

(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2008-303372

(P2008-303372A)

(43) 公開日 平成20年12月18日(2008.12.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	4J040
CO9J 179/08 (2006.01)	CO9J 179/08	Z 4J043
HO5K 3/38 (2006.01)	HO5K 3/38	E 5E343

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2007-241767 (P2007-241767)	(71) 出願人	591067794 J F E ケミカル株式会社 東京都台東区蔵前二丁目17番4号
(22) 出願日	平成19年9月19日 (2007.9.19)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
(31) 優先権主張番号	特願2007-124882 (P2007-124882)	(74) 代理人	100077698 弁理士 吉田 勝広
(32) 優先日	平成19年5月9日 (2007.5.9)	(74) 代理人	100146042 弁理士 梶原 克哲
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	長谷川 匡俊 千葉県船橋市三山2-2-1 東邦大学理 学部内
		(72) 発明者	北村 直行 東京都台東区蔵前二丁目17番4号 J F E ケミカル株式会社内

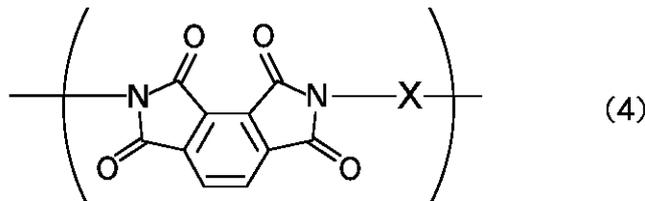
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非対称構造を有するポリイミド前駆体、ポリイミドおよびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた加工性、すなわち有機溶媒溶解性および熱可塑性を有し、かつ高ガラス転移温度および高靱性を併せ持つ、フレキシブルプリント配線回路(FPC)用接着剤用樹脂などとして有用なポリイミド、その前駆体およびそれらの製造方法を提供すること。

【解決手段】下記一般式(4)で表される繰り返し単位を含み、かつ0.5dL/g以上の固有粘度を有することを特徴とする線状ポリイミド。

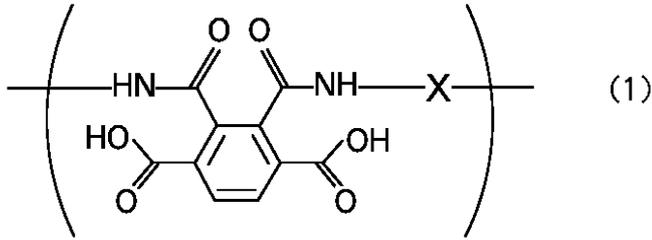


【選択図】なし

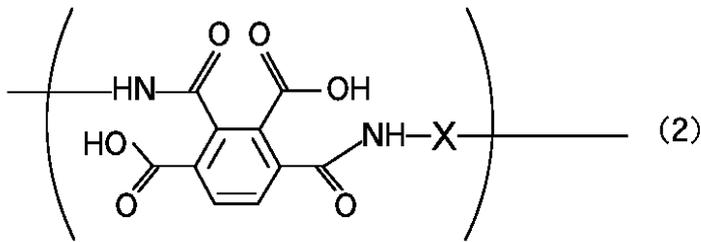
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)または(2)で表される繰り返し単位を含み、かつ0.5 dL/g以上の固有粘度を有することを特徴とする線状ポリイミド前駆体。



10

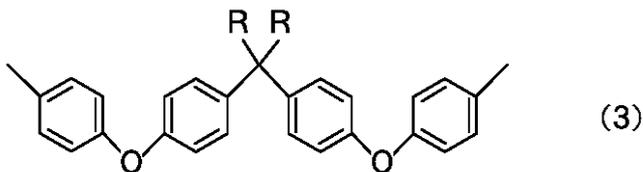


20

(一般式(1)および(2)中、Xは、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンの残基およびビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタンの残基以外の2価の芳香族基或は脂肪族基を表す。)

【請求項 2】

Xが、下記一般式(3)で表される基を含み、該基を含む繰り返し単位のモル分率をYとすると、Yが0.1~1.0の範囲である請求項1に記載のポリイミド前駆体。

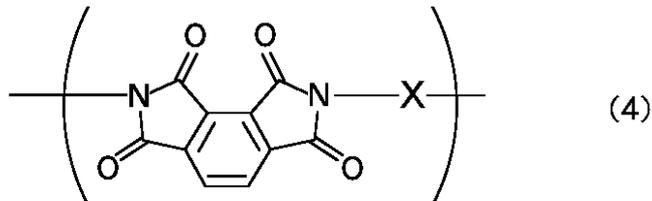


30

(一般式(3)中、2個のRは同一または異なるメチル基またはトリフルオロメチル基を表す。)

【請求項 3】

下記一般式(4)で表される繰り返し単位を含み、かつ0.5 dL/g以上の固有粘度を有することを特徴とする線状ポリイミド。

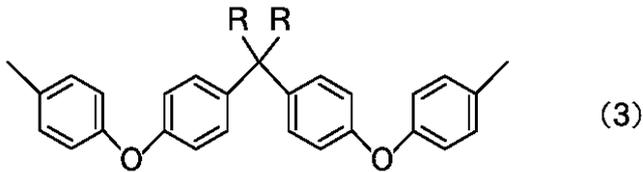


40

(一般式(4)中、Xは、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンの残基およびビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタンの残基以外の2価の芳香族基或は脂肪族基を表す。)

【請求項 4】

Xが、下記一般式(3)で表される基を含み、該基を含む繰り返し単位のモル分率をZとすると、Zが0.1~1.0の範囲である請求項3に記載のポリイミド。



(一般式(3)中、2個のRは同一または異なるメチル基またはトリフルオロメチル基を表す。)

【請求項5】

270以上のガラス転移温度と、非プロトン性有機溶媒への溶解度が10質量%以上と、銅箔と積層体を作製した際ピール強度が0.8kgf/cm以上と、破断伸び10%以上の膜韌性とを併せ有する請求項3または4に記載のポリイミド。

10

【請求項6】

メロファン酸二無水物またはその誘導体(モノマー)と、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンおよびビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン以外のジアミン(モノマー)とを有機溶媒中で、モノマー濃度10~50質量%で、溶液粘度が最大になる時間まで重合することを特徴とする請求項1または2に記載の線状ポリイミド前駆体の製造方法。

【請求項7】

請求項1または2に記載のポリイミド前駆体の溶液を、加熱または脱水環化試薬を用いて処理することを特徴とする請求項3~5のいずれか1項に記載の線状ポリイミドの製造方法。

20

【請求項8】

メロファン酸二無水物またはその誘導体と、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンおよびビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン以外のジアミンとを溶媒中で、請求項1または2に記載のポリイミド前駆体を単離することなく、高温下一段階で重縮合反応することを特徴とする請求項3~5のいずれか1項に記載の線状ポリイミドの製造方法。

【請求項9】

請求項3~5のいずれか1項に記載の線状ポリイミドを含有することを特徴とする耐熱性接着剤。

30

【請求項10】

請求項9に記載の耐熱性接着剤により非熱可塑性ポリイミドフィルムと銅箔とを熱積層して得られたことを特徴とする銅張積層板。

【請求項11】

請求項10に記載の銅張積層板の銅層を、エッチングして得られたことを特徴とするフレキシブルプリント配線回路。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた加工性、すなわち有機溶媒溶解性および熱可塑性を有し、かつ高ガラス転移温度および高韌性を併せ持つ、フレキシブルプリント配線回路(FPC)用接着剤用樹脂などとして有用なポリイミド、その前駆体およびそれらの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ポリイミドは優れた耐熱性のみならず、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、優れた機械的性質などの特性を併せ持つことから、現在FPC用基板、TAB用基材、半導体素子の保護膜、集積回路の層間絶縁膜など、様々な電子デバイスに現在広く利用されている。ポリイミドはこれらの特性以外にも、製造方法の簡便さ、極めて高い膜純度、入手可能な種々のモノマーを用いた物性改良のし易さといったことから、近年益々その重要性が高ま

50

っている。

【0003】

電子機器の軽薄短小化が進むにつれてポリイミドへの要求特性も年々厳しさを増し、ハンダ耐熱性だけに留まらず、熱サイクルや吸湿に対するポリイミドフィルムの寸法安定性、透明性、金属基板との接着性、成型加工性、スルーホールなどの微細加工性など、複数の特性を同時に満足する多機能性ポリイミド材料が求められるようになってきている。

【0004】

近年、FPC用基板としてのポリイミドの需要が飛躍的に増加している。FPC用の原反(銅張積層板、FCC L)の構成は主に3つの様式に分類される。すなわち、1)ポリイミドフィルムと銅箔とをエポキシ系接着剤などを用いて貼り付ける3層タイプ、2)銅箔にポリイミドワニスの塗付後、乾燥するか、またはポリイミド前駆体(ポリアミド酸)ワニスを塗布後、乾燥・イミド化するか、或はポリイミドフィルム上に蒸着・スパッタなどにより、シード層形成後、銅メッキして銅層を形成する無接着剤2層タイプ、3)接着層として熱可塑性ポリイミドを用いる擬似2層タイプが知られている。ポリイミドフィルムに高度な寸法安定性が要求される用途では接着剤を使用しない2層FCC Lが有利であるが、キャスト法によるポリイミド膜形成工程は片面しか適用できず、ポリイミドフィルムの両面に銅箔を貼り付ける場合(両面銅張積層板)は、熱ラミネート法による擬似2層タイプが優れている。

【0005】

両面銅張積層板用ポリイミドとしては、寸法安定性に優れた低線熱膨張性の非熱可塑性ポリイミドフィルムをコア層として、その両面に熱可塑性ポリイミド層を形成したものが用いられる。このような3層構造のポリイミドフィルムは、放電処理などで接着強化処理を施した非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に熱可塑性ポリイミドワニスを塗付・乾燥するか、または非熱可塑性タイプのポリイミド前駆体層の両面に熱可塑性タイプのポリイミド前駆体層を形成した後、イミド化して作製される。

【0006】

この際、用いられる熱可塑性ポリイミドは、その熱溶解性を高めるため、通常、主鎖骨格にエーテル結合などの屈曲基やメタ結合などの非対称結合を導入して、分子運動性を高める分子設計が為される。しかしながら、ポリイミドの熱可塑性を高めようとする、ポリイミドのガラス転移温度の大幅な低下を招き、ポリイミドにおいて熱可塑性と高ガラス転移温度を両立させることは、ポリイミドの分子設計上容易ではない。

【0007】

例えば、有機溶媒溶解性および熱可塑性を併せ持つ市販のポリイミドとして、ULTEM 1000 (General Electric社)が知られているが、ガラス転移温度が215 とハンダ耐熱性が不十分であり、FPC用途に適用不可である。

【0008】

現在、擬似2層FCC Lに使用されている熱可塑性ポリイミド層のガラス転移温度は最高でも250 程度である。しかしながら、近年、ハンダの脱鉛化に伴い、ポリイミド接着剤のガラス転移温度のさらなる改善が強く求められている。ハンダ温度が高い場合、熱可塑性ポリイミド接着層の急激な温度上昇により、接着層に吸着された水分も影響して接着力が急激に低下する深刻な問題が指摘されている。

【0009】

ガラス転移温度を犠牲にすることなく、ポリイミドの熱可塑性を改善するために有効な手段として、非対称構造を有するテトラカルボン酸二無水物を使用する技術が開示されている(例えば、非特許文献1参照)。この技術によれば、従来用いられていた下記式(5)で表される対称構造の3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s - BPDA)の代わりに、下記式(6)で表される非対称構造の2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a - BPDA)を使用し、適当な屈曲性ジアミンと組合せることで、ポリイミドにおいて高いガラス転移温度を保持しながら熱可塑性を同時に達成することが可能である。

10

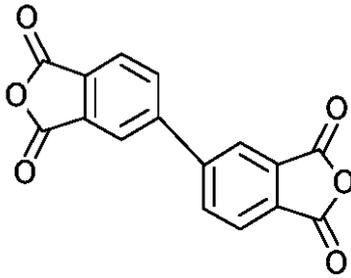
20

30

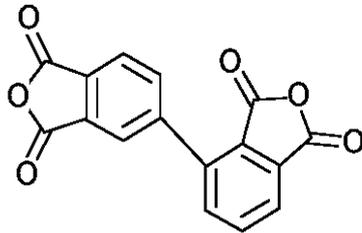
40

50

【 0 0 1 0 】



(5)



(6)

10

【 0 0 1 1 】

しかしながら、a - B P D A を用いて得られたポリイミドは有機溶媒に対する溶解性や、膜靱性が必ずしも十分でないという欠点がある。もし、a - B P D A に代わる非対称構造含有テトラカルボン酸二無水物が入手可能となれば、高いガラス転移温度を保持しながら、高い有機溶媒溶解性、高い熱可塑性、高い膜靱性を全て満足するポリイミドが得られ、従来にない擬似 2 層 F C C L に極めて有用な高温接着材料を提供し得るが、そのような材料は知られていないのが現状である。

20

【特許文献 1】特開昭 4 6 - 0 1 6 9 0 6 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 3 1 9 4 7 0 号公報

【特許文献 3】特表 2 0 0 6 - 5 1 0 0 6 1 号公報

【特許文献 4】特表 2 0 0 6 - 5 0 9 8 8 8 号公報

【非特許文献 1】Macromolecules (マクロモレキュールス), 3 2 巻, 3 8 7 (1 9 9 9)

【非特許文献 2】Macromolecules (マクロモレキュールス), 3 5 巻, 8 7 0 8 (2 0 0 2)

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

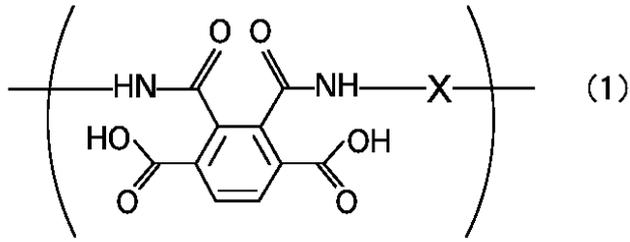
従って本発明の目的は、優れた加工性、すなわち有機溶媒溶解性および熱可塑性を有し、かつ高ガラス転移温度および高靱性を併せ持つ、フレキシブルプリント配線回路 (F P C) 用接着剤用樹脂などとして有用なポリイミド、その前駆体およびそれらの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

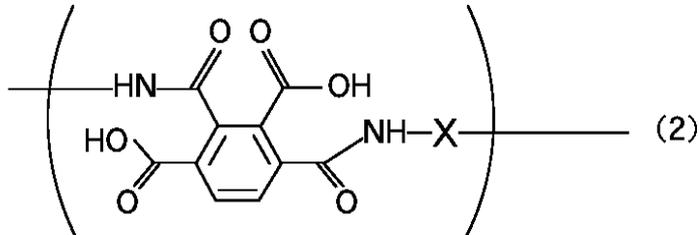
【 0 0 1 3 】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、下記一般式 (1) または (2) で表される繰り返し単位を含み、かつ 0 . 5 d L / g 以上の固有粘度を有することを特徴とする線状ポリイミド前駆体を提供する。

40



【0014】



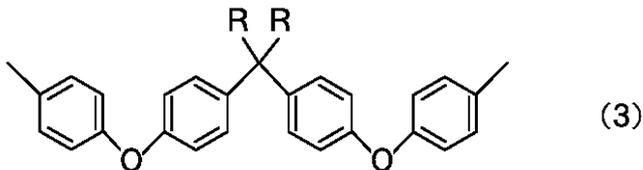
10

(一般式(1)および(2)中、Xは、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンの残基およびビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタンの残基以外の2個の芳香族基或は脂肪族基を表す。)

20

【0015】

上記本発明のポリイミド前駆体においては、Xが、下記一般式(3)で表される基を含み、該基を含む繰り返し単位のモル分率をYとすると、Yが0.1~1.0の範囲であることが好ましい。

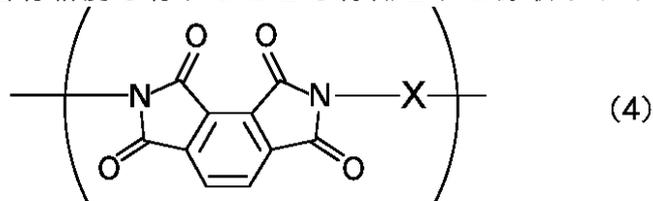


30

(一般式(3)中、2個のRは同一または異なるメチル基またはトリフルオロメチル基を表す。)

【0016】

また、本発明は、下記一般式(4)で表される繰り返し単位を含み、かつ0.5 dL/g以上の固有粘度を有することを特徴とする線状ポリイミドを提供する。

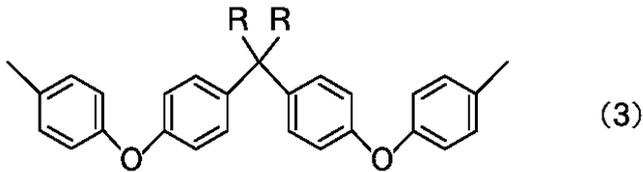


40

(一般式(4)中、Xは、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンの残基およびビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタンの残基以外の2個の芳香族基或は脂肪族基を表す。)

【0017】

上記本発明のポリイミドにおいては、Xが、下記一般式(3)で表される基を含み、該基を含む繰り返し単位のモル分率をZとすると、Zが0.1~1.0の範囲であることが好ましい。



(一般式(3)中、2個のRは同一または異なるメチル基またはトリフルオロメチル基を表す。)

上記本発明のポリイミドは、270以上のガラス転移温度と、非プロトン性有機溶媒への溶解度が10質量%以上と、銅箔と積層体を作製した際ピール強度が0.8kgf/cm以上と、破断伸び10%以上の膜靱性とを併せ有することが好ましい。

【0018】

また、本発明は、メロファン酸二無水物またはその誘導体(モノマー)と、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンおよびビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン以外のジアミン(モノマー)とを有機溶媒中で、モノマー濃度10~50質量%で、溶液粘度が最大になる時間まで重合することを特徴とする前記本発明の線状ポリイミド前駆体の製造方法を提供する。

【0019】

また、本発明は、前記本発明のポリイミド前駆体の溶液を、加熱または脱水環化試薬を用いて処理することを特徴とする前記本発明の線状ポリイミドの製造方法を提供する。

【0020】

また、本発明は、メロファン酸二無水物またはその誘導体と、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンおよびビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン以外のジアミンとを溶媒中で、前記本発明のポリイミド前駆体を単離することなく、高温下一段階で重縮合反応することを特徴とする前記本発明の線状ポリイミドの製造方法を提供する。

【0021】

また、本発明は、前記本発明の線状ポリイミドを含有することを特徴とする耐熱性接着剤、該耐熱性接着剤により非熱可塑性ポリイミドフィルムと銅箔とを熱積層して得られたことを特徴とする銅張積層板、および該銅張積層板の銅層を、エッチングして得られたことを特徴とするフレキシブルプリント配線回路を提供する。

【発明の効果】

【0022】

本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドは、優れた加工性、すなわち有機溶媒溶解性および熱可塑性を有し、かつ高ガラス転移温度および高靱性を併せ持つことから、次世代のフレキシブルプリント配線回路(FPC)用接着剤用樹脂などとして極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

次に発明を実施するための最良の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

<分子設計>

まず、本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドを製造するために用いられるテトラカルボン酸二無水物(モノマー)について説明する。本発明によれば、汎用テトラカルボン酸二無水物成分として従来から用いられている下記式(7)で表されるピロメリット酸二無水物(以下PMDAと称する)の代わりに、その異性体である下記式(8)で表されるメロファン酸二無水物(以下MPDAと称する)を使用することで、上記要求特性を全て満たすポリイミドを得ることができる。

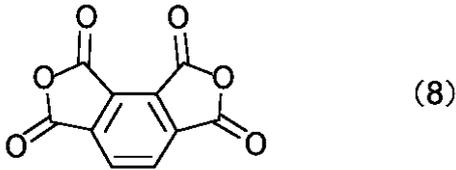
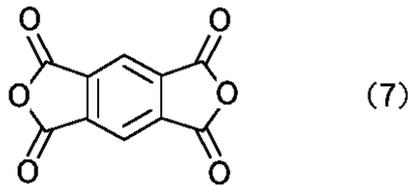
【0024】

10

20

30

40



10

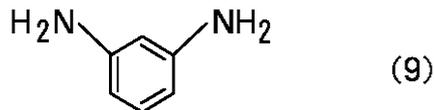
【 0 0 2 5 】

PMDAを用いて得られた従来型のポリイミドでは、ジイミド部位が直線状構造になるのに対して、MPDAを用いて得られたポリイミドでは立体的な折曲がり構造が主鎖中に導入され、これによりポリマー鎖間スタッキングが妨げられてガラス転移温度以上の高温における分子運動が許され、高い熱可塑性が発現される。その一方で、非対称構造であることに起因してMPDA部位の局所的な内部回転が抑制されることにより、高いガラス転移温度が保持されるものと考えられる。

【 0 0 2 6 】

このような主鎖中の折曲り構造は、ジアミン成分として下記式(9)で表されるメタフェニレンジアミンを用いることによっても導入することは可能であるが、メタフェニレンジアミンの使用は、得られるポリイミドの溶媒溶解性の改善に殆ど寄与しないばかりか、しばしばガラス転移温度の劇的な低下など、好ましくない結果を招く。

20

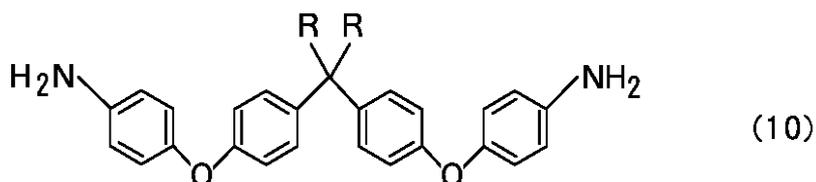


【 0 0 2 7 】

MPDAと組み合わせるジアミン成分としては、エーテル結合を含有するものが、得られるポリイミドにおいて高い溶媒溶解性、高い熱可塑性および高い膜靱性を同時に達成するために有効である。しかしながら、汎用のエーテル基含有ジアミンである4,4'-オキシジアニリン(以下4,4'-ODAと称する)を用いると、得られたポリイミドの溶解性が不十分になる恐れがある。そのため、好ましくは代表的な高靱性樹脂であるポリカーボネートの主鎖骨格の構造単位を含む下記一般式(10)で表されるジアミンを用いることで、得られるポリイミドにおいて溶媒溶解性を犠牲にすることなく、高靱性を達成することが可能である。

30

【 0 0 2 8 】



40

一般式(10)中、2個のRは同一または異なるメチル基またはトリフルオロメチル基を表す。

上記ジアミン(一般式(10))は、本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドの原

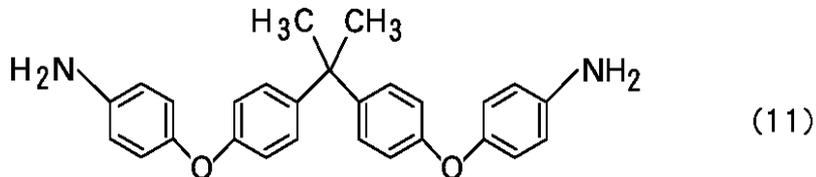
50

料として使用する場合、全ジアミンの10～100モル%（モル分率0.1～1.0）になる範囲で用いることが好ましい。より好ましくは30～100モル%である。上記ジアミンの全ジアミン中における使用量が10%（モル分率0.1）未満であると、得られるポリイミドの溶媒溶解性や熱可塑性が不十分となる恐れがあるので好ましくない。上記一般式（10）のジアミンと併用する好ましい他のジアミンとしては特に限定されないが、例えば、4,4'-オキシジアニリン、3,4'-オキシジアニリンなどが挙げられる。

【0029】

本発明のポリイミドを用いた接着剤による銅箔との接着性および製造コストの観点から、下記式（11）で表されるジアミン（2,2-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパン（以下BAPPと称する））が最適である。

10



【0030】

< ポリイミド前駆体製造時の環状オリゴマー生成の制御 >

20

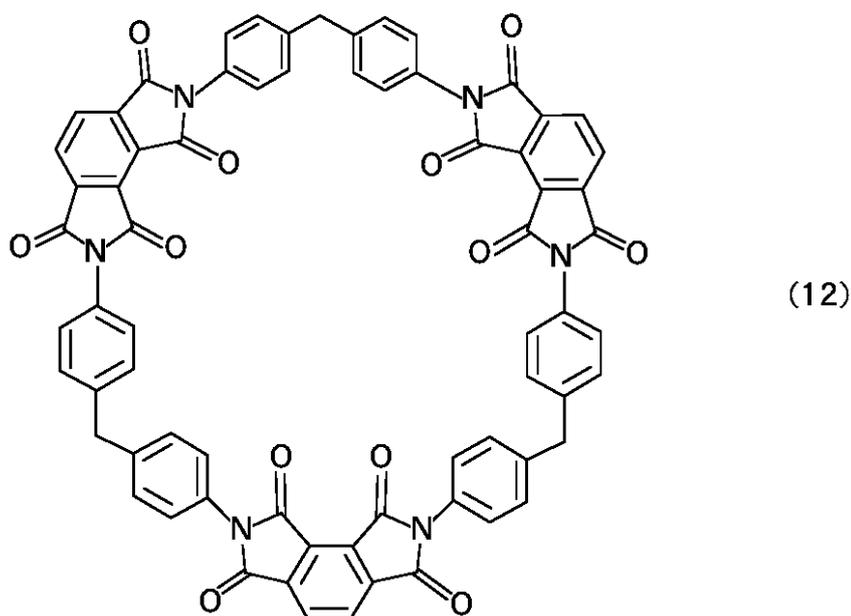
次に本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドの製造方法について説明する。MPDAはその特徴的な酸無水物基の結合位置により、ジアミンと組み合わせてポリイミド前駆体或はポリイミドを製造する際に、下記式（12）に例示されるような環状のオリゴマーを生成する傾向があることが、非特許文献2に開示されており、MPDAを用いると、目的とする線状の高分子量ポリイミド前駆体を得られにくいという問題がある。

【0031】

下記の如き環状オリゴマーは分子量が低いために、ポリマー鎖同士の絡み合いに乏しく、熱可塑性や溶媒溶解性是对応する線状ポリマーよりも高くなることが予想されるが、一方で膜韌性が著しく低下し、接着剤用樹脂として機能しなくなる恐れがある。

【0032】

30



40

【0033】

50

M P D A と反応させるジアミンとしては、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-オキシジアニリンおよび1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンのような対称性の高い構造の屈曲性ジアミンを単独で用いると、式(12)で表されるような環状オリゴマーが形成され易い傾向があるため、高分子量のポリイミド前駆体およびポリイミドを得るには、3, 4'-オキシジアニリンのような非対称性ジアミンの使用が効果的である。

【0034】

上記のような対称性の高い構造の屈曲性ジアミンを用いた場合であっても、重合反応初期において一旦は、線状の高分子量ポリイミド前駆体が生成して重合反応溶液の急激な粘度増加が起こる。しかしながら、その後アミド交換反応を経てより安定な環状オリゴマーへと変換されてゆき、溶液粘度が急激に低下する。本発明のポリイミド前駆体は、重合反応溶液の粘度を追跡して最も粘度が高くなったタイミングで、重合溶液を貧溶媒中に滴下することで、反応生成物を高分子量の線状ポリイミド前駆体として単離することができる。また、そのタイミングで重合溶液中に化学イミド化試薬を投入するか、若しくは重合溶液を加熱還流して環化脱水反応(イミド化反応)させることで、高分子量の線状ポリイミドを製造することができる。一旦、イミド化すれば、もはや環状オリゴマーへ変換される恐れはない。

10

【0035】

ポリイミド前駆体を製造する際、モノマー濃度が低い場合、ポリマー鎖への伸長よりも分子内末端同士の間が優先的になり、環状オリゴマーが生成し易い。そのため、高分子量のポリイミド前駆体を得るためにはモノマー濃度はできるだけ高く設定することが有効である。

20

【0036】

ポリイミド前駆体を製造する際に使用する溶媒の選択も重要である。高分子量のポリイミド前駆体を得るためには、ポリイミド前駆体に対する溶媒の親和力ができるだけ高いほど有効である。親和性の高い溶媒では溶媒分子がポリマー鎖コイル内に侵入してポリマー鎖が拡がるため、末端同士の間により環状オリゴマーが生成しにくい条件となる。M P D A とジアミンとを用いるポリイミド前駆体重合反応系では、汎用のアミド系溶媒と比較すると、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)の方が、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)よりも重合溶液の粘度低下の速度が遅く、高分子量の線状ポリイミド前駆体を製造し易い溶媒である。

30

【0037】

<ポリイミド前駆体の製造方法>

次に本発明のポリイミド前駆体の製造方法について具体的に説明する。ポリイミド前駆体の製造は以下のようにして行う。まず、ジアミン成分(モノマー)を重合溶媒に溶解し、ジアミンと実質的に等モルの前記式(8)で表されるメロファン酸二無水物(モノマー)粉末をこの溶液に徐々に添加し、メカニカルスターラーを用いて室温で0.5~48時間攪拌する。この際、モノマー濃度は10~50質量%、好ましくは20~40質量%である。このモノマー濃度範囲で重合を行うことにより均一で高重合度のポリイミド前駆体溶液を得ることができる。

【0038】

モノマー濃度が高いほど高重合度のポリイミド前駆体を得られる傾向があるため、ポリイミドの高靱性を確保するためにはできるだけ高いモノマー濃度で重合を開始することが好ましい。また、重合反応溶液を頻りにサンプリングして粘度測定するか、トルクメーター付攪拌装置で粘度変化を追跡することで、溶液粘度が最大になる重合反応時間を正確に把握し、そのタイミングでイミド化を行うことが望ましい。

40

【0039】

重合溶媒としては特に限定されないが、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,2-ジメトキシエタン-ビス(2-メトキシエチル)エ

50

ーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサソ、ピコリン、ピリジン、アセトン、クロロホルム、トルエン、キシレンなどの非プロトン性溶媒および、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノールなどのプロトン性溶媒が使用可能である。また、これらの溶媒は単独でも、2種類以上混合して用いてもよい。重合反応溶液の粘度の低下が緩やかであるという理由から、*N*-メチル-2-ピロリドンが好適に用いられる。

【0040】

得られるポリイミドの要求特性を著しく損なわない範囲で使用可能な芳香族ジアミンとしては特に限定されないが、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノキシレン、2,4-ジアミノデュレン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)、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、2,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、ベンジジン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、*o*-トリジン、*m*-トリジン、1,4-ビス(4-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、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、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)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、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(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、*p*-ターフェニレンジアミンなどが例として挙げられる。またこれらを2種類以上併用することもできる。

【0041】

得られるポリイミド前駆体を製造する際に環状オリゴマーの生成を妨害し、ポリイミドの熱可塑性および溶解性を確保するという観点から、芳香族ジアミンとしては、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(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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、2,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンなどの屈曲性ジアミンが好適に用いられる。

【0042】

また、得られるポリイミドの要求特性を著しく損なわない範囲で使用可能な脂肪族ジアミンとしては特に限定されないが、トランス-1,4-ジアミノシクロヘキサソ、シス-1,4-ジアミノシクロヘキサソ、1,4-ジアミノシクロヘキサソ(トランス/シス混合物)、1,3-ジアミノシクロヘキサソ、イソホロンジアミン、1,4-シクロヘキサソビス(メチルアミン)、2,5-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、3,8-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0]デカン、1,3-ジアミノアダマンタン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2-エチルシクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルシクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルシクロヘキシルアミン)、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-プロパンジアミン、1,4-テトラメチレンジアミン、1,5-ペンタメチ

10

20

30

40

50

レンジアミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、1, 7 - ヘプタメチレンジアミン、1, 8 - オクタメチレンジアミン、1, 9 - ノナメチレンジアミンなどが挙げられる。また、これらを2種類以上併用することもできる。

【0043】

本発明のポリイミドの要求特性および重合反応性を著しく損なわない範囲で、メロファン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物成分を部分的に使用して共重合しても差し支えない。共重合に使用可能な酸二無水物としては特に限定されないが、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、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' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホン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)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物、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、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物の他、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 - (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、4 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル) - テトラリン-1, 2 - ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、ピシクロ-3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、3c - カルボキシメチルシクロペンタン-1r, 2c, 4c - トリカルボン酸1, 4:2, 3 - 二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂環式テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。共重合成分としてこれらを単独或は2種類以上用いてもよい。

10

20

【0044】

本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドは、溶液(ワニス)や、基板上に塗付・乾燥してフィルムとしての使用形態の他、ワニスを適度に希釈後、大量の水やメタノールなどの貧溶媒中に滴下・濾過・乾燥し、粉末として単離することもできる。本発明の線状ポリイミド前駆体およびポリイミドの固有粘度は、ポリイミド膜の靱性の観点から高いほどよいが、0.5 dL/g以上であることが好ましく、1.0 dL/g以上であることがより好ましく、1.5 dL/g以上であることが特に好ましい。固有粘度値が0.5 dL/gを下回ると、ポリイミドの成膜性が著しく悪くなり、ポリイミドのキャスト膜がひび割れるなどの深刻な問題が生じたり、ポリイミドをFCC用接着層として使用した際に十分な接着力が得られない恐れがある。また、ポリイミド前駆体およびポリイミドのワニスのハンドリングの観点から、固有粘度値が5.0 dL/gより低いことが望ましい。

30

40

【0045】

<ポリイミドの製造方法>

本発明のポリイミドは、上記の方法で得られたポリイミド前駆体を脱水閉環反応(イミド化反応)して製造することができる。この際、ポリイミドの使用可能な形態は、フィルム、金属基板/ポリイミドフィルム積層体、粉末、成型体および溶液が挙げられる。

【0046】

まず、ポリイミドフィルムを製造する方法について述べる。ポリイミド前駆体の溶液(ワニス)を不溶性ポリイミドフィルム、ガラス、銅、アルミニウム、ステンレス、シリコンなどの基板上に流延し、オープン中40~180、好ましくは50~150で乾燥する。得られたポリイミド前駆体フィルムを基板上で真空中、窒素などの不活性ガス中、或は空气中、200~400、好ましくは250~350で加熱することで、本発明のポリイミドフィルムを製造することができる。加熱温度はイミド化の閉環反応を十分に行なうという観点から200以上、生成したポリイミドフィルムの熱安定性の観点から400以下が好ましい。また、イミド化は真空中或は不活性ガス中で行うことが望ましいが、イミド化温度が高すぎなければ空气中で行っても、差し支えない。

50

【0047】

また、イミド化反応は、熱的に行う代わりにポリイミド前駆体フィルムをピリジンやトリエチルアミンなどの3級アミン存在下、無水酢酸などの脱水環化試薬を含有する溶液に浸漬することによって行うことも可能である。また、これらの脱水環化試薬を予めポリイミド前駆体ワニス中に投入し、20～100 で0.5～24時間攪拌することで、ポリイミドワニスを得ることができる。これを水やメタノールなどの貧溶媒中に滴下・濾過することで、ポリイミド粉末として単離することができる。また、上記ポリイミドワニスを上記基板上に流延・乾燥することで、ポリイミドフィルムを作製することもできる。これをさらに上記のような温度範囲で熱処理しても差し支えない。

【0048】

重合反応により得られたポリイミド前駆体のワニスを、そのまま或は同一の溶媒で適度に希釈した後、これを150～200 に加熱することで、ポリイミド自体が用いた溶媒に溶解する場合、本発明のポリイミドの溶液(ワニス)を容易に製造することができる。溶媒に不溶な場合は、ポリイミド粉末を沈殿物として得ることができる。この際、イミド化反応の副生成物である水を共沸留去するために、トルエンやキシレンなどを添加しても差し支えない。また、触媒として -ピコリンなどの塩基を添加することができる。イミド化後この反応溶液を水やメタノールなどの貧溶媒中に滴下・濾過しポリイミドを粉末として単離することもできる。また、ポリイミド粉末を上記重合溶媒に再溶解してポリイミドワニスとすることもできる。

【0049】

本発明のポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを溶媒中高温で反応させることにより、ポリイミド前駆体を単離することなく、一段階重合で製造することができる。この際、重合溶液は反応促進の観点から、130～250、好ましくは150～200の範囲に保持するとよい。また、ポリイミドが用いた溶媒に不溶な場合、ポリイミドは沈殿として得られ、可溶な場合はポリイミドのワニスとして得られる。

【0050】

重合溶媒は特に限定されないが、使用可能な溶媒として、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、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性溶媒が例として挙げられるが、より好ましくはm-クレゾールなどのフェノール系溶媒やNMPなどのアミド系溶媒が用いられる。これらの溶媒にイミド化

【0051】

また、イミド化触媒として -ピコリンなどの塩基を添加することができる。反応後、溶液を大量の水やメタノールなどの貧溶媒中に滴下・濾過し、ポリイミドを粉末として単離することができる。また、ポリイミドが溶媒に可溶である場合はその粉末を上記溶媒に再溶解してポリイミドワニスとすることができる。上記ポリイミドワニスを基板上に塗布し、40～400、好ましくは100～350で乾燥することによっても本発明のポリイミドフィルムを形成することができる。また、上記のように得られたポリイミド粉末を200～450、好ましくは250～430で加熱圧縮することでポリイミドの成型体を作製することができる。

【0052】

ポリイミド前駆体溶液中に、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミドやトリフルオロ無水酢酸などの脱水試薬を添加・攪拌して0～100、好ましくは0～60で反応させることにより、ポリイミドの異性体であるポリイソイミドが生成する。イソイミド化反応は上記脱水試薬を含有する溶液中にポリイミド前駆体フィルムを浸漬することによっても可能である。このポリイソイミドワニスを用いて上記と同様な手順で製膜した後、250～450、好ましくは270～400で熱処理することにより、ポリイミドへ容易に変換することができる。本発明のポリイミドおよびその前駆体中に、必要に応じて酸化安定剤、フィラー、接着促進剤、シランカップリング剤、感光剤、光重合開始剤、増感剤

10

20

30

40

50

、末端封止剤、架橋剤などの添加物を加えることができる。

【0053】

上記のようにして得られたポリイミドワニスを不溶性ポリイミドフィルム面にキャスト製膜した後、銅箔を載せて加熱プレスすることで銅張り積層板を作製することができる。また、銅箔にフォトレジストを塗布し、パターン露光後、塩化第二鉄水溶液などで銅箔をエッチングして回路を形成することで、FPCを作製することもできる。

【0054】

本発明のポリイミドを擬似2層FCC用接着剤に適用するために要求される特性として、ポリイミドのガラス転移温度は、270以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましい。また、引張試験において10%以上の破断伸びを有することが好ましく、20%以上がより好ましい。また、NMPやDMAcなどの汎用有機溶媒に10質量%以上溶解することが好ましく、20質量%以上溶解することがより好ましい。本発明のポリイミドは熱可塑性が高いほど好ましい。熱可塑性の指標として、銅箔と積層体を作製した際、ピール強度が0.8kgf/cm以上であることが好ましく、1.0kgf/cm以上であることがより好ましい。

10

【0055】

<用途>

本発明のポリイミドは、優れた加工性、すなわち有機溶媒溶解性および熱可塑性を有し、かつ高ガラス転移温度および高靱性を併せ持つ、フレキシブルプリント配線回路(FPC)用接着剤用樹脂として極めて有用である。勿論、本発明のポリイミドは、その他のTAB用基材、半導体素子の保護膜、集積回路の層間絶縁膜など、様々な電子デバイスなどにも有用である。

20

【実施例】

【0056】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例における物性値は、次の方法により測定した。

<赤外吸収スペクトル>

フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光社製FT/IR5300またはFT/IR350)を用い、透過法にてポリイミド薄膜の赤外線吸収スペクトルを測定した。

【0057】

30

<固有粘度>

0.5質量%のポリイミド溶液(溶媒:NMP)について、オストワルド粘度計を用いて30で測定した。但し、実施例5のポリイミドはNMPに不溶であったことから、対応するポリイミド前駆体の固有粘度をDMAc溶媒で測定してその結果を表1に記載した。なお、他のポリイミド前駆体の固有粘度は、対応するポリイミドの固有粘度と実質的に同一であった。

<ガラス転移温度: T_g>

ブルカーエイエックス社製熱機械分析装置(TMA4000)を用いて動的粘弾性測定により、周波数0.1Hz、昇温速度5/分における損失ピークからポリイミド膜のガラス転移温度を求めた。

40

【0058】

<線熱膨張係数: CTE>

ブルカーエイエックス社製熱機械分析装置(TMA4000)を用いて、熱機械分析により、荷重0.5g/膜厚1μm、昇温速度5/分における試験片の伸びより、100~200の範囲での平均値としてポリイミド膜の線熱膨張係数を求めた。

【0059】

<5%質量減少温度: T_d⁵>

ブルカーエイエックス社製熱重量分析装置(TG-DTA2000)を用いて、窒素中または空气中、昇温速度10/分での昇温過程において、ポリイミド膜の初期質量が5%減少した時の温度を測定した。これらの値が高いほど、熱安定性が高いことを表す。

50

【0060】

<誘電率>

アタゴ社製アッペ屈折計（アッペ4T）を用いて、ポリイミド膜に平行な方向（ n_{in} ）と垂直な方向（ n_{out} ）の屈折率をアッペ屈折計（ナトリウムランプ使用、波長589nm）で測定し、ポリイミド膜の平均屈折率〔 $n_{av} = (2n_{in} + n_{out}) / 3$ 〕に基づいて次式： $\epsilon_{cal} = 1.1 \times n_{av}^2$ により1MHzにおけるポリイミド膜の誘電率（ ϵ_{cal} ）を算出した。

<吸水率>

50℃で24時間真空乾燥したポリイミド膜（膜厚20～30μm）を25℃の水に24時間浸漬した後、余分の水分を拭き取り、質量増加分から吸水率（%）を求めた。

10

【0061】

<弾性率、破断伸び、破断強度>

東洋ポールドウィン社製引張試験機（テンシロンUTM-2）を用いて、ポリイミド膜の試験片（3mm×30mm）について引張試験（延伸速度：8mm/分）を実施し、応力-歪曲線の初期の勾配から弾性率（ヤング率）を、膜が破断した時の伸び率から破断伸び（%）を求めた。破断伸びが高いほど膜の靱性が高いことを意味する。

<溶解性試験>

ポリイミド粉末10mgを各種溶媒1mLに入れ、室温における溶解性を試験した。

【0062】

<剥離試験：ピール強度>

20

まず、銅箔と本発明のポリイミドとの接着性を評価するために、ポリイミド層を銅箔上に直接形成した試験片を次のように作製した。ポリイミドワニス（溶媒：NMP、15～20質量%）を電解銅箔（古河電工社製F3-WS：18μm厚）のマット面に塗布し80℃で3時間乾燥し、さらに350℃で2時間真空乾燥して2層銅張積層板の試験片を得た。

また、本発明のポリイミドが擬似2層銅張積層板用耐熱接着剤として適用可能かどうか検討するため、試験片を以下のように作製した。上記の方法と同様にポリイミドワニスを電解銅箔（古河電工社製F2-WS：12μm厚）に塗布および乾燥し、さらに200℃で1時間真空乾燥した。次にこの熱可塑性のポリイミドフィルム面に非熱可塑性ポリイミドフィルム（カネカ社製、アピカルNPI：25μm厚）をプレス圧6.2MPaのもと

30

360℃で30分間プレスして熱圧着させ、試験片を得た。これらの試験片について、上記の引張試験と同様な条件で180℃剥離試験を実施し、ピール強度を測定した。結果を表3に示す。

【0063】

<1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸の合成>

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフェナントレンを、酸化剤として過マンガン酸カリウムなどを使用して液相酸化反応により合成した（特願2007-110118号明細書参照）。

<メロファン酸二無水物の合成>

40

非特許文献2に記載の方法に準じて、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸と過剰の無水酢酸とを反応させる方法で合成した。得られたメロファン酸二無水物の分析値の一例は以下の通りである。

融点：196.5～198℃、GC純度：99.8%、元素分析：炭素54.8% / 水素0.98% / 酸素44.2%

【0064】

実施例1（ポリイミド前駆体の製造、イミド化およびポリイミド膜特性の評価）

よく乾燥した攪拌機付密閉反応容器中に2, 2-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパン（以下BAPPと称する）3mmolを入れ、モレキュラーシーブス4Aで十分に脱水したNMP7.3mLに溶解した後、この溶液にメロファン酸二無水物（以下MPDAと称する）粉末3mmolを加えた。室温で3時間攪拌し透明、均一で粘

50

稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【0065】

このポリイミド前駆体溶液は、室温および - 20 で一ヶ月間放置しても沈澱、ゲル化は全く起こらず、極めて高い溶液貯蔵安定性を示した。NMP中、30、0.5質量%の濃度でオストワルド粘度計にて測定したポリイミド前駆体の固有粘度は1.57 dL/gであった。

【0066】

このポリイミド前駆体ワニスを適当に希釈後、化学イミド化試薬（無水酢酸/ピリジン = 体積比7/3）10 mLを滴下し、室温で12時間攪拌してイミド化を行った。得られたポリイミドワニスを大量のメタノールに滴下し、ポリイミドを粉末として単離した。得られたポリイミド粉末を80で真空乾燥後、NMPに再溶解（12質量%）してワニスとし、これをガラス基板上に塗付、80で2時間温風乾燥して得たポリイミド膜をさらに基板上で減圧下250で2時間乾燥を行い、膜厚20 μmのポリイミド膜を得た。

10

【0067】

このポリイミド膜は完全に2つ折りにしても破断せず、可撓性を示した。ポリイミド粉末を用いて溶解性試験を行った結果、NMPの他にDMAc、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、クロロホルムなどに室温で高い溶解性を示した。ポリイミドの膜物性を表1に示す。

【0068】

動的粘弾性測定を行った結果、280にガラス転移点が見られ、ガラス転移温度以上で貯蔵弾性率の急激な低下を示し、高い熱可塑性が見られた。引張試験を実施したところ、ヤング率は1.92 GPa、破断強度は110 MPaと平凡な値であったが、破断伸びは161.2%と極めて高靱性を示した。その他の膜物性は線熱膨張係数53.6 ppm/K、5%質量減少温度は窒素中で490、空気中で457であった。平均屈折率から見積もった誘電率は3.12であった。吸水率は0.93%と比較的低い値を示した。このようにこのポリイミドは熱および溶液加工性並びに270を越える高いガラス転移温度、高い熱安定性、および極めて高い膜靱性を示した。ポリイミド薄膜（膜厚約5 μm）の赤外線吸収スペクトルを図1に示す。表2に溶解性試験の結果を示す。

20

【0069】

実施例2

ジアミン成分としてBAPPを用いる代わりに2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン（以下HFBAと称する）を使用した以外は実施例1に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。表1に膜物性データを示す。270を越えるガラス転移温度、極めて低い吸水率、NMP、DMAcなどに対する高い溶解性、高い熱可塑性、および十分な膜靱性を示した。ポリイミド薄膜（膜厚約5 μm）の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

30

【0070】

実施例3

ジアミン成分としてBAPPを用いる代わりに3,4'-オキシジアニリン（以下3,4'-ODAと称する）を使用した以外は実施例1に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。表1に膜物性データを示す。300を越えるガラス転移温度、NMP、DMAcなどに対する高い溶解性、高い熱可塑性、および十分な膜靱性を示した。表2に溶解性試験の結果を示す。ポリイミド薄膜（膜厚約5 μm）の赤外線吸収スペクトルを図3に示す。

40

【0071】

実施例4

ジアミン成分としてBAPPを用いる代わりに2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン（以下TFMBと称する）を使用した以外は実施例1に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。表1に膜物性データを示す。極めて高いガラス転移温度、NMP、DMAcなどに対する高い溶解性

50

、高い熱可塑性、および十分な膜韌性を示した。ポリイミド薄膜（膜厚約 5 μm ）の赤外線吸収スペクトルを図 4 に示す。

【0072】

実施例 5

ジアミン成分として B A P P を用いる代わりに 1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (以下 T P E - R と称する) を使用した以外は実施例 1 に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。得られたポリイミドは十分に高いガラス転移温度、N M P、D M A c などに対する高い溶解性、高い熱可塑性、および十分な膜韌性を示した。表 1 に膜物性データを示す。ポリイミド薄膜（膜厚約 5 μm ）の赤外線吸収スペクトルを図 5 に示す。

10

【0073】

実施例 6

ジアミン成分として B A P P を単独で用いる代わりに、B A P P と 4, 4' - O D A とを併用した以外は実施例 1 に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。この時の共重合組成（モル比）は B A P P : 4, 4' - O D A = 70 : 30 である。得られたポリイミドは十分に高いガラス転移温度、N M P および D M A c などに対する高い溶解性、高い熱可塑性、および十分な膜韌性を示した。表 1 に膜物性データを示す。表 2 に溶解性試験の結果を示す。ポリイミド薄膜（膜厚約 5 μm ）の赤外線吸収スペクトルを図 6 に示す。

20

【0074】

実施例 7

ジアミン成分として B A P P を単独で用いる代わりに、B A P P と 4, 4' - O D A を併用した以外は実施例 1 に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。この時の共重合組成（モル比）は B A P P : 4, 4' - O D A = 60 : 40 である。得られたポリイミドは十分に高いガラス転移温度、N M P および D M A c などに対する高い溶解性、高い熱可塑性、および十分な膜韌性を示した。表 1 に膜物性データを示す。表 2 に溶解性試験の結果を示す。

【0075】

実施例 8

ジアミン成分として B A P P を単独で用いる代わりに、B A P P と 4, 4' - O D A を併用した以外は実施例 1 に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。この時の共重合組成（モル比）は B A P P : 4, 4' - O D A = 55 : 45 である。得られたポリイミドは十分に高いガラス転移温度、N M P および D M A c などに対する高い溶解性、高い熱可塑性、および十分な膜韌性を示した。表 1 に膜物性データを示す。

30

【0076】

実施例 9

ジアミン成分として B A P P を単独で用いる代わりに、B A P P と 4, 4' - O D A を併用した以外は実施例 1 に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。この時の共重合組成（モル比）は B A P P : 4, 4' - O D A = 50 : 50 である。得られたポリイミドは十分に高いガラス転移温度、N M P および D M A c などに対する高い溶解性、高い熱可塑性、および十分な膜韌性を示した。表 1 に膜物性データを示す。

40

【0077】

実施例 10

ジアミン成分として B A P P を単独で用いる代わりに、B A P P と 4, 4' - O D A を併用した以外は実施例 1 に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を重合、イミド化、ポリイミド膜を製膜した。この時の共重合組成（モル比）は B A P P : 4, 4' - O D A = 80 : 20 である。得られたポリイミドは十分に高いガラス転移温度、N M P、D M A c 等に対する高い溶解性、高い熱可塑性、および十分な膜韌性を示した。表 1 に膜物性デ

50

ータを示す。

【0078】

<剥離試験：ピール強度>

剥離試験の結果を表3に示す。2層銅張積層板の試験片を用いた場合、1.0 kgf/cm近くあるいはそれ以上のピール強度を示し、本発明のポリイミドと銅箔との十分な密着性が確認された。また、擬似2層銅張積層板の試験片を用いた場合においても、接着促進剤を全く使用せずに0.84~1.2 kgf/cmの十分なピール強度が得られた。

【0079】

比較例1

テトラカルボン酸二無水物成分としてメロファン酸二無水物の代わりにピロメリット酸二無水物（以下PMDAと称する）を使用し、ジアミン成分としてBAPPを用いて実施例1に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を重合した。得られた溶液に実施例1に記載した方法に従って化学イミド化試薬を投入して、イミド化を試みたが、溶液がゲル化したため、次に示す条件で熱イミド化してポリイミド膜を作製した。まず、ポリイミド前駆体溶液をガラス基板上に塗布し、60で2時間乾燥させ、次いで350で2時間真空中で熱処理してポリイミドフィルムを得た。表1に膜物性データを示す。高いガラス転移温度および高い膜韌性を示したが、様々な溶媒を用いて溶解性試験を試みたが全く溶解性を示さず、溶液加工性を全く有していなかった（表2）。これはテトラカルボン酸二無水物成分にメロファン酸二無水物を使用しなかったためである。このようにこのポリイミドは溶媒に全く不溶であったため、表中の固有粘度値はポリイミドの代わりにポリイミド前駆体を用いて求めた値を示した。

10

20

【0080】

比較例2

ジアミン成分としてBAPPの代わりに3,4'-ODAを用いた以外は比較例1に記載した方法に従ってポリイミド前駆体を重合、イミド化およびポリイミド膜を製膜した。表1に膜物性データを示す。このポリイミド膜は動的粘弾性測定からは明瞭なガラス転移が観測されず、耐熱性接着剤に適用するために必要な熱可塑性が全く不十分であった。また様々な溶媒を用いて溶解性試験を試みたが全く溶解性を示さず、溶液加工性も全く有していなかった（表2）。これはテトラカルボン酸二無水物成分にメロファン酸二無水物を使用しなかったためである。このようにこのポリイミドは溶媒に全く不溶であったため、表中の固有粘度値はポリイミドの代わりにポリイミド前駆体を用いて求めた値を示した。

30

【0081】

比較例3

ジアミン成分としてBAPPを単独で使用する代わりに4,4'-ODAを併用した以外は比較例1に記載した方法に従ってポリイミド前駆体を重合、イミド化およびポリイミド膜を製膜した。この時の共重合組成（モル比）はBAPP：4,4'-ODA=70：30である。表1に膜物性データを示す。高いガラス転移温度および高い膜韌性を示したが、様々な溶媒を用いて溶解性試験を試みたが全く溶解性を示さず、溶液加工性を全く有していなかった（表2）。これはテトラカルボン酸二無水物成分にメロファン酸二無水物を使用しなかったためである。このようにこのポリイミドは溶媒に全く不溶であったため、表中の固有粘度値はポリイミドの代わりにポリイミド前駆体を用いて求めた値を示した。

40

【0082】

比較例4

ジアミン成分としてBAPPを単独で使用する代わりに4,4'-ODAを併用した以外は比較例1に記載した方法に従ってポリイミド前駆体を重合、イミド化およびポリイミド膜を製膜した。この時の共重合組成（モル比）はBAPP：4,4'-ODA=60：40である。表1に膜物性データを示す。高いガラス転移温度および高い膜韌性を示したが、様々な溶媒を用いて溶解性試験を試みたが全く溶解性を示さず、溶液加工性を全く有していなかった（表2）。これはテトラカルボン酸二無水物成分にメロファン酸二無水物

50

を使用しなかったためである。このようにこのポリイミドは溶媒に全く不溶であったため、表中の固有粘度値はポリイミドの代わりにポリイミド前駆体を用いて求めた値を示した。

【 0 0 8 3 】

表 1 - 1 ポリイミド膜の物性

	酸二無水物	ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)
実施例 1	MPDA	BAPP	1.57	280	53.6
実施例 2	MPDA	HFBAPP	0.61	272	56.7
実施例 3	MPDA	3,4' - ODA	1.64	315	46.3
実施例 4	MPDA	TFMB	1.02	400	35.7
実施例 5	MPDA	TPE - R	1.14	272	56.3
実施例 6	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 70 : 30)	1.18	289	49.5
実施例 7	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 60 : 40)	0.84	294	54.1
実施例 8	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 55 : 45)	1.31	298	48.5
実施例 9	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 50 : 50)	1.16	304	46.9
実施例 10	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 80 : 20)	—	294	60.0
比較例 1	PMDA	BAPP	2.30	287	56.7
比較例 2	PMDA	3,4' - ODA	1.00	未検出	43.5
比較例 3	PMDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 70 : 30)	1.46	316	57.4
比較例 4	PMDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 60 : 40)	1.17	321	56.9

* 表中の「—」は未測定を意味する。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

表1-2 ポリイミド膜の物性

	$T_d^5(N_2)$ (°C)	$T_d^5(air)$ (°C)	ϵ_{cal}	吸水率 (%)	破断伸び (%)	ヤング率 (GPa)
実施例 1	490	457	3.12	0.93	161.2	1.92
実施例 2	512	490	2.86	0.44	21.2	2.24
実施例 3	507	485	3.15	2.56	9.3	2.15
実施例 4	551	537	2.81	1.11	14.9	2.56
実施例 5	467	444	3.11	0.41	4.9	2.05
実施例 6	488	453	3.07	0.41	100.9	2.08
実施例 7	497	457	3.06	0.44	79.8	2.01
実施例 8	483	443	3.11	—	—	—
実施例 9	490	439	3.12	—	17.3	1.65
実施例 10	496	473	—	0.66	112.6	1.91
比較例 1	500	451	3.07	—	169.0	2.18
比較例 2	556	531	2.82	—	—	—
比較例 3	516	510	—	1.15	149.1	1.88
比較例 4	522	509	—	1.18	175.1	1.74

*表中の「—」は未測定を意味する。

表2

	NMP	DMAc	DMF	GBL	DMSO	クロロホルム	THF
実施例1	++	++	++	++	++	++	±
実施例3	++	++	±	±	++	-	-
実施例6	++	++	++	++	++	±	-
実施例7	++	++	++	++	++	±	-
比較例1	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	-	-	-	-	-	-	-
比較例4	-	-	-	-	-	-	-

++:室温で速やかに溶解、+:加熱により溶解、±:加熱により部分的に溶解
-:不溶

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

GBL : γ -ブチロラクトン

DMSO : ジメチルスルホキシド

THF : テトラヒドロフラン

なお、表2では代表的な実施例のみを試験して結果を記載した。

表 3

試験片の種類	ポリアミド	ポリアミドの原料		ピール強度 (kgf/cm)
		テトラカルボン酸二無水物	ジアミン	
2層銅張積層板	実施例 1	MPDA	BAPP	1.00
	実施例 2	MPDA	HFBAPP	0.93
	実施例 3	MPDA	3,4' - ODA	1.07
	実施例 6	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 70 : 30)	0.93
	実施例 10	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 80 : 20)	0.87
擬似 2層銅張積層板	実施例 1	MPDA	BAPP	0.84
	実施例 3	MPDA	3,4' - ODA	1.20
	実施例 6	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 70 : 30)	0.87
	実施例 10	MPDA	BAPP : 4,4' - ODA (モル比 : 80 : 20)	0.84

なお、表 3 では代表的な実施例のみを試験して結果を記載した。

【 0 0 8 7 】

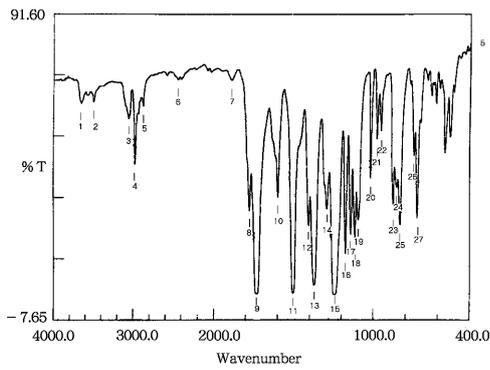
本発明のポリアミド前駆体およびポリアミドは、優れた加工性、すなわち有機溶媒溶解性および熱可塑性を有し、かつ高ガラス転移温度および高靱性を併せ持つことから、次世代のフレキシブルプリント配線回路 (F P C) 用接着剤用樹脂として極めて有用である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 8 】

- 【 図 1 】 実施例 1 に記載のポリアミド膜の赤外線吸収スペクトルである。
- 【 図 2 】 実施例 2 に記載のポリアミド膜の赤外線吸収スペクトルである。
- 【 図 3 】 実施例 3 に記載のポリアミド膜の赤外線吸収スペクトルである。
- 【 図 4 】 実施例 4 に記載のポリアミド膜の赤外線吸収スペクトルである。
- 【 図 5 】 実施例 5 に記載のポリアミド膜の赤外線吸収スペクトルである。
- 【 図 6 】 実施例 6 に記載のポリアミド膜の赤外線吸収スペクトルである。

【 図 1 】

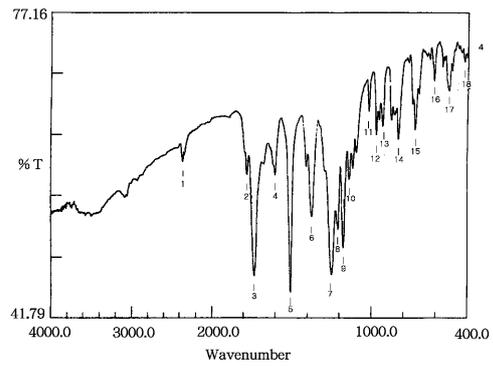


Condition
 upper 91.60 lower -7.65 depth 2.00

Peak table

1 : 3647.72 (62.4)	2 : 3491.47 (63.1)	3 : 3053.59 (57.5)
4 : 2968.71 (42.7)	5 : 2874.19 (61.6)	6 : 2447.89 (70.1)
7 : 1892.34 (69.9)	8 : 1774.67 (27.7)	9 : 1738.02 (0.8)
10 : 1597.20 (32.1)	11 : 1502.68 (1.1)	12 : 1404.30 (22.9)
13 : 1371.51 (3.7)	14 : 1290.49 (28.3)	15 : 1246.13 (0.6)
16 : 1172.83 (13.9)	17 : 1141.96 (19.9)	18 : 1114.96 (18.9)
19 : 1093.74 (24.7)	20 : 1014.65 (38.2)	21 : 976.07 (50.9)
22 : 952.92 (53.5)	23 : 875.76 (29.4)	24 : 854.54 (35.4)
25 : 831.39 (23.0)	26 : 746.52 (45.6)	27 : 725.30 (25.3)

【 図 2 】

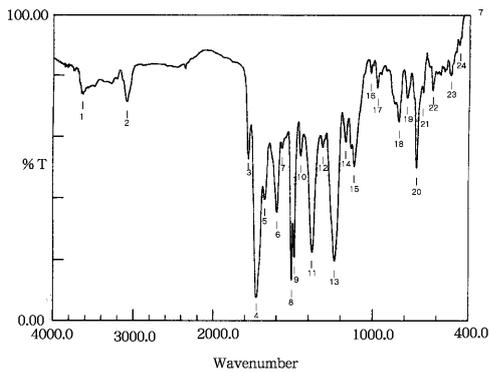


Condition
 upper 77.16 lower 41.78 depth 2.00

Peak table

1 : 2363.01 (59.9)	2 : 1776.60 (58.3)	3 : 1732.23 (46.6)
4 : 1601.06 (58.3)	5 : 1502.68 (44.7)	6 : 1371.51 (53.5)
7 : 1248.06 (46.8)	8 : 1207.55 (52.0)	9 : 1174.75 (50.0)
10 : 1138.10 (57.8)	11 : 1016.58 (65.7)	12 : 968.35 (63.0)
13 : 929.77 (64.0)	14 : 831.39 (62.5)	15 : 725.30 (63.5)
16 : 609.56 (69.2)	17 : 516.97 (68.0)	18 : 420.52 (71.4)

【 図 3 】

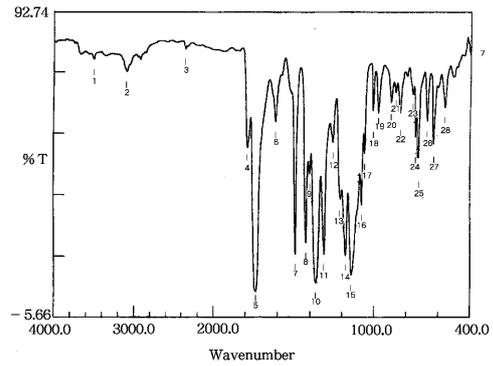


Condition
 upper 100.00 lower 0.00 depth 2.00

Peak table

1 : 3630.36 (73.8)	2 : 3084.45 (71.2)	3 : 1776.60 (52.6)
4 : 1726.45 (7.6)	5 : 1672.43 (39.4)	6 : 1957.20 (35.3)
7 : 1564.41 (56.2)	8 : 1506.54 (13.2)	9 : 1487.25 (20.9)
10 : 1446.74 (53.6)	11 : 1337.30 (22.4)	12 : 1311.71 (56.4)
13 : 1238.41 (19.5)	14 : 1167.04 (58.2)	15 : 1114.96 (50.3)
16 : 1014.65 (80.7)	17 : 976.07 (76.0)	18 : 837.18 (64.7)
19 : 785.10 (72.7)	20 : 725.30 (49.5)	21 : 686.72 (74.4)
22 : 626.92 (75.1)	23 : 515.04 (80.0)	24 : 462.96 (90.0)

【 図 4 】

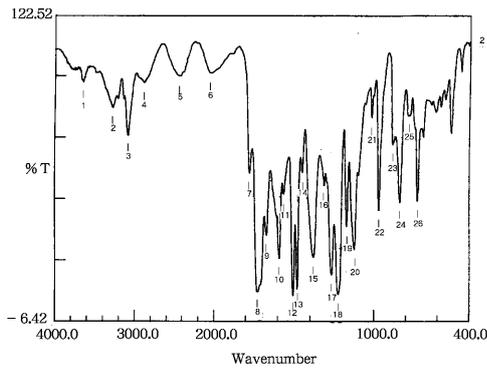


Condition
 upper 92.74 lower -5.66 depth 2.00

Peak table

1 : 3504.97 (77.1)	2 : 3096.03 (73.2)	3 : 2361.08 (80.5)
4 : 1786.24 (48.7)	5 : 1734.16 (2.5)	6 : 1614.56 (57.0)
7 : 1491.11 (14.6)	8 : 1425.52 (18.2)	9 : 1402.38 (40.4)
10 : 1363.80 (5.4)	11 : 1311.71 (14.5)	12 : 1257.70 (50.5)
13 : 1209.48 (32.2)	14 : 1178.61 (14.3)	15 : 1141.96 (8.0)
16 : 1076.38 (30.3)	17 : 1059.02 (47.0)	18 : 1006.93 (60.7)
19 : 976.07 (59.9)	20 : 895.05 (63.2)	21 : 868.05 (66.7)
22 : 839.11 (59.7)	23 : 760.02 (66.0)	24 : 742.66 (52.2)
25 : 723.37 (41.3)	26 : 669.36 (57.1)	27 : 626.92 (49.9)
28 : 555.55 (61.7)		

【 図 5 】

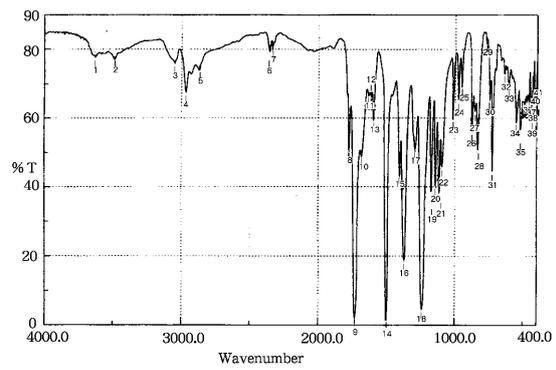


Condition
upper 122.51 lower -6.42 depth 2.00

Peak table

1 : 3645.79 (94.0)	2 : 3275.42 (83.4)	3 : 3082.53 (71.5)
4 : 2889.63 (94.0)	5 : 2444.03 (96.6)	6 : 2052.44 (97.9)
7 : 1776.60 (65.7)	8 : 1726.45 (6.0)	9 : 1672.43 (29.8)
10 : 1593.35 (20.1)	11 : 1564.41 (47.0)	12 : 1506.54 (4.3)
13 : 1479.53 (7.3)	14 : 1446.74 (56.0)	15 : 1379.23 (20.5)
16 : 1311.71 (50.6)	17 : 1265.42 (13.1)	18 : 1222.98 (5.1)
19 : 1170.90 (33.4)	20 : 1122.67 (23.6)	21 : 1014.65 (79.1)
22 : 968.35 (40.0)	23 : 881.55 (68.0)	24 : 835.25 (43.4)
25 : 779.31 (80.0)	26 : 725.30 (43.9)	

【 図 6 】



Condition
upper 90.00 lower 0.00 depth 2.00

Peak table

1 : 3629.37 (77.7)	2 : 3487.63 (77.0)	3 : 3050.83 (76.0)
4 : 2967.91 (67.6)	5 : 2872.45 (73.8)	6 : 2359.48 (79.2)
7 : 2339.23 (80.7)	8 : 1774.19 (50.4)	9 : 1731.76 (2.3)
10 : 1683.55 (48.8)	11 : 1635.34 (66.4)	12 : 1616.06 (66.5)
13 : 1596.77 (59.3)	14 : 1501.31 (1.26)	15 : 1404.89 (43.1)
16 : 1372.10 (18.9)	17 : 1292.07 (50.9)	18 : 1240.97 (4.7)
19 : 1172.51 (38.2)	20 : 1141.65 (40.3)	21 : 1113.69 (38.2)
22 : 1093.44 (45.9)	23 : 1014.37 (59.6)	24 : 975.80 (65.6)
25 : 951.70 (69.1)	26 : 875.52 (56.0)	27 : 853.35 (62.1)
28 : 832.13 (50.7)	29 : 771.39 (81.7)	30 : 746.32 (65.3)
31 : 725.10 (44.4)	32 : 640.25 (73.0)	33 : 609.40 (68.9)
34 : 550.58 (58.6)	35 : 521.65 (56.7)	36 : 490.80 (64.1)
37 : 475.37 (64.9)	38 : 461.87 (65.2)	39 : 438.73 (60.2)
40 : 428.12 (68.6)	41 : 410.76 (64.9)	

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成20年5月9日 (2008.5.9)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 1 1

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 1 】

しかしながら、a - B P D Aを用いて得られたポリイミドは有機溶媒に対する溶解性や、膜韌性が必ずしも十分でないという欠点がある。もし、a - B P D Aに代わる非対称構造含有テトラカルボン酸二無水物が入手可能となれば、高いガラス転移温度を保持しながら、高い有機溶媒溶解性、高い熱可塑性、高い膜韌性を全て満足するポリイミドが得られ、従来にない擬似 2 層 F C C L に極めて有用な高温接着材料を提供し得るが、そのような材料は知られていないのが現状である。

【 特許文献 1 】特公昭 4 6 - 0 1 6 9 0 6 号公報

【 特許文献 2 】特開平 8 - 3 1 9 4 7 0 号公報

【 特許文献 3 】特表 2 0 0 6 - 5 1 0 0 6 1 号公報

【 特許文献 4 】特表 2 0 0 6 - 5 0 9 8 8 8 号公報

【 非特許文献 1 】Macromolecules (マクロモレキュールス), 3 2 巻, 3 8 7 (1 9 9 9)

【 非特許文献 2 】Macromolecules (マクロモレキュールス), 3 5 巻, 8 7 0 8 (2 0 0 2)

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 6 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

実施例 2

ジアミン成分としてBAPPを用いる代わりに1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ
- 2, 2 - ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(以下HFBA PP
と称する)を使用した以外は実施例1に記載した方法に従って、ポリイミド前駆体を製造
し、これをイミド化してポリイミド膜を製膜した。表1に膜物性データを示す。270
を越えるガラス転移温度、極めて低い吸水率、NMP、DMAcなどに対する高い溶解性
、高い熱可塑性、および十分な膜靱性を示した。ポリイミド薄膜(膜厚約5 μm)の赤外
線吸収スペクトルを図2に示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 EH031 LA06 LA08 MA02 MA10 NA20
4J043 PA02 QB31 RA35 SA06 SB01 SB03 TA22 TB01 UA122 UA131
UA141 UA151 UB021 UB061 UB121 UB401 VA011 VA031 VA041 VA051
XA16 YA08 YA25 ZA02 ZA12 ZA23 ZB01 ZB50
5E343 AA18 AA33 BB24 DD76 EE21 GG02 GG20