

(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2008-44230

(P2008-44230A)

(43) 公開日 平成20年2月28日(2008.2.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/34 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/34	4 F 1 0 0
<b>C 0 8 G 73/10 (2006.01)</b>	C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-221920 (P2006-221920)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成18年8月16日 (2006.8.16)	(72) 発明者	吉田 武史 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	李 莉 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	松岡 豪 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	前田 郷司 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ポリイミドフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 P C T 処理後の高剥離強度保持率、低面方向での線膨張係数を兼ね備え、かつ表面接着性に優れたポリイミドフィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 ( a ) 層：芳香族テトラカルボン酸類として 4 , 4 ' - オキシジフタル酸、芳香族ジアミン類として 1 , 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼンからの化 1 で示されるポリイミドと ( b ) 層：芳香族テトラカルボン酸類としてピロメリット酸及び又はビフェニルテトラカルボン酸、芳香族ジアミン類としてベンゾオキサゾール骨格を有するジアミン及び又はフェニレンジアミンを反応させて得られるポリイミドとが、少なくとも積層されてなる多層ポリイミドフィルム、及び ( a ) 層と ( b ) 層とを、両者の残留揮発成分率が共に 1 0 % 以上の状態で、 2 0 0 以下で積層する多層ポリイミドフィルムの製造方法。

【選択図】 なし

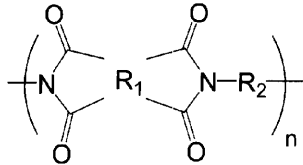
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記 (b) 層上に下記 (a) 層が薄く積層されてなる構成の多層ポリイミドフィルムであって、該多層ポリイミドフィルムの面方向での線膨張係数が  $-5 \sim 10 \text{ ppm}$  であり、PCT後の剥離強度維持率が60%以上であることを特徴とする多層ポリイミドフィルム。

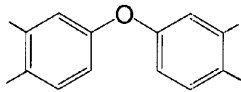
(a) 層：下記化1の構造のポリイミドであって少なくともR1が化2から選択される芳香族テトラカルボン酸類の残基、R2が化3から選択される芳香族ジアミン類の残基を有するポリイミド、

## 【化1】

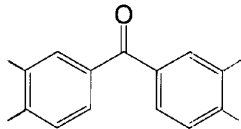


10

## 【化2】

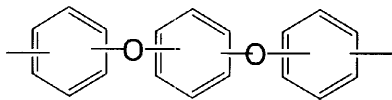


又は



20

## 【化3】



30

(b) 層：少なくとも芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基及び又はピフェニルテトラカルボン酸残基、芳香族ジアミン類の残基としてベンゾオキサゾール骨格を有するジアミン残基及び又はフェレンジアミン残基を有するポリイミド。

## 【請求項 2】

構成が三層構造 (a) / (b) / (a) である請求項 1 記載の多層ポリイミドフィルム

## 【請求項 3】

引張破断強度が  $300 \text{ MPa}$  以上、引張弾性率が  $6 \text{ GPa}$  以上である請求項 1 ~ 2 いずれかに記載の多層ポリイミドフィルム。

40

## 【請求項 4】

(a) / (b) の厚さの比が  $0.001 \sim 0.4$  であり、(b) 層の厚さが  $3 \sim 50 \mu\text{m}$  である請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の多層ポリイミドフィルム。

## 【請求項 5】

(a) 層と (b) 層とを、両者の残留揮発成分率が合計で  $10\%$  以上の状態で、 $200$  以下で積層することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多層ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、引張破断強度、引張弾性率が共に大きく、線膨張係数が低めの特定範囲にある、耐熱性に優れたポリイミドフィルムの基材フィルム（b）表面に特定熱可塑性樹脂層（a）を積層することで基材フィルム（b）の前記特性を保持し、表面物性を特定熱可塑性樹脂層（a）保有の接着性に優れた物性とした多層ポリイミドフィルム、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムは、-269 ~ 300 までの広い温度範囲での物性変化が極めて少ないために、電気及び電子分野での応用、用途が拡大している。電気分野では、例えば車両用モーターや産業用モーター等のコイル絶縁、航空機電線及び超導電線の絶縁等に使用されている。一方、電子分野では、例えばフレキシブルプリント基板や、半導体実装用フィルムキャリアのベースフィルム等に利用されている。このようにポリイミドフィルムは、種々の機能性ポリマーフィルムの中でも極めて信頼性の高いものとして、電気及び電子分野で広く利用されている。しかしながら、最近では電気及び電子分野等のファイナ化にともなって大きな問題が顕在化してきている。例えば、銅を蒸着又はメッキ等によって銅張したポリイミドフィルム基材からなるプリント基板は、経時変化、環境変化によって銅層の密着力が低下し、更には剥離が発生する傾向にあった。

10

【0003】

また、情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーダーや高速情報処理装置などといった電子部品の基材の材料として、従来、セラミックが用いられていた。セラミックからなる基材は耐熱性を有し、近年の情報通信機器の信号帯域の高周波数化（GHz帯に達する）にも対応し得る。しかし、セラミックはフレキシブルでなく、薄くできないので使用できる分野が限定される。

20

そのため、有機材料からなるフィルムを電子部品の基材として用いる検討がなされ、ポリイミドからなるフィルム、ポリテトラフルオロエチレンからなるフィルムが提案されている。ポリイミドからなるフィルムは耐熱性に優れ、また、強靱であるのでフィルムを薄くできるという長所を備えているが、高周波の信号への適用において、信号強度の低下や信号伝達の遅れなどといった問題が懸念され、引張破断強度、引張弾性率でまだ不十分であり、線膨張係数においても大きすぎるなどの課題を有している。ポリテトラフルオロエチレンからなるフィルムは、高周波にも対応し得るが、引張弾性率が低いのでフィルムを薄くできない点、表面への金属導体や抵抗体などとの接着性が悪いという点、線膨張係数が大きく温度変化による寸法変化が著しくて微細な配線をもつ回路の製造に適さない点等が問題となり、使用できる分野が限定される。このように、耐熱性、高機械的物性、フレキシブル性を具備した基材用として十分な物性のフィルムは未だ得られていない。

30

引張弾性率を高くしたポリイミドフィルムとして、ベンゾオキサゾール環を主鎖に有するポリイミドからなるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムが提案されている（特許文献1参照）。このポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを誘電層とするプリント配線板も提案されている（特許文献2、特許文献3参照）。

これらのベンゾオキサゾール環を主鎖に有するポリイミドからなるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは、引張破断強度、引張弾性率で改良され、線膨張係数において満足し得る範囲のものとなっているが、その優れた機械的物性の反面でその表面特性が接着性において不十分であるなどの課題を有していた。

40

【特許文献1】特開平06-056992号公報

【特許文献2】特表平11-504369号公報

【特許文献3】特表平11-505184号公報

【0004】

優れた物性のポリイミドの接着性を改良するために種々の提案がなされている、例えば接着性を有しないポリイミドフィルムの少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を形成するもの（特許文献4参照）、ポリイミドフィルムとポリアミド系樹脂からなるフィルムとが積層される少なくとも2層フィルム（特許文献5参照）などである。

50

これらのポリイミドフィルム上に熱可塑性樹脂層を設けたものは、接着性の改良においては満足し得ても、これら熱可塑性樹脂の耐熱性の低さは折角のポリイミドフィルムの耐熱性を台無しにする傾向を有していた。

【特許文献4】特開平09-169088号公報

【特許文献5】特開平07-186350号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、引張破断強度、引張弾性率が共に大きく、線膨張係数が低めの特定範囲にあり、耐熱性に優れた特定ポリイミドフィルムの優れた機械的特性を持ち、かつ接着性などの表面特性が改良された従来のポリイミドフィルムにない性能を保有した多層ポリイミドフィルムとその製造方法を提供することを課題とする

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定構造を有するポリイミドフィルムに特定接着剤層を積層することによって、引張破断強度、引張弾性率が共に大きく、線膨張係数が低めの特定範囲にあり、耐熱性、フレキシブル性をより高いレベルで具備し、特殊ポリイミドを絶縁層として用いて絶縁性の信頼性と軽少（軽薄）化をも達成し得る表面改質された多層ポリイミドフィルムとその製造方法を提供せんとするものである。

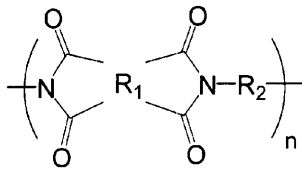
すなわち本発明は以下の構成からなる。

20

1. 下記(b)層上に下記(a)層が薄く積層されてなる構成の多層ポリイミドフィルムであって、該多層ポリイミドフィルムの面方向での線膨張係数が $-5 \sim 10 \text{ ppm/}$ であり、PCT後の剥離強度維持率が60%以上であることを特徴とする多層ポリイミドフィルム。

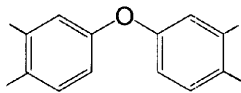
(a)層：下記化1の構造のポリイミドであって少なくともR1が化2から選択される芳香族テトラカルボン酸類の残基、R2が化3から選択される芳香族ジアミン類の残基を有するポリイミド、

【化1】

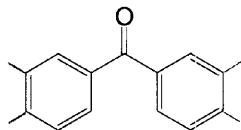


30

【化2】

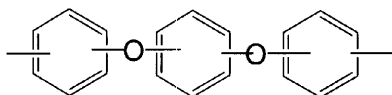


又は



40

【化3】



(b) 少なくとも芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基及び又はピフェニルテトラカルボン酸残基、芳香族ジアミン類の残基としてベンゾオキサゾール骨格

50

を有するジアミン残基及び又はフェニレンジアミン残基を有するポリイミド。

2. 構成が三層構造 (a) / (b) / (a) である前記 1 の多層ポリイミドフィルム。

3. 引張破断強度が 300 MPa 以上、引張弾性率が 6 GPa 以上である前記 1 又は 2 いずれかの多層ポリイミドフィルム。

4. (a) / (b) の厚さの比が 0.001 ~ 0.4 であり、(b) 層の厚さが 3 ~ 50  $\mu\text{m}$  である前記 1 ~ 3 いずれかの多層ポリイミドフィルム。

5. (a) 層と (b) 層とを、残留揮発成分率が 10% 以上の状態で、200 以下で積層することを特徴とする前記 1 ~ 4 のいずれかの多層ポリイミドフィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

10

本発明の (a) 層の特定熱可塑性樹脂の層と (b) 層の特定熱硬化性ポリイミド樹脂の層とを積層した多層ポリイミドフィルムは、(b) 層のポリイミドフィルムの有する高い引張弾性率と引張破断強度と特定範囲の低い線膨張係数とを保持しさらに PCT 後の剥離強度維持率が高く、かつその金属などと接する表面が (a) 層の接着性に優れた熱可塑性樹脂の保有する物性となり両者の優れた点を具備するフィルムとなり、金属層付き接着シート、金属箔との接合積層フィルムの基材フィルムなどに有効であり、例えばフレキシブルプリント基板など回路基板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】

【0008】

20

本発明の多層ポリイミドフィルムは、(a) 層と (b) 層とが少なくとも積層されてなる構成のものであり、(a) 層は少なくとも芳香族テトラカルボン酸類の残基として化 2 で示される酸の残基例えば 4, 4' - オキシジフタル酸残基、芳香族ジアミン類の残基として 1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン残基を有する熱可塑性ポリイミドの層からなり、(b) 層は少なくとも芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基又はビフェニルテトラカルボン酸残基、芳香族ジアミン類の残基としてベンゾオキサゾール骨格を有するジアミン残基又はフェニレンジアミン残基を有するポリイミドであるところの多層ポリイミドフィルムである。

【0009】

30

本発明における (b) 層のポリイミドは、少なくとも芳香族テトラカルボン酸類としてピロメリット酸及び又はビフェニルテトラカルボン酸、芳香族ジアミン類としてベンゾオキサゾール骨格を有するジアミン及び又はフェニレンジアミンを反応せしめて得られるポリイミドであり線膨張係数が  $-5 \text{ ppm} / \sim 10 \text{ ppm} /$  で、PCT 後の剥離強度維持率が 60% 以上であり、好ましくは引張破断強度が 300 MPa 以上、弾性率が 6 GPa 以上である多層ポリイミドフィルムであり、下記の芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸(無水物)類との組み合わせが好ましい例として挙げられる。

A. ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類特にピロメリット酸との組み合わせ。

B. フェニレンジアミン骨格を有する芳香族ジアミン類とビフェニルテトラカルボン酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせ。

C. 上記の A、B の任意組成の組み合わせ。

40

本発明における (b) 層のポリイミドはこれらのポリイミドから作製されるフィルムが好ましい形態であり、フィルムは、例えば芳香族テトラカルボン酸類(無水物、誘導体も含む)であるピロメリット酸及び又はビフェニルテトラカルボン酸と芳香族ジアミン類であるベンゾオキサゾール骨格を有するジアミン及び又はフェニレンジアミンと溶媒中で反応せしめそのポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を得て、該溶液を支持体上に流延し、乾燥してポリイミドの前駆体フィルム(グリーンフィルムともいう)を得て、該前駆体フィルムを((a)層と積層して)さらに熱処理してイミド化しポリイミドフィルムを得る方法で製造することができる。

本発明で使用するベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類(芳香族ジアミン、芳香族ジアミンのアミド結合性誘導体などを総称する、以下単に芳香族ジアミンともい

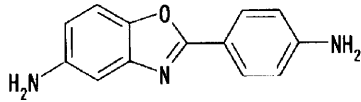
50

う)として、下記の化合物が例示できる。

【0010】

【化4】

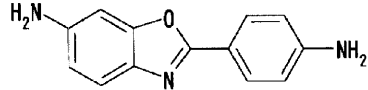
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0011】

【化5】

6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

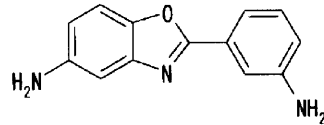


10

【0012】

【化6】

5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

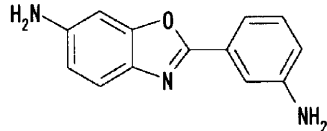


20

【0013】

【化7】

6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

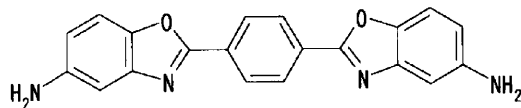


30

【0014】

【化8】

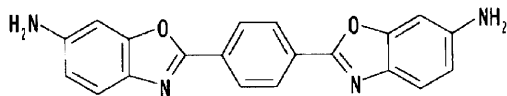
2,2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)



【0015】

【化9】

2,2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)

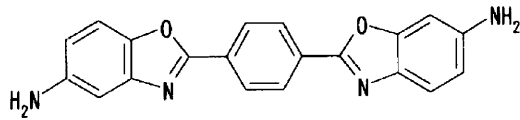


40

【0016】

【化10】

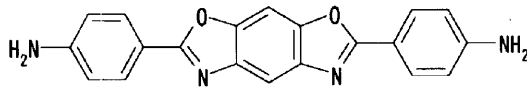
1-(5-アミノベンゾオキサゾロ)-4-(6-アミノベンゾオキサゾロ)ベンゼン



【0017】

【化11】

2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール

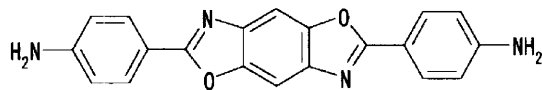


10

【0018】

【化12】

2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール

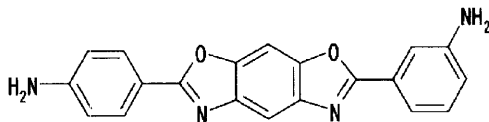


20

【0019】

【化13】

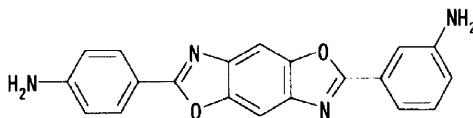
2,6-(3,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



【0020】

【化14】

2,6-(3,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール

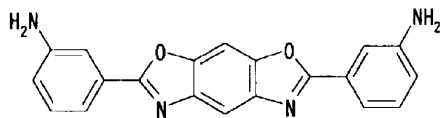


30

【0021】

【化15】

2,6-(3,3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール

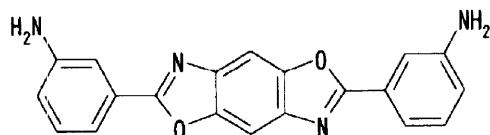


40

【0022】

【化16】

2,6-(3,3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



【0023】

50

これらの中でも、合成のし易さの観点から、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールの各異性体が好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールが有する2つアミノ基が配位位置に応じて定められる各異性体である(例;上記「化1」~「化4」に記載の各化合物)。これらのジアミンは、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

本発明における、フェニレンジアミンは、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミンなどが挙げられるが好ましくはp-フェニレンジアミンである。

本発明においては、芳香族テトラカルボン酸類(酸、無水物、アミド結合性誘導体を総称する、以下芳香族テトラカルボン酸ともいう)として、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸(ビフェニルテトラカルボン酸及びその二無水物(PMDA)ならびにそれらの低級アルコールエステル)が使用される。ビフェニルテトラカルボン酸のうち3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸又はその二無水物がより好ましい。

本発明においては、前記ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン及び又はフェニレンジアミンをイミド構成の全ジアミンの70モル%以上、好ましくは85モル%以上使用することが好ましい。

また、本発明においては、芳香族テトラカルボン酸類として、ピロメリット酸及び又はビフェニルテトラカルボン酸を全カルボン酸の70モル%以上、好ましくは85モル%以上使用することが好ましい。

#### 【0024】

前記ジアミンに限定されず下記のジアミン類を全ジアミンの30モル%未満であれば使用することができる。これらのジアミン類としては、例えば、4,4'-ビス(3-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]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、

#### 【0025】

3,3'-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、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3,4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3,3'-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、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-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、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,3-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]プロパン、

#### 【0026】

1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキ

10

20

30

40

50



シ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、

## 【0027】

1, 4 - ビス(3 - 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、1, 4 - ビス(4 - 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)ピフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4' - ビス[(3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、

10

## 【0028】

2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4' - ビス[3 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4 - {4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - メチルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - シアノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、

20

30

## 【0029】

3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - フェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジピフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジピフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジピフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベン

40

50

ゼン、1,4-ビス(4-アミノ-5-ピフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2,6-ビス[4-(4-アミノ-, -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリル及び上記芳香族ジアミンにおける芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基又はアルコキシル基、シアノ基、又はアルキル基又はアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子で置換された炭素数1~3のハロゲン化アルキル基又はアルコキシル基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

【0030】

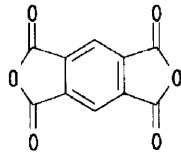
本発明における芳香族テトラカルボン酸類としてのピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸としては、下記化17、化18で例示することができる。

【0031】

10

【化17】

ピロメリット酸無水物

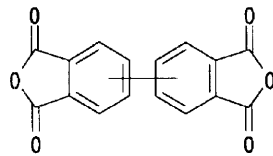


【0032】

【化18】

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸無水物

20



【0033】

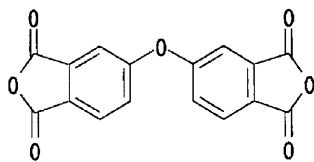
本発明においては、全カルボン酸類の30モル%未満であれば下記に例示される芳香族テトラカルボン酸類を使用してもよい。

【0034】

30

【化19】

4,4'-オキシジフタル酸無水物

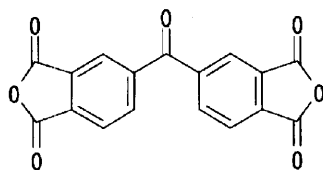


【0035】

【化20】

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

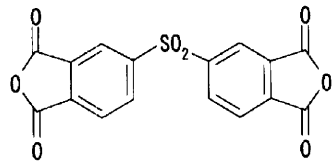
40



【0036】

## 【化 2 1】

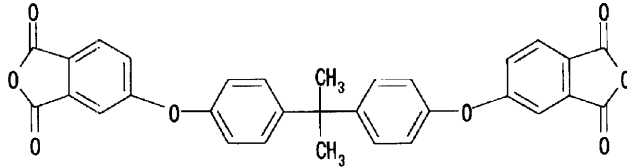
3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物



## 【 0 0 3 7】

## 【化 2 2】

2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物



## 【 0 0 3 8】

本発明においては、全カルボン酸類の30モル%未満であれば下記に例示される非芳香族のテトラカルボン酸二無水物類を一種又は二種以上、適宜併用してもよい。

非芳香族のテトラカルボン酸二無水物類としては、例えば、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサ-1-(1,2),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3-(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、

## 【 0 0 3 9】

ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3-(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[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等が挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 0】

芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを重合してポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマー及び生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等があげられる。

重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の濃度は、好ましく

10

20

30

40

50

は5～40質量%、より好ましくは10～30質量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定(25 )で、送液の安定性の点から、好ましくは10～2000 Pa・sであり、より好ましくは100～1000 Pa・sである。

本発明におけるポリアミド酸の還元粘度( sp / C )は、特に限定するものではないが、引張弾性率、引張破断強度、引張破断伸度を向上するために3.0 dl / g以上が好ましく、4.0 dl / g以上がさらに好ましい。

#### 【0041】

本発明における(b)層においては、そのポリイミド中に滑剤を添加・含有せしめて、層(フィルム)表面に微細な凹凸を付与し層(フィルム)の接着性を改善することが好ましい。滑剤としては、無機や有機の0.03 μm～3 μm程度の平均粒子径を有する微粒子が使用でき、具体例として、酸化チタン、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、燐酸水素カルシウム、ピロ燐酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、粘土鉱物などが挙げられる。

これらの微粒子はフィルムに対して好ましくは、0.20～2.0質量%の範囲で含有させることが必要である。微粒子の含有量が0.20質量%未満であるときは、接着性の向上がそれほどなく好ましくない。一方2.0質量%を超えると表面凹凸が大きくなり過ぎ接着性の向上が見られても平滑性の低下を招くなどによる課題を残し好ましくない。これらの滑剤の添加・含有は(a)層においても同様に摘要してもよい。

#### 【0042】

重合反応により得られるポリアミド酸溶液から、ポリイミド層(フィルム)を形成する方法としては、ポリアミド酸溶液を支持体上に塗布して乾燥するなどによりグリーンフィルムを得て、次いで、グリーンフィルムを熱処理に供することでイミド化反応させる方法が挙げられる。

ポリアミド酸溶液を塗布する支持体は、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形するに足る程度の平滑性、剛性を有していればよく、表面が金属、プラスチック、ガラス、磁器などであるドラム又はベルト状回転体などが挙げられる。中でも、支持体の表面は好ましくは金属であり、より好ましくは錆びなくて耐腐食に優れるステンレスである。支持体の表面にはCr、Ni、Snなどの金属メッキを施してもよい。支持体表面は必要に応じて鏡面にする、あるいは梨地状に加工することができる。またポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムなどの高分子フィルムを支持体として用いることも可能である。

支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、スキージコーティング、リバースコーティング、ダイコーティング、アプリケーションコーティング、ワイヤーバーコーティング等を含むが、これらに限られず、従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形して前駆体フィルム(グリーンフィルム)を得て、これをイミド化して、(b)層であるポリイミドフィルムを得る。その具体的なイミド化方法としては、従来公知のイミド化反応を適宜用いることが可能である。例えば、閉環触媒や脱水剤を含まないポリアミド酸溶液を用いて、加熱処理に供することでイミド化反応を進行させる方法(所謂、熱閉環法)やポリアミド酸溶液に閉環触媒及び脱水剤を含有させておいて、上記閉環触媒及び脱水剤の作用によってイミド化反応を行わせる、化学閉環法を挙げることができるが、ポリイミドフィルム表裏面の表面面配向度の差が小さいポリイミドフィルムを得るためには、熱閉環法が好ましい。

#### 【0043】

熱閉環法の加熱最高温度は、100～500 が例示され、好ましくは200～480 である。加熱最高温度がこの範囲より低いと十分に閉環されづらくなり、またこの範囲より高いと劣化が進行し、フィルムが脆くなりやすくなる。より好ましい態様としては、150～250 で3～20分間処理した後に350～500 で3～20分間処理する2段階熱処理が挙げられる。

化学閉環法では、ポリアミド酸溶液を支持体に塗布した後、イミド化反応を一部進行さ

10

20

30

40

50

せて自己支持性を有するフィルムを形成した後に、加熱によってイミド化を完全に行わせることができる。この場合、イミド化反応を一部進行させる条件としては、好ましくは100～200 による3～20分間の熱処理であり、イミド化反応を完全に行わせるための条件は、好ましくは200～400 による3～20分間の熱処理である。

#### 【0044】

本発明における(a)層のポリイミドは、前記化1で示される構造のポリイミドであって少なくともR1が化2から選択される芳香族テトラカルボン酸類の残基、R2が化3で示される芳香族ジアミン類の残基を有するポリイミドであり、例えば4,4'-オキシジフタル酸や3,3',4,4'ベンゾフェノンテトラカルボン酸、芳香族ジアミン類として1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンを反応せしめて得られるポリイミドは、4,4'-オキシジフタル酸二無水物とTPER:1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、TPEQ:1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、APB:1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの一種以上とを反応させてポリアミド酸を得て、このポリアミド酸を前記の(b)層のポリイミド作製と同様にしてポリアミド酸を作製しそれをイミド化することで得ることができる。

本発明における(b)層ポリイミドの表面に薄く(a)層のポリイミド層を形成した多層ポリイミドフィルムは、(b)層ポリイミドフィルムの持つ低線膨張係数をほぼそのまま維持しさらにPCT後の剥離強度維持率が60%以上であって、かつ表面が接着性を改良されたものであり、得られた多層ポリイミドフィルムは、好ましい態様として、引張破断強度が300MPa以上、引張弾性率が6GPa以上である優れた性能の多層ポリイミドフィルムである。

本発明の多層ポリイミドフィルムは、構成が二層構造である(a)/(b)でもよいが、三層構造(a)/(b)/(a)であることがより好ましく、(a)/(b)の厚さの比(この厚さの比における(a)層の厚さは、(a)/(b)/(a)の場合は両(a)層の合計を示す)は、0.001～0.4より好ましくは0.01～0.2さらに好ましくは0.01～0.1であり、(b)層の厚さが3～50μmである多層ポリイミドフィルムが好ましい。この比が0.001に満たない時は(a)層による接着性改良の効果が極めて低く、また0.4を超える場合には(b)層の折角の高引張破断強度、高引張弾性率及び低線膨張係数の保持が損なわれてしまう。

#### 【0045】

かかる多層ポリイミドフィルムの物性を得るためには、(b)層のポリイミドフィルムの引張破断強度が300MPa以上、引張弾性率が6GPa以上、面方向での線膨張係数が-3ppm/～15ppm/であることが必要であり、この性能のポリイミドフィルムを使用して(a)層との積層による多層ポリイミドフィルムが前記物性を保有することになる。

多層ポリイミドフィルムの面方向での線膨張係数がこの範囲を超えると多層ポリイミドフィルムの寸法安定性が低下し、かつ例えばこの多層ポリイミドフィルムに金属層を接着積層した場合に、金属層を構成する銅などの金属の線膨張係数との乖離が大きくなり、反りや剥離などの問題が発生し易くなる。

本発明の多層ポリイミドフィルムの多層化(積層)方法は、両層の密着に問題が生じなければ、特に限定されるものではなく、例えば、共押し出しによる方法、一方の層である(b)層のポリイミドフィルム上に他方の(a)層のポリイミドのポリアミド酸溶液を流延してこれをイミド化する方法、一方の層である(b)層のポリイミドフィルムの前駆体フィルム上に他方の(a)層ポリイミドの前駆体フィルムを積層し共にイミド化する方法、(b)層上に(a)のポリイミドのポリアミド酸溶液をスプレーコートなどで塗布してイミド化する方法などが挙げられるが、特に好ましい製造方法は、(a)層と(b)層とを、両者の残留揮発成分率が共に10%以上グリーンフィルムの状態で、200 以下で積層する(その後イミド化する)多層ポリイミドフィルムの製造方法である。

#### 【0046】

本発明における線膨張係数(また面方向における線膨張係数)の測定は下記による。

< ポリイミドフィルムの線膨張係数測定 >

測定対象のポリイミドフィルムについて、下記条件にてMD方向及びTD方向の伸縮率を測定し、90 ~ 100、100 ~ 110、...と10の間隔での伸縮率/温度を測定し、この測定を400まで行い、100から350までの全測定値の平均値をCTE(平均値)として算出した。MD方向、TD方向の意味は、流れ方向(MD方向;長尺フィルムの長さ方向)及び幅方向(TD方向;長尺フィルムの幅方向)を示すものである。

面方向の線膨張係数はMD方向、TD方向の値の平均値である。

装置名 ; MACサイエンス社製TMA4000S  
 試料長さ ; 10mm  
 試料幅 ; 2mm  
 昇温開始温度 ; 25  
 昇温終了温度 ; 400  
 昇温速度 ; 5 / min  
 雰囲気 ; アルゴン

10

【0047】

引張破断強度、引張弾性率の測定は下記による。

< ポリイミドフィルムの引張破断強度、引張弾性率の測定 >

測定対象のポリイミドフィルムを、MD方向及びTD方向にそれぞれ100mm×100mmの短冊状に切り出したものを試験片とした。引張試験機(島津製作所製、オートグラフ(商品名)機種名AG-5000A)を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmの条件で、MD方向、TD方向それぞれについて、引張弾性率、引張破断強度及び引張破断伸度を測定した。

20

本発明の多層ポリイミドフィルムにおける(a)層、(b)層には、滑剤をポリイミド中に添加含有せしめるなどして層(フィルム)表面に微細な凹凸を付与しフィルムの滑り性を改善することが好ましい。

滑剤としては、無機や有機の0.03µm~3µm程度の平均粒子径を有する微粒子が使用でき、具体例として、酸化チタン、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、磷酸水素カルシウム、ピロ磷酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、粘土鉱物などが挙げられる。

30

【0048】

本発明においては得られた多層ポリイミドフィルムの表面(特に(a)の表面)を、コロナ処理、大気圧プラズマ処理、真空プラズマ放電処理することは、更なる接着力を高めるために好ましい実施態様である。

大気圧プラズマ処理は好ましくは不活性ガスプラズマであり、不活性ガスとしては窒素ガス、Ne、Ar、Kr、Xeが用いられる。プラズマを発生させる方法に格別な制限はなく、不活性気体をプラズマ発生装置内に導入し、プラズマを発生させればよい。プラズマ処理に要する時間は特に限定されず、通常1秒~30分、好ましくは10秒~10分である。プラズマ処理時のプラズマの周波数と出力、プラズマ発生のためのガス圧、処理温度に関しても格別な制限はなく、プラズマ処理装置で扱える範囲であれば良い。周波数は通常13.56MHz、出力は通常50W~1000W、ガス圧は通常0.01Pa~10Pa、温度は、通常20~250、好ましくは20~180である。出力が高すぎるとフィルム表面に亀裂の入るおそれがある。また、ガス圧が高すぎるとフィルム表面の平滑性が低下するおそれがある。

40

【実施例】

【0049】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例などでの評価、測定は前記したもの以外は下記による。また適宜実施例などの記述において記載する。

1. ポリアミド酸の還元粘度 (sp/c)

50

ポリマー濃度が 0.2 g/dl となるように N, N - ジメチルアセトアミドに溶解した溶液をウペローデ型の粘度管により 30 で測定した。

## 2. フィルムの厚さ

マイクロメーター（ファインリ्यूフ社製、ミリトロン（商品名）1254D）を用いて測定した。

## 3. 剥離強度

測定対象の金属積層ポリイミドフィルムにマスキングテープを貼り付け、塩化第二鉄水溶液にてマスキングされていない部分の銅層をエッチング除去することで線幅 1 mm のパターンに加工した後、90度方向に引き剥がしたときに要する強度を以って剥離強度とした。常温での測定を初期剥離強度とし、PCT環境（121、100%RH、2atm、168hr）に放置した後測定した剥離強度をPCT後剥離強度とした。PCT後剥離強度の初期剥離強度に対する比をPCT後の剥離強度維持率（単に剥離強度維持率とも言う）とする。JIS C6418に準じて引張試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフ（商品名）機種名AG-5000A）を用いて行った。

## 5. 残留揮発成分率

TGA装置（MACサイエンス社製TG-DTA2000S）を用い、被測定フィルムを、窒素気流中にて、室温から10 /分にて400まで昇温、400にて30分間保持した後の加熱質量減を測定し、その質量減少率を、揮発成分率（質量%）とした。

### 【0050】

#### 〔ポリアミド酸の重合（1）〕

<ベンゾオキサゾール構造を有するジアミンからなるポリアミド酸の重合>

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール500質量部を仕込んだ。次いで、N-メチル-2-ピロリドン5000質量部を加えて完全に溶解させた後、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス（商品名）DMAC-Z1（日産化学工業株式会社製）40.5質量部（シリカを8.1質量部含む）を加え、ピロメリット酸二無水物485質量部を加え、25の反応温度で48時間攪拌すると、淡黄色で粘調なポリアミド酸溶液（1）が得られた。得られた溶液の sp/Cは4.2dl/gであった。

### 【0051】

#### 〔ポリアミド酸の重合（2）〕

<4,4'-オキシジフタル酸無水物からなるポリアミド酸の重合>

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン930質量部を入れ、N, N - ジメチルアセトアミド15000質量部を導入し、均一になるようによく攪拌した後、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス（商品名）DMAC-Z1（日産化学工業株式会社製）40.5質量部（シリカを8.1質量部含む）を加え、この溶液を0度まで冷やし、4,4'-オキシジフタル酸無水物990質量部を添加、17時間攪拌した。薄黄色で粘調なポリアミド酸溶液（2）が得られた。得られた溶液の sp/Cは3.1dl/gであった。

### 【0052】

#### 〔ポリアミド酸の重合（3）〕

<ピロメリット酸二無水物及びフェニレンジアミン構造を有するポリアミド酸の重合>

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、パラフェニレンジアミン310質量部を仕込んだ。次いで、N, N - ジメチルアセトアミド5000質量部を加えて完全に溶解させた後、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス（商品名）DMAC-Z1（日産化学工業株式会社製）40.5質量部（シリカを8.1質量部含む）を加え、ピロメリット酸二無水物構造338質量部を加え、25の反応温度で24時間攪拌すると、淡黄色で粘調なポリアミド酸溶液（3）が得られた。得られた溶液の sp/Cは2.8dl/gであった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 3 】

## ( 実施例 1 )

上記のポリアミド酸溶液 ( 2 ) を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A - 4 1 0 0 ( 東洋紡績株式会社製 ) の無滑剤面上に、コンマコーターを用いてコーティングし ( ギャップは、 $20\ \mu\text{m}$ 、塗工幅  $700\ \text{mm}$  )、1 1 0 にて5分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムを巻き取った。

得られたポリアミド酸フィルムを製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド酸溶液 ( 1 ) を、コンマコーターを用いてポリアミド酸フィルム面にコーティングし ( ギャップは、 $420\ \mu\text{m}$ 、塗工幅  $700\ \text{mm}$  )、1 1 0 にて20分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムを巻き取った。

10

得られたポリアミド酸フィルムを再度製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド酸溶液 ( 2 ) を、コンマコーターを用いてポリアミド酸フィルム面にコーティングし ( ギャップは、 $20\ \mu\text{m}$ 、塗工幅  $700\ \text{mm}$  )、1 1 0 にて5分間乾燥することで、厚さが  $44\ \mu\text{m}$  の ( a ) / ( b ) / ( a ) 3 層構成のポリアミド酸フィルムを得た。

得られた多層ポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、33%であった。

上記の多層ポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目  $150\ \times 2$  分、二段目  $220\ \times 2$  分、三段目  $475\ \times 4$  分間の熱処理を行い、 $500\ \text{mm}$  幅にスリットして、厚さ  $22\ \mu\text{m}$  の多層ポリイミドフィルムを得た。

この多層ポリイミドフィルムにおける ( a ) / ( b ) / ( a ) の厚さの比は、 $0.05 / 1 / 0.05$  である。得られた多層フィルムをエポキシ樹脂の包埋し、フィルム断面が観察できるようにマイクロトームで切断し透過型電子顕微鏡にて断面を観察した。断面の電子顕微鏡画像においては組成の異なる層の境目が縞状に観察でき、その厚さ比率は塗布厚から求めた厚さ比率とほぼ一致していた。

20

得られたフィルムの特性を表 2 に示す。

上記多層ポリイミドフィルムと厚さ  $12\ \mu\text{m}$  の銅 ( U S L P - S E、日本電解株式会社製 ) とをアクリル系接着剤 ( パイラックス L F : デュボン製 ) をロール加熱温度  $100$ 、ロール接圧  $6\ \text{MPa}$ 、送り速度  $1\ \text{m/分}$  で積層した。その後、ヒートプレス機にて  $180$ 、 $10\ \text{MPa}$  にて2時間処理することにより接着剤を硬化させた。

このフィルムを  $250\ \text{mm} \times 400\ \text{mm}$  に切り出すことで、金属積層ポリイミドフィルムを得た。得られた金属積層ポリイミドフィルムをパターン加工し、初期及び P C T 試験後の剥離強度の測定を実施した。

30

## 【 0 0 5 4 】

## ( 実施例 2 )

上記のポリアミド酸溶液 ( 2 ) を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A - 4 1 0 0 ( 東洋紡績株式会社製 ) の無滑剤面上に、コンマコーターを用いてコーティングし ( ギャップは、 $8\ \mu\text{m}$ 、塗工幅  $700\ \text{mm}$  )、1 1 0 にて5分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムを巻き取った。

得られたポリアミド酸フィルムを製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド酸溶液 ( 1 ) を、コンマコーターを用いてポリアミド酸フィルム面にコーティングし ( ギャップは、 $420\ \mu\text{m}$ 、塗工幅  $700\ \text{mm}$  )、1 1 0 にて20分間乾燥することで、厚さが  $41\ \mu\text{m}$  の ( a ) / ( b ) 2 層構成のポリアミド酸フィルムを得た。

40

得られた多層ポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、30%であった。

上記の多層ポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目  $150\ \times 2$  分、二段目  $220\ \times 2$  分、三段目  $475\ \times 4$  分間の熱処理を行い、 $500\ \text{mm}$  幅にスリットして、厚さ  $20.4\ \mu\text{m}$  の多層ポリイミドフィルムを得た。

この多層ポリイミドフィルムにおける ( a ) / ( b ) の厚さの比は、 $0.02 / 1$  である。得られた多層フィルムをエポキシ樹脂の包埋し、フィルム断面が観察できるようにマイクロトームで切断し透過型電子顕微鏡にて断面を観察した。断面の電子顕微鏡画像においては組成の異なる層の境目が縞状に観察でき、その厚さ比率は塗布厚から求めた厚さ比率とほぼ一致していた。

50



得られたフィルムの特性を表 2 に示す。

上記多層ポリイミドフィルムの ( a ) 面と厚さ 1 2  $\mu\text{m}$  の銅 ( U S L P - S E 、日本電解株式会社製 ) とをアクリル系接着剤 ( パイラックス L F : デュボン製 ) をロール加熱温度 1 0 0 、ロール接圧 6 M P a 、送り速度 1 m / 分で積層した。その後、ヒートプレス機にて 1 8 0 、 1 0 M P a にて 2 時間処理することにより接着剤を硬化させた。

このフィルムを 2 5 0 m m  $\times$  4 0 0 m m に切り出すことで、金属積層ポリイミドフィルムを得た。得られた金属積層ポリイミドフィルムをパターン加工し、初期及び P C T 試験後の剥離強度の測定を実施した。

【 0 0 5 5 】

( 実施例 3 )

上記のポリイミド酸溶液 ( 2 ) を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A - 4 1 0 0 ( 東洋紡績株式会社製 ) の無滑削面上に、コンマコーターを用いてコーティングし ( ギャップは、 8  $\mu\text{m}$  、塗工幅 7 0 0 m m ) 、 1 1 0 にて 5 分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリイミド酸フィルムを巻き取った。

得られたポリイミド酸フィルムを製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリイミド酸溶液 ( 3 ) を、コンマコーターを用いてポリイミド酸フィルム面にコーティングし ( ギャップは、 4 2 0  $\mu\text{m}$  、塗工幅 7 0 0 m m ) 、 1 1 0 にて 2 0 分間乾燥することで、厚さが 4 1  $\mu\text{m}$  の ( a ) / ( b ) 2 層構成のポリイミド酸フィルムを得た。

得られた多層ポリイミド酸フィルムの残留揮発成分率は、 3 2 % であった。

上記の多層ポリイミド酸フィルムを 3 つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目 1 5 0  $\times$  2 分、二段目 2 2 0  $\times$  2 分、三段目 4 7 5  $\times$  4 分間の熱処理を行い、 5 0 0 m m 幅にスリットして、厚さ 2 0 . 4  $\mu\text{m}$  の多層ポリイミドフィルムを得た。この多層ポリイミドフィルムにおける ( a ) / ( b ) の厚さの比は、 0 . 0 2 / 1 である。得られた多層フィルムをエポキシ樹脂の包埋し、フィルム断面が観察できるようにマイクロトームで切断し透過型電子顕微鏡にて断面を観察した。断面の電子顕微鏡画像においては組成の異なる層の境目が縞状に観察でき、その厚さ比率は塗布厚から求めた厚さ比率とほぼ一致していた。

得られたフィルムの特性を表 2 に示す。

以下実施例 2 と同様の方法で金属積層ポリイミドフィルムを得た。

【 0 0 5 6 】

( 実施例 4 )

( b ) 層が上記のポリイミド酸溶液 ( 1 ) 、 ( a ) 層が上記のポリイミド酸溶液 ( 2 ) となるように、ステンレスベルトに 3 層共押し出し T 型ダイを用いてコーティングした。ダイのリップギャップは ( a ) / ( b ) / ( a ) の各層が 2 0  $\mu\text{m}$  / 2 0 0  $\mu\text{m}$  / 2 0  $\mu\text{m}$  であった。次いで、 1 1 0 にて 3 0 分間乾燥することにより得られた自己支持性をもつポリイミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、厚さ 2 3  $\mu\text{m}$  の ( a ) / ( b ) / ( a ) 3 層構成のポリイミド酸フィルムを得た。

得られた多層ポリイミド酸フィルムの残留揮発成分率は、 2 9 % であった。

上記の多層ポリイミド酸フィルムを 3 つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目 1 5 0  $\times$  2 分、二段目 2 2 0  $\times$  2 分、三段目 4 7 5  $\times$  4 分間の熱処理を行い、 5 0 0 m m 幅にスリットして、厚さ 1 2  $\mu\text{m}$  の多層ポリイミドフィルムを得た。この多層ポリイミドフィルムにおける ( a ) / ( b ) / ( a ) の厚さの比は、 0 . 1 / 1 / 0 . 1 である。得られた多層フィルムをエポキシ樹脂の包埋し、フィルム断面が観察できるようにマイクロトームで切断し走査型電子顕微鏡にて断面を観察した。断面の電子顕微鏡画像においては組成の異なる層の境目が縞状に観察でき、その厚さ比率は塗布厚から求めた厚さ比率とほぼ一致していた。

以下実施例 1 と同様の方法で金属積層ポリイミドフィルムを得た。

【 0 0 5 7 】

( 実施例 5 )

( b ) 層が上記のポリイミド酸溶液 ( 1 ) 、 ( a ) 層が上記のポリイミド酸溶液 ( 2 )

10

20

30

40

50

となるように、ステンレスベルトに2層共押し出しT型ダイを用いてコーティングした。ダイのリップギャップは(a)/(b)の各層が4 $\mu$ m/200 $\mu$ mであった。次いで、110にて20分間乾燥することにより得られた自己支持性をもつポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、厚さ21 $\mu$ mの(a)/(b)の2層構成のポリアミド酸フィルムを得た。

得られた多層ポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、30%であった。

上記の多層ポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目150 $\times$ 2分、二段目220 $\times$ 2分、三段目475 $\times$ 4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、厚さ10.2 $\mu$ mの多層ポリイミドフィルムを得た。この多層ポリイミドフィルムにおける(a)/(b)の厚さの比は、0.02/10である。得られた多層フィルムをエポキシ樹脂の包埋し、フィルム断面が観察できるようにマイクロトームで切断し走査型電子顕微鏡にて断面を観察した。断面の電子顕微鏡画像においては組成の異なる層の境目が縞状に観察でき、その厚さ比率は塗布厚から求めた厚さ比率とほぼ一致していた。

10

以下実施例2と同様の方法で金属積層ポリイミドフィルムを得た。

【0058】

(実施例6)

(b)層が上記のポリアミド酸溶液(3)、(a)層が上記のポリアミド酸溶液(2)となるように、ステンレスベルトに2層共押し出しT型ダイを用いてコーティングした。ダイのリップギャップは(a)/(b)の各層が4 $\mu$ m/200 $\mu$ mであった。次いで、110にて20分間乾燥することにより得られた自己支持性をもつポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、厚さ21 $\mu$ mの(a)/(b)/(a)3層構成のポリアミド酸フィルムを得た。

20

得られた多層ポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、31%であった。

上記の多層ポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目150 $\times$ 2分、二段目220 $\times$ 2分、三段目475 $\times$ 4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、厚さ10.2 $\mu$ mの多層ポリイミドフィルムを得た。この多層ポリイミドフィルムにおける(a)/(b)の厚さの比は、0.02/1である。得られた多層フィルムをエポキシ樹脂の包埋し、フィルム断面が観察できるようにマイクロトームで切断し走査型電子顕微鏡にて断面を観察した。断面の電子顕微鏡画像においては組成の異なる層の境目が縞状に観察でき、その厚さ比率は塗布厚から求めた厚さ比率とほぼ一致していた。

30

以下実施例2と同様の方法で金属積層ポリイミドフィルムを得た。

【0059】

(実施例7)

(b)層が上記のポリアミド酸溶液(1)、(a)層が上記のポリアミド酸溶液(2)となるように、ステンレスベルトに2層共押し出しT型ダイを用いてコーティングした。ダイのリップギャップは(a)/(b)の各層が10 $\mu$ m/100 $\mu$ mであった。次いで、110にて10分間乾燥することにより得られた自己支持性をもつポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、厚さ11 $\mu$ mの(a)/(b)の2層構成のポリアミド酸フィルムを得た。

40

得られた多層ポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、28%であった。

上記の多層ポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目150 $\times$ 2分、二段目220 $\times$ 2分、三段目475 $\times$ 4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、厚さ5.5 $\mu$ mの多層ポリイミドフィルムを得た。この多層ポリイミドフィルムにおける(a)/(b)の厚さの比は、0.1/1である。得られた多層フィルムをエポキシ樹脂の包埋し、フィルム断面が観察できるようにマイクロトームで切断し走査型電子顕微鏡にて断面を観察した。断面の電子顕微鏡画像においては組成の異なる層の境目が縞状に観察でき、その厚さ比率は塗布厚から求めた厚さ比率とほぼ一致していた。

50

以下実施例 2 と同様の方法で金属積層ポリイミドフィルムを得た。

【0060】

(比較例 1)

上記のポリアミド酸溶液(2)を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A - 4100 (東洋紡績株式会社製)の無滑剤面上に、コンマコーターを用いてコーティングし(ギャップは、420 $\mu$ m、塗工幅700mm)、110 にて20分間乾燥することで、厚さが40 $\mu$ mの(a)層のみから構成されるポリアミド酸フィルムを得た。

得られたポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、32%であった。

上記のポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテナーに通し、一段目150 $\times$ 2分、二段目220 $\times$ 2分、三段目400 $\times$ 4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、厚さ20 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。

得られたフィルムの特性を表2に示す。

上記ポリイミドフィルムと厚さ12 $\mu$ mの銅(USLP-SE、日本電解株式会社製)とをアクリル系接着剤(パイラックスLF:デュボン製)を用いて、ロール加熱温度100、ロール接圧6MPa、送り速度1m/分にて積層した。その後、ヒートプレス機にて180、10MPaにて2時間処理することにより接着剤を硬化させた。

このフィルムを250mm $\times$ 400mmに切り出すことで、金属積層ポリイミドフィルムを得た。得られた金属積層ポリイミドフィルムをパターン加工し、初期及びPCT試験後の剥離強度の測定を実施した。得られたフィルムの接着性は良好であるが、CTEが高いフィルムとなった。

【0061】

(比較例 2)

上記のポリアミド酸溶液(1)を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A - 4100 (東洋紡績株式会社製)の無滑剤面上に、コンマコーターを用いてコーティングし(ギャップは、420 $\mu$ m、塗工幅700mm)、110 にて20分間乾燥することで、厚さが40 $\mu$ mの(b)層のみから構成されるポリアミド酸フィルムを得た。

得られたポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、33%であった。

上記のポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテナーに通し、一段目150 $\times$ 2分、二段目220 $\times$ 2分、三段目475 $\times$ 4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、厚さ20 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。

得られたフィルムの特性を表2に示す。

上記ポリイミドフィルムと厚さ12 $\mu$ mの銅(USLP-SE、日本電解株式会社製)とをアクリル系接着剤(パイラックスLF:デュボン製)を用いて、ロール加熱温度100、ロール接圧6MPa、送り速度1m/分にて積層した。その後、ヒートプレス機にて180、10MPaにて2時間処理することにより接着剤を硬化させた。

このフィルムを250mm $\times$ 400mmに切り出すことで、金属積層ポリイミドフィルムを得た。得られた金属積層ポリイミドフィルムをパターン加工し、初期及びPCT試験後の剥離強度の測定を実施した。

得られたフィルムは低CTEであるものの、接着性が低いフィルムであった。

【0062】

(比較例 3)

上記のポリアミド酸溶液(3)を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A - 4100 (東洋紡績株式会社製)の無滑剤面上に、コンマコーターを用いてコーティングし(ギャップは、420 $\mu$ m、塗工幅700mm)、110 にて20分間乾燥することで、厚さが40 $\mu$ mの(b)層のみから構成されるポリアミド酸フィルムを得た。

得られたポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、33%であった。

上記のポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテナーに通し、一段目150 $\times$ 2分、二段目220 $\times$ 2分、三段目475 $\times$ 4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、厚さ20 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。

得られたフィルムの特性を表2に示す。

10

20

30

40

50

上記ポリイミドフィルムと厚さ12 $\mu\text{m}$ の銅(USLP-SE、日本電解株式会社製)とをアクリル系接着剤(パイラックスLF:デュポン製)を用いて、ロール加熱温度100、ロール接圧6MPa、送り速度1m/分にて積層した。その後、ヒートプレス機にて180、10MPaにて2時間処理することにより接着剤を硬化させた。

このフィルムを250mm $\times$ 400mmに切り出すことで、金属積層ポリイミドフィルムを得た。得られた金属積層ポリイミドフィルムをパターン加工し、初期及びPCT試験後の剥離強度の測定を実施した。

得られたフィルムは低CTEであるものの、接着性が低いフィルムであった。

【0063】

(比較例4)

(b)層が上記のポリアミド酸溶液(1)、(a)層が上記のポリアミド酸溶液(2)となるように、ステンレスベルトに3層共押し出しT型ダイを用いてコーティングした。ダイのリップギャップは(a)/(b)/(a)の各層が60 $\mu\text{m}$ /200 $\mu\text{m}$ /60 $\mu\text{m}$ であった。次いで、110にて30分間乾燥することにより得られた自己支持性をもつポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、厚さ32 $\mu\text{m}$ の(a)/(b)/(a)3層構成のポリアミド酸フィルムを得た。

得られた多層ポリアミド酸フィルムの残留揮発成分率は、29%であった。

上記の多層ポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテナーに通し、一段目150 $\times$ 2分、二段目220 $\times$ 2分、三段目475 $\times$ 4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、厚さ16 $\mu\text{m}$ の多層ポリイミドフィルムを得た。

この多層ポリイミドフィルムにおける(a)/(b)/(a)の厚さの比は、0.3/1/0.3である。得られた多層フィルムをエポキシ樹脂の包埋し、フィルム断面が観察できるようにマイクロームで切断し走査型電子顕微鏡にて断面を観察した。断面の電子顕微鏡画像においては組成の異なる層の境目が縞状に観察でき、その厚さ比率は塗布厚から求めた厚さ比率とほぼ一致していた。

以下実施例1と同様の方法で金属積層ポリイミドフィルムを得た。

得られたフィルムの接着性は良好であるが、弾性率が低いフィルムとなった。

【0064】

【表1】

	層構成	(b)層厚さ	厚さ比率
		$\mu\text{m}$	(a)/(b)
実施例1	(a)/(b)/(a)	20	0.1
実施例2	(a)/(b)	20	0.05
実施例3	(a)/(b)	20	0.01
実施例4	(a)/(b)/(a)	10	0.2
実施例5	(a)/(b)	10	0.02
実施例6	(a)/(b)	10	0.02
実施例7	(a)/(b)	5	0.1
比較例1	(a)	20	-
比較例2	(b)	20	0
比較例3	(b)	20	0
比較例4	(a)/(b)/(a)	10	0.6

【0065】

10

20

30

40

【表 2】

	引張 破断強度	引張 弾性率	剥離強度	C T E (ppm/°C)		
	(M P a)	(G P a)	(kgf/cm)	面方向	MD 方向	TD 方向
実施例 1	455	7.8	1.3	3.7	3.5	3.9
実施例 2	430	7.2	1.2	4.1	4.5	3.6
実施例 3	440	7.0	1.0	4.3	4.2	4.3
実施例 4	420	6.9	1.2	2.4	2.1	2.6
実施例 5	435	7.2	1.0	2.1	1.9	2.2
実施例 6	415	7.0	1.1	12.8	12.5	13.1
実施例 7	440	7.6	0.9	1.1	0.9	1.2
比較例 1	160	2.7	1.3	64.0	63	65
比較例 2	480	7.9	0.5	2.2	2.5	1.9
比較例 3	460	8.3	0.6	12.1	11.3	12.8
比較例 4	320	4.4	1.3	24.0	26	22

10

## 【産業上の利用可能性】

## 【0066】

本発明の多層ポリイミドフィルムは、高温での金属薄膜や金属箔との接合に優れ、かつ高温時における変形・反り・歪みなどのないフレキシブルな金属積層板たとえばフレキシブルプリント回路板などの層間絶縁層として極めて有用であり、絶縁層形成時の加圧加熱成型時において、基材としての多層ポリイミドフィルムの変形が抑制できる。高引張破断強度、高引張弾性率、低面方向での線膨張係数、PCT処理後の高剥離強度保持率を兼ね備えた本発明の多層ポリイミドフィルムは、表面接着性に優れており多層プリント配線板などの層間絶縁に使用した場合に得られる多層プリント配線板などの軽少（軽薄）化を達成しうるものであり、電子機器の高機能化、高性能化、軽小化に有用である。

20

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AB01 AK49A AK49B BA02 BA03 BA06 GB43 JA02 JK02 JK06  
JK07 JL11 YY00A YY00B  
4J043 PA10 QB15 QB25 QB26 QB31 RA35 SA06 SB01 SB02 TA14  
TA22 TA33 TB01 UA121 UA122 UA131 UA132 UA141 UA152 UA551  
UA561 UB122 UB131 UB152 UB401 VA021 VA061 XA03 XA16 XA19  
ZA02 ZA31 ZA35 ZB11 ZB50