



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 16 963 T2 2005.12.22**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 229 081 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 16 963.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP00/07046**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 966 406.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/029136**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.10.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **26.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 79/08**

C09J 179/08, H01L 21/60

(30) Unionspriorität:

29469199 18.10.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Nippon Mektron, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

LIN, Jenq-Tain, Kitaibaraki city, JP; SEKINE, Hiroyuki, Kitaibaraki city, JP; RUSANOV, Alexandre L'vovich, 117593 Moscow, RU; ELCHINA, Lyubov Borisovna, 143980 Moscow Region, RU; KAZAKOVA, Calina Valentinovna, 127322 Moscow, RU; VYGODSKII, Yakov Semionovich, 117421 Moscow, RU

(54) Bezeichnung: **POLYIMIDCOPOLYMER UND METALLVERBUNDSTOFF DIESES ENTHALTEND**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Polyimid-Copolymer und ein Metallaminat, das dieses benutzt, und insbesondere ein neues Polyimid-Copolymer, das insbesondere zur Verwendung zum Verkleben von Metallfolien wirksam ist, und ein Metallaminat, das dieses benutzt.

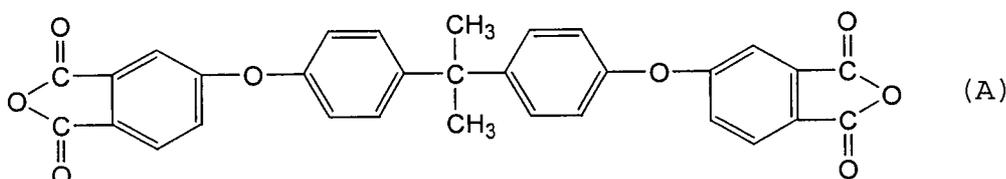
[0002] Bisher wurden Metallamine wie flexible Leitungsplatten usw. durch Verkleben von Metallfolien, wie Kupferfolien usw., auf aromatische Polyimidfolien unter Verwendung eines Haftmittels aus Epoxyharz, Urethanharz usw. hergestellt. Flexible Leitungsplatten, die unter Verwendung eines solchen Haftmittels hergestellt wurden, litten jedoch aufgrund des verwendeten Haftmittels an verschiedenen Problemen, wie Abblättern der Haftmittelschicht aufgrund hoher Temperaturen während des Lötprozesses oder der Anwendung bei Hochtemperaturbedingungen, Schmierbildung während des Bohrschrittes usw..

[0003] Um solche Probleme zu überwinden, würde es besser sein, direkte Laminierung des aromatischen Polyimids und der Metallfolien ohne die Verwendung der Haftmittelschicht durchzuführen, aber die Haftfestigkeit der meisten der resultierenden Metallamine war noch nicht ausreichend.

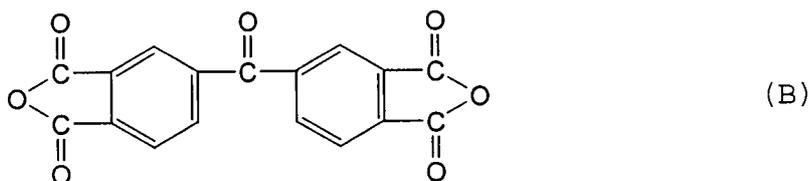
[0004] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein aromatisches Polyimid bereitzustellen, das fähig ist, ein Metallaminat durch direkte Laminierung mit Metallfolien zu bilden, und das die Haftfestigkeit der so gebildeten Metallamine vollumfänglich erfüllt.

[0005] Solch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung kann gelöst werden durch ein neues Polyimid, das ein Copolymer aus Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid und 6-Amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazol oder ein Copolymer aus zwei Arten von Tetracarbonsäuredianhydriden, bestehend aus Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid und 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, und 6-Amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazol ist.

[0006] Für die Tetracarbonsäuredianhydride der vorliegenden neuen Polyimid-Copolymere können Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid:



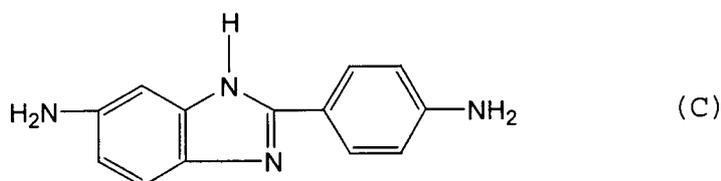
oder eine Mischung davon mit 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid:



verwendet werden.

[0007] Wenn Komponente (A) und Komponente (B) zusammen verwendet werden, wird Komponente (B) in einem Anteil von nicht mehr als etwa 90 mol%, bevorzugt nicht mehr als 80 mol%, zu der Mischung davon mit Komponente (A) verwendet. Wenn Komponente (B) in einem größeren Anteil verwendet wird, wird der Anteil der Komponente (A) entsprechend nicht mehr als etwa 10 mol%, und die Löslichkeit des resultierenden Polyimid-Copolymers in einem organischen Lösungsmittel wird verringert.

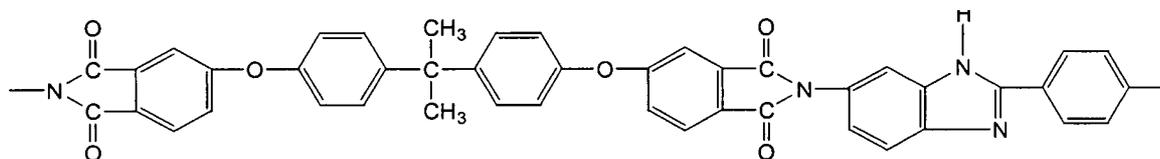
[0008] Als Diamin, das mit diesen Tetracarbonsäuredianhydriden reagiert, kann 6-Amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazol verwendet werden:



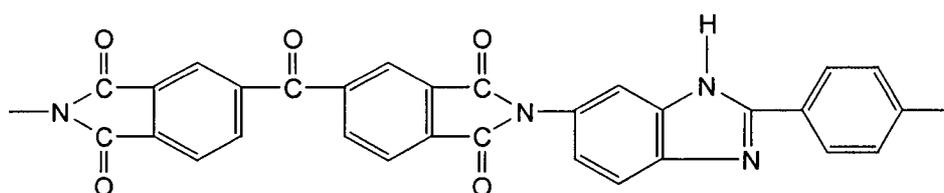
[0009] Die Reaktion von Tetracarbonsäuredianhydrid mit Diamin wird sogar in einem aprotischen polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon usw., durchgeführt aber bevorzugt in einem polaren Lösungsmittel, wie m-Kresol usw.. Praktisch wird eine Lösung aus Diamin in einem polaren Lösungsmittel tropfenweise zu einer Lösung aus Tetracarbonsäuredianhydrid in einem polaren Lösungsmittel unter Rühren zugegeben, während die Temperatur bei etwa 0 bis etwa 60°C gehalten wird, und nach der tropfenweisen Zugabe wird die Reaktion unter Rühren bei einer Temperatur von etwa 0 bis etwa 60°C für etwa 0,5 bis etwa 5 Stunden durchgeführt. Es scheint, daß Polyamsäure durch die Reaktion gebildet wird. Um die Polyimidisierungsreaktion durch Dehydratisierungscyclusierungsreaktion zu vervollständigen, wird Erwärmen auf etwa 100 bis etwa 250°C, bevorzugt etwa 150 bis etwa 200°C, unter Rühren für etwa 2 bis etwa 8 Stunden während der letzten Hälfte der Reaktionsstufe durchgeführt. Ein Katalysator, wie Benzoesäure usw., wird zu der Lösung aus Tetracarbonsäuredianhydrid zugegeben und für die Reaktion verwendet.

[0010] Die Reaktionsmischung wird in ein unlösliches organisches Lösungsmittel, wie Methanol usw., gefüllt, wodurch weißes Polyimid-Copolymer erhalten wird. Das resultierende Copolymer hat eine Glasübergangstemperatur (T_g) von etwa 250 bis etwa 330°C und η_{red} (N-Methyl-2-pyrrolidon) von etwa 0,2 bis etwa 3,0 dl. Wenn das Copolymer für die Laminierung von Metallfolien verwendet wird, kann die Reaktionsmischung in einem Lösungszustand direkt für die Laminierung von Metallfolien verwendet werden, ohne daß eine solche Abtrennung des Polyimid-Copolymers aus der Polyimid-Copolymerlösung als Reaktionsmischung durchgeführt wird.

[0011] Durch die Reaktion von Tetracarbonsäuredianhydrid (A) mit Diamin (C) kann ein Polyimid-Copolymer mit den folgenden Wiederholeinheiten erhalten werden:



[0012] Wenn Tetracarbonsäuredianhydrid (A) zusammen mit (B) verwendet wird, kann ein Polyimid-Copolymer zusätzlich zu den oben genannten Wiederholeinheiten mit den folgenden Wiederholeinheiten durch Reaktion mit Diamin (C) erhalten werden:



[0013] Die Herstellung von Metallaminat unter Verwendung eines solchen neuen Polyimid-Copolymers kann durch Aufbringen einer Polyimid-Copolymerlösung auf eine Metallfolie, typischerweise eine Kupferfolie, durch Gießen usw. durchgeführt werden, gefolgt von Erwärmen in zwei Stufen, d.h. eine Temperatur von etwa 60 bis etwa 200°C, bevorzugt etwa 80 bis 120°C, und eine andere Temperatur von etwa 150 bis etwa 200°C, jeweils für etwa 5 bis etwa 60 Minuten, wodurch eine Polyimid-Copolymerschicht mit einer Filmdicke von etwa 3 bis etwa 75 μm gebildet wird, d.h. Bilden eines Metallaminats mit der Metallfolie auf einer Seite der Copolymerschicht. Eine andere Metallfolie wird auf die andere Seite der Copolymerschicht gelegt, gefolgt von Hindurchführen zwischen Laminatwalzen unter Druck, die auf eine Temperatur von etwa 150 bis etwa 400°C, bevorzugt etwa 200 bis 350°C, erwärmt sind, wodurch die Metallfolie, die speziell auf den Transfer gerichtet ist, auf die Copolymerschicht geklebt wird, d.h. Bilden eines zweiseitigen Laminats, wie kupferkaschiertes Material usw..

[0014] Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Beispiele im folgenden beschrieben.

Beispiel 1

[0015] Eine Lösung enthaltend 26 g (0,05 mol) Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid, 16,1 g (0,05 mol) 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 12,2 g Benzoesäure, gelöst in 500 ml m-Kresol, wurde in einen Vierhalskolben mit einer Kapazität von 1 Liter und mit einem Rührer gefüllt, und 22,4 g (0,1 mol) 6-Amino-2-p-aminophenyl)benzimidazol wurden dazugegeben, während die Temperatur bei nicht mehr als 30°C gehalten wurde, gefolgt von Rühren bei Raumtemperatur für 1 Std., wodurch eine Polyamsäurelösung erhalten wurde. Die Lösung als solche wurde auf 200°C erwärmt, und Rühren wurde bei dieser Temperatur für 5 Std. fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in 500 ml Methanol gefüllt, und der Niederschlag wurde durch Filtrieren erhalten und getrocknet, wodurch 61 g Polyimid-Copolymer erhalten wurden.

[0016] Das so erhaltene Polyimid-Copolymer hatte eine $T_g = 308^\circ\text{C}$ und η_{red} (N-Methyl-2-pyrrolidon) = 1,20 dl und war in Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und m-Kresol löslich.

[0017] Eine 15 Gew.%ige Lösung des Polyimid-Copolymers in N-Methyl-2-pyrrolidon wurde auf eine Kupferfolie (Dicke: 18 μm) durch Gießen aufgebracht, und die Auftragsschicht wurde bei 80°C für 30 Min. und dann bei 180°C für 30 Min. erwärmt, wodurch eine Laminierungsschicht mit einer Dicke von 25 μm auf der Kupferfolie gebildet wurde. Durch Altern bei 260°C für 2 Std. wurde ein einseitiges Laminat, das kein Kräuseln aufwies, erhalten. Dann wurde eine andere Kupferfolie (Dicke: 18 μm) auf die andere Seite der Laminierungsschicht gelegt, gefolgt von Hindurchführen zwischen Laminatwalzen, die auf 330°C erwärmt waren, unter Druck, wodurch Preßkleben durchgeführt wurde, um ein zweiseitiges Laminat zu erhalten.

[0018] Das resultierende Laminat aus Kupferfolie/Polyimid-Copolymer/Kupferfolie wurde der Bestimmung der Haftfestigkeit gemäß JIS C-6481 unterworfen, und die Haftfestigkeit war unter Raumtemperaturbedingungen 2,1 kg/cm und unter Temperaturbedingungen von 150°C 1,4 kg/cm. Ferner wurde, wenn Lötwärmebeständigkeit unter Bedingungen von 300°C für 1 Min. untersucht wurde, kein Quellen der Polyimid-Copolymer-schicht beobachtet.

Beispiel 2

[0019] In Beispiel 1 wurde kein 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid verwendet, während die Menge an Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid auf 52 g (0,1 mol) geändert wurde. 71 g Polyimid-Copolymer wurden erhalten.

[0020] Das resultierende Polyimid-Copolymer hatte eine $T_g = 275^\circ\text{C}$ und η_{red} (N-Methyl-2-pyrrolidon) = 1,20 dl und war in Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Phenol und m-Kresol löslich.

[0021] Ein Laminat aus Kupferfolie (18 μm)/Polyimid-Copolymer (25 μm)/Kupferfolie (18 μm) wurde hergestellt unter Verwendung einer 15 Gew.%igen Lösung des Polyimid-Copolymers in N-Methyl-2-pyrrolidon auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1, und die Haftfestigkeit des Laminats wurde bestimmt und war unter Raumtemperaturbedingungen 1,8 kg/cm und unter Temperaturbedingungen von 300°C für 1 Std. 1,6 kg/cm. Kein Quellen wurde bei dem Test hinsichtlich Lötwärmebeständigkeit beobachtet.

Vergleichsbeispiel

[0022] In Beispiel 1 wurde kein Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid verwendet, aber die Menge an 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid wurde auf 32,2 g (1,0 mol) geändert. 50 g Polyimid-Copolymer wurden erhalten.

[0023] Das resultierende Polyimid-Copolymer hatte eine $T_g = 390^\circ\text{C}$ und war unlöslich in Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und m-Kresol. Das heißt, weder eine Lösung noch ein Laminat mit Kupferfolien konnte gebildet werden.

[0024] Das vorliegende neue Polyimid-Copolymer selbst hat eine hohe Klebefestigkeit und kann ein Metallaminat erzeugen, das die Haftfestigkeit erfüllt, sogar wenn es an eine Metallfolie ohne irgendeine Haftmittelschicht als ein Intermediat geklebt wird. Ferner ermöglicht die hervorragende Lötwärmebeständigkeit, daß das Metallaminat als eine flexible metallfolienkaschierte Laminatplatte dienen kann, die zur Verwendung für flexible Leitungsplatten usw. ohne Einkräuselung geeignet ist.

Patentansprüche

1. Polyimid-Copolymer, das ein Copolymer aus Isopropylidenbis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid und 6-Amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazol umfaßt.
2. Polyimid-Copolymer, das ein Copolymer aus zwei Arten von Tetracarbonsäuredianhydriden, bestehend aus Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid und 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, und 6-Amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazol umfaßt.
3. Verfahren zur Herstellung eines Polyimid-Copolymers, das die Umsetzung von Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid oder zwei Arten von Tetracarbonsäuredianhydriden, bestehend aus Isopropyliden-bis-(4-phenylenoxy-4-phthalsäure)dianhydrid und 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, mit 6-Amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazol in einem polaren Lösungsmittel umfaßt, wodurch eine Polyamsäure gebildet wird, gefolgt von der Durchführung der Dehydratisierungscyclisierungsreaktion.
4. Verfahren zur Herstellung eines Polyimid-Copolymers gemäß Anspruch 3, worin das polare Lösungsmittel m-Kresol ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Polyimid-Copolymers gemäß Anspruch 3, worin die Reaktion in Gegenwart eines Benzoessäurekatalysators durchgeführt wird.
6. Polyimid-Copolymer gemäß Anspruch 1, zur Verwendung zum Verkleben einer Metallfolie.
7. Polyimid-Copolymer gemäß Anspruch 2, zur Verwendung zum Verkleben einer Metallfolie.
8. Metallaminat mit einer Metallfolie, die auf eine Seite einer Schicht des Polyimid-Copolymers gemäß Anspruch 1 aufgebracht ist.
9. Metallaminat mit einer Metallfolie, die auf eine Seite einer Schicht des Polyimid-Copolymers gemäß Anspruch 2 aufgebracht ist.
10. Metallaminat mit Metallfolien, die auf beiden Seiten einer Schicht eines Polyimid-Copolymers gemäß Anspruch 1 aufgebracht sind.
11. Metallaminat mit Metallfolien, die auf beiden Seiten einer Schicht eines Polyimid-Copolymers gemäß Anspruch 2 aufgebracht sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen