

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月3日(03.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/079710 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/34 (2006.01) **C08J 5/18** (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) **H05K 1/03** (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038889

(22) 国際出願日: 2017年10月27日(27.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-212681 2016年10月31日(31.10.2016) JP
特願 2017-054041 2017年3月21日(21.03.2017) JP

(71) 出願人: 宇部興産株式会社(**UBE INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 小浜 慎一郎 (**KOHAMA, Shin-ichiro**); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和国際特許事務所 (**SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 5 番 7 号 N I K K E N 赤坂ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** POLYIMIDE FILM FOR METAL LAMINATION AND POLYIMIDE METAL LAMINATE USING SAME

(54) 発明の名称: 金属積層用ポリイミドフィルム、およびこれを用いたポリイミド金属積層体

(57) **Abstract:** The present invention discloses a polyimide film for metal lamination, which is obtained by providing at least one surface of a heat-resistant polyimide layer with a metal bonding layer. This polyimide film has a 5% weight loss temperature of 500 °C or higher in a nitrogen atmosphere, while having a dielectric loss tangent of 0.007 or less at a frequency of 11.4 GHz. It is preferable that the metal bonding layer is formed of a thermally fusible polyimide, or is formed of a heat-resistant polyimide and a silane coupling agent. The present invention also discloses a polyimide metal laminate which is obtained by additionally laminating a metal layer on a surface of the above-described polyimide film for metal lamination, said surface having been provided with the metal bonding layer.

(57) 要約: 耐熱性ポリイミド層の少なくとも片面に金属接着層を設けた金属積層用ポリイミドフィルムを開示する。このポリイミドフィルムは、窒素雰囲気中での5%重量減少温度が500℃以上であり、周波数11.4GHzにおける誘電正接が0.007以下である。金属接着層が熱融着性ポリイミドからなるか、または耐熱性ポリイミドとシランカップリング剤とからなることが好適である。前記金属積層用ポリイミドフィルムの金属接着層を設けた面に、さらに金属層を積層したポリイミド金属積層体も開示する。

WO 2018/079710 A1

明 細 書

発明の名称：

金属積層用ポリイミドフィルム、およびこれを用いたポリイミド金属積層体

技術分野

[0001] 本発明は、金属積層用ポリイミドフィルム、および金属積層用ポリイミドフィルムを用いたポリイミド金属積層体に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドフィルムは、様々な電子機器の配線等に用いられるフレキシブルプリント配線板（FPC）の基板材料として幅広く使用されている。FPCに用いられるポリイミドフィルムとして、特許文献1には、耐熱性ポリイミド層に熱融着性ポリイミド層が積層されてなる、熱融着性を有するポリイミドフィルムが開示されており、また、これを用いた銅張積層板も開示されている。

[0003] 近年の電子機器の高性能化に伴い、伝送信号の高周波化が求められているが、従来のポリイミドフィルムは誘電率や誘電正接が大きいために高周波域での伝送損失が大きいという問題があった。これに対して、特許文献2および3には、ポリイミドの分子鎖中に長鎖骨格を導入して分子中のイミド基濃度を低下させることによって誘電率や誘電正接を低減させたポリイミドフィルムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO2013/157565号

特許文献2：特開2015-199328号公報

特許文献3：特開2015-209461号公報

発明の概要

[0005] しかし、イミド基濃度を低下させることによって誘電率や誘電正接を低減

させる方法は、ポリイミド本来の耐熱性や機械的特性を損なうことがある。そこで、本発明は、高い耐熱性や機械的特性を損なうことなく、誘電率や誘電正接を低減させた金属積層用ポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

[0006] 本発明は、以下の項に関する。

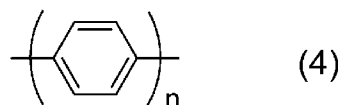
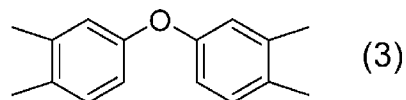
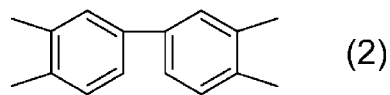
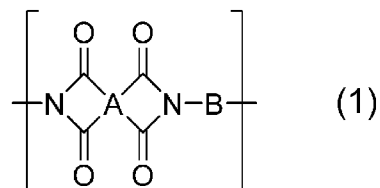
1. 耐熱性ポリイミド層の少なくとも片面に金属接着層を設けた金属積層用ポリイミドフィルムであって、

窒素雰囲気中での5%重量減少温度が500℃以上であり、

周波数11.4GHzにおける誘電正接が0.007以下である、金属積層用ポリイミドフィルム。

2. 耐熱性ポリイミド層を構成するポリイミドは、下記化学式(1)で表される繰り返し単位からなるポリイミドである前記項1に記載の金属積層用ポリイミドフィルム。

[0007] [化1]



[式(1)において、Aは50～100モル%が下記化学式(2)で表され

る基であり、0～50モル％が下記化学式（3）で表される基であり、Bは50～100モル％が下記化学式（4）で表される基であり、2種以上の基が含まれていてもよい。式（4）において、nは1から4の整数を示す。」

3. 金属接着層が熱融着性ポリイミドからなる前記項1または2に記載の金属積層用ポリイミドフィルム。

4. 金属接着層が耐熱性ポリイミドとシランカップリング剤からなる前記項1または2に記載の金属積層用ポリイミドフィルム。

5. 前記項1ないし4のいずれか一つに記載の金属積層用ポリイミドフィルムの金属接着層を設けた面に、さらに金属層を積層したポリイミド金属積層体。

発明を実施するための形態

[0008] [金属積層用ポリイミドフィルム]

本発明の金属積層用ポリイミドフィルムは、耐熱性ポリイミド層（コア層）の少なくとも片面に金属接着層を設けたものである。金属接着層は、本発明の金属積層用ポリイミドフィルムに金属層を接着させるために用いられる層である。本発明の金属積層用ポリイミドフィルムの一つの実施形態は、例えば、金属接着層として熱融着性ポリイミド層（熱融着層）を用い、これを耐熱性ポリイミド層の少なくとも片面に積層した多層の熱融着性ポリイミドフィルムである。また、本発明の金属積層用ポリイミドフィルムの他の実施形態は、例えば、耐熱性ポリイミド層の少なくとも片面に、金属接着層として、耐熱性ポリイミドとシランカップリング剤からなる、接着性を向上させたポリイミド層（表面改質層）を形成した表面改質ポリイミドフィルムである。

ここで、「耐熱性」とは、ガラス転移温度（ T_g ）が350℃以上であるか、または分解温度まで T_g が観測されないことをいう。また、「熱融着性」とは、軟化点が350℃未満であることをいう。軟化点は、対象物が加熱時に急激に軟化する温度であり、非結晶性ポリイミドでは T_g が軟化点となり、結晶性ポリイミドでは融点が軟化点となる。なお、本発明の金属積層用

ポリイミドフィルムにおいては、軟化点は200℃以上であることが好ましい。

[0009] (耐熱性ポリイミド層(コア層))

耐熱性ポリイミド層は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを重合して得られる耐熱性ポリイミドからなる。

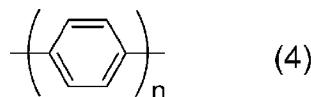
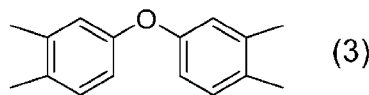
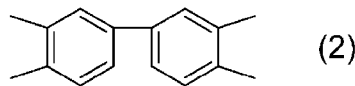
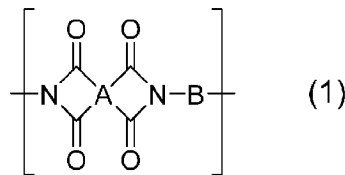
前記耐熱性ポリイミドは、テトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を、全テトラカルボン酸成分中50~100モル%用いることが好ましい。さらに、ピロメリット酸二無水物および4, 4'-オキシジフタル酸二無水物から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物を、全テトラカルボン酸成分中50モル%未満の範囲で用いてもよい。これらのテトラカルボン酸成分の合計量は、全テトラカルボン酸成分中70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。また、前記以外の他のテトラカルボン酸成分を、全テトラカルボン酸成分中50モル%未満の範囲で用いてもよい。

[0010] 前記耐熱性ポリイミドは、ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノ-p-ターフェニルおよび4, 4'-ジアミノ-p-クォーターフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンを全ジアミン成分中50~100モル%用いることが好ましい。これらのジアミン成分の合計量は、全ジアミン成分中70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。また、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの他のジアミンを、全ジアミン中50モル%未満の範囲で用いてもよい。

[0011] 本発明の耐熱性ポリイミド層に用いるのに好適なポリイミドとして下記化学式(1)で表される繰り返し単位からなるポリイミドが挙げられる。

[0012]

[化2]



[式(1)において、Aは50～100モル%が下記化学式(2)で表される基であり、0～50モル%が下記化学式(3)で表される基であり、Bは50～100モル%が下記化学式(4)で表される基であり、2種以上の基が含まれていてもよい。式(4)において、nは1から4の整数を示す。]

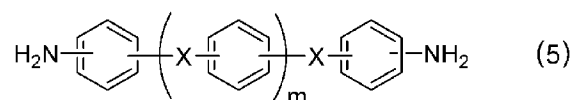
[0013] (熱融着性ポリイミド層(熱融着層))

熱融着性ポリイミド層は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを重合して得られる熱融着性ポリイミドからなる。

前記熱融着性ポリイミドは、テトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびピロメリット酸二無水物から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物を、全テトラカルボン酸成分中50～100モル%用いることが好ましい。これらのテトラカルボン酸成分の合計量は、全テトラカルボン酸成分中70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。

[0014] 前記熱融着性ポリイミドは、ジアミン成分として、下記化学式（５）で表されるジアミンを、全ジアミン成分中５０～１００モル％用いることが好ましい。これらのジアミン成分の合計量は、全ジアミン成分中７０モル％以上であることが好ましく、８０モル％以上であることがさらに好ましく、９０モル％以上であることがより好ましい。

[0015] [化３]



[式（５）において、XはO、CO、C(CH₃)₂、CH₂、SO₂、S、または直接結合を示し、２種以上の結合様式を有していてもよく、mは０から４の整数を示す。]

[0016] 前記化学式（５）で表されるジアミンとして、例えば、１，３－ビス（４－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（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、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、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〔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〔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〔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、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンなどが挙げられる。ジアミン成分として、２種以上のジアミンを組み合わせ使用することができる。

[0017] 熱融着性ポリイミド層には、必要に応じて、カップリング剤を配合しても

よく、カップリング剤としては、シランカップリング剤およびチタネート系カップリング剤を挙げることができる。シランカップリング剤およびチタネート系カップリング剤は、後述の表面改質層に用いるものと同様なものを用いることができる。

[0018] 前記耐熱性ポリイミド層および前記熱融着性ポリイミド層には、必要に応じて、微細な無機フィラーまたは有機フィラーを配合することができる。無機フィラーの形状としては、粒子状あるいは扁平状などを挙げることができる。無機フィラーとしては、例えば微粒子状の、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、および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、および窒化チタン粉末などの無機窒化物粉末、微粒子状の炭化ケイ素粉末などの無機炭化物粉末、ならびに、微粒子状の、炭酸カルシウム粉末、硫酸カルシウム粉末、および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。有機フィラーとしては、ポリイミド粒子、熱硬化性樹脂の粒子などを挙げることができる。これらのフィラーは2種以上を組み合わせ使用してもよい。フィラーの使用量および形状（大きさ、アスペクト比）については、使用目的に応じて選択することが好ましい。また、これらのフィラー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。

[0019] （表面改質層）

表面改質層は、耐熱性ポリイミドとシランカップリング剤からなる、接着性を向上させたポリイミド層である。用いる耐熱性ポリイミドは、耐熱性ポリイミド層（コア層）を形成するポリイミドと同じであってもよく、異なっても構わない。表面改質層は後述の方法で形成することができる。

[0020] 前記シランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン

、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシラン系； N - β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン系； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0021] これらの中でも、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -（アミノカルボニル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -[β -（フェニルアミノ）-エチル]- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシランカップリング剤が好適であり、その中でも特に N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0022] また、前記シランカップリング剤に代えて、チタネート系カップリング剤を用いてもよい。例えば、チタネート系カップリング剤として、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート等を用いることができる。

[0023] 本発明の金属積層用ポリイミドフィルムは十分な耐熱性を有していることが好ましく、例えば、窒素雰囲気中での5%重量減少温度は、好ましくは5

00℃以上、さらに好ましくは530℃以上、より好ましくは550℃以上、より一層好ましくは560℃以上である。

[0024] また本発明の金属積層用ポリイミドフィルムは、高周波域での信号伝送特性が良好であることが好ましく、例えば、周波数11.4GHzにおける誘電正接が0.007以下であることが好ましく、0.006以下であることがさらに好ましく、0.005以下であることが一層好ましい。

[0025] 本発明の金属積層用ポリイミドフィルムが、吸湿によりポリイミドフィルム中に水を含むことは誘電率および誘電正接の増大を招くため好ましくない。そのため、本発明の金属積層用ポリイミドフィルムは、飽和吸湿率が好ましくは1.3質量%以下であり、さらに好ましくは1.1質量%以下であり、一層好ましくは0.9質量%以下である。また、本発明の金属積層用ポリイミドフィルムは、温度25℃、相対湿度(RH)60%における吸湿率が好ましくは0.7質量%以下であり、さらに好ましくは0.5質量%以下であり、一層好ましくは0.4質量%以下である。

[0026] [熱融着性ポリイミドフィルムの製造方法]

本発明の実施形態の一つである熱融着性ポリイミドフィルムは、耐熱性ポリイミドを与えるポリイミド前駆体溶液（ポリアミック酸溶液）から得られる自己支持性フィルムの片面または両面に、熱融着性ポリイミドを与えるポリイミド前駆体溶液（ポリアミック酸溶液）を塗工し、得られた多層の自己支持性フィルムを加熱、乾燥してイミド化を行うことにより製造することができる。

[0027] 前記のカップリング剤やフィラーは、ポリイミド前駆体溶液に添加することが好適であり、さらに、これらのポリイミド前駆体溶液に、イミド化を促進する目的で、塩基性有機化合物を添加してもよい。例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、イソキノリン、置換ピリジン等をポリアミック酸（ポリイミド前駆体）に対して0.05～10質量%、好ましくは0.05～5質量%、特に好ましくは0.1～2質量%の割合で使用する

ことができる。これらの化合物を用いることで、比較的低温でポリイミドフィルムが形成されるので、これらの化合物は、イミド化が不十分となることを避けるために使用される。

[0028] 前記ポリイミド前駆体溶液を製造するための有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルスルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン類が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0029] ポリイミド前駆体溶液は、例えば、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを実質的に等モル、またはどちらかの成分（酸成分、またはジアミン成分）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、さらに好ましくは0～60℃で約0.2～60時間反応させることによりポリアミック酸溶液として製造することができる。

[0030] また、本発明の熱融着性ポリイミドフィルムは、共押出し-流延製膜法（単に、共押出法ともいう。）によっても製造することができる。具体的には、二層以上の押出成形用ダイスを有する押出成形機を使用し、ダイスの吐出口から耐熱性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体溶液と熱融着性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体溶液とを支持体上に流延し、積層された薄膜状体を形成する。次いで、支持体上の薄膜状体を乾燥し多層の自己支持性フィルムを形成し、これを加熱、乾燥してイミド化を行なう。

[0031] [表面改質ポリイミドフィルムの製造方法]

本発明の実施形態のもう一つである表面改質ポリイミドフィルムは、耐熱性ポリイミドを与えるポリイミド前駆体溶液（ポリアミック酸溶液）から得られる自己支持性フィルムの片面または両面に、シランカップリング剤溶液を塗工し、加熱、乾燥してイミド化を行うことにより製造することができる。この場合、コア層を構成する耐熱性ポリイミドと表面改質層を構成する耐

熱性ポリイミドは同一となる。

[0032] また、表面改質ポリイミドフィルムは、前記自己支持性フィルムの片面または両面に、コア層を構成する耐熱性ポリイミドとは異なる耐熱性ポリイミドを与えるポリイミド前駆体とシランカップリング剤とを含むポリイミド前駆体溶液を塗工し、加熱、乾燥してイミド化を行うことによっても製造することができる。この場合、コア層を構成する耐熱性ポリイミドと表面改質層を構成する耐熱性ポリイミドは異なるものとなる。

[0033] 前記耐熱性ポリイミドを与えるポリイミド前駆体溶液は、前記の熱融着性ポリイミドフィルムの製造で用いるものと同様なものを用いることができる。また、塗工に用いる溶液の溶媒は、自己支持性フィルムに含有されている溶媒と相溶する溶媒であることが好ましく、自己支持性フィルムに含有されている溶媒と同じものがさらに好ましい。

[0034] [ポリイミド金属積層体]

本発明のポリイミド金属積層体の実施形態の一つは、前記熱融着性ポリイミドフィルムの熱融着性ポリイミド層を積層した面に、銅箔などの金属箔を積層したものである。金属箔は熱融着性ポリイミドフィルムの両面に積層してもよく、片面にのみ積層してもよい。

[0035] 金属箔としては、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔などが挙げられるが、FPC用の場合、通常は銅箔が用いられる。銅箔の具体例としては、圧延銅箔、電解銅箔などが挙げられる。銅箔の厚さは特に制限はないが、2～35 μm が好ましく、5～18 μm が特に好ましい。厚みが5 μm 以下の銅箔としては、キャリア付き銅箔、例えばアルミニウム箔キャリア付き銅箔が使用できる。

[0036] 前記ポリイミド金属積層体は、前記熱融着性ポリイミドフィルムの熱融着性ポリイミド層を積層した面に金属箔を重ねて熱圧着することにより、製造することができる。熱融着性ポリイミドフィルムと金属箔は、少なくとも一対の加圧部材により、加圧部の温度が熱融着性ポリイミドのガラス転移温度より30℃以上高く、且つ420℃以下となる加熱下で、連続的に熱圧着す

ることが好ましい。具体的には350℃以上、420℃以下の温度の範囲で熱圧着することが好ましい。

[0037] 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であって、その中でも特に液圧式のダブルベルトプレスを好適に挙げることができる。また、一对の圧着金属ロールによるロールラミネートでも、簡便にポリイミド金属積層体を得ることができる。

[0038] 本発明のポリイミド金属積層体の実施形態のもう一つは、前記表面改質ポリイミドフィルムの表面改質層を有する面に、メタライジング法により第一の金属層を積層し、さらにメッキ法により、その表面に第二の金属層を積層したものである。これらの金属層は表面改質ポリイミドフィルムの両面に設けてもよく、片面にのみ設けてもよい。

[0039] メタライジング法は、金属メッキや金属箔の積層ではなく、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、電子ビーム等の方法により金属層を形成する方法である。用いる金属としては、特に限定されないが、銅、ニッケル、クロム、マンガン、アルミニウム、鉄、モリブデン、コバルト、タングステン、バナジウム、チタン、タンタル等の金属、またはそれらの合金、あるいはそれらの金属の酸化物、それらの金属の炭化物等が挙げられる。

[0040] メタライジング法により形成する金属層の層数は、使用する目的に応じて適宜選択すればよく、1層でも、2層でも、3層以上の多層でもよい。形成する金属層の厚さは、好ましくは1～500nm、さらに好ましくは5nm～200nmの範囲が、実用に適する。

[0041] メタライジング法により設けた金属層の表面に、さらに電解メッキまたは無電解メッキなどの公知の湿式メッキ法により、銅または錫などの金属層を形成することができる。メッキにより形成する金属層の膜厚は1μm～9μmの範囲が、実用に適するために好ましい。

[0042] 具体的なポリイミド金属積層体としては、例えば、メタライジング法によ

り1 nm～30 nmのNi／Cr合金層および100 nm～1000 nmの銅層の2層を積層し、さらにメッキ法により1 μm～9 μmの銅層を積層したものが挙げられる。

[0043] 本発明のポリイミド金属積層体は、金属層と金属積層用ポリイミドフィルムの接着強度が良好であることが好ましい。例えば、JIS C6471の方法で測定した剥離強度が好ましくは0.5 N/mm以上、さらに好ましくは0.7 N/mm以上であることが好ましい。

実施例

[0044] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

[0045] [各評価の測定方法]

1. ポリイミドフィルムの吸水率

23℃の水に24時間以上浸漬して吸水させたサンプルの絶乾重量からの重量増加を測定し次式により吸水率（飽和）を算出した。

$$\text{吸水率 (\%)} = [(\text{吸水後重量}) - (\text{絶乾重量})] / (\text{絶乾重量}) \times 100$$

同様にして、25℃、60%RHの恒温恒湿器中で24時間以上吸水させたサンプルを用いて吸水率（25℃／60%RH）を算出した。

2. ポリイミドフィルムの誘電特性

ポリイミドフィルムの比誘電率（ε）、および誘電正接（tan δ）は、ASTM D2520の方法に準じて測定した。測定は、円筒共振器のTM020モードを使用し、測定周波数11.4 GHzで行った。

3. ポリイミドフィルムの線膨張係数

長さ15 mm／幅3 mmにサンプリングしたサンプルを、引張りモード、荷重4 gf、昇温速度20℃／minで測定を行い、50℃から200℃のTMAカーブより線膨張係数（CTE）を算出した。

4. 銅張積層体の剥離強度

銅張積層体の剥離強度は、JIS C6471の方法で測定した。

5. 5%重量減少温度

Seiko Instruments Inc. EXSTAR TG/D TA7200 (昇温速度: 10°C/min、窒素あるいは空気気流下) により測定した。

[0046] [化合物の略号]

s-BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ODPA: 4, 4'-オキシジフタル酸無水物

PMDA: ピロメリット酸無水物

PPD: p-フェニレンジアミン

DATP: 4, 4'-ジアミノ-p-ターフェニル

BAPP: 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

DMAc: N, N-ジメチルアセトアミド

[0047] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Aの合成]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器にDMAcを加え、さらに、ジアミン成分としてPPDを加えた。続いて、テトラカルボン酸二無水物成分としてs-BPDAを、ジアミン成分とほぼ等モルとなるよう加えて反応させ、モノマー濃度が18質量%、25°Cにおける溶液粘度が1500ポイズのポリアミック酸溶液Aを得た。

[0048] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Bの合成]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器にDMAcを加え、さらに、ジアミン成分としてPPDを加えた。続いて、テトラカルボン酸二無水物成分としてs-BPDAとODPAを、ジアミン成分とほぼ等モルとなるよう加えて反応させ、モノマー濃度が18質量%、25°Cにおける溶液粘度が1800ポイズのポリアミック酸溶液Bを得た。s-BPDAとODPAのモル比は80:20とした。

[0049] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Cの合成]

s-BPDAとODPAのモル比を70:30とした以外は、ポリアミッ

ク酸溶液Bの合成と同様にして、ポリアミック酸溶液Cを得た。

[0050] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Dの合成]

s-BPDAとODPAのモル比を50:50とした以外は、ポリアミック酸溶液Bの合成と同様にして、ポリアミック酸溶液Dを得た。

[0051] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Eの合成]

s-BPDAとODPAのモル比を40:60とした以外は、ポリアミック酸溶液Bの合成と同様にして、ポリアミック酸溶液Eを得た。

[0052] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Fの合成]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、DMAcを加え、さらに、ジアミン成分とし

てPPDを加えた。続いて、テトラカルボン酸二無水物成分としてs-BPDAとODPAおよびPMDA、ジアミン成分とほぼ等モルとなるよう加えて反応させ、モノマー濃度が18質量%、25℃における溶液粘度が1800ポイズのポリアミック酸溶液Fを得た。s-BPDAとODPAとPMDAのモル比は60:30:10とした。

[0053] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Gの合成]

s-BPDAとODPAとPMDAのモル比を65:30:5とした以外は、ポリアミック酸溶液Fの合成と同様にして、ポリアミック酸溶液Gを得た。

[0054] [熱融着性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Hの合成]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、DMAcを加え、さらに、ジアミン成分としてBAPPを加えた。続いて、テトラカルボン酸二無水物成分としてs-BPDAとPMDAを、ジアミン成分とほぼ等モルとなるよう加えて反応させ、モノマー濃度が18質量%、25℃における溶液粘度が850ポイズのポリアミック酸溶液Hを得た。s-BPDAとPMDAのモル比は20:80とした。

[0055] [参考例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、オーブンを

いて120℃で12分加熱し、ガラス板から剥離して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ンターで固定し、加熱炉で、150℃から450℃まで徐々に加熱し（最高加熱温度は450℃）、溶媒の除去とイミド化を行ない、厚み25μmのポリイミドフィルムAを得た。ポリイミドフィルムAの評価結果を表1に示す。

[0056] [参考例2]

ポリアミック酸溶液Bをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み25μmのポリイミドフィルムBを得た。ポリイミドフィルムBの評価結果を表1に示す。

[0057] [参考例3]

ポリアミック酸溶液Cをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み25μmのポリイミドフィルムCを得た。ポリイミドフィルムCの評価結果を表1に示す。

[0058] [参考例4]

ポリアミック酸溶液Dをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み25μmのポリイミドフィルムDを得た。ポリイミドフィルムDの評価結果を表1に示す。

[0059] [参考例5]

ポリアミック酸溶液Eをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み25μmのポリイミドフィルムEを得た。ポリイミドフィルムEの評価結果を表1に示す。

[0060] [参考例6]

ポリアミック酸溶液Fをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み25μmのポリイミドフィルムFを得た。ポリイミドフィルムFの評価結果を表1に示す。

[0061] [参考例7]

ポリアミック酸溶液Gをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み25μmのポリイミドフィルムGを得た。ポリイミ

ドフィルムGの評価結果を表1に示す。

[0062] [表1]

	ポリイミド フィルム	酸二無水物 (モル%)			ジアミン (モル%)	吸水率 (%)		ε	$\tan \delta$	CTE (ppm/K)	5%重量減少温度 (°C)	
		s-BPDA	ODPA	PMDA		飽和	25°C/ 60%RH				N ₂	Air
参考例1	A	100	0	0	100	1.43	0.81	3.57	0.0063	11	612	615
参考例2	B	80	20	0	100	1.10	0.51	3.56	0.0058	14	606	609
参考例3	C	70	30	0	100	1.00	0.41			19	606	609
参考例4	D	50	50	0	100	0.92	0.42	3.52	0.0049	17	600	596
参考例5	E	40	60	0	100	0.94	0.61			22	602	602
参考例6	F	60	30	10	100	1.23	0.64			17	605	609
参考例7	G	65	30	5	100	1.22	0.64			19	607	612

[0063] [実施例1]

三層押し出しダイスから、平滑な金属製支持体の上面に、ポリアミック酸溶液H（熱融着層）－ポリアミック酸溶液C（コア層）－ポリアミック酸溶

液H（熱融着層）となるように、ポリアミック酸溶液Hとポリアミック酸溶液Cを押し出して流延し、薄膜状にした。薄膜状の流延物を145℃の熱風で連続的に乾燥し、自己支持性フィルムを形成した。自己支持性フィルムを支持体から剥離した後、加熱炉で、200℃から390℃まで徐々に加熱し（最高加熱温度は390℃）、溶媒の除去とイミド化を行ない、厚み25μm（2つの熱融着層の厚みは、それぞれ4.0μmであり、コア層の厚みは17.0μm）の三層構造の熱融着性ポリイミドフィルムを得た。熱融着性ポリイミドフィルムの評価結果を表2に示す。

次に、得られた熱融着性ポリイミドフィルムの両面に銅箔（JX金属株式会社製、GHY5-93F-HA-V2、厚み12μm）を重ね合わせ、温度320℃、余熱5分、プレス圧力3MPa、プレス時間1分で熱圧着することにより、熱融着性ポリイミドフィルムの両面に銅箔が積層された銅張積層体を得た。この銅張積層体の剥離強度を表2に示す。

[0064] [実施例2]

熱融着性ポリイミドフィルムの厚みを50μm（2つの熱融着層の厚みは、それぞれ5.7μmであり、コア層の厚みは38.6μm）とした以外は、実施例1と同様にして三層構造の熱融着性ポリイミドフィルムとその銅張積層体を得た。各評価結果を表2に示す。

[0065] [比較例1]

三層押し出しダイスから、平滑な金属製支持体の上面に、ポリアミック酸溶液H（熱融着層）－ポリアミック酸溶液A（コア層）－ポリアミック酸溶液H（熱融着層）となるように、ポリアミック酸溶液Hとポリアミック酸溶液Aを押し出して流延し、薄膜状にした以外は、実施例1と同様にして三層構造の熱融着性ポリイミドフィルムとその銅張積層体を得た。各評価結果を表2に示す。

[0066] [比較例2]

熱融着性ポリイミドフィルムの厚みを50μm（2つの熱融着層の厚みは、それぞれ5.7μmであり、コア層の厚みは38.6μm）とした以外は、

、比較例１と同様にして三層構造の熱融着性ポリイミドフィルムとその銅張積層体を得た。各評価結果を表２に示す。

[0067] [表2]

	ポリアミック酸溶液		厚み (μm)	吸水率 (%)		ε	$\tan \delta$	CTE (ppm/K)		剥離強度 (N/mm)		5%重量減少温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
	コア層	熱融着層		飽和	25 $^{\circ}\text{C}$ / 60%RH			MD	TD	A面	B面	N ₂	Air
実施例1	C	H	25	1.06	0.45	3.38	0.0056	26	19	0.9	1.0	551	560
実施例2	C	H	50	1.00	0.62	3.39	0.0055	25	20	0.8	0.7	552	566
比較例1	A	H	25	1.39	0.63	3.39	0.0080	22	20	1.3	1.1	551	559
比較例2	A	H	50	1.66	0.98	3.46	0.0096	20	21	1.0	1.1	557	566

[0068] 以上の参考例、ならびに実施例および比較例から明らかとなった主な内容は以下のとおりである。

(1) テトラカルボン酸成分に s-BPDA と ODPA を併用することによ

り、フィルムの吸水率が低下する。

(2) 表面に熱融着層を有する多層フィルムにおいて、コア層の吸水率が低下すると、多層フィルムの吸水率が低下するだけでなく、 ϵ 、および $\tan \delta$ が小さくなる。

[0069] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Iの合成]

攪拌機および窒素導入管を備えた反応容器にDMAcを加え、さらに、ジアミン成分としてDAPを加えた。続いて、テトラカルボン酸二無水物成分としてs-BPDAを、ジアミン成分とほぼ等モルとなるよう加えて反応させ、モノマー濃度が18質量%、25℃における溶液粘度が1800ポイズのポリアミック酸溶液Iを得た。

[0070] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Jの合成]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器にDMAcを加え、さらに、ジアミン成分としてPPDとDAPを加えた。続いて、テトラカルボン酸二無水物成分としてs-BPDAを、ジアミン成分とほぼ等モルとなるよう加えて反応させ、モノマー濃度が18質量%、25℃における溶液粘度が1800ポイズのポリアミック酸溶液Jを得た。PPDとDAPのモル比は50:50とした。

[0071] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Kの合成]

PPDとDAPのモル比を80:20とした以外は、ポリアミック酸溶液Jの合成と同様にして、ポリアミック酸溶液Kを得た。

[0072] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Lの合成]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器にDMAcを加え、さらに、ジアミン成分としてPPDとDAPを加えた。続いて、テトラカルボン酸二無水物成分としてs-BPDAとODPAを、ジアミン成分とほぼ等モルとなるよう加えて反応させ、モノマー濃度が18質量%、25℃における溶液粘度が1800ポイズのポリアミック酸溶液Lを得た。PPDとDAPのモル比は80:20とした。s-BPDAとODPAのモル比は80:20とした。

[0073] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Mの合成]

P P DとD A T Pのモル比を5 0 : 5 0とした以外は、ポリアミック酸溶液Lの合成と同様にして、ポリアミック酸溶液Mを得た。

[0074] [耐熱性ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液Nの合成]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器にD M A cを加え、さらに、ジアミン成分としてD A T Pを加えた。続いて、テトラカルボン酸二無水物成分としてs - B P D AとO D P Aを、ジアミン成分とほぼ等モルとなるよう加えて反応させ、モノマー濃度が1 8質量%、2 5℃における溶液粘度が1 8 0 0ポイズのポリアミック酸溶液Nを得た。s - B P D AとO D P Aのモル比は7 0 : 3 0とした。

[0075] [参考例8]

ポリアミック酸溶液Iをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み2 5 μmのポリイミドフィルムIを得た。ポリイミドフィルムIの評価結果を表3に示す。

[0076] [参考例9]

ポリアミック酸溶液Jをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み2 5 μmのポリイミドフィルムJを得た。ポリイミドフィルムJの評価結果を表3に示す。

[0077] [参考例10]

ポリアミック酸溶液Kをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み2 5 μmのポリイミドフィルムKを得た。ポリイミドフィルムKの評価結果を表3に示す。

[0078] [参考例11]

ポリアミック酸溶液Lをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例1と同様にして、厚み2 5 μmのポリイミドフィルムLを得た。ポリイミドフィルムLの評価結果を表3に示す。

[0079] [参考例12]

ポリアミック酸溶液Mをガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考

例 1 と同様に、厚み 25 μm のポリイミドフィルム M を得た。ポリイミドフィルム M の評価結果を表 3 に示す。

[0080] [参考例 1 3]

ポリアミック酸溶液 N をガラス板上に薄膜状にキャストした以外は、参考例 1 と同様に、厚み 25 μm のポリイミドフィルム N を得た。ポリイミドフィルム N の評価結果を表 3 に示す。

[0081] [表3]

	ポリイミド フィルム	酸二無水物 (モル%)		ジアミン (モル%)		吸水率 (%)		ε	$\tan \delta$	CTE (ppm/K)	5%重量減少温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
		s-BPDA	ODPA	PPD	DATP	飽和	25 $^{\circ}\text{C}/$ 60%RH				N ₂	Air
参考例8	I	100	0	0	100	0.65	0.26	3.55	0.0037	8	615	609
参考例9	J	100	0	50	50					12	617	620
参考例10	K	100	0	80	20	1.02	0.49	3.51	0.0050	10	616	619
参考例11	L	80	20	80	20	1.02	0.31	3.54	0.0041	10	607	611
参考例12	M	80	20	50	50	0.56	0.44	3.51	0.0035	16	612	616
参考例13	N	70	30	0	100	0.56	0.40			12	611	616

[0082] [実施例 3]

三層押し出しダイスから、平滑な金属製支持体の上面に、ポリアミック酸溶液 H（熱融着層）－ポリアミック酸溶液 K（コア層）－ポリアミック酸溶液 H（熱融着層）となるように、ポリアミック酸溶液 H とポリアミック酸溶液 K を押し出して流延し、薄膜状にした。薄膜状の流延物を 145℃の熱風で連続的に乾燥し、自己支持性フィルムを形成した。自己支持性フィルムを支持体から剥離した後、加熱炉で、200℃から 390℃まで徐々に加熱し（最高加熱温度は 390℃）、溶媒の除去とイミド化を行ない、厚み 50 μ m（2つの熱融着層の厚みは、それぞれ 5.7 μ m であり、コア層の厚みは 38.6 μ m）の三層構造の熱融着性ポリイミドフィルムを得た。熱融着性ポリイミドフィルムの評価結果を表 4 に示す。

[0083] [実施例 4]

三層押し出しダイスから、平滑な金属製支持体の上面に、ポリアミック酸溶液 H（熱融着層）－ポリアミック酸溶液 L（コア層）－ポリアミック酸溶液 H（熱融着層）となるように、ポリアミック酸溶液 H とポリアミック酸溶液 L を押し出して流延し、薄膜状にした。薄膜状の流延物を 145℃の熱風で連続的に乾燥し、自己支持性フィルムを形成した。自己支持性フィルムを支持体から剥離した後、加熱炉で、200℃から 390℃まで徐々に加熱し（最高加熱温度は 390℃）、溶媒の除去とイミド化を行ない、厚み 25 μ m（2つの熱融着層の厚みは、それぞれ 4.0 μ m であり、コア層の厚みは 17.0 μ m）の三層構造の熱融着性ポリイミドフィルムを得た。熱融着性ポリイミドフィルムの評価結果を表 4 に示す。

[0084] [実施例 5]

熱融着性ポリイミドフィルムの厚みを 50 μ m（2つの熱融着層の厚みは、それぞれ 5.7 μ m であり、コア層の厚みは 38.6 μ m）とした以外は、実施例 4 と同様にして三層構造の熱融着性ポリイミドフィルムを得た。評価結果を表 4 に示す。

[0085]

[表4]

	ポリアミック酸溶液		厚み (μm)	吸水率 (%)		ε	$\tan \delta$	CTE (ppm/K)		5%重量減少温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
	コア層	熱融着層		飽和	25 $^{\circ}\text{C}$ / 60%RH			MD	TD	N ₂	Air
実施例3	K	H	50	0.87	0.48	3.40	0.0053	18	15	557	567
実施例4	L	H	25	0.75	0.40	3.26	0.0046	26	18	551	562
実施例5	L	H	50	0.74	0.34	3.40	0.0044	22	15	555	569

[0086] 以上の参考例、ならびに実施例および比較例から明らかとなった主な内容を以下のとおりである。

(1) テトラカルボン酸成分に s-BPDA と ODPA を併用しても、さらにジアミン成分に PPD と DAP を併用しても、5%重量減少温度は低下せず、吸水率や $\tan \delta$ は低下する。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の金属積層用ポリイミドフィルムは、高い耐熱性を維持したまま、

誘電率および誘電正接を低減した金属積層用ポリイミドフィルムであり、電子基板材料、特に高周波用の基板材料として有用である。

請求の範囲

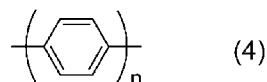
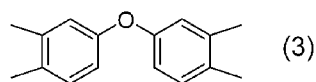
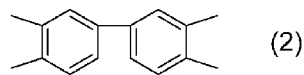
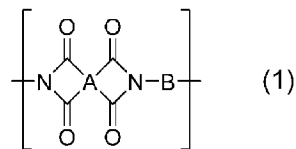
[請求項1] 耐熱性ポリイミド層の少なくとも片面に金属接着層を設けた金属積層用ポリイミドフィルムであって、

窒素雰囲気中での5%重量減少温度が500℃以上であり、

周波数11.4GHzにおける誘電正接が0.007以下である、
金属積層用ポリイミドフィルム。

[請求項2] 耐熱性ポリイミド層を構成するポリイミドは、下記化学式(1)で表される繰り返し単位からなるポリイミドである請求項1に記載の金属積層用ポリイミドフィルム。

[化1]



[式(1)において、Aは50～100モル%が下記化学式(2)で表される基であり、0～50モル%が下記化学式(3)で表される基であり、Bは50～100モル%が下記化学式(4)で表される基であり、2種以上の基が含まれていてもよい。式(4)において、nは1から4の整数を示す。]

[請求項3] 金属接着層が熱融着性ポリイミドからなる請求項1または2に記載の金属積層用ポリイミドフィルム。

[請求項4] 金属接着層が耐熱性ポリイミドとシランカップリング剤からなる請

求項 1 または 2 に記載の金属積層用ポリイミドフィルム。

[請求項5] 請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の金属積層用ポリイミドフィルムの金属接着層を設けた面に、さらに金属層を積層したポリイミド金属積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/34 (2006.01) i, B32B27/00 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i,
C08J5/18 (2006.01) i, H05K1/03 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B32B27/34, B32B27/00, C08G73/10, C08J5/18, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/136897 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 01 September 2016, claim 1, paragraphs [0007]-[0041], [0063]-[0065]	1-3, 5
Y	& CN 107249877 A & TW 201643041 A	4
Y	JP 2006-7632 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 12 January 2006, claim 1, paragraphs [0006], [0011] (Family: none)	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November 2017 (29.11.2017)

Date of mailing of the international search report
12 December 2017 (12.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-270029 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 05 October 2006, claims 1, 3, paragraphs [0001], [0009]-[0046] & WO 2006/090658 A1 & KR 10-1170201 B1	1, 3-5
Y	WO 2016/159060 A1 (KANEKA CORP.) 06 October 2016, claims 1-3, 5-6, paragraphs [0017], [0086], [0134] & TW 201700673 A	1, 3-5
Y	JP 2004-176046 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 24 June 2004, paragraphs [0001], [0057], [0061] & US 2004/0099374 A1 (paragraphs [0002], [0078], [0082]) & EP 1424352 A1	1, 3-5
A	WO 2015/129780 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 03 September 2015, entire text & CN 106062037 A & KR 10-2016-0127756 A & TW 201544546 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/34(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/34, B32B27/00, C08G73/10, C08J5/18, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	W0 2016/136897 A1 (宇部興産株式会社) 2016.09.01, 請求項1, [0007] - [0041], [0063] - [0065] & CN 107249877 A & TW 201643041 A	1-3, 5 4
Y	JP 2006-7632 A (信越化学工業株式会社) 2006.01.12, 請求項1, [0006], [0011] (ファミリーなし)	4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

29.11.2017

国際調査報告の発送日

12.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 寿美

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

4143

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-270029 A (新日鐵化学株式会社) 2006. 10. 05, 請求項 1, 3, [0001], [0009] - [0046] & WO 2006/090658 A1 & KR 10-1170201 B1	1, 3-5
Y	WO 2016/159060 A1 (株式会社カネカ) 2016. 10. 06, 請求項 1 - 3, 5 - 6, [0017], [0086], [0134] & TW 201700673 A	1, 3-5
Y	JP 2004-176046 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2004. 06. 24, [0001], [0057], [0061] & US 2004/0099374 A1 ([0002], [0078], [0082]) & EP 1424352 A1	1, 3-5
A	WO 2015/129780 A1 (日産化学工業株式会社) 2015. 09. 03, 全文 & CN 106062037 A & KR 10-2016-0127756 A & TW 201544546 A	1-5