

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4806836号  
(P4806836)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09D 179/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 179/08	A
<b>B05D 3/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B05D 3/02	Z
<b>C08G 73/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 73/10	

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平11-365157	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成11年12月22日(1999.12.22)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2001-181578(P2001-181578A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成13年7月3日(2001.7.3)	(74) 代理人	100099139
審査請求日	平成18年10月27日(2006.10.27)		弁理士 光来出 良彦
前置審査		(72) 発明者	安藤 雅之
			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
		(72) 発明者	池上 圭
			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
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐熱性コーティング用組成物、有機溶媒可溶性ポリイミド、高耐熱性被膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - テトラカルボン酸二無水物と、 2 , 2 ' - ベンジジンジスルホン酸を少なくとも含む三価又は四価のジアミンとから誘導された有機溶媒可溶性ポリイミドを含む高耐熱性コーティング用組成物を有機溶媒に溶解してコーティング溶液となし、該コーティング溶液を基材にコーティングし、乾燥した後、300 ~ 500 において加熱処理することにより脱スルホン酸基反応されて前記有機溶媒に不溶性となっている高耐熱性被膜であって、

前記有機溶媒可溶性ポリイミドは、NMPで希釈したポリイミド濃度0.5%で80 において不溶物がなく、且つ、m-クレゾールで希釈したポリイミド濃度5%で80 において不溶物がない有機溶媒溶解性であることを特徴とする高耐熱性被膜。

【請求項2】

前記ジアミンの総モル数の10 ~ 100%が、2 , 2 ' - ベンジジンジスルホン酸であり、残りのジアミンが、4 , 4 ' - ジアミノフェニルエーテル、4 , 4 ' - ジアミノフェニルスルホン、4 , 4 ' - ジアミノフェニルメタン、及び2 , 2 ' - トリフルオロメチルベンジジンから選ばれた1種以上の混合物である請求項1記載の高耐熱性被膜。

【請求項3】

前記有機溶媒可溶性ポリイミドは、重量平均分子量が8,000 ~ 1,000,000 であることを特徴とする請求項1又は2記載の高耐熱性被膜。

【請求項4】

前記有機溶媒溶解性ポリイミドは、酸価が10mg KOH/g以上200mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項記載の高耐熱性被膜。

【請求項5】

前記高耐熱性被膜の熱膨張係数が $5 \times 10^{-6}$ 以下である請求項1乃至4の何れか1項記載の高耐熱性被膜。

【請求項6】

前記脱スルホン酸基反応されて有機溶媒不溶性となっている被膜中に、スルホン酸基が分解されることにより生じたOH基が残存していることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項記載の高耐熱性被膜。

【請求項7】

耐熱性がDMA法によるガラス転移点400以上であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項記載の高耐熱性被膜。

【請求項8】

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物と、2,2'-ベンジジンジスルホン酸を少なくとも含む三価又は四価のジアミンとから誘導された有機溶媒可溶性ポリイミドを含む高耐熱性コーティング用組成物を有機溶媒に溶解してコーティング溶液となし、該コーティング溶液を基材にコーティングし、乾燥した後、300～500において加熱処理することにより脱スルホン酸基反応を行わせることを特徴とする高耐熱性被膜の製造方法。

【請求項9】

前記加熱処理は、300～400において、3分～120分であることを特徴とする請求項8記載の高耐熱性被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エンジンやモータ周りの摩擦熱が発生する箇所の耐熱性コーティング組成物、電気電子部品、配線基板の部材等を構成する材料として、耐熱性を必要とされる部位に用いられる樹脂に関し、特に多層プリント基板の絶縁層の材料として用いることのできる高耐熱性コーティング用組成物、有機溶媒可溶性ポリイミド、高耐熱性被膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気電子部材に用いられるような高分子材料はプロセス上、高熱が加わる場合が多く、高い耐熱性が求められる。高分子材料が使用された電気電子製品としても、耐熱性、耐水性、高い機械強度、低膨張性が求められる。一般に芳香環を骨格に有する高分子は剛直性が高く、耐熱性（熱分解温度、熱膨張係数、ガラス転移温度等）、機械強度（弾性率、塗膜硬度等）、耐薬品性、耐水性等に優れたものである。しかしながら、通常このように優れた特性を有する高分子は有機溶媒に不溶で、フィルム状、塊状の形態となっているので、このような形態の高分子を様々な分野で用いる場合には、成形加工に困難を伴う。

【0003】

したがって、作業性の向上のためには、上記優れた性質に加えて、塗布が可能な有機溶媒溶解性を示す樹脂の出現が望まれる。また、プリント配線基板の製造において、絶縁層の形成時には有機溶媒可溶性であることが作業適性上望ましい。さらに、電気電子部材に用いられる高分子材料は低弾性率或いは低熱膨張率のいずれかであることが求められる。

【0004】

通常、高分子材料に低熱膨張性を与えると、塗膜剛直性が増し、溶剤可溶性が損なわれるという相反する傾向にある。このような相反する物性が両立した材料を得るため、一般的には、ポリアミド酸型樹脂が用いられる。該ポリアミド酸型樹脂は有機溶媒可溶性であることから、有機溶媒に溶解してなるポリアミド酸型樹脂溶液を基材に塗布し、加熱して脱水閉環させポリイミド被膜を得ることが行われている（上田，望月，高分子加工，47（

10

20

30

40

50

12), 12, (1998))。

【0005】

このポリアミド酸型樹脂の問題点として、ポリアミド酸を加熱して脱水反応を行わせ閉環イミド化するため、塗膜の硬化収縮が大きく、塗膜にクラック等欠陥が生じ易いという問題点がある。このような問題点を回避するために、ポリアミド酸型樹脂でない、閉環したポリイミドの状態に溶剤に溶け、かつ低熱膨張率である樹脂材料の出現が望ましい。

【0006】

このような要望に対し、Harrisらは剛直な骨格のモノマーの側鎖に嵩高い基を導入させ溶剤可溶性と低熱膨張率を両立した閉環型ポリイミドを得ている(Harris, Cheng, Polymer, 37(22), (1996)9)。また、Aumanらは、

10

【0007】

非常に嵩高く環状になった新規のモノマーを合成し、溶剤可溶性低熱膨張率閉環型ポリイミドを得ている(Auman, Trofimenko, Polymer for Microelectronics, Chapt 34, (1994))。

一方、水溶性ポリイミドとして、Galinaらが、2,2'-disulfobenzidin(BzDSFA)を用いたポリイミド材料の開発を行っている(Timofeeva, Khokhlof, Macromol Symp. 106, (1996))。この研究ではジアミンとしてBzDSFA、酸無水物として1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride(NTCDA)を用い、極性の大きなスルホン

20

【0008】

酸基の効果で水溶性を有するポリイミドの合成に成功している。

しかしこれらは何れもモノマーの合成経路が複雑で収率が低いため、コスト上の問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の一番目の目的は、剛直性が高く、耐熱性(熱分解温度、熱膨張係数、ガラス転移温度等)、機械強度(弾性率、塗膜硬度等)、耐薬品性、耐水性等に優れた、本来有機溶媒不溶性の芳香環を骨格に有する高分子に、有機溶媒可溶性を付与し、作業性に優れた、高耐熱性コーティング用組成物、高耐熱性被膜及びその製造方法を提供することである。

【0010】

本発明の二番目の目的は、ポリアミド酸の溶液を用いることなく、作業性に優れ、且つ保存安定を良好にした、有機溶媒可溶性のポリイミド自体を提供し、該有機溶媒可能性ポリイミドを高耐熱性コーティング用組成物を提供し、該高耐熱性コーティング用組成物を用いた被膜形成方法及び高耐熱性皮膜を提供することである。

30

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明を完成させるにあたり、まず有機溶媒可溶性について、本発明者らは本来有機溶媒不溶性芳香族樹脂の高分子構造内に、スルホン酸基の様な極性の大きな官能基を導入することにより、溶媒溶解性が、水に対してだけではなく非プロトン性極性溶媒に対しても向上することを発見した。

40

【0012】

さらに、前記Galinaらの水溶性ポリイミドを用いて製膜したものを、加熱処理することにより、脱スルホン酸基反応が起こり、耐有機溶媒性、耐熱性が良好で熱膨張の極めて低いフィルムとなることを発見した。脱スルホン酸基反応は、p-トルエンスルホン酸が、水酸化ナトリウムと共に固相中で加熱されることによりp-クレゾールとなるものが有名である。我々は、各種分析手段を用いることによりポリマーマトリックス中においても、前述のような脱スルホン酸基反応が起こり、その結果、溶解性が低下し耐有機溶媒性が良好な樹脂組成物となることを確認した。

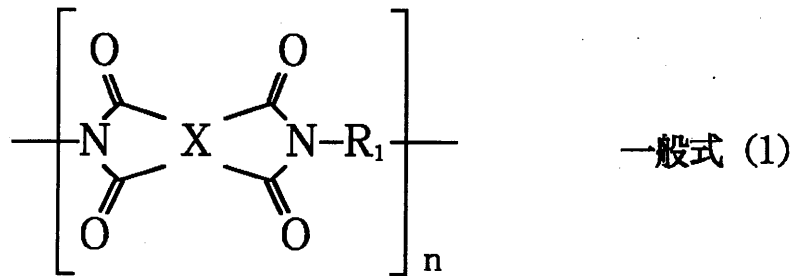
【0021】

前記した目的を達成するための本発明における高耐熱性被膜は、下記一般式(1)

50

【 0 0 2 2 】

【 化 2 】



10

【 0 0 2 3 】

( X は、有機酸二無水物から誘導される四価の有機基、 R<sub>1</sub> は三価又は四価のジアミンから誘導される有機基であり且つ、骨格中にスルホン酸基及び / 又はスルフィン酸基を樹脂全体の重量の 1 ~ 3 0 % 含有し、 n は 3 ~ 8 0 0 の整数を示す。 )

で表される、骨格中にスルホン酸基及び / 又はスルフィン酸基を有する有機溶媒可溶性ポリイミドを含む高耐熱性コーティング組成物により製造された被膜が、脱スルホン酸基及び / 又は脱スルフィン酸基反応されて前記有機溶媒に不溶性となっていることを特徴とする高耐熱性被膜である。

20

【 0 0 2 4 】

本発明の高耐熱性コーティング用組成物における、前記四価の有機基は、有機酸二無水物を用いることができる。該有機酸二無水物には、ピロメリット酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレントトラカルボン酸二無水物、又は 3, 3', 4, 4' - ビフタル酸二無水物から選ばれた 1 種以上の混合物を使用することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の高耐熱性コーティング用組成物における、前記ジアミンは、スルホン酸基及び / 又はスルフィン酸基を 3 ~ 1 0 0 モル % 含むジアミンであることが好ましい。ジアミンの総モル数の 1 0 ~ 1 0 0 % が、2, 2', - ベンジジンスルホン酸であり、残りのジアミンが、4, 4' - ジアミノフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノフェニルメタン、及び 2, 2' - トリフルオロメチルベンジジンから選ばれた 1 種以上の混合物であることが好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

本発明の高耐熱性被膜の製造方法は、前記した高耐熱性コーティング用組成物を有機溶媒に溶解して樹脂溶液となし、該樹脂溶液を成形し、乾燥することを特徴とする。本発明の高耐熱性被膜の製造方法は、前記乾燥の後に、引き続き、加熱処理することにより脱スルホン酸基及び / 又は脱スルフィン酸基反応を行わせることが好ましい。本発明の高耐熱性被膜の製造方法において、加熱処理は、3 0 0 ~ 5 0 0、より好ましくは 3 0 0 ~ 4 0 0 において、3 分 ~ 1 2 0 分で処理することが望ましい。このような加熱処理を経た高耐熱性被膜中には、スルホン酸基及び / 又はスルフィン酸基が分解されることにより OH 基となっているものもある。

40

【 0 0 2 7 】

本発明の高耐熱性被膜の製造方法における成形には、高耐熱性コーティング用組成物を有機溶媒に溶解してコーティング溶液とし、該コーティング溶液を基材にコーティングして高耐熱性被膜を形成することができる。

【 0 0 2 8 】

さらに本発明の高耐熱性コーティング用組成物について具体的に説明する。

【 0 0 2 9 】

ポリイミド

本発明における高耐熱性コーティング用組成物は、前記一般式 ( 1 ) で表される、骨格

50

中にスルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を有する有機溶媒溶解性ポリイミドを含む。具体的には、テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応生成物であるポリイミドであって、骨格中にスルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を有し、酸価が  $10 \text{ mg KOH/g}$  以上  $200 \text{ mg KOH/g}$  以下である有機溶媒可溶性ポリイミドであれば特に限定されない。

【0030】

ポリイミドにスルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を導入する方法は、ポリイミド原料として、スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を有するジアミン、及び/又はスルホン酸を有する酸無水物を用いて、構造中にスルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を導入する方法、または、濃硫酸等のスルホン酸化試薬を用いて、ポリイミドの構造内にスルホン酸を導入する方法などが挙げられるが特に限定されない。また後者の場合、ポリアミド酸の状態に構造内にスルホン酸基を導入し、その後、イミドへの閉環を行ってもよい。

10

【0031】

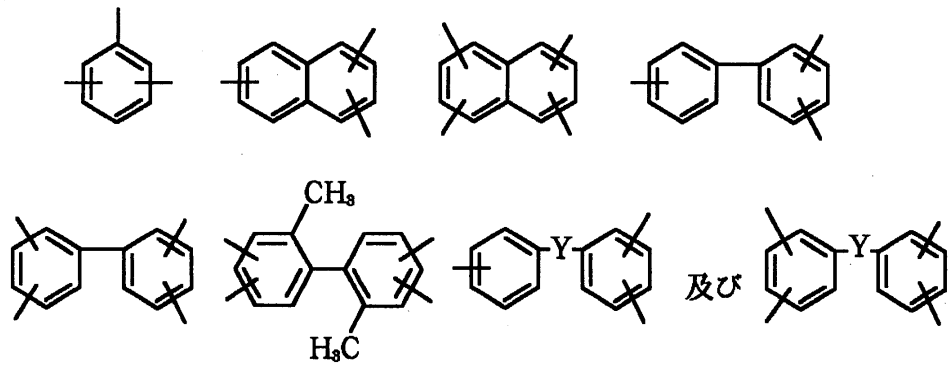
スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を有するジアミンとしては、得られるポリイミド膜の機械特性、耐熱性、接着性および成膜性の観点から、3価または4価のジアミンである。その好ましい3価または4価の構造式の例を下記の一般式(2)に示す構造式群から選ばれたものが挙げられるがこれに限定されるものではない。式(2)における3価または4価の有機基のうち、2個の有機基がアミノ基であり、残りの1又は2個の有機基はスルホン酸基である。

【0032】

20

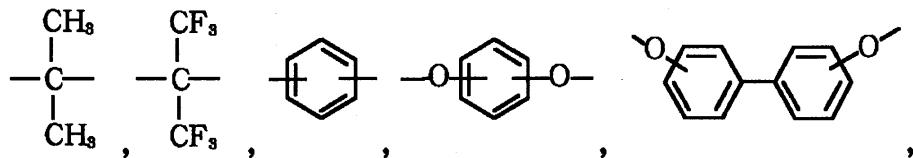
【化3】

## 構造式群 (一般式 (2))

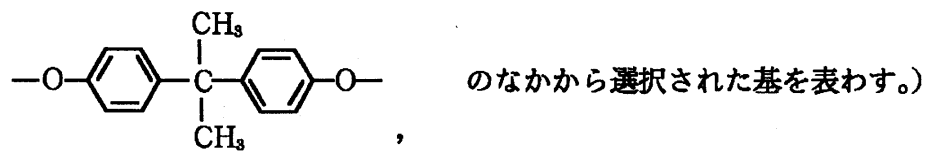
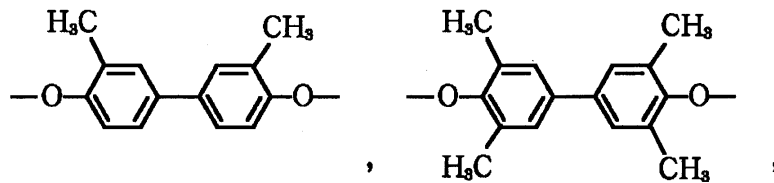


10

(但し、Yは $-\text{O}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ 、 $-\overset{\text{O}_2}{\text{S}}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-$ 、 $-\text{O}-$ 、



20



30

【0033】

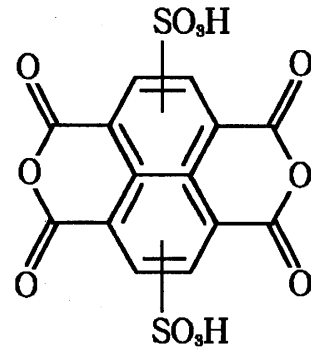
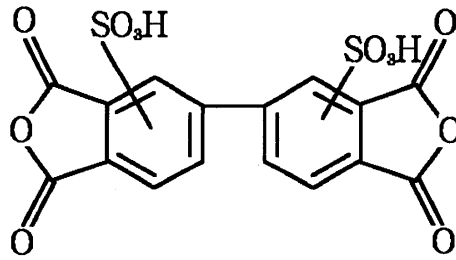
また、スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を有する酸無水物として、下記の一般式(3)に示す構造式群から選ばれたものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0034】

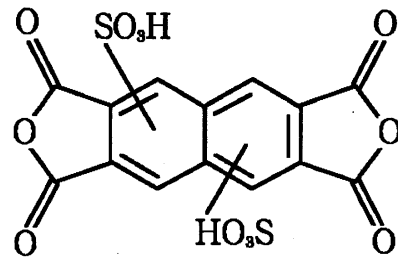
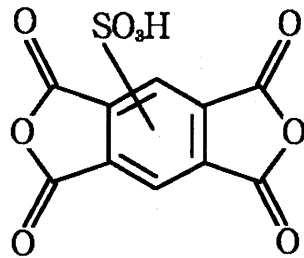
【化4】

40

## 構造式群 (一般式 (3))



10



20

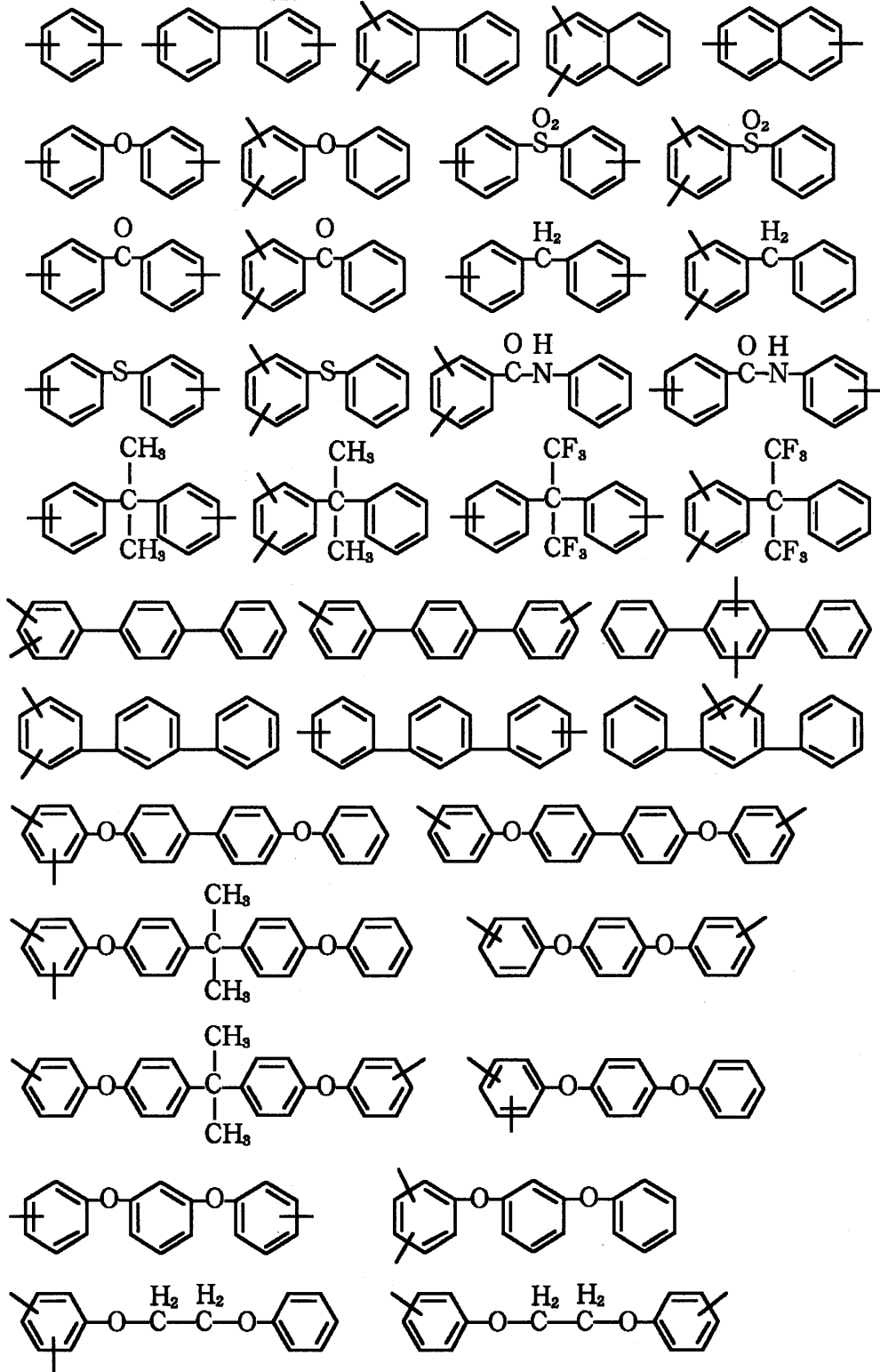
## 【0035】

また、一般的なジアミンとしては得られるポリアミド膜の機械特性、耐熱性、接着性および成膜性の観点から、2価の有機基である。その好ましい例を下記構造式群(一般式(4))及び一般式(5)に挙げる。なおポリアミドを形成するジアミンは、これらが単一で構成していてもいいし混在していてもいい。

## 【0036】

## 【化5】

構造式群 (一般式 (4))



10

20

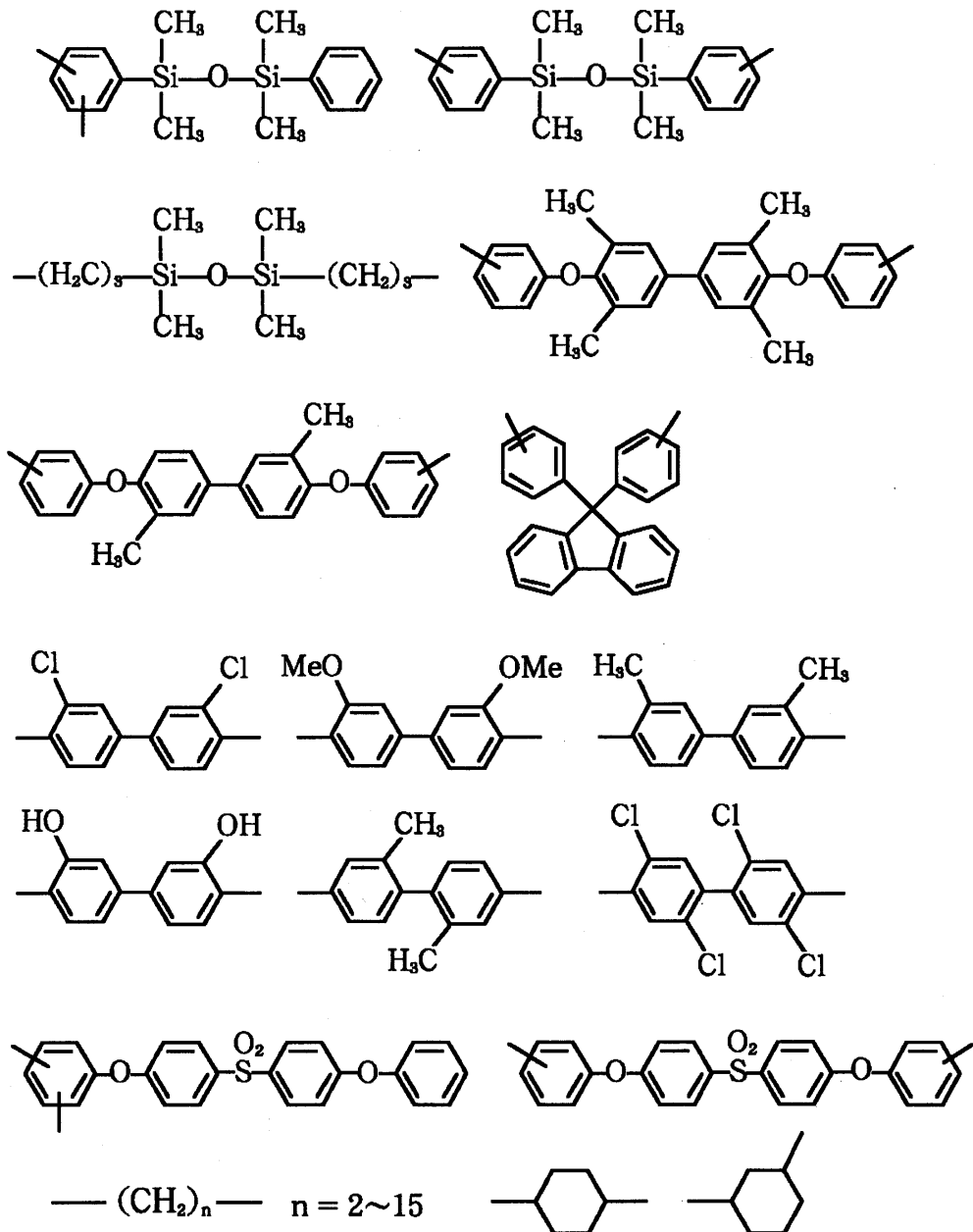
30

40

【 0 0 3 7 】

【 化 6 】

## 構造式群 (一般式 (5))



10

20

30

## 【0038】

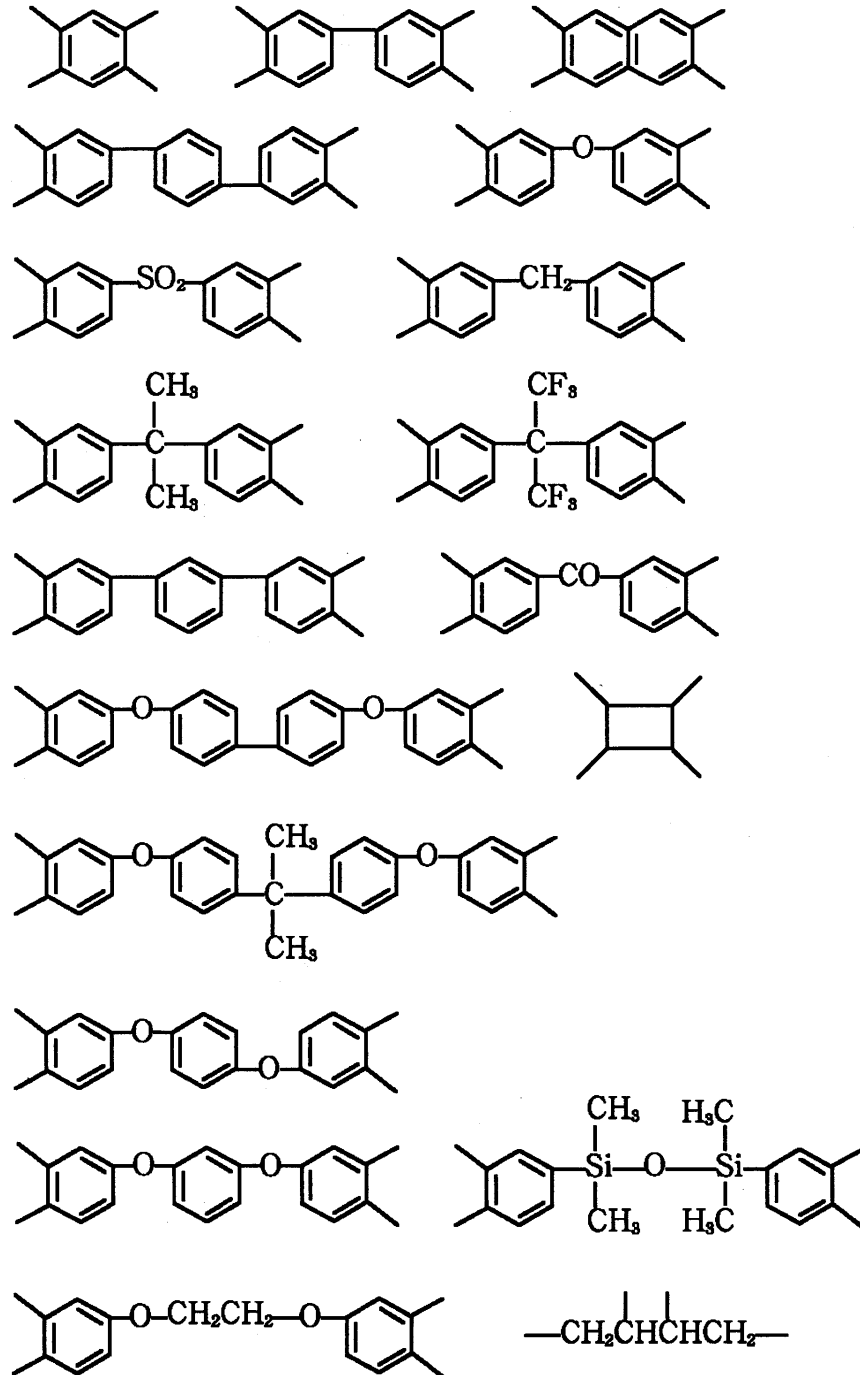
テトラカルボン酸二無水物としては、一般にポリイミドに用いられているテトラカルボン酸二無水物が使用できるが、得られるポリイミドの機械特性、耐熱性、接着性および成膜性の観点から、4価の有機基が好ましい。その好ましい例を下記構造式群(一般式(6))に挙げる。これらのうち特に、3,3',4,4'-ビフタル酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレントetraカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、またはこれらの混合物は、汎用的である為安価でしかも比較的熱膨張率が低いポリイミドが得られる。このため、他のテトラカルボン酸二無水物に比べて有利である。

40

## 【0039】

## 【化7】

## 構造式群 (一般式 (6))



10

20

30

40

## 【0040】

酸価が  $10 \text{ mg KOH/g}$  以下であると、溶解性が低下し、有機溶媒可溶性を示さない。また、高度の耐吸水性を求める場合、酸価が  $200 \text{ mg KOH/g}$  以上のポリイミド溶液を塗布して、塗膜にした際、吸水性が高く、高温高湿下においた際、信頼性が低下するという問題があるが、高度の信頼性を必要としなければ室温で放置した場合でも膨潤等起こすことはないため、特に問題はない。

## 【0041】

本発明における有機溶媒溶解性ポリイミドは、主に *m*-クレゾール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、フェノール、*n*-メチル-2-ピロリドン(略語：NMP)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(略語：DMF)、*N,N*-ジメチルアンモニウムクロライド(略

50

語：DMAc)、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド(略語：DMSO)、スルホラン等の有機極性溶媒に可溶性であるが、ポリイミドの組成によっては水、アセトン、THF等の汎用有機溶媒にも可溶となる。

【0042】

更に本発明で熱処理後に得られたポリイミドフィルムは10%熱分解温度が、好ましくは250以上、より好ましくは350以上、特に好ましくは、450以上であることが、多層基板等の電子部材に用いる場合において、耐熱性という観点から好ましい。

【0043】

本発明における有機溶媒溶解性ポリイミドのイミド化率は好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上がよい。イミド化率が85%以下では、ポリイミド溶液の保存安定性が低下する。

10

【0044】

本発明における有機溶媒溶解性ポリイミドの重量平均分子量は8,000~1,000,000が好ましい。特に好ましくは20,000~80,000である。分子量が8000以下であると、均一な塗膜を得難く、1,000,000以上では高濃度の溶液が得られずプロセス適性が悪い。

【0045】

分子量測定は東ソー(株)製高速GPC装置を用いた。用いたカラムは東ソー(株)製TSKgel M(商品名)、有機溶媒はNMP 1リットルに対し、バッファとして+50mmolリン酸+50mmol LiBrを溶解させたものを用い、流速0.5cc/minで行った。

20

【0046】

有機酸二無水物

本発明における有機溶媒溶解性ポリイミドに用いられる有機酸二無水物は特に限定されないが、具体的には、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、2,3,3',4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ無水物、3,4,3',4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、ビス(ジカルボキシルフェニル)プロパン二無水物、4,4'〔2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン〕ビス(1,2-ベンゼンジカルボン酸ジ無水物)(6FDA)、ピストリフルオロメチル化ピロメリット酸、ビス(ジカルボキシルフェニル)スルホン二無水物、ビス(ジカルボキシルフェニル)エーテル二無水物、チオフェンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジントトラカルボン酸二無水物等の芳香族酸ジ無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタテトラカルボン酸二無水物、ピシクロオクテンテトラカルボン酸、ピシクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、5(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)3-メチル-3シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等の脂肪族酸ジ無水物をあげることができる。これらは単独、又は二種以上の組み合わせで使用される。また、スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を有するジアミン及び/又は酸無水物と組み合わせ用いても良い。ポリイミドにする場合、これらの組み合わせが有機溶媒可溶となる組成を選ぶ必要がある。

30

40

【0047】

芳香族ジアミン

本発明における有機溶媒溶解性ポリイミドに使用される芳香族ジアミンには特に限定されないが、具体的には、2,4(又は、2,5-)ジアミノトルエン、1,4-ベンゼンジアミン、1,3-ベンゼンジアミン、6-メチル1,3-ベンゼンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-1,1'-ジフェニル、4,4'-アミノ-3,3'-ジメトキシ-1,1'-ジフェニル、4,4'-メチレンビス(ベンゼンアミン)、4,4'-オキシビス(ベンゼンアミン)、3,4'-オキシビス(ベンゼンアミン)、3,3'-カルボキニル(ベンゼンアミン)、4,4'-チオビス(ベンゼンアミン)、4

50

、4'-スルホニル(ベンゼンアミン)、3,3'-スルホニル(ベンゼンアミン)、1-メチルエチリジン4,4'-ビスベンゼンアミン)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、1,5-ジアミノナフタレン、1-トリフルオロメチル2,2,2-トリフルオロエチルリジン4,4'-ビス(ベンゼンアミン)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ビス-4(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、2,6-ジアミノピリジン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルピフェニル、2,2-ビス(4(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、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-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エチル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、ベンジジン-3,3-ジカルボン酸、4,4'-(または、3,4'-、3,3'-、2,4'-)ジアミノ-ピフェニルエーテル、ジアミノシラン化合物等をあげることができる。

10

## 【0048】

これらは単独でも二種以上混合したポリイミド組成物とすることができる。また、スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を有するジアミン及び/又は酸無水物と組み合わせても良い。これらの組み合わせを選ぶ際、これらの組み合わせが有機溶媒可溶となる組成を選ぶ必要がある。

## 【0049】

20

ポリマーにスルホン酸基やスルフィン酸基を導入する方法として、スルホン化剤として、硫酸、メタンスルホン酸、クロロ硫酸、発煙硫酸等を用いて導入する方法が通常である。また、モノマーの段階からスルホン酸基やスルフィン酸基を有するものを用いる場合もある。どの方法でスルホン酸やスルフィン酸を導入しても良い。

## 【0050】

高分子骨格中にスルホン酸基を導入する方法としては、スルホン酸基を持つ分子を原料とし高分子を合成する方法の他に、硫酸中で攪拌するという非常に簡便な方法も可能である。

## 【0051】

スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基が導入された高分子は、同じ構造で導入しないものに比べて極性有機溶媒に対する溶解性が向上する。

30

## 【0052】

本発明の溶媒溶解性ポリイミドにおいて、高分子へのスルホン酸基及び/又はスルフィン酸基導入量はスルホン酸基換算で、樹脂全体の重量の1~30%が好ましい。スルホン酸基導入量が1重量%未満では有機溶媒可溶性が低い。一方、スルホン酸基導入量が30重量%を超えると、加熱処理後の高分子の吸湿性が大きく絶縁信頼性は低下する。

## 【0053】

本発明における脱スルホン酸基反応及び/又は脱スルフィン酸基反応の処理条件は、スルホン酸基及び/又は脱スルフィン酸基のおかれた環境によるため、各物質それぞれ固有のものである。

40

## 【0054】

本発明の高耐熱性被膜中に、スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基が熱分解されることによりOH基となっているものもある。

## 【0055】

## 【実施例】

以下に本発明の詳細を説明する。

## 【0056】

下記に示す実施例において用いた次の化合物の入手先を示す。

## 【0057】

2,2'-ベンジジンジスルホン酸(略語: BzDSA)は東京化成社のものを50

50

で24時間乾燥させた後、用いた。

【0058】

3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (略語: BPDA)、ナフタレン-1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物 (略語: NTCD A)、ピロメリット酸無水物 (略語: PMDA) は東京化成社のものをそのまま用いた。

【0059】

4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (略語: D A D E)、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル (略語: T F M B)、p - フェニレンジアミン (略語: p - P D A) は和歌山精化社のものをそのまま用いた。

【0060】

〔参考例1〕

o - クレゾール中で次のようにして参考例1のポリイミドAを一段階で合成した。o - クレゾール100g中にBzDSFA 2.85mmol、4, 4 - DPE 16.15mmolを入れ、室温で40分撹拌した。BzDSFAのクレゾールに対する溶解性が低く、この状態では若干不溶物が残る為、トリエチルアミンを0.0078mol添加し、設定温度70 (内温60~70)で撹拌し均一な溶液にした。その後43に液温を下げ、触媒として安息香酸を0.014mol添加した。その後、酸無水物NTCD A 9.5mmol、BPDA 9.5mmolを添加し、設定温度55 内温50 まで上昇させ撹拌を行い均一な溶液を得た。その後、設定温度を210、内温180 に上昇させ、内温180 で3時間撹拌し、イミド化反応を行った。

【0061】

反応終了後、はじめにメタノール600ml / 濃塩酸30ml、その後メタノール500mlを投入し再沈殿を行った。その後ミキサーにて粉碎。その後メタノール500ml中で撹拌洗浄を2回行った。その後温風乾燥を70 で12時間行い、収量6.6gを得た。得られたポリマーをポリイミドAとした。

【0062】

〔参考例2〕

o - クレゾール中で次のようにして参考例2のポリイミドBを一段階で合成した。o - クレゾール 104g中にBzDSFA 2.85mmol、TFMB 16.15mmolを入れ、室温で10分撹拌した。BzDSFAのクレゾールに対する溶解性が低く、この状態では若干不溶物が残る為、トリエチルアミンを0.0078mol添加し、設定温度70 (内温60~70)で撹拌し均一な溶液にした。その後43に液温を下げ、触媒として安息香酸を0.012mol添加した。その後、酸無水物BPDA 19mmolを添加し、内温40 で30分撹拌を行った。その後、設定温度を210、内温180 に上昇させ、内温180 で3時間撹拌し、イミド化反応を行った。

【0063】

反応終了後、はじめにメタノール600ml / 濃塩酸30ml、その後メタノール500mlを投入し、再沈殿を行った。その後ミキサーにて粉碎。その後メタノール500ml中で撹拌洗浄を2回行った。その後温風乾燥70 で12時間行い、収量6.6gを得た。得られたポリマーをポリイミドBとした。

【0064】

〔参考例3〕

o - クレゾール中で次のようにして参考例3のポリイミドCを一段階で合成した。o - クレゾール100g中にBzDSFA 2.85mmol、4, 4 - DPE 16.15mmolを入れ、室温で10分撹拌した。BzDSFAのクレゾールに対する溶解性が低く、この状態では若干不溶物が残る為、トリエチルアミンを0.0078mol添加し、設定温度70 (内温60~70)で撹拌し均一な溶液にした。その後43に液温を下げ、触媒として安息香酸を0.014mol添加した。その後、酸無水物BPDA 4.75mmol、NTCD A 14.25mmolを添加し、内温50 で30分撹拌を行った。その後、設定温度を210、内温180 に上昇させ、内温180 で3時間撹拌

10

20

30

40

50

し、イミド化反応を行った。

【0065】

反応終了後、はじめにメタノール600ml / 濃塩酸30ml、その後メタノール500mlを投入し再沈殿を行った。その後ミキサーにて粉碎し、その後メタノール500ml中で攪拌洗浄を2回行った。その後温風乾燥70 で12時間行い、収量6.9gを得た。得られたポリマーをポリイミドCとした。

【0067】

〔実施例〕

o-クレゾール中で次のようにして本実施例のポリイミドDを一段階で合成した。o-クレゾール100g中にBzDSFA 0.023molをいれ、50 で30分攪拌した。BzDSFAのクレゾールに対する溶解性が低く、この状態では若干不溶物が残る為、トリエチルアミンを0.0604mol添加し、80 で攪拌し均一な溶液にした。その後50 に液温を下げ、触媒として安息香酸を0.0144mol添加し液温を70 まで上昇させながら約20分攪拌した。その後NTCDAを0.02187mol添加し液温70 のまま60分攪拌を行った。その後NTCDAを1.1264mmol添加し液温70 のまま30分攪拌を行った。その後、液温を160 に上げ、15時間イミド化反応を行った。

【0068】

反応終了後、o-クレゾール、NMP100mlに希釈した。その後メタノール/concHCl=9/1vol比溶液に投入し、再沈殿を行った。その後ろ過を行い、メタノール1500ml中で洗浄ろ過、メタノール1000ml中、メタノール還流を行いながら熱洗浄ろ過を行った。減圧乾燥を室温で24時間行い、収量13.6gを得た。得られたポリマーをポリイミドDとした。

【0069】

溶解性評価

各ポリイミドを30ccサンプル管瓶に採取し、NMP、m-クレゾール、イオン交換水で20倍、200倍希釈し、ホットプレート付き電磁スターラーで80 設定で攪拌した。目視で不溶物を確認した。その結果を下記の表1に示す。

【0070】

【表1】

	NMP	m-クレゾール	イオン交換水
ポリイミドA	○	○	×
ポリイミドB	○	○	×
ポリイミドC	△	○	×
ポリイミドD	△	○	○

○：5%で不溶物無し。

△：0.5%で不溶物無し。

×：0.5%で不溶物あり。

【0071】

以下に、前記ポリイミドDについての熱重量分析の結果を示す。図1はポリイミドDの各

種温度（横軸）における重量（縦軸）減少を示すグラフである。図2はポリイミドDを300と350の一定の温度に保った場合の経過時間（横軸）に対する重量（縦軸）減少を示すグラフである。

【0072】

図1からは、320を過ぎた辺りから急激な重量減少があり、丁度70～75%の間で重量減少が収まっているのがわかる。仮に脱スルホン酸基反応が起こり、二酸化硫黄が発生したとした時の理論量と近い値である。図1からはポリイミドDが450程度の耐熱性を有することが分かる。また、図2からは、ポリイミドDが、300で加熱を続けた場合より、350で加熱を続けた場合の方が重量減少が収まるのが早くなっていることがわかる。以上の結果より、ポリイミドDについての熱処理条件は350の方が好ましいことがわかる。

10

【0074】

また、加熱処理中に発生したガスをGC-MS〔GC：ガスクロマトグラフィー装置（GC-17A：商品名、島津製作所製）及びMS：マススペクトル装置（QP-5000：商品名、島津製作所製）を連結した装置〕を用い315で加熱し、分析することにより同定した。該装置のしくみは、GCで各成分毎に分離して出てきたガスをMSにかけてそのガスの成分を特定するものである。図3はGCを出てきた後のフラクションピークを示したグラフである。図3によれば、ポリイミドDの加熱によって残留有機溶媒（NMP、o-クレゾール）の揮発とSO<sub>2</sub>の発生が確認された。これらの結果を総合すると、ポリイミドDの加熱によって高分子骨格中において脱スルホン酸基反応が起こっていることが分かる。それゆえに、耐有機溶媒性が向上するものと考えられる。

20

【0075】

熱膨張係数評価

ポリイミドワニスを10cm×10cm膜厚12μmの銅箔上にコーティングし、12030分オープンにて乾燥した。その後35070分窒素雰囲気下において熱硬化を行い、10～20μm膜厚の塗膜を形成した。その後、液温50、45ボーム塩化第二鉄中において銅箔のエッチングを行い、ポリイミドフィルムを得た。長さ約2cm、幅5mmに切り出し、Rigaku社製ThermoPlus II TMA8310を用いて熱膨張係数の測定を行った。測定条件は荷重10g、温度範囲室温～350、昇温速度10/分で行った。熱膨張係数は100から軟化点温度までの平均をとった。その結果を下記の表2に示す。

30

【0076】

【表2】

	熱 膨 張 係 数
ポリイミドA	$31.9 \times 10^{-6}$
ポリイミドB	$39.8 \times 10^{-6}$
ポリイミドC	$26.5 \times 10^{-6}$
ポリイミドD	$5 \times 10^{-6}$ 以下

40

【0077】

吸水性評価

50

熱膨張係数測定と同様の方法で、10×10cm、膜厚10～20μmのポリイミドA、B、C、Dの各フィルムを得た。リファレンスとして、Kapton100Hフィルム（商品名、東レ・デュポン社製）を用いた。ドライボックスで湿度を変化させた場合の重量変化を測定することにより、吸湿性の湿度依存性を調べた。図4に横軸に湿度、縦軸に重量変化（％）をとったグラフを示す。図4において、○はポリイミドA、△はポリイミドB、□はポリイミドC、×はポリイミドD、\*はKaptonを示す。図4によれば、スルホン酸量の多いポリイミドDでは吸水性は非常に高くなるが、スルホン酸量を減らすことにより、吸水性をリファレンスフィルム並みに低減させることができることが分かる。

【0078】

ポリイミドDでは、吸水性が高いが、ポリイミドA、B、Cでは吸水性もKaptonなみで熱膨張係数も $27 \times 10^{-6}$ から $40 \times 10^{-6}$ 程度のものであることができた。

10

【0079】

耐熱性評価

ポリイミドワニス（10cm×10cm膜厚12μm）の銅箔上にコーティングし、120～30分オープンにて乾燥した。その後、350～70分窒素雰囲気下において熱硬化を行い、約10μm膜厚の塗膜を得た。その後、液温50℃、45ボーム塩化第二鉄中において銅箔のエッチングを行い、ポリイミドフィルムを得た。長さ約2cm、幅5mmに切り出し、Rhemetric Scientific社製Solid Analyzer RSA IIを用いてDMA法によりガラス転移点（Tg）の測定を行った。その結果を下記の表3に示す。

【0080】

20

【表3】

	ガラス転移点 [℃]
ポリイミドA	380
ポリイミドB	350
ポリイミドC	>400
ポリイミドD	>400

30

【0081】

これらの結果から、上記実施例により得られた樹脂組成物を用いて製造したポリイミドフィルムは少なくとも300℃以上の良好な耐熱性を有することが分かる。

【0082】

40

【発明の効果】

【0083】

本発明によれば、スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を有するモノマーを用いてポリイミドを合成することにより、得られたポリイミドは該スルホン酸基及び/又はスルフィン酸基を構造中に有しているので、該ポリイミドは有機溶媒に可溶となり、保存安定性に優れる。該ポリイミドを用いて成膜した後、加熱硬化を行うことで脱スルホン酸基及び/又は脱スルフィン酸基反応を行い、低熱膨張率かつ耐熱性、低吸湿性の信頼性の高いポリイミドフィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ポリイミドDの各種温度（横軸）における重量（縦軸）減少を示すグラフであ

50

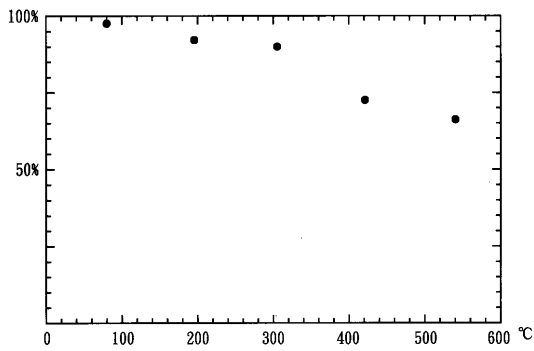
る。

【図2】 ポリイミドDを300と350の一定の温度に保った場合の経過時間（横軸）に対する重量（縦軸）減少を示すグラフである。

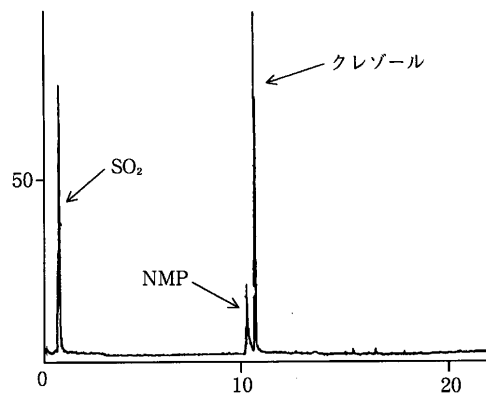
【図3】 ポリイミドDについての加熱処理中に発生したガスをGC（ガスクロマトグラフィー装置（GC-17A：商品名，島津製作所製））を出てきた後のフラクションピークを示したグラフである。

【図4】 各種ポリイミドに対して湿度を変化させた場合の重量変化について、横軸に湿度、縦軸に重量変化（%）をとったグラフである。

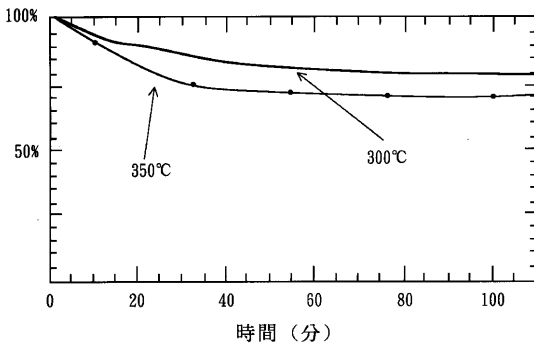
【図1】



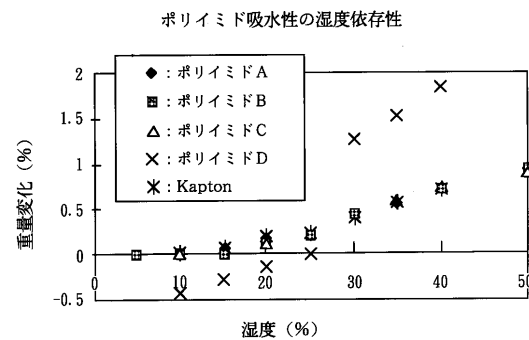
【図3】



【図2】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 緒方 直哉  
東京都杉並区阿佐ヶ谷北6丁目29番6号

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 国際公開第97/042253(WO, A1)  
特開平04-185638(JP, A)  
特開平07-157560(JP, A)  
特開平03-109462(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 1/00~10/00  
101/00~201/10  
C08G 73/10  
C08L 1/00~101/14