(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
2006 年11 月2 日 (02.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/115258 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/308660

(22) 国際出願日: 2006 年4 月25 日 (25.04.2006)

(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2005-126686 2005 年4 月25 日 (25.04.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島３丁目２番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊池 剛 (KIKUCHI, Takashi). 金城 永泰 (KANESHIRO, Hisayasu).

(74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号 大和南森町ビル Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** NOVEL POLYIMIDE FILM AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規なポリイミドフィルムおよびその利用

(57) **Abstract:** A polyimide film inhibited from being dimensionally changed by thermal stress, in particular, a polyimide film which, when bonded to a metal layer by laminating, has the function of inhibiting the materials from having a thermal strain. In the polyimide film, (1) the storage elastic modulus has an inflection point in the range of 270-340°C, (2) the value of tan δ obtained by dividing the loss modulus by the storage elastic modulus has a peak top in the range of 320-410°C, (3) the storage elastic modulus as determined at 380°C is 0.4-2.0 GPa, and (4) the storage elastic modulus at the inflection point, α_1 (GPa), and the storage elastic modulus at 380°C, α_2 (GPa), satisfy the relationship $85 \geqq \{(\alpha_1-\alpha_2)/\alpha_1\} \times 100 \geqq 65$. When bonded to a metal layer by laminating, this polyimide film inhibits the materials from having a thermal strain.

(57) 要約: 本発明は、熱応力による寸法変化を抑制したポリイミドフィルム、特にラミネート法で金属層とポリイミドフィルムとを積層した場合の、材料にかかる熱歪みを抑制する機能を持ったポリイミドフィルムおよびその利用を提供する。本発明にかかるポリイミドフィルムは、（１）２７０℃～３４０℃の範囲に貯蔵弾性率の変曲点を有し、（２）損失弾性率を貯蔵弾性率で割った値であるｔａｎδのピークトップが３２０℃～４１０℃の範囲内にあり、（３）３８０℃における貯蔵弾性率が０．４ＧＰａ～２．０ＧＰａであり、（４）変曲点における貯蔵弾性率α_1（ＧＰａ）と、３８０℃における貯蔵弾性率α_2（ＧＰａ）が、$85 \geqq \{(\alpha_1-\alpha_2)/\alpha_1\} \times 100 \geqq 65$の範囲内にある。これにより、ラミネート法で金属層とポリイミドフィルムとを積層した場合の、材料にかかる熱歪みを抑制する。

WO 2006/115258 A1

明 細 書

新規なポリイミドフィルムおよびその利用

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミドフィルムおよびその利用に関するものであって、特に、フレキシブル金属張積層板の製造工程で発生する寸法変化を抑制しうるポリイミドフィルムおよびその利用に関するものである。さらには、接着層を設けて熱ラミネート法で金属箔を貼り合わせた際に、優れた寸法安定性を有するフレキシブル金属張積層板が得られるポリイミドフィルムおよびその利用に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、エレクトロニクス製品の軽量化、小型化、高密度化にともない、各種プリント配線板の需要が伸びているが、中でもフレキシブルプリント配線板(以下、「FPC」とも称する)の需要が特に伸びている。FPCは、絶縁性フィルム上に金属箔からなる回路が形成された構造を有している。

[0003] 上記FPCのようなフレキシブル積層板は、フレキシブル金属張積層板から製造される。フレキシブル金属張積層板は、一般に、各種絶縁材料により形成され、柔軟性を有する絶縁性フィルムを基板とし、この基板の表面に、各種接着材料を介して金属箔を加熱・圧着することにより貼りあわせる方法により製造される。上記絶縁性フィルムとしては、ポリイミドフィルム等が好ましく用いられている。

[0004] 上記接着材料としては、エポキシ系、アクリル系等の熱硬化性接着剤が一般的に用いられている。このような熱硬化性接着剤を用いたフレキシブル配線板は、基板／接着材料／金属箔の三層構造を有しているので、「三層FPC」ともいう。

[0005] 上記三層FPCに用いられる熱硬化性接着剤は、比較的低温での接着が可能であるという利点がある。しかし、今後、FPCに対して耐熱性、屈曲性、電気的信頼性といった各種特性に対する要求が厳しくなるに従い、熱硬化性接着剤を用いた三層FPCでは対応が困難になると考えられている。

[0006] そこで、近年、絶縁性フィルムに直接金属層を設けたり、接着層に熱可塑性ポリイミドを使用したりするFPCが提案されている。このようなFPCは、絶縁性の基板に直接

金属層を形成している状態にあるため、二層FPCとも呼ばれる。この二層FPCは、三層FPCより優れた特性を有し、上記各種特性に対する要求にも十分対応可能であることから、今後、需要が伸びていくことが期待される。

[0007] 二層FPCに用いるフレキシブル金属張積層板の作製方法としては、例えば、(1)金属箔上に、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を流延、または塗布した後、イミド化するキャスト法、(2)スパッタ、またはメッキによりポリイミドフィルム上に、直接、金属層を設けるメタライジング法、および(3)熱可塑性ポリイミドを介してポリイミドフィルムと金属箔とを貼り合わせるラミネート法が挙げられる。

[0008] この中で、ラミネート法は、対応できる金属箔の厚み範囲がキャスト法よりも広く、装置コストがメタライジング法よりも低いという点で優れている。ラミネートを行う装置としては、ロール状の材料を繰り出しながら連続的にラミネートする熱ロールラミネート装置、またはダブルベルトプレス装置等が用いられている。上記の内、生産性の点から見れば、熱ロールラミネート装置を用いた熱ロールラミネート法を、より好ましく用いることができる。

[0009] ところで、近年、電子機器の小型化、軽量化を達成するために、基板に設けられる配線は微細化が進んでおり、実装する部品も、小型化、高密度化されたものが搭載される。そのため、微細な配線を形成した後の寸法変化が大きくなると、設計段階での部品搭載位置からずれて、部品と基板とが良好に接続されなくなるという問題が生じる。

[0010] 従来の三層FPCをラミネート法で作製する際、接着層に熱硬化性樹脂を用いていたため、ラミネート温度は200℃未満で行うことが可能であった(特許文献1を参照)。これに対し、二層FPCでは、熱可塑性ポリイミドを接着層として用いるため、熱融着性を発現させるために、200℃以上、場合によっては400℃近くの高温を加える必要がある。そのため、ラミネートされて得られたフレキシブル金属張積層板に残留歪みが発生し、エッチングして配線を形成する際、並びに部品を実装するために半田リフローを行う際に寸法変化となって現れる。

[0011] 特に、ラミネート法において、ポリイミドフィルム上に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設ける際に、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を流延、または塗

布する方法を採用する場合には、流延または塗布したポリアミド酸を連続的に加熱してイミド化を行い、金属箔を貼り合わせる際も連続的に加熱加圧を行うため、材料は張力がかけられた状態で、加熱環境下に置かれることが多い。そのため、MD方向とTD方向とで、異なる熱応力が発生する。具体的には、張力のかかるMD方向には引っ張られる力が働き、逆に、TD方向には縮む力が働く。その結果、フレキシブル積層板から金属箔をエッチングする際と、半田リフローを通して加熱する際とに、この歪みが解放され、MD方向には収縮し、逆にTD方向には膨張してしまう。

[0012] 特に、近年では、鉛フリー半田の採用により、吸湿半田耐性の要求レベルが高くなる傾向にあり、それに対応するために、接着層の高Tg(ガラス転移温度)化が進んでいる。その結果として、ラミネートに必要な温度も必然的に高くなっている。そのため、材料にかかる熱応力は、さらに大きくなり、寸法変化が発生しやすい状況となっている。従って、より効率的に、熱応力を緩和する材料設計が必要となる。

[0013] そこで、ラミネート圧力の制御や、接着フィルムの張力制御により、寸法変化を抑える試みがなされている(特許文献2または3を参照)。

[0014] 具体的には、上記特許文献2においては、金属箔と耐熱性接着フィルムとを、少なくとも1対のプレスロールの間に保護材料を配置し加圧加熱成形する工程と、得られた積層体と該保護材料とを軽く密着させながら冷却する工程と、該積層体から該保護材料を剥離する工程とを包含する方法を用いて、FPCを作製することにより、寸法変化率を小さくしている。

[0015] また、上記特許文献3では、FPCの製造過程において、ラミネート前に接着フィルム中の水分を除去する目的で、予め接着フィルムを乾燥し、その状態で熱ラミネートすることによって、積層板表面に凸凹模様が発生しないようにしている。

[0016] しかしながら、特許文献2、または特許文献3の技術では、熱ラミネートの条件を変更することによって、寸法変化の改善を図っているが、高い寸法精度を求める場合には、限界がある。従って、高い寸法精度が求められるときにも、適用できる寸法変化抑制技術の開発が求められている。

[0017] また、現在の二層FPCに使用される絶縁層の厚みは、25μm(1ミル)が主流であるが、基板実装スペースの更なる削減、スプリングバック等の課題から、絶縁層の厚

みを12～15μmにした、いわゆる「ハーフミル」の要求も出始めている。

[0018] ハーフミル品は、接着フィルムの厚みが薄くなるため、ラミネート時の熱応力の影響をさらに受けやすくなり、1ミル品よりも寸法変化を改善することが困難である。

[0019] このように、ポリイミドフィルムにおいて、熱応力の影響による寸法変化を効果的に抑制する技術の開発が求められている。

特許文献1:日本国公開特許公報「特開平9－199830号公報(平成9年(1997)7月31日公開)」

特許文献2:日本国公開特許公報「特開2002－326308号公報(平成14年(2002)11月12日公開)」

特許文献3:日本国公開特許公報「特開2002－326280号公報(平成14年(2002)11月12日公開)」

発明の開示

[0020] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、熱応力による寸法変化を抑制したポリイミドフィルムおよびその利用を提供することにある。特に、フレキシブル金属張積層板の製造工程で発生する寸法変化を抑制しうるポリイミドフィルムおよびその利用、特に、ラミネート法で材料にかかる熱歪みを抑制する機能を持ったポリイミドフィルムおよびその利用を提供する。

[0021] 本発明者らは、上記の課題に鑑み鋭意検討した結果、貯蔵弾性率の値が特定の範囲に制御されたポリイミドフィルムは、これを用いたフレキシブル銅張積層板の製造工程で発生しうる寸法変化を抑制できることを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、以下の(1)～(15)の特徴を有する。

[0022] (1)本発明にかかるポリイミドフィルムは、4,4'－ジアミノジフェニルエーテルを含有する芳香族ジアミンと芳香族酸二無水物とを反応させて得られるポリアミド酸をイミド化して得られるポリイミドフィルムであって、下記(A)～(D)の条件を全て満たすことを特徴としている。

[0023] (A)270℃～340℃の範囲に貯蔵弾性率の変曲点を有する;

(B)損失弾性率を貯蔵弾性率で割った値であるtan δのピークトップが320℃～410℃の範囲内にある;

(C)380℃における貯蔵弾性率が0．4GPa～2．0GPaである；

(D)変曲点における貯蔵弾性率α_1(GPa)と、380℃における貯蔵弾性率α_2(GPa)が$85 \geqq \{(\alpha_1 - \alpha_2)/\alpha_1\} \times 100 \geqq 65$を満足する。

[0024] (2)上記ポリイミドフィルムは、下記の工程(a)～(c)を経ることによって得られたポリアミド酸溶液をイミド化して得られることを特徴としている。

[0025] (a)芳香族酸二無水物と、これに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る工程；

(b)続いて、ここに芳香族ジアミン化合物を追加添加する工程；

(c)更に、全工程における芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンが実質的に等モルとなるように芳香族酸二無水物を添加して重合する工程。

[0026] (3)上記ポリイミドフィルムは、4，4'－ジアミノジフェニルエーテルを、全ジアミン成分の10モル%以上使用して得られることを特徴としている。

[0027] (4)上記ポリイミドフィルムの引張弾性率は、6．0GPa以上であることが好ましい。

[0028] (5)上記ポリイミドフィルムを50℃、40%R．H．で3時間保持した後、80%R．H．で3時間保持した際の吸湿膨張係数は、13ppm／℃以下であることが好ましい。

[0029] (6)上記ポリイミドフィルムの100℃～200℃における線膨張係数は、15ppm／℃以下であることが好ましい。

[0030] (7)本発明にかかる接着フィルムは上記ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けることを特徴としている。

[0031] (8)上記接着フィルムは、熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度(Tg)が230℃以上であることが好ましい。

[0032] (9)上記接着フィルムのフィルム厚みは、15μm以下であることが好ましい。

[0033] (10)本発明にかかるフレキシブル金属張積層板は、上記接着フィルムに、金属箔を張り合わせて得られることを特徴としている。

[0034] (11)上記フレキシブル金属張積層板は、一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いて、上記接着フィルムに金属箔を貼り合わせて得られることを特徴としている。

[0035] (12)上記フレキシブル金属張積層板は、上記一対以上の金属ロールを有する熱

ロールラミネート装置を用いて、接着フィルムに金属箔を貼り合わせる際に、非熱可塑性ポリイミド、またはガラス転移温度(Tg)がラミネート温度よりも50℃以上高い熱可塑性ポリイミドからなる保護材料を金属箔とロールの間に配してラミネートを行い、ラミネート後冷却された段階で保護材料を剥離して得られることを特徴としている。

[0036] (13)上記フレキシブル金属張積層板においては、上記ラミネート後、保護材料を剥離する前に、保護材料とフレキシブル金属張積層板が密着している積層体を、加熱ロールに0.1～5秒間の範囲で接触させ、その後冷却して積層体から保護材料を剥離することが好ましい。

[0037] (14)上記フレキシブル金属張積層板は、金属箔除去後に250℃、30分間の加熱を行う前後の寸法変化率が、MD方向、およびTD方向共に、－0.04～＋0.04%の範囲にあることが好ましい。

[0038] (15)上記フレキシブル金属張積層板は、接着フィルムの厚みが15μm以下であり、かつ金属箔除去後に250℃、30分間の加熱を行う前後の寸法変化率が、MD方向、およびTD方向共に、－0.05～＋0.05%の範囲にあることが好ましい。

[0039] 本発明のポリイミドフィルムは、ラミネート時の熱応力を緩和すべく、貯蔵弾性率の変曲点を持たせており、かつその値を制御している。それゆえ、該ポリイミドフィルムをコアに使用した接着フィルムに、ラミネート法で金属箔を貼り合わせたフレキシブル金属張積層板は、寸法変化の発生が効果的に抑制されるという効果を奏する。具体的には、金属箔除去後に250℃、30分間の加熱を行う前後の寸法変化率を、MD方向、およびTD方向共に、－0.04～＋0.04%の範囲とすることが可能である。上記効果は、特に、上記接着フィルムの厚みが15μm以下のときに顕著に現れる。従って、微細な配線を形成したFPC等にも好適に用いることが可能で、位置ずれ等の問題を改善できる。

発明を実施するための最良の形態

[0040] 本発明の実施形態について説明すると以下の通りであるが、本発明はこれに限定されるものではない。ここでは、「ポリイミドフィルム」、「ポリイミドフィルムの製造方法」、「接着フィルム」、「フレキシブル金属張積層板」、「フレキシブル金属張積層板の製造方法」、および「本発明の利用」の順で、本発明の一実施形態について詳細に述

べることとする。

[0041] ＜I. 本発明のポリイミドフィルム＞

本発明者らは、鋭意検討し、以下に述べる4つの物理化学的性質を全て有するポリイミドフィルムがフレキシブル金属張積層板を製造する際に発生する寸法変化を効果的に抑制することを見出した。また、本発明のポリイミドフィルムは、寸法変化を抑制しようとすると接着性や半田耐熱性が低下してしまうという相反する物性を同時に向上させることができる。すなわち、本発明のポリイミドフィルムは寸法変化が抑制され、かつ、接着性や半田耐熱性にも優れるということも見出した。また、これら4つの物理化学的性質を、全て有するポリイミドフィルムは、これまで知られておらず、新規のポリイミドフィルムである。以下に、その4つの物理化学的性質について、詳細に述べる。

[0042] （1. 貯蔵弾性率の変曲点）

本発明にかかるポリイミドフィルムの貯蔵弾性率の変曲点は、ラミネート法で金属箔を貼り合わせる際の熱応力の緩和の観点から、270～340℃の範囲内であることが好ましく、好ましくは280～330℃の範囲内であることが、特に好ましい。ここで、貯蔵弾性率の変曲点が上記範囲よりも低い場合、フレキシブル金属張積層板の加熱後の寸法変化を評価する温度（二層FPCの分野においては、250℃で評価されることが多い）において、コア層の軟化が始まるため、寸法変化が悪化する原因となる。逆に、上記範囲よりも高い場合、コア層の軟化が始まる温度が高いため、熱ラミネート時に熱応力を十分に緩和せず、やはり寸法変化が悪化する原因となる。

[0043] （2. tan δ のピークトップ）

まず、本明細書において、tan δ とは、損失弾性率を貯蔵弾性率で割った値をいう。本発明にかかるポリイミドフィルムにおいては、tan δ のピークトップが、320℃～410℃の範囲内であることが好ましく、330℃～400℃の範囲内にあることが、より好ましい。

[0044] tan δ のピークトップが上記範囲よりも低い場合、tan δ が増加し始める温度が、加熱後の寸法変化を評価する温度である250℃前後もしくはそれ以下になり、寸法変化測定時にコア層が軟化し始める場合があるため、寸法変化率が悪化する場合があ

る。

[0045] 逆に、tan δ のピークトップが上記範囲よりも高い場合、歪みを緩和するのに充分なレベルまでコア層を軟化させるために必要な温度が高くなりすぎ、既存のラミネート装置では熱応力を充分に緩和できず、寸法変化が悪化する可能性がある。上記範囲を外れる場合、貯蔵弾性率の変曲点と同様、寸法変化が悪化する原因となる。

[0046] (3. 380℃における貯蔵弾性率)

本発明者らは鋭意検討を行った結果、半田耐熱性も両立させる場合、接着層のガラス転移温度は230℃～280℃、好ましくは240℃～280℃とする必要があることを見出した。その場合、生産性良くラミネートを行うためには、ラミネート温度が380℃程度必要であることも見出している。そのため、380℃での貯蔵弾性率制御が非常に重要となる。

[0047] 本発明にかかるポリイミドフィルムにおいては、380℃における貯蔵弾性率が、0. 4～2. 0GPaの範囲内であることが好ましく、0. 6～1. 8GPaの範囲内にあることが、より好ましく、0. 7～1. 6GPaの範囲内にあることが、特に好ましい。

[0048] 380℃における貯蔵弾性率が上記範囲よりも低い場合、フィルムのイミド化時または熱ラミネート時に、フィルムが自己支持性を保てなくなり、フィルムの生産性を悪化させたり、得られるフレキシブル金属張積層板の外観を悪化させたりする原因となる。逆に、上記範囲よりも高い場合、コア層が十分に軟化しないため、熱ラミネート時の熱応力緩和効果が十分に発現せず、寸法変化が悪化する原因となる。

[0049] (4. 変曲点における貯蔵弾性率 α_1 と、380℃における貯蔵弾性率 α_2 との関係)

本発明者らは、変曲点における貯蔵弾性率 α_1 (GPa)と380℃における貯蔵弾性率 α_2 (GPa)との関係について検討した結果、$(\alpha_1-\alpha_2)/\alpha_1$ の値が、フレキシブル金属張積層板を製造する工程で発生する寸法変化を抑制するのに重要であることを見出した。

[0050] 具体的には、本発明にかかるポリイミドフィルムにおいては、$85 \geqq \{(\alpha_1-\alpha_2)/\alpha_1\} \times 100 \geqq 65$ であることが好ましい。

[0051] 「$\{(\alpha_1-\alpha_2)/\alpha_1\} \times 100$」の値が、上記範囲を下回る場合、貯蔵弾性率の低下の度合いが少ないため、熱ラミネート時の熱応力緩和効果が十分に発現せず、得ら

れるフレキシブル金属張積層板の寸法変化が悪化する原因となる。逆に、上記範囲よりも高い場合、フィルムが自己支持性を保てなくなり、フィルムの生産性を悪化させたり、得られるフレキシブル金属張積層板の外観を悪化させたりする原因となる。

[0052] 本発明にかかるポリイミドフィルムは、上記4つの物理化学的性質に加えて、以下に述べる物理化学的性質を有することが好ましい。

[0053] (5. 引張弾性率)

本発明にかかるポリイミドフィルムは、後述の＜ポリイミドフィルムの製造方法＞に述べる範囲内で、芳香族酸二無水物および芳香族ジアミンの種類、配合比を決定して用いることにより、所望のガラス転移温度、高温領域の貯蔵弾性率を発現することができる。しかし、使用用途である接着フィルムの加工方法、すなわち熱ラミネート法で加工することを考えると、引張弾性率が6. 0GPa以上であることが好ましく、6. 5GPa以上であることがより好ましい。

[0054] 引張弾性率が上記値よりも小さいと、張力の影響を受けやすくなり、フレキシブル金属張積層板に残留応力が発生し、寸法変化の原因となる。また、フィルム厚を薄くした際、フィルムのコシが弱いため、搬送性や取扱い性に問題が生じる場合がある。引張弾性率の上限値としては、10GPa以下が好ましく、9. 0GPa以下がより好ましい。上記値よりも大きいと、コシが強すぎて、取扱い性に問題が生じる場合がある。

[0055] (6. 吸湿膨張係数)

また、寸法変化への影響を考慮すると、ポリイミドフィルムを50℃、40%R. H. で3時間保持した後、80%R. H. で3時間保持した際の吸湿膨張係数が、13ppm／℃以下であることが好ましく、11ppm／℃以下であることがより好ましい。吸湿膨張係数が上記値よりも大きい場合、寸法変化の環境依存性が大きくなり、FPCとして使用する際に問題が生じる場合がある。

[0056] (7. 線膨張係数)

さらに、同じく寸法変化への影響を考慮すると、上記ポリイミドフィルムの100℃～200℃における線膨張係数が、15ppm／℃以下であることが好ましく、13ppm／℃以下であることがより好ましい。

[0057] 線膨張係数が上記値よりも大きい場合、接着フィルムにした際の線膨張係数が大き

くなり過ぎてしまい、金属箔の線膨張係数との差が大きくなるため、寸法変化の原因となる。

[0058] 逆に、ポリイミドフィルムの線膨張係数が小さ過ぎると、やはり金属箔の線膨張係数との差が大きくなってしまう。そのため、線膨張係数の下限は5ppm／℃であることが好ましく、6ppm／℃であることがより好ましい。ポリイミドフィルムの線膨張係数が5～15ppm／℃、好ましくは6～13ppm／℃の範囲内であれば、接着フィルムの線膨張係数を金属箔のそれに近づけることが容易となる。

[0059] ＜II. 本発明にかかるポリイミドフィルムの製造方法＞

本発明にかかるポリイミドフィルムの製造方法の一実施形態について説明すると、以下の通りであるが、本発明はこれに限定されるものではなく、製膜条件や加熱条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ等により、変動させることができる。

[0060] 本発明にかかるポリイミドフィルムは、有機溶剤中で芳香族ジアミンと芳香族酸二無水物を反応させてポリアミド酸溶液を得る工程（以下、「ポリアミド酸溶液調製工程」ともいう）と、上記ポリアミド酸溶液をイミド化してポリイミドフィルムを成形する工程（以下、「イミド化工程」ともいう）とを含む製造方法によって、好適に製造することができる。

[0061] 以下に、各工程について詳細に述べる。

[0062] （1. ポリアミド酸溶液調製工程）

本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液から得られる。ポリアミド酸溶液は、通常、芳香族ジアミン（以下、「芳香族ジアミン化合物」と称することもある）と芳香族酸二無水物とを、実質的に等モル量となるように有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンとの重合が完了するまで攪拌することによって調製される。これらのポリアミド酸溶液は、通常5～35wt%、好ましくは10～30wt%の濃度で得られる。この範囲の濃度である場合、ポリアミド酸溶液は、適当な分子量と溶液粘度とを得る。

[0063] 本発明のポリイミドフィルムは、原料モノマーである芳香族ジアミン並びに芳香族酸二無水物の構造のみならず、モノマー添加順序を制御することによっても、諸物性を制御することが可能である。従って、本発明のポリイミドフィルムを得るためには、下記

(a)～(c)の工程を経ることによって得られたポリアミド酸溶液をイミド化することが好ましい。

(a)芳香族酸二無水物と、これに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る工程。

(b)続いて、ここに芳香族ジアミン化合物を追加添加する工程。

(c)さらに、全工程における芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンが実質的に等モルとなるように芳香族酸二無水物を添加して重合する工程。

[0064] 本発明のポリイミドフィルムの原料モノマーとして使用しうる芳香族ジアミンとしては、4, 4'－ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'－ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、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、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、4, 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、1, 5－ジアミノナフタレン、4, 4'－ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'－ジアミノジフェニルシラン、4, 4'－ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'－ジアミノジフェニルN－メチルアミン、4, 4'－ジアミノジフェニル N－フェニルアミン、1, 4－ジアミノベンゼン(p－フェニレンジアミン)、1, 3－ジアミノベンゼン、1, 2－ジアミノベンゼン、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}スルホン、4, 4'－ビス(4－アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'－ビス(3－アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2－ビス{4－(4－アミノフェノキシ)フェニル}プロパン(以下、「BAPP」ともいう)、1, 3－ビス(3－アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3－ビス(4－アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3－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)ベンゼン、3, 3'－ジアミノベンゾフェノン、4, 4'－ジアミノベンゾフェノンおよびそれらの類似物などが挙げられる。

[0065] 上記(a)工程において、熱可塑性ポリイミド由来のブロック成分を形成するプレポリマーを得ることが好ましい。熱可塑性ポリイミド由来のブロック成分を形成するプレポリマーを得るためには、屈曲性を有するジアミンと酸二無水物とを反応させることが好

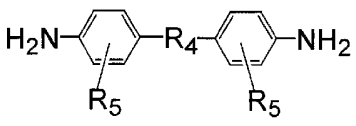
ましい。

[0066] 本発明において「熱可塑性ポリイミド由来のブロック成分」とは、ブロック成分を構成する芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物とを等モル反応させて得られるポリイミド樹脂のフィルム(便宜上、熱可塑性ポリイミドブロック成分からなるポリイミドフィルムとする)が、金属製の固定枠に固定して400℃で1分間加熱した際に軟化し、元のフィルムの形状を保持しないようなものを指す。熱可塑性ポリイミドブロック成分からなるポリイミドフィルムは、公知の方法で、最高焼成温度300℃、焼成時間15分間として得ることができる。具体的には、上記(a)工程で用いる芳香族ジアミン化合物および芳香族酸無水物成分を等モル反応させて得られるポリイミドが、上記温度で溶融するか、あるいはフィルムの形状を保持しないかを確認することで、芳香族ジアミン化合物および芳香族酸二無水物成分を選定することができる。

[0067] このプレポリマーを用いて、上記(b)工程、および(c)工程の反応を進めることにより、熱可塑性部位が分子鎖中に点在したポリアミド酸が得られる。ここで、(b)工程、および(c)工程で用いる、芳香族ジアミン化合物および芳香族酸二無水物成分を選択して、最終的に得られるポリイミドが非熱可塑性となるようにポリアミド酸を重合すれば、これをイミド化して得られるポリイミドフィルムは、熱可塑性部位を有することにより、高温領域で貯蔵弾性率の変曲点を発現するようになる。その一方で、分子鎖中の大部分は非熱可塑性の構造であるため、熱可塑性部位と非熱可塑性部位との割合を制御することによって、高温領域で貯蔵弾性率が極端に低下し、フィルムの製膜が困難となったり、接着フィルムに加工する際の加熱によって外観が悪化したりするといった不具合を防ぐことが可能となる。

[0068] 本発明において「屈曲性を有するジアミン」とは、エーテル基、スルホン基、ケトン基、およびスルフィド基など柔構造を有するジアミンであり、好ましくは、下記一般式(1)、

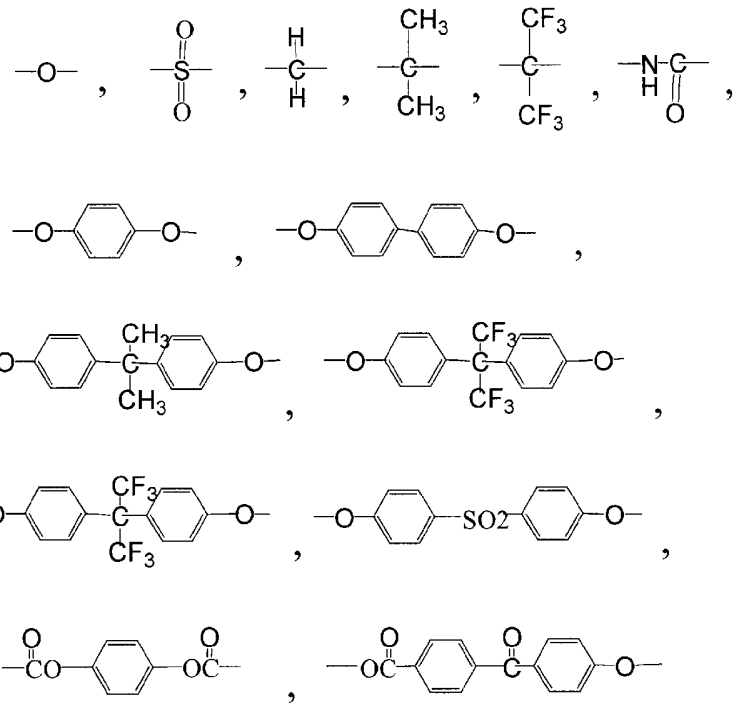
[0069] [化1]



・・・(1)

[0070] (式中のR_4は、

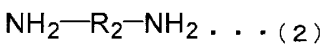
[0071] [化2]



[0072] で表される2価の有機基からなる群から選択される基であり、式中のR_5は同一または異なって、H－，CH_3－、－OH、－CF_3、－SO_4、－COOH、－CO-NH_2、Cl－、Br－、F－、およびCH_3O－からなる群より選択される1つの基である。)
で表されるものである。

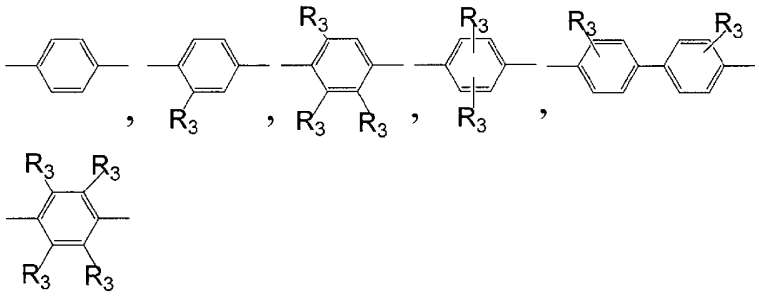
[0073] さらに(b)工程で用いる芳香族ジアミン成分は、剛構造を有するジアミンであることが最終的に得るフィルムを非熱可塑性とすることができる点から好ましい。本発明において「剛構造を有するジアミン」とは、2つのNH_2基の間に、主鎖に屈曲性のない剛直な構造を有するものであればよく、その具体的な構成については特に限定されるものではない。かかる剛構造を有するジアミンの一例を挙げると、下記一般式(2)

[0074] [化3]



[0075] (式中のR_2は、

[0076] [化4]



[0077] で表される2価の芳香族基からなる群から選択される基であり、式中のR_3は同一または異なってH－，CH_3－、－OH、－CF_3、－SO_4、－COOH、－CO-NH_2、Cl－、Br－、F－、およびCH_3O－からなる群より選択される何れかの1つの基である）で表されるジアミンを挙げることができる。

[0078] ここで、剛構造を有するジアミンと柔構造を有するジアミン（屈曲性を有するジアミン）との使用比率は、モル比で80:20～20:80が好ましく、さらには70:30～30:70、特には60:40～40:60の範囲となるようにするのが好ましい。

[0079] 剛構造を有するジアミンの使用比率が、上記範囲を上回ると、(1)得られるフィルムのガラス転移温度が高くなり過ぎる、(2)高温領域の貯蔵弾性率が殆ど低下しない、(3)線膨張係数が小さくなり過ぎる、という弊害が発生する場合がある。逆に、この範囲を下回ると、上記(1)～(3)とは正反対の弊害を発生する場合がある。

[0080] 上記柔構造、および剛構造を有するジアミンは、それぞれ複数種を組み合わせて使用してもよいが、本発明のポリイミドフィルムにおいては、柔構造のジアミンとして、4，4'－ジアミノジフェニルエーテルを使用することが特に好ましい。

[0081] 4，4'－ジアミノジフェニルエーテルは、屈曲部位であるエーテル結合が一つしかないため、柔構造を有するジアミンと剛構造を有するジアミンとの中間の性質を示す。すなわち、貯蔵弾性率を低下させる効果を有するが、線膨張係数はそれほど増加させない。そのため、1，3－ビス(3－アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス{4－(4－アミノフェノキシ)フェニル}プロパン等の屈曲部位を多く有するジアミンと併用することで、得られるポリイミドフィルムの物性バランスを取ることが容易となる。さらに、ポリイミドフィルムの原料として、4，4'－ジアミノジフェニルエーテルを用いることによって、上述の優れたフィルムの特性を維持したまま、さらにフィルムの生産性を向上させることが

できる。

[0082] 4，4’－ジアミノジフェニルエーテルの使用量は、全ジアミン成分の10モル％以上であることが好ましく、15モル％以上がより好ましい。これよりも少ないと、上記効果を十分に発現しない場合がある。一方、上限については、50モル％以下が好ましく、40モル％以下がより好ましい。これよりも多いと、得られるポリイミドフィルムの引張弾性率が低くなる場合がある。

[0083] 本発明のポリイミドフィルムの原料モノマーとして使用しうる芳香族酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、2，3，6，7－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3，3’，4，4’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1，2，5，6－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2，2’，3，3’－ビフェニル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、2，2’，3，3’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4，4’－オキシフタル酸二無水物、3，4’－オキシフタル酸二無水物、2，2－ビス(3，4－ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3，4，9，10－ペリレ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)プロパン二無水物、1，1－ビス(2，3－ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1，1－ビス(3，4－ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2，3－ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3，4－ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3，4－ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、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)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、およびそれらの類似物等が挙げられる。これらの化合物は、単独でも用いてもよく、また、任意の割合で混合した混合物としても好適に用いることができる。

[0084] ジアミンの場合と同様、酸二無水物についても、柔構造を有する酸二無水物と剛構造を有する酸二無水物とに分類し、前者を(a)工程で、後者を(c)工程でそれぞれ使用することが好ましい。

[0085] 上記(a)工程で使用する芳香族酸二無水物としては、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物類、オキシフタル酸二無水物類、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物類が、好ましい例として挙げられる。また、上記(c)工程で使用する芳香族酸二無水物

としては、ピロメリット酸二無水物が、好ましい例として挙げられる。

[0086] また、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物類、オキシフタル酸二無水物類、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物類の使用量は、好ましくは、全酸二無水物、すなわち、上記(a)～(c)工程において用いられる全酸二無水物に対して10～50モル%、より好ましくは15～45モル%、特に好ましくは20～40モル%である。

[0087] 上記範囲よりも少ない場合、柔構造を有するジアミンだけでは、得られるポリイミドフィルムのガラス転移温度が高すぎたり、高温領域の貯蔵弾性率が十分に低下しなかったりする場合がある。逆に、上記範囲よりも多い場合、ガラス転移温度が低すぎたり、高温領域の貯蔵弾性率が低すぎたりして、フィルム製膜が困難になる場合がある。

[0088] また、ピロメリット酸二無水物を用いる場合、好ましい使用量は、全酸二無水物、すなわち、上記(a)～(c)工程において用いられる全酸二無水物に対して40～100mol%、さらに好ましくは50～90mol%、特に好ましくは60～80mol%である。ピロメリット酸二無水物をこの範囲で用いることにより、得られるポリイミドフィルムのガラス転移温度および高温領域の貯蔵弾性率を、使用または製膜に好適な範囲に保ちやすくなる。

[0089] また、ポリアミド酸溶液を合成するための溶媒は、特に限定されるものでなく、ポリアミド酸を溶解する溶媒であれば、いかなる溶媒も用いることができるが、アミド系溶媒であることが好ましい。具体的には、N, N－ジメチルホルムアミド(以下、「DMF」ともいう)、N, N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドンなどが例示でき、N, N－ジメチルホルムアミド、およびN, N－ジメチルアセトアミドは、特に好ましく用いることができる。

[0090] 本発明にかかるポリイミドフィルムは、上記＜I. ポリイミドフィルム＞の項で、詳述したように、引張弾性率、吸湿膨張率、および線膨張率といった、物理化学的性質が、上述の範囲内にあることが好ましい。これらの物理化学的性質は、ジアミンおよび酸二無水物の、種類および混合比を変化させることによって、調整することが可能である。

[0091] 例えば、引張弾性率は、剛構造のジアミンまたは酸二無水物の割合を増やすことで値が大きくなり、割合を減らすことで逆に小さくなる。

[0092] また、吸湿膨張係数は、ポリイミド分子鎖中のエーテル基、カルボニル基等の極性基の割合が増えると、大きくなる傾向にある。また、分子量の小さいジアミン成分、酸二無水物成分を使用する(単位分子量あたりのイミド基の数が多くなる)ことによっても、大きくなる傾向にある。そのため、柔構造成分の使用比率の調整、ならびにモノマー構造(分子量)の選択により、制御することが可能である。

[0093] さらに、ポリイミドフィルムの線膨張係数は、上記の通り、柔構造成分と剛構造成分の混合比により調整が可能である。

[0094] また、上記「ポリアミド酸溶液調製工程」では、摺動性、熱伝導性、導電性、耐コロナ性、ループスティフネス等のフィルムの諸特性を改善する目的で、フィラーを添加することもできる。添加するフィラーは、特に限定されるものではないが、好ましい例としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、雲母などが挙げられる。

[0095] フィラーの粒子径は、特に限定されるものではなく、改質すべきフィルム特性と添加するフィラーの種類とによって決定すればよい。一般的には、平均粒径が0.05～100μm、好ましくは0.1～75μm、さらに好ましくは0.1～50μm、特に好ましくは0.1～25μmである。

[0096] 粒子径がこの範囲を下回ると、改質効果が現れにくくなり、この範囲を上回ると、表面性を大きく損なったり、機械的特性が大きく低下したりすることがある。

[0097] また、フィラーの添加部数についても、特に限定されるものではなく、改質すべきフィルム特性やフィラー粒子径などにより決定すればよい。一般的に、フィラーの添加部数は、ポリイミド100重量部に対して0.01～100重量部、好ましくは0.01～90重量部、さらに好ましくは0.02～80重量部である。

[0098] フィラー添加部数がこの範囲を下回ると、フィラーによる改質効果が現れにくく、この範囲を上回ると、フィルムの機械的特性が大きく損なわれる可能性がある。フィラーの添加方法は、特に限定されるものではなく、公知のいかなる方法を用いてもよい。例えば、以下に示す方法が挙げられる。

[0099] (1)重合前または途中に、フィラーを重合反応液に添加する方法。

[0100] (2)重合完了後、3本ロールなどを用いてフィラーを混錬する方法。

[0101] (3)フィラーを含む分散液を用意し、これをポリアミド酸有機溶媒溶液に混合する方法。

[0102] 上記方法のうち、上記(3)の方法、特に製膜直前に混合する方法が、製造ラインのフィラーによる汚染が最も少なくすむため、好ましい。フィラーを含む分散液を用意する場合、分散液に用いる溶媒は、ポリアミド酸の重合溶媒と同じ溶媒を用いるのが好ましい。また、フィラーを良好に分散させ、また分散状態を安定化させるために、分散剤、および増粘剤等をフィルム物性に影響を及ぼさない範囲内で用いることもできる。

[0103] (2. イミド化工程)

上記のように調製したポリアミド酸溶液をイミド化して、ポリイミドフィルムを製造する方法については、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、熱イミド化法および化学イミド化法が挙げられる。熱イミド化法は、脱水閉環剤等を作用させずに、加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。一方、化学イミド化法は、ポリアミド酸溶液に、化学転化剤および／またはイミド化触媒を作用させてイミド化を促進する方法である。

[0104] ここで、「化学転化剤」とは、ポリアミド酸に対する脱水閉環剤を意味し、例えば、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N'－ジアルキルカルボジイミド、ハロゲン化低級脂肪族、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、およびチオニルハロゲン化物、またはそれら2種以上の混合物が挙げられる。中でも入手の容易性、およびコストの点から、無水酢酸、無水プロピオン酸、および無水ラク酸等の脂肪族酸無水物、またはそれら2種以上の混合物を好ましく用いることができる。

[0105] また、「イミド化触媒」とはポリアミド酸に対する脱水閉環作用を促進する効果を有する成分を意味し、例えば、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、および複素環式第三級アミン等が用いられる。中でも触媒としての反応性の点から、複素環式第三級アミンから選択されるものが特に好ましく用いられる。具体的には、キノリン、イソキノリン、β－ピコリン、ピリジン等が好ましく用いられる。

[0106] 熱イミド化法および化学イミド化法のどちらの方法を用いてフィルムを製造してもよいが、化学イミド化法の方が、本発明に好適に用いられる諸特性を有したポリイミドフ

ィルムを得やすい傾向にある。

[0107] 上記イミド化工程において、化学イミド化法を用いる場合、上記イミド化工程は、上記ポリアミド酸溶液を含む製膜ドープを支持体上に流延し、支持体上で加熱した後、支持体からゲルフィルムを引き剥がす工程(以下、「ゲルフィルム作製工程」ともいう)と、上記ゲルフィルムをさらに加熱して、残ったアミック酸をイミド化し、かつ乾燥させる工程(以下、「焼成過程」ともいう)とを含むことが好ましい。

[0108] 以下に、上記の各工程について、詳細に説明する。

[0109] (2－1．ゲルフィルム作製工程)

ゲルフィルム作製工程では、まず、化学転化剤および／またはイミド化触媒を、低温でポリアミド酸溶液中に混合して製膜ドープを得る。

[0110] 上記化学転化剤およびイミド化触媒は、特に限定されるものでないが、上記例示した化合物を選択して用いることができる。また、上記ゲルフィルム作製工程では、化学転化剤と、イミド化触媒とを含む硬化剤を用いて、ポリアミド酸溶液中に混合して製膜ドープを得てもよい。

[0111] 化学転化剤の添加量は、ポリアミド酸中のアミド酸ユニット1モルに対して、0．5～5モルの範囲内であることが好ましく、1．0～4モルの範囲内であることが、さらに好ましい。また、イミド化触媒の添加量は、ポリアミド酸中のアミド酸ユニット1モルに対して、0．05～3モルの範囲内であることが好ましく、0．2～2モルの範囲内であることが、特に好ましい。

[0112] 化学転化剤およびイミド化触媒が、上記範囲を下回ると、化学的イミド化が不十分で、焼成途中で破断したり、機械的強度が低下したりすることがある。また、これらの量が上記範囲を上回ると、イミド化の進行が早くなりすぎ、フィルム状にキャストすることが困難となることがあるため好ましくない。

[0113] 上記ゲルフィルム作製工程では、次に、上記製膜ドープを、ガラス板、アルミ箔、エンドレスステンレスベルト、またはステンレスドラムなどの支持体上に、フィルム状にキャストする。その後、支持体上で、製膜ドープを80℃～200℃、好ましくは100℃～180℃の温度領域で、加熱する。こうすることによって、化学転化剤およびイミド化触媒が活性化され、部分的に硬化および／または乾燥がおこる。その後、支持体から剥

離してポリアミド酸フィルム(以下、「ゲルフィルム」ともいう)を得る。

[0114] 上記ゲルフィルムは、ポリアミド酸からポリイミドへの硬化の中間段階にあり、自己支持性を有する。上記ゲルフィルムの揮発分含量は、5～500重量%の範囲内であることが好ましく、5～200重量%の範囲内であることがより好ましく、5～150重量%の範囲内であることが特に好ましい。揮発分含量が、この範囲内にあるゲルフィルムを用いることにより、焼成工程において起こる、フィルム破断、乾燥ムラによるフィルムの色調ムラ、特性ばらつき等の不具合を回避することができる。

[0115] なお、ゲルフィルムの揮発分含量は、下記式(1)、

(A－B)×100／B・・・・(式1)

(式中、Aは、ゲルフィルムの重量を、Bは、ゲルフィルムを450℃で20分間加熱した後の重量を表す。)

を用いて算出することができる。

[0116] (2－2. 焼成工程)

焼成工程において、上記ゲルフィルムの端部を固定して硬化時の収縮を回避して乾燥し、水、残留溶媒、残存転化剤およびイミド化触媒を除去し、そして残ったアミド酸を完全にイミド化して、本発明のポリイミドフィルムが得られる。

[0117] この時、最終的に、400～650℃の温度で、5～400秒間、加熱するのが好ましい。「この温度より高い」および／または「時間が長い」と、フィルムの熱劣化が起こるといった問題が生じることがある。逆に、「この温度より低い」および／または「時間が短い」と所定の効果が発現しないことがある。

[0118] また、ポリイミドフィルム中に残留している内部応力を緩和させるために、ポリイミドフィルムを搬送するのに必要最低限の張力下において、加熱処理をすることもできる。この加熱処理は、上記焼成工程において行ってもよいし、また、別途この工程を設けてもよい。加熱条件は、ポリイミドフィルムの特性や用いる装置に応じて変動するため、一概に決定することはできない。しかし、一般的には、加熱温度は、200℃以上500℃以下であり、好ましくは250℃以上500℃以下であり、特に好ましくは300℃以上450℃以下の温度である。また、加熱時間は、一般的には、1～300秒間であり、好ましくは2～250秒間であり、特に好ましくは5～200秒間である。上記の加熱条件の

熱処理により内部応力を緩和することができる。

[0119] また、最終的に、熱ラミネート法で、本発明にかかるフレキシブル金属張積層板を加工する場合の、張力ならびにラミネートによる延伸の影響をキャンセルするため、搬送方向(MD方向)に分子配向するようにポリイミドフィルムを製膜することができる。ポリイミドフィルムをMD方向に配向させる手段としては、例えば、以下の手段を挙げることができる。

[0120] (1)ゲルフィルムをMD方向に延伸する。

[0121] (2)ゲルフィルムの軸方向(TD方向)の張力が、実質的に無張力となるように固定して搬送する工程を、上記焼成工程の一部に導入する。

[0122] ここで、「TD方向の張力が実質的に無張力である」とは、フィルムの自重による張力以外に、機械的なハンドリングによる引っ張り張力がTD方向にかからないことを意味している。

[0123] <III. 本発明にかかる接着フィルム>

本発明者らは、本発明にかかるポリイミドフィルムの、少なくとも片面に、接着層を設けることによって、上記ポリイミドフィルムをコア層とする接着フィルムを作製した。そして、この接着フィルムを用いると、熱ラミネート時における熱歪みを緩和し、寸法変化の発生を効果的に抑制できることを独自に見出した。つまり、本発明にかかる接着フィルムは、上記ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けることにより得られる。

[0124] 上記接着層に含有される熱可塑性ポリイミドとしては、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、および熱可塑性ポリエステルイミド等を好適に用いることができる。

[0125] また、既存の装置でラミネートが可能であり、かつ得られる金属張積層板の耐熱性を損なわないという点から考えると、本発明における熱可塑性ポリイミドは、150～300℃の範囲にガラス転移温度(Tg)を有していることが好ましい。さらに、吸湿半田耐性も考慮に入れると、Tgは230℃以上であることが好ましく、240℃以上であることがより好ましい。なお、Tgは動的粘弾性測定装置(DMA)により測定した貯蔵弾性率の変曲点の値により求めることができる。

[0126] 熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸についても、特に限定されるわけではなく、公知のあらゆるポリアミド酸を用いることができる。その製造に関しても、公知の原料や反応条件等を用いることができる(例えば、後述する実施例を参照)。また、必要に応じて無機あるいは有機物のフィラーを添加してもよい。

[0127] 本発明にかかる接着フィルムの製造方法としては、例えば、(1)基材フィルムとなるポリイミドフィルムに接着層を形成する方法、または(2)接着層をシート状に成形し、これを上記基材フィルムに貼り合わせる方法等を好適に用いることができる。

[0128] このうち、上記(1)の方法を採る場合、接着層に含有される熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を完全にイミド化してしまうと、有機溶媒への溶解性が低下する場合があることから、基材フィルム(上記ポリイミドフィルム)上に上記接着層を設けることが困難となることがある。従って、上記観点から、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を含有する溶液を調製して、これを基材フィルムに塗布し、次いでイミド化する手順を採った方がより好ましい。この時のイミド化の方法としては、熱イミド化法、または化学イミド化法のどちらも用いることができる。

[0129] いずれのイミド化方法を用いる場合も、イミド化を効率良く進めることができるという観点から、その時の温度は、(熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度－100℃)～(ガラス転移温度＋200℃)の範囲内に設定することが好ましく、(熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度－50℃)～(ガラス転移温度＋150℃)の範囲内に設定することがより好ましい。熱イミド化の温度は、高い方がイミド化が起こりやすいため、イミド化速度を速くすることができ、生産性の面で好ましい。但し、温度が高すぎると、熱可塑性ポリイミドが熱分解を起こすことがある。一方、熱イミド化の温度が低すぎると、化学イミド化法でもイミド化が進みにくく、イミド化工程に要する時間が長くなってしまう。

[0130] イミド化時間に関しては、一義的に限定されるものではなく、実質的にイミド化および乾燥が完結するに十分な時間を取ればよい。一般的には、1～600秒間程度の範囲で適宜設定される。また、接着層の熔融流動性を改善する目的で、「意図的にイミド化率を低くする」および／または「溶媒を残留させる」こともできる。

[0131] イミド化する際にかける張力としては、1kg／m～15kg／mの範囲内とすることが好ましく、5kg／m～10kg／mの範囲内とすることが特に好ましい。張力が上記範囲よ

り小さい場合、フィルム搬送時にたるみが生じ、均一に巻き取れない等の問題が生じることがある。逆に、上記範囲よりも大きい場合、接着フィルムに強い張力がかかった状態で、高温まで加熱されるため、引張弾性率の高いコアフィルムや、MD配向させたコアフィルムのコアフィルムを用いたとしても、接着フィルムに熱応力が発生し、寸法変化に影響を与えることがある。

[0132] 上記接着層を形成するポリアミド酸溶液を、基材フィルムに流延、塗布する方法については特に限定されず、ダイコーター、リバースコーター、ブレードコーター等、既存の方法を使用することができる。また、上記ポリアミド酸溶液には、用途に応じて、例えば、フィラーのような他の材料を含んでもよい。

[0133] 接着フィルム各層の厚み構成については、用途に応じた総厚みになるように適宜調整すればよい。ただし、熱ラミネート時の熱歪みの発生を抑制するという観点から、200～300℃における接着フィルムの熱膨張係数が、金属箔の熱膨張係数に近くなるように設定することが好ましい。具体的には、接着フィルムの熱膨張係数と金属箔の熱膨張係数との差が、±10ppm以内とすることが好ましく、±5ppm以内とすることがより好ましい。

[0134] また、必要に応じて、接着層を設ける前、もしくは接着層を設けた後に、コロナ処理、プラズマ処理、カップリング処理等の各種表面処理をコアフィルム表面に施してもよい。

[0135] ＜IV. 本発明にかかるフレキシブル金属張積層板＞

本発明にかかるフレキシブル金属張積層板は、後に詳述する、製造方法により得られるものであり、上記接着フィルムに金属箔を貼り合わせることにより得られる。使用する金属箔としては特に限定されるものではないが、電子機器・電気機器用途に本発明のフレキシブル金属張積層板を用いる場合には、例えば、銅若しくは銅合金、ステンレス鋼若しくはその合金、ニッケル若しくはニッケル合金（42合金も含む）、アルミニウム若しくはアルミニウム合金からなる箔を挙げることができる。

[0136] 一般的なフレキシブル金属張積層板では、圧延銅箔、電解銅箔といった銅箔が多用されるが、本発明においても好ましく用いることができる。なお、これらの金属箔の表面には、防錆層や耐熱層あるいは接着層が塗布されていてもよい。

[0137] 本発明において、上記金属箔の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよい。

[0138] 本発明にかかるフレキシブル金属張積層板においては、金属箔除去後に250℃、30分間の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、およびTD方向共に、－0．04～＋0．04の範囲にあることが非常に好ましい。加熱前後の寸法変化率は、エッチング工程後のフレキシブル金属張積層板における所定の寸法および加熱工程後の所定の寸法の差分と、上記加熱工程前の所定の寸法との比で表される。

[0139] 寸法変化率がこの範囲内から外れると、フレキシブル金属張積層板において、部品搭載時の寸法変化が大きくなってしまい、設計段階での部品搭載位置からずれることになる。その結果、実装する部品と基板とが良好に接続されなくなるおそれがある。換言すれば、寸法変化率が、上記範囲内であれば、部品搭載に支障がないと見なすことが可能になる。

[0140] 上記寸法変化率の測定方法は、特に限定されるものではなく、フレキシブル金属張積層板において、エッチングまたは加熱工程の前後に生じる寸法の増減を測定できる方法であれば、従来公知のどのような方法でも用いることができる。

[0141] ここで、寸法変化率の測定は、MD方向、およびTD方向の双方について測定することが好ましい。連続的にイミド化、並びにラミネートする場合、MD方向およびTD方向では張力のかかり方が異なるため、熱膨張・収縮の度合いに差が現れ、寸法変化率も異なる。

[0142] 従って、寸法変化率の小さい材料では、MD方向およびTD方向の双方ともに、寸法変化率が小さいことが要求される。本発明においては、フレキシブル金属張積層板の、金属箔除去後に250℃、30分間の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、およびTD方向共に、－0．04～＋0．04の範囲にあることが非常に好ましい。

[0143] さらに、本発明の接着フィルムに使用しているコア層のポリイミドフィルムは、前述した通り、熱応力を有効に緩和する特性を持たせている。そのため、本発明にかかる接着フィルムの厚みを、より熱応力の影響を受けやすい15μm以下にして用いた場合でも、得られるフレキシブル金属張積層板の寸法変化率を小さくできる。具体的には

、金属箔除去後に250℃、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、TD方向共に－0．05～＋0．05の範囲であることが好ましい。

[0144] なお、寸法変化率を測定する際の加熱工程においては、250℃で30分間加熱がなされればよく、具体的な条件は特に限定されない。

[0145] ＜V．フレキシブル金属張積層板の製造方法＞

本発明にかかるフレキシブル金属張積層板の製造方法について説明すると、以下の通りであるが、これに限定されるものでない。

[0146] 本発明にかかるフレキシブル金属張積層板の製造方法は、上記接着フィルムに金属箔を貼り合わせる工程を含むことが好ましい。

[0147] 接着フィルムと金属箔の貼り合わせ方法としては、例えば、一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置、またはダブルベルトプレス（DBP）による連続処理を用いることができる。中でも、装置構成が単純であり保守コストの面で有利であるという点から、一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いることが好ましい。

[0148] また、一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置で、接着フィルムと金属箔とを貼り合わせた場合、特に寸法変化が発生しやすいことから、本発明のポリイミドフィルムおよび接着フィルムは、熱ロールラミネート装置で張り合わせた場合に顕著な効果を発揮する。

[0149] ここでいう「一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置」とは、材料を加熱加圧するための金属ロールを有している装置であればよく、その具体的な装置構成は特に限定されるものではない。

[0150] なお、接着フィルムと金属箔とを熱ラミネートにより貼り合わせる工程を、以下、「熱ラミネート工程」と称する。

[0151] 上記熱ラミネートを実施する手段（以下、「熱ラミネート手段」ともいう）の具体的な構成は特に限定されるものではないが、得られる積層板の外観を良好なものとするために、加圧面と金属箔との間に保護材料を配置することが好ましい。

[0152] 上記保護材料としては、熱ラミネート工程の加熱温度に耐えうる材料、例えば、非熱可塑性ポリイミドフィルム等の耐熱性プラスチック、銅箔、アルミニウム箔、SUS箔

等の金属箔等が挙げられる。中でも、耐熱性、再使用性等のバランスが優れる点から、非熱可塑性ポリイミドフィルム、もしくは、ガラス転移温度(Tg)がラミネート温度よりも50℃以上高い熱可塑性ポリイミドからなるフィルムが好ましく用いられる。熱可塑性ポリイミドを使用する場合、上記の条件を満たすものを選択することによって、熱可塑性ポリイミドのロールへの付着を防ぐことができる。

[0153] また、保護材料の厚みが薄いと、ラミネート時の緩衝並びに保護の役目を十分に果たさなくなるため、非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みは75μm以上であることが好ましい。

[0154] また、この保護材料は、必ずしも1層である必要はなく、異なる特性を有する2層以上の多層構造でもよい。

[0155] また、ラミネート温度が高温の場合、保護材料をそのままラミネートに用いると、急激な熱膨張により、得られるフレキシブル金属張積層板の外観や寸法安定性が充分でない場合がある。従って、ラミネート前に、保護材料に予備加熱を施すことが好ましい。このように、保護材料の予備加熱を行った後、ラミネートする場合、保護材料の熱膨張が終了しているため、フレキシブル金属張積層板の外観や寸法特性に影響を与えることが抑制される。

[0156] 予備加熱の手段としては、保護材料を加熱ロールに抱かせるなどして接触させる方法が挙げられる。接触時間としては、1秒間以上が好ましく、3秒間以上がさらに好ましい。接触時間が上記よりも短い場合、保護材料の熱膨張が終了しないままラミネートが行われるため、ラミネート時に保護材料の急激な熱膨張が起こり、得られるフレキシブル金属張積層板の外観や寸法特性が悪化することがある。保護材料を加熱ロールに抱かせる距離については、特に限定されず、加熱ロールの径と上記接触時間から適宜調整すればよい。

[0157] 上記熱ラミネート手段における被積層材料の加熱方式は、特に限定されるものではなく、例えば、熱循環方式、熱風加熱方式、誘導加熱方式等、所定の温度で加熱しうる従来公知の方式を採用した加熱手段を用いることができる。同様に、上記熱ラミネート手段における被積層材料の加圧方式も、特に限定されるものではなく、例えば、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等、所定の圧力を加えることができる

従来公知の方式を採用した加圧手段を用いることができる。

[0158] 上記熱ラミネート工程における加熱温度、すなわちラミネート温度は、接着フィルムのガラス転移温度(Tg)＋50℃以上の温度であることが好ましく、接着フィルムのTg＋100℃以上がより好ましい。Tg＋50℃以上の温度であれば、接着フィルムと金属箔とを良好に熱ラミネートすることができる。また、Tg＋100℃以上であれば、ラミネート速度を上昇させてその生産性をより向上させることができる。

[0159] 特に、本発明の接着フィルムのコアとして使用しているポリイミドフィルムは、Tg＋100℃以上でラミネートを行った場合に、熱応力の緩和が有効に作用するように設計しているため、寸法安定性に優れたフレキシブル金属張積層板が、生産性良く得られる。

[0160] ここで、熱ラミネート時の熱応力の緩和機構について説明する。接着フィルムの接着層に熱可塑性ポリイミドが含有される場合、ラミネート温度が必然的に高くなるため、ラミネート直後のフレキシブル金属張積層板も非常に高温となっている。ここで、接着フィルムのコア層の貯蔵弾性率が、一定以上の値にまで低下していると、接着層と合わせて、接着フィルム全体が軟化する(但し、自己支持性は保っている)。その際、熱ラミネート時の張力、圧力によって積層板に蓄積された熱応力が緩和されるのである。

[0161] より効率的に熱応力を緩和する場合、積層板にかかる張力を最小限に留めることが好ましい。そのため、ラミネート直後のフレキシブル金属張積層板は、以下のように、処理することが好ましい。まず、保護材料を配したままの状態で、ラミネート直後のフレキシブル金属張積層板を、加熱ロールに抱かせるなどして接触させる。このように、張力の影響を受けないようにした状態で、熱ラミネート時に発生した残留歪みを緩和させ、その後、加熱ロールから離すようにすることが好ましい。

[0162] 加熱ロールへの接触時間は、0．1秒間以上が好ましく、より好ましくは0．2秒間以上、0．5秒間以上が特に好ましい。接触時間が上記範囲より短い場合、緩和効果が十分に発生しない場合がある。接触時間の上限は、5秒間以下が好ましい。5秒間よりも長く接触させても緩和効果が、より大きくなるわけではなく、ラミネート速度の低下やラインの取り回しに制約が生じるため好ましくない。

[0163] また、ラミネート後に加熱ロールに接触させて徐冷を行ったとしても、依然としてフレキシブル金属張積層板と室温との差は大きく、また、残留歪みを緩和しきれていない場合もある。そのため、加熱ロールに接触させて徐冷した後のフレキシブル金属張積層板は、保護材料を配したままの状態で、後加熱工程を行うことが好ましい。この際の張力は、1～10N／cmの範囲とすることが好ましい。また、後加熱の雰囲気温度は(ラミネート温度－200℃)～(ラミネート温度＋100℃)の範囲とすることが好ましい。

[0164] ここでいう「雰囲気温度」とは、フレキシブル金属張積層板の両面に密着させている保護材料の外表面温度をいう。実際のフレキシブル金属張積層板の温度は、保護材料の厚みによって多少変化するが、保護材料表面の温度を上記範囲内にすれば、後加熱の効果を発現させることが可能である。保護材料の外表面温度測定は、熱電対や温度計などを用いて行うことができる。

[0165] 上記熱ラミネート工程におけるラミネート速度は、0．5m／分以上であることが好ましく、1．0m／分以上であることがより好ましい。0．5m／分以上であれば、十分な熱ラミネートが可能になり、さらに、1．0m／分以上であれば、生産性をより一層向上することができる。

[0166] 上記熱ラミネート工程における圧力、すなわちラミネート圧力は、高ければ高いほどラミネート温度を低く、かつラミネート速度を速くすることができる利点があるが、一般に、ラミネート圧力が高すぎると、得られる積層板の寸法変化が悪化する傾向がある。逆に、ラミネート圧力が低すぎると、得られる積層板の金属箔の接着強度が低くなる。そのため、ラミネート圧力は、49～490N／cm(5～50kgf／cm)の範囲内であることが好ましく、98～294N／cm(10～30kgf／cm)の範囲内であることがより好ましい。この範囲内であれば、ラミネート温度、ラミネート速度、およびラミネート圧力の三条件を良好なものにすることができ、生産性をより一層向上することができる。

[0167] 上記ラミネート工程における接着フィルム張力は、0．01～4N／cmの範囲内であることが好ましく、0．02～2．5N／cmの範囲内であることがより好ましく、0．05～1．5N／cmの範囲内であることが特に好ましい。張力が上記範囲を下回ると、ラミネートの搬送時に、たるみや蛇行が生じ、均一に加熱ロールに送り込まれないために、外

観の良好なフレキシブル金属張積層板を得ることが困難となることがある。逆に、上記範囲を上回ると、接着層のTgと貯蔵弾性率の制御では緩和できないほど張力の影響が強くなり、寸法安定性が劣ることがある。

[0168] 本発明にかかるフレキシブル金属張積層板を得るためには、連続的に被積層材料を加熱しながら圧着する熱ラミネート装置を用いることが好ましい。さらに、この熱ラミネート装置では、熱ラミネート手段の前段に、被積層材料を繰り出す被積層材料繰出手段を設けてもよいし、熱ラミネート手段の後段に、被積層材料を巻き取る被積層材料巻取手段を設けてもよい。これらの手段を設けることで、上記熱ラミネート装置の生産性をより一層向上させることができる。

[0169] 上記被積層材料繰出手段および被積層材料巻取手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、例えば、接着フィルムや金属箔、あるいは得られる積層板を巻き取ることのできる公知のロール状巻取機等を挙げることができる。

[0170] さらに、保護材料を巻き取ったり繰り出したりする保護材料巻取手段や保護材料繰出手段を設けると、より好ましい。これら保護材料巻取手段・保護材料繰出手段を備えていれば、熱ラミネート工程で、一度使用された保護材料を巻き取って繰り出し側に再度設置することで、保護材料を再使用することができる。

[0171] また、保護材料を巻き取る際に、保護材料の両端部を揃えるために、端部位置検出手段および巻取位置修正手段を設けてもよい。これによって、精度よく保護材料の端部を揃えて巻き取ることができるので、再使用の効率を高めることができる。なお、これら保護材料巻取手段、保護材料繰出手段、端部位置検出手段および巻取位置修正手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、従来公知の各種装置を用いることができる。

[0172] ＜VI. 本発明の利用＞

本発明にかかる製造方法によって得られるフレキシブル金属張積層板は、前述したように、金属箔をエッチングして所望のパターン配線を形成すれば、各種の小型化、高密度化された部品を実装したフレキシブル配線板として用いることができる。もちろん、本発明の用途はこれに限定されるものではなく、金属箔を含む積層体であれば、種々の用途に利用できることはいうまでもない。

[0173] なお、本発明は、以上説示した各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0174] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。当業者は、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行うことができる。なお、合成例、実施例および比較例における熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度、ポリイミドフィルムの貯蔵弾性率、引張弾性率、吸湿膨張係数並びに線膨張係数、フレキシブル金属張積層板の寸法変化率、金属箔引き剥し強度、吸湿半田耐性の評価法は次の通りである。

[0175] 〔ガラス転移温度〕

ガラス転移温度は、SIIナノテクノロジー社製 DMS6100により測定し、貯蔵弾性率の変曲点をガラス転移温度とした。

サンプル測定範囲;幅9mm、つかみ具間距離20mm

測定温度範囲;0～440℃

昇温速度;3℃／分

歪み振幅;10μm

測定周波数;1, 5, 10Hz

最小張力／圧縮力;100mN

張力／圧縮ゲイン;1.5

力振幅初期値;100mN

〔コアフィルムの貯蔵弾性率〕

貯蔵弾性率は、上記ガラス転移温度の測定の装置、条件で測定した。なお、測定はコアフィルムのMD方向に対して行った。

[0176] 〔引張弾性率〕

引張弾性率は、ASTM D882に従い、測定を行った。なお、測定はコアフィルムのMD方向に対して行った。

サンプル測定範囲;幅15mm、つかみ具間距離100mm

引張速度;200mm／min

〔吸湿膨張係数〕

吸湿膨張係数は、株式会社リガク製　水蒸気雰囲気熱機械分析装置TMA／HUM－1を使用して測定した際の変化量から算出した。なお、測定はコアフィルムの分子配向軸に対して45°の角度で行った。

サンプル測定範囲;幅5mm、つかみ具間距離15mm

測定温度;50℃

温度・湿度条件;40%R. H. で3時間ホールド後、80%R. H. で3時間ホールド

〔線膨張係数〕

ポリイミドフィルムの線膨張係数は、SIIナノテクノロジー社製熱機械的分析装置、商品名:TMA／SS6100により0℃～460℃まで一旦昇温させた後、10℃まで冷却し、さらに10℃/minで昇温させて、2回目の昇温時の、100～200℃の範囲内の平均値を求めた。なお、測定はコアフィルムのMD方向およびTD方向に対して行った。

サンプル形状;幅3mm、長さ10mm

荷重;29. 4mN

測定温度範囲;0～460℃

昇温速度;10℃／min

〔寸法変化率〕

JIS　C6481に基づいて、フレキシブル積層板に4つの穴を形成し、各穴のそれぞれの距離を測定した。次に、エッチング工程を実施してフレキシブル積層板から金属箔を除去した後に、20℃、60%R. H. の恒温室に24時間放置した。その後、エッチング工程前と同様に、上記4つの穴について、それぞれの距離を測定した。金属箔除去前における各穴の距離の測定値をD1とし、金属箔除去後における各穴の距離の測定値をD2として、次式によりエッチング前後の寸法変化率を求めた。

[0177]　寸法変化率(%)＝{(D2－D1)／D1}×100

続いて、エッチング後の測定サンプルを250℃で30分加熱した後、20℃、60%R

．H．の恒温室に24時間放置した。その後、上記4つの穴について、それぞれの距離を測定した。加熱後における各穴の距離の測定値をD3として、次式により加熱前後の寸法変化率を求めた。

[0178] 寸法変化率(%)＝{(D3－D2)／D2}×100

なお、上記寸法変化率は、MD方向およびTD方向の双方について測定した。

[0179] 〔金属箔の引き剥がし強度:接着強度〕

JIS C6471の「6．5 引きはがし強さ」に従って、サンプルを作製し、5mm幅の金属箔部分を、180度の剥離角度、50mm／分の条件で剥離し、その荷重を測定した。

[0180] 〔フレキシブル金属張積層板の半田耐性〕

JIS C6471に従ってサンプルを作製した後、常態(20℃、60%RH、24時間調整後)と吸湿(85℃、85%RH、96時間調整後)の2条件で調製したサンプルの半田耐性を測定し、外観上の白化現象と剥離現象の異常の有無を判定した。なお、常態半田は300℃で1分間、吸湿半田は260℃で10秒間、半田浴に浸漬させた。評価については、半田浴への浸漬前後でサンプルの外観に変化がない場合は○、サンプルからの金属箔層の剥離、接着フィルムの白化、サンプルの膨れのいずれかが確認された場合は×とした。

[0181] 〔合成例1;熱可塑性ポリイミド前駆体の合成〕

容量2000mlのガラス製フラスコにN，N－ジメチルホルムアミド(以下、「DMF」ともいう)を780g、BAPPを115．6g加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、3，3’，4，4’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、「BPDA」ともいう)を78．7g徐々に添加した。続いて、3，3’，4，4’－エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物(以下、「TMEG」ともいう)を3．8g添加し、氷浴下で30分間撹拌した。2．0gのTMEGを20gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、撹拌を行った。粘度が3000poise(300Pa・s)に達したところで添加、撹拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

[0182] 得られたポリアミド酸溶液を25μmPETフィルム(セラピールHP，東洋メタライジング社製)上に最終厚みが20μmとなるように流延し、120℃で5分間乾燥を行った。

乾燥後の自己支持性フィルムをPETから剥離した後、金属製のピン枠に固定し、150℃で5分間、200℃で5分間、250℃で5分間、350℃で5分間乾燥を行った。得られた単層シートのガラス転移温度を測定したところ、240℃であった。

[0183] 〔実施例1～4;ポリイミドフィルムの合成〕

反応系内を5℃に保った状態で、DMFに、4, 4'－ジアミノジフェニルエーテル(以下、「4, 4'－ODA」ともいう)、およびBAPPを表1に示すモル比で添加し、撹拌を行った。溶解したことを目視確認した後、3, 3', 4, 4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下、「BTDA」ともいう)を表1に示すモル比で添加し、30分間撹拌を行った。

[0184] [表1]

	4, 4'-ODA	BAPP	BTDA	PMDA（１回目）	p-PDA	PMDA（２回目）
実施例 1	20	30	25	20	50	52
実施例 2	20	30	30	15	50	52
実施例 3	10	40	20	25	50	52
実施例 4	10	40	25	20	50	52

[0185] 続いて、ピロメリット酸二無水物(以下、PMDAともいう)を表1の「PMDA(1回目)」に示すモル比で添加し、30分間撹拌を行い、熱可塑性ポリイミド前駆体ブロック成分を形成した。続いて、p－フェニレンジアミン(以下、p－PDAともいう)を表1に示すモル比で添加し、溶解した後、続いて、PMDAを再度、表1の「PMDA(2回目)」に示すモル比で添加し、30分間撹拌を行った。

[0186] 最後に、3モル%分のPMDAを固形分濃度7%となるようにDMFに溶解した溶液を調製し、この溶液を粘度上昇に気をつけながら上記反応溶液に徐々に添加し、20℃での粘度が4000poise(400Pa・s)に達した時点で重合を終了した。

[0187] このポリアミド酸溶液に、無水酢酸／イソキノリン／DMF(重量比2. 0／0. 3／4. 0)からなるイミド化促進剤をポリアミド酸溶液に対して重量比45%で添加し、連続的にミキサーで撹拌しTダイから押出してダイの下20mmを走行しているステンレス製のエンドレスベルト上に流延した。この樹脂膜を130℃×100秒で加熱した後エンドレスベルトから自己支持性のゲル膜を引き剥がして(揮発分含量30重量%)テンター

クリップに固定し、300℃×30秒間、400℃×30秒間、500℃×30秒間で乾燥・イミド化させ、厚み18μmのポリイミドフィルムを得た。

[0188] 得られたポリイミドフィルムは非熱可塑性であった。一方、一回目のPMDAを添加、撹拌して得られるプレポリマーに、PMDAの7重量%DMF溶液を徐々に添加し、粘度を3000ポイズまで昇粘させてポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液を、25μm厚PETフィルム(セラピールHP、東洋メタライジング社製)上に最終厚みが20μmとなるように流延し、120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の自己支持性フィルムをPETフィルムから剥離した後、金属製のピン枠に固定し、200℃で5分間→250℃で5分間→300℃で5分間の条件で乾燥を行った。得られたポリイミドフィルムを用いて可塑性の判定を行ったところ、熱可塑性であった。

[0189] なお、実施例1において、重合開始から10000m長のフィルムを取得するまでに20時間を要した。

[0190] 〔実施例5～8;ポリイミドフィルムの製造〕

実施例1～4と同様の操作で得られたポリアミド酸溶液に、無水酢酸／イソキノリン／DMF(重量比2.0／0.3／4.0)からなるイミド化促進剤をポリアミド酸溶液に対して重量比45%で添加し、連続的にミキサーで撹拌しTダイから押出してダイの下20mmを走行しているステンレス製のエンドレスベルト上に流延した。この樹脂膜を130℃×100秒間で加熱した後エンドレスベルトから自己支持性のゲル膜を引き剥がして(揮発分含量30重量%)テンタークリップに固定し、300℃×22秒間、400℃×22秒間、500℃×22秒間で乾燥・イミド化させ、厚み10μmのポリイミドフィルムを得た。

[0191] 〔実施例9～16;フレキシブル金属張積層板の製造〕

実施例1～8で得られたポリイミドフィルムの両面に、実施例1～4のポリイミドフィルムを用いる場合は熱可塑性ポリイミド層(接着層)の最終片面厚みが3.5μmとなるように、実施例5～8のポリイミドフィルムを用いる場合は熱可塑性ポリイミド層(接着層)の最終片面厚みが2μmとなるように、合成例1で得た熱可塑性ポリイミド前駆体をグラビアコーターで塗布し、160℃に設定した乾燥炉内を1分間通して加熱を行った。

[0192] 続いて、雰囲気温度390℃の遠赤外線ヒーター炉の中を20秒間通して加熱イミド

化を行って、接着フィルムを得た。得られた接着フィルムの両側に18μm圧延銅箔(BHY－22B－T, ジャパンエナジー社製)を、さらに銅箔の両側に保護材料(アピカル125NPI;株式会社カネカ製)を用いて、ポリイミドフィルムの張力0．4N／cm、ラミネート温度380℃、ラミネート圧力196N／cm(20kgf／cm)、ラミネート速度1．5m／分の条件で連続的に熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル金属張積層板を作製した。

[0193] なお、保護材料は予め加熱ロールに抱かせる形で3秒間接触させて予熱した後、銅箔の外側に重ねてラミネートを行った。また、ラミネート後、保護材料を配したままの状態で積層体を加熱ロールに0．2秒間接触させ、その後自然冷却が終了してから保護材料を剥離した。

[0194] 〔比較例1〕

合成例1で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度10重量%になるまでDMFで希釈した後、18μm厚のポリイミドフィルム(アピカル18HPP, 株式会社カネカ製)の両面に、最終片面厚みが3．5μmとなるようにグラビアコーターで塗布し、140℃に設定した乾燥炉内を1分間通して加熱を行った。

[0195] 続いて、雰囲気温度390℃の遠赤外線ヒーター炉の中を20秒間通して加熱イミド化を行って、接着フィルムを得た。得られた接着フィルムの両側に18μm圧延銅箔(BHY－22B－T, ジャパンエナジー社製)を、さらに銅箔の両側に保護材料(アピカル125NPI;株式会社カネカ製)を用いて、ポリイミドフィルムの張力0．4N／cm、ラミネート温度380℃、ラミネート圧力196N／cm(20kgf／cm)、ラミネート速度1．5m／分の条件で連続的に熱ラミネートを行い、フレキシブル金属張積層板を作製した。

[0196] 〔比較例2〕

コアフィルムとして、10μm厚のポリイミドフィルム(アピカル10HPP, 株式会社カネカ製)を使用し、塗布厚みを片面あたり2μmとする以外は比較例1と同様の操作を行い、フレキシブル金属張積層板を作製した。

[0197] 〔比較例3〕

コアフィルムとして、20μm厚のポリイミドフィルム(アピカル20NPP, 株式会社カネカ製)を使用し、塗布厚みを片面あたり2μmとする以外は比較例1と同様の操作を

行い、フレキシブル金属張積層板を作製した。

[0198] 〔比較例4〕

コアフィルムとして、12．5μm厚のポリイミドフィルム(アピカル12．5NPP，株式会社カネカ製)を使用し、塗布厚みを片面あたり1．5μmとする以外は比較例1と同様の操作を行い、フレキシブル金属張積層板を作製した。

[0199] 各実施例、比較例で得られたポリイミドフィルムならびにフレキシブル金属張積層板の特性を評価した結果を表2、3に示す。

[0200] [表2]

	貯蔵弾性率変曲点(℃)	380℃の貯蔵弾性率(GPa)	tanδピークトップ(℃)	$\{(\alpha_1-\alpha_2)/\alpha_1\}\times 100$	引張弾性率(GPa)	吸湿膨張係数(ppm/℃)	線膨張係数(ppm/℃)	
							MD	TD
実施例1	298	1.04	348	80	6.5	12.5	11.6	11.9
実施例2	290	0.88	331	80	6.7	11.5	12.4	11.9
実施例3	295	0.80	344	83	6.3	12.4	12.2	12.1
実施例4	287	0.77	335	85	6.4	10.5	11.5	11.7
実施例5	299	1.00	346	79	6.3	12.1	11.7	11.9
実施例6	290	0.86	333	81	6.7	11.2	12.3	12.0
実施例7	294	0.77	344	82	6.2	12.6	12.5	12.6
実施例8	287	0.77	335	85	6.2	10.0	11.6	11.8
比較例1	278	0.6	310	77	6.0	7.8	12.4	12.0
比較例2	280	0.8	308	70	5.8	7.5	11.6	11.0
比較例3	—	2.7	—	—	4.4	15.5	16.4	15.5
比較例4	—	2.4	—	—	4.2	15.0	16.6	15.8
参考例1	280	1.10	335	82	7.2	12.0	10.5	10.4

※α_1；変曲点における貯蔵弾性率(GPa)
※α_2；380℃における貯蔵弾性率(GPa)
※比較例の接着フィルムに使用したコアフィルムの物性を記載

[0201] [表3]

	エッチング後寸法変化(%)		加熱後寸法変化(%)		接着強度(N/cm)	半田耐性	
	MD	TD	MD	TD		常態	吸湿
実施例9	-0.03	+0.03	-0.03	+0.04	13.5	○	○
実施例10	-0.03	+0.03	-0.03	+0.03	13.0	○	○
実施例11	-0.04	+0.04	-0.04	+0.03	12.5	○	○
実施例12	-0.03	+0.04	-0.04	+0.04	13.0	○	○
実施例13	-0.03	+0.04	-0.04	+0.04	12.0	○	○
実施例14	-0.03	+0.03	-0.04	+0.03	12.6	○	○
実施例15	-0.03	+0.04	-0.04	+0.04	11.8	○	○
実施例16	-0.04	+0.03	-0.04	+0.05	12.5	○	○
比較例1	-0.03	+0.04	-0.10	+0.06	9.0	○	○
比較例2	-0.04	+0.09	-0.13	+0.13	8.5	○	○
比較例3	-0.20	+0.25	-0.17	+0.20	12.5	○	×
比較例4	-0.23	+0.30	-0.22	+0.25	10.8	○	×

[0202] 比較例1～4に示すように、コアフィルムの貯蔵弾性率、tanδピークが規定範囲外である場合は、熱ラミネート時に材料にかかる応力を効率良く緩和できず、寸法変化率が大きくなるという結果となった。特に、接着フィルム厚が薄くなると、さらに寸法変化率が大きくなるという結果となっている。

[0203] これに対し、全ての特性が所定範囲内となっているコアフィルムを使用した実施例9～16では熱ラミネート法で作製しても寸法変化の発生が抑制される結果となった。特に、接着フィルム厚が薄い実施例13～16においても、実施例9～12と同等の寸法変化率となっている。また、貯蔵弾性率を制御しても接着強度や半田耐性には何ら影響がなく、実使用でも問題がない結果となっている。

[0204] 〔参考例1〕

ポリアミド酸の重合に使用する4, 4'－ODAを3, 4'－ジアミノジフェニルエーテル(「3, 4'－ODA」ともいう)に変更した以外は、実施列1と同様にして18μm厚のポリイミドフィルムを作製した。参考例1においては重合開始から、10000m長のフィルムを取得するまでに25時間を要した。

[0205] なお本発明は、以上説示した各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。

産業上の利用の可能性

[0206] 以上のように、本発明にかかるポリイミドフィルムは、フレキシブル金属張積層板を製造する際に発生する寸法変化を効果的に抑制する。そのため、特に、熱ロールラミネート法により積層体を製造する場合でもあっても、当該積層体に種々の加工を施したときに加熱による寸法変化の発生を抑えることが可能となる。

[0207] 従って、本発明は、ポリイミドを含む接着フィルムや積層体に代表される各種樹脂成形品を製造する分野に利用することができるだけでなく、さらには、このような接着フィルムや積層体を用いた電子部品の製造に関わる分野にも広く応用することが可能である。

請求の範囲

[1] 4, 4'－ジアミノジフェニルエーテルを含有する芳香族ジアミンと、芳香族酸二無水物とを反応させて得られるポリアミド酸を、イミド化して得られるポリイミドフィルムであって、下記(A)～(D)の条件、

(A)270℃～340℃の範囲内に貯蔵弾性率の変曲点を有する;と、

(B)損失弾性率を貯蔵弾性率で割った値であるtan δの、ピークトップが320℃～410℃の範囲内にある;と、

(C)380℃における貯蔵弾性率が0. 4GPa～2. 0GPaである;と、

(D)変曲点における貯蔵弾性率α_1(GPa)と、380℃における貯蔵弾性率α_2(GPa)が、$85 \geqq \{(\alpha_1 - \alpha_2)/\alpha_1\} \times 100 \geqq 65$を満足する;と、

を全て満たすことを特徴とするポリイミドフィルム。

[2] 上記ポリイミドフィルムが、下記の工程(a)～(c)、

(a)芳香族酸二無水物と、これに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る工程と、

(b)続いて、ここに芳香族ジアミン化合物を追加添加する工程と、

(c)さらに、全工程における芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンとが実質的に等モルとなるように芳香族酸二無水物を添加して重合する工程と、

を経ることによって得られたポリアミド酸溶液を、イミド化して得られることを特徴とする、請求項1に記載のポリイミドフィルム。

[3] 上記ポリイミドフィルムが、4, 4'－ジアミノジフェニルエーテルを、全ジアミン成分の10モル%以上50%モル%以下の範囲内で、使用して得られることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリイミドフィルム。

[4] 上記ポリイミドフィルムの引張弾性率が、6. 0GPa以上10GPa以下の範囲内であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム。

[5] 上記ポリイミドフィルムを、50℃、40%R. H. で3時間保持した後、50℃、80%R. H. で3時間保持した際の吸湿膨張係数が、13ppm／℃以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム。

[6] 上記ポリイミドフィルムの100℃～200℃における線膨張係数が、5ppm／℃以上1

5ppm／℃以下の範囲内であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム。

[7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のポリイミドフィルムの、少なくとも片面に、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けることを特徴とする接着フィルム。

[8] 上記熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度（Tg）が、230℃以上であることを特徴とする、請求項7に記載の接着フィルム。

[9] フィルム厚みが15μm以下であることを特徴とする、請求項7または8に記載の接着フィルム。

[10] 請求項7～9のいずれか1項に記載の接着フィルムに、金属箔を張り合わせて得られることを特徴とするフレキシブル金属張積層板。

[11] 一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いて、上記接着フィルムに、金属箔を貼り合わせて得られることを特徴とする請求項10に記載のフレキシブル金属張積層板。

[12] 上記の一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いて、接着フィルムに金属箔を貼り合わせる際に、非熱可塑性ポリイミド、またはガラス転移温度（Tg）がラミネート温度よりも50℃以上高い熱可塑性ポリイミドからなる保護材料を、金属箔とロールとの間に配してラミネートを行い、ラミネート後、冷却された段階で、保護材料を剥離して得られることを特徴とする、請求項11に記載のフレキシブル金属張積層板。

[13] ラミネート後、保護材料を剥離する前に、保護材料とフレキシブル金属張積層板とが密着している積層体を、加熱ロールに0．1～5秒間の範囲で接触させ、その後冷却して積層体から保護材料を剥離することを特徴とする、請求項12に記載のフレキシブル金属張積層板。

[14] 金属箔除去後に250℃、30分間の加熱を行う前後の寸法変化率が、MD方向およびTD方向共に、－0．04～＋0．04％の範囲にあることを特徴とする、請求項10～13のいずれか1項に記載のフレキシブル金属張積層板。

[15] 接着フィルムの厚みが15μm以下であり、かつ金属箔除去後に250℃、30分間の加熱を行う前後の寸法変化率が、MD方向およびTD方向共に、－0．05～＋0．05

％の範囲にあることを特徴とする、請求項10～13のいずれか1項に記載のフレキシブル金属張積層板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/308660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/18(2006.01), ***C09J7/02***(2006.01), ***B32B15/088***(2006.01), ***B32B27/34***(2006.01), ***C08G73/10***(2006.01), *C08L79/08*(2006.01)

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)
B32B15/088, B32B27/34, C08G73/10-73/16, C08J5/18, C08L79/08, C09J7/02-7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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.
A	JP 2000-297163 A (KANEKA Corp.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims & US 6335416 B1 & WO 00/011066 A1	1-15
A	JP 2001-072781 A (KANEKA Corp.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims & US 6350844 B1	1-15
A	JP 2000-159887 A (KANEKA Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims (Family: none)	1-15

☒ 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	Date of mailing of the international search report
15 June, 2006 (15.06.06)	27 June, 2006 (27.06.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/308660

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-126019 A (KANEKA Corp.), 15 May, 1998 (15.05.98), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 07-041556 A (KANEKA Corp.), 10 February, 1995 (10.02.95), Claims (Family: none)	1-15
P,A	JP 2005-200435 A (Kaneka Corp.), 28 July, 2005 (28.07.05), Claims & US 2004-097694 A1	1-15

Claims 1-15 involve extremely various polyimide films defined by material properties. However, the polyimide films which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the polyimide films claimed.

Therefore, a search was made only for the part which is supported by and disclosed in the description, i.e., the eight films described in Examples 1-8.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０８６６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C08J5/18*（2006.01），*C09J7/02*（2006.01），*B32B15/088*（2006.01），*B32B27/34*（2006.01），*C08G73/10*（2006.01），*C08L79/08*（2006.01）

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.　B32B 15/088, B32B 27/34, C08G 73/10-73/16, C08J 5/18, C08L 79/08, C09J 7/02-7/04

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2000-297163 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.10.24, 特許請求の範囲 & US 6335416 B1 & WO 00/011066 A1	1-15
A	JP 2001-072781 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001.03.21, 特許請求の範囲 & US 6350844 B1	1-15
A	JP 2000-159887 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.06.13, 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	1-15

☑　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

「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

「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）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １５．０６．２００６	国際調査報告の発送日 ２７．０６．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　２９４０ 中川　淳子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 10-126019 A（鐘淵化学工業株式会社）1998.05.15，特許請求の範囲　（ファミリーなし）	1-15
A	JP 07-041556 A（鐘淵化学工業株式会社）1995.02.10，特許請求の範囲　（ファミリーなし）	1-15
P,A	JP 2005-200435 A（株式会社カネカ）2005.07.28，特許請求の範囲 & US 2004-097694 A1	1-15

請求の範囲１－１５は、物性で規定された非常に多種多様のポリイミドフィルムを包含している。しかしながら、ＰＣＴ６条の意味において明細書に裏付けられ、また、ＰＣＴ５条の意味において開示されているのは、クレームされたポリアミドフィルムのごくわずかな部分にすぎない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている部分、すなわち、実施例１－８に記載された８つについてのみ行った。