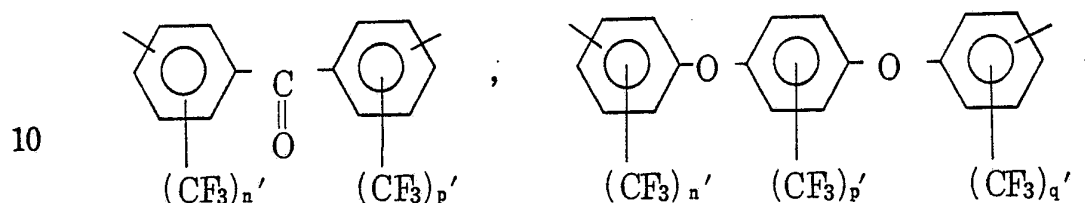
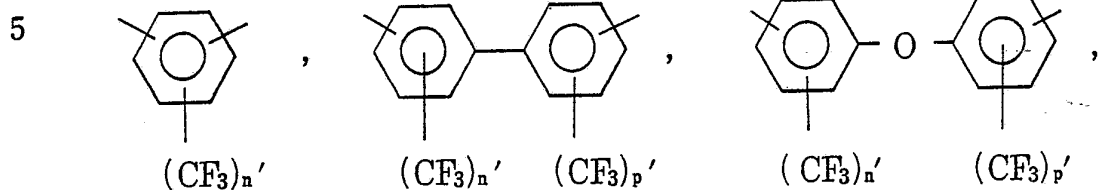
前記一般式 I のうち、特に下記で示されるポリアミド

(5)

酸は実用性の点ですぐれている。



(ここに $\text{Ar}_1 - (\text{CF}_3)_{m'}$ は

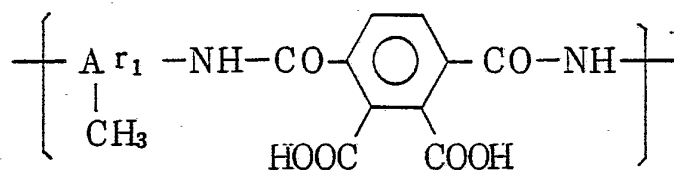
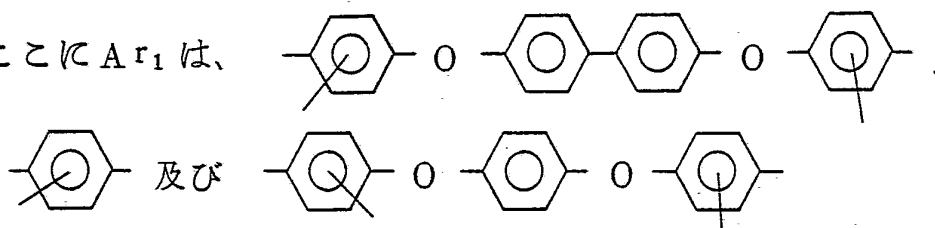


20

の少なくとも1つであり、 n' 、 p' 、 q' 、 r' は0～4である。)

とりわけ下記で示されるポリアミド酸が有用である。

(6)

ここに Ar₁ は、

のいずれかである。

本発明のポリイミド(式Ⅱ)は、上記ポリアミド酸を加熱して脱水閉環してイミド化することによつて得られる。

本発明のポリアミド酸及びポリイミドのうち、ピロメリト酸二無水物と4,4'-ビス[3-(トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ]ビフェニルとから得られたもの、ピロメリト酸二無水物とp-ビス[2-(トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ]ベンゼンとから得られたもの、ピロメリト酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物と4,4'-ビス[3-(トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ]-ビフェニルと3-カルバモイル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから得られたものがすぐれた特性を有することがわかった。

本発明者らは、種々のポリマーについて耐熱性と吸湿性を検討した結果、分子構造中にフッ化アルキル基を

(7)

含有するポリマーは、耐熱性が高くかつ吸湿率が小さいことがわかった。

耐熱性については、熱分解温度の観点からの耐熱性と、ガラス転移点 (T_g) の観点からの耐熱性とがある。本
5 発明者らは、一般にフッ素化アルキル基の導入により T_g が低下する傾向があるが、フッ素化アルキル基が芳香環、特にベンゼン核に直接結合して側鎖として存在する場合、吸湿率については同様に減少し、かつ T_g の低下が極めて少ないことを見出した。そして、そのような骨格を有
10 するポリマーは各種のものがあるが、中でも、熱分解温度、T_g、機械的強度、加工性、コストなどの総合的な観点から検討した結果、新たに本発明による前記式Ⅱで表される繰返し単位を含むポリイミドが有用であることを見出した。

15 本発明のポリイミド、あるいはその前駆体であるポリアミド酸は、ジアミンの芳香環にフッ素化アルキル基を導入し、それらを反応させることによつて得られる。

本発明の原料の 1 種である、芳香環にフッ素化アルキル基が直接結合しているジアミンの例としては下記のもの
20 のが挙げられる。

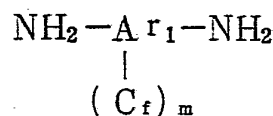
ジアミノベンゾトリフルオライド、ビス(トリフルオロメチル)フエニレンジアミン、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロ



(8)

エチル) ベンゼン、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル) ベンジジン、3, 3' -ビス(トリフルオロメチル) 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
 5 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、ビス(アミノフェノキシ)
 ジ(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、
 10 ビス[(トリフルオロメチル) アミノフェノキシ] ベンゼン、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など。

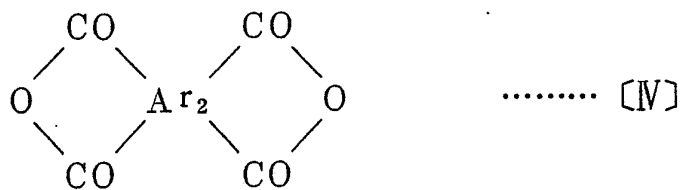
15 本発明のポリアミド酸は、下記的一般式で示されるジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを、化学当量又はその近傍の配合量(特にカルボン酸無水物 1 モルに対しジアミンを 0.9 ~ 1.1 モルの配合量)で溶媒中で反応させて製造するのが最も合理的である。



..... [III]

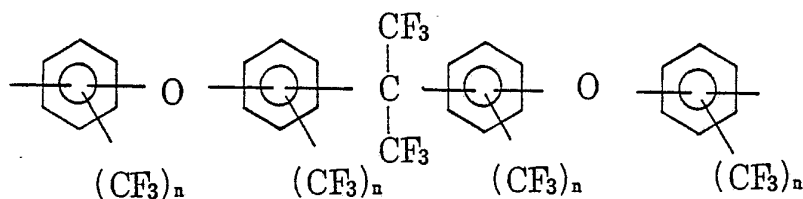
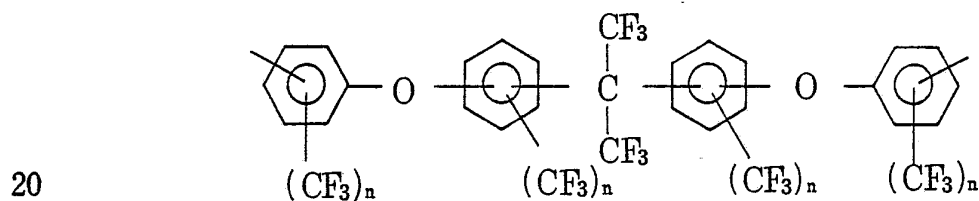
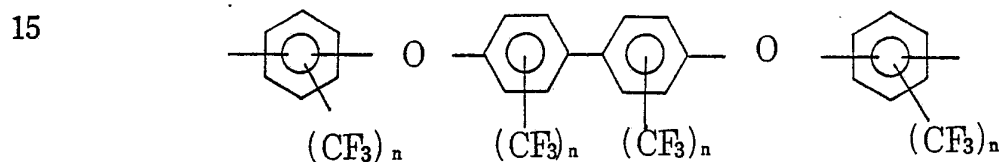
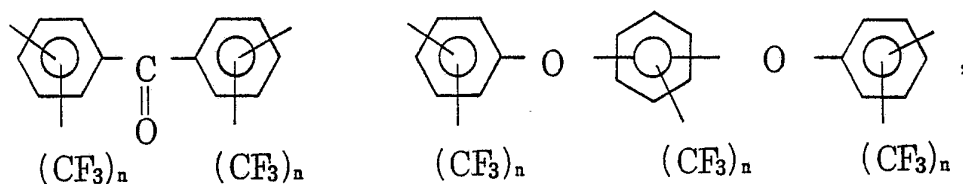
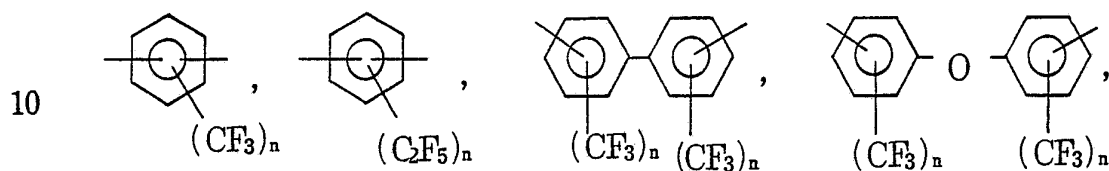


(9)



反応に使用する溶媒は、従来良く知られているよう
 5 うにポリアミド酸の合成に使用されているN-メチル-
 2-ピロリドンなどがよい。

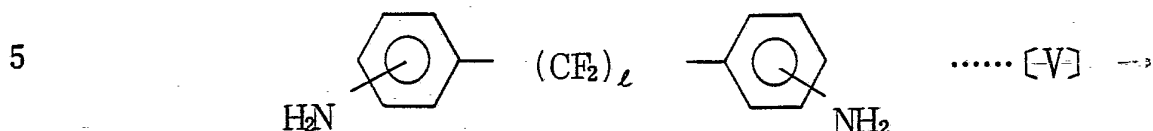
本発明のフッ素化アルキル基が直接芳香環に結合した
 骨格としては、例えば次のような構造単位がある。



(10)

前述のジアミンと併用してもよい芳香族ジアミンの例として下記のもの挙げられる。

下記一般式Ⅲ：

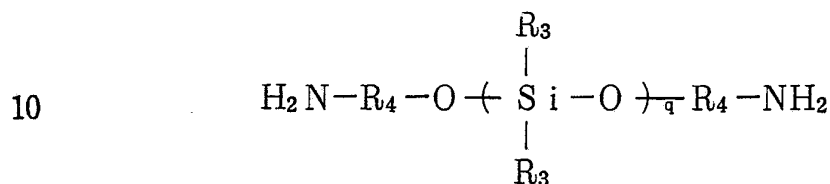
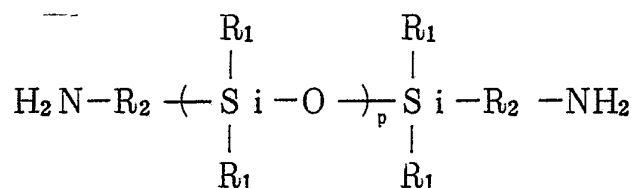


- (式中 ℓ は 1 ~ 6 の数を示す) で表わされるジアミン例
- 例えば 1, 3 - ビス (アミノフェニル) ヘキサフルオロプロ
- ロパン、あるいは 2, 2 - ビス [(アミノフェノキシ)
- 10 フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス { 2 - [(ア
- ミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロイソプロピ
- ル } ベンゼン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレ
- ンジアミン、ベンジジン、4, 4'' - ジアミノターフェ
- ニル、4, 4''' - ジアミノクォーターフェニル、4, 4'
- 15 - ジアミノ - ジフェニルエーテル、4, 4' - 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、1,
- 5 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジアミノナフタレン、
- 3, 3' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシ
- 20 ベンジジン、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, 4 - ビス (p - アミノ
- フェノキシ) ベンゼン、4, 4' - ビス (p - アミノ

(11)

エノキシ) ビフエニル、2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミンなど。

また、ガラス、セラミックス、金属類との接着性向上などの改善を目的に、一般式



(式中 R_2 及び R_4 は2価の有機基、 R_1 及び R_3 は1価の有機基、 p , q は1より大きい整数を意味する) で表わされるシリコン含有ジアミンを併用してもよい。

しかし本発明のポリアミド酸を合成するにあたり、式〔Ⅲ〕及び〔Ⅳ〕で示されるジアミン及び酸無水物が主原料となるべきで、例えばジアミン〔Ⅲ〕は全ジアミン成分の70%以上、酸無水物〔Ⅳ〕は全酸無水物の50%以上とすべきである。そうでないと、耐湿性及び耐熱性の両者がすぐれたポリイミドを得ることができない。

本発明に使用できるテトラカルボン酸誘導体としては、ピロメリト酸、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフエニル、2, 3, 3', 4'-テトラカルボキシビ



(12)

5
10
15
フェニル、3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシジフ
エニルエーテル、2, 3, 3', 4' - テトラカルボキ
シジフエニルエーテル、3, 3', 4, 4' - テトラカ
ルボキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4' - テトラ
カルボキシベンゾフェノン、2, 3, 6, 7 - テトラカ
ルボキシナフタレン、1, 4, 5, 8 - テトラカルボキ
シナフタレン、1, 2, 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エ
ニルメタン、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフエ
ニル) プロパン、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、3, 3', 4, 4'
- テトラカルボキシジフエニルスルホン、3, 4, 9,
10 - テトラカルボキシペリレン、2, 2 - ビス [4 -
(3, 4 - ジカルボキシフエノキシ) フェニル] プロパ
ン、2, 2 - ビス [4 - (3, 4 - ジカルボキシフエノ
キシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族
テトラカルボン酸、又はこれらの酸二無水物、低級アル
コールとの部分的なエステル化物などがある。

20
本発明のポリアミド酸は、N - メチル - 2 - ピロリド
ン (以下、NMP と略記する)、ジメチルホルムアミド、
ジメチルアセトアミド、スルホラン、クレゾール、キシ
レノール、ハロゲン化フェノールなどの溶剤中で合成さ
れる。本発明によるポリアミド酸は、これらの溶剤に対

(13)

して溶解性が優れているという特徴も有する。したがって、ジクロロベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコールなどの低コストの溶剤も混合使用することができる。

5 上記のようにして合成したポリアミド酸は、例えば1～30%（重量，樹脂分）の濃度のワニスとしてポリイミドフィルム of 製造に利用したり、半導体チップ（IC，LSIなど）にワニスのままでコートしたりして使用される。

10 ポリイミドの耐溶剤性を向上するために(i)ジアミンに、更にアミノ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を導入して、硬化後剛直なラダー構造を形成すること、(ii)ナジック酸誘導体又はエチニル基などの不飽和基を導入し、加熱架橋させること、(iii)ポリマー中に水酸基又はカルボキシル基を導入し、硬化剤を添加して架橋させることなどが有用である。その他、トリカルボン酸誘導体を併用してもよい。

15

以下、原料の合成例を示す。

合成例

20 かくはん棒、水分受器付き還流コンデンサー、温度計並びに窒素ガス吹込口を有する4口フラスコに、ビスフェノール10.3g（0.0566モル）、ジメチルスルホキシド100g、トルエン16.4gを入れ、かくはん混



(14)

合して溶解した。これに水酸化ナトリウム 4.5 g
(0.113 モル) を水 4.5 g で溶解した水溶液を加え、か
くはんしながら還流させ脱水させた。水が出なくなつた
ら、コンデンサーをリーピツヒコンデンサーに変え、
5 160℃付近まで加熱して、残りの水とトルエンを留去
した。

次いで、100℃まで冷却した後、p-クロロニトロ
ベンゼン 25.5 g (0.113 モル) を添加し、かくはん
しながら約 5 時間反応させた。反応物を 1000 ml の水
10 中に注ぐと、黄色い沈殿が生成する。これを汙別し、水
でよく洗浄した。60℃で減圧乾燥して、4,4'-ビス
[2-(トリフルオロメチル)-4-ニトロフェノキシ]
ビフェニル 30 g (収率 94%) を得た。

次に、4,4'-ビス[2-(トリフルオロメチル)
15 -4-ニトロフェノキシ]ビフェニル 30 g (0.053モ
ル) をベンゼン 228 g に溶解し、鉄粉 104 g と濃塩
酸 25 g からなる活性鉄を加え、70℃で 2 時間加熱か
くはんした。水 20 g を加えて還流を更に 2 時間続け、
冷却後ベンゼン層を分離した。ベンゼン溶液を蒸発させ
20 ると、黄色粉末が得られた。赤外線吸収スペクトルによ
り、ニトロ基がアミノ基に還元され、4,4'-ビス[
[3-(トリフルオロメチル)-4-アミノフェノキシ]
ビフェニルが生成したことが確認できた。これを、以下



(15)

TFAPB と略称する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例によつて具体的に説明する。

なお、実施例における化合物名称の略語を、一括して

5 以下に示す。

BPDA : ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラ
カルボン酸二無水物

BTDA : ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テ
トラカルボン酸二無水物

10 DAPP : 2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキ
シ)フェニル〕プロパン

DAPFP : 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

15 DCPFP : 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
プロパン二無水物

DFAPFP : 2, 2-ビス〔4-{2-(トリフルオロ
メチル)-4-アミノフェノキシ}フェニ
ル〕ヘキサフルオロプロパン

20 DDE : 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

PMDA : ピロメリト酸二無水物

TFAPB : 4, 4'-ビス〔3-(トリフルオロメチ
ル)-4-アミノフェノキシ〕ビフェニル



(16)

実施例 1

かくはん棒、還流コンデンサー、温度計、窒素ガス吹
5 入口を有する 4 つ口フラスコに、TFAPB 31.42 g

(0.0623 モル) を NMP 255 g に加えて溶解した。

- 5 次いで、PMDA 13.58 g (0.0623 モル) を少量ずつ加えた。更に約 5 時間反応させ、ポリアミド酸ワニスを得た。

- このワニスを、ガラス板上に薄く広げ、100℃で1
時間加熱して、フィルムを作成した。フィルムをガラス
板からはがして、金属枠に挟み、更に200℃で1時間、
10 400℃で1時間加熱してポリイミドフィルム(約30
μm)を得た。

- このフィルムの耐熱性を、空气中で評価した結果、3
%減量する時間は、500℃で、6分、475℃で20
分、450℃で、70分、425℃で125分であつた。
15 この結果から、3%減量するのに100分間を要する温
度(熱分解温度と定義する)は、440℃と考えられる。

このフィルムを25℃、75%RHで吸湿させた結果、
吸湿率は、0.7%であり、通常のポリイミドより少ない
ことが分つた。

- 20 ポリイミドフィルムをガラス板に挟んで400℃に加
熱した後、サーモメカニカルアナライザーで、10℃/
時の定速昇温したときの寸法変化からガラス転移点(Tg)
を求めた。その結果、Tgは400℃であつた。

(17)

比較例 1

(1) 下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

5	{	○ 4, 4' - (4 - アミノフェノキシ)	
		ビフェニル	 28.27 g
		○ PMDA	 16.73 g
		○ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に熱分解温度、吸湿率 T g を測定した。その結果、それぞれ 435℃、2.05%、
10 340℃であつた。

実施例 1 のポリイミドに比べ上記のポリイミドは T g が 60℃低く、吸湿率が約 3 倍である。

(2) 下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。次いで、実施例 1 と同様に熱分解温度、吸湿率 T g を測定した。その結果、それぞれ 430℃、1.7%、180℃であつた。

20	{	○ 1, 3 - ビス (4 - アミノフェニル)	
		ヘキサフルオロプロパン	 26.28 g
		○ PMDA	 18.72 g
		○ NMP	 255 g

このポリイミドの T g は実施例 1 のポリイミドに比し 200℃以上低く、吸湿率も小さくならない。



(18)

(3) 下記の配合割合で、実施例 1 と同様のポリアミド酸
ワニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。次い
で、実施例 1 と同様に熱分解温度、吸湿率 T g を測定し
た。その結果、それぞれ 4 2 0 ℃、1.2 %、1 5 0 ℃で
5 あつた。

{	◦ 1, 5 - ビス (4 - アミノフェニル)	
	デカフルオロペンタン	 29.28 g
	◦ PMDA	 15.72 g
	◦ NMP	 255 g

10 このように、ジアミンの骨格に $\text{-(CF}_2\text{)}_n$ が導入され
ただけでは、T g が低下し、吸湿率もあまり小さくなら
ない。

実施例 2

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
15 ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

{	◦ 2, 5 - ジアミノベンゾトリフルオラ イド	 15.90 g
	◦ BTDA	 29.10 g
	◦ NMP	 255 g

20 次いで、実施例 1 と同様に、熱分解温度、吸湿率、
T g を測定した結果、それぞれ 4 7 0 ℃、0.6 %、3 5 0
℃であつた。

比較例 2



(19)

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワニスを作成し、そしてポリイミドフィルムを得た。

5	○ p-フェニレンジアミン	 11.31 g
	○ BTDA	 33.69 g
	○ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に、熱分解温度と、吸湿率と Tg を測定した結果、それぞれ 470℃、3.0%、370℃であつた。

実施例 3

10 下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

15	○ p-ビス〔2-(トリフルオロメチル)	
	-4-アミノフェノキシ〕ベンゼン	 29.82 g
	○ PMDA	 15.18 g
	○ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に、熱分解温度、吸湿率、Tg を測定した結果、それぞれ 440℃、0.85%、380℃であつた。

比較例 3

20 下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

○ 1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン	 24.65 g
--------------------------	---------------



(20)

5	{	◦ PMDA	 20.35 g
		◦ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に熱分解温度、吸湿率、T g を測定した。その結果、それぞれ 430℃、2.22%、325℃であつた。実施例 3 と比較すると、トリフルオロメチル基の導入により吸湿率が大幅に小さくなり、かつ T g も約 50℃上がった。

実施例 4

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
10 ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

	{	◦ DFAPFP	 33.75 g
		◦ PMDA	 11.25 g
		◦ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に、熱分解温度、吸湿率、
15 T g を測定した結果、それぞれ 440℃、0.5%、360℃であつた。

比較例 4

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

20	{	◦ DAPP	 29.39 g
		◦ PMDA	 15.61 g
		◦ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に、熱分解温度、吸湿率、
T g を測定した結果、それぞれ 400℃、0.9%、



(21)

350℃であつた。

実施例 5

下記の配合割合で実施例 1 と同様にポリアミド酸ワニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

5	{	○ DFAPFP	 20.04 g
		○ DCPFP	 24.96 g
		○ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に、熱分解温度、吸湿率、Tg を測定した結果、それぞれ 430℃、0.4%、
235℃であつた。

比較例 5

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

15	{	○ 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	 20.34 g
		○ DCPFP	 24.66 g
		○ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に熱分解温度、吸湿率、Tg を測定した。その結果、それぞれ 430℃、0.6%、
220℃であつた。実施例 5 に比較すると、吸湿率が 1.5 倍、Tg も多少低い。

実施例 6



(22)

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワニス
 を合成した。但し、トリメリト酸無水物を使用した
 ため、この反応条件では低分子量のオリゴマー状になつ
 ている。次いで、ワニスをガラス板上に塗布して加熱し
 5 て、一部アミド結合を有するポリイミドフィルムを得た。

10	○ TFAPB	 24.21 g
	○ DDE	 4.12 g
	○ BPDA	 10.09 g
	○ トリメリト酸無水物	 6.59 g
	○ NMP	 255 g

次いで、実施例 1 と同様に、熱分解温度、吸湿率、
 T g を測定した。その結果、それぞれ 400℃、0.7%、
 350℃であつた。

比較例 6

15 下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
 ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。次いで
 実施例 1 と同様に熱分解温度、吸湿率、T g を測定した。
 その結果、それぞれ 450℃、1.8%、370℃であつ
 た。

20	○ 4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)	
	ビフェニル	 20.30 g
	○ DDE	 5.74 g
	○ PMDA	 12.02 g

(23)

○ BPDA	 6.9 5 g
○ NMP	 2 5 5 g

実施例 7

下記の配合割合で、実施例 1 と同様に、変性ポリアミ
5 ド酸ワニス合成し、そしてポリイミドフィルムを得た。

○ TFAPB	 2 3.8 2 g
○ 3-カルバモイル-4, 4'-ジアミノ ジフェニルエーテル	 4.9 2 g
○ PMDA	 1 0.3 0 g
○ BPDA	 6.0 0 g
○ N M P	 2 5 5 g

次いで、実施例 1 と同様の物性を測定した結果、熱分
解温度が 4 5 0 ℃、吸湿率が 0.8 %、T g が 4 0 0 ℃で
あつた。

15 実施例 8

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

○ TFAPB	 2 3.4 8 g
○ DDE	 3.9 9 g
○ BPDA	 1 3.6 9 g
○ トリメリト酸無水物	 3.8 3 g
○ N M P	 2 5 5 g

次いで、実施例 1 と同様に、熱分解温度、吸湿率、



(24)

Tg を測定した。その結果、それぞれ 425℃、0.78%、315℃であつた。

実施例 9

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
5 ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

{	◦ DFAPFP	 31.04 g
	◦ BPDA	 13.96 g
	◦ NNP	 255 g

10 このフィルムの熱分解温度、吸湿率、Tg は、それぞれ 450℃、0.53%、305℃であつた。

実施例 10

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

{	◦ TFAPB	 30.32 g
	◦ PMDA	 9.83 g
	◦ BTDA	 4.84 g
	◦ NMP	 255 g

このフィルムの熱分解温度、吸湿率、Tg は、それぞれ 440℃、0.73、350℃であつた。

20 実施例 11

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。

(◦ 3,5-ビス(アミノフェノキシ)-tert



(25)

}	ナノフルオロブチルベンゼン	 3 0.9 9 g
	◦ PMDA	 1 4.0 1 g
	◦ N M P	 2 5 5 g

次いで、実施例 1 と同様に熱分解温度、吸湿率、T g
 5 を測定した。その結果、それぞれ、4 2 0 ℃、0.6 %、
 3 2 0 ℃であつた。

実施例 1 2

下記の配合割合で、実施例 1 と同様にポリアミド酸ワ
 ニスを合成し、更にポリイミドフィルムを得た。次いで
 10 実施例 1 と同様に熱分解温度、吸湿率、T g を測定した。
 その結果、それぞれ、4 4 0 ℃、0.3 5 %、4 3 0 ℃で
 あつた。

15	{	◦ 4, 4' -ビス(2-トリフルオロメチ ル-4-アミノフェノキシ)-3, 3', 5, 5' -テトラキス(トリフルオロメ チル) ビフェニル	 3 4.8 4 g
		◦ PMDA	 1 0.1 6 g
		◦ N M P	 2 5 5 g

産業上の利用性

20 以上詳細に説明したように、本発明によれば、新規な
 ポリアミド酸及びポリイミドが提供され、該ポリイミド
 を含有する耐湿耐熱性材料は、従来のものと異なり、耐
 湿性と耐熱性とが共に優れている点で、顕著な効果を有



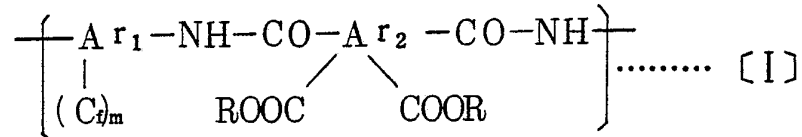
(26)

し、エレクトロニクス材料分野に新たな材料を提供する
ものである。

(27)

請求の範囲

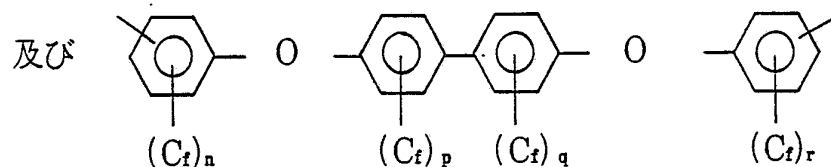
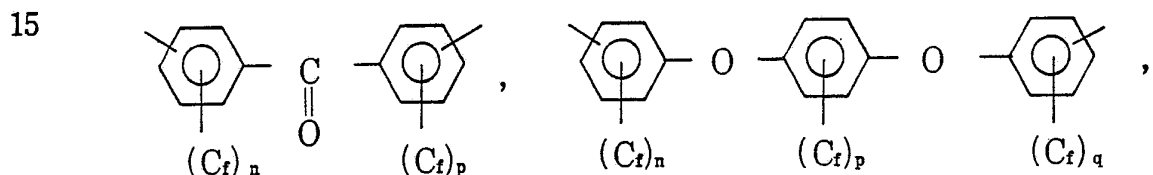
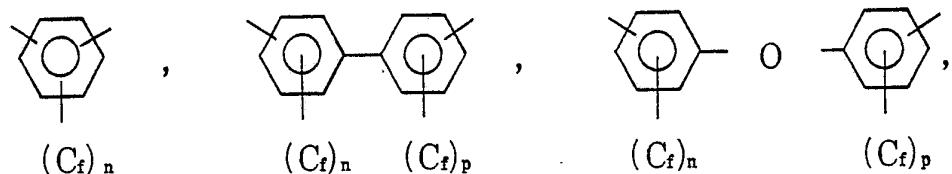
1. 下記一般式 I :



- 5 (式中 Ar_1 及び Ar_2 は芳香環含有基、 R は水素又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 C_f は該 Ar_1 に直接結合したフッ素化アルキル基を示し、 $m \geq 1$ を示す) で表される繰返し単位を含むことを特徴とするポリアミド酸。

2. 前記 $-\text{Ar}_1-$ は下記の少なくとも 1 種である特許請

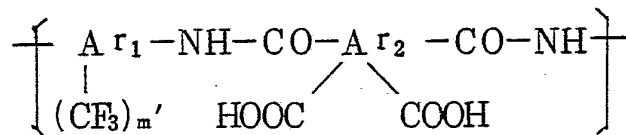
求の範囲第 1 項記載のポリアミド酸。



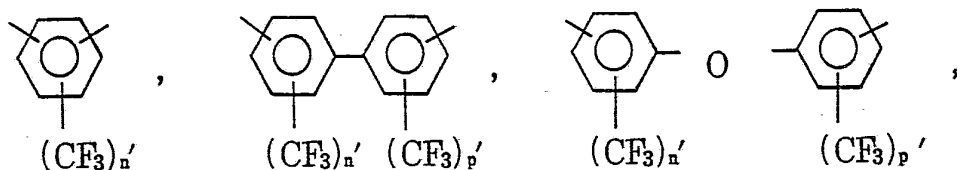
(ここに、 C_f は、炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基、 n 、 p 、 q 、 r は整数で 0 ~ 4 で、 $n + p + q + r \geq 1$ である)

(28)

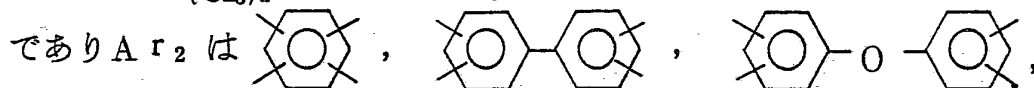
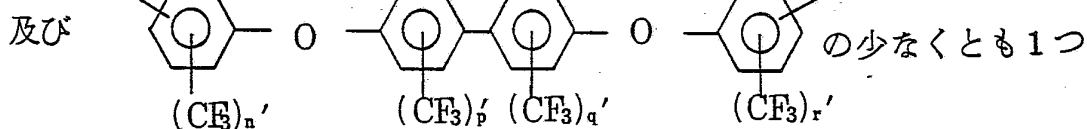
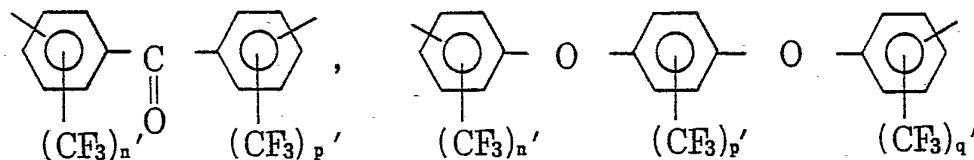
3. 前記一般式 I は下記で示される許す請求の範囲第 1 項記載のポリアミド酸。



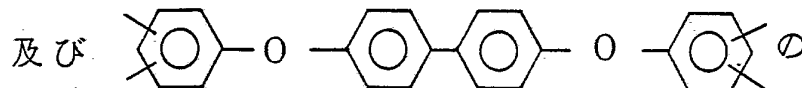
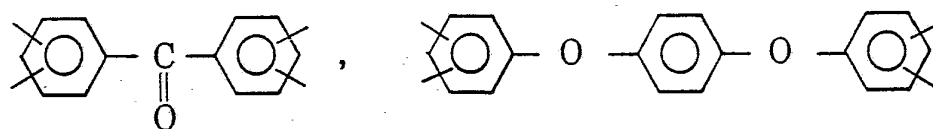
5 (ここに $\text{Ar}_1 - (\text{CF}_3)_{m'}$ は



10



15



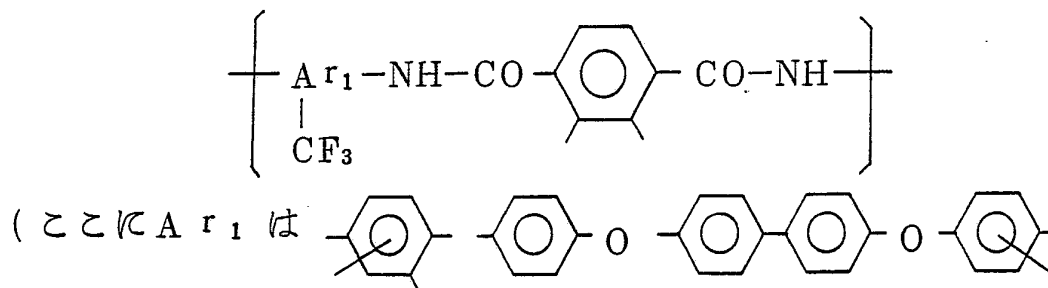
少なくとも 1 つであり、 n' , p' , q' , r' は 0 ~ 4 で

20 ある。)

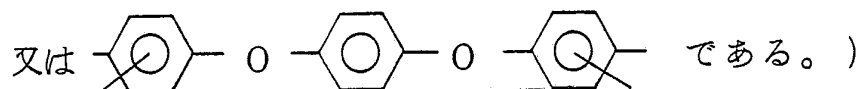
4. 前記一般式 I は下記で示されるものである特許請求の範囲第 1 項記載のポリアミド酸。



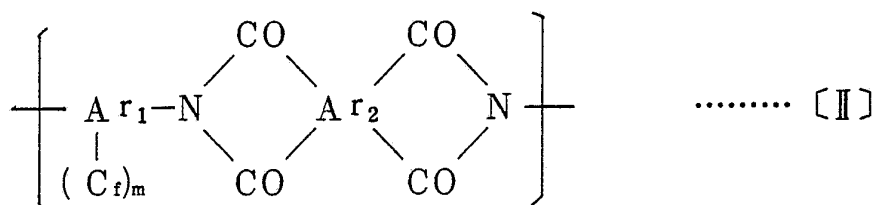
(29)



5



5. 下記一般式Ⅱ：



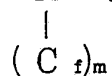
10

(式中 Ar_1 及び Ar_2 は芳香環含有基、 C_f は Ar_1 に直接結合したフッ素化アルキル基を示し、 $m \geq 1$ を示す)で示される繰返し単位を含むことを特徴とするポリイミド。

6. 前記 C_f の炭素数が 1 ~ 4 である特許請求の範囲第

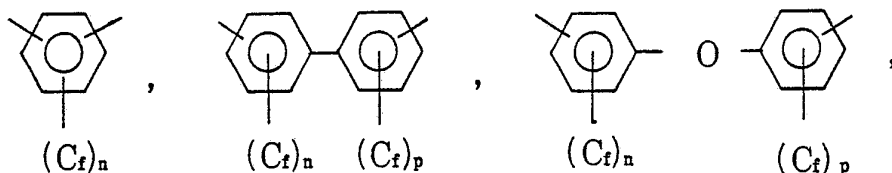
15

5 項記載のポリイミド。

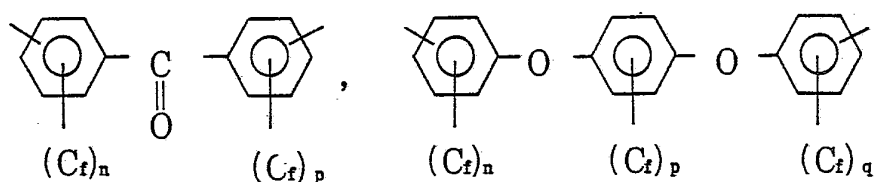
7. 前記 Ar_1 は下記の少なくとも 1 種である特許請

求の範囲第 5 項記載のポリイミド。

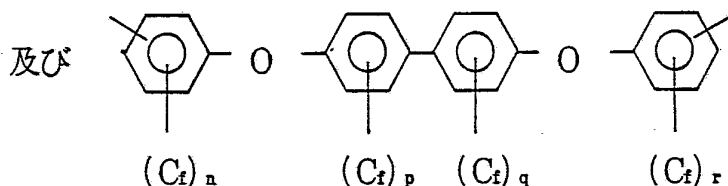
20



(30)



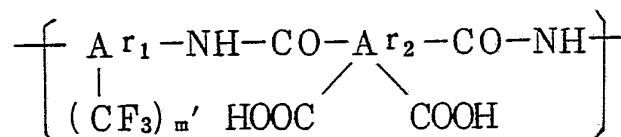
5



(ここに、 C_f は、炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基、
 n, p, q, r は整数で $0 \sim 4$ で、 $n + p + q + r \geq 1$
 である)

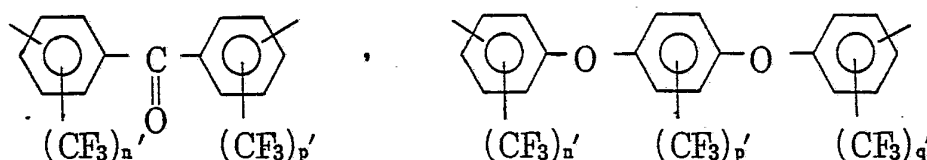
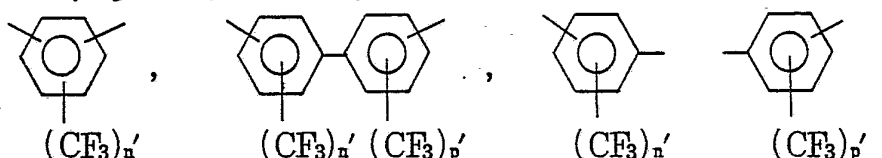
10

8. 前記一般式 II は下記で示される特許請求の範囲第 5
 項記載のポリイミド。

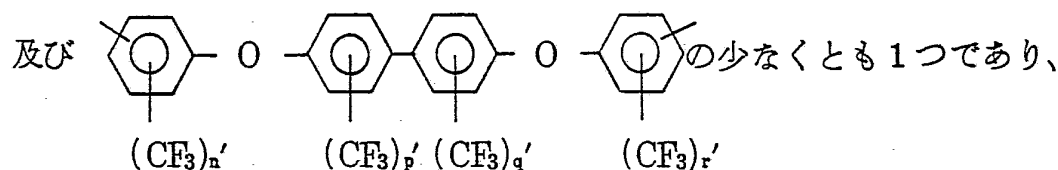


15

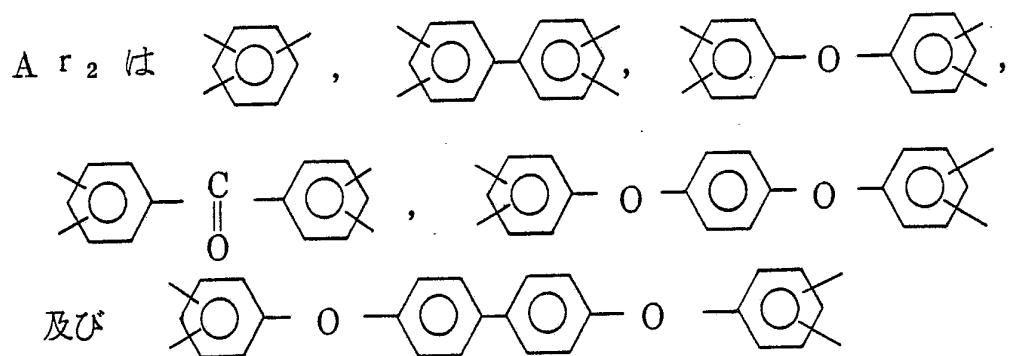
(ここに $\text{Ar}_1 \text{---} (\text{CF}_3)_{m'}$ は



20



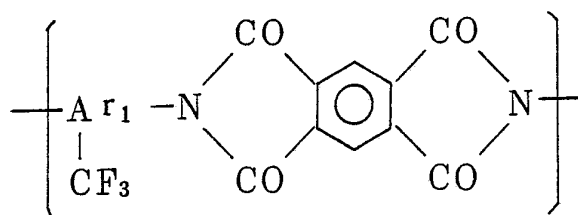
(31)



の少なくとも1つであり、n', p', q', r' は0~4である。)

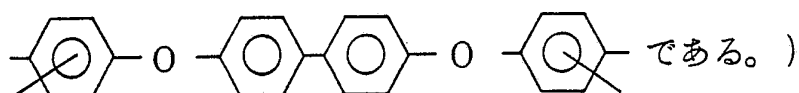
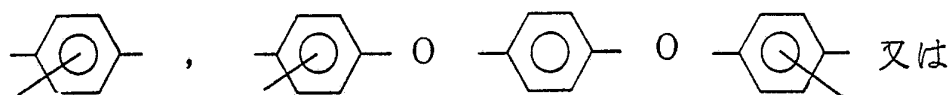
9. 前記一般式Ⅱは下記で示されるものである許許請求の範囲第1項記載のポリアミド酸。

10



(ここに Ar₁ は

15



20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP84/00182

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl.³ C08G73/10		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08G73/10	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 57-180633 (Hitachi, Ltd. and one other) 6 November 1982 (06. 11. 82) Pages 284 to 285	1 - 9
[*] Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
April 23, 1984 (23. 04. 84)		May 1, 1984 (01. 05. 84)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁸ 008073 / 10		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	008073 / 10	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー *	文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	A, 57-180633 (株式会社日立製作所ほか1名) 6, 11月. 1982 (06. 11. 82) 第284~285頁	1~9
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
23.04.84	01.05.84	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 7 3 4 2
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 関 口 篤 彦	