

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4017034号

(P4017034)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007. 12. 5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007. 9. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 73/10 (2006. 01)

C O 8 G 73/10

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18

C O 8 L 79/08 (2006. 01)

C O 8 L 79:08

Z

請求項の数 2 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2002-278058 (P2002-278058)
 (22) 出願日 平成14年9月24日(2002. 9. 24)
 (62) 分割の表示 特願平8-189072の分割
 原出願日 平成8年7月18日(1996. 7. 18)
 (65) 公開番号 特開2003-155344 (P2003-155344A)
 (43) 公開日 平成15年5月27日(2003. 5. 27)
 審査請求日 平成15年7月17日(2003. 7. 17)
 審判番号 不服2004-24736 (P2004-24736/J1)
 審判請求日 平成16年12月2日(2004. 12. 2)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (74) 代理人 100094248
 弁理士 楠本 高義
 (72) 発明者 岡田 好史
 滋賀県大津市比叡辻2-1-2-144

合議体

審判長 井出 隆一

審判官 高原 慎太郎

審判官 福井 美穂

最終頁に続く

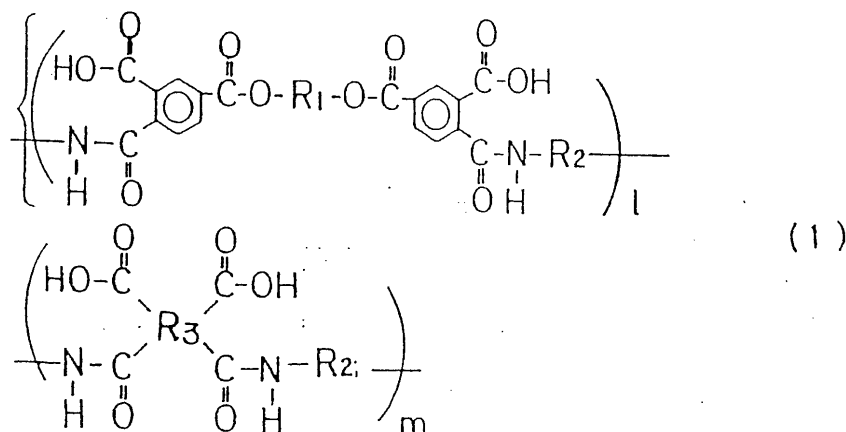
(54) 【発明の名称】 新規なポリイミドフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

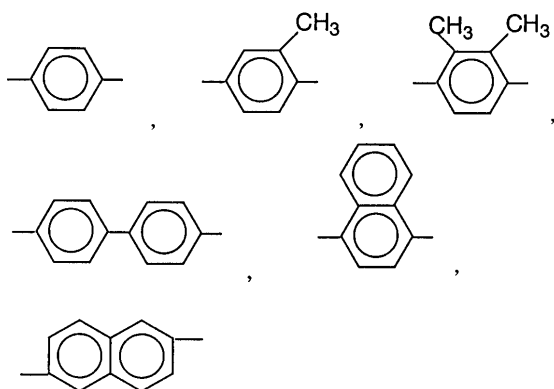
【請求項1】

一般式(1)化1

【化1】

(式中、R₁ は、化18

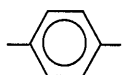
【化 1 8】



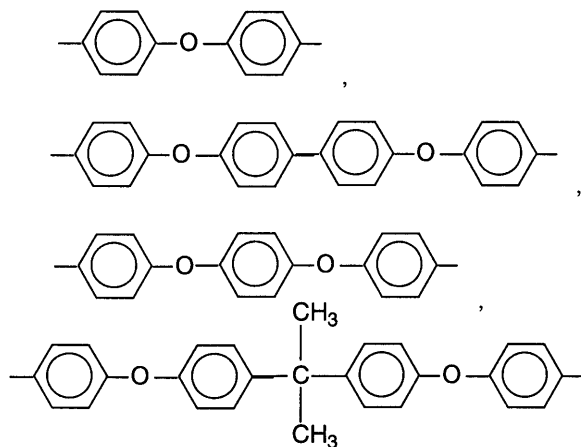
10

から選択される 2 価の有機基、 R_2 は、独立的に、化 1 9、

【化 1 9】

化 2 0

【化 2 0】

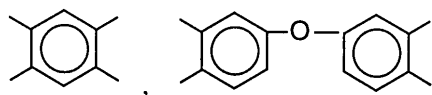


20

30

から化 1 9 を含んで選択される 2 種の 2 価の有機基、 R_3 は化 2 1

【化 2 1】



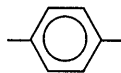
40

から選択される 4 価の有機基である。また、 1 は 2 以上の整数 m は 0 以上の整数を示し、 $m/1-9$ を満たす。) で表されるポリアミド酸共重合体の溶液を、化学的に脱水閉環して得られる、吸水率が 1.6 % 以下であり、吸湿膨張係数が 15 ppm 以下である新規なポリイミドフィルム。

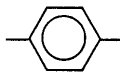
【請求項 2】

前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 2 2

【化 2 2】

であり、 R_2 が、化 2 3、

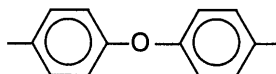
【化 2 3】



10

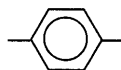
化 2 4

【化 2 4】



の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
 前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 2 5

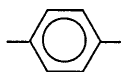
【化 2 5】



20

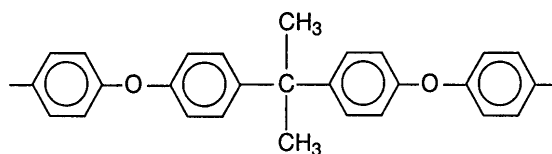
であり、 R_2 が、化 2 6、

【化 2 6】



化 2 7

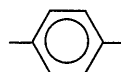
【化 2 7】



30

の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
 前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 2 8

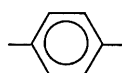
【化 2 8】



40

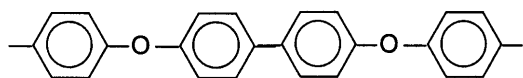
であり、 R_2 が、化 2 9、

【化 2 9】



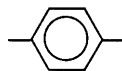
化 3 0

【化 3 0】



の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 3 1

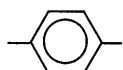
【化 3 1】



10

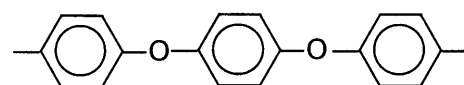
であり、 R_2 が、化 3 2、

【化 3 2】



化 3 3

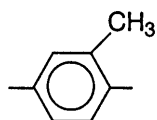
【化 3 3】



20

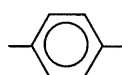
の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 3 4

【化 3 4】



であり、 R_2 が、化 3 5、

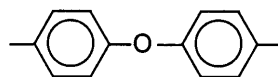
【化 3 5】



30

化 3 6

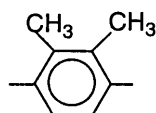
【化 3 6】



の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 3 7

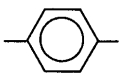
40

【化 3 7】



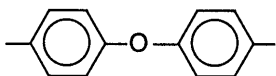
であり、 R_2 が、化 3 8、

【化 3 8】



化 3 9

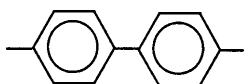
【化 3 9】



の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 4 0

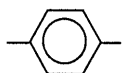
10

【化 4 0】



であり、 R_2 が、化 4 1、

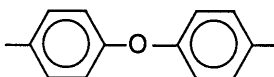
【化 4 1】



20

化 4 2

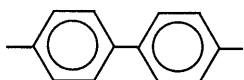
【化 4 2】



の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 4 3

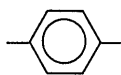
【化 4 3】

30



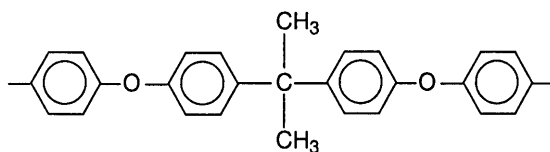
であり、 R_2 が、化 4 4、

【化 4 4】



化 4 5

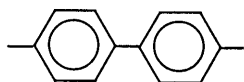
【化 4 5】



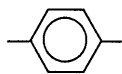
の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 4 6

40

【化 4 6】

であり、 R_2 が、化 4 7、

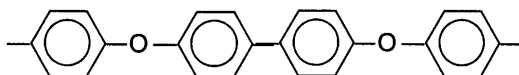
【化 4 7】



10

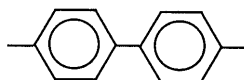
化 4 8

【化 4 8】



の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
 前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 4 9

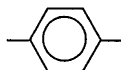
【化 4 9】



20

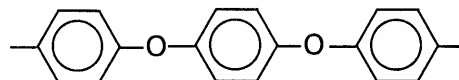
であり、 R_2 が、化 5 0、

【化 5 0】



化 5 1

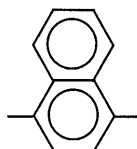
【化 5 1】



30

の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
 前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 5 2

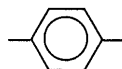
【化 5 2】



40

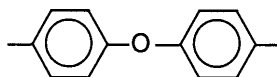
であり、 R_2 が、化 5 3、

【化 5 3】



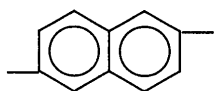
化 5 4

【化 5 4】



の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 5 5

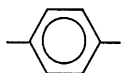
【化 5 5】



10

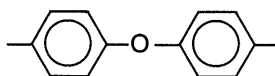
であり、 R_2 が、化 5 6、

【化 5 6】



化 5 7

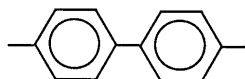
【化 5 7】



20

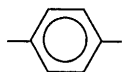
の 2 種であり、 m が 0 である前記ポリアミド酸共重合体、
前記一般式 (1) 中、 R_1 が化 5 8

【化 5 8】



であり、 R_2 が、化 5 9、

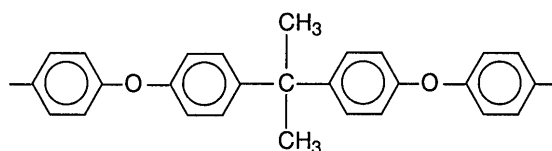
【化 5 9】



30

化 6 0

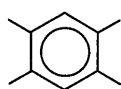
【化 6 0】



40

の 2 種であり、 m が 1 以上であり、 R_3 が化 6 1

【化 6 1】

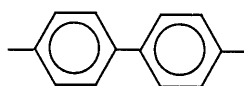


である前記ポリアミド酸共重合体、

50

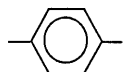
前記一般式(1)中、 R_1 が化62

【化62】



であり、 R_2 が、化63、

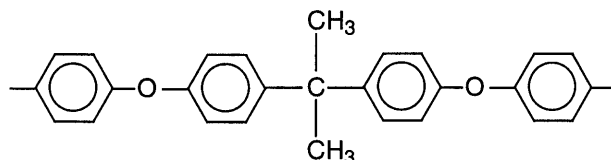
【化63】



10

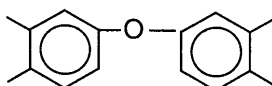
化64

【化64】



の2種であり、 m が1以上であり、 R_3 が化65

【化65】



20

である前記ポリアミド酸共重合体、

から選択されるポリアミド酸共重合体の溶液を化学的に脱水閉環して得られる、請求項1に記載する新規なポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なポリイミドフィルムに関するものである。詳しくは、低熱膨張性、低吸水性、低吸湿膨張性などの優れた特性を有し、フレキシブルプリント基板用ベースフィルム、TAB用キャリアテープあるいは積層板用樹脂等に好適に供することができる新規なポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来技術】

一般に、ポリイミドフィルムは、種々の有機ポリマーのなかでも、その優れた耐熱性・低温特性・耐薬品性・電気特性などから、電気・電子機器用途の材料として、さらに宇宙、航空分野から電子通信分野まで、幅広く用いられている。特に最近では、単に耐熱性に

40

【0003】

例えば、フレキシブルプリント基板用ベースフィルムやTAB（テープオートメーテッドボンディング）用キャリアテープ、あるいは積層板用樹脂としては、弾性率が高く、吸湿膨張係数が小さいことが望まれている。しかし、これらの性能を十分に満足するポリイミドフィルムは、現在のところ得られてはいない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このようなポリイミドを得るためには、ポリイミド主鎖をできる限り剛直にして低熱膨張性を発現することが必要である。しかし、ポリイミド主鎖を構成する原料として既存の

50

最も剛直な構造を持つピロメリット酸二無水物を用いてポリイミドを合成すると、高弾性を容易に発現することができるが、イミド基の分極が大きくなり、低吸湿性を発現することができない。また、吸水率を低くするために、フッ素系樹脂を導入することが考えられるが、製造コストがかさむこと、酸無水物の反応性が低下することが予想され好ましくなかった。

【0005】

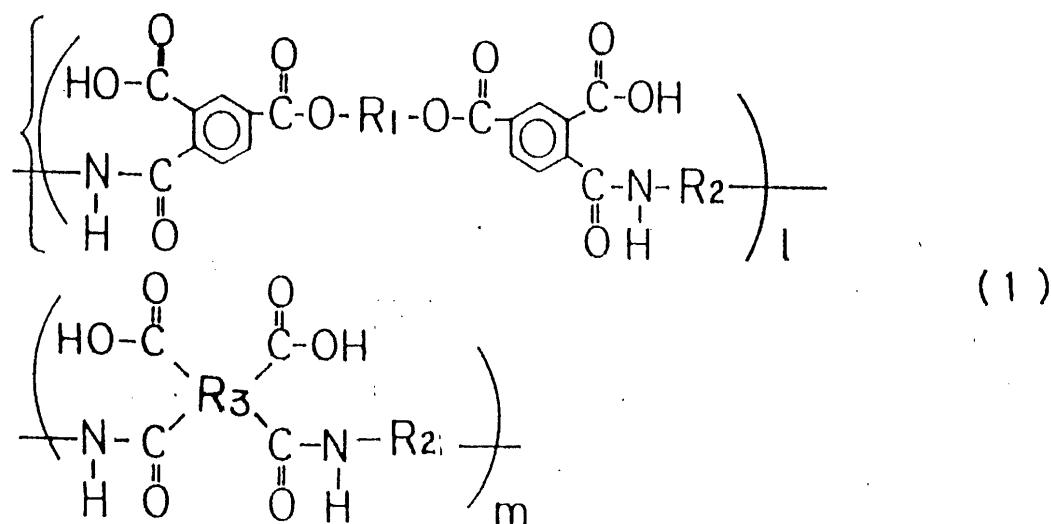
そこで、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するポリイミドフィルムに想到することにより、上記従来の問題点を解決し初期の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

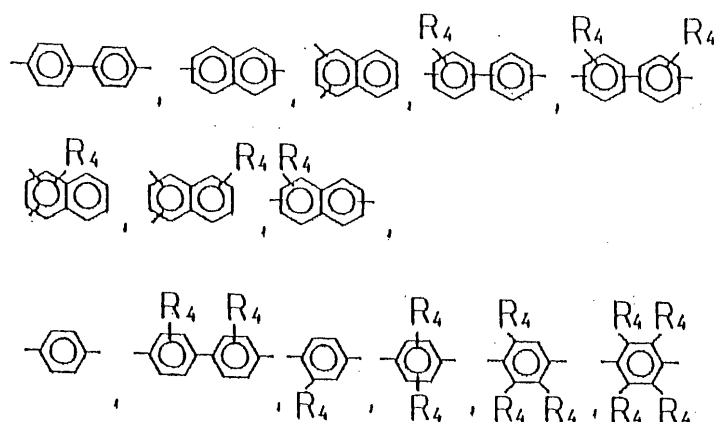
この目的を達成するための本発明に係る新規なポリイミド（熱可塑性ポリイミドは除く。）フィルムの要旨とするところは、一般式（1）化5

【化5】



（式中、 R_1 は、化6

【化6】



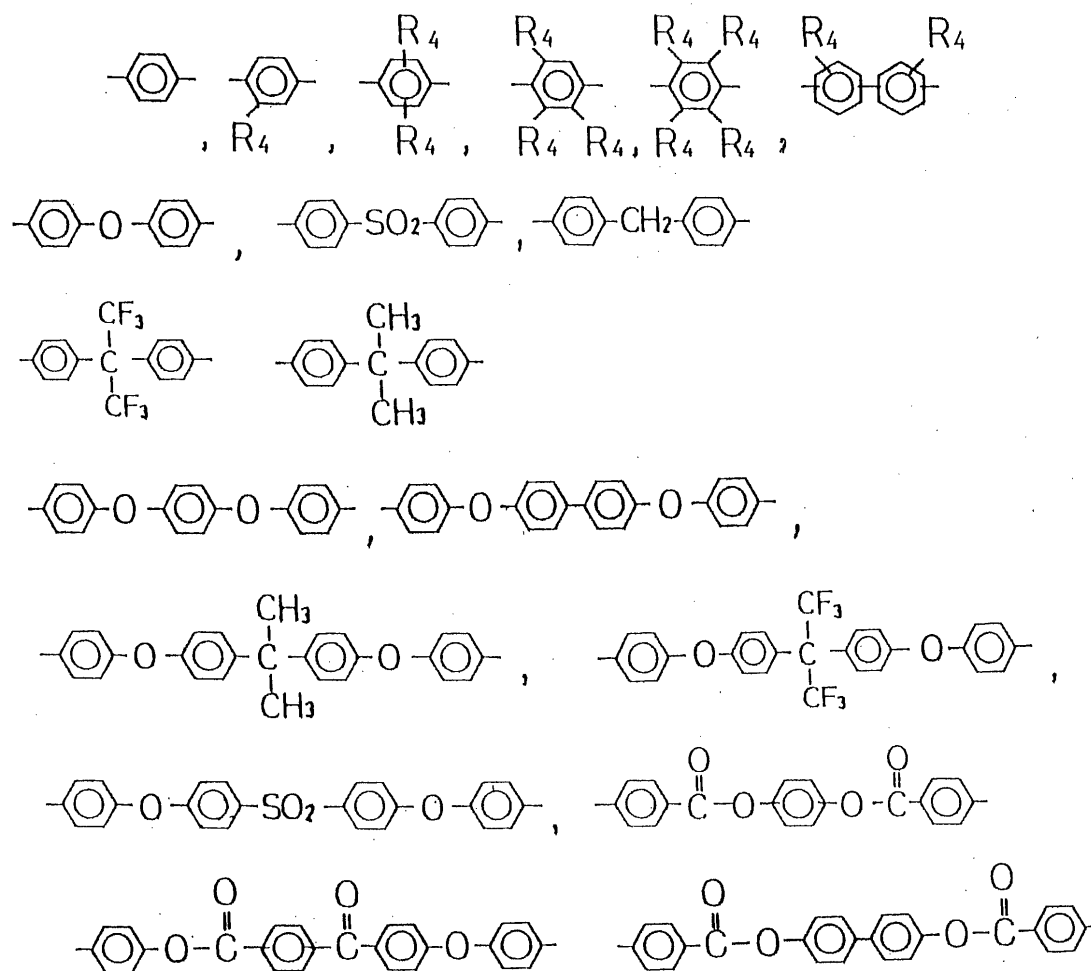
から選択される2価の有機基、 R_2 は1種以上の2価の有機基、 R_3 は1種以上の4価の有機基であり、また、式中、 R_4 は、 CH_3 、 Cl 、 Br 、 F 、 CH_3

O - を示す。また、 l 、 m は0以上の整数を示し、 $0 \leq m/l \leq 9/10$ を満たす。
)で表されるポリアミド酸共重合体の溶液を、化学的に脱水閉環して得られる、吸水率が1.6%以下であり、吸湿膨張係数が15ppm以下であることにある。また、前記脱水閉環後、400℃以上での加熱工程を経て得られることにある。

【0007】

また、前記一般式(1)中、 R_2 は化7

【化7】

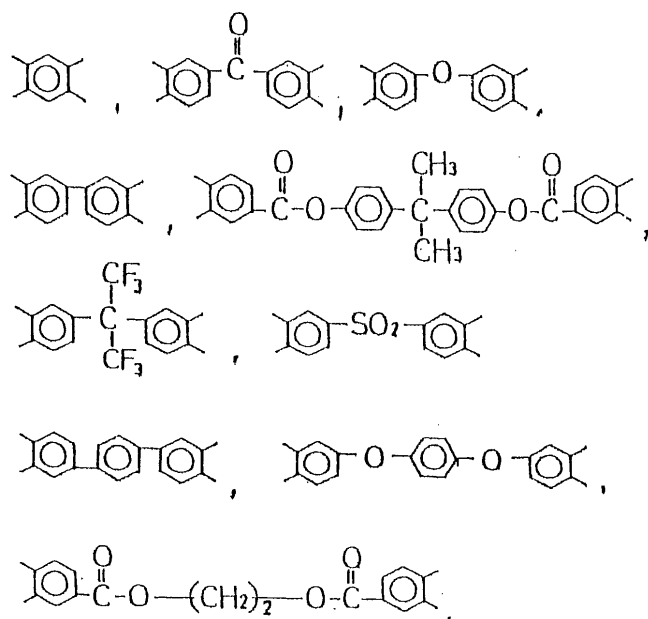


10

20

から選択される2価の有機基であり、 R_3 は化8

【化8】



30

40

から選択される4価の有機基であることにある。

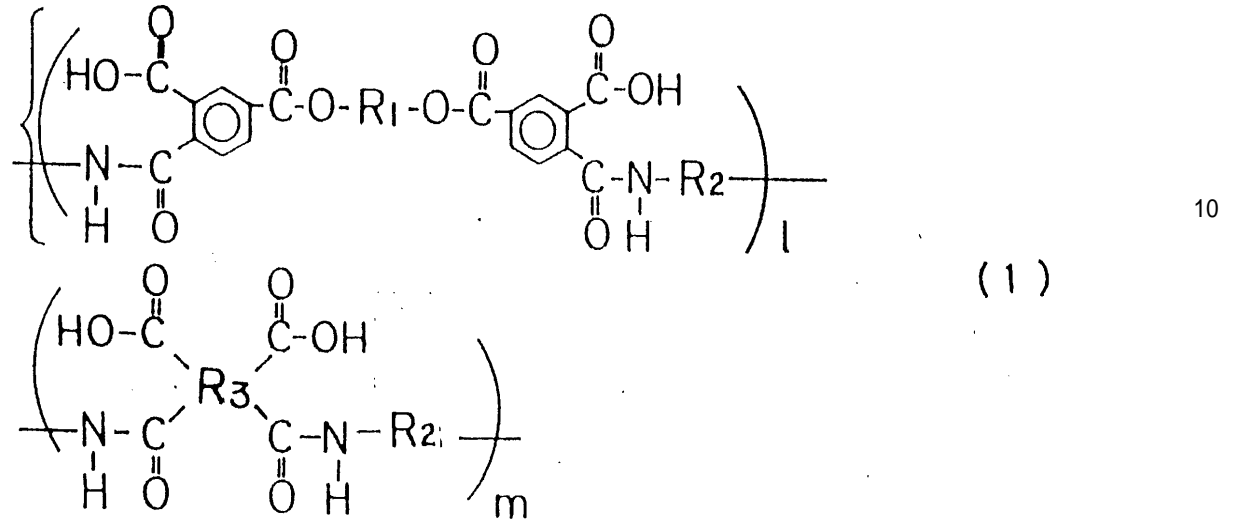
【0008】

50

【発明の実施の形態】

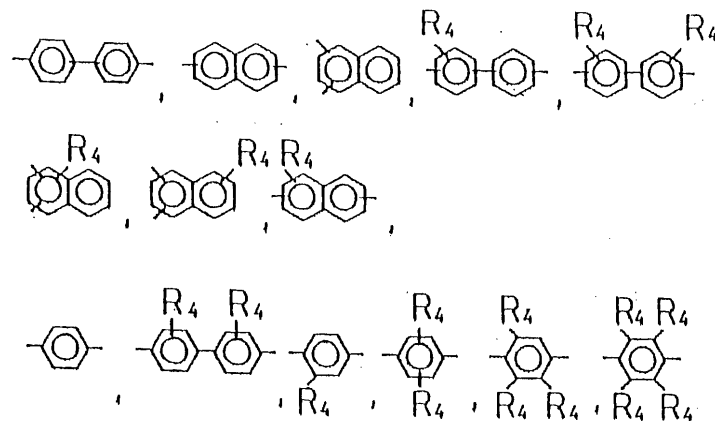
本発明に係るポリイミドフィルムは、低熱膨張性、低吸水性、低吸湿膨張性などの優れた特性を有する。詳しくは、一般式(1)化9

【化9】



(式中、 R_1 は、化10

【化10】



から選択される2価の有機基、 R_2 は1種以上の2価の有機基、 R_3 は1種以上の4価の有機基、 R_4 は CH_3 、 Cl 、 Br 、 F 、 CH_3 、 O を示す。 l, m は0以上の整数を示し、 $0 \leq m/l \leq 9, 10$ を満たす。)を、脱水閉環して得られることを特徴とする。

【0009】

以下に、本発明に係るポリイミドフィルムの製造方法について詳細に述べる。

【0010】

このポリイミドフィルムは、その前駆体であるポリアミド酸共重合体を脱水閉環して得られるが、このポリアミド酸溶液は、酸無水物とジアミン成分を実質的に等モル使用し、有機極性溶媒中で重合して得られる。まず、ポリアミド酸共重合体溶液の製造方法について述べる。

【0011】

まず、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気中において、一般式(2)



(式中、 R_2 は2価の有機基を示す。)で表される1種あるいは、2種のジアミンを有機溶媒に溶解、あるいは、スラリー状に拡散させる。この溶液に、一般式(3)化11

【化11】

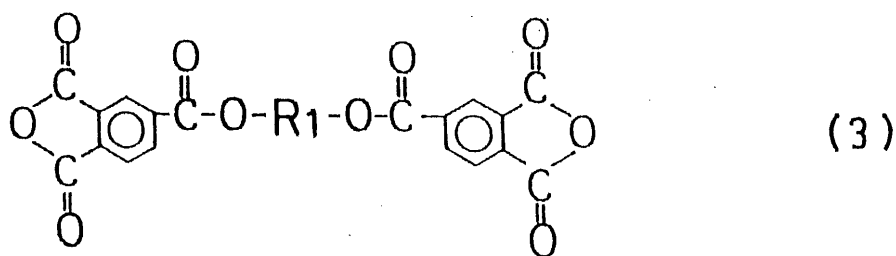
10

20

30

40

50



(式中、 R_1 は2価の有機基を示す。)で表される少なくとも1種の芳香族ジエステル酸二無水物と、一般式(4)化12

10

【化12】



(式中、 R_3 は4価の有機基を示す。)で表される少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物の混合物を固体の状態または有機溶媒溶液の状態で添加し、ポリアミド酸重合体の溶液を得る。

20

【0012】

この時の反応温度は、 -20 から 100 、望ましくは、 60 以下が好ましい。反応時間は、 30 分から 12 時間程度である。

【0013】

また、この反応において、上記添加手順とは逆に、まずエステル酸二無水物とテトラカルボン酸二無水物の混合物を有機溶媒中に溶解または拡散させ、該溶液中に前記ジアミンの固体若しくは有機溶媒による溶液若しくはスラリーを添加させてもよい。また、同時に混合して反応させてもよく、酸二無水物成分、ジアミン成分の混合順序は限定されない。

30

【0014】

なお、ポリアミド酸の生成反応に使用される有機溶媒としては、例えば、ジエチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N,N -ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、 N -メチル-2-ピロリドン、 N -ピニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、 o -、 m -、または p -クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ -ブチロラクトン等をあげることができる。これらを1種類の溶媒のみで用いることも、2種以上からなる混合溶媒で用いることもできる。更には、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素を混合して使用することも可能である

40

【0015】

また、これらの極性溶媒とポリアミド酸の非溶媒とからなる混合溶媒の用いることもできる。ポリアミド酸の非溶媒としてはアセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ等を挙げることができる。更にキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の一部使用も可能である。

【0016】

このポリアミド酸は各々前記の有機極性溶媒中に $5 \sim 40$ 重量%、好ましくは $10 \sim 30$ 重量%溶解されているのが取扱いの面からも望ましい。

【0017】

50

生成されるポリアミド酸の分子量は、ポリイミドフィルムの強度を維持するためには、数平均分子量が1万以上100万が好ましい。平均分子量が1万未満では、できあがったフィルムが脆くなり、一方100万を超えるとポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなって、好ましくない。

【0018】

かかる反応において、酸二無水物成分の割合は、前記一般式(3)で表されるエステル酸二無水物と前記一般式(4)で表されるテトラカルボン酸二無水物のモル比が、10/90~100/0の範囲であるように用いるのが好ましい。

【0019】

また、前記一般式(2)で表されるジアミンは、酸二無水物成分の総量と等モル量用いるのが好ましい。

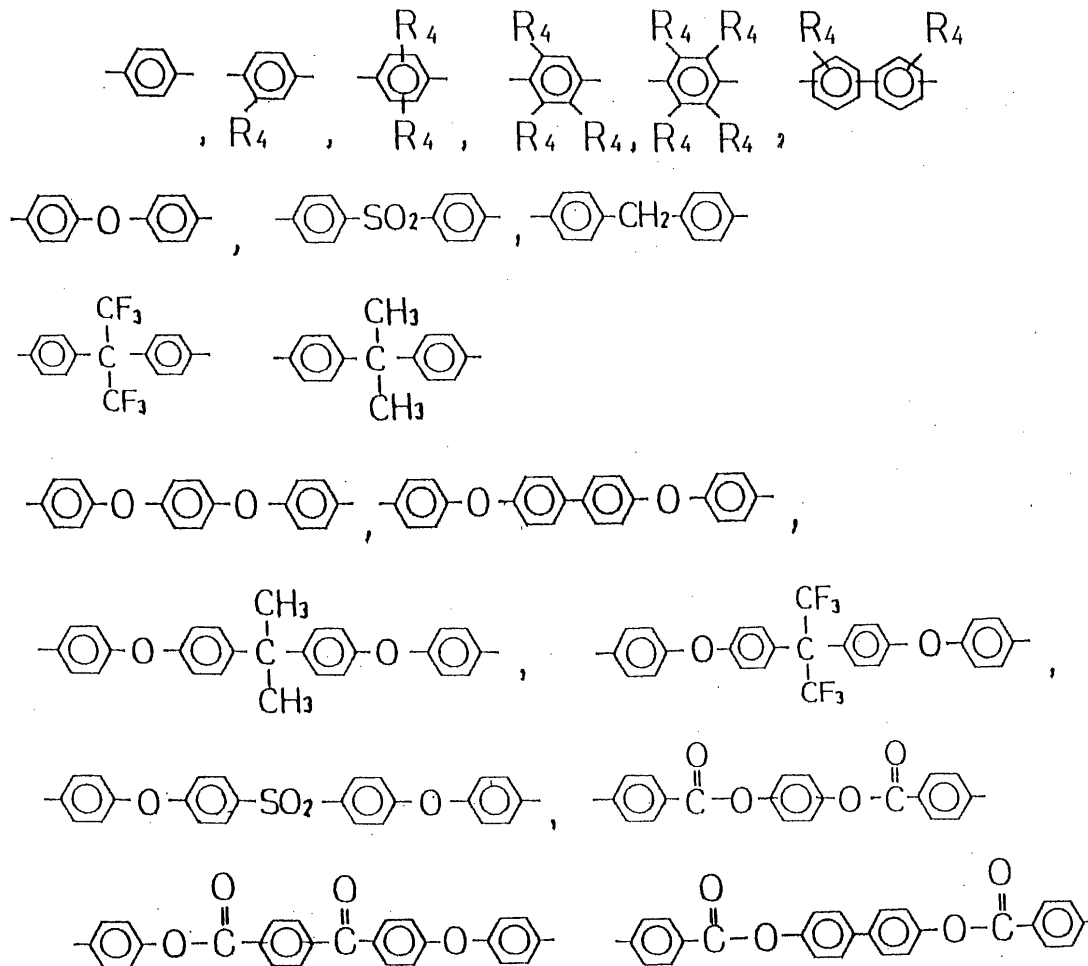
【0020】

更に詳しくは、本発明に用いられるジアミン成分は、一般式(2)



(式中、 R_2 は、化13

【化13】

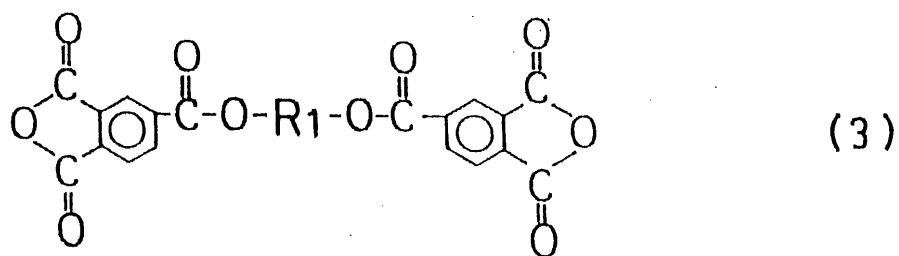


で表される2価の有機基を示し、式中 R_4 は、 CH_3 - , Cl - , Br - , F - , C_6H_5 - を示す。)で表されるジアミン成分から選択される。

【0021】

また、本発明に用いられる酸無水物は、本質的に種々の酸二無水物が使用可能であるが、より具体的には、諸特性のバランスから、一般式(3)化14

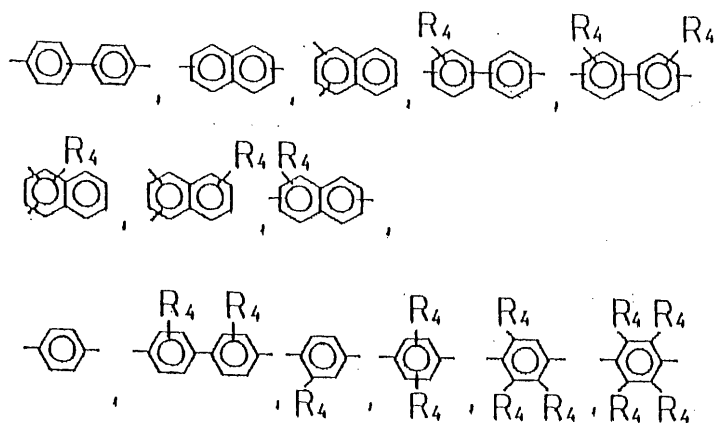
【化14】



(式中、 R_1 は化15

【化15】

10



20

で表される2価の有機基を示し、式中、 R_4 は、 CH_3 - , Cl - , Br - , F - , CH_3 O - を示す。)から選択される芳香族ジエステル酸二無水物及び、一般式(4)

化16

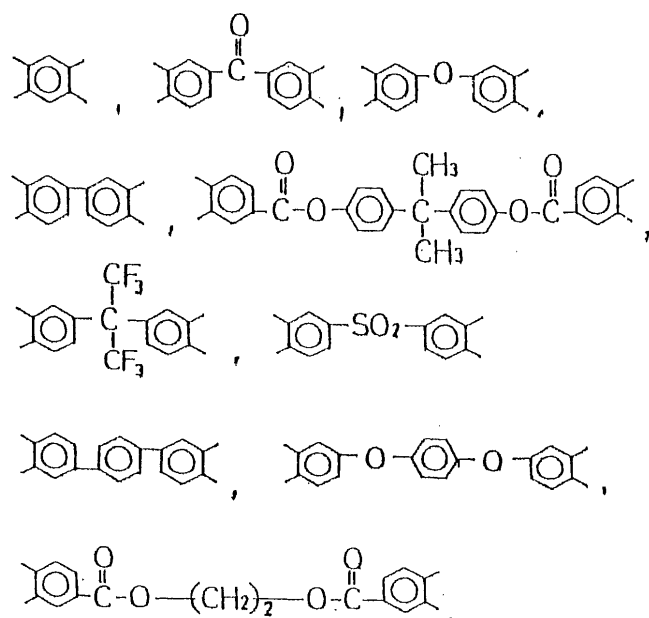
【化16】



30

(式中、 R_3 は化17

【化17】



10

で表される4種の有機基を示す。)から選択されるテトラカルボン酸二無水物を使用することが好ましい。

20

【0022】

なお、本発明に用いられる酸成分のモノマーは、ベンゼンやトルエン等の溶媒中、ピリジンの存在下で無水トリメリット酸クロリドとフェノール類との反応あるいは、高沸点溶媒中、無水トリメリット酸とジアセテート類とエステル交換反応による方法等により得られる。

【0023】

つぎに、このポリアミド酸共重合体の溶液からポリイミド共重合体を得る為には、熱的方法、又は脱水剤を用いる化学的方法のいずれかの方法を用いて脱水閉環(イミド化)すればよい。

【0024】

例を挙げて説明すると、化学的に脱水閉環する方法では、まず、上記ポリアミド酸共重合体またはその溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを加え、支持板やPET等の有機フィルム、ドラム又はエンドレスベルト等の支持体上に流延または塗布して膜状とし、有機溶媒を蒸発させることにより自己支持性を有するポリアミド酸の膜を得る。この有機溶媒の蒸発は150℃以下の温度で約5分から90分間行うのが好ましい。

30

【0025】

次いで、これを支持体より引き剥がし端部を固定する。その後、約100℃～500℃まで徐々に加熱することによりイミド化し、冷却後これより取り外し本発明に係るポリイミドフィルムを得る。

【0026】

また、熱的に脱水閉環する方法では、ポリアミド酸溶液を支持板やPET等の有機フィルム、ドラムまたエンドレスベルト等の支持体上に流延または塗布して膜状とし、化学的に脱水する場合と同様の方法で処理する。

40

【0027】

熱的にイミド化する方法と化学的にイミド化する方法とを比較すると、化学的方法によるほうが得られたポリイミドフィルムの伸びが優れたものとなり、また、機械的強度が大きく、かつ線膨張係数が小さくなる等の機械的特性が良好となること、また化学的方法によるほうが、短時間でイミド化することができる等の利点がある。なお、熱的にイミド化する方法と化学的にイミド化する方法とを併用することも可能である。

【0028】

50

更に加熱して乾燥させつつイミド化させ、本発明のポリイミド重合体からなるポリイミドフィルムを得る。加熱の際の温度は、110 から550 の範囲の温度が好ましい。加熱の際の昇温速度には特に制限はないが、徐々に加熱して最高温度が上記の温度になるようにするのが好ましい。加熱時間はフィルム厚みや最高温度によって異なるが一般的には最高温度に達してから10秒から10分の範囲が好ましい。自己支持性を有する膜を加熱して乾燥・イミド化する際は、自己支持性を有する膜を支持体から引き剥がし、その状態で端部を固定して加熱することにより線熱膨張係数が小さい重合体を得られる。

【0029】

上記のようにして、得られた一般式(1)で表されるポリイミド重合体におけるブロック単位の繰り返し数 l 、 m は0以上の整数を示し、 $0 \leq m \leq 9$ 、 $l \geq 0$ を満たす。

10

【0030】

ここでいう脱水剤としては、例えば無水酢酸等の脂肪族酸二無水物、芳香族酸二無水物などが挙げられる。また、触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

【0031】

また、ポリイミドはポリイソイミドと等価体であることは周知のことであるが、イソイミド構造を選択すれば溶媒溶解性を向上させることも可能である。ポリイソイミド重合体を得るためには上述した化学的閉環剤をジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)等のジイミド及び/またはトリフルオロ酢酸等のカルボン酸に置きかえた上で、該ポリイミド生成と同様の反応を行えばよい。

20

【0032】

また、このポリイミドフィルムの前駆体であるポリアミド酸共重合体溶液に、ナイロン、ポリ酢酸ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメタクリル酸メチル等の熱可塑性樹脂等の有機添加剤、あるいはガラス繊維等無機のフィラー類、あるいは各種の強化剤を配合してフィルムを得てもよく、これらを配合することにより、機械的強度、接着性などの諸特性をさらに向上させることが可能である。

【0033】

上記製法により得られた本発明に係る新規なポリイミドフィルムは、低熱膨張性、低吸水性、低吸湿膨張性などの優れた特性を有している。具体的には、吸水率が1.6%以下であり、吸湿膨張係数が15ppm以下であるため、本発明のポリイミドフィルムは、フレキシブルプリント基板用ベースフィルムやTAB用キャリアテープあるいは積層板用樹脂として用いられる等、今後の高密度実装用途に対応すべき電子回路部品材料として好適に用いることが可能である。

30

【0034】

以上、本発明に係る新規なポリイミドフィルムの有用性を明らかにすべく、応用例の1つを説明したが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲内で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施しうるものである。

【0035】

40

【実施例】

まず、本発明に係るポリイミドフィルムの生成に供する酸成分の製造例を説明する。

【0036】

(製造例1)

酸成分：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)の合成

滴下ロート、還流冷却管のついた3000mlの3口フラスコの無水トリメリット酸クロリド510g(2.4モル)、トルエン1000mlを入れ、約80℃で攪拌する。ヒドロキノン132g(1.2モル)をトルエン1200ml、ピリジン240mlに溶かし、上記の3口フラスコに滴下ロートより滴下する。滴下後、約2時間還流攪拌を行い、冷却後、沈殿を濾別し、白色固体を得た。この白色固体を3リットルの水で洗浄後、無水

50

酢酸で還流攪拌を約2時間行い、濾別する。濾別により得た白色固体をDMFにより再結晶し、380gの白色固体を得た。

【0037】

(製造例2)

酸成分：p-メチルフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の合成
ヒドロキノンの代わりに、メチルヒドロキノン147.6g(1.2モル)を用いる
以外は、製造例1と同様にして白色の固体350gを得た。

【0038】

(製造例3)

酸成分：p-(2,3-ジメチルフェニレン)ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の合成

10

ヒドロキノンの代わりに、2,3-ジメチルヒドロキノン165.6g(1.2モル)を用いる以外は製造例1と同様にして白色の固体400gを得た。

【0039】

(製造例4)

酸成分：p-ピフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の合成
滴下ロート、還流冷却管のついた3000mlの3口フラスコの無水トリメリット酸クロリド510g(2.4モル)、トルエン1000mlを入れ、約80℃で攪拌する。4,4'-ジヒドロキシビフェニル223.2g(1.2モル)をトルエン1200ml、ピリジン240mlに溶かし、上記の3口フラスコに滴下ロートより滴下する。滴下後、約2時間還流攪拌を行い、冷却後、沈殿を濾別し、白色固体を得た。この白色固体を3リットルの水で洗浄後、無水酢酸で還流攪拌を約2時間行い、濾別する。濾別により得た白色固体をDMFにより再結晶し、400gの白色固体を得た。

20

【0040】

(製造例5)

酸成分：1,4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル酸二無水物)の合成
ヒドロキノンの代わりに、1,4-ジヒドロキシナフタレン192.0g(1.2モル)を用いる以外は、製造例4と同様にして白色の固体380gを得た。

【0041】

(製造例6)

酸成分：2,6-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の合成
ヒドロキノンの代わりに、2,6-ジヒドロキシナフタレン192.0g(1.2モル)を用いる以外は製造例4と同様にして白色の固体385gを得た。

30

【0042】

次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、実施例中、ODAは4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、BAPPは、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、BAPBは、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、TPE-Qは、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、p-PDAは、パラフェニレンジアミン、PMDAは無水ピロメリット酸、DMFはジメチルホルムアミドを表す。

40

【0043】

(実施例1)

セパラブルフラスコに、NMPとp-PDAを2当量、ODAを1当量とり、ジアミン化合物が完全に溶解するまで室温でよく攪拌した。つぎに、製造例1で示した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)2.85当量を粉体で加え、その後40分攪拌した。そして、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)0.15当量をNMPに溶かし、徐々に加え、このあと1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のNMP溶液を得た。なお、NMPの使用量はジアミン類より芳香族テトラカルボン酸二無水物類のモノマー仕込み濃度が、18重量%となるようにした。

【0044】

50

つぎに、ポリアミド酸溶液を無水酢酸、ピコリンと混合し、ガラス板上に流延塗布し、約 100 に約 5 分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定し、その後約 100 で約 5 分間、約 200 で、約 5 分間、約 300 で約 5 分間加熱し、約 400 で約 5 分間加熱し、脱水閉環乾燥し、約 50 μm のポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

【0045】

なお、熱膨張係数は、窒素気流下で理学電気製 TMA 8140 により測定した 100 ~ 200 での熱膨張係数をいう。吸水率は、フィルムを 150 で 30 分間乾燥させたものの重量を W_1 とし、24 時間蒸留水に浸したあと表面の水滴を拭き取ったものの重量を W_2 とし、下記式より算出する。

$$\text{吸水率}(\%) = (W_2 - W_1) \div W_1 \times 100$$

【0046】

吸湿膨張係数は、50 30% Rh の環境試験機に 24 時間放置し、フィルム寸法を測定し (L_1)、次ぎにそのフィルムを 50 80% Rh の環境試験機に 24 時間放置し、フィルム寸法を測定し (L_2)、下記式より算出する。

$$\text{吸湿膨張係数}(\text{ppm}) = (L_2 - L_1) \div L_1 \div (80 - 30) \times 10^6$$

【0047】

弾性率は、ASTM D882 による。

【0048】

【表 1】

10

20

	弾性率 ／kg/mm ²	熱膨張係数 ／10 ⁻⁵ ℃ ⁻¹	吸水率 ／%	吸湿膨張係数 ／p pm
実施例 1	800	1.1	0.9	5
実施例 2	700	1.7	0.6	6
実施例 3	720	1.6	0.7	6
実施例 4	750	1.7	0.7	6
実施例 5	750	1.4	0.9	6
実施例 6	700	1.6	0.8	7
実施例 7	800	1.0	0.8	5
実施例 8	700	1.6	0.5	6
実施例 9	720	1.6	0.6	6
実施例 10	750	1.7	0.6	6
実施例 11	760	1.4	0.9	6
実施例 12	700	1.6	0.8	7
参照例 1	600	2.2	1.2	10
参照例 2	550	2.5	0.8	11
参照例 3	550	2.5	1.0	11
参照例 4	570	2.4	1.2	11
参照例 5	580	2.3	1.2	11
参照例 6	550	3.0	1.2	13
参照例 7	580	2.2	1.2	10
参照例 8	540	2.5	0.9	11
参照例 9	530	2.5	0.9	11
参照例 10	570	2.5	1.2	11
参照例 11	580	2.3	1.3	11
参照例 12	550	3.0	1.3	13
実施例 13	900	1.0	0.6	5
実施例 14	900	1.3	0.5	6
比較例 1	330	3.2	3.0	20

10

20

30

1

【0049】

40

(実施例2)

ODAの代わりに、BAPP1当量を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0050】

(実施例3)

ODAの代わりに、BAPB1当量を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0051】

50

(実施例 4)

ODAの代わりに、TPE-Qを1当量を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50 μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0052】

(実施例 5)

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)の代わりに、製造例2で示したp-メチルフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)3当量を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50 μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

10

【0053】

(実施例 6)

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)の代わりに、製造例3で示したp-(2,3-ジメチルフェニレン)ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)3当量を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50 μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0054】

(実施例 7)

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)の代わりに、製造例4で示した4,4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸二無水物)2.85当量を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50 μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

20

【0055】

(実施例 8)

ODAの代わりに、BAPP1当量を用いる以外は、実施例7と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50 μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0056】

30

(実施例 9)

ODAの代わりに、BAPB1当量を用いる以外は、実施例7と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50 μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0057】

(実施例 10)

ODAの代わりに、TPE-Q1当量を用いる以外は、実施例7と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50 μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0058】

40

(実施例 11)

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)の代わりに、製造例5で示した1,4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル酸二無水物)2.85当量を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド酸を得、実施例1と同様の方法で約50 μmのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0059】

(実施例 12)

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)の代わりに、製造例6で示した2,6-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル酸二無水物)2.85当量

50

を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド酸を得、実施例 1 と同様の方法で約 50 μm のポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

【0060】

(参照例 1 ~ 12)

実施例 1 ~ 12 で用いたアミド酸溶液をテフロンコートした SUS 板の上に流延塗布し、約 100 で約 30 分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定し、その後約 100 で約 30 分間、約 200 で約 60 分間、約 300 で約 60 分間加熱し、約 400 で約 30 分間加熱し、脱水閉環乾燥し、約 50 μm のポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

10

【0061】

(実施例 13)

セパラブルフラスコに、NMP と p-PDA を 2 当量、BAPP を 1 当量とり、ジアミン化合物が完全に溶解するまで室温で攪拌した。つぎに、製造例 4 で示した 4,4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸二無水物) 2 当量を粉体で徐々に加え、その後 40 分攪拌した。PMDA 0.85 当量を粉体で徐々に加え、その後 40 分攪拌した。そして、PMDA 0.15 当量を NMP に溶かし、徐々に加え、このあと 1 時間冷却し、ポリアミド酸の NMP 液を得た。なお、NMP の使用量はジアミン類及び芳香族テトラカルボン酸二無水物類のモノマー仕込み濃度が、18 重量% となるようにした。実施例 1 と同様の方法で約 50 μm のポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

20

【0062】

(実施例 14)

PMDA の代わりに、オキシジフタリックアシッド(ODPA) 0.85 当量を粉体で、0.15 当量を NMP 溶液で加える以外は、実施例 13 と同様にして、ポリアミド酸の NMP 溶液を得た。このポリアミド酸の NMP 溶液から実施例 1 と同様の方法で、約 50 μm のポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

【0063】

(比較例 1)

先の実施例 1 と同様の方法により、PMDA と ODA を等モルずつ用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

30

【0064】

【発明の効果】

以上、具体的な実施例で示したように、本発明に係るポリイミドフィルムは、特定のエステル酸無水物を用いたポリアミド酸重合体から得られる。本発明によれば、高弾性、適度な線膨張係数、適度な柔軟性、低吸湿膨張性、低吸湿性を有する有用なポリイミドフィルムを得ることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-036506(JP,A)
特開平06-234959(JP,A)
特開平07-058428(JP,A)
特開昭50-083499(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08G73/00-73/26,C08J5/00-5/24,C08L79/00-79/08