

(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2009-242539

(P2009-242539A)

(43) 公開日 平成21年10月22日(2009.10.22)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C08G 73/10 (2006.01) C08G 73/10 4J043
H05K 1/03 (2006.01) H05K 1/03 610P

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2008-90191 (P2008-90191)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成20年3月31日 (2008.3.31)		大日本印刷株式会社
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	坂寄 勝哉
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		Fターム(参考)	4J043 PA02 PA04 PA19 PB11 PB15
			PC075 QB26 RA06 RA07 SA06
			SB01 SB03 TA22 TB01 UA121
			UA131 UA132 UB121 XA16 XB40
			YA06 YB07 YB21 ZA04 ZA11
			ZA35 ZB50

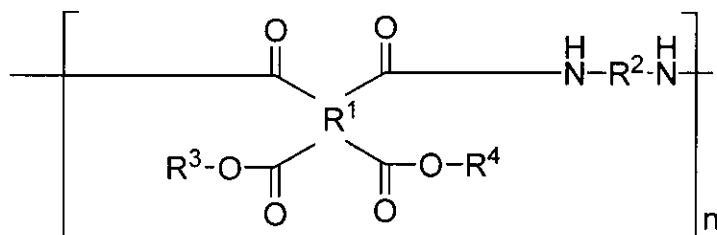
(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体樹脂組成物、及び電子部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】最終的に得られるポリイミドの化学構造を問わず、簡便に合成できて安価に入手可能な、保存安定性が高く、イミド化後に不純物の残留の少ないポリイミドとなるポリイミド前駆体、及びそれを用いたポリイミド前駆体樹脂組成物を提供する。

【解決手段】下記式(1)で表わされる繰り返し単位からなるポリイミド前駆体である。

式(1)



10

(式(1)中、 R^1 は、4価の有機基、 R^2 は、2価の有機基であり、繰り返される R^1 同士及び R^2 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【選択図】 なし

20

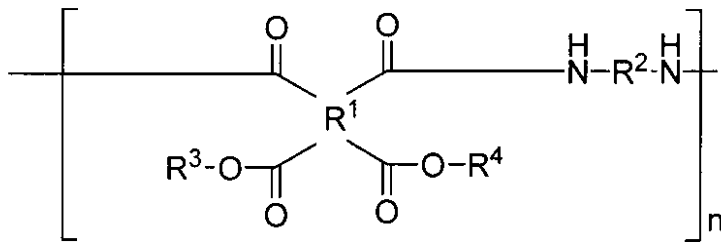
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で表わされる繰り返し単位からなるポリイミド前駆体。

【化 1】

式（１）



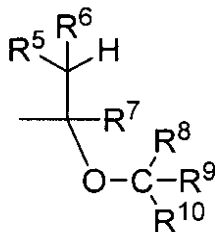
10

（式（１）中、 R^1 は、４価の有機基、 R^2 は、２価の有機基であり、繰り返される R^1 同士及び R^2 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に下記式（２）の構造を有する１価の有機基であり、それらは同一であっても異なってもよく、繰り返される R^3 同士及び R^4 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

20

【化 2】

式（２）



30

（式（２）中、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に水素、ハロゲン原子、または１価の有機基である。 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立に１価の有機基であり、 R^8 及び R^9 のうち反応性基を有する有機基は３５モル％以下である。 R^{10} は水素またはハロゲン原子である。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ互いに結合して環状構造を示していても良い。）

【請求項 2】

前記式（２）中の R^5 、 R^6 、 R^7 が水素である、請求項 1 に記載のポリイミド前駆体。

【請求項 3】

前記式（２）中の R^8 及び R^9 が、炭素数 1～30 の有機基であり、活性水素を含有しないことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のポリイミド前駆体。

40

【請求項 4】

前記式（２）中の R^8 及び／又は R^9 が、エーテル結合を含有する、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【請求項 5】

ラクトン類及びスルホキシド類より選択される１種以上の溶媒中で、当該溶媒に完全に溶解しないポリアミック酸と、ビニルエーテル化合物とを反応させて得られたものである、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【請求項 6】

50

ラクトン類及びスルホキシド類より選択される１種以上の溶媒中で、ポリアミック酸とビニルエーテル化合物とを、反応温度が５℃～３５℃で反応させて得られたものである、請求項１乃至５のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【請求項７】

重量平均分子量又は数平均分子量が３０００～１００００００である、請求項１乃至６のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【請求項８】

ポリマーの末端が、酸無水物基、または活性水素を含まない構造で末端封止されている、請求項１乃至７のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【請求項９】

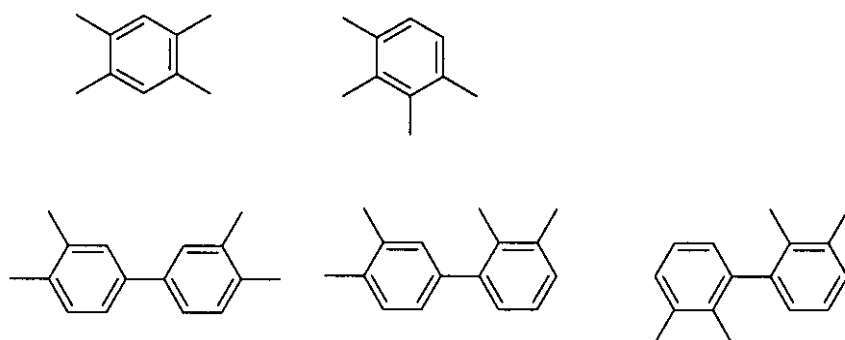
前記式（１）中の R^1 が、芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の骨格である、請求項１乃至８のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【請求項１０】

前記式（１）中の R^1 のうち３３モル％以上が、下記式（３）で表わされるいずれかの構造である、請求項１乃至９のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【化３】

式（３）

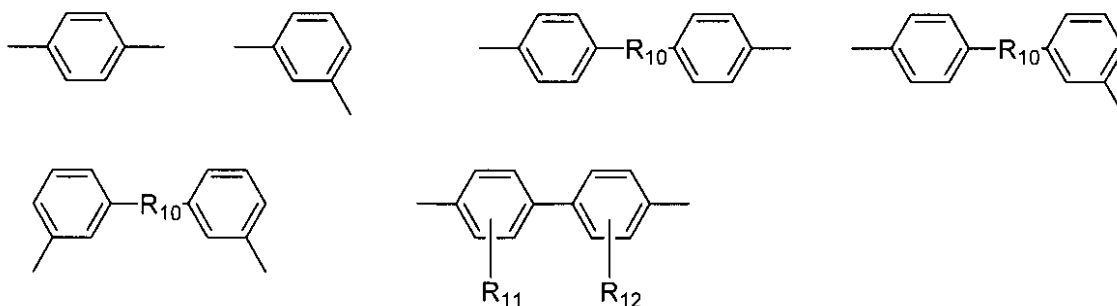


【請求項１１】

前記式（１）中の R^2 のうち３３モル％以上が、下記式（４）で表わされるいずれかの構造である、請求項１乃至１０のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【化４】

式（４）



（ R^{10} は２価の有機基、酸素原子、硫黄原子、又はスルホン基であり、 R^{11} 及び R^{12} は１価の有機基、又はハロゲン原子である。）

【請求項１２】

前記請求項１乃至１１のいずれかに記載のポリイミド前駆体とビニルエーテル化合物を含有する、ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項１３】

酸性物質、及び、アミンを実質的に含まない、請求項 1 2 に記載のポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 1 4】

更に溶媒を含み、当該溶媒 1 0 0 重量部に対して前記ビニルエーテル化合物が 5 5 重量部以上含まれている、請求項 1 2 又は 1 3 に記載のポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 1 5】

イミド化後のガラス転移温度が 2 6 0 ℃ 以上である、請求項 1 2 乃至 1 4 のいずれかに記載のポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 1 6】

イミド化後の線熱膨張係数が 6 0 p p m 以下である、請求項 1 2 乃至 1 5 のいずれかに記載のポリイミド前駆体樹脂組成物。

10

【請求項 1 7】

イミド化後の湿度膨張係数が 4 0 p p m 以下である、請求項 1 2 乃至 1 6 のいずれかに記載のポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 1 8】

窒素原子を含有しない溶媒を含む、請求項 1 2 乃至 1 7 のいずれかに記載のポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 1 9】

組成物中の水分含有量が 1 重量 % 以下である、請求項 1 2 乃至 1 8 のいずれかに記載のポリイミド前駆体樹脂組成物。

20

【請求項 2 0】

電子部品用絶縁材料として用いられる、請求項 1 2 乃至 1 9 のいずれかに記載のポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 2 1】

前記請求項 1 乃至 1 1 のいずれかに記載のポリイミド前駆体及び／又はその熱硬化物、或いは、前記請求項 1 2 乃至 1 9 のいずれかに記載のポリイミド前駆体樹脂組成物及び／又はその熱硬化物により少なくとも一部分が形成されている電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

30

本発明は、高い耐熱性を有する絶縁材料や、感光性ポリイミドの主成分として好適に利用することが出来る、ポリイミド前駆体、及び、それを含む樹脂組成物、並びにそれを用いた電子部品に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

高分子材料は、加工が容易、軽量などの特性から身の回りのさまざまな製品に用いられている。1955年に米国デュポン社で開発されたポリイミドは、耐熱性に優れることから航空宇宙分野などへの適用が検討されるなど、開発が進められてきた。以後、多くの研究者によって詳細な検討がなされ、耐熱性、寸法安定性、絶縁特性といった性能が有機物の中でもトップクラスの性能を示すことが明らかとなり、航空宇宙分野にとどまらず、電子部品の絶縁材料等への適用が進められた。現在では、半導体素子の中のチップコーティング膜や、フレキシブルプリント配線板の基材などとしてさかんに利用されてきている。

40

【0 0 0 3】

ポリイミドは、ジアミンと酸二無水物から合成される高分子である。ジアミンと酸二無水物を溶液中で反応させることで、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸（ポリアミックス酸）となり、その後、脱水閉環反応を経てポリイミドとなる。一般に、ポリイミドは溶媒への溶解性に乏しく加工が困難なため、前駆体の状態で所望の形状にし、その後、加熱を行うことでポリイミドとする場合が多い。ポリイミド前駆体は熱や水に対し不安定な場合が多く、保存安定性がよくない。

ポリアミックス酸は、一般に酸二無水物とジアミンを溶液中で混合し合成されるが、酸無水

50

物基とアミノ基からなる付加反応は可逆反応である為、付加反応に平行して分解反応も進行している。この付加反応は発熱反応であることから、一般にポリアミック酸は低温で保管することにより、分子量の低下を抑制している。ポリアミック酸溶液が水分を含んでいる場合、ある一定の確率で逆反応により生成した酸無水物基がその水分と反応しジカルボン酸となる。ジカルボン酸になるとアミノ基との付加反応は進行せず、その部分は失活してしまう。その為、ポリアミック酸は保管とともに分子量が低下する。（非特許文献1）

【0004】

この点を考慮し、分子構造に溶解性に優れた骨格を導入し、ポリイミドとした後に溶媒に溶解して成形又は塗布できるように改良が施されたポリイミドも開発されたが、これを用いる場合にはポリイミド前駆体を用いる方式に比べ耐薬品性や、基板との密着性に劣る傾向にある。そのため、目的に応じてポリイミド前駆体を用いる方式と溶媒溶解性ポリイミドを用いる方式とが使い分けられている。

10

【0005】

さらに、ポリアミック酸のカルボキシル基をエステル化したポリイミド前駆体も提案されている。カルボキシル基をエステル化すると、逆反応が進行しない。その為、分子量の低下が見られず、保存安定性が良好となる。（特許文献1）

しかし、ポリアミック酸は1段階で合成が可能であるのに対して、特許文献1のようなポリアミック酸エステルは、ジハーフエステル化合物を合成しその後にジアミンとジシクロヘキシルカルボジイミドなどの縮合剤を用いて脱水縮合するため、2段階の反応になることと縮合剤を除去するための精製が必要であり、製造コストがかかるという課題がある。

20

さらには、エステル結合は熱分解しにくいため、300℃以上の熱処理によってポリイミド前駆体からポリイミドへとイミド化した後にも、エステル部位由来の分解残渣が残存してしまい、線熱膨張係数や湿度膨張係数などのポリイミドの特性を低下させてしまう原因となっていた。

【0006】

特許文献2及び特許文献3では、感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物の主成分としてポリイミド前駆体のカルボキシル基にビニルエーテル化合物を反応させた化合物が開示されている。しかし、特許文献2では、ビニルエーテル化合物の導入率（カルボキシル基のビニルエーテル化合物による保護率）が確認されておらず、カルボキシル基の保護率が管理できないという問題があった。また、特許文献3では、感光性樹脂組成物であるため、光開始剤としてアミンが含まれており、カルボキシル基濃度が5モル%以上であった。未反応のカルボキシル基が残存していた場合、カルボキシル基の作用によりヘミアセタールエステル結合が経時的に分解され保存安定性が低下するという課題がある。さらにはネガ型感光性ポリイミドとするために、ポリイミド前駆体に導入されるビニルエーテル由来の部位の50%以上に反応性基が導入されていることにより、ゲル化の進行もしやすく総じて保存安定性の悪いポリイミド前駆体となっていた。加えて、反応性基を多量に含有しているため、前駆体からポリイミドへ変化させる、加熱によるイミド化の過程で、反応性基が重合し、分解しにくくなる為、イミド化後もビニルエーテル由来の部位の分解残渣がポリイミド膜中に残存し、アウトガスの原因となったり、線熱膨張係数や吸湿性を悪化させる原因となっていた。

30

40

【0007】

【特許文献1】特開昭61-293204公報

【特許文献2】特開2002-121382号公報

【特許文献3】特開2001-194784号公報

【非特許文献1】Kreuz, J. A., "J Polym Sci Part A: Polym Chem", 1990, 28, p.3787.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

本発明は、上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、その目的は、最終的に得られるポリイミドの化学構造を問わず、簡便に合成できて安価に入手可能な、保存安定性が高く、イミド化後に不純物の残留の少ないポリイミドとなるポリイミド前駆体、及びポリイミド前駆体樹脂組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

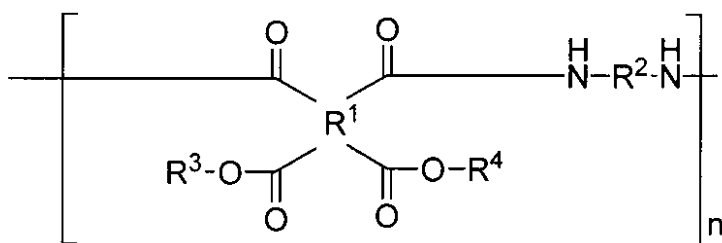
【0009】

本発明に係るポリイミド前駆体は、下記式（１）で表わされる繰り返し単位からなる。

【0010】

【化１】

式（１）



10

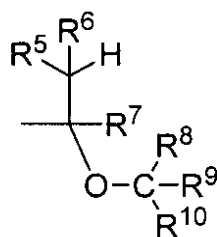
20

（式（１）中、 R^1 は、４価の有機基、 R^2 は、２価の有機基であり、繰り返される R^1 同士及び R^2 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に下記式（２）の構造を有する１価の有機基であり、それらは同一であっても異なってもよく、繰り返される R^3 同士及び R^4 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

【0011】

【化２】

式（２）



30

（式（２）中、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に水素、ハロゲン原子、または１価の有機基である。 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立に１価の有機基であり、 R^8 及び R^9 のうち反応性基を有する有機基は３５モル％以下である。 R^{10} は水素またはハロゲン原子である。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ互いに結合して環状構造を示していても良い。）

40

【0012】

本発明の、上記式（１）で表わされる繰り返し単位からなるポリイミド前駆体は、ポリアミック酸のカルボキシル基が２級のビニルエーテル化合物などとの反応により、ヘミアセタールエステル構造になっている。用いられるビニルエーテル化合物としては、 R^8 及び R^9 のうち反応性基を有する有機基が３５モル％以下となるように選択される。

発明者は、上記ポリイミド前駆体のヘミアセタールエステル結合について詳細に検討を行うことにより、 R^8 及び R^9 のうち反応性基を有する有機基は３５モル％以下となるような２級のビニルエーテル化合物によって、ヘミアセタールエステル結合を介してポリイ

50

ミド前駆体へと導入された保護基は、実用に耐え得る熱安定性と高い保存安定性を有すること、さらには、ヘミアセタールエステル結合は加熱によって速やかに分解するため、イミド化のポリイミドにその分解物の残存が極めて少ないことを見出した。

【0013】

ビニルエーテル化合物より得られる芳香族ヘミアセタールエステル結合は、200℃以下の加熱により、ポリアミック酸とビニルエーテル、または、アセトアルデヒド、アルコールなどに分解する。ヘミアセタールエステル結合の熱分解によって発生するこれらの化合物は、200℃以下に沸点を持つ常温で液体の場合が多く、加熱の過程でその大部分が揮発する。さらに、イミド化に要する250℃以上の加熱によって、ほぼ全てが膜中より放散されると推測される。その為、最終的に得られたポリイミド膜は、ビニルエーテル由来の残存物はほとんどなく、純粋なポリイミド膜に非常に近いものが得られる。

10

【0014】

これにより、保存時はカルボキシル基が保護され安定な状態であるにもかかわらず、イミド化後はほぼ純粋なポリイミドとなるポリイミド前駆体を得ることができる。

この場合の2級のビニルエーテル化合物とは、ビニルエーテル化合物のビニル基と直接結合している酸素原子と直接結合を形成している炭素原子が第2級炭素原子である化合物のことを言う。

【0015】

前記ポリイミド前駆体は、ポリアミック酸と2級のビニルエーテル化合物を混合し室温で攪拌するのみで得られる為、低コストで非常に簡便に入手することが可能である。芳香族カルボン酸とビニルエーテル化合物の反応は、脂肪族カルボン酸との場合と挙動が若干異なる。脂肪族カルボン酸とビニルエーテル化合物との反応は加熱や酸触媒が必要な場合が多いが、発明者は、鋭意検討の結果、芳香族カルボン酸とビニルエーテル化合物は室温で攪拌するのみで得られることを見出した。さらに、その際に、脱水条件の下、ラクトン類及びスルホキシド類のような窒素原子を含有しない溶媒を用いることでポリアミック酸とビニルエーテル化合物の反応収率を劇的に向上させることに成功し、ポリアミック酸のカルボキシル基を完全にヘミアセタールエステル結合とすることが可能となった。

20

【0016】

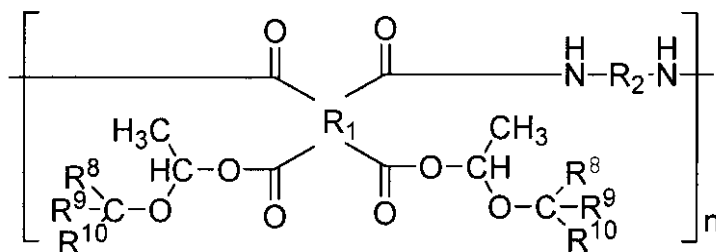
上記ポリイミド前駆体の一つとしては、前記式(2)中の R^5 、 R^6 、 R^7 が水素である構造、すなわち、下記式(1')で表されるポリイミド前駆体を用いることができる。

30

【0017】

【化3】

式(1')



40

(式(1')中、 R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ式(1)又は式(2)と同様である。)

【0018】

本発明のポリイミド前駆体においては、前記式(2)中の R^8 及び R^9 が、炭素数1～30の1価の有機基であり、活性水素を含有しないことが、保存安定性の点から好ましい。

【0019】

本発明のポリイミド前駆体においては、前記式(2)中の R^8 が、エーテル結合を含有

50

することが、基板への密着性や保存安定性、耐はじき性、分解物の揮発性の観点から好ましい。

【0020】

本発明のポリイミド前駆体においては、ラクトン類及びスルホキシド類より選択される1種以上の溶媒中で、当該溶媒に完全に溶解しないポリアミック酸と、ビニルエーテル化合物とを反応させて得られたものであることが好ましい。ラクトン類及びスルホキシド類より選択される1種以上の溶媒に完全に溶解しないポリアミック酸は、通常、線膨張係数が低いポリイミドを達成するものである。このようなポリアミック酸であっても、ラクトン類及びスルホキシド類より選択される1種以上の溶媒中で適宜反応温度を調整してビニルエーテル化合物と反応を行うと、ポリアミック酸のカルボキシル基を100%ヘミアセタールエステル結合とした本発明のポリイミド前駆体を調製することが可能である。本発明のポリイミド前駆体はラクトン類及びスルホキシド類に良好に溶解するため、ポリアミック酸のカルボキシル基をヘミアセタールエステル結合としていく過程で当初溶解していない固形分（ポリアミック酸）が徐々に溶解していく。また、このような条件で調製されたポリイミド前駆体は、合成の容易さ、構造選択の幅の広さの点から好ましい。

10

【0021】

ラクトン類及びスルホキシド類より選択される1種以上の溶媒中で、ポリアミック酸とビニルエーテル化合物とを、反応温度が5℃～35℃で反応させて得られたものであることが、ポリアミック酸のカルボキシル基を100%ヘミアセタールエステル結合としたポリイミド前駆体を得る点から好ましい。

20

【0022】

本発明のポリイミド前駆体においては、重量平均分子量または、数平均分子量のいずれかが3000～1000000であることが、得られるポリイミド膜の機械的特性などの観点から好ましい。重量平均分子量または、数平均分子量のいずれかが3000より小さいと本発明のポリイミド前駆体から得られるポリイミドの機械的強度が低下し、1000000より大きいと溶解性が低下し高濃度の溶液を得にくいことから好ましくない。

【0023】

本発明のポリイミド前駆体においては、ポリマーの末端が、酸無水物基、または活性水素を含まない構造で末端封止されていることが保存安定性の観点から好ましい。活性水素を有するアミノ基などが末端の場合、ヘミアセタールエステル結合の分解を促進してしまい、結果的に保存安定性を低下させる恐れがある。

30

【0024】

本発明のポリイミド前駆体においては、前記式(1)中のR¹が、芳香族テトラカルボン酸二無水物由来の骨格であることが、ヘミアセタール結合を形成する反応が触媒を用いずとも室温で速やかに進行するため、合成が容易であることから好ましい。

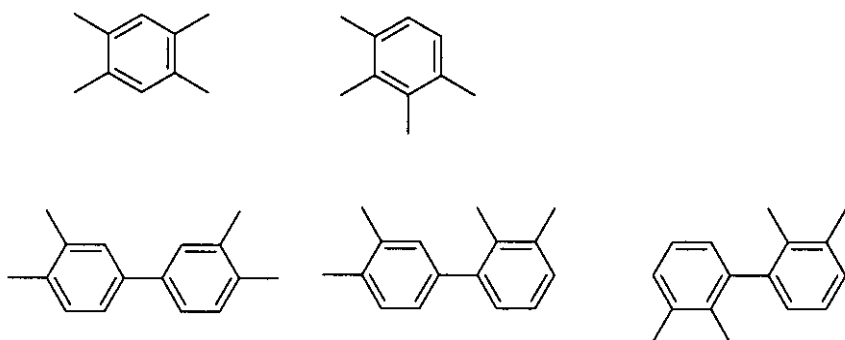
【0025】

本発明の前記ポリイミド前駆体においては、前記式(1)中のR¹のうち33モル%以上が、下記式(3)で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

【0026】

【化 4】

式 (3)



10

【 0 0 2 7 】

上記のような構造を有するポリアミック酸は、高耐熱、低線熱膨張率を示すポリイミドの前駆体であるばかりではなく、芳香族カルボン酸を有している為、室温でビニルエーテル化合物と反応し、ヘミアセタールエステル結合を生成することが可能である。さらには、上記のような芳香族カルボン酸から得られるヘミアセタールエステル結合は、脂肪族カルボン酸から得られるヘミアセタールエステル結合よりも、より低温の加熱により熱分解する為、イミド化時の加熱の際により速やかに分解し、最終的に得られるポリイミド中のビニルエーテル由来の分解物が少ない。その為、上記式（３）で表わされる構造の含有量は前記式（１）中の R^1 のうち 100 モル％に近ければ近いほど、本発明の目標を達成しやすくなるが、少なくとも前記式（１）中の R^1 のうち 33 % 以上含有すれば目的を達成できる。

20

【 0 0 2 8 】

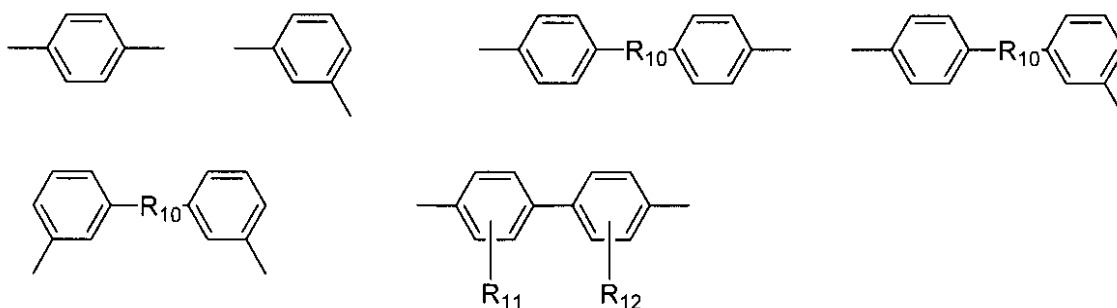
本発明の前記ポリイミド前駆体においては、前記式(1)中の R^2 のうち33モル%以上が下記式(4)で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

【化 5】

30

式 (4)



40

(R^{10} は 2 価の有機基、酸素原子、硫黄原子、又はスルホン基であり、 R^{11} 及び R^{12} は 1 価の有機基、又はハロゲン原子である。)

【 0 0 3 0 】

上記のような構造を有する場合、最終的に得られるポリイミドの耐熱性が向上する。その為、前記式（１）中の R^2 のうち 100 モル％に近ければ近いほど、本発明の目標を達成しやすくなるが、前記式（１）中の R^2 のうち少なくとも 33 % 以上含有すれば目的を達成できる。

【 0 0 3 1 】

本発明に係るポリイミド前駆体樹脂組成物は、前記本発明に係るポリイミド前駆体とビ

50

ニルエーテル化合物を含有する。ビニルエーテル化合物と共存させることにより、前記ポリイミド前駆体の保存安定性が向上する。

【0032】

本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物においては、酸性物質、及び、アミンを実質的に含まないことが保存安定性の点から好ましい。

【0033】

本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物においては、更に溶媒を含み、当該溶媒100重量部に対して前記ビニルエーテル化合物が55重量部以上含まれていることが、保存安定性の点から好ましい。

【0034】

本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物においては、イミド化後のガラス転移温度が260℃以上であることが耐熱性の観点から好ましい。

【0035】

本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物においては、イミド化後の線熱膨張係数が60ppm以下であることが寸法安定性の観点から好ましい。

【0036】

本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物においては、イミド化後の湿度膨張係数が40ppm以下であることが寸法安定性の観点から好ましい。

【0037】

本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物においては、保存安定性の点から、窒素原子を含有しない溶媒を含むことが好ましく、更に、窒素原子を含有する溶媒を含まないことが保存安定性の点から好ましい。

【0038】

また、保存安定性を向上させる観点から、組成物中の水分含有量が1重量%以下であることが好ましい。芳香族カルボン酸から形成されるヘミアセタールエステル結合は、水の存在下室温で分解する。つまり、上記ポリイミド前駆体は、水と作用し、ポリアミック酸とアセトアルデヒドとアルコールになってしまう。さらに、アルコールはヘミアセタールエステル結合と交換反応を起こし、アセタールとカルボキシ基を生成する。つまり、水1分子が、2つのヘミアセタールエステル結合を分解することになる為、上記ポリイミド前駆体樹脂組成物の保存安定性を低下させる。

【0039】

本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、電子部品用絶縁材料として好適に用いられる。

【0040】

本発明の電子部品は、上記本発明のポリイミド前駆体及び／又はその熱硬化物、或いは、上記本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物及び／又はその熱硬化物により少なくとも一部分が形成されている電子部品である。

【発明の効果】

【0041】

以上に述べたように、本発明のポリイミド前駆体は、保存安定性が良好であり、イミド化後の不純物の残存が非常に少ないポリイミドを得ることができる。本発明のポリイミド前駆体は、ポリアミック酸とビニルエーテル化合物と室温で混合するのみで簡便に合成可能である。

本発明のポリイミド前駆体においては、2級のビニルエーテル化合物を用いたため、特に保存安定性が高く、実用的な範囲での耐熱性を有する。

また、ポリイミド前駆体はヘミアセタールエステル結合を有していれば、広範な構造のポリイミド前駆体を選択できる為、構造選択の幅が広い。従って、そのイミド環化物の特性を生かすことの出来る分野に広く応用される。

本発明に係るポリイミド前駆体は、窒素原子を含まない溶媒を選択し、ビニルエーテル化合物を含有することで、保存安定性が極めて良好となる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

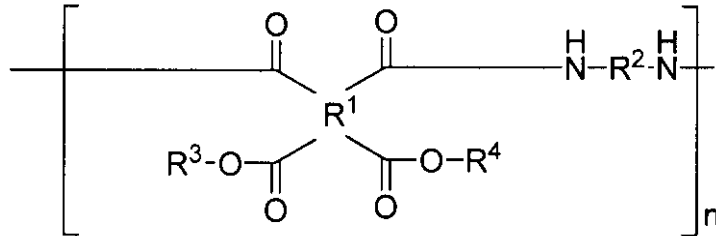
以下、本発明について詳しく説明する。

本発明のポリイミド前駆体は、下記式（1）で表わされる繰り返し単位からなる。

【0043】

【化6】

式（1）



10

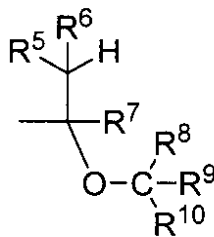
（式（1）中、 R^1 は、4価の有機基、 R^2 は、2価の有機基であり、繰り返される R^1 同士及び R^2 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に下記式（2）の構造を有する1価の有機基であり、それらは同一であっても異なってもよく、繰り返される R^3 同士及び R^4 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

20

【0044】

【化7】

式（2）



30

（式（2）中、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に水素、ハロゲン原子、または1価の有機基である。 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立に1価の有機基であり、 R^8 及び R^9 のうち反応性を有する有機基は35モル％以下である。 R^{10} は水素またはハロゲン原子である。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ互いに結合して環状構造を示していても良い。）

【0045】

40

本発明者は、イミド化後にカルボキシル基の保護成分由来の残留物が少なく、室温における保存安定性が良好なポリイミド前駆体を得ることを目的として、加熱により容易に解裂し、カルボキシル基を生成するヘミアセタールエステル結合に着目し研究を進めたところ以下のような知見を得た。

ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸は一般に室温において加水分解されやすく分子量低下が起こることが知られている。これは、ポリアミック酸を得る重付加反応が平衡反応であることに由来するといわれている。つまり、ポリアミック酸のアミド結合は常に、酸無水物とアミノ基に解裂したり再結合したりを繰り返している。そうして系中に含まれる酸無水物基が、同じく系中の水分と反応しジカルボン酸となると、上記の平衡反応の系からはずれ、アミド結合が切れる方向へ（ポリアミック酸の分子量が小さくなる方向へ

50

）平衡が移動するからだといわれている。

その為、同じくポリイミドの前駆体であるポリアミック酸エステルは、カルボン酸がエステル化されている為、分子鎖が切れる逆反応は進行せず、分子量の低下が見られない。

【0046】

これらの知見から発明者は、ポリアミック酸のカルボキシル基をヘミアセタールエステル化することで保存安定性を付与し、一方で、イミド化に伴う加熱の過程でヘミアセタールエステル結合が熱分解しポリアミック酸へ戻り、カルボキシル基保護成分が揮発すれば、カルボキシル基保護成分由来の残存物が膜中にないポリイミドを創出できるのではないかと考え、鋭意検討し本発明にいたった。

【0047】

特にヘミアセタールエステル結合は、エステル結合に比べ加熱のみで容易に熱分解することから、より低温の加熱によって結合の解裂が起こる。ポリイミド前駆体の多くは、一般に加熱に伴い140℃付近の温度から徐々にイミド化が進行して行くと言われており、イミド化率の上昇に伴い膜のガラス転位温度(T_g)が上昇していく。T_gが上昇すると、分子鎖の振動が抑制されるため、膜内部からの物質の揮発が困難になる。その点、ヘミアセタールエステル結合の場合は、場合により、室温付近から分解する為、イミド化率が低い状態で分解反応が起こる。そのため、ヘミアセタールエステル結合をポリイミド前駆体に組み合わせた場合は、分解成分の揮発性が良好であり、ポリイミド前駆体からポリイミドにする際の加熱の過程で、分解成分が揮発し、ポリイミド膜中に残存するヘミアセタールエステル結合部位由来の分解物がほとんどないという特徴を有する。

【0048】

以上のことから、本発明におけるヘミアセタールエステル結合によってポリイミド前駆体主鎖と結合して後に脱離させたい部位（以後、保護部位、という）は、分子量が小さく、分解後の構造の揮発性が高いほうが分解物のポリイミド膜への残存を抑制する点から好ましい。

さらに保護部位R⁸及びR⁹のうち反応性基を有する有機基は35モル%以下である。従って、ポリイミド前駆体を合成中や保存時のゲル化を抑制でき、さらには、膜中への残存物を抑制できるので好ましい。中でも、膜中への残存物をなくす点からは、保護部位には実質的に架橋性（反応性）部位を含まない方が好ましい。

【0049】

前記ポリイミド前駆体は、ポリアミック酸とビニルエーテル化合物を混合し室温で攪拌するのみで得られる為、低コストで非常に簡便に入手することが可能である。芳香族カルボン酸とビニルエーテル化合物の反応は、脂肪族カルボン酸の場合と挙動が若干異なる。脂肪族カルボン酸とビニルエーテル化合物との反応は加熱や酸触媒が必要な場合が多いが、発明者は、鋭意検討の結果、芳香族カルボン酸とビニルエーテル化合物は室温で攪拌するのみで得られることを見出した。さらに、その際に窒素原子を含有しない溶媒を用い、更に温度を制御することで劇的にポリアミック酸とビニルエーテル化合物の反応収率を向上させることに成功し、ポリアミック酸のカルボキシル基を完全にヘミアセタールエステル結合とすることが可能となった。

【0050】

本発明のポリイミド前駆体を得る際に使用するビニルエーテル化合物を2級のビニルエーテル化合物とすることにより、3級のビニルエーテル化合物を用いたときに比べてポリイミド前駆体の熱安定性が向上し、且つ、1級のビニルエーテル化合物を用いたときに比べてヘミアセタールエステル結合を得るためのビニルエーテル化合物とカルボン酸の反応率が向上し、保存安定性が最も高くなる。

すなわち、使用するビニルエーテル化合物を2級のビニルエーテル化合物とすることにより、保存安定性、保護基の脱離性、及びヘミアセタールエステル結合への反応性のバランスの取れたポリイミド前駆体を得ることができる。

【0051】

また、ポリアミック酸、特に芳香族ポリアミック酸は溶解性に乏しいため、アミド系の

10

20

30

40

50

高極性溶媒に溶解させる場合が多い。しかし、アミド系の溶媒は揮発性に乏しく水分を吸収しやすいため、取り扱いが難しいという課題があった。高濃度のポリアミック酸溶液が水分を吸収すると、ポリアミック酸の溶解性が低下し析出する。

それに対して、本発明のポリイミド前駆体は、ヘミアセタールエステル結合によりカルボキシル基が保護されている事により、比較的極性の低い溶媒に対しても溶解する。特にエステル結合を含む溶媒に対する溶解性が向上する。そのため、高濃度の塗膜形成用溶液を調製することも可能である。

【0052】

次に、本発明のポリイミド前駆体の構造について詳細に説明する。

本発明のポリイミド前駆体は、実質的に上記式(1)で表わされる繰り返し単位のみからなる。すなわち、繰り返し単位中にカルボキシル基が実質的に含まれないものである。ヘミアセタールエステル結合は酸や塩基の存在下、加水分解が触媒的に進行する為、本発明のポリイミド前駆体は、繰り返し単位中にカルボキシル基を実質的に含まないことで保存安定性を飛躍的に向上させることが出来る。

【0053】

上記式(1)において、一般に、 R^1 は、テトラカルボン酸二無水物由来の構造であり、 R^2 はジアミン由来の構造である。

本発明のポリイミド前駆体に適用可能な酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ビス[(3, 4-ジカルボキシ)ベンゾイル]ベンゼン二無水物、1, 4-ビス[(3, 4-ジカルボキシ)ベンゾイル]ベンゼン二無水物、2, 2-ビス{4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}プロパン二無水物、

【0054】

2, 2-ビス{4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}プロパン二無水物、ビス{4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}ケトン二無水物、ビス{4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}ケトン二無水物、4, 4'-ビス[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]ビフェニル二無水物、4, 4'-ビス[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]ビフェニル二無水物、ビス{4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}ケトン二無水物、ビス{4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}ケトン二無水物、ビス{4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}スルホン二無水物、ビス{4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}スルホン二無水物、ビス{4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}スルフィド二無水物、ビス{4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}スルフィド二無水物、2, 2-ビス{4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス{4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-プロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラ

カルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0055】

最終的に得られるポリイミド膜の耐熱性、線熱膨張係数や、前駆体への保護反応の反応性などの観点から好ましく用いられるテトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物であることが好ましく、特に好ましく用いられるテトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物、メロファン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物が挙げられる。

なかでも、ヘミアセタールエステル結合の安定性の観点から、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物が特に好ましい。

【0056】

併用する酸二無水物としてフッ素が導入された酸二無水物や、脂環骨格を有する酸二無水物を用いると、ポリイミド前駆体の透明性が向上する。また、ピロメリット酸二無水物、メロファン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの剛直な酸二無水物を用いると、最終的に得られるポリイミドの線熱膨張係数が小さくなるので好ましい。なかでも、ヘミアセタールエステル結合の安定性の観点から、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、が特に好ましい。

【0057】

酸二無水物として脂環骨格を有する場合、ポリイミド前駆体の透明性が向上するため、高感度のポリイミド前駆体樹脂組成物となる。さらに、ヘミアセタールエステル結合を形成する反応の際に加熱や触媒が必要となる場合があるが、安定性の比較的高いヘミアセタールエステル結合を形成することが可能であるので保存安定性を重視する場合は好ましい。

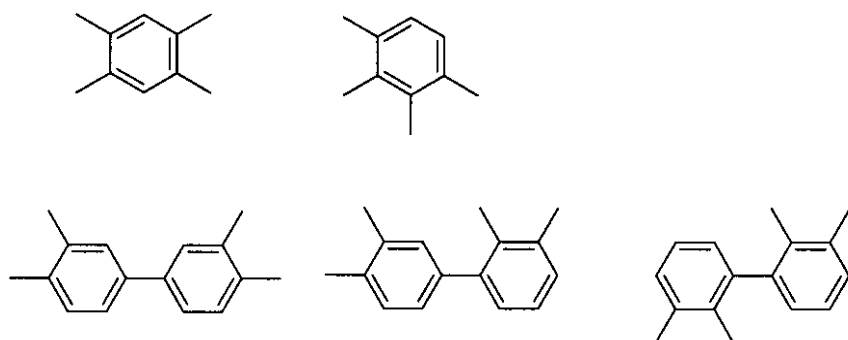
【0058】

一方、芳香族のテトラカルボン酸二無水物を用いた場合、耐熱性に優れ、低線熱膨張係数を示すポリイミド前駆体となる。さらにヘミアセタールエステル結合を形成する反応が室温で進行するため、非常に容易に目的のポリイミド前駆体を得ることが出来る。さらに、より低温で分解するため、イミド化後の膜に分解物が残りにくいというメリットがある。従って、本発明のポリイミド前駆体においては、前記式(1)中のR¹のうち33モル%以上が、下記式(3)で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

【0059】

【化 8】

式 (3)



10

【0060】

上記のような構造を有するポリイミド前駆体は、高耐熱、低線熱膨張率を示すポリイミドの前駆体であるばかりではなく、芳香族カルボン酸を有している為、室温でビニルエーテル化合物と反応し、ヘミアセタールエステル結合を生成することが可能である。さらには、上記のような芳香族カルボン酸から得られるヘミアセタールエステル結合は、脂肪族カルボン酸から得られるヘミアセタールエステル結合よりも、より低温の加熱により熱分解する為、イミド化時の加熱の際により速やかに分解し、最終的に得られるポリイミド中のビニルエーテル由来の分解物が少ない。その為、上記式(3)で表わされる構造の含有量は前記式(1)中の R^1 のうち100モル%に近ければ近いほど、本発明の目標を達成しやすくなるが、少なくとも前記式(1)中の R^1 のうち33%以上含有すれば目的を達成できる。中でも上記式(3)で表わされる構造の含有量は前記式(1)中の R^1 のうち50モル%以上であることが好ましく、更に、70モル%以上であることが好ましい。

20

【0061】

一方、本発明のポリイミド前駆体に適用可能なジアミン成分も、1種類のジアミン単独で、または2種類以上のジアミンを併用して用いることができる。用いられるジアミン成分は限定されるわけではないが、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-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フィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ジ(3-アミノフェニル)プロパン、2,2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ジ(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1-ジ(3-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ジ(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1-(3-アミノフェニル)-1-(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビ

30

40

50

ス (3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゾニトリル、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ピリジン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、

10

【0062】

ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-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) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ] ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、6, 6'-ビス (3-アミノフェノキシ) -3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン、6, 6'-ビス (4-アミノフェノキシ) -3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス (4-アミノブチル) テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノブチル) ポリジメチルシロキサン、ビス (アミノメチル) エーテル、ビス (2-アミノエチル) エーテル、ビス (3-アミノプロピル) エーテル、ビス (2-アミノメトキシ) エチル] エーテル、ビス [2- (2-アミノエトキシ) エチル] エーテル、ビス [2- (3-アミノプロトキシ) エチル] エーテル、

20

30

40

【0063】

1, 2-ビス (アミノメトキシ) エタン、1, 2-ビス (2-アミノエトキシ) エタン、1, 2-ビス [2- (アミノメトキシ) エトキシ] エタン、1, 2-ビス [2- (2-アミノエトキシ) エトキシ] エタン、エチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、ジエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、トリエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、

50

1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、1, 3-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、1, 4-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 6-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、また、上記ジアミンの芳香環上水素原子の一部若しくは全てをフルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、又はトリフルオロメトキシ基から選ばれた置換基で置換したジアミンも使用することができる。

10

さらに目的に応じ、架橋点となるエチニル基、ベンゾシクロブテン-4'-イル基、ビニル基、アリル基、シアノ基、イソシアネート基、及びイソプロペニル基のいずれか1種又は2種以上を、上記ジアミンの芳香環上水素原子の一部若しくは全てに置換基として導入しても使用することができる。

【0064】

ジアミンは、目的の物性によって選択することができ、p-フェニレンジアミンなどの剛直なジアミンを用いれば、最終的に得られるポリイミドは低膨張率となる。剛直なジアミンとしては、同一の芳香環に2つアミノ基が結合しているジアミンとして、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、1, 4-ジアミノアントラセンなどが挙げられる。

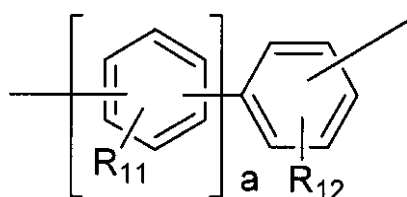
20

さらに、2つ以上の芳香族環が単結合により結合し、2つ以上のアミノ基がそれぞれ別々の芳香族環上に直接又は置換基の一部として結合しているジアミンが挙げられ、例えば、下記式(5)により表されるものがある。具体例としては、ベンジジン等が挙げられる。

【0065】

【化9】

式(5)



30

(aは1以上の自然数、アミノ基はベンゼン環同士の間に対して、メタ位または、パラ位に結合する。R¹¹及びR¹²は1価の有機基、又はハロゲン原子である。)

【0066】

さらに、上記式(5)において、他のベンゼン環との結合に関与せず、ベンゼン環上のアミノ基が置換していない位置に置換基を有するジアミンも用いることができる。これら置換基は、1価の有機基であるがそれらは互いに結合していてもよい。

40

具体例としては、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル等が挙げられる。

また、最終的に得られるポリイミドを光導波路、光回路部品として用いる場合には、芳香環の置換基としてフッ素を導入すると1 μm以上の波長の電磁波に対しての透過率を向上させることができる。

【0067】

一方、ジアミンとして、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサ

50

ンなどのシロキサン骨格を有するジアミンを用いると、最終的に得られるポリイミドの弾性率が低下し、ガラス転移温度を低下させることができる。

【0068】

ここで、選択されるジアミンは耐熱性の観点より芳香族ジアミンが好ましいが、目的の物性に応じてジアミンの全体の60モル%、好ましくは40モル%を超えない範囲で、脂肪族ジアミンやシロキサン系ジアミン等の芳香族以外のジアミンを用いても良い。

【0069】

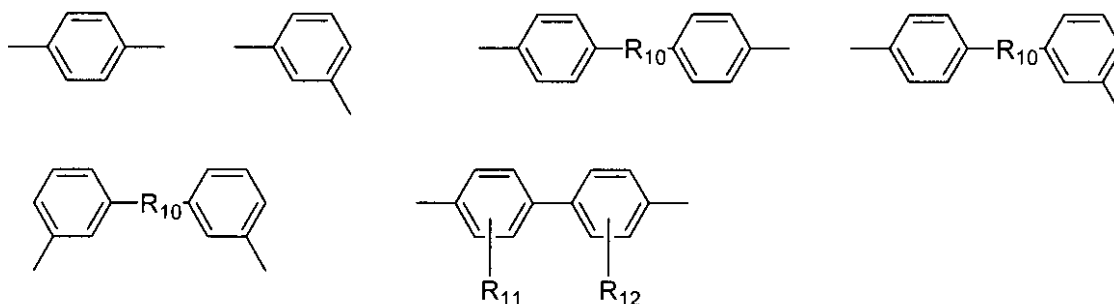
また、前記ポリイミド前駆体においては、前記式(1)中の R^2 のうち33モル%以上が下記式(4)で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

【0070】

10

【化10】

式(4)



20

【0071】

(R^{10} は2価の有機基、酸素原子、硫黄原子、又はスルホン基であり、 R^{11} 及び R^{12} は1価の有機基、又はハロゲン原子である。)

【0072】

上記のような構造を有する場合、最終的に得られるポリイミドの耐熱性が向上する。その為、前記式(1)中の R^2 のうち100モル%に近ければ近いほど、本発明の目標を達成しやすくなるが、前記式(1)中の R^2 のうち少なくとも33%以上含有すれば目的を達成できる。中でも上記式(4)で表わされる構造の含有量は前記式(1)中の R^2 のうち50モル%以上であることが好ましく、更に、70モル%以上であることが好ましい。

30

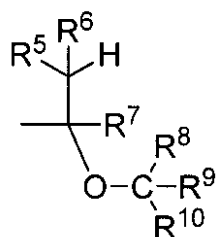
【0073】

また、式(1)中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に下記式(2)の構造を有する1価の有機基であり、それらは同一であっても異なってもよく、繰り返される R^3 同士及び R^4 同士はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0074】

【化11】

式(2)



40

(式(2)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に水素、ハロゲン原子、または1価の有機基である。 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立に1価の有機基であり、 R^8 及び R^9 のうち反応性基を有する有機基は35モル%以下である。 R^{10} は水素またはハロゲン原子である。

50

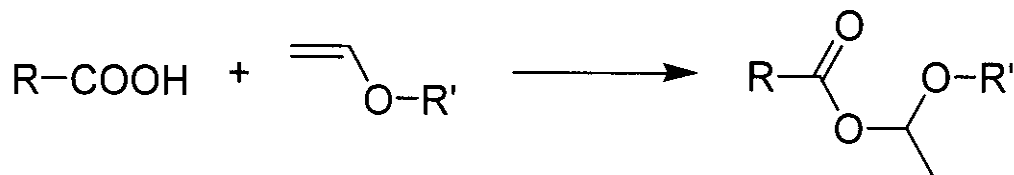
R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ互いに結合して環状構造を示していても良い。
)

【0075】

上記式(2)で表されるヘミアセタールエステル結合は、例えば以下のようなカルボキシル基とビニルエーテル化合物との反応により得ることができる。

【0076】

【化12】



10

【0077】

つまり、ヘミアセタールエステル結合をカルボン酸とビニルエーテル化合物の付加反応により形成する場合、上記式(2)の $R^5 \sim R^{10}$ はビニルエーテル化合物の構造によって決まる。上記式(2)で表される構造は、ジヒドロピラン類のような環状ビニルエーテル化合物を用いて形成しても良いが、この場合には反応性が悪く、反応時間が長くなるため、非環状ビニルエーテル化合物を用いて形成することが好ましい。

R^5 、 R^6 、 R^7 は、水素、または、置換または無置換のアルキル基、アリル基、アリール基が好ましい。特に原料入手の容易性から、水素であることが好ましい。また、1級、2級、3級のアミノ基や、水酸基などの活性水素を有する置換基は含まないことが好ましい。

20

この場合の活性水素を有する置換基とは、ヘミアセタールエステル結合と交換反応可能な置換基を示し、具体的には水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられる(化学辞典 東京化学同人)。

【0078】

上記式(2)の R^8 及び R^9 はそれぞれ独立に、炭素数が1以上の1価の有機基であり、 R^8 及び R^9 のうち反応性基を有する有機基は35モル%以下である。すなわち、保護部位 R^8 及び R^9 の合計モル数を100モル%とした場合に、反応性基を有する R^8 及び反応性基を有する R^9 の合計が35モル%以下である。 R^8 及び R^9 としては、炭化水素骨格を有する基が例示される。それらは、ヘテロ原子等の炭化水素以外の結合や置換基を含んでいてもよい、そのようなヘテロ原子の部分が芳香環に組み込まれて複素環となっていていても良い。炭化水素骨格を有する基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖或いは脂環式の飽和又は不飽和炭化水素基、直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和ハロゲン化アルキル基、又は、フェニル、ナフチル等の芳香族基、さらには、直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素骨格中にエーテル結合を含有する基(例えば、 $-(R-O)_n-R'$ 、ここで R 及び R' は置換又は無置換の飽和又は不飽和炭化水素、 n は1以上の整数； $-R''-(O-R''')_m$ 、ここで R'' 及び R''' は置換又は無置換の飽和又は不飽和炭化水素、 m は1以上の整数、 $-(O-R''')_m$ は R'' の末端とは異なる炭素に結合している；などが挙げられる。)、直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素骨格中にチオエーテル結合を含有する基、直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素骨格上にハロゲン原子、シアノ基、シリル基、ニトロ基、アセチル基、アセトキシ基、スルホン基等のヘテロ原子又はヘテロ原子を含有する基が結合してなるさまざまな基が挙げられる。 R^8 及び R^9 はそれぞれ互いに結合して環状構造を示していても良い。

30

40

【0079】

1級、2級、3級のアミノ基や、水酸基などの活性水素を有する置換基を含むと、ヘミアセタールエステル結合が分解しやすくなることから保存安定性が低下するので、上記式(2)の R^8 及び R^9 は、活性水素を含有しないことが好ましい。

更に、上記式(2)の R^8 及び R^9 は、反応性を有するエチレン性不飽和結合などの反

50

応性基が含まれる場合には、保存安定性が悪くなる傾向がある。さらには、イミド化後のポリイミドに分解残渣が残存しやすくなる。そのため、反応性を有する不飽和結合を含有する場合であっても少量であることが好ましく、 R^8 及び R^9 のうち反応性基を有する有機基は 35 モル % 以下である。ヘミアセタールエステル結合が切断された後の R^8 及び R^9 の分解物をポリイミド膜中に、より残存し難くする点からは、上記式 (2) の R^8 及び R^9 には反応性基は含有しないことが好ましい。

【0080】

上記式 (2) の R^8 及び R^9 は、特に基板への密着性や保存安定性、耐はじき性、分解物の揮発性の観点から、炭化水素骨格中にエーテル結合を含有することが好ましい。ポリオキシアルキレン骨格を含んでも良い。ポリオキシアルキレン骨格を含む場合のオキシアルキレンの繰り返し数は 15 以下であることが分解物の揮発性の点から好ましい。

10

【0081】

ヘミアセタールエステル結合は、加熱によりカルボン酸とその他の生成物に分解するが、その分解温度は一般に、上記式 (2) 中の $R^8 \sim R^{10}$ が結合している炭素、すなわち、酸素原子と結合する炭素が、第 3 級炭素原子 < 第 2 級炭素原子 < 第 1 級炭素原子の置換基の順で高くなる。すなわち熱安定性は、第 1 級炭素原子が最も高くなる。

一方、ヘミアセタールエステル結合を得るためのビニルエーテル化合物とカルボン酸の反応は、一般に、上記式 (2) 中の $R^8 \sim R^{10}$ が結合している炭素、すなわち、酸素原子と結合する炭素が、第 1 級炭素原子 < 第 2 級炭素原子 < 第 3 級炭素原子の置換基の順で高い反応率を示す。

20

【0082】

従って、本発明のように、酸素原子と結合する炭素が第 2 級炭素原子である 2 級のビニルエーテル化合物を用いて得られたポリイミド前駆体の場合、3 級のビニルエーテル化合物を用いたときに比べてポリイミド前駆体の熱安定性が向上し、且つ、1 級のビニルエーテル化合物を用いたときに比べてヘミアセタールエステル結合を得るためのビニルエーテル化合物とカルボン酸の反応率が向上し、ビニルエーテル化合物と共存させた場合の保存安定性が最も高くなる。

すなわち、使用するビニルエーテル化合物を 2 級のビニルエーテル化合物とすることにより、1 級のビニルエーテル化合物の場合と 3 級のビニルエーテル化合物の場合の間の特性を示し、保存安定性、保護基の脱離性、及びヘミアセタールエステル結合への反応性のバランスの取れたポリイミド前駆体を得ることができる。

30

【0083】

前記式 (2) 中の R^8 及び R^9 は、炭素数が 1 ~ 30 であることが、分解物の揮発性の点から好ましく、炭素数が 1 ~ 15 であることが更に好ましい。

【0084】

前記式 (2) 中の R^8 及び R^9 の構造において特に好ましい組み合わせは、活性水素を含まない構造であって、且つ、直鎖または分岐または環状の飽和炭化水素骨格中にエーテル結合を 1 つ以上含む構造である。

【0085】

前記式 (2) 中の R^8 及び R^9 としては特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、エチニル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、シクロヘキシロキシプロピル基、等が挙げられる。

40

【0086】

一方、上記式 (2) の R^{10} は水素またはハロゲン原子である。原料入手の容易性からは、上記式 (2) の R^{10} は水素であることが好ましい。

【0087】

50

本発明のポリイミド前駆体を製造する方法としては、例えば、酸二無水物とジアミンから前駆体であるポリアミド酸を合成し、それにビニルエーテル化合物を反応させる方法などが挙げられるがこれに限定されない。テトラカルボン酸に2等量のビニルエーテル化合物を反応させ、ジカルボキシジヘミアセタールエステル化合物をとした後、ジアミンと脱水縮合反応によってポリマー化しても良い。

【0088】

上記ポリイミド前駆体は、一般に、ポリアミック酸とビニルエーテル化合物から得られるが、発明者の検討結果によれば、その反応は、アミノ基や水酸基などの活性水素を有している溶媒中や、アミノ基や水酸基などの活性水素を有している化合物と共存下ではヘミアセタールエステル結合を得る収率が低い傾向があった。また、骨格中にニトロ基以外の形で窒素原子を含有する溶媒を用いた際も収率が低くなったことから、骨格中にニトロ基以外の形で窒素原子を含有する溶媒を含む場合も好ましくない。

【0089】

一般に低線熱膨張係数を示すポリイミドは、芳香族ポリイミドである場合が多く、その前駆体である芳香族ポリアミック酸は、N-メチルピロリドンやジメチルアセトアミドのような窒素原子を含有するアミド系溶媒には高い溶解度を示すが、非アミド系溶媒のような窒素原子を含有しない溶媒には溶解性が低い場合が多い。特に、低膨張性を実現できる、 R^1 が上記式(3)で表わされるいずれかの構造であり、且つ R^2 が上記式(5)で表わされるいずれかの構造であるような芳香族ポリアミック酸は、ラクトン類やスルホキシド類のような非アミド系溶媒には完全に溶解しない。ここで完全に溶解しないとは、反応時や塗膜形成時に必要な濃度、例えば23℃で溶媒中16.5重量%の濃度でポリアミック酸が完全に溶解できない状態をいう。

上述した特許文献3のような従来技術では、芳香族ポリアミック酸を溶媒中に溶解させた状態でビニルエーテル化合物と反応を行うようにしている。そのため従来は、低膨張性を実現できる、 R^1 が上記式(3)で表わされるいずれかの構造であり且つ R^2 が上記式(5)で表わされるいずれかの構造であるような芳香族ポリアミック酸由来の100%ヘミアセタールエステル化したポリイミド前駆体を合成できていない。

【0090】

しかし、本発明に用いられるヘミアセタールエステル結合を有するポリイミド前駆体は、カルボキシル基がヘミアセタールエステル化されることによって、溶解性が向上し非アミド系溶媒のような窒素原子を含有しない溶媒に対しても高い溶解性を示す。

その為、上記のポリアミック酸とビニルエーテル化合物との反応は窒素原子を含有しない溶媒で行うと反応効率が良好となるが、その場合は、当初、上述のように線膨張係数が低いポリイミドを達成するポリアミック酸は完全には溶けていない場合が多い。しかし、本発明においては、ポリアミック酸の反応の進行とともにポリイミド前駆体が反応溶媒に溶解して行き、最終的には完全に溶解するようにして調製した。

【0091】

ポリアミック酸のカルボキシル基を100%ヘミアセタールエステル結合とした本発明のポリイミド前駆体を調製することが可能な点から、ポリアミック酸とビニルエーテルとの反応溶媒としては、窒素原子を含有しない溶媒の中でもラクトン類、スルホキシド類を用いることが好ましい。ジメチルスルホキシドは、高い溶解性を有する一方で、酸化され難く変異原性も確認されており、溶媒としての安定性や安全性に課題があるため、中でもラクトン類が特に好ましい。ラクトン類としては、 γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ヘキサノラクトン、 δ -ヘキサノラクトンなどが挙げられ、スルホキシド類としては、ジメチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0092】

また、ポリアミック酸のカルボキシル基を100%ヘミアセタールエステル結合とした本発明のポリイミド前駆体を調製することが可能な点から、ポリアミック酸とビニルエーテルの反応時の温度としては、5~35℃が好ましく、更に10~30℃が好ましい。こ

れよりも反応温度が高い場合には、ヘミアセタールエステル結合の分解等の副反応が進行することから、100%ヘミアセタールエステル結合としたポリイミド前駆体を得られない傾向がある。

なお、本発明に用いられるポリイミド前駆体は、低沸点の非アミド系溶媒に対して高い溶解性を示すので、塗布などのプロセスにおいて操作性が向上する。

【0093】

2級のビニルエーテル化合物は、所望のヘミアセタールエステル結合の構造に合わせて適宜選択して用いられる。例えば具体的には、イソプロピルビニルエーテル、secブチルビニルエーテル、secペンチルビニルエーテル等の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素骨格を有するビニルエーテル化合物；シクロヘキシルビニルエーテル、トリシクロデカニルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエーテル等の脂環式飽和炭化水素骨格を含有するビニルエーテル化合物；1-メトキシエチルビニルエーテル、1-エトキシエチルビニルエーテル、1-メチル-2-メトキシエチルビニルエーテル、1-メチル-2-エトキシエチルビニルエーテル等の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素骨格中にエーテル結合を含有するビニルエーテル類などが挙げられる。

なお、上記のビニルエーテル化合物のうち、ポリオキシアルキレン残基を含む場合のオキシアルキレン残基の繰り返し数は、15以下となることが分解後の揮発性の点から好ましい。

【0094】

また、本発明のポリイミド前駆体においては、ポリマーの末端が、酸無水物基、または活性水素を含まない構造で末端封止されていることが、保存安定性の点から好ましい。酸無水物基、または活性水素を含まない構造で末端封止する方法としては、例えば、アミン末端のポリイミド前駆体の場合は、無水酢酸でアミド化する方法や、フタル酸無水物や2,3-ナフタル酸無水物などの酸無水物で末端をアミック酸とする方法などが挙げられる。

末端が、芳香族カルボン酸であれば活性水素を持っていても、室温でビニルエーテルと反応しヘミアセタールエステル化されるので、この場合は、保存安定性を低下させない。

【0095】

ポリイミド前駆体の重量平均分子量、または数平均分子量は、その用途にもよるが、3,000~1,000,000の範囲であることが好ましく、5,000~700,000の範囲であることがさらに好ましく、7,000~100,000の範囲であることがさらに好ましい。重量平均分子量または数平均分子量が3,000未満であると、塗膜又はフィルムとした場合に十分な強度が得られにくい。また、加熱処理等を施しポリイミドとした際の膜の強度も低くなる。一方、重量平均分子量または数平均分子量が1,000,000を超えると粘度が上昇し、溶解性も落ちてくるため、表面が平滑で膜厚が均一な塗膜又はフィルムが得られにくい。

ここで用いている分子量とは、公知の手法により得られる分子量であり、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の値が例示され、数平均分子量は¹H-NMRスペクトルから求めた末端部の繰り返し単位由来のピークと非末端部の繰り返し単位由来のピークの積分比から求める方法などが例示される。

【0096】

次に、本発明に係るポリイミド前駆体樹脂組成物は、前記本発明に係るポリイミド前駆体と、ビニルエーテル化合物とを含有するものである。

本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、ビニルエーテル化合物を含有することから、保存安定性が飛躍的に向上する。

上記ポリイミド前駆体を単離すると、保存の過程で時間の経過とともに空気中の水分等の作用により加水分解され、徐々にポリアミック酸へ戻り得る。特に、比較的安定な脂肪族カルボン酸とビニルエーテル化合物からなる脂肪族ヘミアセタールエステル結合と異なり、芳香族カルボン酸とビニルエーテル化合物の反応などから得られる芳香族ヘミアセタールエステル結合は、両者を混合するだけで室温で反応が進行する反面、単体で存在する

と空気中の水分などと反応し加水分解される場合が多い。

しかし、ヘミアセタールエステル結合を有するポリイミド前駆体はビニルエーテル化合物と共存させることで、加水分解によって生成したカルボン酸が、再度、ヘミアセタールエステル化される。すなわち、合成直後のヘミアセタールエステル結合を有するポリイミド前駆体と同様、実質的に全てのカルボキシル基がヘミアセタールエステル化されたポリイミド前駆体となる。その為、上記ポリイミド前駆体はビニルエーテル化合物と共存させることにより樹脂組成物としての保存安定性が良好となる。

本発明に用いられるポリイミド前駆体は２級のビニルエーテル化合物を反応させて得られる構造を有するが、２級のビニルエーテル化合物はカルボン酸との反応率が１級のビニルエーテル化合物に比べて高いため、本発明に用いられるポリイミド前駆体をビニルエーテル化合物と共存させると、特に高い保存安定性を示す。

10

【００９７】

さらにビニルエーテル化合物と共存していると、ポリアミック酸と同時に生成するアセトアルデヒドも酸化され難く、酢酸になり難くなる。さらに、アルコールも、他のヘミアセタールエステル結合と交換反応によってアセタール化合物となる為、結果的に樹脂組成物中に、活性水素を含まない状態となる。

【００９８】

従って、活性水素を含む化合物の量に対して、過剰のビニルエーテル化合物が含まれている場合には、活性水素によって形成されたポリアミック酸が、速やかにヘミアセタールエステル結合となるために、実質的に上記樹脂組成物の特性は変化しない。

20

このサイクルが続くことで、空気中などから樹脂組成物中に混入した水分などが消費され、ヘミアセタールエステル結合が再生されることから、良好な溶液安定性を示す。

【００９９】

ビニルエーテル化合物の含有量としては、溶剤を含むポリイミド前駆体樹脂組成物全体中に１重量％～９０重量％であることが好ましく５重量％～７０重量％であることがさらに好ましい。またビニルエーテル化合物は、溶媒を含む場合には、溶媒１００重量部に対して、５５重量部以上含まれていることがポリイミド前駆体の保存安定性の点から好ましい。溶媒を含まない場合には、ビニルエーテル化合物が溶媒の代わりになる。

ビニルエーテル化合物の量が多ければ多いほど保存安定性が良好となる一方、特に芳香族骨格を多く含んだポリイミド前駆体を用いた場合には、溶解性が低下する傾向ある。

30

その為、保存安定性を良好にする観点では、ポリイミド前駆体樹脂組成物中の固形分が析出しない範囲でビニルエーテル化合物の量が出来るだけ多い方がよい。

【０１００】

また、本発明のポリイミド前駆体の合成に用いられるビニルエーテル化合物が２級のビニルエーテル化合物であることから、ポリイミド前駆体樹脂組成物に混合されるビニルエーテル化合物は２級のビニルエーテル化合物であることが好ましい。しかしながら、１級や３級のビニルエーテル化合物を用いても良いし、１級、２級、３級のビニルエーテル化合物を適宜混合して用いても良い。

【０１０１】

本発明に係るポリイミド前駆体樹脂組成物において、上記本発明に係るポリイミド前駆体は、別々に合成した２種以上のポリイミド前駆体を混合して用いても良い。更に、目的に応じて、１級のビニルエーテル化合物を用いて合成されたポリイミド前駆体や３級のビニルエーテル化合物を用いて合成されたポリイミド前駆体を適宜混合して用いても良い。

40

本発明に係るポリイミド前駆体樹脂組成物において、上記ポリイミド前駆体の固形分は、得られる膜の膜物性、特に膜強度や耐熱性の点から、溶剤を含む樹脂組成物全体中に、０．１重量％～８０重量％であることが好ましく、０．５重量％～５０重量％であることがさらに好ましい。固形分濃度が０．１重量％よりも小さい場合は、得られる塗膜の膜厚が薄く、表面に凹凸のある基板に対しての追従性が低下し、塗布むらが発生しやすい。一方、固形分濃度が８０重量％より大きい場合は、粘度が大きくなり塗布途中での溶媒の揮発等による膜厚むらが発生しやすくなる。

50

また、本発明に係る樹脂組成物において、上記ポリイミド前駆体の固形分は、得られる膜物性、特に膜強度や耐熱性の点から、樹脂組成物中の溶剤と後述するビニルエーテル化合物を除いた固形分全体に対し、30重量%以上、50重量%以上含有することが好ましい。

【0102】

本発明の樹脂組成物には、活性水素を含まないことが好ましく、活性水素を含有する化合物を含まないことが好ましい。特に、水を含まないことが好ましい。これらを含むと、ヘミアセタールエステル結合が徐々に分解し、保存安定性が低下する。

ヘミアセタールエステル結合は、水酸基などの活性水素を有する化合物と共存するとそれらとの交換反応が起こる場合がある。通常ヘミアセタール結合はヘミアセタールエステル結合よりも安定であるため、上記ポリイミド前駆体と水酸基含有化合物が共存すると、ヘミアセタールエステル結合が水酸基により消費されポリアミック酸が生成する。つまり、上記ポリイミド前駆体は水酸基など活性な水素を有する化合物と共存させると安定性が低下する。ヘミアセタールエステル結合の分解反応の速度は、その化学構造により異なり、ヘミアセタールエステル結合を生成する反応の速度が速いほど、分解の速度も速い傾向がある。

また保存安定性を良好にする観点から、樹脂組成物中の水分含有量は1重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがさらに好ましい。さらには、実質的に水分を含まないことがもっとも好ましい。なおここで”実質的に水を含まない”とは、水による保存安定性の低下が観察されないほど組成物中の水の含有量が少ないことをいう。具体的には、組成物中の含水率が0.005重量%未満程度、更に0.001重量%未満である状態をいう。

【0103】

さらに、ヘミアセタールエステル結合は酸や塩基の存在下、加水分解が触媒的に進行する。その為、樹脂組成物中に酸性物質や塩基を実質的に含まないことで、100%ヘミアセタールエステル結合とした本発明のポリイミド前駆体の保存安定性を向上させることが出来る。樹脂組成物中に酸性物質や塩基が含まれると、ポリイミド前駆体がポリアミック酸へと分解していき、更に分子量が低下していきやすい。

なおここで”酸性物質や塩基を実質的に含まない”とは、酸性物質や塩基による保存安定性の低下が観察されないほど組成物中の酸性物質や塩基の含有量が少ないことをいう。具体的には、組成物中の酸性物質又は塩基含有率が0.005重量%未満程度、更に0.001重量%未満である状態をいう。

【0104】

樹脂組成物を溶解、分散又は希釈する溶剤としては各種の汎用溶剤を用いることが出来る。また、ポリイミド前駆体を調製した時の反応溶媒をそのまま用いても良い。これらは単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。ただ、樹脂組成物の保存安定性を高めるためには、活性水素を含まない溶媒を用いることが好ましい。さらに、同様の目的から骨格中にアミド結合など窒素原子を含有しない溶媒であることが好ましい。また、窒素原子を含有する溶媒を含まないことが好ましい。

また、ポリイミド前駆体の合成反応により得られた溶液をそのまま用い、必要に応じて他の成分を混合しても良い。

本発明の樹脂組成物に含まれるビニルエーテル化合物は、その構造の選択により、当該溶剤の代わりになる場合もある。その場合には、ポリイミド前駆体樹脂組成物を溶解、分散又は希釈するための溶剤は含まれなくても良い。

【0105】

使用可能な汎用溶剤としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸n-プロピル、酢酸

i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、前記グリコールモノエーテル類の酢酸エステル（例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート）、メトキシプロピルアセテート、エトキシプロピルアセテート、蔞酸ジメチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類；塩化メチレン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、その他の有機極性溶媒類等が挙げられ、更には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、及び、その他の有機非極性溶媒類等も挙げられる。これらの溶媒は単独若しくは組み合わせて用いられる。

10

この中でも、保存安定性が高く、溶解性に優れ高濃度の溶液を調製できる観点から、ラクトン類、スルホキシド類を用いることが好ましい。

【0106】

本発明に係る樹脂組成物は、ポリイミド前駆体とビニルエーテル化合物と、必要に応じて溶媒だけの単純な混合物であってもよいが、さらに適宜、界面活性剤等のその他の成分を配合して、樹脂組成物を調製してもよい。

【0107】

本発明に係る樹脂組成物には、本発明の目的と効果を妨げない限り、加工特性や各種機能性を付与するために、その他に様々な有機又は無機の低分子又は高分子化合物を配合してもよい。例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、微粒子等を用いることができる。微粒子には、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機微粒子、コロイダルシリカ、カーボン、層状珪酸塩等の無機微粒子等が含まれ、それらは多孔質や中空構造であってもよい。また、その機能又は形態としては顔料、フィラー、繊維等がある。

20

【0108】

その他の任意成分の配合割合は、任意成分の性質により適宜選択され特に限定されないが、樹脂組成物の溶剤とビニルエーテル化合物を除いた固形分全体に対し、0.1重量%～30重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満だと、添加物を添加した効果が発揮されにくく、30重量%を超えると、最終的に得られる樹脂硬化物の特性が最終生成物に反映されにくい。

【0109】

本発明に係る樹脂組成物は、さまざまなコーティングプロセスや成形プロセスに用いられて、膜（フィルム）や3次元的形状の成形体を作製することができる。

30

【0110】

本発明の樹脂組成物より得られるポリイミドは、その前駆体のヘミアセタールエステル化部位の脱離性が優れるため保護成分由来の分解残渣の含有が少ない。その為、ポリイミドの耐熱性、寸法安定性、絶縁性等の本来の特性も損なわれておらず、良好である。

例えば、本発明の樹脂組成物から得られるポリイミドの窒素中で測定した5%重量減少温度は、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。特に、はんだリフローの工程を通るような電子部品等の用途に用いる場合は、5%重量減少温度が300℃以下であると、はんだリフローの工程で発生した分解ガスにより気泡等の不具合が発生する恐れがある。

40

ここで、5%重量減少温度とは、熱重量分析装置を用いて重量減少を測定した時に、サンプルの重量が初期重量から5%減少した時点（換言すればサンプル重量が初期の95%となった時点）の温度である。同様に10%重量減少温度とはサンプル重量が初期重量から10%減少した時点の温度である。

【0111】

本発明の樹脂組成物から得られるポリイミドのガラス転移温度は、耐熱性の観点から260℃以上であることが好ましい。半田リフローの工程がある電子部材などでは、重要である。光導波路のように熱成形プロセスが考えられる用途においては、120℃～400℃程度のガラス転移温度を示すことが好ましく、200℃～370℃程度のガラス転移温

50

度を示すことがさらに好ましい。

ここで本発明におけるガラス転移温度は、樹脂組成物から得られるポリイミドをフィルム形状にすることが出来る場合には、動的粘弾性測定によって、 $\tan \delta$ ($\tan \delta = \text{損失弾性率} (E'') / \text{貯蔵弾性率} (E')$) のピーク温度から求められる。動的粘弾性測定としては、例えば、粘弾性測定装置 Solid Analyzer RSA II (Rheometric Scientific 社製) によって、周波数 1 Hz、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ により行うことができる。樹脂組成物から得られるポリイミドをフィルム形状にできない場合には、示差熱分析装置 (DSC) のベースラインの変曲点の温度で判断する。

【0112】

本発明の樹脂組成物から得られるポリイミドは寸法安定性の観点から、線熱膨張係数は 60 ppm 以下が好ましく、0 ppm ~ 40 ppm の範囲がさらに好ましい。半導体素子等の製造プロセスにおいてシリコンウェハ上に膜を形成する場合には、密着性、基板のそりの観点から 0 ppm ~ 25 ppm の範囲がさらに好ましい。ここで、本発明における線熱膨張係数とは、本発明で得られるポリイミド前駆体樹脂組成物から得られるポリイミドのフィルムの熱機械的分析装置 (TMA) によって求めることができる。熱機械的分析装置 (例えば Thermo Plus TMA 8310 (リガク社製) によって、昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を $1\text{ g} / 25000\text{ }\mu\text{m}^2$ として得られる。

【0113】

本発明の樹脂組成物から得られるポリイミドは、同様に寸法安定性の観点から、湿度膨張係数は 40 ppm 以下が好ましく、20 ppm 以下がさらに好ましい。理想的には 10 ppm ~ 0 ppm が好ましい。

ここで、本発明における湿度膨張係数とは、本発明で得られる樹脂組成物から得られるポリイミドのフィルムの湿度可変機械的分析装置 (S-TMA) によって求めることができる。湿度可変機械的分析装置 (例えば Thermo Plus TMA 8310 改 (リガク社製) によって、温度を 25°C で一定とし、湿度を 20 % RH の環境下でサンプルが安定となった状態で、湿度を 50 % RH に変化させ、それが安定となった際のサンプル長の変化を、湿度の変化 (この場合 50 - 20 の 30) で割り、その値を、サンプル長で割った値が湿度膨張係数である。評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を $1\text{ g} / 25000\text{ }\mu\text{m}^2$ として得られる。

【0114】

本発明に係る樹脂組成物からなる膜又は成形体は、公知の方法により作製することができる。例えば膜は、本発明の樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥させて得ることができる。このとき、基板とはポリイミド膜を形成したい対象物であり、銅やステンレス等の金属や、シリコンや金属酸化物、金属窒化物などの無機物、ポリイミドや、ポリベンゾオキサゾールなどの有機物などが例示されるが、本発明においては基板によって密着性等が若干変化するものの、パターン形成や得られる膜の特性については、本質的には変化しないので基板は特に限定されない。

塗布方法についても、スピコート法、ダイコート法、ディップコート法などの手法が挙げられるが、特に限定されず、公知の手法を用いることができる。本発明のパターン形成方法は、どの塗布方法で得られた膜においても用いることができる。

乾燥は、ホットプレートやオーブンなど、適宜、公知の加熱手法を用いることができる。

【0115】

本発明のポリイミド前駆体は、公知の手法によってポリイミドとすることが可能である。通常は、オーブンやホットプレートなどにより加熱することでイミド化を行う場合が多い。

一般にポリアミック酸は 150°C 程度から徐々にイミド化が進行し、 200°C 以上の温度においてほぼイミド化が完了すると言われている。ただし、より高度な信頼性を求める場合には、より完全にイミド化を進行させることが必要であり、その場合は、最終的に得られる

ポリイミド膜の T_g 以上の温度での加熱が理想的である。しかし、一般には $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱すれば十分実用的な信頼性を示すポリイミド膜が得られる。

【0116】

本発明の樹脂組成物の場合、ヘミアセタールエステル結合が、 150°C 程度でほぼ完全に分解することから、 150°C 以下の温度での加熱時間を長くすることで、保護基由来の成分のより完全な脱離を促進することが出来る。加熱時間は長ければ長いほどポリイミド中の残存物を減らす観点からは好ましいが、生産性とのバランスをとる上で 40°C 以上 150°C 以下の範囲の温度で通算 1 分～180 分で加熱されることが好ましく、5 分～120 分の加熱が行われることが、より好ましい。

【0117】

さらにその後、イミド化を完全に進行させるために、目的に応じて $180^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲で加熱を行う。好ましくは、加熱温度の最高温度が 251°C 以上 400°C 以下である。

特に 100°C 以上の温度を加える際には、ポリイミドや基板の酸化を防止するため窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気下で行うことが好ましい。さらに、ポリイミド中への残存物を減らすためには、減圧下で行うことが好ましい。

【0118】

以上に述べたように、本発明に係るポリイミド前駆体は、簡便に安価な原料で合成することが可能であるヘミアセタールエステル結合を有することで、保存安定性が高い。加えて、ヘミアセタールエステル結合を有するポリイミド前駆体は、ヘミアセタールエステル結合が容易に分解し且つヘミアセタールエステル結合の分解によって発生したポリアミク酸以外の分解物の揮発性が高いことにより、最終的に得られるポリイミド膜中への残存物がほとんどない。さらには、ヘミアセタールエステル化は種々の骨格へ適用可能であるので、用いるポリイミド前駆体の骨格の選択の幅が広い。

【0119】

本発明に係るポリイミド前駆体および樹脂組成物は、印刷インキ、接着剤、充填剤、電子材料、光回路部品、成形材料、レジスト材料、建築材料、3次元造形、光学部材等、樹脂材料が用いられる公知の全ての分野・製品に利用できる

【0120】

本発明に係るポリイミド前駆体および樹脂組成物は、広範な構造のポリイミド前駆体を選択できる為、それによって得られる硬化物は、耐熱性、寸法安定性、絶縁性等のポリイミドが特徴的に有する機能を付与することが可能であることから、ポリイミドが適用されている公知の全ての部材用のフィルム、塗膜又は3次元構造物として好適である。

本発明に係るポリイミド前駆体および樹脂組成物は、耐熱性、寸法安定性、絶縁性等の特性が有効とされる広範な分野・製品、例えば、塗料又は印刷インキ、或いは、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ用フィルム、半導体装置、電子部品、層間絶縁膜、配線被覆膜、光回路、光回路部品、反射防止膜、ホログラム、光学部材又は建築材料の形成材料として好適に用いられる。中でも、本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、電子部品用絶縁材料として好適に用いられる。

【0121】

また、本発明においては、本発明に係るポリイミド前駆体及び／又はその熱硬化物、或いは、ポリイミド前駆体樹脂組成物及び／又はその熱硬化物により少なくとも一部分が形成されている電子部品が提供される。ここでその熱硬化物とは、ポリイミド前駆体が熱により一部又は完全にポリイミド化されて硬化した物をいう。

【実施例】

【0122】

(実施例1)

100mlの3つ口フラスコを窒素気流下加熱し、十分乾燥させた後、空気中の水分に対して十分注意しながら、ジメチルアセトアミド溶媒で重合し、アセトンのよって再沈殿生成後、乾燥させたBPDA-ODA (3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と

10

20

30

40

50

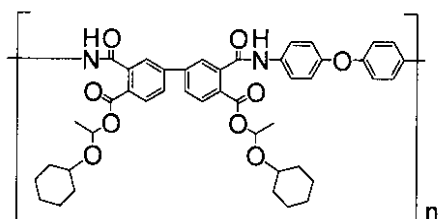
4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルからなるポリアミック酸 (NMRから求めた数平均分子量 $M_n=12000$) の白色固体 0.99g、乾燥させた γ -ブチロラクトン 5 ml を投入し、シクロヘキシルビニルエーテル (CVE) 5 g を添加した。添加してから1時間後に、ポリアミック酸は完全に溶解していなかった。

乾燥させた窒素気流下、室温 (25℃) で、88時間マグネティックスターラーによって攪拌した。当初は、BPDA-ODAが γ -ブチロラクトンに溶解していなかったが、反応の進行とともに固体が溶解していき、褐色の溶液となった。その後、反応液の半分を乾燥させたジエチルエーテルで再沈殿し、下記式で表されるBPDA-ODAのシクロヘキシルビニルエーテル保護体 (ポリイミド前駆体1) の白色固体を定量的に得た。¹H-NMRによって解析を行い6.2ppm付近のヘミアセタールエステル結合の酸素と酸素の間の炭素に結合する水素のピークの積分値とジフェニルエーテルの芳香環の水素のピークの積分比より保護率 (カルボキシル基に対するヘミアセタールエステル結合の反応率) が100%であることを確認した。

10

【0123】

【化13】



20

【0124】

(実施例2～3)

実施例1と同様の条件で、シクロヘキシルビニルエーテルを表1に示す他のビニルエーテル化合物に変化させて合成を行った。いずれの実験もゲル化は起こらずポリイミド前駆体2～3の白色個体を得た。実施例1と同様にして¹H-NMRによって解析を行い、実施例2～3の保護率 (カルボキシル基に対するヘミアセタールエステル結合の反応率) が100%であることを確認した。

30

【0125】

【表1】

表1.

		ビニルエーテル化合物	反応時間
実施例2	ポリイミド前駆体2	イソプロピルビニルエーテル(IPVE)	88
実施例3	ポリイミド前駆体3	sec-ブチルビニルエーテル(SBVE)	88

【0126】

(実施例4)

ポリアミック酸を、BPDA-4PPD-1ODA (酸二無水物は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物) を用い、ジアミンはパラフェニレンジアミンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で4:1で混合し合成したポリアミック酸 (NMRから求めた数平均分子量 $M_n=14000$)、に変えた以外は、実施例1と同様の条件で、ポリイミド前駆体4の合成を行った。

40

【0127】

また同時に実施例1～4で半分残した反応液をポリイミド前駆体樹脂組成物1～4とした。当該ポリイミド前駆体樹脂組成物1～4は、室温で保管後450時間までゲル化や沈殿物の生成等の変化はなかった。

【0128】

50

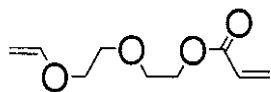
(比較例 1)

実施例 1 と同様の条件で、用いるビニルエーテルを、下記構造式を有する VEEA (日本触媒製) を 5 g に変更して反応を行った。その結果、200 時間後に反応液がゲル化した。

【0129】

【化 14】

VEEA :



【0130】

10

(比較例 2)

実施例 1 と同様の条件で、用いるビニルエーテルを、VEEA (日本触媒製) と n-ブチルビニルエーテルを、モル等量で 1 : 1 で混合したものを 5 g に変更して反応を行った。その結果、290 時間後に反応液がゲル化した。

【0131】

(比較例 3)

実施例 1 と同様の条件で、溶媒を、乾燥させた n-メチルピロリドンに変更して反応を行ったところ、保護率が 25 % となり、本発明のポリイミド前駆体は得られなかった。

【0132】

(比較例 4)

20

実施例 1 と同様の条件で、溶媒を、乾燥させたジメチルアセトアミドに変更して反応を行ったところ、保護率が 26 % となり、本発明のポリイミド前駆体は得られなかった。

【0133】

(比較例 5)

実施例 1 と同様の条件で、溶媒を乾燥させたテトラヒドロフラン : メタノール = 4 : 1 に変更して反応を行ったところ、反応開始後 170 時間後に保護率が 67 % であった。

【0134】

(比較例 6)

実施例 1 の条件で用いるビニルエーテルを、n-ブチルビニルエーテルを 5 g に変更して反応を行ったところ、反応開始後 112 時間後に保護率が 100 % であった (比較ポリイミド前駆体 6)。比較例 6 で半分残した反応液を比較ポリイミド前駆体樹脂組成物 6 とした。

30

【0135】

(比較例 7)

実施例 1 の条件で用いるビニルエーテルを、t-ブチルビニルエーテルを 5 g に変更して反応を行ったところ、反応開始後 48 時間後に保護率が 100 % であった (比較ポリイミド前駆体 7)。比較例 7 で半分残した反応液を比較ポリイミド前駆体樹脂組成物 7 とした。

【0136】

(比較例 8)

40

実施例 1 の条件で用いるビニルエーテルを、エチレングリコールブチルビニルエーテルを 5 g に変更して反応を行ったところ、反応開始後 112 時間後に保護率が 100 % であった (比較ポリイミド前駆体 8)。比較例 8 で半分残した反応液を比較ポリイミド前駆体樹脂組成物 8 とした。

【0137】

(参考例 1)

実施例 1 と同様の条件で、用いるビニルエーテルを、VEEA (日本触媒製) と n-ブチルビニルエーテルを、モル等量で 35 : 65 で混合したものを 5 g に変更して反応を行った。その結果、室温で保管後 350 時間までゲル化や沈殿物の生成等の変化はなかった。

【0138】

50

以上の結果から、2級のビニルエーテル化合物由来の本発明のポリイミド前駆体1～4は、3級のビニルエーテル化合物由来の比較ポリイミド前駆体7よりは反応時間を要するものの、1級のビニルエーテル化合物由来の比較ポリイミド前駆体6や比較ポリイミド前駆体8よりは、短時間で反応が完了することが確認された。

【0139】

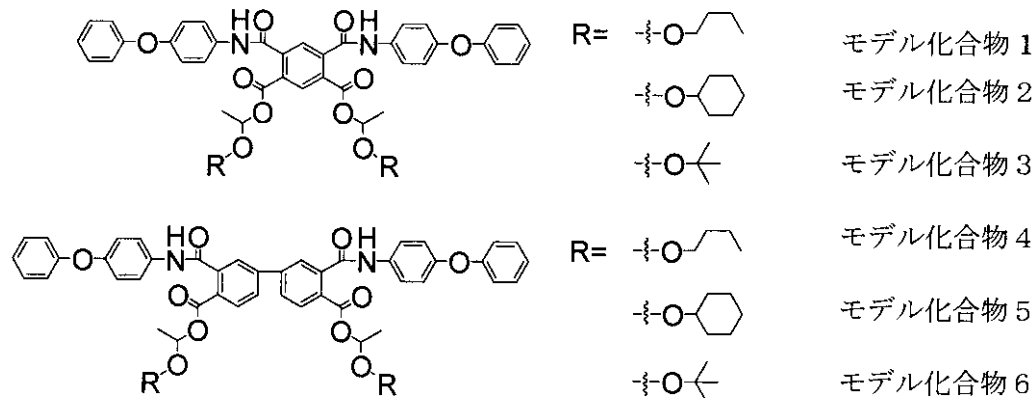
◎モデル化合物の合成

(合成例1～6)

実施例1と同様の手法で、下記の構造のモデル化合物1～6を合成した。いずれの実験もゲル化は起こらず、カルボキシル基の保護率は100%であった。

【0140】

【化15】



【0141】

<保存安定性評価>

上記合成例で得られたモデル化合物1～6の2重量%重ジメチルスルホキシド溶液（非脱水）について、室温で24時間保管後のヘミアセタールエステル結合の分解率を測定した。分解率は、実施例1と同様に¹H-NMRを用いて保護率を測定し、下記式により求めた。

分解率(%) = (1 - 保管後の保護率 / 調製直後の保護率) × 100

【0142】

【表2】

表2. ヘミアセタールエステル結合の構造と24時間後の分解率の関係

酸二無水物	ヘミアセタールエステル結合の分解率(%)		
	ビニルエーテル化合物		
	n-BVE	CVE	t-BVE
	モデル化合物1	モデル化合物2	モデル化合物3
PMDA	100	100	100
	モデル化合物4	モデル化合物5	モデル化合物6
BPDA	56	80	100

PMDA: (ピロメリット酸二無水物)、BPDA: (3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物)

【0143】

PMDA、BPDAともに低線熱膨張係数を示すようなポリイミドに対して用いられる代表的な酸二無水物であるが、この結果より、酸二無水物ではPMDAよりBPDAを用いた方が安定性の高いヘミアセタールエステル結合を形成することが明らかとなった。さらに、保護に用いるビニルエーテル化合物は、3級<2級<1級の順で安定性が高かった（分解率が小さい方が安定）。

溶液中で24時間後にはPMDA系はほぼ完全に分解していることが明らかとなった。

【0144】

10

20

30

40

50

同様の実験を、上記実施例、および比較例で得られたポリイミド前駆体 1、並びに、比較ポリイミド前駆体 6、比較ポリイミド前駆体 7 および比較ポリイミド前駆体 8 の 2 重量 % 重ジメチルスルホキシド溶液（非脱水）について、室温で 24 時間保管後、及び 120 時間保管後のヘミアセタールエステル結合の分解率を測定した。分解率は、実施例 1 と同様に $^1\text{H-NMR}$ を用い、そのピークの積分比より求めた。

【0145】

【表 3】

表3. ポリイミド前駆体の構造と24時間後、120時間後の分解率(%)

	ビニルエーテル化合物	24h	120h
ポリイミド前駆体1	CVE	68	100
比較ポリイミド前駆体6	n-BVE	5	60
比較ポリイミド前駆体7	t-BVE	100	100
比較ポリイミド前駆体8	EGBVE	0	30

10

【0146】

保護基の構造の保存安定性に対する影響は、ポリイミド前駆体においても、モデル化合物における実験と同様の傾向を示した。

また、モデル化合物との比較により、分子量が大きい方が、分解安定性が高くなることも確認された。

20

【0147】

<熱分解性評価>

ポリイミド前駆体 1、並びに、比較ポリイミド前駆体 6、比較ポリイミド前駆体 7 および比較ポリイミド前駆体 8 の 2 重量 % 重ジメチルスルホキシド溶液（非脱水）を用いて、加熱した際の保護率を測定した。保護率は、各温度において NMR チューブ中において 5 分加熱を行ったのち、実施例 1 と同様に $^1\text{H-NMR}$ を用い、そのピークの積分比より求めた。加熱温度と各ポリイミド前駆体の保護率の関係を表したグラフを図 1 に示す。

【0148】

図 1 に示されるように、熱分解性は、上記保存安定性と同様の傾向が示された。この結果より、溶液中では、120℃程度の加熱において、ヘミアセタールエステル結合が全て解

30

裂していることがわかった。比較ポリイミド前駆体 7 は、調製直後は保護率が 100 % であったが測定作業中に保護基の分解が進行し、測定開始時の室温での保護率が 100 % ではなかった。

【0149】

<塗膜の加熱時の安定性評価>

次に、赤外分光を用いて、実際の塗膜における加熱時の安定性を確認した。

サンプルは、ポリイミド前駆体樹脂組成物 1 を用い、クロムめっきされたガラス上に膜厚 $1\ \mu\text{m} \pm 0.1\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成し、ホットプレート上で 1 分間に 5℃の割合で室温から 150℃まで昇温しながらリアルタイムで IR スペクトルを測定した。

得られたスペクトルのうち、アセタール部位由来の $1120\ \text{cm}^{-1}$ のピークについて、初期のピーク強度を 100 と規格化し、ピークの強度を温度に対してプロットした図を図 2 に示す。

40

【0150】

高温領域で約 10 程度の規格化強度のあたりでピーク強度が変化しなくなっている。これは、この部分にスペクトルのベースラインがある、または隣のピークの裾がかかっている為と思われる。そのことから、ポリイミド前駆体 1 は、110℃付近でほぼ完全に保護基が解裂しているものと推定される。

また、加熱に伴い規格化ピーク強度が徐々に小さくなっているのは、膜中に残存するビニルエーテル化合物のピークと重なっていた為、ビニルエーテル化合物の膜からの揮発に伴い、強度が減少したものと考えている。

50

【0151】

溶液での熱分解性評価に比べ、塗膜の場合30～40℃ほど分解温度が上昇していた。これらの結果より、特に、ポリイミド前駆体1については、膜の乾燥などのプロセス中にかかる熱に対して、50℃～80℃という実用的な範囲での熱安定性を示すことが確認された。

【0152】

＜熱重量減少評価＞

ポリイミド前駆体1について、窒素を50 mL/minの流量で流しながら、10℃/minで昇温し熱重量減少を求めた。

その結果、300℃における重量減少が33.6%となった。脱保護及び、イミド化が完全に進行した際の理論的な重量減少33.8%に近い値となり、保護基の脱離反応とイミド化がほぼ完全に進行していることが確認された。このことから、本発明のポリイミド前駆体を用いると、分解物のポリイミド膜中への残存はなく、アウトガスや信頼性低下が起らないことが示唆された。

【0153】

＜赤外分光評価＞

ポリイミド前駆体1およびBPDA-ODAのそれぞれを、窒素雰囲気下、350℃ 1時間（室温からの昇温速度 10℃/min）で熱処理したサンプルについて、各々赤外分光スペクトルを測定したところ、ベースラインが若干ずれていたものの、主要なピークは全て同じ波数であり、ほぼ同じスペクトルを示した。

【0154】

＜イミド化後のガラス転移温度＞

上記ポリイミド前駆体樹脂組成物1とポリイミド前駆体樹脂組成物4を、ガラス上に貼り付けたユーピレックスS 50S（商品名：宇部興産）フィルムに塗布し、80℃のホットプレート上で10分乾燥させた後、乾燥させた後、剥離し、それぞれ膜厚20 μmのフィルムを得た。

同様に、BPDA-ODAおよびBPDA-4PPD-1ODAの15重量% NMP溶液をガラス上に貼り付けたユーピレックスS 50S（商品名：宇部興産）フィルムに塗布し、80℃のホットプレート上で10分乾燥させた後、剥離し、それぞれ膜厚15 μmのフィルムを得た。

上記の4種のサンプルを、窒素雰囲気下、350℃ 1時間加熱し（昇温速度 10℃/分）、ポリイミド前駆体1、ポリイミド前駆体4、BPDA-ODA、BPDA-4PPD-1ODA（それぞれ厚み11 μm±1 μm）、それぞれのイミド化物のフィルムを得た。

【0155】

上記のフィルムを、粘弾性測定装置Solid Analyzer RSA II（Rheometric Scientific社製）によって、周波数1Hz、昇温速度5℃/minで動的粘弾性測定を行った。

その結果、ポリイミド前駆体1のイミド化後のガラス転移温度は、260℃、ポリイミド前駆体4のイミド化後のガラス転移温度は、310℃であり、BPDA-ODAのイミド化後のフィルムは、258℃、BPDA-4PPD-1ODAのイミド化後のフィルムは、308℃であった。

【0156】

＜イミド化後の線熱膨張係数＞

上記ガラス転移温度測定用に作製したフィルム4種を幅5 mm×長さ20 mmに切断し、評価サンプルとして用いた。線熱膨張係数は、熱機械的分析装置Thermo Plus TMA 8310（リガク社製）によって測定した。測定条件は、評価サンプルの観測長を15 mm、昇温速度を10℃/min、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を1 g/25000 μm²とした。

その結果、ポリイミド前駆体1のイミド化後の線熱膨張係数は、42.5 ppm、ポリイミド前駆体4のイミド化後の線熱膨張係数は、19.1 ppm、BPDA-ODAのイミド化

後のフィルムは、43.9 ppm、BPDA-4PPD-1ODAのイミド化後のフィルムは、18.9 ppmであった。

【0157】

＜イミド化後の湿度膨張係数＞

上記ガラス転移温度測定用に作製したフィルム4種を幅5mm×長さ20mmに切断し、評価サンプルとして用いた。湿度膨張係数は、湿度可変機械的分析装置Thermo Plus TMA8310改（リガク社製）によって測定した。温度を25℃で一定とし、湿度を20%RHの環境下でサンプルが安定となった状態で、湿度を50%RHに変化させ、それが安定となった際のサンプル長の変化を、湿度の変化（この場合50-20の30）で割り、その値を、サンプル長で割った値を湿度膨張係数とした。評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を1g/25000μm²とした。

その結果、ポリイミド前駆体1のイミド化後の湿度膨張係数は、21.5 ppmであり、ポリイミド前駆体4のイミド化後の湿度熱膨張係数は、11.3 ppm、BPDA-ODAのフィルムは、21.8 ppm、BPDA-4PPD-1ODAのイミド化後のフィルムは、11.4 ppmであった。

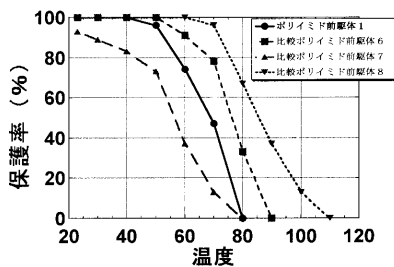
【図面の簡単な説明】

【0158】

【図1】加熱温度と各ポリイミド前駆体の保護率の関係を表したグラフである。

【図2】ポリイミド前駆体1について、アセタール部位由来の1120cm⁻¹のピークの強度を温度に対してプロットした図である。

【図1】



【図2】

