

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5716493号  
(P5716493)

(45) 発行日 平成27年5月13日(2015.5.13)

(24) 登録日 平成27年3月27日(2015.3.27)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C08J</b>	<b>5/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J	5/18 C F G
<b>C08G</b>	<b>73/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G	73/10
<b>B32B</b>	<b>27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B	27/00 A
<b>B32B</b>	<b>15/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B	15/08 Q

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-74549 (P2011-74549)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成23年3月30日(2011.3.30)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2012-207147 (P2012-207147A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成24年10月25日(2012.10.25)	(72) 発明者	岩本 圭司
審査請求日	平成26年1月31日(2014.1.31)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	久野 信治
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	山口 裕章
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		審査官	中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造方法、ポリイミドフィルムおよびそれを用いたポリイミド金属積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物と、式(1)で示すジアミン化合物を含むジアミン成分とを混合しポリイミド前駆体溶液とする工程と、

前記ポリイミド前駆体溶液を支持体上に流延し加熱することにより自己支持性フィルムとする工程と、

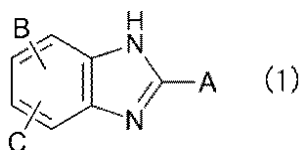
前記自己支持性フィルムを加熱してイミド化する工程と、

を含む

引張り破断強度が450MPa以上であるポリイミドフィルムの製造方法。

10

【化1】



(式(1)中、Aはアミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基から選択される基を示し、アミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基の水素原子は、それぞれアルキル基で置換されていても良い。BとCは、独立してアミノ基および水素原子から選ばれる基を示す。)

【請求項2】

20

前記イミド化する工程の最高加熱温度が 350 以上である請求項 1 記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記イミド化する工程の最高加熱温度が 450 以上である請求項 1 記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記式(1)で示すジアミン化合物は、2-(4'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾールである請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

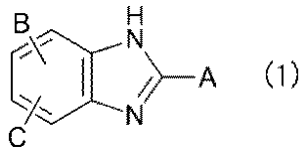
【請求項 5】

前記ジアミン成分は、4,4'-オキシジアニリンを含まない請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 6】

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物成分と、式(1)で示すジアミン化合物を含むジアミン成分(ただし、4,4'-オキシジアニリンを除く)とから得られる引張り破断強度が 450 MPa 以上であるポリイミドフィルム。

【化 2】



(式(1)中、Aはアミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基から選択される基を示し、アミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基の水素原子は、それぞれアルキル基で置換されていても良い。BとCは、独立してアミノ基および水素原子から選ばれる基を示す。)

【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られる請求項 6 記載のポリイミドフィルム。

【請求項 8】

前記式(1)で示すジアミン化合物は、2-(4'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾールである請求項 6 または 7 記載のポリイミドフィルム。

【請求項 9】

ポリイミドは、ジアミン成分としてさらにフェニレンジアミンを含む請求項 6 から 8 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 10】

請求項 6 から 9 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルムに、接着層を介して金属層を積層したポリイミド金属積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着性に優れるポリイミドフィルムの製造方法、ポリイミドフィルムおよびそれを用いたポリイミド積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度、電気特性、寸法安定性などに優れていることから、電気・電子デバイス分野、半導体分野などの分野で広く使用されている。例えば、フレキシブルプリント配線板(FPC)としては、ポリイミドフィルムの片面または両面に銅箔を積層してなる銅張り積層基板が使用されている。

ポリイミドフィルムは、一般に金属箔を接着剤を介してポリイミドフィルムに積層した

10

20

30

40

50

場合、ポリイミドフィルムに金属蒸着やスパッタリングなどの乾式めっきにより金属層を設けた場合、またはポリイミドフィルムに無電解めっきなどの湿式めっきにより金属層を設けた場合も、十分に剥離強度の大きい積層体が得られないことがある。

特許文献 1 には、ベンゾイミダゾール骨格を含有するポリイミドが記載され、ポリイミドが金属箔に直接積層された例が開示されている。

また、特許文献 2 には、ベンゾイミダゾール骨格を含有する新規ポリイミド共重合体が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】アメリカ特許第 5 2 9 0 9 0 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 7 7 5 0 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

最近の回路基板材料のより高密度化の流れを受けて、接着力以外にもポリイミドフィルムとしてのバランス（耐熱性、力学強度、寸法安定性など）や回路加工時の各種ストレスによる特性変化が少ないことが厳しく求められるようになってきている。

ところで、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとから形成されるポリイミドフィルムは、耐溶媒性が良好で、力学的特性が高度にバランスし、寸法安定性に優れ、線膨張係数が金属並みに小さい。しかしながら、回路基板のような金属箔積層体に適用する場合に十分な接着力を有しないとされる。

そこで、本発明の目的は、接着性、特に接着剤との接着性に優れたポリイミドフィルムを得るための方法を提供することである。特に、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンからなるポリイミドフィルムの具備する一般特性を大きく変えることなく、接着性を大きく向上させることに関する。さらには、ポリイミドフィルムと接着剤との積層体、接着剤層を介して金属箔を積層して得られるポリイミド金属積層体を提供することである。

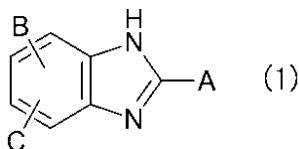
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物と、式(1)で示すジアミン化合物を含むジアミン成分とを混合しポリイミド前駆体溶液とする工程と、前記ポリイミド前駆体溶液を支持体上に流延し加熱することにより自己支持性フィルムとする工程と、前記自己支持性フィルムを加熱してイミド化する工程と、を含むポリイミドフィルムの製造方法である。

【0006】

【化 1】



(式(1)中、Aはアミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基から選択される基を示し、アミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基の水素原子は、それぞれアルキル基で置換されていても良い。BとCは、独立してアミノ基および水素原子から選ばれる基を示す。)

前記態様において、前記イミド化する工程の最高加熱温度が350 以上であることが好ましい。これにより、接着剤との接着強度が大きいポリイミドフィルムを得ることができる。

また、前記イミド化する工程の最高加熱温度が450 以上であることが好ましい。これにより、特に、ポリイミドフィルムのA面側（ポリイミド前駆体溶液を支持体上に流延

10

20

30

40

50

して自己支持性フィルムを形成する工程において、空気側の面（支持体に接していない面）に接着剤を接着した場合に接着強度が大きいポリイミドフィルムを得ることができる。

さらに、式（１）で示すジアミン化合物は、２ - （４' - アミノフェニル） - ５ - アミノベンゾイミダゾールであることが好ましい。

また、前記ジアミン成分は、４，４' - オキシジアニリンを含まないことが好ましい。

本発明は、３，３'，４，４' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物成分と、前記式（１）で示すジアミン化合物を含むジアミン成分（ただし、４，４' - オキシジアニリンを除く）と得られることを特徴とするポリイミドフィルムである。これにより、接着性に優れたポリイミドフィルムを得ることができる。

また、前記ポリイミドフィルムは、前記製造方法による得たものであることが好ましい

10

。さらに、式（１）で示すジアミン化合物は、２ - （４' - アミノフェニル） - ５ - アミノベンゾイミダゾールであることが好ましい。

また、ポリイミドは、ジアミン成分としてさらにフェニレンジアミンを含むことが好ましい。これにより、耐溶媒性、力学的特性、寸法安定性、線膨張係数が金属並みに小さいなど諸特定のバランスが取れたポリイミドフィルムを得ることができる。

また、ポリイミドは、引張り破断強度が４５０ＭＰa以上であることが好ましい。式２を含むポリイミドフィルムの引張り破断強度は、含まないそれと比べて、飛躍的に大きくなる。

本発明は、上記ポリイミドフィルムに、接着層を介して金属層を積層したポリイミド金属積層体である。

20

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、３，３'，４，４' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物と、式（１）示されるジアミン成分を用いることにより、接着性、特に接着剤との接着性が優れたポリイミドフィルムを得ることができる。特に、ポリイミドフィルムを熱処理した後も接着剤との接着性が優れるポリイミドフィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

30

（ポリイミドフィルムの製造方法）

本発明のポリイミドフィルムは、熱イミド化および／または化学イミド化により得られるものであり、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを複数含む場合には、ランダム共重合していても、ブロック共重合していてもよく、またはこれらが併用されていてもよい。

本発明のポリイミドフィルムを製造する方法としては、

（１）ポリアミック酸溶液、またはポリアミック酸溶液に必要な応じてイミド化触媒、脱水剤、離型助剤、無機微粒子などを選択して加えたポリアミック酸溶液組成物をフィルム状に支持体上に流延し、加熱乾燥して自己支持性フィルムを得た後、加熱により脱水環化、脱溶媒することによりポリイミドフィルムを得る方法、

40

（２）ポリアミック酸溶液に環化触媒及び脱水剤を加え、さらに必要な応じて無機微粒子などを選択して加えたポリアミック酸溶液組成物をフィルム状に支持体上に流延し、化学的に脱水環化させて、必要な応じて加熱乾燥して自己支持性フィルムを得た後、これを加熱により脱溶媒、イミド化することによりポリイミドフィルムを得る方法、により得ることができる。

上記製造方法において、自己支持性フィルムを得た後、加熱する温度としては、加熱最高温度を３５０以上、さらに４５０以上で行うことにより、熱処理後の剥離強度が向上してくる。

上記製造方法において、最高加熱温度で加熱する場合、イミド化反応に不活性な支持体上で行ってもよく、支持体上から剥がしておこなってもよい。イミド化反応に対して阻害

50

要因を有する金属として代表的に銅箔などが指摘されており、ステンレス箔やアルミニウム箔などが好適に用いられる。被毒のある支持体の上で熱処理を行うと、一般に力学特性特に引張り破断強度が低下する場合が見られる。

ポリイミドフィルムはポリアミック酸より流延製膜にて製造することが好ましい。

【0009】

テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s - BPDA) およびピロメリット酸二無水物 (PMDA) が挙げられ、その他に、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a - BPDA)、オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) スルフィド二無水物、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、2, 3, 3', 4' - ベンゾフェノ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、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、p - フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p - ビフェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、m - ターフェニル - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物、p - ターフェニル - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン二無水物、1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン二無水物、1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ビフェニル二無水物、2, 2 - ビス [(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (2, 2 - ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物などを挙げる事ができる。これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。用いるテトラカルボン酸二無水物は、所望の特性などに応じて適宜選択することができる。

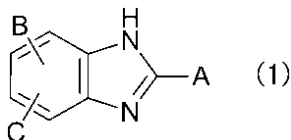
芳香族テトラカルボン酸成分としては、少なくとも s - BPDA 又は PMDA を含む酸成分を用いることが好ましく、例えば酸成分 100 モル% 中に、s - BPDA を 50 モル% 以上、より好ましくは 70 モル% 以上、特に好ましくは 75 モル% 以上含むテトラカルボン酸成分が、得られるポリイミドフィルムが機械的特性または熱特性などに優れるために好ましい。

【0010】

本発明において用いられるジアミン成分は、式 (1) で示すジアミン化合物を含む。

【0011】

【化2】



(式 (1) 中、A はアミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基から選択される基を示し、アミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基の水素原子は、それぞれアルキル基で置換されていても良い。B と C は、独立してアミノ基および水素原子から選ばれる基を示す。)

【0012】

式 (1) で示すジアミン化合物の具体例としては、式 (2) で表されるジアミノベンゾイミダゾール、式 (3) で表される 2 - (アミノフェニル) アミノベンゾイミダゾール、式 (4) で表される 2 - (ジアミノフェニル) ベンゾイミダゾール、式 (5) で表される 2 - フェニル - ジアミノベンゾイミダゾールなどが挙げられる。これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる

【0013】

10

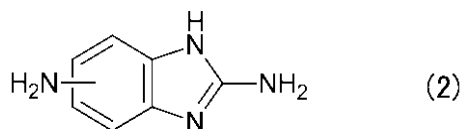
20

30

40

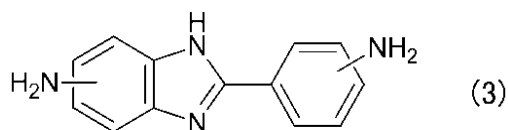
50

## 【化3】



【0014】

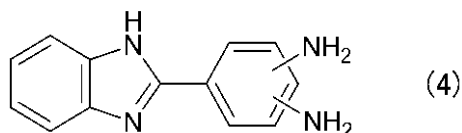
## 【化4】



10

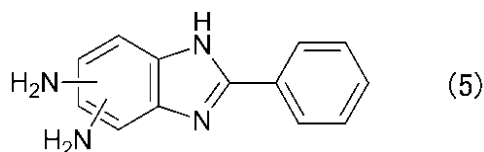
【0015】

## 【化5】



【0016】

## 【化6】



20

【0017】

式(2)で表されるジアミノベンゾイミダゾールの具体例としては、2、4 - ジアミノベンゾイミダゾール、2、5 - ジアミノベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

【0018】

式(3)で表される2-(アミノフェニル)アミノベンゾイミダゾールの具体例としては、2-(2'-アミノフェニル)-4-アミノベンゾイミダゾール、2-(3'-アミノフェニル)-4-アミノベンゾイミダゾール、2-(4'-アミノフェニル)-4-アミノベンゾイミダゾール、2-(2'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾール、2-(3'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾール、2-(4'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

30

【0019】

式(4)で表される2-(ジアミノフェニル)ベンゾイミダゾールの具体例としては、2-(2',3'-ジアミノフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2',4'-ジアミノフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2',5'-ジアミノフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(2',6'-ジアミノフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(3',4'-ジアミノフェニル)ベンゾイミダゾール、2-(3',5'-ジアミノフェニル)ベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

40

【0020】

式(5)で表される2-フェニル-ジアミノベンゾイミダゾールの具体例としては、2-フェニル-4、5-ジアミノベンゾイミダゾール、2-フェニル-4、6-ジアミノベンゾイミダゾール、2-フェニル-4、7-ジアミノベンゾイミダゾール、2-フェニル-5、6-ジアミノベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

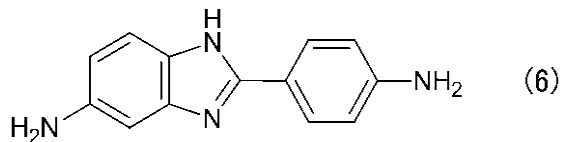
【0021】

上記の中で、2-(アミノフェニル)アミノベンゾイミダゾールが好ましく、式(6)で表される2-(4'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾールが特に好ましい。以下においては、2-(4'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾールを単に「DAPBI」ということがある。

50

【 0 0 2 2 】

【 化 7 】



【 0 0 2 3 】

ジアミン成分は、式(1)のジアミン以外に、他のジアミン成分を用いることができ、  
 ジアミンの具体例としては、

1) パラフェニレンジアミン(1,4-ジアミノベンゼン; PPD)、1,3-ジアミ  
 ノベンゼン、2,4-トルエンジアミン、2,5-トルエンジアミン、2,6-トルエン  
 ジアミンなどのベンゼン核1つのジアミン、

2) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-オキシジアニリン)、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などのジアミ  
 ノジフェニルエーテル類(オキシジアニリン類)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン  
 、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジメチル-4,4'  
 -ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビ  
 フェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジカ  
 ルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-  
 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、4,4'  
 '-ジアミノベンズアニリド、3,3'-ジクロロベンジジン、3,3'-ジメチルベン  
 ジジン、2,2'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、2,2'-  
 ジメトキシベンジジン、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、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-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、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4  
 ,4'-ジメトキシベンゾフェノン、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、2,2'-ビス(3-  
 アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-  
 ビス(3-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-  
 ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、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などのベンゼン核2つのジアミン、

3) 1,3-ビス(3-アミノフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニ  
 ル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェニル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミ  
 ノフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-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、  
 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)-4-トリフルオロメチルベンゼン、3,3'-  
 ジアミノ-4-(4-フェニル)フェノキシベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4,  
 4'-ジ(4-フェニルフェノキシ)ベンゾフェノン、1,3-ビス(3-アミノフェニ  
 ルスルフィド)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニルスルフィド)ベンゼン、1  
 ,4-ビス(4-アミノフェニルスルフィド)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェ  
 ニルスルホン)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1,  
 4-ビス(4-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1,3-ビス[2-(4-アミノフェ  
 ニル)イソプロピル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(3-アミノフェニル)イソプロ  
 ピル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼンな  
 どのベンゼン核3つのジアミン、

4) 3,3'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、3,3'-ビス(4-アミ

10

20

30

40

50

ノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[3 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、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、ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[3 - (4 - 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]ケトン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[3 - (4 - 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]スルフィド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3 - (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]スルホン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)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、2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[3 - (4 - 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]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、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、2, 2 - ビス[3 - (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、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、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などのベンゼン核4つのジアミン、

10

などを挙げることができる。これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。用いるジアミンは、所望の特性などに応じて適宜選択することができる。

ジアミン成分としては、式(1)で示されるジアミン以外に、PPD及びジアミノジフェニルエーテル類から選ばれるジアミン成分を、好ましくはPPD、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、または3, 4' - ジアミノジフェニルエーテルのいずれか1種以上を含むジアミン成分が、得られるポリイミドフィルムが機械的特性または熱特性などに優

20

30

れるために好ましい。また、ジアミン成分として、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エーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミノジフェニルエーテル類(オキシジアニン類)を含まずにポリイミドフィルムを製造することができる。ジアミン成分として、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル(4, 4' - オキシジアニン)を用いることなくポリイミドフィルムを製造することができる。

ジアミン成分中の、式(1)で示すジアミンの含有量は0を超え100モル%、好ましくは5モル%から100モル%である。ジアミン成分としては、式(1)で示すジアミンのみからなることができる。また、ジアミンとして式(1)で示すジアミンと、PPDのみを用いる場合には、式(1)/PPDのモル比は、100/0~5/95であることが

40

#### 【0024】

ポリイミドとしては、中でも、s-BPDA及びPMDAを含む酸成分と、式(1)で示されるジアミン、又は式(1)で示されるジアミンと、PPDや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などのジアミノジフェニルエーテル類とから製造されるポリイミドが好ましい。特に寸法安定性を向上させる目的では、PPDを用いることがより好ましい。

#### 【0025】

ポリアミック酸(ポリイミド前駆体)は、前記各成分を使用し、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを公知の方法で反応させて得ることができ、例えば略等モル量を、有機

50



溶媒中で反応させてポリアミック酸の溶液（均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい）を得ることができる。また、予めどちらかの成分が過剰である２種類以上のポリアミック酸を合成しておき、各ポリアミック酸溶液を一緒にした後、反応条件下で混合してもよい。このようにして得られたポリアミック酸溶液はそのまま、あるいは必要であれば溶媒を除去または加えて、自己支持性フィルムの製造に使用することができる。

**【 0 0 2 6 】**

ポリアミック酸溶液又はポリイミド溶液の有機溶媒としては、公知の溶媒を用いることができ、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン、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 , N - ジエチルアセトアミド、N , N - ジメチルイミダゾリジノンなどが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

10

**【 0 0 2 7 】**

ポリアミック酸とポリイミドの重合反応を実施するに際して、有機極性溶媒中の全モノマーの濃度は、使用する目的や製造する目的に応じて適宜選択すればよく、例えばポリマー溶液は、有機極性溶媒中の全モノマーの濃度が、10質量%～30質量%、さらに15質量%～27質量%、特に18質量%～26質量%であることが好ましい。

ポリアミック酸の製造例の一例として、前記の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との重合反応は、例えば、それぞれを実質的に等モル或いはどちらかの成分（酸成分、或いはジアミン成分）を少し過剰にして混合し、反応温度100以下、好ましくは80以下にて約0.2～60時間反応させることにより実施して、ポリアミック酸溶液を得ることができる。

20

**【 0 0 2 8 】**

ポリアミック酸溶液には、熱イミド化であれば必要に応じて、イミド化触媒、有機リン含有化合物、無機微粒子などを加えてもよい。

ポリアミック酸溶液には、化学イミド化であれば必要に応じて、環化触媒及び脱水剤、無機微粒子などを加えてもよい。

ポリイミド溶液には、有機リン含有化合物、無機微粒子などを加えてもよい。

**【 0 0 2 9 】**

イミド化触媒としては、置換もしくは非置換の含窒素複素環化合物、該含窒素複素環化合物の N - オキシド化合物、置換もしくは非置換のアミノ酸化合物、ヒドロキシル基を有する芳香族炭化水素化合物または芳香族複素環状化合物が挙げられ、特に1,2 - ジメチルイミダゾール、N - メチルイミダゾール、N - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、5 - メチルベンゾイミダゾールなどの低級アルキルイミダゾール、N - ベンジル - 2 - メチルイミダゾールなどのベンゾイミダゾール、イソキノリン、3,5 - ジメチルピリジン、3,4 - ジメチルピリジン、2,5 - ジメチルピリジン、2,4 - ジメチルピリジン、4 - n - プロピルピリジンなどの置換ピリジンなどを好適に使用することができる。イミド化触媒の使用量は、ポリアミド酸のアミド酸単位に対して0.01～2倍当量、特に0.02～1倍当量程度であることが好ましい。イミド化触媒を使用することによって、得られるポリイミドフィルムの物性、特に伸びや端裂抵抗が向上することがある。

30

40

**【 0 0 3 0 】**

有機リン含有化合物としては、例えば、モノカプロイルリン酸エステル、モノオクチルリン酸エステル、モノラウリルリン酸エステル、モノミリスチルリン酸エステル、モノセチルリン酸エステル、モノステアリルリン酸エステル、トリエチレングリコールモノトリデシルエーテルのモノリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノラウリルエーテルのモノリン酸エステル、ジエチレングリコールモノステアリルエーテルのモノリン酸エステル、ジカプロイルリン酸エステル、ジオクチルリン酸エステル、ジカプリルリン酸エステル、ジラウリルリン酸エステル、ジミリスチルリン酸エステル、ジセチルリン酸エステル、ジステアリルリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノネオペンチルエーテル

50

のジリン酸エステル、トリエチレングリコールモノトリデシルエーテルのジリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノラウリルエーテルのジリン酸エステル、ジエチレングリコールモノステアリルエーテルのジリン酸エステル等のリン酸エステルや、これらリン酸エステルのアミン塩が挙げられる。アミンとしてはアンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0031】

環化触媒としては、トリメチルアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族第3級アミン、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン、およびイソキノリン、ピリジン、ピコリン、ピコリンなどの複素環第3級アミンなどが挙げられる。

10

【0032】

脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などの脂肪族カルボン酸無水物、および無水安息香酸などの芳香族カルボン酸無水物などが挙げられる。

【0033】

無機微粒子としては、微粒子状の二酸化チタン粉末、二酸化ケイ素（シリカ）粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化アルミニウム（アルミナ）粉末、酸化亜鉛粉末などの無機酸化物粉末、微粒子状の窒化ケイ素粉末、窒化チタン粉末などの無機窒化物粉末、炭化ケイ素粉末などの無機炭化物粉末、および微粒子状の炭酸カルシウム粉末、硫酸カルシウム粉末、硫酸バリウム粉末などの無機塩粉末を挙げることができる。これらの無機微粒子は二種以上を組合せて使用してもよい。これらの無機微粒子を均一に分散させるために、それ自体公知の手段を適用することができる。

20

無機微粒子の代わりに、有機溶媒に不溶なポリイミド微粒子を用いることができる。

【0034】

ポリアミック酸溶液の自己支持性フィルムは、ポリアミック酸溶液を支持体上に流延塗布し、自己支持性となる程度（通常のキュア工程前の段階を意味する）、例えば支持体上より剥離することができる程度にまで加熱して製造される。

本発明において用いるポリアミック酸溶液の固形分濃度は、製造に適した粘度範囲となる濃度であれば特に限定されないが、通常、10質量%～30質量%が好ましく、15質量%～27質量%がより好ましく、18質量%～26質量%がさらに好ましい。

30

自己支持性フィルム作製時の加熱温度および加熱時間は適宜決めることができ、熱イミド化では、例えば、温度100～180で1～60分間程度加熱すればよい。

自己支持性フィルムは、支持体上より剥離することができる程度にまで溶媒が除去され、および/またはイミド化されていれば特に限定されないが、熱イミド化では、その加熱減量が20～50質量%の範囲にあることが好ましく、加熱減量が20～50質量%の範囲で且つイミド化率が7～55%の範囲にある場合、自己支持性フィルムの力学的性質が十分となる。また、自己支持性フィルムの加熱減量およびイミド化率が上記範囲内であれば、イミド化後に得られるポリイミドフィルムに発泡、亀裂、クレーズ、クラック、ひびわれなどの発生が観察されないために好ましい。

40

ここで、自己支持性フィルムの加熱減量とは、自己支持性フィルムの質量W1とキュア後のフィルムの質量W2とから次式によって求めた値である。

$$\text{加熱減量 (質量\%)} = \{(W1 - W2) / W1\} \times 100$$

【0035】

ポリイミド溶液の自己支持性フィルムは、ポリイミド溶液を支持体上に流延塗布し、自己支持性となる程度（通常のキュア工程前の段階を意味する）、例えば支持体上より剥離することができる程度にまで加熱して製造される。

自己支持性フィルム作製時の加熱温度および加熱時間は適宜決めることができ、フィルムの表面特性などを損なわない条件で行えばよい。

ポリイミド溶液からポリイミドフィルムを製造する場合、上記のように自己支持性フィ

50

ルムを介することなく、支持体から剥離することなく最高加熱温度で加熱してもよい。

【0036】

支持体としては、ポリアミック酸溶液やポリイミド溶液をキャストでき、イミド化反応に影響のないものであれば特に限定されないが、平滑な基材を用いることが好ましく、例えばステンレスなどの金属製のドラムやベルトなどが使用される。

【0037】

本発明においては、次いで、自己支持性フィルムを加熱処理してポリイミドフィルムを得ることができ、最高加熱温度は350以上、好ましくは450以上、より好ましくは470以上であり、加熱温度の上限はポリイミドフィルムの特性が低下しない温度であれば良く、好ましくは600以下、より好ましくは550以下、さらに好ましくは530以下、特に520以下であればよい。

10

加熱処理は、最初に約100～350未満の温度においてポリマーのイミド化および溶媒の蒸発・除去を約0.05～5時間、特に0.1～3時間で徐々に行うことが適当である。特に、この加熱処理は段階的に、約100～約170の比較的低い温度で約0.5～30分間第一次加熱処理し、次いで170を超えて220以下の温度で約0.5～30分間第二次加熱処理して、その後、220を越えて350未満の高温で約0.5～30分間第三次加熱処理することが好ましく、さらに350以上から600以下の高い温度で第四次高温加熱処理する必要がある。また、この加熱プロセスは逐次的にも連続的にも行うことができる。

加熱処理の際、キュア炉中においては、ピンテナー、クリップ、枠などで、少なくとも長尺の固化フィルムの長手方向に直角の方向、すなわちフィルムの幅方向の両端縁を固定し、必要に応じて幅方向、又は長さ方向に拡張して加熱処理を行っても良い。

20

【0038】

本発明のポリイミドフィルムは、さらに、サンドブラスト処理、コロナ処理、プラズマ処理、エッチング処理などの表面処理を行っても良い。

【0039】

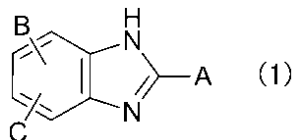
(ポリイミドフィルム)

ポリイミドは、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と、式(1)で示すジアミン化合物を含むジアミン成分(ただし、ジアミン成分として4,4'-オキシジアニリンを除く)とを反応させて得られる。本発明のポリイミドフィルムは、理由は定かではないが一般の芳香族ポリイミドに比べ耐アルカリ性に優れる性質がある。

30

【0040】

【化8】



(式(1)中、Aはアミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基から選択される基を示し、アミノ基、フェニル基、アミノフェニル基およびジアミノフェニル基の水素原子は、それぞれアルキル基で置換されていても良い。BとCは、独立してアミノ基および水素原子から選ばれる基を示す。)

40

【0041】

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と、式(1)で示すジアミン化合物についての説明は、前で説明したとおりである。

ポリイミドフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、3～120μm、好ましくは4～75μm、さらに好ましくは5～60μmである。

ポリイミドフィルムは、引張り破断強度が450MPa以上、好ましくは500MPa以上となる。本発明により引張り破断伸度、引張り破断強度など機械的特性、高い耐熱性

50

、また金属並みの寸法安定性を有するポリイミドフィルムが製造できる。

【0042】

ポリイミドフィルムの線膨張係数は、使用する目的に応じて適宜選択すれば良く、例えば、FPC、TAB、COFあるいは金属配線基材などの絶縁基板材料、金属配線、ICチップなどのチップ部材などのカバー基材などに用いる場合には、一般的には、ポリイミドフィルムの線膨張係数が金属配線やICチップなどのチップ部材の線膨張係数に近いことが好ましく、具体的には、MDおよびTDともに40ppm/以下であることが好ましく、0~30ppm/であることがより好ましく、5~25ppm/であることがさらに好ましく、8~20ppm/であることが特に好ましい。

また、COFやインターポーザーなど、用途によっては、ポリイミドフィルムの線膨張係数はガラスやシリコンの線膨張係数に近いことが好ましい。本発明によれば、線膨張係数が0~10ppm/のポリイミドフィルムを得ることもできる。

【0043】

(ポリイミド金属積層体)

ポリイミドフィルムに、接着層を介して金属層を積層したポリイミド金属積層体について説明する。

ポリイミドフィルムの表面は、接着剤との接着性に優れている。そのため、ポリイミドフィルムに直接接着剤層を設けることができ、ポリイミドフィルムと接着剤層の初期の剥離強度に優れ、高温処理後でも剥離強度に優れ、剥離強度の低下が小さい、または向上する効果を有するポリイミド積層体を得ることができる。

【0044】

ポリイミド積層体は、さらに接着剤層を介して、ガラス基板、シリコンウエハーなどのセラミックス、金属箔、樹脂フィルム；炭素繊維、硝子繊維、樹脂繊維などの織物や不織布などの他の基材を積層することができる。他の基材は、加圧部材又は加熱・加圧部材を用いて、ポリイミド積層体の接着剤層と直接積層することができる。また加圧部材又は加熱・加圧部材を用いて、ポリイミドフィルムと他の基材とを接着剤層を介して積層することができる。

【0045】

加圧部材又は加熱・加圧部材としては、一对の圧着金属ロール（圧着部は金属製、セラミック溶射金属製のいずれでもよい）、ダブルベルトプレスおよびホットプレスが挙げられ、特に加圧下に熱圧着および冷却できるものが好ましく、その中でも特に液圧式のダブルベルトプレスが好ましい。

【0046】

ポリイミドフィルムは、接着性や密着性が良好であり、上記以外に感光性素材、熱圧着性素材などを直接積層することができる。

使用する接着剤としては、電気・電子分野で使用されているポリイミド系、エポキシ系、アクリル系、ポリアミド系又はウレタン系などの耐熱性接着剤であれば特に制限はなく、例えばポリイミド系接着剤、エポキシ変性ポリイミド系接着剤、フェノール変性エポキシ樹脂接着剤、エポキシ変性アクリル樹脂系接着剤、エポキシ変性ポリアミド系接着剤などの耐熱性接着剤などが挙げられる。

接着剤は、それ自体電子分野で実施されている任意の方法で設けることができ、例えばポリイミドフィルムに、接着剤溶液を塗布・乾燥してもよく、別途に形成したフィルム状接着剤を貼り合わせてもよい。

【0047】

金属箔としては、単一金属あるいは合金、例えば、銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、ステンレスの金属箔が挙げられるが、好適には圧延銅箔、電解銅箔などの銅箔が挙げられる。金属箔の厚さは特に制限はないが、0.1μm~10mm、特に7~60μmが好ましい。

厚さ1~10μmの極薄の基材を使用する場合は、取り扱い性を良くするために金属や樹脂のキャリアを用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0048】

本発明のポリイミドフィルム、ポリイミド金属積層体及びポリイミド積層体は、プリント配線板、フレキシブルプリント基板、TAB用テープ、COF用テープあるいは金属配線など、また、金属配線、ICチップなどのチップ部材などのカバー基材、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、電子ペーパー、太陽電池などのベース基材等の電子部品や電子機器類の素材として用いることができる。

## 【実施例】

## 【0049】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0050】

ポリイミドフィルムの物性の評価は以下の方法に従って行った。

a) 剥離強度は、90°ピールでの剥離強度であり、温度23、湿度50%の環境下で、50mm/分の剥離速度で測定した。

b) ポリイミドフィルムの表面は、ポリアミック酸溶液を支持体上にキャストしたときの空気側の面をA面とし、支持体側の面をB面とした。

c) 表中のポリイミド積層体及びポリイミド金属積層体の剥離強度の欄において、ポリイミドと被着材との剥離モードを観察し、表中に以下の1)から4)の内容で表示した。

1) ポリイミド/接着剤の界面剥離(接着剤が白濁)と接着剤の凝集破壊の混合。

2) 接着剤の凝集破壊。

3) ポリイミド/接着剤の界面剥離。

4) ポリイミド/接着剤の界面剥離で接着剤が白濁。

## 【0051】

ポリイミド積層体(カバーレイ)の剥離強度の測定

(ポリイミド積層体の作製)

ポリイミドフィルム表面に、株式会社有沢製作所製カバーレイCVA0525KAを180、3MPaで30分プレスして貼り合わせてポリイミド積層体を得た。

(剥離強度の測定)

ポリイミド積層体の剥離強度を測定し、初期剥離強度とした(初期A)。

ポリイミド積層体を、150の熱風乾燥機中で24時間処理し、その後剥離強度を測定し、耐熱後剥離強度とした(耐熱後A)。

## 【0052】

[ポリアミック酸溶液の調製]

(ポリアミック酸溶液Aの調製)

重合槽に所定量のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、2-(4'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾール(DAPBI)を加えた。その後、30で撹拌しながら、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)をDAPBIと略等モルまで段階的に添加して反応させ、固形分濃度が18質量%であるポリアミック酸の重合溶液(ポリイミド前駆体溶液)を得た。そして、このポリアミック酸重合溶液に、ポリアミック酸100質量部に対して0.25質量部の割合でモノステアリン酸エステルトリエタノールアミン塩を添加し、均一に混合し、ポリアミック酸溶液Aを得た。ポリアミック酸溶液Aは、DAPBI以外の他のジアミンを含まない(DAPBI100%)。ポリアミック酸溶液Aの30における回転粘度は120Pa・sであった。

## 【0053】

(ポリアミック酸溶液Bの調製)

重合槽に所定量のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、パラフェニレンジアミン(PPD)、2-(4'-アミノフェニル)-5-アミノベンゾイミダゾール(DAPBI)を加えた。全ジアミン成分中、DAPBIの量を33モル%、PPDの量を67モル%とした。その後、30で撹拌しながら、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカル

10

20

30

40

50

ボン酸二無水物 (s-BPDA) を全ジアミン成分と略等モルまで段階的に添加して反応させ、固形分濃度が18質量%であるポリアミック酸の重合溶液 (ポリイミド前駆体溶液) を得た。そして、このポリアミック酸重合溶液に、ポリアミック酸100質量部に対して0.25質量部の割合でモノステアリルリン酸エステルトリエタノールアミン塩を添加し、均一に混合し、ポリアミック酸溶液Bを得た。ポリアミック酸溶液Bの30における回転粘度は250 Pa・sであった。

【0054】

(ポリアミック酸溶液Cの調製)

全ジアミン成分中、DAPBIの量を20モル%、PPDの量を80モル%とした以外は、ポリアミック酸溶液Bの調製と同様にし、ポリアミック酸溶液Cを得た。ポリアミック酸溶液Cの30における回転粘度は350 Pa・sであった。

10

【0055】

(ポリアミック酸溶液Dの調製)

全ジアミン成分中、DAPBIの量を17モル%、PPDの量を83モル%とした以外は、ポリアミック酸溶液Bの調製と同様にし、ポリアミック酸溶液Dを得た。ポリアミック酸溶液Dの30における回転粘度は260 Pa・sであった。

【0056】

(ポリアミック酸溶液Eの調製)

全ジアミン成分中、DAPBIの量を5モル%、PPDの量を95モル%とした以外は、ポリアミック酸溶液Bの調製と同様にし、ポリアミック酸溶液Eを得た。ポリアミック酸溶液Eの30における回転粘度は315 Pa・sであった。

20

【0057】

(ポリアミック酸溶液Fの調製)

重合槽に所定量のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、パラフェニレンジアミン(PPD)を加えた。その後、30で攪拌しながら、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)をPPDと略等モルまで段階的に添加して反応させた以外は、ポリアミック酸溶液Aの調製と同様にし、ポリアミック酸溶液Fを得た。ポリアミック酸溶液Fは、ジアミン成分としてDAPBIを含まない。ポリアミック酸溶液Fの30における回転粘度は200 Pa・sであった。

【0058】

[ポリイミドフィルムの製造]

(実施例1)

ポリアミック酸溶液Aをガラス板上に薄膜状にキャストし、ホットプレートを用いて100で210秒加熱した後、ガラス板から剥離して、加熱減量が44.1質量%の自己支持性フィルムを得た。この自己支持性フィルムの四辺をピンテナーで固定し、オープンを用いて、140、210、370、490までそれぞれの温度で75秒ずつ段階的に加熱イミド化して、平均膜厚が32.2μmのポリイミドフィルムを得た。この場合のイミド化する最高加熱温度は490である。ポリイミドフィルムの各種物性値は表1に示した。

30

【0059】

(実施例2)

ポリアミック酸溶液Bを用いて、ホットプレートを135にし、オープンで140から約18分かけて490(最高加熱温度)まで加熱イミド化した以外は、実施例1と同様にし、平均膜厚が21.8μmのポリイミドフィルムを得た。自己支持性フィルムの加熱減量は28.6質量%であった。ポリイミドフィルムの各種物性値は表1に示した。

40

【0060】

(実施例3)

ポリアミック酸溶液Cを用いて、ホットプレートを135にした以外は、実施例1と同様にし、平均膜厚が22.2μmのポリイミドフィルムを得た。自己支持性フィルムの加熱減量は29.6質量%であった。ポリイミドフィルムの各種物性値は表1に示した。

50

## 【 0 0 6 1 】

(実施例 4)

ポリアミック酸溶液 D を用いた以外は、実施例 3 と同様にし、平均膜厚が 26.6  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムを得た。自己支持性フィルムの加熱減量は 26.8 質量%であった。ポリイミドフィルムの各種物性値は表 1 に示した。

## 【 0 0 6 2 】

(実施例 5)

ポリアミック酸溶液 E を用いた以外は、実施例 3 と同様にし、平均膜厚が 25.7  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムを得た。自己支持性フィルムの加熱減量は 31.5 質量%であった。ポリイミドフィルムの各種物性値は表 1 に示した。

## 【 0 0 6 3 】

(比較例 1)

ポリアミック酸溶液 F を用いた以外は、実施例 3 と同様にし、平均膜厚が 25.1  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムを得た。自己支持性フィルムの加熱減量は 29.1 質量%であった。ポリイミドフィルムの各種物性値は表 1 に示した。

## 【 0 0 6 4 】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
ポリアミック酸		A	B	C	D	E	F
酸成分	s-BPDA(モル%)	100	100	100	100	100	100
ジアミン成分	DAPBI(モル%)	100	33	20	17	5	0
	PPD(モル%)	0	67	80	83	95	100
回転粘度(Pa·s)		120	250	350	260	315	200
ポリイミドフィルム							
平均膜厚( $\mu\text{m}$ )		32.2	21.8	22.2	26.6	25.7	25.1
引張り弾性率(GPa)		7.0	7.4	8.6	8.1	8.3	8.3
引張り破断伸度(%)		41	49	35	41	38	33
引張り破断強度(MPa)		500	520	519	521	519	438
線熱膨張係数(ppm/K)		6.8	11.1	12.6	10.2	14.7	19.0
ガラス転移点( $^{\circ}\text{C}$ )		355	315	310	310	307	316
5%熱重量減少温度( $^{\circ}\text{C}$ )		593	606	613	616	622	622
吸水率(%)		-	-	-	1.59	1.46	1.46

## 【 0 0 6 5 】

[ ポリイミドフィルムおよびポリイミド積層体の製造 ]

(実施例 6)

ポリアミック酸溶液 A をガラス板上に薄膜状にキャストし、ホットプレートを用いて 100  $^{\circ}\text{C}$  で 210 秒加熱した後、ガラス板から剥離して、加熱減量が 34.5 質量%の自己支持性フィルムを得た。

この自己支持性フィルムの A 面を上とし、四辺をピンテンターで固定し、オープンを用いて、150  $^{\circ}\text{C}$ 、210  $^{\circ}\text{C}$ 、370  $^{\circ}\text{C}$  までそれぞれの温度で 50 秒ずつ段階的に加熱イミド化して、ポリイミドフィルム (PI-1) を得た。この場合のイミド化する最高加熱温度は 370  $^{\circ}\text{C}$  である。ポリイミドフィルム (PI-1) を用いて、ポリイミド積層体の作製と同様の方法で、A 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体 (PI-1) を得た。ポリイミド積層体 (PI-1) の剥離強度は表 2 に示した。

## 【 0 0 6 6 】

(実施例 7)

実施例 6 と同様にして、加熱減量が 34.5 質量%の自己支持性フィルムを得た。この自己支持性フィルムの B 面を上とし、四辺をピンテンターで固定し、オープンを用いて、150  $^{\circ}\text{C}$ 、210  $^{\circ}\text{C}$ 、370  $^{\circ}\text{C}$  (最高加熱温度) までそれぞれの温度で 50 秒ずつ段階的に加熱イミド化して、ポリイミドフィルム (PI-2) を得た。ポリイミドフィルム (PI-2) を用いて、ポリイミド積層体の作製と同様の方法で、B 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体 (PI-2) を得た。ポリイミド積層体 (PI-2) の剥離強度は表 2 に示した。

## 【 0 0 6 7 】

(実施例 8)

10

20

30

40

50

実施例 6 と同様にして、加熱減量が 36.7 質量%の自己支持性フィルムを得た。この自己支持性フィルムの A 面を上とし、四辺をピンテナーで固定し、オープンを用いて、150、210、370、490（最高加熱温度）までそれぞれの温度で 50 秒ずつ段階的に加熱イミド化して、ポリイミドフィルム（PI-3）を得た。ポリイミドフィルム（PI-3）を用いて、ポリイミド積層体の作製と同様の方法で、A 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体（PI-3）を得た。ポリイミド積層体（PI-3）の剥離強度は表 2 に示した。

【0068】

（実施例 9）

実施例 6 と同様にして、加熱減量が 35.8 質量%の自己支持性フィルムを得た。この自己支持性フィルムの B 面を上とし、四辺をピンテナーで固定し、オープンを用いて、150、210、370、490（最高加熱温度）までそれぞれの温度で 50 秒ずつ段階的に加熱イミド化して、ポリイミドフィルム（PI-4）を得た。ポリイミドフィルム（PI-4）を用いて、ポリイミド積層体の作製と同様の方法で、B 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体（PI-4）を得た。ポリイミド積層体（PI-4）の剥離強度は表 2 に示した。

【0069】

（実施例 10）

ポリアミック酸溶液 B を用い、ホットプレートを 135 にした以外は実施例 8 と同様にして、ポリイミドフィルム（PI-5）を得た（自己支持性フィルムの加熱減量 28.9 質量%）。続いて、A 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体（PI-5）を得た。ポリイミド積層体（PI-5）の剥離強度は表 2 に示した。

【0070】

（実施例 11）

ポリアミック酸溶液 B を用い、ホットプレートを 135 にした以外は実施例 9 と同様にして、ポリイミドフィルム（PI-6）を得た（自己支持性フィルムの加熱減量 29.6 質量%）。続いて、B 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体（PI-6）を得た。ポリイミド積層体（PI-6）の剥離強度は表 2 に示した。

【0071】

（実施例 12）

ポリアミック酸溶液 C を用いた以外は実施例 10 と同様にして、ポリイミドフィルム（PI-7）を得た（自己支持性フィルムの加熱減量 28.9 質量%）。続いて、A 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体（PI-7）を得た。ポリイミド積層体（PI-7）の剥離強度は表 2 に示した。

【0072】

（実施例 13）

ポリアミック酸溶液 C を用いた以外は実施例 11 と同様にして、ポリイミドフィルム（PI-8）を得た（自己支持性フィルムの加熱減量 34.2 質量%）。続いて、B 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体（PI-8）を得た。ポリイミド積層体（PI-8）の剥離強度は表 2 に示した。

【0073】

（実施例 14）

ポリアミック酸溶液 D を用い、ホットプレートを 135 にした以外は実施例 6 と同様にして、ポリイミドフィルム（PI-9）を得た（自己支持性フィルムの加熱減量 25.3 質量%）。続いて、A 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体（PI-9）を得た。ポリイミド積層体（PI-9）の剥離強度は表 2 に示した。

【0074】

（実施例 15）

ポリアミック酸溶液 D を用い、ホットプレートを 135 にした以外は実施例 7 と同様にして、ポリイミドフィルム（PI-10）を得た（自己支持性フィルムの加熱減量 26. 50

10

20

30

40

50



1 質量%)。続いて、B面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-10)を得た。ポリイミド積層体(PI-10)の剥離強度は表2に示した。

【0075】

(実施例16)

ポリアミック酸溶液Dを用いた以外は実施例12と同様にして、ポリイミドフィルム(PI-11)を得た(自己支持性フィルムの加熱減量28.1質量%)。続いて、A面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-11)を得た。ポリイミド積層体(PI-11)の剥離強度は表2に示した。

【0076】

(実施例17)

ポリアミック酸溶液Dを用いた以外は実施例13と同様にして、ポリイミドフィルム(PI-12)を得た(自己支持性フィルムの加熱減量28.3質量%)。続いて、B面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-12)を得た。ポリイミド積層体(PI-12)の剥離強度は表2に示した。

【0077】

(実施例18)

ポリアミック酸溶液Eを用いた以外は実施例14と同様にして、ポリイミドフィルム(PI-13)を得た(自己支持性フィルムの加熱減量25.9質量%)。続いて、A面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-13)を得た。ポリイミド積層体(PI-13)の剥離強度は表2に示した。

【0078】

(実施例19)

ポリアミック酸溶液Eを用いた以外は実施例15と同様にして、ポリイミドフィルム(PI-14)を得た(自己支持性フィルムの加熱減量26.5質量%)。続いて、B面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-14)を得た。ポリイミド積層体(PI-14)の剥離強度は表2に示した。

【0079】

(実施例20)

ポリアミック酸溶液Eを用いた以外は実施例16と同様にして、ポリイミドフィルム(PI-15)を得た(自己支持性フィルムの加熱減量27.0質量%)。続いて、A面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-15)を得た。ポリイミド積層体(PI-15)の剥離強度は表2に示した。

【0080】

(実施例21)

ポリアミック酸溶液Eを用いた以外は実施例17と同様にして、ポリイミドフィルム(PI-16)を得た(自己支持性フィルムの加熱減量28.0質量%)。続いて、B面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-16)を得た。ポリイミド積層体(PI-16)の剥離強度は表2に示した。

【0081】

(比較例1)

ポリアミック酸溶液Fを用いた以外は実施例14と同様にして、ポリイミドフィルム(PI-17)を得た(自己支持性フィルムの加熱減量25.9質量%)。続いて、A面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-17)を得た。ポリイミド積層体(PI-17)の剥離強度は表2に示した。

【0082】

(比較例2)

ポリアミック酸溶液Fを用いた以外は実施例15と同様にして、ポリイミドフィルム(PI-18)を得た(自己支持性フィルムの加熱減量25.7質量%)。続いて、B面にカバーレイを積層したポリイミド積層体(PI-18)を得た。ポリイミド積層体(PI-18)の剥離強度は表2に示した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 3 】

(比較例 3)

ポリアミック酸溶液 F を用いた以外は実施例 1 6 と同様にして、ポリイミドフィルム ( P I - 1 9 ) を得た ( 自己支持性フィルムの加熱減量 2 8 . 8 質量 % ) 。続いて、A 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体 ( P I - 1 9 ) を得た。ポリイミド積層体 ( P I - 1 9 ) の剥離強度は表 2 に示した。

## 【 0 0 8 4 】

(比較例 4)

ポリアミック酸溶液 F を用いた以外は実施例 1 7 と同様にして、ポリイミドフィルム ( P I - 2 0 ) を得た ( 自己支持性フィルムの加熱減量 2 7 . 6 質量 % ) 。続いて、B 面にカバーレイを積層したポリイミド積層体 ( P I - 2 0 ) を得た。ポリイミド積層体 ( P I - 2 0 ) の剥離強度は表 2 に示した。

## 【 0 0 8 5 】

【表 2】

	ポリイミドフィルム		ジアミン含有量 (モル%)		最高 加熱 温度 (°C)	フィルムの 接着剤との 積層面	ポリイミド積層体A の剥離強度 (kN/m)	
	種類	平均膜厚	DAPBI	PPD			初期A	耐熱後A
		μm						
実施例6	PI-1	13	100	0	370	A面	2.10 <sup>2)</sup>	0.74 <sup>2)</sup>
実施例7	PI-2	12				B面	2.18 <sup>2)</sup>	0.97 <sup>2)</sup>
実施例8	PI-3	13			490	A面	2.05 <sup>2)</sup>	0.75 <sup>2)</sup>
実施例9	PI-4	12				B面	2.22 <sup>2)</sup>	1.05 <sup>2)</sup>
実施例10	PI-5	12	33	67	490	A面	1.69 <sup>2)</sup>	1.10 <sup>2)</sup>
実施例11	PI-6	13				B面	0.61 <sup>4)</sup>	0.85 <sup>2)</sup>
実施例12	PI-7	12	20	80	490	A面	0.72 <sup>4)</sup>	1.14 <sup>2)</sup>
実施例13	PI-8	11				B面	0.68 <sup>4)</sup>	0.92 <sup>2)</sup>
実施例14	PI-9	12	17	83	370	A面	1.09 <sup>1)</sup>	0.31 <sup>3)</sup>
実施例15	PI-10	12				B面	1.39 <sup>1)</sup>	0.52 <sup>3)</sup>
実施例16	PI-11	13			490	A面	1.33 <sup>1)</sup>	0.74 <sup>2)</sup>
実施例17	PI-12	11				B面	0.23 <sup>3)</sup>	0.25 <sup>3)</sup>
実施例18	PI-13	11	5	95	370	A面	0.71 <sup>1)</sup>	0.14 <sup>3)</sup>
実施例19	PI-14	12				B面	0.74 <sup>4)</sup>	0.35 <sup>3)</sup>
実施例20	PI-15	13			490	A面	0.79 <sup>4)</sup>	0.35 <sup>3)</sup>
実施例21	PI-16	12				B面	0.17 <sup>3)</sup>	0.15 <sup>3)</sup>
比較例1	PI-17	12	0	100	370	A面	0.42 <sup>4)</sup>	0.12 <sup>3)</sup>
比較例2	PI-18	12				B面	0.49 <sup>3)</sup>	0.16 <sup>3)</sup>
比較例3	PI-19	12			490	A面	0.44 <sup>4)</sup>	0.30 <sup>4)</sup>
比較例4	PI-20	12				B面	0.15 <sup>3)</sup>	0.09 <sup>3)</sup>

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2004/018545(WO, A1)  
米国特許出願公開第2004/0180227(US, A1)  
特開2006-290967(JP, A)  
米国特許第05290909(US, A)  
中国特許出願公開第101921483(CN, A)  
中国特許出願公開第101984157(CN, A)  
特開2005-326579(JP, A)  
韓国公開特許第10-2011-0035620(KR, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 73/10  
CAplus/REGISTRY(STN)