

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3988007号  
(P3988007)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

F I

C08G 73/10

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-194670	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成10年7月9日(1998.7.9)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2000-53767(P2000-53767A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成12年2月22日(2000.2.22)	(74) 代理人	100085224
審査請求日	平成16年9月1日(2004.9.1)		弁理士 白井 重隆
(31) 優先権主張番号	特願平9-201046	(72) 発明者	イーグリ ロジャンスキー
(32) 優先日	平成9年7月11日(1997.7.11)		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		エイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-167767	(72) 発明者	後藤 幸平
(32) 優先日	平成10年6月2日(1998.6.2)		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		エイエスアール株式会社内
		審査官	中川 淳子

最終頁に続く

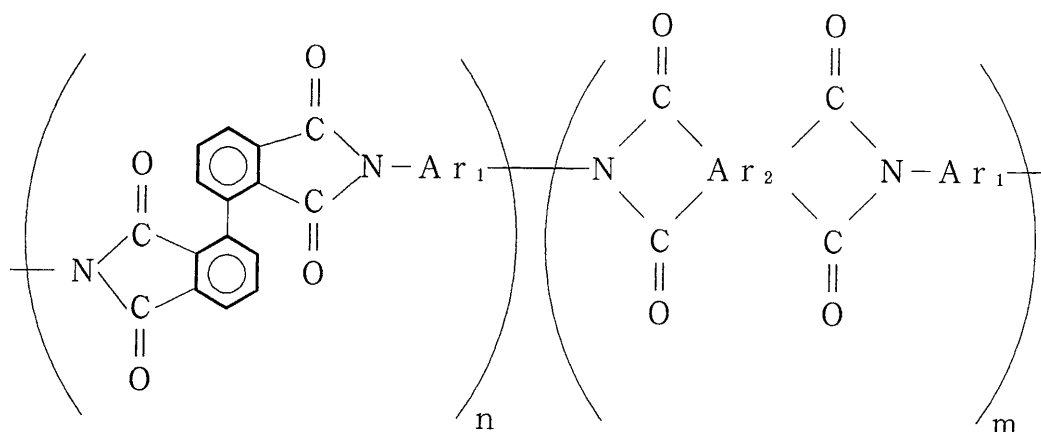
(54) 【発明の名称】 可溶性ポリイミドおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し構造単位を有し、対数粘度〔溶媒；p-クロロフェノール(60)、またはN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドもしくはm-クレゾール(30)で測定〕が0.1~4dl/gである可溶性ポリイミド。

## 【化1】



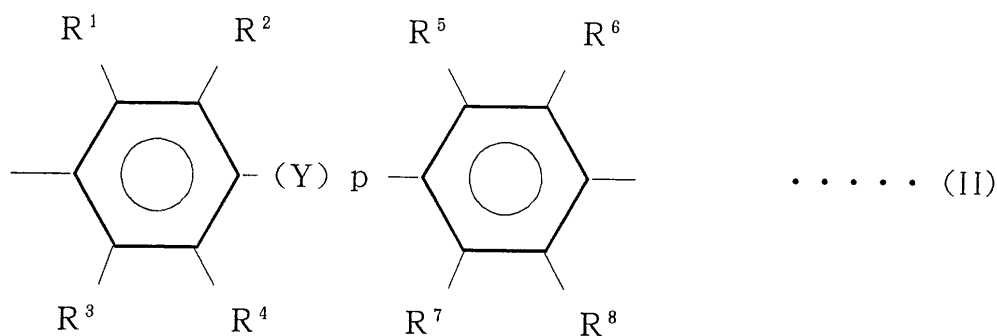
10

..... (I)

{ 一般式 ( I ) 中、 $Ar_1$  は下記一般式 ( II ) で表される構造を有する 2 価の芳香族基、 $Ar_2$  は単環式もしくは縮合多環式芳香族基およびこれらの芳香族基が直接もしくは連結基により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から選ばれる炭素数 6 ~ 60 の 4 価の芳香族基を示し、 $n$  および  $m$  は 0 . 0 5 [  $n / ( n + m ) \leq 1$  ] の数である。 }

20

## 【化2】



30

{ 一般式 ( II ) 中、 $R^1 \sim R^8$  は同一または異なり、水素原子、炭素数 1 ~ 6 の、アルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、またはフェニル基、 $Y$  はフルオレニレン基を示し、 $p$  は 0 または 1 である。 }

## 【請求項 2】

2, 2, 3, 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と下記一般式 ( IV ) で表される芳香族ジアミン化合物とを重縮合反応させる請求項 1 記載の可溶性ポリイミドの製造方法。

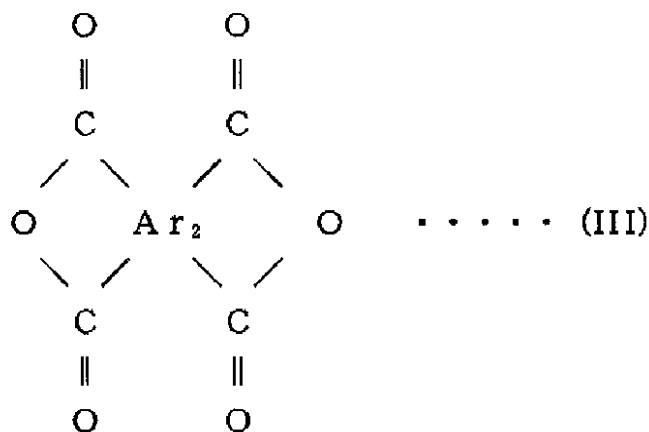


40

{ 一般式 ( IV ) 中、 $Ar_1$  は上記一般式 ( II ) で表される構造を有する 2 価の芳香族基である。 }

## 【請求項 3】

2, 2, 3, 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と下記一般式 ( III ) で表される芳香族テトラカルボン酸と下記一般式 ( IV ) で表される芳香族ジアミン化合物とを重縮合反応させる請求項 1 記載の可溶性ポリイミドの製造方法。



10

〔一般式(III)中、 $\text{Ar}_2$ は単環式もしくは縮合多環式芳香族基およびこれらの芳香族基が直接もしくは連結基により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から選ばれる炭素数6～60の4価の芳香族基である。〕



〔一般式(IV)中、 $\text{Ar}_1$ は上記一般式(II)で表される構造を有する2価の芳香族基である。〕

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機溶媒に可溶であり、かつ高い耐熱性を有し、LSIなど高耐熱性や低誘電性が必要とされる層間絶縁膜として極めて好適に使用することができるほか、一般の絶縁材料、耐熱性材料などだけではなく、着色性が著しく小さいので耐熱性光学材料としても有用な可溶性ポリイミドに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸構造から由来するポリイミドは、ピロメリット酸構造を有するポリイミドに較べて、耐熱分解温度が高いことが知られている〔高分子学会編、先端高分子材料シリーズ第2巻、高性能芳香族系高分子材料(丸善)：第2章、高性能高分子の分子設計〕。

30

一方、異性体構造の2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に由来する、ポリアミック酸を経て熱イミド化を経由するポリイミドは、意外にも、熱的安定性が低く、しかも高分子量ほどその傾向が大きく、熱的安定性を発現するポリイミド構造ではないと記述されている(特公平5-53819号公報)。しかも、このポリイミドは、溶液中での化学イミド化法や加熱脱水イミド化法で調製すると有機溶媒可溶性とはなるが、フィルム状のポリアミック酸の加熱閉環反応から調製したポリイミドは有機溶剤可溶性とはなり難いことがある。また、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸構造から由来するポリイミドのうち、特定のジアミンの組み合わせで可溶性のものであっても、p-クロロフェノールのような室温で固体であるような特殊な溶媒にしか溶解しない。また、これらのポリイミドは、ポリイミド特有の褐色～黄色の着色を示している。

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、優れた耐熱性と有機溶媒への可溶性とを同時に兼ね備えた、絶縁材料として有用であり、また着色の著しく小さい光学材料としても有用なポリイミドを提供することにある。

【0004】

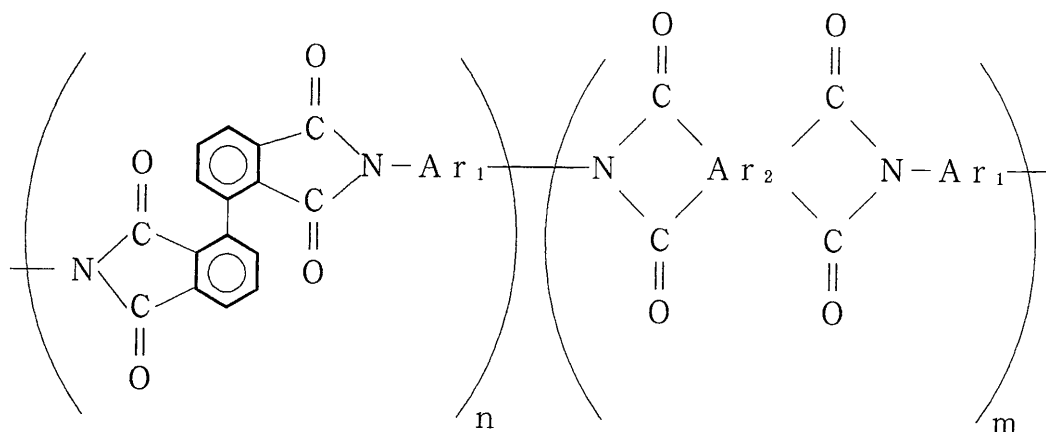
【課題を解決するための手段】

50

本発明の可溶性ポリイミドは、下記一般式 (I) で表される繰り返し構造単位を有し、対数粘度〔溶媒；p-クロロフェノール(60)、またはN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドもしくはm-クレゾール(30)で測定〕が0.1~4 dl/gである。

【0005】

【化3】



10

..... (I)

20

【0006】

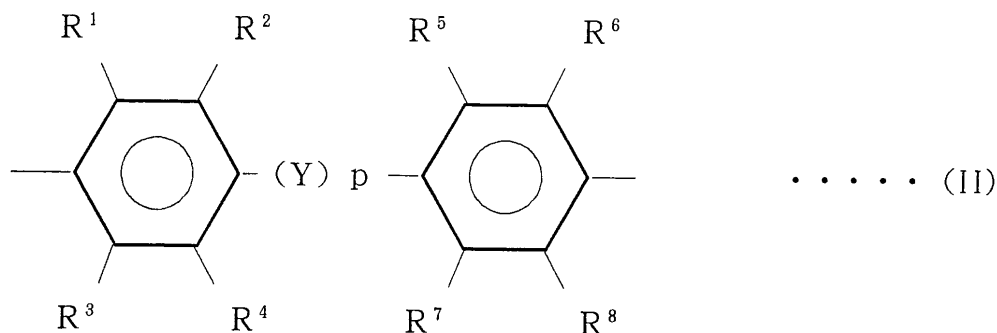
{一般式 (I) 中、Ar<sub>1</sub> は下記一般式 (II) で表される構造を有する2価の芳香族基、さらに詳細には、単環式もしくは縮合多環式芳香族基およびこれらの芳香族基が直接もしくは連結基により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から選ばれる炭素数6~60の2価の芳香族基、Ar<sub>2</sub> は4価の芳香族基、さらに詳細には、単環式もしくは縮合多環式芳香族基およびこれらの芳香族基が直接もしくは連結基により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から選ばれる炭素数6~60の4価の芳香族基を示し、nおよびmは0.05 [n/(n+m) 1] の数である。}

30

ここで、上記一般式 (I) のAr<sub>1</sub> は、下記一般式 (II) で表される構造であり、この構造により得られる可溶性ポリイミドの耐熱性がより高くなる。

【0007】

【化4】



..... (II)

40

【0008】

{一般式 (II) 中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> は同一または異なり、水素原子、炭素数1~6の、アルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、またはフェニル基、Yはフルオレニレン基を示し、pは0または1である。}

【0009】

また、本発明は、2,2,3,3-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物と下記一

50

一般式 (IV)

で表される芳香族ジアミン化合物とを重縮合反応させる上記可溶性ポリイミドの製造方法を提供するものである。



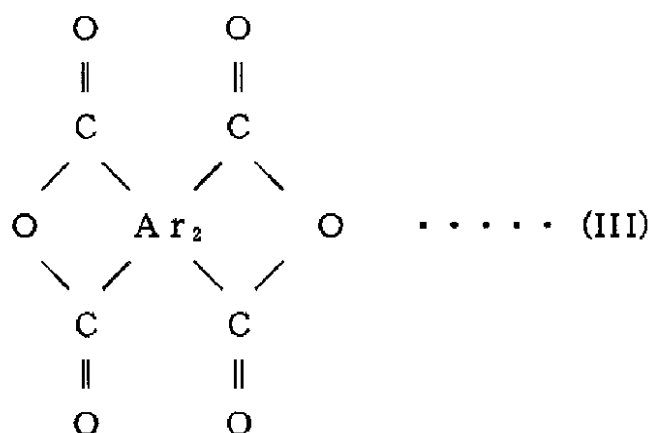
〔一般式 (IV) 中、 $Ar_1$  は上記一般式 (II) で表される構造を有する 2 価の芳香族基である。〕

【0010】

さらに、本発明は、2, 2, 3, 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と下記一般式 (III) で表される芳香族テトラカルボン酸 (以下「2, 2, 3, 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物」と「一般式 (III) で表される芳香族テトラカルボン酸」を

10

総称して「全テトラカルボン酸」ともいう) と下記一般式 (IV) で表される芳香族ジアミン化合物とを重縮合反応させる上記可溶性ポリイミドの製造方法を提供するものである。



20

〔一般式 (III) 中、 $Ar_2$  は単環式もしくは縮合多環式芳香族基およびこれらの芳香族基が直接もしくは連結基により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から選ばれる炭素数 6 ~ 60 の 4 価の芳香族基である。〕

30



〔一般式 (IV) 中、 $Ar_1$  は上記一般式 (II) で表される構造を有する 2 価の芳香族基である。〕

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明において、使用する原料は、例えば、2, 2, 3, 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、これに必要に応じて用いられる上記一般式 (III) で表される 2, 2, 3, 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物以外の芳香族テトラカルボン酸と、上記一般式 (IV)

で表される芳香族ジアミン化合物である。

40

ここで、本発明で使用する上記一般式 (III) で表される芳香族テトラカルボン酸としては、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 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, 3, 3, 4 - ビフェニルテトラカルボニル酸二無水物、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(2, 3 - 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、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3

50

-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、9, 9 - ビス〔4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕フルオレン二無水物、9, 9 - ビス〔4 - (2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕フルオレン二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフトレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフトレ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などが挙げられる。このうち、好ましい芳香族テトラカルボン酸としては、ピロメリット酸、3, 3, 4, 4 - ビフェニルテトラカルボニル酸二無水物、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、9, 9 - ビス〔4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕フルオレン二無水物である。これらの芳香族テトラカルボン酸は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

10

上記一般式(III)で表される芳香族テトラカルボン酸の使用割合は、使用する全テトラカルボン酸のモル数に対し、好ましくは0~95モル%、さらに好ましくは0~90モル%である。使用割合が、95モル%を超えると、有機溶媒への可溶性が低下するため好ましくない。

#### 【0012】

なお、上記全テトラカルボン酸と芳香族ジアミン化合物との使用割合は、通常、等モル比であるが、分子量の調整、末端の官能基を利用する反応、あるいはブロック共重合化の目的のため、片方の成分を過剰に用いることができる。この場合の使用範囲は、全テトラカルボン酸/芳香族ジアミン化合物(モル比) = 2/3 ~ 3/2である。また、全テトラカルボン酸として、2, 2, 3, 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3, 3, 4, 4 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを併用する場合、前者が好ましくは5~95モル%、さらに好ましくは5~90モル%、後者が好ましくは95~5モル%、さらに好ましくは95~5モル%である。前者が5モル%未満では、可溶性の効果が充分でなく、一方、95モル%を超えると、機械的性質が劣る場合がある。

20

#### 【0013】

また、本発明で使用する上記一般式(IV)で表される芳香族ジアミン化合物を例示すると、4, 4 - ジアミノ - 2, 2 - トリフルオロメチルビフェニル、ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (2 - アミノフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (4 - アミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (3 - アミノ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (3 - アミノ - 5 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (3 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (2 - アミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (2 - アミノ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (2 - アミノ - 5 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレン、9, 9 - ビス〔4 - (2 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 3 - フェニルフェニル〕フルオレンなどや、これらの芳香環の低級アルキル、アリール、アラルキル、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、もしくはハロゲン化アリール基の置換体が挙げられる。これらの芳香族ジアミン化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

40

#### 【0014】

これらの芳香族ジアミン化合物のうち、好ましくは4, 4 - ジアミノ - 2, 2 - ト

50

リフルオロメチルビフェニル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(2-アミノフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(3-アミノ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(3-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(2-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(2-アミノ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(2-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレン、9,9-ビス〔4-(2-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)-3-フェニルフェニル〕フルオレンが挙げられる。

10

#### 【0015】

これらの一般式(IV)で表される芳香族ジアミン化合物としては、Ar<sub>1</sub>として、上記一般式(II)で表される構造であり、これにより得られる可溶性ポリイミドの耐熱性がより高いことから好ましい。したがって、これらの芳香族ジアミン化合物のうち、4,4'-ジアミノ-2,2'-トリフルオロメチルビフェニル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンを使用することが、得られる可溶性ポリイミドの耐熱性がより高くなることから、特に好ましい。

20

#### 【0016】

本発明の可溶性ポリイミドは、例えば、上記一般式(I)で表される繰り返し構造単位を有し、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および必要に応じて用いられる一般式(III)で表される芳香族テトラカルボン酸と一般式(IV)で表される芳香族ジアミン化合物とを、フェノール系溶媒中で重縮合反応することにより得られる。上記フェノール系溶媒としては、例えばo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クロルフェノール、m-クロルフェノール、p-クロルフェノールなどを挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

上記重縮合反応における反応原料の濃度は、通常、2~50重量%、好ましくは5~30重量%であり、反応温度は、通常、120~300℃であり、好ましくは150~250℃である。反応圧力は特に限定されず、通常、常圧で実施することができる。反応温度は、反応初期は低く設定し、反応時間とともに徐々に上昇させつつ反応を行ってもよい。反応時間は、通常、0.5~24時間である。また、この反応の際、反応の途中で生成する水を蒸留などの手段で系外へ取り除き、効果的に重縮合反応を進めてもよい。

なお、本発明の可溶性ポリイミドの合成は、上記のフェノール系溶媒中での重縮合反応のほか、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの非プロトン系双極子溶媒中で、ジアミンとテトラカルボン酸とを重付加反応により、一旦、ポリアミック酸とし、加熱脱水縮合やいわゆるイミド化剤などによる化学イミド化の手法で、ポリイミドを得る手法を採用してもよい。

40

#### 【0017】

本発明の可溶性ポリイミドの対数粘度  $\eta_{inh}$ 〔溶媒；p-クロロフェノール(60℃)、またはN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドもしくはm-クレゾール(30℃)、濃度0.5g/dl〕は、0.1~4dl/g、好ましくは0.3~2dl/gである。0.1dl/g未満では、分子量が低すぎて機械的性質が充分でなく、一方、4dl

50

/gを超えると、高分子量となり、増粘のため加工工程に問題を起こす。

#### 【0018】

なお、本発明の可溶性ポリイミドの5%重量減少温度(窒素雰囲気中、毎分10 昇温させたときの5%重量減少する温度)は、通常、450 以上、好ましくは500 以上である。しかも、本発明の可溶性ポリイミドは、各種溶媒に対する溶解性にも優れている。また、従来のポリイミドに較べて着色も著しく低く、透明性を有する。

#### 【0019】

上記一般式(I)で表される繰り返し構造単位を含む本発明の可溶性ポリイミドの構造は、赤外線吸収スペクトルによって、 $1,770 \sim 1,780 \text{ cm}^{-1}$ 付近のイミド基のカルボニル対称伸縮、 $1,720 \sim 1,730 \text{ cm}^{-1}$ 付近のイミド基のカルボニル非対称伸縮振動の吸収によって確認できる。残存アミック酸構造は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでアミドプロトンに帰属される $9.5 \sim 10.5 \text{ ppm}$ 付近の吸収が見られるが、本発明の1段重合ではこの吸収が見られず、完全なポリイミドが通常得られる。また、組成については、重合転化率が100%でポリマーが得られるので、仕込み組成が得られる重合体の組成となる。

10

#### 【0020】

本発明の可溶性ポリイミドは、例えば、上記一般式(I)で表されるように、複数の芳香環は隣接する芳香環どうしが共役系を形成できないようなお互いにねじれ構造となった芳香環構造の繰り返し単位を有するため、ポリイミドに溶解性が付与され、従来のポリイミドに比べて着色が低減され、高い透明性を有する。従って、本発明の可溶性ポリイミドは、LSIにおける層間絶縁膜として極めて好適に使用することができるほか、一般の絶縁材料、耐熱性材料などのほか、耐熱光学材料にも有用である。

20

#### 【0021】

特に、本発明の可溶性ポリイミドは、上記一般式(I)中、 $\text{Ar}_1$ として、上記一般式(II)で表される構造であり、これによりポリイミドの耐熱性がより高くなる。従って、一般式(I)中、 $\text{Ar}$ (I)として、上記一般式(II)で表される構造を有する本発明の可溶性ポリイミドは、特に絶縁材料、光学材料、耐熱接着剤などに有用である。

#### 【0022】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例における評価項目は、下記のようにして測定した。

30

##### 比誘電率( )の測定

ポリイミドフィルム $1 \text{ MHz}$ における静電容量を、(株)横河ヒューレットパッカード製のLCRメーター4284Aを用いて測定し、下記式により比誘電率( )を求めた。

$$= C \cdot d / \epsilon_0 \cdot S$$

ただし、 $C$ は静電容量、 $d$ は試料膜厚、 $\epsilon_0$ は真空中の誘電率、 $S$ は上部電極の面積である。

40

#### 【0023】

##### ガラス転移温度( $T_g$ )の測定

示差走査熱量計(DSC)により、窒素雰囲気中、昇温速度 $20 \text{ /分}$ で測定した。

##### 5%重量減少温度( $T_d5$ )の測定

熱天秤を用い、窒素中、昇温速度 $10 \text{ /分}$ で加熱し、5%の重量減少を示す温度を測定した。

#### 【0024】

##### 実施例2

攪拌モーター、ディーンスターク管、窒素導入管を取り付けた内容積 $100 \text{ ml}$ の3口フラスコに、 $4,4$ -ジアミノ- $2,2$ -トリフルオロメチルピフェニル $1.303$

50



g ( 5 . 0 m m o l ) を m - クレゾール 2 5 m l に溶解させ、続いて攪拌下に、 2 , 2 , 3 , 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( i - B P D A ) 1 . 4 7 1 g ( 5 . 0 m m o l ) と数滴のイソキノリンを加えた。窒素雰囲気下で昇温していくと、 1 0 0 までにモノマー類は溶解し、均一系となった。さらに、 1 時間以内に徐々に 2 0 0 まで昇温していくと縮合反応によって水が脱離し、重合系の粘度は上昇してきた。さらに、 5 時間反応を続け、重縮合反応を終結させた。重合系は、放冷後も均一な溶液を維持していた。重合溶液を 1 リットルのメタノール中に滴下し、ポリマーを沈殿させ、ろ過して回収した。さらに、重合溶媒を完全に除去するため、メタノールでソックスレー抽出を行い、粉末ポリマーを真空乾燥した。ポリイミドは、定量的に得られ、NMP、DMF、DMSO、クロロホルム、ジクロロメタンに可溶であった。対数粘度  $\eta_{inh}$  は 0 . 4 0 d l / g ( 濃度 = 0 . 5 g / d l 、 3 0 ° C 、 NMP 溶媒 ) 。また、得られたポリマーは、赤外吸収スペクトルおよび

10

$^1H$ -NMR スペクトルからほぼ 1 0 0 % ポリイミドが得られるていることを確認した。ガラス転移温度は 3 4 3 ° C 、窒素下における 5 % 重量減少温度は 6 0 7 ° C であった。また、TGA による窒素下、 4 5 0 ° C で 3 時間の定温熱分解試験では、ポリイミドの熱分解は観察されなかった。得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルを図 3 に示す。また、得られたフィルムの着色は、 3 , 3 , 4 , 4 - 体からのポリイミドに比べ、着色は小さかった。なお、本実施例 2 において、上記一般式 ( I ) 中の n は 1 . 0 、 m は 0 、  $[ n / ( n + m ) ]$  は 1 . 0 である。

#### 【 0 0 2 5 】

20

##### 実施例 5

実施例 2 で用いた全テトラカルボン酸を、 1 0 0 モル % 2 , 2 , 3 , 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から、 5 0 モル % を 3 , 3 , 4 , 4 - 体とし、その他は実施例 2 と同様に重縮合反応を行った。ポリイミドは定量的に得られ、NMP、m-クレゾール、 $\gamma$ -ブチロラクトンに可溶であった。対数粘度  $\eta_{inh}$  は 1 . 1 2 d l / g ( 濃度 = 0 . 5 g / d l 、 3 0 ° C 、 m - クレゾール溶媒 ) であった。また、得られたポリマーは、赤外吸収スペクトルおよび  $^1H$ -NMR からポリイミドであることを確認した。ガラス転移温度は 3 4 0 ° C 、窒素下における 5 % 重量減少温度は 5 8 9 ° C であった。得られたポリマーは、赤外線吸収スペクトルを図 6 に示す。このポリイミドは、無色透明であった。NMP からキャストしたフィルムの光線透過率を、図 7 に示す。また、誘電率 ( 1 M H z ) は、 2 . 8 であった。なお、本実施例 5 において、上記一般式 ( I ) 中の n は 0 . 5 、 m は 0 . 5 、  $[ n / ( n + m ) ]$  は 0 . 5 である。

30

#### 【 0 0 2 6 】

##### 実施例 6

実施例 2 で用いた全テトラカルボン酸を、 1 0 0 モル % 2 , 2 , 3 , 3 - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から、 7 5 モル % を 3 , 3 , 4 , 4 - 体とし、その他は実施例 2 と同様に重縮合反応を行った。ポリイミドは定量的に得られ、NMP、DMF、m-クレゾールに可溶であった。対数粘度  $\eta_{inh}$  は、 2 . 2 6 d l / g ( 濃度 = 0 . 5 g / d l 、 3 0 ° C 、 m - クレゾール溶媒 ) であった。また、得られたポリマーは、赤外吸収スペクトルおよび  $^1H$ -NMR からポリイミドであることを確認した。ガラス転移温度は 3 3 4 ° C 、窒素下における 5 % 重量減少温度は 5 8 3 ° C であった。得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルを図 8 に示す。また、このポリイミドは無色透明であった。また、誘電率 ( 1 M H z ) は、 2 . 8 であった。なお、本実施例 6 において、上記一般式 ( I ) 中の n は 0 . 2 5 、 m は 0 . 7 5 、  $[ n / ( n + m ) ]$  は 0 . 2 5 である。

40

#### 【 0 0 2 7 】

##### 実施例 7

実施例 2 で用いたジアミンに代えて、 9 , 9 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ ) - 3 - フェニルフェニル ] フルオレン ( F L - P F A P E ) を 4 . 1 0 3 g ( 5 . 0 m m o l ) 用い、その他は実施例 2 と同様に重縮合反応を行った。ポリイミドは定量的に得られ、NMP、DMF、DMSO、m-クレゾール、テトラヒドロ

50

フランに可溶であった。対数粘度  $\eta_{inh}$  は  $0.29 \text{ dl/g}$  (濃度 =  $0.5 \text{ g/dl}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、NMP 溶媒) であった。また、得られたポリマーは、赤外吸収スペクトルおよび  $^1\text{H-NMR}$  からポリイミドであることを確認した。ガラス転移温度は  $267^\circ\text{C}$ 、窒素下における  $5\%$  重量減少温度は  $570^\circ\text{C}$  であった。得られたポリマーの赤外線吸収スペクトルを図 9 に示す。得られたフィルムは、 $7 \mu\text{m}$  の膜厚でほとんど無色透明であった。また、誘電率 ( $1 \text{ MHz}$ ) は、 $2.7$  であった。なお、本実施例 7 において、上記一般式 (I) 中の  $n$  は  $1.0$ 、 $m$  は  $1.0$ 、 $\{n/(n+m)\}$  は  $0.5$  である。

#### 【0028】

##### 実施例 8

実施例 7 で用いた全テトラカルボン酸を、 $100 \text{ mol}\%$   $2,2,3,3$ -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から、 $75 \text{ mol}\%$  を  $3,3,4,4$ -体とし、その他は実施例 2 と同様に重縮合反応を行った。ポリイミドは定量的に得られ、NMP、DMF、DMSO、 $m$ -クレゾール、テトラヒドロフランに可溶であった。対数粘度  $\eta_{inh}$  は、 $0.72 \text{ dl/g}$  (濃度 =  $0.5 \text{ g/dl}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、NMP 溶媒) であった。また、得られたポリマーは、赤外吸収スペクトルおよび  $^1\text{H-NMR}$  からポリイミドであることを確認した。ガラス転移温度は  $274^\circ\text{C}$ 、窒素下における  $5\%$  重量減少温度は  $565^\circ\text{C}$  であった。得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルを図 10 に示す。得られたフィルムは、 $7 \mu\text{m}$  の膜厚でほとんど無色透明であった。また、誘電率 ( $1 \text{ MHz}$ ) は、 $2.7$  であった。なお、本実施例 8 において、上記一般式 (I) 中の  $n$  は  $0.25$ 、 $m$  は  $0.75$ 、 $\{n/(n+m)\}$  は  $0.25$  である。

#### 【0029】

##### 実施例 9

実施例 2 で用いたジアミンに代えて、 $9,9$ -( $4$ -アミノフェニル)フルオレンを用い、重合溶媒を  $m$ -クレゾールから NMP に代え、ポリアミック酸経由の化学イミド化法による可溶性ポリイミドを合成した。すなわち、窒素導入管を取り付けた内容積  $100 \text{ ml}$  の反応フラスコにマグネティックスターラーを取り付け、脱水した NMP  $25 \text{ ml}$  を加え、 $9,9$ -( $4$ -アミノフェニル)フルオレンを  $1.742 \text{ g}$  加えて、攪拌しながら室温で溶解し、次いで、 $i$ - $2,2,3,3$ -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( $i$ -BPDA)  $1.471 \text{ g}$  ( $5.0 \text{ mmol}$ ) を粉末のまま反応系に加え、重合を行った。重合は、室温で  $24$  時間行った。得られたポリアミック酸の対数粘度は、 $0.19 \text{ g/dl}$  (濃度  $0.5 \text{ g/dl}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、NMP 溶媒) であった。さらに、無水酢酸  $2.04 \text{ g}$ 、ピリジン  $2.38 \text{ g}$  を加え、室温で  $1$  時間、さらに  $100^\circ\text{C}$  で  $4$  時間反応させた。得られたポリイミド溶液を、実施例 2 と同様に大過剰のメタノールで凝固し、乾燥、後処理を行った。得られたポリイミドは、NMP、DMF、DMAc、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサンに可溶であった。対数粘度は、 $0.23 \text{ g/dl}$  (濃度  $0.5 \text{ g/dl}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、NMP 溶媒) であった。また、ガラス転移温度は  $377^\circ\text{C}$ 、窒素下における  $5\%$  重量減少温度は  $575^\circ\text{C}$  であった。また、誘電率は、 $3.1$  であった。得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルを、図 11 に示す。なお、本実施例 9 において、上記一般式 (I) 中の  $n$  は  $1.0$ 、 $m$  は  $0$ 、 $\{n/(n+m)\}$  は  $1.0$  である。

#### 【0030】

##### 【発明の効果】

本発明の可溶性ポリイミドは、優れた耐熱性と有機溶媒への可溶性とを同時に兼ね備えており、絶縁材料のほか、着色の著しく小さい光学材料としても有用である。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 3】実施例 2 で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルである。

【図 6】実施例 5 で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルである。

【図 7】実施例 5 で得られたポリイミドフィルムの光線透過率を示すグラフである。

【図 8】実施例 6 で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルである。

【図 9】実施例 7 で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルである。

【図 10】実施例 8 で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルである。

10

20

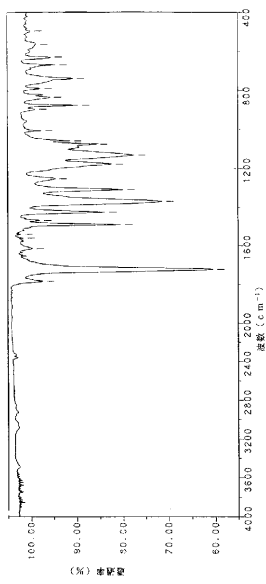
30

40

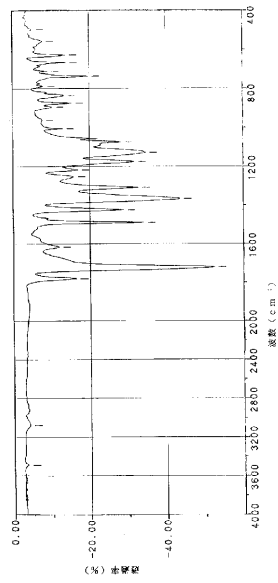
50

【図11】実施例9で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルである。

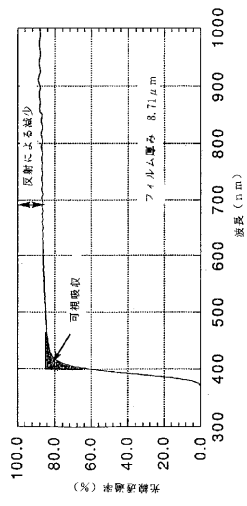
【図3】



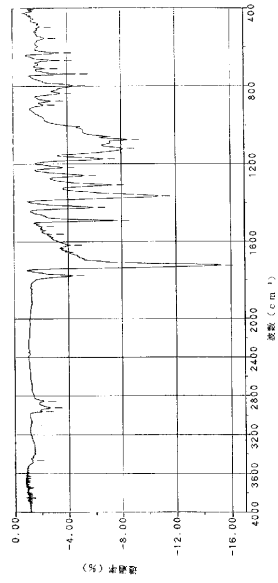
【図6】



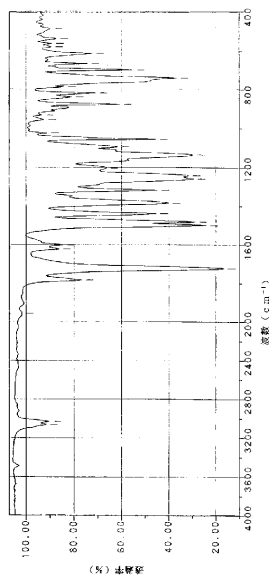
【 図 7 】



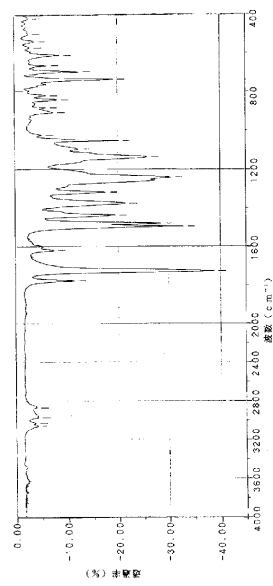
【 図 8 】



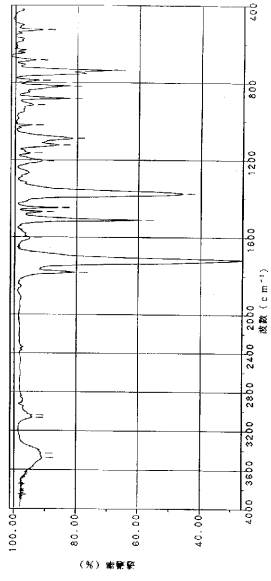
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平03-014282(JP,A)  
特開昭60-161429(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/10-73/16

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)