



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106255714 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201580020255.7

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(22)申请日 2015.04.15

代理人 庞东成

(30)优先权数据

2014-086152 2014.04.18 JP

(51)Int.Cl.

C08G 73/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/061557 2015.04.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/159911 JA 2015.10.22

(71)申请人 长濑化成株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 青木畅章 六人部壮

权利要求书2页 说明书9页

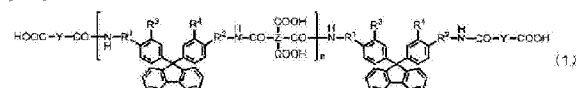
(54)发明名称

抗蚀剂树脂及其制造方法

(57)摘要

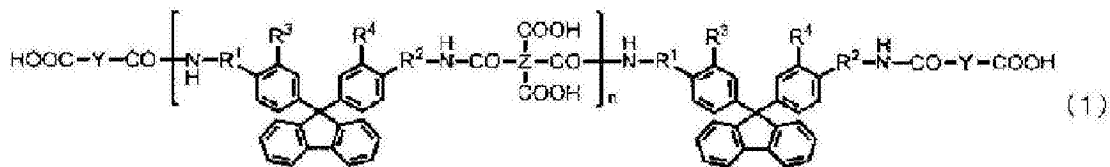
本发明的目的在于提供一种在维持高耐热性的同时低温操作性优异的聚酰胺酸和聚酰亚胺。本发明的聚酰胺酸以下述通式(1)表示[式中, R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地表示单键、碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为2~5的亚烯基或碳原子数为6~10的亚芳基; R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~10的芳基或卤原子; n表示0~20的整数; Y表示除了二羧酸的羧基或二羧酸酐的酸酐基以外的残基; 以及Z表示除了四羧酸的羧基或四羧酸二酐的酸酐基以外的残基]。

[化1]



1. 一种聚酰胺酸,其以下述通式(1)表示:

[化1]



式中,

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地表示单键、碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为2~5的亚烯基或碳原子数为6~10的亚芳基;

R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~10的芳基或卤原子;

n表示0~20的整数;

Y表示除了二羧酸的羧基或二羧酸酐的酸酐基以外的残基;以及

Z表示除了四羧酸的羧基或四羧酸二酐的酸酐基以外的残基。

2. 如权利要求1所述的聚酰胺酸,其中,

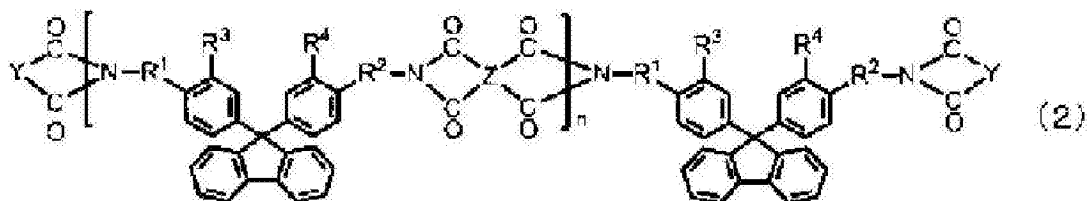
Y为除了选自由马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和戊二酸组成的组中的二羧酸的羧基或它们的酸酐的酸酐基以外的残基。

3. 如权利要求1或2所述的聚酰胺酸,其中,

Z为除了选自由均苯四酸、二苯甲酮四羧酸、联苯四羧酸、氧双邻苯二甲酸、二苯砒四羧酸、乙二醇双偏苯三酸酯和丁烷四羧酸组成的组中的四羧酸的羧基或它们的二酸酐的酸酐基以外的残基。

4. 一种聚酰亚胺,其以下述通式(2)表示,并且通过将权利要求1所述的聚酰胺酸闭环而得到,

[化2]



式中,

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地表示单键、碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为2~5的亚烯基或碳原子数为6~10的亚芳基;

R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~10的芳基或卤原子;

n表示0~20的整数;

Y表示除了二羧酸的羧基或二羧酸酐的酸酐基以外的残基;以及

Z表示除了四羧酸的羧基或四羧酸二酐的酸酐基以外的残基。

5. 如权利要求4所述的聚酰亚胺,其中,

Y为除了选自由马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和戊二酸组成的组中的二羧酸的羧基或它们的酸酐的酸酐基以外的残基。

6. 如权利要求4或5所述的聚酰亚胺, 其中,

Z为除了选自由均苯四酸、二苯甲酮四羧酸、联苯四羧酸、氧双邻苯二甲酸、二苯砒四羧酸、乙二醇双偏苯三酸酯和丁烷四羧酸组成的组中的四羧酸的羧基或它们的二酸酐的酸酐基以外的残基。

7. 一种聚酰胺酸的制造方法, 其为权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺酸的制造方法, 该制造方法包括使含有茛骨架的二胺与二羧酸或其酸酐以及四羧酸或其二酸酐反应的工序。

8. 如权利要求7所述的制造方法, 其中,

二羧酸或其酸酐与四羧酸或其二酸酐为1:99~90:10的摩尔比。

9. 一种聚酰亚胺的制造方法, 其包括通过权利要求7或8所述的制造方法得到聚酰胺酸后进一步进行闭环的工序。

10. 一种抗蚀剂树脂组合物, 其含有权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺酸和/或权利要求4~6中任一项所述的聚酰亚胺。

## 抗蚀剂树脂及其制造方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新颖的抗蚀剂树脂及其制造方法。

## 背景技术

[0002] 聚酰亚胺因耐热性、机械特性优异而在电子领域被广泛使用。以往，聚酰亚胺大多不溶于有机溶剂中，通常通过将前体的聚酰胺酸(polyamide acid)(聚酰胺酸(polyamic acid))的溶液涂布在基材上并以250℃以上的高温进行加热来进行有机溶剂的除去和酰亚胺化由此进行成型(膜化)。但是，该方法中由于高温下的加热而存在基材、周边材料有时发生劣化的缺点。因此，要求能够在更低温成型的聚酰胺酸和聚酰亚胺。

[0003] 例如，在专利文献1中公开了一种具有170℃至190℃的玻璃化转变温度的硅酮改性聚酰亚胺。但是，这样的聚酰亚胺的原料存在工业上难以获得的问题。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开平5-112760号公报

## 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 鉴于上述现状，本发明的目的在于提供一种在维持高耐热性的同时低温操作性优异的聚酰胺酸和聚酰亚胺。

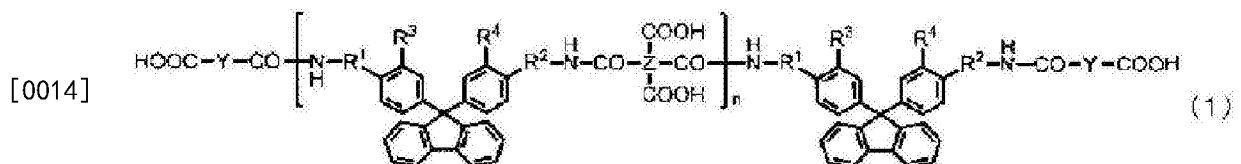
[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明人深入研究，结果得到下述见解：通过使用含有茛骨架的二胺作为合成聚酰胺酸和聚酰亚胺时所使用的二胺成分的全部或一部分，能够得到在维持高耐热性的同时低温操作性优异的聚酰胺酸和聚酰亚胺，此外，所得到的聚酰亚胺的溶剂溶解性优异，从而完成了本发明。

[0011] 即，本发明的聚酰胺酸和聚酰亚胺涉及以下内容：

[0012] [1]一种聚酰胺酸，其以下述通式(1)表示：

[0013] [化1]



[0015] [式中，

[0016]  $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 分别独立地表示单键、碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为2~5的亚烯基或碳原子数为6~10的亚芳基；

[0017]  $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~10的芳基或卤原子；

[0018] n表示0~20的整数；

[0019] Y表示除了二羧酸的羧基或二羧酸酐的酸酐基以外的残基；以及

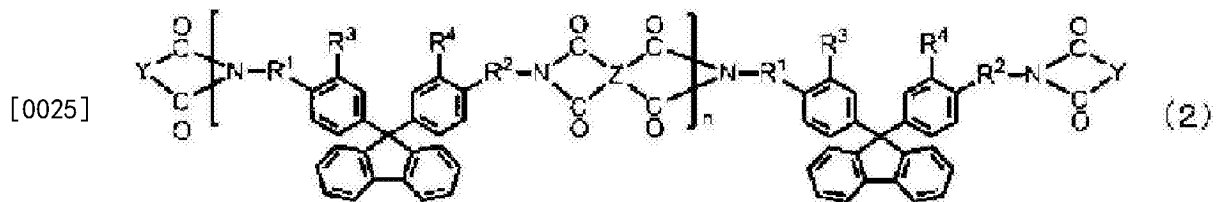
[0020] Z表示除了四羧酸的羧基或四羧酸二酐的酸酐基以外的残基；

[0021] [2]如[1]的聚酰胺酸,其中,Y为除了选自由马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和戊二酸组成的组中的二羧酸的羧基或它们的酸酐的酸酐基以外的残基；

[0022] [3]如[1]或[2]的聚酰胺酸,其中,Z为除了选自由均苯四酸、二苯甲酮四羧酸、联苯四羧酸、氧双邻苯二甲酸、二苯砒四羧酸、乙二醇双偏苯三酸酯和丁烷四羧酸组成的组中的四羧酸的羧基或它们的二酸酐的酸酐基以外的残基；

[0023] [4]一种聚酰亚胺,其以下述通式(2)表示,并且通过将[1]的聚酰胺酸闭环而得到,

[0024] [化2]



[0026] [式中,

[0027] R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地表示单键、碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为2~5的亚烯基或碳原子数为6~10的亚芳基；

[0028] R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~10的芳基或卤原子；

[0029] n表示0~20的整数；

[0030] Y表示除了二羧酸的羧基或二羧酸酐的酸酐基以外的残基；以及

[0031] Z表示除了四羧酸的羧基或四羧酸二酐的酸酐基以外的残基；

[0032] [5]如[4]的聚酰亚胺,其中,Y为除了选自由马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和戊二酸组成的组中的二羧酸的羧基或它们的酸酐的酸酐基以外的残基；

[0033] [6]如[4]或[5]的聚酰亚胺,其中,Z为除了选自由均苯四酸、二苯甲酮四羧酸、联苯四羧酸、氧双邻苯二甲酸、二苯砒四羧酸、乙二醇双偏苯三酸酯和丁烷四羧酸组成的组中的四羧酸的羧基或它们的二酸酐的酸酐基以外的残基；

[0034] [7]一种聚酰胺酸的制造方法,其为[1]~[3]中任一项的聚酰胺酸的制造方法,该制造方法包括使具有茛骨架的二胺与二羧酸或其酸酐以及四羧酸或其二酸酐反应的工序；

[0035] [8]如[7]的制造方法,其中,二羧酸或其酸酐与四羧酸或其二酸酐为1:99~90:10的摩尔比；

[0036] [9]一种聚酰亚胺的制造方法,其包含通过[7]或[8]的制造方法得到聚酰胺酸后进一步进行闭环的工序；以及

[0037] [10]一种抗蚀剂树脂组合物,其含有[1]~[3]中任一项的聚酰胺酸和/或[4]~[6]中任一项的聚酰亚胺。

[0038] 发明效果

[0039] 根据本发明,能够提供一种在维持高耐热性的同时低温操作性优异的聚酰胺酸和聚酰亚胺。此外,能够提供一种溶剂溶解性优异的聚酰亚胺。

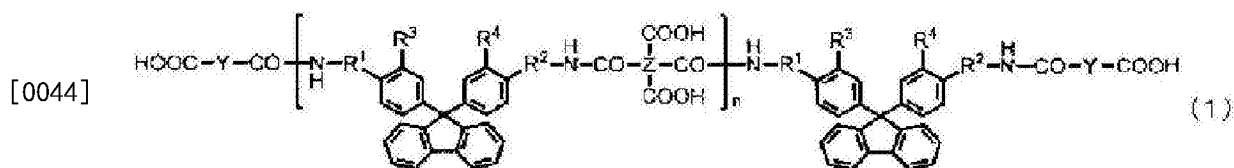
### 具体实施方式

[0040] [1]聚酰胺酸

[0041] 首先,对本发明的聚酰胺酸进行说明。

[0042] 本发明的聚酰胺酸的特征在于,其以下述通式(1)表示:

[0043] [化3]



[0045] 通式(1)中,对于R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>没有特别限定,分别独立地表示单键、碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为2~5的亚烯基或碳原子数为6~10的亚芳基。

[0046] 作为通式(1)中的碳原子数为1~5的亚烷基,可以举出例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基等。优选亚甲基和亚乙基。

[0047] 作为通式(1)中的碳原子数为2~5的亚烯基,可以举出例如亚乙烯基、2-亚丙烯基、2-亚丁烯基、3-亚丁烯基等。优选亚乙烯基和2-亚丙烯基。

[0048] 作为通式(1)中的碳原子数为6~10的亚芳基,可以举出例如亚苯基、烷基亚苯基(甲基亚苯基(甲代亚苯基)、二甲基亚苯基(亚二甲苯基))等。优选亚苯基。

[0049] 通式(1)中,对于R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>没有特别限定,分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~10的芳基或卤原子。

[0050] 作为通式(1)中的碳原子数为1~5的烷基,可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基等。优选甲基和乙基。

[0051] 作为通式(1)中的碳原子数为2~5的烯基,可以举出例如乙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基等。优选乙烯基和2-丙烯基。

[0052] 作为通式(1)中的碳原子数为6~10的芳基,可以举出例如苯基、烷基苯基(甲基苯基(甲苯基)、二甲基苯基(二甲苯基))等。优选苯基。

[0053] 作为通式(1)中的卤原子,可以举出例如氟、氯、溴、碘等。优选氟。

[0054] 通式(1)中,n表示0~20的整数。n优选表示1~5的整数。n在上述范围以外的情况下,制成抗蚀剂树脂组合物时,有时与其它材料(成分)的相容性降低。

[0055] 通式(1)中,Y表示除了二羧酸的羧基或二羧酸酐的酸酐基以外的残基(二羧酸残基)。

[0056] 作为二羧酸或二羧酸酐,可以举出例如马来酸、琥珀酸、衣康酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、戊二酸或它们的酸酐等。优选邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸和六氢邻苯二甲

酸或它们的酸酐。

[0057] 通式(1)中,Z表示除了四羧酸的羧基或四羧酸二酐的酸酐基以外的残基(四羧酸残基)。

[0058] 作为四羧酸或四羧酸二酐,可以举出例如均苯四酸、二苯甲酮四羧酸、联苯四羧酸、氧双邻苯二甲酸、二苯砒四羧酸、乙二醇双偏苯三酸酯等芳香族多元羧酸、丁烷四羧酸等脂肪族多元羧酸或它们的二酸酐等。优选联苯四羧酸、二苯砒四羧酸和乙二醇双偏苯三酸酯或它们的二酸酐。

[0059] 此外,只要能够实现本发明的效果,通式(1)中的氢原子的一部分或全部氢原子可以被取代,例如可以分别独立地被下述取代基取代,烷基(甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基等C<sub>1-20</sub>烷基等)、环烷基(环戊基、环己基等C<sub>3-10</sub>环烷基等)、环烯基(环戊烯基、环己烯基等C<sub>3-10</sub>环烯基等)、杂环基(含有氧原子、氮原子、硫原子之类的杂原子的C<sub>2-10</sub>杂环基等)、芳基[苯基、烷基苯基(甲基苯基(甲苯基)、二甲基苯基(二甲苯基)等)等C<sub>6-10</sub>芳基等]、芳烷基(苄基、苯乙基等C<sub>6-10</sub>芳基-C<sub>1-4</sub>烷基等)、亚甲基、乙烯基、烯丙基等烃基、烷氧基(甲氧基等C<sub>1-4</sub>烷氧基等)、羟基、羟基(聚)亚烷基氧基(羟基(聚)C<sub>2-4</sub>亚烷基氧基等)、酰基(乙酰基等C<sub>1-6</sub>酰基等)、氧基、硫氧基、磷基、卤代基(氟基、氯基等)、氨基、亚氨基、N-氧化物基、硝基、氰基之类的取代基。

[0060] 此外,本发明的聚酰胺酸可以一部分具有酰亚胺键。

[0061] 对于本发明的聚酰胺酸的重均分子量没有特别限定,优选为500~15000,更优选为1000~3000。

[0062] 重均分子量在上述范围以外的情况下,制成抗蚀剂树脂组合物时,有时与其它材料(成分)的相容性降低。

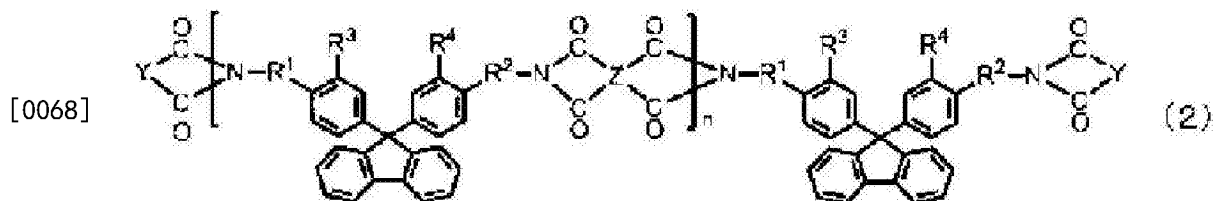
[0063] 在本发明中,重均分子量表示利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。

[0064] [2]聚酰亚胺

[0065] 接着,对本发明的聚酰亚胺进行说明。

[0066] 本发明的聚酰亚胺的特征在于,其以下述通式(2)表示,并且通过将上述通式(1)所表示的聚酰胺酸闭环(酰亚胺化)而得到,

[0067] [化4]



[0069] 本发明的聚酰胺酸为本发明的聚酰亚胺的前体,通过在加热或脱水剂的存在下使其反应,聚酰胺酸内部的酰胺基中的NH基与羧基脱水缩合形成环(闭环),由此形成聚酰亚胺。

[0070] 通式(2)中,对于R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>没有特别限定,分别独立地表示单键、碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为2~5的亚烯基或碳原子数为6~10的亚芳基。

[0071] 作为通式(2)中的碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为2~5的亚烯基和碳原子数为6~10的亚芳基,可以举出通式(1)中的上述物质。

[0072] 通式(2)中,对于R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>没有特别限定,分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~10的芳基或卤原子。

[0073] 作为通式(2)中的碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~10的芳基和卤原子,可以举出通式(1)中的上述物质。

[0074] 通式(2)中,n表示0~20的整数。n优选表示1~5的整数。n在上述范围以外的情况下,制成抗蚀剂树脂组合物时,有时与其它材料(成分)的相容性降低。

[0075] 通式(2)中,Y表示除了二羧酸的羧基或二羧酸酐的酸酐基以外的残基。

[0076] 作为通式(2)中的二羧酸或二羧酸酐,可以举出通式(1)中的上述物质。

[0077] 通式(2)中,Z表示除了四羧酸的羧基或四羧酸二酐的酸酐基以外的残基。

[0078] 作为通式(2)中的四羧酸或四羧酸二酐,可以举出通式(1)中的上述物质。

[0079] 此外,只要能够实现本发明的效果,通式(2)中的氢原子的一部分或全部氢原子可以被取代,例如可以分别独立地被下述取代基取代,烷基(甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基等C<sub>1-20</sub>烷基等)、环烷基(环戊基、环己基等C<sub>3-10</sub>环烷基等)、环烯基(环戊烯基、环己烯基等C<sub>3-10</sub>环烯基等)、杂环基(含有氧原子、氮原子、硫原子之类的杂原子的C<sub>2-10</sub>杂环基等)、芳基[苯基、烷基苯基(甲基苯基(甲苯基)、二甲基苯基(二甲苯基)等)等C<sub>6-10</sub>芳基等]、芳烷基(苄基、苯乙基等C<sub>6-10</sub>芳基-C<sub>1-4</sub>烷基等)、亚甲基、乙烯基、烯丙基等烃基、烷氧基(甲氧基等C<sub>1-4</sub>烷氧基等)、羟基、羟基(聚)亚烷基氧基(羟基(聚)C<sub>2-4</sub>亚烷基氧基等)、酰基(乙酰基等C<sub>1-6</sub>酰基等)、氧基、硫氧基、磷基、卤代基(氟基、氯基等)、氨基、亚氨基、N-氧化物基、硝基、氰基之类的取代基。

[0080] 对于本发明的聚酰亚胺的重均分子量没有特别限定,优选为500~15000,更优选为1000~3000。

[0081] 重均分子量在上述范围以外的情况下,制成抗蚀剂树脂组合物时,有时与其它材料(成分)的相容性降低。

[0082] [3]聚酰胺酸和聚酰亚胺的制造方法

[0083] (3-1)聚酰胺酸的制造方法

[0084] 本发明的聚酰胺酸的制造方法的特征在于,其包括使含有茛骨架的二胺与二羧酸或其酸酐和四羧酸或其二酸酐反应的工序。

[0085] 作为含有茛骨架的二胺,可以举出例如9,9-双(4-氨基苯基)茛、9,9-双(4-氨基-3-甲基苯基)茛、9,9-双(4-氨基-3-氟苯基)茛等。优选9,9-双(4-氨基苯基)茛。

[0086] 在本发明的制造方法中,可以合用含有茛骨架的二胺和其它二胺。作为可以与含有茛骨架的二胺合用的其它二胺,对其没有特别限定,可以举出可以作为聚酰亚胺原料使用的具有2个氨基的化合物,可以举出例如芳香族二胺、脂环族二胺、脂肪族二胺等。

[0087] 作为芳香族二胺,对其没有特别限定,可以举出例如4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、



4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、4,4-双[3-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚、4,4-双[3-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚等。

[0088] 作为脂环族二胺,对其没有特别限定,可以举出例如异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基双(4-环己胺)、1,4-环己二胺、双环[2.2.1]庚烷双(甲基胺)、1,3-二氨基金刚烷、1,3-双(氨基甲基)苯、1,4-双(氨基甲基)苯等。

[0089] 作为脂肪族二胺,对其没有特别限定,可以举出例如乙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷等。

[0090] 对于含有茛骨架的二胺以外的二胺,在本发明的制造方法中可以使用,也可以不使用,使用的情况下,可以仅使用1种,也可以合用两种以上。

[0091] 作为二羧酸或其酸酐和四羧酸或其二酸酐,可以举出通式(1)和(2)中的上述物质。

[0092] 二羧酸或其酸酐和四羧酸或其二酸酐分别可以仅使用1种,也可以合用两种以上。

[0093] 在本发明的聚酰胺酸的制造方法中,对于含有茛骨架的二胺(根据情况为含有茛骨架的二胺和其它二胺;以下也将含有茛骨架的二胺和其它二胺简称为二胺)和二羧酸或其酸酐以及四羧酸或其二酸酐的反应,可以使二羧酸或其酸酐以及四羧酸或其二酸酐同时反应,也可以使二胺和四羧酸或其二酸酐反应后使二羧酸或其酸酐与所得到的反应物反应。

[0094] 此处,二胺(含有茛骨架的二胺和其它二胺的合计)中的氨基和四羧酸或其二酸酐以及二羧酸或其酸酐中的酸酐基按照实质上为等摩尔的方式使用即可。此处,定义四羧酸或二羧酸的两个羧基相当于1个酸酐基。

[0095] 在本发明的聚酰胺酸的制造方法中,使用二羧酸或四羧酸的情况下,二胺与二羧酸和四羧酸的反应优选在催化剂、缩合剂的存在下进行。

[0096] 作为催化剂,对其没有特别限定,可以举出例如吡啶、4-二甲氨基吡啶等。它们可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0097] 作为缩合剂,对其没有特别限定,可以举出例如N,N'-二环己基碳二亚胺等。它们可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0098] 在本发明的制造方法中,二羧酸或其酸酐与四羧酸或其二酸酐优选为1:99~90:10的摩尔比,更优选为5:95~80:20的摩尔比。

[0099] 作为能够在该反应时使用的有机溶剂,只要为能够溶解二胺和二羧酸或其酸酐以及四羧酸或其二酸酐的溶剂,则对其没有特别限定,可以举出例如N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)、六甲基磷酰三胺(HMPA)、四甲基脲(TMU)等非质子性极性溶剂等。它们可以仅使用1种,也可以合用两种以上。

[0100] 二胺和二羧酸或其酸酐以及四羧酸或其二酸酐的反应可以在有机溶剂中以30~70℃(优选为40~60℃)且2~20小时(优选为5~16小时)的条件下进行。

[0101] (3-2)聚酰亚胺的制造方法

[0102] 本发明的聚酰亚胺的制造方法包括通过上述制造方法得到聚酰胺酸后进行闭环

的工序。通过将本发明的聚酰胺酸闭环,能够得到本发明的聚酰亚胺,闭环可以在加热下或脱水剂的存在下实施。

[0103] 对于在加热下进行闭环时的温度没有特别限定,优选为80~170℃,更优选为100~150℃。与以往已知的聚酰胺酸相比,本发明的聚酰胺酸具有能够在低温闭环的特点。

[0104] 在加热下进行闭环的情况下,通过以上述温度加热例如12~48小时,能够得到本发明的聚酰亚胺。

[0105] 在脱水剂的存在下进行闭环的情况下,与现有的闭环时同样地,可以使用例如乙酸酐、丙酸酐等有机酸酐作为脱水剂。此外,可以根据需要将吡啶、甲基吡啶、三乙胺等有机碱作为催化剂与脱水剂合用。

[0106] 在脱水剂的存在下进行闭环时的温度和时间与上述同样。

[0107] 闭环后可以根据需要除去使用的脱水剂和/或催化剂。

[0108] 在本发明中,对于闭环没有特别限定,可以按照酰亚胺化率为70%以上、优选为80%以上的方式进行。

[0109] 现有的聚酰亚胺的溶剂溶解性低,难以制成树脂组合物,但本发明的聚酰亚胺的溶剂溶解性优异,因此如后所述能够制成树脂组合物。

[0110] [4]树脂组合物和成型品

[0111] 本发明的树脂组合物的特征在于,含有本发明的聚酰胺酸和/或聚酰亚胺。

[0112] 通过从这样的树脂组合物除去溶剂,能够制造成型品。以在基材上形成膜的情况为例进行说明时,通过将上述树脂组合物涂布在基材上,然后在加热下或减压下除去溶剂,能够在基材上形成膜(成型品)。

[0113] 含有聚酰胺酸的树脂组合物的情况下,为了涂布后进行闭环(酰亚胺化),得到由聚酰亚胺构成的成型品,优选将基材上的树脂组合物置于适当的加热下。如上所述,与以往相比,本发明的聚酰胺酸在较低温的条件下也能够闭环,因此低温操作性优异。对于用于闭环的加热,进行用于除去溶剂的加热的情况下,可以与其同时进行,也可以与用于除去溶剂的加热分开进行加热。

[0114] 另一方面,含有聚酰亚胺的树脂组合物的情况下,涂布于基材后,仅置于溶剂挥发所需的温度下,能够在基材上形成膜。因此,能够在更低温成型,存在无需使用耐热性高的材料作为基材和周边部件的优点。

[0115] 本发明的聚酰胺酸和聚酰亚胺可以适当用作现有的聚酰胺酸和聚酰亚胺的代替品。作为能够使用本发明的树脂组合物和成型品的用途,对其没有特别限定,可以举出例如电子电路材料的绝缘基材、多层配线基板的层间绝缘材料、半导体元件的表层的保护膜、抗蚀剂材料(抗蚀剂树脂)、颜料分散体的粘结剂树脂、涂料和油墨组合物、各种耐热性树脂组合物的添加剂、纤维增强塑料的基体树脂等。特别是在要求低温操作性的用途中,可以适当使用本发明的聚酰胺酸和聚酰亚胺。

[0116] 实施例

[0117] 以下,举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不仅限于这些实施例。

[0118] (合成例1)聚酰胺酸1的合成

[0119] 向300mL容量的可拆式烧瓶中投加N-甲基-2-吡咯烷酮240.0g,搅拌的同时缓慢加入9,9-双(4-氨基苯基)芴32.1g,在氮气氛下、于室温搅拌1小时。然后,缓慢加入3,3',4,

4'-联苯四羧酸二酐6.8g,在40℃搅拌7小时。进一步,缓慢加入1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐21.1g,在40℃搅拌16小时,由此得到聚酰胺酸1。所得到的树脂的固体成分为20.8%、酸值为35.1mgKOH/g、分子量为1,500。

[0120] (合成例2)聚酰亚胺1的合成

[0121] 对于合成例1中得到的聚酰胺酸1,进一步在溶液内温为150℃的条件下进行加热搅拌,由此得到聚酰亚胺1。所得到的树脂的固体成分为23.9%、分子量为1,500、酰亚胺化率为87%。

[0122] (合成例3)聚酰胺酸2的合成

[0123] 向300mL容量的可拆式烧瓶中投加N-甲基-2-吡咯烷酮240.0g,搅拌的同时缓慢加入9,9-双(4-氨基苯基)芴33.1g,在氮气氛下、于室温搅拌1小时。然后,缓慢加入均苯四酸二酐5.2g,在40℃搅拌7小时。进一步,缓慢加入1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐21.7g,在40℃搅拌16小时,由此得到聚酰胺酸2。所得到的树脂的固体成分为20.1%、酸值为35.3mgKOH/g、分子量为1,400。

[0124] (合成例4)聚酰亚胺2的合成

[0125] 对于合成例3中得到的聚酰胺酸2,进一步在溶液内温为150℃条件下进行加热搅拌,由此得到聚酰亚胺2。所得到的树脂的固体成分为20.3%、分子量为1,400、酰亚胺化率为82%。

[0126] (合成例5)聚酰胺酸3的合成

[0127] 向300mL容量的可拆式烧瓶投加N-甲基-2-吡咯烷酮240.0g,搅拌的同时缓慢加入9,9-双(4-氨基苯基)芴33.4g,在氮气氛下、于室温搅拌1小时。然后,缓慢加入均苯四酸二酐5.2g,在40℃搅拌7小时。进一步,缓慢加入邻苯二甲酸酐21.3g,在40℃搅拌16小时,由此得到聚酰胺酸3。所得到的树脂的固体成分为21.5%、酸值为36.0mgKOH/g、分子量为1,400。

[0128] (合成例6)聚酰亚胺3的合成

[0129] 对于合成例5中得到的聚酰胺酸3,进一步在溶液内温为150℃条件下进行加热搅拌,由此得到聚酰亚胺3。所得到的树脂的固体成分为22.0%、分子量为1,400、酰亚胺化率为81%。

[0130] (合成例7)聚酰胺酸4的合成

[0131] 向300mL容量的可拆式烧瓶中投加N-甲基-2-吡咯烷酮240.0g,搅拌的同时缓慢加入9,9-双(4-氨基苯基)芴31.9g,在氮气氛下、于室温搅拌1小时。然后,缓慢加入氧双邻苯二甲酸酐7.1g,在40℃搅拌7小时。进一步,缓慢添加1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐20.9g,在40℃搅拌16小时,由此得到聚酰胺酸4。所得到的树脂的固体成分为20.9%、酸值为34.3mgKOH/g、分子量为1,600。

[0132] (合成例8)聚酰亚胺4的合成

[0133] 对于合成例7中得到的聚酰胺酸4,进一步在溶液内温为150℃条件下进行加热搅拌,由此得到聚酰亚胺4。所得到的树脂的固体成分为21.5%、分子量为1,600、酰亚胺化率为80%。

[0134] (比较合成例1)聚酰胺酸5的合成

[0135] 向300mL容量的可拆式烧瓶投加N-甲基-2-吡咯烷酮240.0g,搅拌的同时缓慢加入4,4'-二氨基二苯基甲烷23.8g,在氮气氛下、于室温搅拌1小时。然后,缓慢加入3,3',4,4'-

联苯四羧酸二酐8.8g,在40℃搅拌7小时。进一步,缓慢加入1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐27.4g,在40℃搅拌16小时,由此得到聚酰胺酸5。所得到的树脂的固体成分为23.0%、酸值为45.0mgKOH/g、分子量为1,100。

[0136] (比较合成例2)聚酰亚胺5的合成

[0137] 对于比较合成例1中得到的聚酰胺酸5,进一步在溶液内温为150℃条件下进行加热搅拌,由此得到聚酰亚胺5。所得到的树脂的固体成分为23.5%、分子量为1,100、酰亚胺化率为51%。

[0138] 对于通过将合成例1、3、5、7和比较合成例1中得到的聚酰胺酸闭环而得到的合成例2、4、6、8和比较合成例2所示的聚酰亚胺,通过下述方法对溶剂溶解性、5%重量减少温度进行评价。将结果列于下表1。

[0139] (溶剂溶解性)

[0140] 对于使用己烷作为不良溶剂,利用再沉淀以固体形式回收的聚酰亚胺,对分别相对于N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四甲基脲的溶解性(聚酰亚胺20重量%、常温下搅拌)进行目视确认,由此以下述两个阶段对溶剂溶解性进行评价。

[0141] ○:可溶于溶剂的阶段(未观察到沉淀物)

[0142] ×:不溶于溶剂的阶段(观察到沉淀物)

[0143] (5%重量减少温度)

[0144] 对于使用己烷作为不良溶剂,利用再沉淀以固体形式回收的聚酰亚胺,基于JIS K-7120,利用Seiko Instruments公司的TG/DTA6200,以每分钟100ml流通氮,同时以每分钟10℃的速度从100℃升温至500℃,对从初期重量减量5%时的温度进行测定。

[0145] [表1]

[0146]

		实施例				比较例
		聚酰亚胺 1	聚酰亚胺 2	聚酰亚胺 3	聚酰亚胺 4	聚酰亚胺 5
酰亚胺化率(%)		87	82	81	80	51
溶剂溶解性	N-甲基-2-吡咯烷酮	○	○	○	○	×
	N,N-二甲基甲酰胺	○	○	○	○	×
	N,N-二甲基乙酰胺	○	○	○	○	×
	四甲基脲	○	○	○	○	×
5%重量减少温度(℃)		373	365	370	360	280

[0147] 由以上结果可知,与比较合成例1中得到的聚酰胺酸相比,合成例1、3、5、7中得到的聚酰胺酸在低温条件下也能够闭环。此外可知,与通过将比较合成例1中得到的聚酰胺酸闭环而得到的比较合成例2中所示的聚酰亚胺相比,通过将合成例1、3、5、7中得到的聚酰胺酸闭环而得到的合成例2、4、6、8中所示的聚酰亚胺维持高耐热性的同时,溶剂溶解性优异。