(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2004-107412
(P2004-107412A)
(43)公開日　平成16年4月8日(2004.4.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08G 73/10	C08G 73/10		4F071
C08J 5/18	C08J 5/18	CFG	4J043
H01L 23/14	H01L 23/14	R	
// C08L 79:08	C08L 79:08	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 16　OL　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2002-269404(P2002-269404)
(22)出願日　平成14年9月17日(2002.9.17)

(71)出願人　000219266
東レ・デュポン株式会社
東京都中央区日本橋本町一丁目１番１号
(74)代理人　100117938
弁理士　佐藤　謙二
(72)発明者　小國　昌宏
愛知県東海市新宝町３１番地の６　東レ・デュポン株式会社東海事業場内
(72)発明者　丹治　政紀
愛知県東海市新宝町３１番地の６　東レ・デュポン株式会社東海事業場内
(72)発明者　末廣　盛嗣
愛知県東海市新宝町３１番地の６　東レ・デュポン株式会社東海事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリイミドおよびポリイミドフィルム

(57)【要約】
【課題】ポリイミドの表面の接着性が乏しい問題を解決する。
【解決手段】ポリイミド中の全ハロゲンの含有量を塩素換算で５０ｐｐｍ未満にする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
全ハロゲンの含有量が塩素換算で５０ｐｐｍ未満であることを特徴とするポリイミド。
【請求項２】
ハロゲンとして臭素の含有量が２０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１記載のポリイミド。
【請求項３】
ハロゲンとして塩素の含有量が２０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１記載のポリイミド。
【請求項４】
ポリブロモビフェニル類及びポリブロモジフェニルエーテル類の含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１記載のポリイミド。
【請求項５】
塩素化パラフィン類の含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１記載のポリイミド。
【請求項６】
ポリ塩化ビフェニル類の含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１記載のポリイミド。
【請求項７】
ポリ塩化ナフタレン類の含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１記載のポリイミド。
【請求項８】
ポリ塩化ビニルの含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１記載のポリイミド　。
【請求項９】
【請求項１０】
全ハロゲンの含有量が塩素換算で５０ｐｐｍ未満であることを特徴とするポリイミドフィルム。
【請求項１１】
ハロゲンとして臭素の含有量が２０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１０記載のポリイミドフィルム。
【請求項１２】
ハロゲンとして塩素の含有量が２０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１０記載のポリイミドフィルム。
【請求項１３】
ポリブロモビフェニル類及びポリブロモジフェニルエーテル類の含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１０記載のポリイミドフィルム。
【請求項１４】
塩素化パラフィン類の含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１０記載のポリイミドフィルム。
【請求項１５】
ポリ塩化ビフェニル類の含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１０記載のポリイミドフィルム。
【請求項１６】
ポリ塩化ナフタレン類の含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１０記載のポリイミドフィルム。
【請求項１７】
ポリ塩化ビニルの含有量が１０ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項１０記載のポリイミドフィルム。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はポリイミドおよびポリイミドフィルムに関するものであり、更に詳しくは主として半導体や実装基板用途に適したポリイミドおよびポリイミドフィルムに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ポリイミドは、耐熱性や絶縁性に優れ、半導体や実装回路基板用途に幅広く使用されているが、表面の接着性が乏しいことが問題となっている。このような問題を解決するために、フイルム状のポリイミドをコロナ放電処理、プラズマ処理、サンドブラスト処理、ケミカルエッチング処理などの表面改質技術が検討されている。例えば、特開昭６１－１４１５３２号公報には、芳香族ポリイミドフイルムのを低温プラズマ処理により改質する技術が提案されている。また、特開平１－１３８２４２号公報には、少なくとも２０モル％以上の希ガス類元素を含有する、１００～１０００Ｔｏｒｒのガス雰囲気下において、高分子フイルムを支持する誘電体を被覆した電極とこれと対向するやはり誘電体で被覆した電極との間に印加された高電圧によって形成される放電によって、耐熱性フイルムを処理する方法が開示されている。
【０００３】
しかしながら、これらの方法で表面の接着性は改善されるものの、依然として接着性は乏しいままである。とりわけ接着剤を介して銅箔と貼り合わせて実装基板用銅張り板にする場合、銅をパターン加工して配線状にした際に接着性不足から配線が脱落するという問題を有している。この問題は配線の微細化が進むにつれて顕著となり、深刻な問題となりつつある。
【０００４】
ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）は本来ポリイミドに存在するものではないが、ポリイミド製造の原料などに含まれていたり、製造設備内に存在しているものが何らかの原因で製品中に入り込んでしまう場合がある。ハロゲンは一度混入すると除去することが難しく、ポリイミドの性質を変えてしまう危険がある。とりわけポリイミドの表面の性質に大きく左右し、接着性に悪影響を及ぼし、結果としてポリイミドの接着性を低下させている。更に、ハロゲンはポリイミド以外の物質にも悪影響を及ぼす危険を有しており、ポリイミド中にハロゲンが存在すると、結果としてこのようなポリイミドを使った製品の性能を低下させる問題を有していた。
【０００５】
【特許文献１】特開昭６１－１４１５３２号公報
【特許文献２】特開平１－１３８２４２号公報
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明はかかるポリイミドの接着性不足を解決し、接着性に優れたポリイミドを提供することにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明のポリイミドは前記課題を解決するため、以下の手段を採用する。
【０００８】
すなわち、全ハロゲンの含有量が塩素換算で５０ｐｐｍ未満であることを特徴とするポリイミドである。
【０００９】
また、本発明のポリイミドフィルムは、前記課題を解決するため、以下の手段を採用する。
【００１０】
すなわち、全ハロゲンの含有量が塩素換算で５０ｐｐｍ未満であることを特徴とするポリ

イミドフィルムである。
【００１１】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳細に説明する。
【００１２】
本発明は、全ハロゲンの含有量が塩素換算で５０ｐｐｍ未満であることを特徴とするポリイミドである。ここで言う全ハロゲンの含有量とは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素といった各ハロゲンの含有量の合計を意味する。
【００１３】
本発明の特徴は、全ハロゲンの含有量を把握し、これらの元素の混入を防ぐことにある。従って、これらのハロゲンの有無を、酸化法（燃焼）～電量滴定法、及び燃焼～イオンクロマトグラフ法により調べている。また、場合によっては、蛍光Ｘ線による半定量分析なども併用する。
【００１４】
これらの分析により原料の選別を行うことで、全ハロゲンの含有量を塩素換算で５０ｐｐｍ未満に制御することが可能となる。また、ハロゲンとして臭素の含有量が２０ｐｐｍ未満、塩素の含有量が２０ｐｐｍ未満であることがより好ましい。更に、臭素化合物でポリブロモビフェニル類やポリブロモジフェニルエーテル類の含有量がそれぞれ１０ｐｐｍ未満、塩素化合物である塩素化パラフィン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ塩化ナフタレン類、及びポリ塩化ビニルの含有量がそれぞれ１０ｐｐｍ未満であることが最も好ましい。これらの高分子量のハロゲン化合物の含有量が１０ｐｐｍを超えると、ポリイミドの表面の性質に大きく左右し、接着性に悪影響を及ぼし、結果としてポリイミドの接着性を低下させるので１０ｐｐｍ未満であることが好ましい。
【００１５】
本発明におけるポリイミドとしては特に限定されないが、好ましくは以下の酸二無水物とジアミンとから合成されるポリイミドである。
（１）酸二無水物
ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３’，３，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンジ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）エーテル、ピリジン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－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、１，４，５，８－デカヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物、４，８－ジメチル－１，２，５，６－ヘキサヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，６－ジクロロ－１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，７－ジクロロ－１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－テトラクロロ－１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，８，９，１０－フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、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、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ベンゼン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、３，４，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等。
（２）ジアミン
４，４’－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、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、３，４’－ジアミノジフェニルプロパン、３，３’－ジアミノジフェニルプロパン、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、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、ベンチジン、４，

４’－ジアミノジフェニルサルファイド、３，４’－ジアミノジフェニルサルファイド、３，３’－ジアミノジフェニルサルファイド、４，４’－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、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、２，６－ジアミノピリジン、ビス－（４－アミノフェニル）ジエチルシラン、３，３’－ジクロロベンチジン、ビス－（４－アミノフェニル）エチルホスフィノキサイド、ビス－（４－アミノフェニル）フェニルホスフィノキサイド、ビス－（４－アミノフェニル）－Ｎ－フェニルアミン、ビス－（４－アミノフェニル）－Ｎ－メチルアミン、１，５－ジアミノナフタレン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，４’－ジメチル－３’，４－ジアミノビフェニル３，３’－ジメトキシベンチジン、２，４－ビス（ｐ－β－アミノ－ｔ－ブチルフェニル）エーテル、ビス（ｐ－β－アミノ－ｔ－ブチルフェニル）エーテル、ｐ－ビス（２－メチル－４－アミノペンチル）ベンゼン、ｐ－ビス－（１，１－ジメチル－５－アミノペンチル）ベンゼン、ｍ－キシリレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、１，３－ジアミノアダマンタン、３，３’－ジアミノ－１，１’－ジアミノアダマンタン、３，３’－ジアミノメチル１，１’－ジアダマンタン、ビス（ｐ－アミノシクロヘキシル）メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、３－メチルヘプタメチレンジアミン、４，４’－ジメチルヘプタメチレンジアミン、２，１１－ジアミノドデカン、１，２－ビス（３－アミノプロポキシ）エタン、２，２－ジメチルプロピレンジアミン、３－メトキシヘキサエチレンジアミン、２，５－ジメチルヘキサメチレンジアミン、２，５－ジメチルヘプタメチレンジアミン、５－メチルノナメチレンジアミン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，１２－ジアミノオクタデカン、２，５－ジアミノ－１，３，４－オキサジアゾール、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、Ｎ－（３－アミノフェニル）－４－アミノベンズアミド、４－アミノフェニル－３－アミノベンゾエート等。

【００１６】

これらのポリイミドを合成する際に用いる溶媒としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられるが、これらに限定されない。また、ポリイミドを合成する際には、第三級アミン類に代表される各種触媒、有機カルボン酸無水物に代表される各種脱水剤などを適宜使用してもよい。

【００１７】

本発明におけるポリイミドの形状については特に限定されないが、好ましくはフイルム状のものである。この場合、フイルム厚みとしては１～２００μｍが好ましく、より好ましくは５～１７５μｍである。フイルムは帯状の連続したものでもよく、適当な長さに裁断されたものでもよい。

【００１８】

【実施例】

分析例１（塩素の定量）

塩素の定量に関しては、臭素など他のハロゲンが含有されていないものとして定量した。測定機器として三菱化学（株）製全塩素・硫黄分析装置ＴＳＸ－１０を用い、当量値３５．４５、電気炉入口温度８５０℃　、電気炉出口温度９５０℃、終点電位２９２ｍＶ、終点感度１．０ｍＶ、滴定電流１．０ｍＡ　、酸素流量２００ｍｌ／分、アルゴン流量２５０ｍｌ／分、回収率１．０００で測定した。１回の測定に用いる試料は１５．０～３０．０ｇとした。

分析例２（臭素の分析例）

臭素の定量に関しては、塩素など他のハロゲンが含有されていないものとして定量した。測定機器として三菱化学（株）製全塩素・硫黄分析装置ＴＳＸ－１０を用い、当量値７９．９０、電気炉入口温度８５０℃　、電気炉出口温度９５０℃、終点電位２９４ｍＶ、終点感度１．０ｍＶ、滴定電流１．０ｍＡ　、酸素流量２００ｍｌ／分、アルゴン流量２５０ｍｌ／分、回収率０．８８０で測定した。１回の測定に用いる試料は１５．０～３０．

０ｇとした。
分析例３（蛍光Ｘ線による半定量分析）
測定機器としては、理学製自動蛍光Ｘ線分析装置ＲＩＸ３０００を用い、管球・管電圧・管電流をＲｈ・５０ｋＶ・５０ｍＡ、測定雰囲気は真空中、測定面３０ｍｍφで測定した。１回の測定に用いる試料は０．３～１．０ｇとした。
【００１９】
［実施例１］
全ハロゲンの含有量が塩素換算で５０ｐｐｍ未満であることを確認したピロメリット酸二無水物と４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとを用い、ピロメリット酸二無水物２１８．１ｇ（１ｍｏｌ）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテル２００．２ｇ（１ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で５０ｐｐｍ未満であり、臭素の含有量が２０ｐｐｍ未満、塩素の含有量が２０ｐｐｍ未満であった。また、臭素の含有量から、臭素化合物でポリブロモビフェニル類やポリブロモジフェニルエーテル類の含有量がそれぞれ２０ｐｐｍ未満であることを確認した。更に、塩素の含有量から塩素化合物である塩素化パラフィン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ塩化ナフタレン類、及びポリ塩化ビニルの含有量がそれぞれ２０ｐｐｍ未満であることも確認した。
【００２０】
このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、デュポン（株）製“パイララックス”を用いて銅箔（三井金属鉱業（株）製電解銅箔３ＥＣ、厚さ３５μｍ厚）とラミネートし、１８５℃×１時間で接着剤の硬化反応を行い、銅張り板を得た。得られた銅張り板から銅パターン幅が３ｍｍとなるようにサンプルを切り出し、引張試験機（島津製作所（株）製Ｓ－１００－Ｃ）により接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、良好な接着力を示した。
【００２１】
【表１】

表１　接着力評価結果

	接着力（Ｎ／ｃｍ）
実施例１	３１
実施例２	２７
実施例３	３０
実施例４	３１
実施例５	３４
実施例６	３２
比較例１	１１
比較例２	７
比較例３	１０
比較例４	６

【００２２】
［実施例２］
全ハロゲンの含有量が塩素換算で５０ｐｐｍ未満であることを確認した３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとを用い、３，３’

，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物２９４．２ｇ（１ｍｏｌ）とパラフェニレンジアミン１０８．１ｇ（１ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で４５ｐｐｍ未満であり、臭素の含有量が２０ｐｐｍ未満、塩素の含有量が２０ｐｐｍ未満であった。また、臭素の含有量から、臭素化合物でポリブロモビフェニル類やポリブロモジフェニルエーテル類の含有量がそれぞれ２０ｐｐｍ未満であることを確認した。更に、塩素の含有量から塩素化合物である塩素化パラフィン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ塩化ナフタレン類、及びポリ塩化ビニルの含有量がそれぞれ２０ｐｐｍ未満であることも確認した。

【００２３】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、良好な接着力を示した。

［実施例３］

全ハロゲンの含有量が塩素換算で４５ｐｐｍ未満であることを確認したピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンを用い、ピロメリット酸二無水物１０９．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物１４７．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル１００．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、パラフェニレンジアミン５４．１ｇ（０．５ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で５０ｐｐｍ未満であり、臭素の含有量が２０ｐｐｍ未満、塩素の含有量が１５ｐｐｍ未満であった。また、臭素の含有量から、臭素化合物でポリブロモビフェニル類やポリブロモジフェニルエーテル類の含有量がそれぞれ２０ｐｐｍ未満であることを確認した。更に、塩素の含有量から塩素化合物である塩素化パラフィン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ塩化ナフタレン類、及びポリ塩化ビニルの含有量がそれぞれ１５ｐｐｍ未満であることも確認した。

【００２４】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、良好な接着力を示した。

［実施例４］

全ハロゲンの含有量が塩素換算で４０ｐｐｍ未満であることを確認したピロメリット酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンを用い、ピロメリット酸二無水物２１８．１ｇ（１ｍｏｌ）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル１００．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、パラフェニレンジアミン５４．１ｇ（０．５ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で３０ｐｐｍ未満であり、臭素の含有量が１５ｐｐｍ未満、塩素の含有量が１０ｐｐｍ未満であった。また、臭素の含有量から、臭素化合物でポリブロモビフェニル類やポリブロモジフェニルエーテル類の含有量がそれぞれ５ｐｐｍ未満であることを確認した。更に、塩素の含有量から塩素化合物である塩素化パラフィン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ塩化ナフタレン類、及びポリ塩化ビニルの含有量がそれぞれ５ｐｐｍ未満であることも確認した。

【００２５】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、良好な接着力を示した。

［実施例５］

全ハロゲンの含有量が塩素換算で３０ｐｐｍ未満であることを確認したピロメリット酸二無水物と４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとを用い、ピロメリット酸二無水物２１８．１ｇ（１ｍｏｌ）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテル２００．２ｇ（１ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で５０ｐｐｍ未満であり、臭素の含有量が１５ｐｐｍ未満、塩素の含有量が１０ｐｐｍ未満であった。また、臭素の含有量から、臭素化合物でポリブロモビフェニル類やポリブロモジフェニルエーテル類の含有量がそれぞれ１５ｐｐｍ未満であることを確認した。更に

、塩素の含有量から塩素化合物である塩素化パラフィン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ塩化ナフタレン類、及びポリ塩化ビニルの含有量がそれぞれ５ｐｐｍ未満であることも確認した。

【００２６】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、良好な接着力を示した。

［実施例６］

全ハロゲンの含有量が塩素換算で４０ｐｐｍ未満であることを確認したピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンを用い、ピロメリット酸二無水物１０９．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物１４７．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル１００．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、パラフェニレンジアミン５４．１ｇ（０．５ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で４０ｐｐｍ未満であり、臭素の含有量が２０ｐｐｍ未満、塩素の含有量が１０ｐｐｍ未満であった。また、臭素の含有量から、臭素化合物でポリブロモビフェニル類やポリブロモジフェニルエーテル類の含有量がそれぞれ５ｐｐｍ未満であることを確認した。更に、塩素の含有量から塩素化合物である塩素化パラフィン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ塩化ナフタレン類、及びポリ塩化ビニルの含有量がそれぞれ５ｐｐｍ未満であることも確認した。

【００２７】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、良好な接着力を示した。

［比較例１］

全ハロゲンの含有量が塩素換算で約８０ｐｐｍであるピロメリット酸二無水物と４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとを用い、ピロメリット酸二無水物２１８．１ｇ（１ｍｏｌ）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテル２００．２ｇ（１ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で７０ｐｐｍであった。ハロゲンの内訳としては臭素の含有量が２５ｐｐｍ、塩素の含有量が４５ｐｐｍであった。

【００２８】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、接着力は実用レベルではなかった。

［比較例２］

全ハロゲンの含有量が塩素換算で約９０ｐｐｍである３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとを用い、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物２９４．２ｇ（１ｍｏｌ）とパラフェニレンジアミン１０８．１ｇ（１ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で８０ｐｐｍであった。ハロゲンの内訳としては臭素の含有量が２５ｐｐｍ、塩素の含有量が５５ｐｐｍであった。

【００２９】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、接着力は実用レベルではなかった。

［比較例３］

全ハロゲンの含有量が塩素換算で約７５ｐｐｍであるピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンを用い、ピロメリット酸二無水物１０９．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物１４７．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル１００．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、パラフェニレンジアミン５４．１ｇ（０．５ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で６０ｐｐｍであった。ハロゲンの内訳

としては臭素の含有量が２５ｐｐｍ、塩素の含有量が３５ｐｐｍであった。

【００３０】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、接着力は実用レベルではなかった。

［比較例４］

全ハロゲンの含有量が塩素換算で約１２０ｐｐｍであるピロメリット酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンを用い、ピロメリット酸二無水物２１８．１ｇ（１ｍｏｌ）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル１００．１ｇ（０．５ｍｏｌ）、パラフェニレンジアミン５４．１ｇ（０．５ｍｏｌ）とからポリイミドを合成した。得られたポリイミド中の全ハロゲンの含有量は塩素換算で１１０ｐｐｍであった。ハロゲンの内訳としては臭素の含有量が３０ｐｐｍ、塩素の含有量が８０ｐｐｍであった。また、臭素化合物でポリブロモビフェニル類やポリブロモジフェニルエーテル類がそれぞれ１５ｐｐｍ存在していた。更に、塩素の含有量から塩素化合物である塩素化パラフィン類、ポリ塩化ビフェニル類、ポリ塩化ナフタレン類、及びポリ塩化ビニルの含有量がそれぞれ１５ｐｐｍ存在していた。

【００３１】

このポリイミドを２５μｍ厚のフイルム状に成型し、実施例１と同様にして接着力試験を行った。結果は表１に示す通りであり、接着力は実用レベルではなかった。

【００３２】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のポリイミドは全ハロゲンの含有量が極めて少ないため、接着性に優れたポリイミドとなりうる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4F071 AA60 AA80 AF53 AF53Y AF58 AH12 AH13 BB02 BC01 BC12
4J043 PA02 PC016 PC136 QB15 QB26 RA35 SA06 SA08 SA43 SA45
SA47 SA52 SA72 SB01 SB02 TA22 TA43 TA44 TA67 TB01
TB02 UA041 UA052 UA061 UA121 UA122 UA131 UA132 UA141 UA222
UA262 UA361 UA362 UA511 UB011 UB012 UB021 UB022 UB061 UB121
UB122 UB152 UB161 UB221 UB241 UB281 UB301 UB302 UB311 UB381
UB401 UB402 VA011 VA021 VA051 VA061 XA16 XA19 YA07 YA08
ZA02 ZA60 ZB11 ZB47 ZB50