(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
2012 年 3 月 15 日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/033115 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/00 (2006.01) *B29K 79/00* (2006.01)
B29C 55/04 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070330

(22) 国際出願日: 2011 年 9 月 7 日(07.09.2011)

(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 2010-199872 2010 年 9 月 7 日(07.09.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人京都工芸繊維大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町１番地 Kyoto (JP). イビデン株式会社(IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町２丁目１番地 Gifu (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 保治(YAMADA, Yasuharu) [JP/JP]; 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町１番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内 Kyoto (JP). 酒井 純(SAKAI, Jun) [JP/JP]; 〒5030027 岐阜県大垣市笠縫町１００－１ イビデン株式会社 大垣中央事業場内 Gifu (JP). 谷江 俊輔(TANIE, Shunsuke) [JP/JP]; 〒5030027 岐阜県大垣市笠縫町１００－１ イビデン株式会社 大垣中央事業場内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 中島 三千雄, 外(NAKASHIMA, Michio et al.); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目１６番２２号 名古屋ダイヤビルディング１号館 中島国際特許事務所 Aichi (JP).

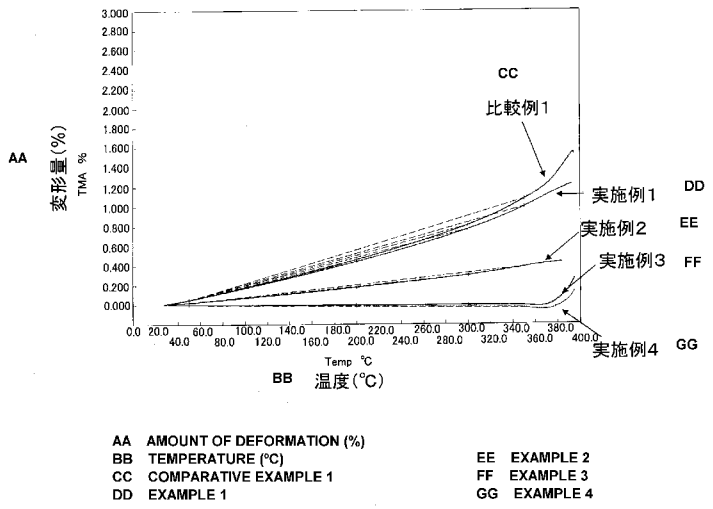
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) **Title**: MULTIBRANCHED POLYIMIDE-BASED MATERIAL, HEAT-RESISTANT FILM, AND METHOD FOR PRODUCING MULTIBRANCHED POLYIMIDE-BASED FILM

(54) 発明の名称 : 多分岐ポリイミド系材料、耐熱性フィルム、及び多分岐ポリイミド系フィルムの製造方法

[図1]



AA AMOUNT OF DEFORMATION (%)
BB TEMPERATURE (°C)
CC COMPARATIVE EXAMPLE 1
DD EXAMPLE 1
EE EXAMPLE 2
FF EXAMPLE 3
GG EXAMPLE 4

(57) **Abstract**: Provided are a multibranched polyimide-based material which exhibits excellent mechanical properties and also excellent dimensional stability, a heat-resistant film, and a method for producing a multibranched polyimide-based film. A multibranched polyimide-based material which has an average linear thermal expansion coefficient at 50 to 250°C of -1.0 to 28.0 ppm/°C is formed by polymerizing pyromellitic anhydride (PMDA) and 1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene (TAPOB).

(57) 要約: 優れた機械的特性と共に優れた寸法安定性をも発揮する多分岐ポリイミド系材料、耐熱性フィルム、及び多分岐ポリイミドフィルムの製造方法を提供すること。 無水ピロメリット酸（PMDA）と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン（TAPOB）とを重合して、５０～２５０℃における平均線熱膨張係数が－１．０～２８．０ｐｐｍ／℃である多分岐ポリイミド系材料を構成した。

WO 2012/033115 A1

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

多分岐ポリイミド系材料、耐熱性フィルム、及び多分岐ポリイミド系フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多分岐ポリイミド系材料、耐熱性フィルム、及び多分岐ポリイミド系フィルムの製造方法に係り、特に、半導体素子の層間絶縁膜又は保護膜、又は、各種電子機器又は太陽電池等に用いられるフレキシブルプリント配線板のベースフィルム又はカバーレイ等の用途に用いられる多分岐ポリイミド系材料に関するものである。

背景技術

[0002] ポリイミドは、耐熱性に優れていることに加えて、電気絶縁性、耐薬品性、耐放射線性及び機械的特性等においても優れていることから、従来より、様々な用途に用いられている。特に、近年は、様々な電子部品に多く用いられている。具体的には、半導体素子における層間絶縁膜又は保護膜としてフィルム状のポリイミドが用いられている。また、各種電子機器又は太陽電池等において採用されるフレキシブルプリント配線板のベースフィルム又はカバーレイ等の構成材料として、様々な組成のポリイミドが用いられている。

[0003] 半導体素子においてポリイミドフィルムを用いるに際しては、ポリイミドフィルム及び半導体素子の各々における寸法安定性が同程度であること、より具体的には、ポリイミドフィルム及び半導体素子の各々における線熱膨張係数（ＣＴＥ）の値を同程度とすることが重要であると言われている。これは、例えばポリイミドフィルムからなる保護膜にて覆われた被着体（半導体素子）において温度変化が生じた場合でも、被着体の温度変化に伴う界面応力（ポリイミドフィルムと半導体素子との界面に生ずる応力）の発生を極力抑え、ポリイミドフィルムの割れや剥離等を防止することができるためである。このため、昨今、従来より低い線熱膨張係数を有するポリイミドの開発

が求められており、例えば、特許文献１（国際公開第２００５／１１３６４７号）においては、極めて剛直な分子鎖若しくは高い分子鎖配向を有するポリエステルイミドを与え得る前駆体として、所定の化学式より表わされる繰り返し単位を含むことを特徴とするポリエステルイミド前駆体が、提案されている。

[0004] 一方、ポリイミドを始めとする樹脂フィルムについては、一般に、延伸処理を施すことにより、樹脂フィルム内の分子配向を制御して、線膨張係数（ＣＴＥ）を制御する（一般的には低下させる）ことが広く知られている。

[0005] 例えば、特許文献２（特開平２００９－６７０４２号公報）においては、ポリイミド前駆体の溶媒溶液を支持体上にキャストし、該溶媒溶液中の溶媒を除去し自己支持性フィルムとして支持体から剥離し、自己支持性フィルムを初期加熱温度８０～３００℃で幅方向に延伸し、その後最終加熱温度３５０～５８０℃で加熱することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法が提案されている。特許文献２の製造方法における自己支持性フィルムの延伸倍率は、好ましくは１．０１～１．１２倍であるとされている。ここで、特許文献２における延伸倍率とは、同特許文献の明細書（段落［００５０］）に示されているように、延伸後の幅方向の長さをＡとし、延伸前の幅方向の長さをＢとした場合に、式：（Ａ－Ｂ）／Ｂより算出されるものであるが、本願明細書の以下の記載及び特許請求の範囲における「延伸倍率」にあっても、上記式より算出されるものと同義である。

[0006] また、特許文献３（特開平８－１７４６５９号公報）においては、ＩＣの実装技術の一つであるＴＡＢ（Tape Automated Bonding）方式に用いられる、ベースフィルム層、接着剤層及び保護層からなるＴＡＢ用テープであって、かかるベースフィルム層として、ポリイミドフィルムを、加熱下で一軸方向に１０～１００％の延伸倍率にて延伸させたものが提案されている。

[0007] 加えて、特許文献４（特許第２９９９１１６号公報）においては、所定の化学式で表わされる繰り返し単位で示される分岐ポリイミドが提案されている。特許文献４において、分岐ポリイミドは、直鎖ポリイミドに僅かに多分

岐部位が導入されたものであり、同様の分子量を有する従来の直鎖ポリイミドと比較して、押出成形等の溶融成形時に同等の溶融粘度を示し、且つ、同等の原反フィルムを得ることが出来、更にはより均一な延伸が可能であると、記載されている。

[0008] しかしながら、本発明者等が調査した限りにおいて、これまでに提案され、或いは現在、使用されている各種の合成樹脂にあっては、線熱膨張係数（ＣＴＥ）を１５ｐｐｍ／℃よりも低い範囲に制御可能な樹脂の組成は限定的であり、また、その多くの樹脂は大きな延伸、具体的には１倍以上の延伸倍率による延伸処理が必要なものである。その理由は、大きな延伸倍率の延伸処理によって生じた分子配向が、延伸処理後の熱処理（アニール処理）によっても消失せず、延伸の効果を維持することができるからである。

[0009] このように、寸法安定性に優れた合成樹脂材料、換言すれば、線熱膨張係数（ＣＴＥ）の低い合成樹脂材料が少ない（限定的である）にも拘わらず、特に電子機器等の分野においては合成樹脂材料の用途が急速に拡大している現状においては、優れた機械的特性と共に優れた寸法安定性を有する新規な合成樹脂材料の開発が切望されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第２００５／１１３６４７号

特許文献2：特開平２００９－６７０４２号公報

特許文献3：特開平８－１７４６５９号公報

特許文献4：特許第２９９９１１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、優れた機械的特性と共に優れた寸法安定性を発揮する多分岐ポリイミド系材料、耐熱性フィルム、及び多分岐ポリイミド系フィ

ルムの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、かかる課題を解決するために、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとを重合して得られる、５０～２５０℃における平均線熱膨張係数が－１．０～２８．０ｐｐｍ／℃である多分岐ポリイミドからなる多分岐ポリイミド系材料を、その要旨とするものである。

[0013] なお、かかる本発明に従う多分岐ポリイミド系材料にあっては、好ましくは、前記多分岐ポリイミドが、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとの中間反応物である多分岐ポリアミド酸からなるフィルムに対して、延伸倍率が０．０５～０．５０倍の延伸処理、及び、イミド化処理を施したものである。この場合、平均線熱膨張係数の測定は、延伸の方向と同じ方向である。

[0014] 一方、本発明は、上述した各態様の多分岐ポリイミド系材料からなる耐熱性フィルムも、その要旨とするものである。

[0015] 更に、本発明は、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとを、重合させ、多分岐ポリアミド酸からなるフィルムとし、前記多分岐ポリアミド酸からなるフィルムを、延伸倍率が０．０５～０．５０倍となるように、延伸処理し、イミド化処理を施したことを特徴とする多分岐ポリイミド系フィルムの製造方法も、その要旨とするものである。

発明の効果

[0016] 本発明に従う多分岐ポリイミド系材料にあっては、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとを脱水縮合して得られる、５０～２５０℃における平均線熱膨張係数が－１．０～２８．０ｐｐｍ／℃と低い特定の多分岐ポリイミドからなるものであるので、優れた機械的特性と共に優れた寸法安定性を発揮することができる。

[0017] また、本発明に従う多分岐ポリイミド系材料にあっては、２５０℃程度の

熱処理後にも安定しているので、平均線熱膨張係数が－１．０～２８．０ｐｐｍ／℃と低い特定の多分岐ポリイミドからなるものであるので、優れた機械的特性と共に優れた寸法安定性を発揮することができる。

[0018] また、上記の多分岐ポリイミドが、特に、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとの中間反応物である多分岐ポリアミド酸からなるフィルムに対して、延伸倍率が０．０５～０．５０倍の延伸処理、及び、イミド化処理を施したものである場合には、延伸倍率を上記範囲内において適宜に設定することにより、イミド化して得られる多分岐ポリイミドの５０～２５０℃における平均線熱膨張係数を、－１．０～２８．０ｐｐｍ／℃の範囲内において所望とする値とすることが可能となり、所望とする多分岐ポリイミド系材料とすることができる。

[0019] そして、そのような多分岐ポリイミド系材料からなる耐熱性フィルムにあっては、材料が有する優れた機械的特性及び寸法安定性を特に有利に享受することが可能である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施例１～４及び比較例１についての熱分析測定におけるＴＭＡ曲線を示す図である。

[図2]本発明の実施例１～４及び比較例１～４について、５０～２５０℃における延伸倍率と平均線熱膨張係数との関係を示すグラフである。

[図3]本発明の実施例１～４及び比較例２～４について、延伸倍率とヤング率との関係を示すグラフである。

[図4]本発明の実施例１～４及び比較例２～４について、延伸倍率と破断強度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明に従う多分岐ポリイミド系材料は、無水ピロメリット酸（以下、PMDAともいう）と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン（以下、TAPOB ともいう）とを重合して得られる多分岐ポリイミドの中でも、５０～２５０℃における平均線熱膨張係数が－１．０～２８．０ｐｐｍ／℃と比

較的低いものにて構成されている。尚、多分岐ポリイミドとは、一つの分子内に多数の末端を有し、分子構造が所謂、樹木状構造を呈するポリイミドを意味するものである。

[0022] 本発明の効果が生じるメカニズムについては、推測であるが、以下のように考えている。多分岐ポリイミドはランダムな三次元構造をとり、その分子構造内は多くのベンゼン環により構成され、非常に剛直な骨格を有している。延伸処理を行なわない場合は、多分岐構造は略球状であり、分子鎖の自由度が低く、変形が起こりにくい。ここで、延伸処理を行なうと、直鎖構造ではポリマー鎖が伸びきり、鎖状態へと変化し、配向していくのに対し、多分岐構造では略球状の分子が全体で楕円状へ変化し、面配向する。そのため、わずかな延伸倍率であっても、配向の効果が強く現れると考えられる。したがって、多分岐ポリイミドは、僅かな延伸倍率であっても分子鎖の配向性が上がるため、延伸方向に対する応力に対して変形し難く、線膨張係数の低下、ヤング率、破断強度が向上すると考えられる。

[0023] また、本発明に従う耐熱性フィルムは、上記多分岐ポリイミド系材料からなる耐熱フィルムである。さらに、本発明に従う多分岐ポリイミドフィルムの製造方法は、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとを、重合させ、多分岐ポリアミド酸からなるフィルムとし、前記多分岐ポリアミド酸からなるフィルムを、延伸倍率が０．０５～０．５０倍となるように、延伸処理し、イミド化処理を施した多分岐ポリイミド系フィルムの製造方法である。

[0024] 本発明に従う多分岐ポリイミド系材料（耐熱フィルム、即ち多分岐ポリイミド系フィルム）にあっては、有利には、以下に述べる手法に従って製造することができる。

[0025] 先ず、無水ピロメリット酸と、１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとを反応させて、多分岐ポリアミド酸を合成する。

[0026] ここで、かかる合成の際に用いられる無水ピロメリット酸及び１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンは、何れも、市販品を用い得る

ことは勿論のこと、本発明に従う多分岐ポリイミド系材料を製造する為に自らが合成したものを用いることも可能である。

[0027] また、無水ピロメリット酸及び１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンを重合することによる多分岐ポリアミド酸の合成は、比較的低温、具体的には１００℃以下、好ましくは５０℃以下の温度条件下において実施することが好ましい。ここで、多分岐ポリアミド酸の合成の温度条件の下限は、使用する溶媒（後述する、溶媒α）の融点以上であることが好ましい。これよりも低い温度の場合、溶媒が凍り、合成に支障をきたすからである。例えば、溶媒として、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（DMAc）を使用する場合は、多分岐ポリアミド酸の合成の温度が－２０℃以上であることが好ましい。尚、合成時間（反応時間）は、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとの反応が十分に進行するように、設定した温度条件及び両化合物の使用量に応じて、適宜に決定される。

[0028] さらに、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとの反応は、無水ピロメリット酸を、１モルとした場合に、１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンを、０．３～１．２モル当量となるような割合で配合し、実施することが好ましい。更には、無水ピロメリット酸を、１モルとした場合に、１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンを、０．４～１．１モル当量となるような割合で配合し、実施することがより好ましい。

[0029] 加えて、無水ピロメリット酸及び１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンを重合することによる多分岐ポリアミド酸の合成は、有利には、下記の所定の溶媒（本明細書において溶媒αとする）内にて実施される。かかる合成の際に用いられる溶媒αとしては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（DMAc）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホン、ヘキサメチルスルホン、ヘキサメチルフォスホアミド等の非プロトン性極性溶媒、ｍ－クレゾール、ｏ－クレゾール、ｍ－クロロフェノール、ｏ－クロロフェノール等のフェノール系

溶媒、又は、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム等のエーテル系溶媒等を、例示することが出来る。これらの溶媒は、単独で、若しくは二種以上のものからなる混合溶媒として、使用することが可能である。また、上記の如き溶媒を用いた無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとの反応は、好ましくは、窒素ガス又は各種希ガス等の不活性ガス雰囲気下において、実施される。

[0030] 無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとを重合することによる多分岐ポリアミド酸の合成は、上述した種々の条件等に従い、例えば、以下の如き手順に従って実施される。即ち、室温下において、所定の容器に溶媒α及び無水ピロメリット酸を投入し、撹拌することにより、先ず、溶媒αに無水ピロメリット酸を溶解させて無水ピロメリット酸溶液を得る。次いで、容器内を窒素雰囲気とした状態で無水ピロメリット酸溶液を撹拌しながら、別途準備した、溶媒αに１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン（TAPOB ）を溶解してなるTAPOB 溶液を、無水ピロメリット酸溶液に対して徐々に加え、所定の時間、撹拌することにより、多分岐ポリアミド酸溶液を得ることが出来る。

[0031] なお、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとの重合は、スチレン換算の数平均分子量が５０００～１０００００である多分岐ポリアミド酸が得られるように実施することが好ましく、スチレン換算の数平均分子量が１００００～５００００である多分岐ポリアミド酸が得られるように実施することが、より好ましい。多分岐ポリアミド酸の数平均分子量が小さ過ぎると、製膜性が悪く、十分な強度を有するフィルムを作成することが困難であり、その一方、多分岐ポリアミド酸の数平均分子量が大き過ぎると、溶媒α内での無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとの重合においてゲルが生じ、均質なフィルムとならない。

[0032] 以上の如くして合成された多分岐ポリアミド酸溶液を用いて、本発明の多分岐ポリイミド系材料を構成する、５０～２５０℃における平均線熱膨張係

数がー１．０～２８．０ｐｐｍ／℃の多分岐ポリイミドが得られる。ここで、５０～２５０℃における平均線熱膨張係数とは、引張荷重が５０ｍＮ、昇温速度が５℃／分、窒素雰囲気（窒素流入速度は１００ｍＬ／分）の条件下の熱機械分析において、まず、５℃／分の昇温速度で室温（例えば２５℃）から３５０℃まで一旦、昇温させ、室温（例えば２５℃）まで冷却した後に再度、５℃／分で昇温させる。次に、試験片（多分岐ポリイミドフィルム）における引張方向（延伸方向）の、２５０℃時の試験片の長さから５０℃時の試験片の長さを差し引いて、寸法変化を求め、この寸法変化を、室温（例えば２５℃）時における引張前の試験片の長さと、測定温度の温度差（２００℃）で除した値であり、平均線膨張係数ともいう（ＪＩＳ－Ｋ－０１２９：2005、ＪＩＳ－Ｋ－７１９７：1991参照）。

[0033] そのような所定の線熱膨張係数を有する多分岐ポリイミドを得るためには、有利には、以下の手法が採用される。即ち、上述の如き手法に従って調製した多分岐ポリアミド酸溶液を用いて、先ずは延伸処理（一軸延伸処理）を施すことが可能な形状を呈する多分岐ポリアミド酸成形体を作製し、次いで、この多分岐ポリアミド酸成形体に対して、延伸処理（一軸延伸処理）及びイミド化処理を施すことによって、本発明の多分岐ポリイミド系材料を構成する多分岐ポリイミドが得られる。

[0034] ここで、延伸処理（一軸延伸処理）を施すことが可能な形状としては、多分岐ポリイミド系材料の用途に応じて、フィルム状、板状、棒状等の各種の形状が採用され得るが、フィルム状が好ましい。

[0035] 延伸処理（一軸延伸処理）を施すことが可能な形状を呈する多分岐ポリアミド酸成形体の作製は、その形状に応じた手法であって従来より公知のものであれば、如何なる手法であっても採用可能である。具体的には、フィルム状の多分岐ポリアミド酸成形体（多分岐ポリアミド酸フィルム）の作製手法としては、所定の基板上に多分岐ポリアミド酸溶液を薄く拡げ、溶媒を除去することによって多分岐ポリアミド酸フィルムを得るキャスト法を例示することが出来る。

[0036] 次いで、そのようにして得られた、延伸処理（一軸延伸処理）を施すことが可能な形態を呈する多分岐ポリアミド酸成形体に対して、延伸処理（一軸延伸処理）及びイミド化処理が施される。

[0037] ここで、延伸処理（一軸延伸処理）における延伸倍率は、０．０５～０．５０倍であることが好ましく、より好ましくは０．１０～０．５０倍であり、更に好ましくは０．２０～０．５０倍であり、特に好ましくは０．２０～０．４０倍である。０．０５倍未満の延伸倍率では、最終的に得られる多分岐ポリイミドにおいて延伸処理による効果（平均線熱膨張係数の低下）を効果的に享受し得ない恐れがあり、その一方、０．５０倍を超える延伸処理を施すと、多分岐ポリアミド酸成形体の破断伸びを超えるため、フィルムが破断する恐れがあるからである。本願明細書及び特許請求の範囲における延伸倍率とは、以下の式より算出されるものを意味する。尚、延伸速度は延伸倍率に影響を及ぼさなかったため、延伸倍率は下記のように延伸方向の長さから求めることができる。

［延伸倍率］＝（Ｘ’－Ｘ）／Ｘ

但し、Ｘは延伸処理前の延伸方向におけるフィルム長さであり、Ｘ’は延伸処理後の延伸方向におけるフィルム長さである。

[0038] なお、延伸処理の手法としては、一軸延伸が可能な手法であれば、従来より公知の如何なる手法についても採用可能であり、各種の一軸延伸装置等を用いて実施することができる。

[0039] 一方、イミド化処理は、ポリアミド酸をイミド化せしめる処理方法として従来より公知のものであれば、如何なるものであっても採用することが可能である。そのような公知の処理方法の中でも、特に加熱処理（例えば還元雰囲気で２５０～３５０℃）が有利に採用される。

[0040] 本発明において、ポリアミド酸成形体に対する延伸処理及びイミド化処理は、それぞれの処理によって所望とする効果が得られる限りにおいて、その実施順序は特に限定されるものではない。例えば、延伸処理を施した後にイミド化処理を実施する場合のみならず、延伸処理とイミド化処理を同時に進

行させることも可能である。

[0041] そして、多分岐ポリアミド酸成形体に対して延伸処理及びイミド化処理を施すことによって、目的とする本発明の多分岐ポリイミドが得られるのである。このようにして得られた多分岐ポリイミドは、５０～２５０℃における平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）が－１．０～２８．０ｐｐｍ／℃と比較的低いものであり、ポリイミドが本来的に有する優れた機械的特性に加えて、室温よりも高温である５０～２５０℃において優れた寸法安定性をも発揮する。多分岐ポリイミドの５０～２５０℃における平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）は－１．０～２７．３ｐｐｍ／℃がより好ましく、０．５～１０．５ｐｐｍ／℃が特に好ましい。その結果、かかる多分岐ポリイミドからなる本発明の多分岐ポリイミド系材料は、半導体素子の層間絶縁膜又は保護膜、又は、各種電子機器又は太陽電池等に用いられるフレキシブルプリント配線板等のベースフィルム又はカバーレイ等の用途において、有利に用いることができる。

[0042] 以上、本発明の代表的な一実施形態について詳述してきたが、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではない。例えば、上述の如き平均線熱膨張係数が所定範囲内にある多分岐ポリイミドと他の樹脂材料との混合物からなる材料にあっても、本発明の目的を阻害しない限りにおいて、本発明に係る多分岐ポリイミド系材料の範疇に含まれる。

実施例

[0043] 以下に、本発明の実施例を幾つか示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には、上述の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

[0044] なお、以下の実施例及び比較例において得られたポリイミドフィルムについては、以下の各手法に従って、平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）、ヤング率、破断強度及び破断伸びを、それぞれ測定又は算出した。

[0045] －平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）－

SEIKO instruments. Inc. 製の熱機械分析装置（熱・応力・歪測定装置、型式名：TMA/SS6100）を用いて、熱機械分析を行なった。具体的には、引張荷重が５０ｍＮ、昇温速度が５℃／分、窒素雰囲気（窒素流入速度は１００ｍＬ／分）で、測定温度５０～２５０℃の範囲で測定を行なった。まず、５℃／分の昇温速度で室温（例えば２５℃）から３５０℃まで一旦、昇温させ、室温（例えば２５℃）まで冷却した後に再度、５℃／分で昇温させる。次に、試験片（多分岐ポリイミドフィルム）における引張方向（延伸方向）の、２５０℃時の試験片の長さから５０℃時の試験片の長さを差し引いて、寸法変化を求め、この寸法変化を、室温（例えば２５℃）時における引張前の試験片の長さと、測定温度の温度差（２００℃）で除して、平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）を求めた。尚、この試験は、試験片（多分岐ポリイミドフィルム又は直鎖ポリイミドフィルム）として、０．０３ｍｍの膜厚に作製したフィルムを適宜延伸した後、３０ｍｍ×３ｍｍの大きさに切り出したものを使用して、行なった。そのため、平均線熱膨張係数測定時の試験片の厚みは必ずしも同じ（０．０３ｍｍ）ではない。

[0046] －ヤング率、破断強度及び破断伸び－

JTトーシ社製卓上型引張試験機（商品名：リトルセンスターLSC-05/30 ）を用いて、実施例及び比較例における、延伸後のポリイミドフィルム（多分岐ポリイミド）の試験片（縦５ｍｍ×横４０ｍｍ）について、引張速度５ｍｍ／分、室温（２５℃）にて引張試験を実施した。この際、応力の計算には、試験片の断面積が必要となる。試験前（破断前）の試験片の厚みを６箇所で測定して、平均値を求め、試験片の断面積を計算した。得られた応力－歪曲線の初期勾配からヤング率（ＧＰａ）を算出し、フィルムが破断した時の強度及び伸びの長さから、破断強度（ＭＰａ）及び破断伸び（％）を求めた。尚、破断伸び（％）は、以下の式から求めることができる。

破断伸び（％）＝［（破断時の試験片長さ－試験前の試験片長さ）／試験前の試験片長さ］×１００

[0047] 以下に、具体的なサンプル（ポリイミドフィルム）の作製条件と、平均線熱膨張係数、ヤング率、破断強度及び破断伸びの測定又は算出結果を示す。

[0048] －実施例１～４－

撹拌機、窒素導入管、塩化カルシウム管及び温度計を備えた１００ｍＬのフラスコに、４０ｍＬのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（DMAc）を加え、無水ピロメリット酸（PMDA）：０．６５ｇ（３ミリモル）を溶解させた。この溶液を窒素気流下に攪拌しながら、２０ｍＬのDMAcに溶解させた１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン（TAPOB）：０．６４ｇ（１．６ミリモル）を徐々に加えた後、更に２５℃で３時間、撹拌し、酸無水物末端多分岐ポリアミド酸を合成した。得られた酸無水物末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液をポリエステルフィルム上にキャストし、８５℃で１時間、乾燥し、半乾燥状態の多分岐ポリアミド酸フィルムを得た。多分岐ポリアミド酸フィルムの大きさは８０ｍｍ×８０ｍｍ×０．０３ｍｍである。

[0049] 得られた半乾燥状態の多分岐ポリアミド酸フィルムの両端を平行に延伸冶具に固定し、元のフィルムの寸法（延伸方向の長さ）を基準として、実施例１については０．０５倍、実施例２については０．１０倍、実施例３については０．２０倍、実施例４については０．４０倍の延伸倍率となるまで、両端の治具間隔を広げることで一軸延伸処理を実施した。かかる一軸延伸処理後の各フィルムに対して、窒素雰囲気下、１００℃で１時間、２００℃で１時間、更に３００℃で１時間、加熱処理を施し、多分岐ポリイミドフィルム（実施例１～４）を得た。各多分岐ポリイミドフィルムの物性値［平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）、ヤング率、破断強度及び破断伸び］の測定値又は算出結果を、下記表１に示す。

[0050] －比較例１－

実施例１～４と同様の手法によって得られた多分岐ポリアミド酸フィルムについて、一軸延伸処理を施すことなく（延伸倍率は０．００倍）、実施例１～４と同様の条件で加熱処理を施し、多分岐ポリイミドフィルムを得た。多分岐ポリイミドフィルムの大きさは８０ｍｍ×８０ｍｍ×０．０３ｍｍで

ある。この多分岐ポリイミドフィルムの物性値［平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）、ヤング率、破断強度及び破断伸び］の測定値又は算出結果を、下記表１に示す。

［0051］－比較例２～４－

撹拌機、窒素導入管、塩化カルシウム管及び温度計を備えた１００ｍＬのフラスコに、２０ｍＬのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（DMAc）を加え、４，４－オキシジアニリン（ODA ）：０．４０ｇ（２ミリモル）を溶解させた。この溶液を窒素気流下に撹拌しながら、無水ピロメリット酸（PMDA）：０．４４ｇ（２ミリモル）を固体状態で徐々に加えた後、更に２５℃で３時間、撹拌し、直鎖ポリアミド酸を合成した。得られた直鎖ポリアミド酸のDMAc溶液をポリエステルフィルム上にキャストし、８５℃で１時間、乾燥し、半乾燥状態の直鎖ポリアミド酸フィルムを得た。直鎖ポリアミド酸フィルムの大きさは８０ｍｍ×８０ｍｍ×０．０３ｍｍである。

［0052］ 得られた半乾燥状態の直鎖ポリアミド酸フィルムを延伸冶具に固定し、元のフィルムの寸法（延伸方向の長さ）を基準として、比較例３については０．２５倍、比較例４については０．５０倍の延伸倍率にて、実施例１～４と同様に、一軸延伸処理を実施した。尚、比較例２については一軸延伸処理を実施しなかった（延伸倍率は０．００倍）。その後、各フィルムに対して、窒素雰囲気下、１００℃で１時間、２００℃で１時間、更に３００℃で１時間、加熱処理を施し、直鎖ポリイミドフィルム（比較例２～４）を得た。各直鎖ポリイミドフィルムの物性値［平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）、ヤング率、破断強度及び破断伸び］の測定値又は算出結果を、下記表１に示す。

［0053］ 図１に、実施例１～４、比較例１のそれぞれの試験片を熱分析測定した結果のＴＭＡ曲線［縦軸変化量（％）、横軸温度（℃）］を示す。また、図２に、実施例１～４及び比較例１～４の５０～２５０℃における延伸倍率（倍）と平均線熱膨張係数（ＣＴＥ）（ｐｐｍ／℃）との関係のグラフを示す。

［0054］

[表1]

	延伸倍率	平均線熱膨張係数(CTE) [ppm／℃]	ヤング率 [GPa]	破断強度 [MPa]	破断伸び [%]
実施例1	多分岐ポリイミドフィルム 0.05倍	27.2	4.8	156.0	6.1
実施例2	多分岐ポリイミドフィルム 0.10倍	10.6	4.8	165.0	6.0
実施例3	多分岐ポリイミドフィルム 0.20倍	0.2	5.0	167.0	6.6
実施例4	多分岐ポリイミドフィルム 0.40倍	−1.0	5.9	196.0	5.4
比較例1	多分岐ポリイミドフィルム 0.00倍	31.2	4.8	141.0	6.2
比較例2	直鎖ポリイミドフィルム 0.00倍	45.7	2.8	146.9	66.4
比較例3	直鎖ポリイミドフィルム 0.25倍	22.9	3.3	163.2	33.4
比較例4	直鎖ポリイミドフィルム 0.50倍	18.3	3.2	200.9	50.7

[0055] 表１及び図２のグラフからも明らかなように、本発明の多分岐ポリイミド系材料からなるポリイミドフィルム（実施例１～４）にあっては、延伸方向（ＭＤ方向）に対し、延伸倍率が増大するに伴い、著しい平均線熱膨張係数の低下が見られた。特に、延伸倍率が０．２～０．４倍のポリイミドフィル

ム（実施例３、４）については、平均線熱膨張係数が低く、特定の温度領域において平均線熱膨張係数が０ｐｐｍ／℃より小さくなるという特異な性質が確認された。これに対して、比較例１の延伸倍率が０．００倍の多分岐ポリイミドフィルムは、平均線熱膨張係数が３１．２ｐｐｍ／℃であり、実施例１～４のー１．０～２７．３ｐｐｍ／℃より高いことが確認できる。また、比較例２、比較例３及び比較例４の直鎖ポリイミドフィルムは、延伸方向（ＭＤ方向）に対し、延伸倍率が大きくなるにつれて平均線熱膨張係数の低下は認められたものの、実施例１～４のような著しい平均線熱膨張係数の低下は認められなかった。その結果、比較例１～４は実施例１～４に比べて寸法安定性に劣ることがわかる。

[0056] さらに、図３に、実施例１～４及び比較例２～４の延伸倍率（倍）とヤング率（ＧＰａ）との関係のグラフを、図４に実施例１～４及び比較例２～４の延伸倍率（倍）と破断強度（ＭＰａ）との関係のグラフを、それぞれ示す。

[0057] 表１及び図３、図４のグラフから、延伸処理により、延伸方向（ＭＤ方向）のヤング率及び破断強度については、多分岐ポリイミドフィルム（実施例１～４）は増加傾向を示し、直鎖ポリイミドフィルム（比較例１、２）は同程度であることが分る。

請求の範囲

［請求項1］ 無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとを重合して得られる、５０～２５０℃における平均線熱膨張係数が－１．０～２８．０ｐｐｍ／℃である多分岐ポリイミドからなる多分岐ポリイミド系材料。

［請求項2］ 前記多分岐ポリイミドが、無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとの中間反応物である多分岐ポリアミド酸からなるフィルムに対して、延伸倍率が０．０５～０．５０倍の延伸処理、及び、イミド化処理を施したものである請求項１に記載の多分岐ポリイミド系材料。

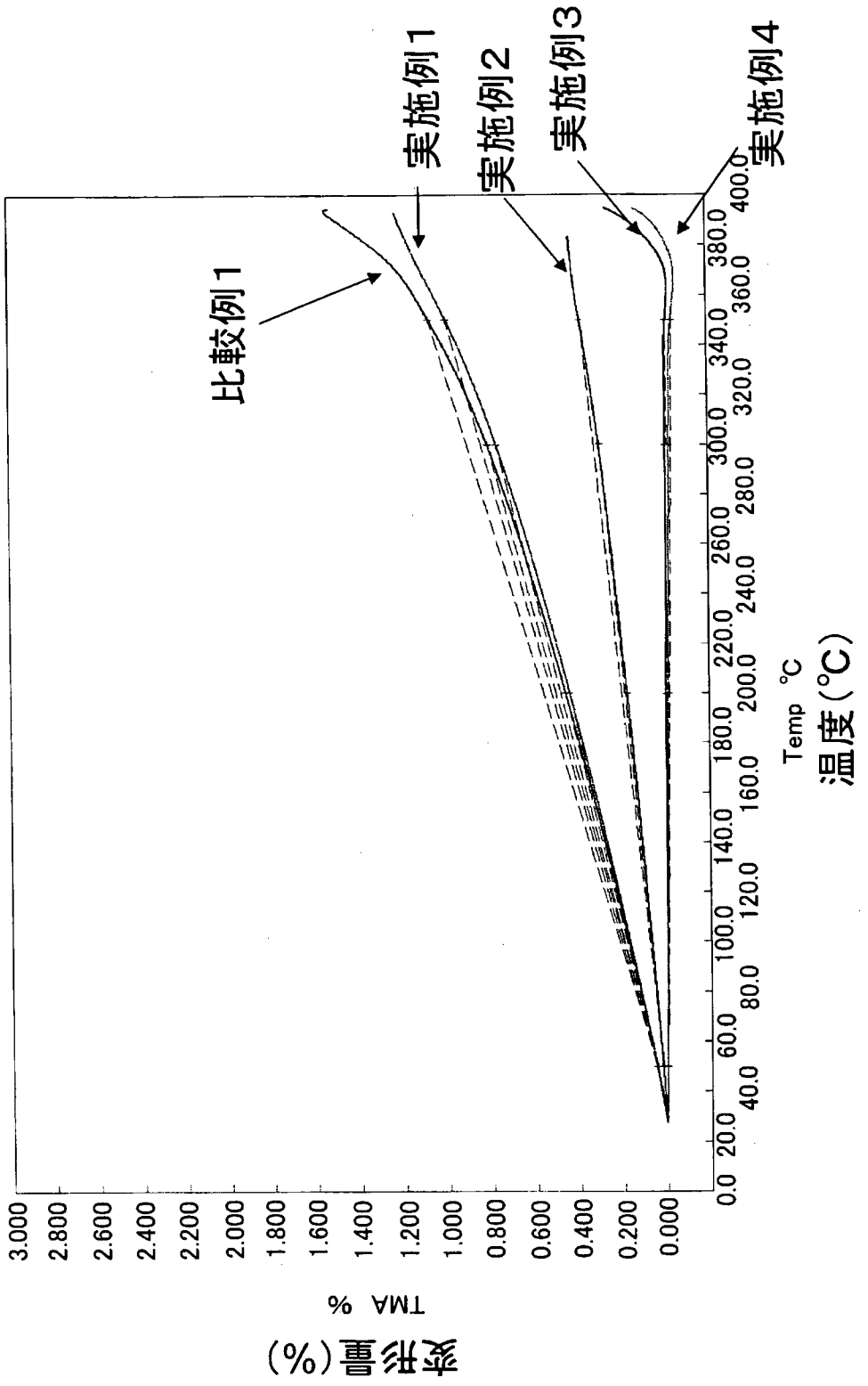
［請求項3］ 請求項１又は請求項２に記載の多分岐ポリイミド系材料からなる耐熱性フィルム。

［請求項4］ 無水ピロメリット酸と１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンとを、重合させ、多分岐ポリアミド酸からなるフィルムとし、

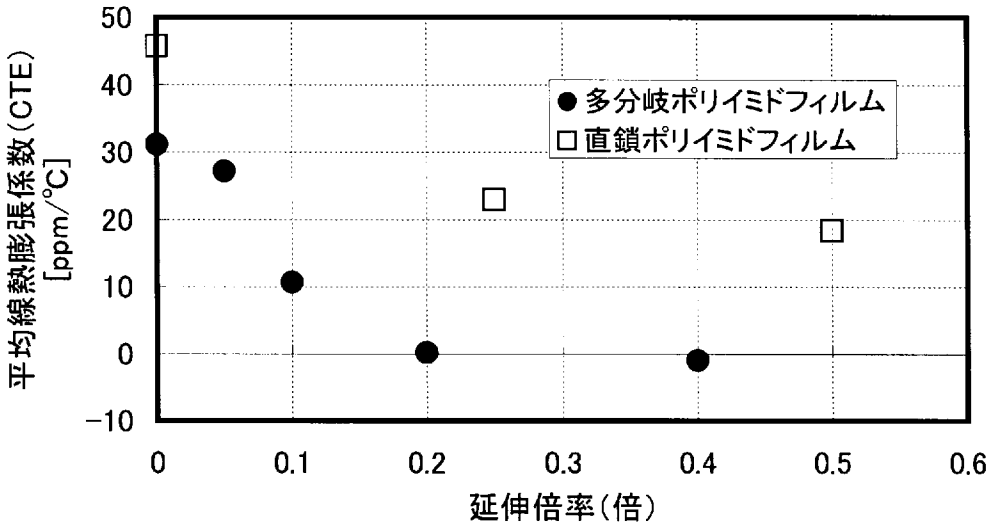
前記多分岐ポリアミド酸からなるフィルムを、延伸倍率が０．０５～０．５０倍となるように、延伸処理し、

イミド化処理を施したことを特徴とする多分岐ポリイミド系フィルムの製造方法。

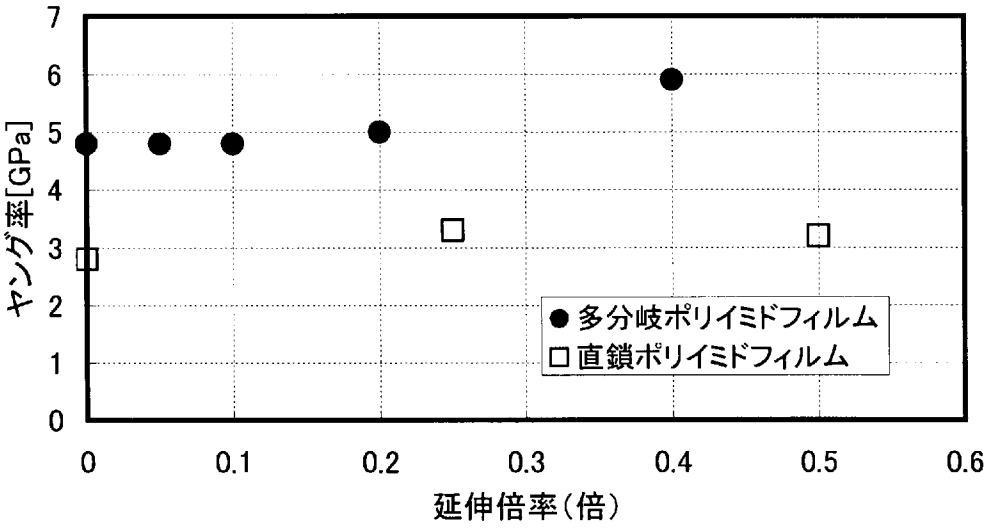
[図1]



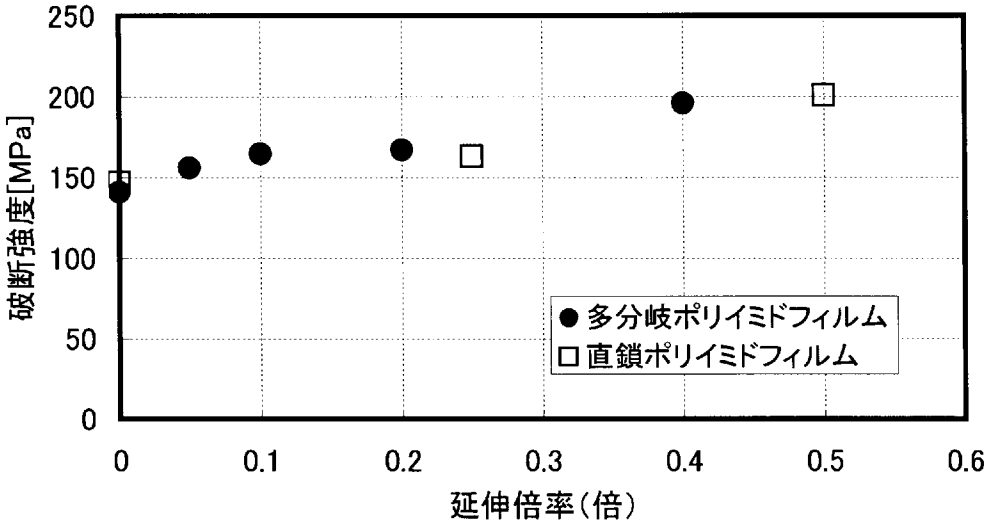
[図2]


平均線熱膨張係数(CTE)
[ppm/℃]
50
40
30
20
10
0
−10
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
延伸倍率(倍)
● 多分岐ポリイミドフィルム
□ 直鎖ポリイミドフィルム

[図3]


ヤング率[GPa]
7
6
5
4
3
2
1
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
延伸倍率(倍)
● 多分岐ポリイミドフィルム
□ 直鎖ポリイミドフィルム

[図4]


破断強度[MPa]
250
200
150
100
50
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
延伸倍率(倍)
● 多分岐ポリイミドフィルム
□ 直鎖ポリイミドフィルム

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/070330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/00(2006.01)i, *B29C55/04*(2006.01)i, *C08G73/10*(2006.01)i, *B29K79/00*(2006.01)n, *B29L7/00*(2006.01)n

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)
C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C55/00-55/30, C08G73/00-73/26

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 A	WO 2008/114798 A1 (Nagoya Industrial Science Research Institute), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; paragraphs [0062] to [0106] & US 2010/0048745 A1 & EP 2128193 A1	1,3 2,4
A	JP 2006-131706 A (Nagoya Institute of Technology), 25 May 2006 (25.05.2006), entire text (Family: none)	1-4

☒ 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 03 October, 2011 (03.10.11)	Date of mailing of the international search report 18 October, 2011 (18.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/070330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/025327 A1 (Nagoya Institute of Technology), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text & US 2007/0149759 A1 & EP 1792928 A1 & DE 602005019898 D & AT 460452 T	1-4
A	JP 2007-246772 A (Nagoya Industrial Science Research Institute), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2008-231170 A (Nagoya Industrial Science Research Institute), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７０３３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/00(2006.01)i, B29C55/04(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, B29K79/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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.　C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C55/00-55/30, C08G73/00-73/26

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 A	WO 2008/114798 A1 (財団法人名古屋産業科学研究所) 2008.09.25, 請求の範囲, [0062]-[0106] & US 2010/0048745 A1 & EP 2128193 A1	1,3 2,4
A	JP 2006-131706 A (国立大学法人　名古屋工業大学) 2006.05.25, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2006/025327 A1 (国立大学法人　名古屋工業大学) 2006.03.09, 全文 & US 2007/0149759 A1 & EP 1792928 A1 & DE 602005019898 D & AT 460452 T	1-4

☑　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
「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 ０３．１０．２０１１	国際調査報告の発送日 １８．１０．２０１１
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　３４４１ 一宮　里枝 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	関連する請求項の番号
A	JP 2007-246772 A (財団法人名古屋産業科学研究所) 2007.09.27, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-231170 A (財団法人名古屋産業科学研究所) 2008.10.02, 全文 (ファミリーなし)	1-4