

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/027070 AI

(43) 国際公開日

2010年3月11日(11.03.2010)

PCT

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/088 (2006.01) *C08K 3/10* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *C08K 7/04* (2006.01)
B32B 15/16 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065582
- (22) 国際出願日: 2009年9月7日(07.09.2009)
- (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 2008-229706 2008年9月8日(08.09.2008) JP
 特願 2008-250074 2008年9月29日(29.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 青▲柳 栄次郎(AOYAGI Eijiro) [JP/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社内 Chiba (JP). 王 宏遠(WANG Hongyuan) [CN/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社内 Cmiba (JP). 切替 徳之(KIRIKAE Noriyuki) [JP/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社内 Ckmba (JP). 平石 克文(HIRAISHI Katsufumi) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K 西新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, Aφ, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, Cφ, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, Dφ, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, φM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), -L- 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, Gφ, 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))

(54) Title: HIGHLY HEAT CONDUCTIVE POLYIMIDE FILM, HIGHLY HEAT CONDUCTIVE METAL-CLAD LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 高熱伝導性ポリイミドフィルム、高熱伝導性金属張積層体及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a highly heat conductive metal-clad laminate having heat resistance, dimensional stability, workability and adhesiveness, while exhibiting excellent thermal conductivity characteristics. Also disclosed is a highly heat conductive polyimide film. The highly heat conductive metal-clad laminate has a metal layer on one or both sides of an insulating layer which has a heat conductive filler-containing polyimide resin layer. The insulating layer of the highly heat conductive metal-clad laminate or a highly heat conductive polyimide film having the filler-containing polyimide resin layer is characterized in that the heat conductive filler content in the filler-containing polyimide resin layer is 20-80 wt%, that the heat conductive filler contains a plate-like filler having an average length D_L of 0.1-15 μm and a spherical filler having an average particle diameter D_R of 0.05-10 μm , with the relation between D_L and D_R satisfying $D_L > D_R/2$, that a heat conductive filler of 30 μm or more is not contained therein, and that the insulating layer or polyimide film has a thermal expansion coefficient within the range of 10-30 ppm/K.

(57) 要約: 耐熱性、寸法安定性に加え、加工性と接着性を有し、熱伝導特性に優れる高熱伝導性金属張積層体、及び高熱伝導性ポリイミドフィルムを提供する。この高熱伝導性金属張積層体は、熱伝導性ファイラー含有ポリイミド樹脂層を有する絶縁層の片面又は両面に金属層を有する。そして、上記高熱伝導性金属張積層体の絶縁層、又は上記ファイラー含有ポリイミド樹脂層を有する高熱伝導性ポリイミドフィルムは、ファイラー含有ポリイミド樹脂層中の熱伝導性ファイラーの含有割合が20~80wt%であり、熱伝導性ファイラーは平均長径 D_L が0.1~15 μm の板状ファイラーと、平均粒径 D_R が0.05~10 μm の球状ファイラーを含有し、 D_L と D_R との関係が $D_L/D_R > 2$ を満足し、30 μm 以上の熱伝導性ファイラーを含有せず、かつ熱膨張係数が10~30ppm/Kの範囲にある。



WO 2010/027070 AI

明 細 書

発明の名称：

高熱伝導性ポリイミドフィルム、高熱伝導性金属張積層体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導性に優れたポリイミドフィルム、このポリイミドフィルムの層を絶縁層として備えた高熱伝導性金属張積層体とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話に代表されるように電子機器の小型化、軽量化に対する要求は高まってきており、それに伴い機器の小型化、軽量化に有利なフレキシブル回路基板は電子技術分野において広く使用されるようになってきている。そして、その中でもポリイミド樹脂を絶縁層とするフレキシブル回路基板は、その耐熱性、耐薬品性などが良好なことから従来から広く用いられている。最近の電子機器の小型化により、回路の集積度は上がってきており、情報処理の高速化と信頼性とも相まって、機器内に生じる熱の放熱手段が注目されている。

[0003] 電子機器内に生じる熱の放熱特性を高めるには、電子機器の熱伝導性を高めることが有効と考えられ、配線基板等を構成する絶縁層中に熱伝導性フィラーを含有させる技術が検討されており、この場合、絶縁層を形成する樹脂中に、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの熱伝導性の高い充填材が用いられている。

[0004] このような技術を応用し、特に高い熱伝導率を得るために板状熱伝導性フィラーと球状熱伝導性フィラーを組み合わせることで充填した放熱シートが特許文献「」に報告されている。すなわち、板状熱伝導性フィラーをマトリックス樹脂に多段状に分布させ、その層間に球状熱伝導性フィラーを分布させることで放熱特性を高めようとするものである。しかしながら、この板状熱伝導性

フィラーではフィラー凝集体を生じやすく、放熱シートの厚みを超える凝集体がシートから突出し、絶縁層の表面性状を悪化させ、また外観上も問題があった。

[0005] また、特許文献2には、ポリイミド-金属積層板に有用な熱伝導性フィラー粒子を分散した熱伝導性ポリイミドフィルム複合材料が記載されている。しかしながら、特許文献2に開示された広範な領域ではフレキシブル基板に要求される諸特性を充足するものを得るには不十分であった。すなわち、非板状フィラーのみの使用では線膨張係数が大きくなってしまふ。それに加え酸化アルミニウムのような熱伝導率が低いフィラー単体での使用では高熱伝導率を達成するのが難しく、高熱伝導率を達成するために充填量を増加するとフィルム特性が著しく低下する問題があった。

[0006] その他、特許文献3には粒子状無機充填剤と扁平状充填剤を混用する熱伝導樹脂シートが記載されているが、粒子状無機充填剤の平均粒径は扁平状充填剤の「 ~ 3 」6倍であるため、薄膜では高熱伝導率が得られないという欠点があった。また、特許文献4には鱗片状の窒化ホウ素と粒形状の金属酸化物の混合フィラーを用いた高熱放散材組成物が記載されているが、樹脂の熱変形温度が $-30 \sim +30^{\circ}\text{C}$ であり、半導体等の高温実装に適用する配線基板用途には不適當な材料である。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特公平5 - 703「7号公報
特許文献2：特開2006 - 「69534号公報
特許文献3：特許第4089636号公報
特許文献4：特開平5 - 「6296号公報

発明の概要

[0008] 以上のように、耐熱性、寸法安定性が要求される配線基板等に用いられる電子材料分野で、これら特性を充足し、かつ、優れた熱伝導特性を有し、絶縁層の表面特性も良好な高熱伝導性金属張積層体やポリイミドフィルムの開

発が望まれていた。そこで、本発明の目的は、耐熱性、寸法安定性に加え、熱伝導特性にも優れ、加工性と接着性を有し、配線基板等に加工した際に露出した絶縁層が平滑な表面となる高熱伝導性金属張積層体と、耐熱性、寸法安定性、熱伝導特性に優れ、平滑な表面と加工性を有した高熱伝導性ポリイミドフィルムを提供することにある。

[0009] 上記課題を解決するために本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、絶縁層を構成する特定のポリイミド樹脂に、複数の熱伝導性フィラーを配合することで上記課題を解決し得ることを見出し本発明を解決するに至った。

[0010] 本発明は、ポリイミド樹脂中に熱伝導性フィラーを含有するフィラー含有ポリイミド樹脂層を少なくとも1層有する絶縁層の片面又は両面に金属層を有する高熱伝導性金属張積層体において、フィラー含有ポリイミド樹脂層中の熱伝導性フィラーの含有割合が20~80wt%であり、前記熱伝導性フィラーは、平均長径 D_L が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の板状フィラーと、平均粒径 D_R が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状フィラーを含有し、前記平均長径 D_L と平均粒径 D_R との関係が $D_L \geq D_R / 2$ を満足し、 $30 \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーを含有せず、かつ絶縁層の熱膨張係数が $10 \sim 30 \text{ppm/K}$ の範囲であることを特徴とする高熱伝導性金属張積層体に関する。

[0011] また、本発明は、金属層上又は金属層上に塗布されたポリイミド樹脂若しくはその前駆体樹脂上に、熱伝導性フィラーを20~80wt%含有するポリイミド酸溶液を塗布、乾燥及び硬化して得られる少なくとも1層のフィラー含有ポリイミド樹脂層を有し、絶縁層の熱膨張係数が $10 \sim 30 \text{ppm/K}$ の範囲にある積層体の製造方法であって、前記熱伝導性フィラーは、平均長径 D_L が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の板状フィラーと、平均粒径 D_R が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状フィラーを含有し、前記平均長径 D_L と平均粒径 D_R との関係が $D_L \geq D_R / 2$ を満足し、 $30 \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーを含有しないことを特徴とする高熱伝導性金属張積層体の製造方法に関する。

[0012] さらに本発明は、ポリイミド樹脂中に熱伝導性フィラーを含有するフィラー含有ポリイミド樹脂層を少なくとも1層有するポリイミドフィルムにおいて

、フィラー含有ポリイミド樹脂層中の熱伝導性フィラーの含有割合が20～80wt%であり、前記熱伝導性フィラーは、平均長径DLが0.1～15 μ mの板状フィラーと、平均粒径DRが0.05～10 μ mの球状フィラーを含有し、前記平均長径DLと平均粒径DRとの関係がDL/DR/2を満足し、30 μ m以上の熱伝導性フィラーを含有せず、かつポリイミドフィルムの熱膨張係数が10～30ppm/Kの範囲であることを特徴とする高熱伝導性ポリイミドフィルムに関する。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明の高熱伝導性ポリイミドフィルムは、ポリイミド樹脂中に熱伝導性フィラーを含有するフィラー含有ポリイミド樹脂層を少なくとも1層有する。また、本発明の高熱伝導性金属張積層体は、絶縁層とその片面又は両面に金属層を有する。そして、本発明の高熱伝導性ポリイミドフィルムは、本発明の高熱伝導性金属張積層体の絶縁層と同様な構成となる。すなわち、高熱伝導性金属張積層体から金属層を除去して得られる絶縁層のフィルムは、高熱伝導性ポリイミドフィルムと同様な構成となる。また、本発明の高熱伝導性金属張積層体は、本発明の高熱伝導性ポリイミドフィルムの層を絶縁層として有するものということもできる。
- [0014] 以下、特に断りのない限り、本明細書における絶縁層に関する説明は、高熱伝導性ポリイミドフィルムの説明でもありと理解される。
- [0015] 本発明の高熱伝導性金属張積層体は、絶縁層とその片面又は両面に有する金属層からなる。絶縁層はポリイミド樹脂から構成され、少なくとも1層はポリイミド樹脂中に、熱伝導性フィラーが分散されているフィラー含有ポリイミド樹脂層である。絶縁層はフィラー含有ポリイミド樹脂層のみからなってもよく、フィラーを含有しないポリイミド樹脂層を有してもよい。フィラーを含有しないポリイミド樹脂層を有する場合、その厚みはフィラー含有ポリイミド樹脂層の1/100～1/2の範囲、好ましくは1/20～1/3の範囲とすることがよい。フィラーを含有しないポリイミド樹脂層を有する場合、そのポリイミド樹脂層が金属層に接するようにすれば、金属層と絶縁層の接着性が向上

する。

[0016] 本発明において熱伝導性フィラーは、板状フィラーと球状フィラーとを含有し、フィラー含有ポリイミド樹脂層は、板状フィラーと球状フィラーとの合計量で20~80wt%、好ましくは、30~60wt%の割合で熱伝導性フィラーを含有する。熱伝導性フィラーの含有割合が20wt%に満たないと、熱伝導特性が低くなり、放熱材料として十分な特性を得ることができない。80wt%を超えると、絶縁層が脆くなり、取り扱いにくくなるばかりでなく、絶縁層をポリアミック酸溶液から形成しようとする場合、ワニスの粘度が高くなり、作業性も低下する。また、熱伝導性フィラー中、球状フィラーの含有割合は、25~70wt%の範囲とすることが好ましい。なお、フィラーを含有しないポリイミド樹脂層を有する場合、全絶縁層中の熱伝導性フィラーの含有率は30~60wt%の範囲とすることが好ましい。

[0017] ここで、板状フィラーとは、フィラー形状が板状、鱗片状のフィラーで、平均厚みが、表面部の平均長径又は平均短径より十分に小さいもの（好ましくは1/2以下）をいう。本発明で使用する板状フィラーは、平均長径 D_L が0.1~5 μm の範囲のものである。平均長径 D_L が0.1 μm に満たないと、熱伝導率が低く、熱膨張係数が大きくなり、板状の効果が小さくなってしまう。5 μm を超えると製膜時に配向させることは困難となる。ここで、平均長径 D_L とは板状フィラーの長手直径の平均値を意味する。板状フィラーの好ましい具体例を挙げると、窒化ホウ素、酸化アルミニウムが挙げられ、これらを単独で又は2種以上併用して使用することもできる。また、平均長径 D_L は、0.5~10 μm の範囲にあることが高熱伝導の点から好ましい。本発明に用いる板状フィラーの最適なものは、平均長径 D_L が2~9 μm の窒化ホウ素である。なお、平均径はメディアン径を意味し、モード径は上記範囲内で1つのピークであることがよく、これは球状フィラーについても同様である。

[0018] また、球状フィラーとは、フィラー形状が球状及び球状に近いもので、平均長径と平均短径の比が1又は1に近いもの（好ましくは0.8以上 $\sqrt{2}$ ）をいう。木

発明で使用する球状フィラーは平均粒径 D_R が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲のものを言う。平均粒径 D_R が $0.05 \mu\text{m}$ に満たないと、熱伝導向上の効果が小さくなり、 $10 \mu\text{m}$ を超えると板状フィラーとの層間に入りづらく、発明の効果の制御が難しくなる。ここで平均粒径 D_R とは、球状フィラー粒子の直径の平均値（メディアン径）を意味する。球状フィラーの好ましい具体例を挙げると、酸化アルミニウム、熔融シリカ、窒化アルミニウムが挙げられ、これらを単独で又は2種以上併用して使用することもできる。また、平均粒径 D_R は、 $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲にあることが充填性の点から好ましい。本発明に用いる球状フィラーの最適なものは、平均粒径 D_R が $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の酸化アルミニウムである。酸化アルミニウムは熱伝導率が劣るが、板状フィラーと球状フィラーの両方を使用することにより、この欠点は解消されるが、より高い熱伝導率を望む場合は、板状フィラーと球状フィラーのいずれか又は両方は、酸化アルミニウム以外のフィラーとすることが好ましい。なお、本発明でいう熱伝導性フィラーは、熱伝導率が $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であることがよい。

- [0019] 熱伝導性フィラーは、上記平均長径 D_L と平均粒径 D_R との関係が $D_L \geq D_R / 2$ であり、 $30 \mu\text{m}$ 以上の熱伝導フィラーを含有しない。平均長径 D_L と平均粒径 D_R との関係が $D_L \geq D_R / 2$ の要件を満たさないと、熱伝導率の低下を招くこととなる。また、 $30 \mu\text{m}$ 以上の熱伝導フィラーを含有すると、表面の外観不良が生じる。平均長径 D_L と平均粒径 D_R との関係は $D_L \geq D_R$ であることがより好ましい。範囲としては、 D_R は D_L の $1/3 \sim 5/3$ の範囲であることがよい。
- [0020] また、使用する熱伝導性フィラー中の粒径 $9 \mu\text{m}$ 以上のフィラーが、全体の $50 \text{ wt} \%$ 以下とすることが好ましく、特に、板状フィラー中における粒径 $9 \mu\text{m}$ 以上のフィラーの割合を $50 \text{ wt} \%$ 以下とすることが好ましい。このことにより、絶縁層表面の凹凸がなくなり平滑な表面とすることができる。ここで、板状フィラーの場合の粒径は、長径を意味する。
- [0021] A 記絶縁層は、ポリイミド樹脂から構成される。ポリイミド樹脂は、一般的に下記一般式（ I ）で表され、ジアミン成分と酸二無水物成分とを実質的

- [0029] 重合に用いる溶媒については、例えばジメチルアセトアミド、n-メチルピロリジノン、2-ブタノン、ジグリム、キシレン等を挙げることができ、これらについては「種若しくは2種以上を併用して使用することもできる。また、重合して得られたポリアミト酸（ポリイミト前駆体）の樹脂粘度については、500cps～35000cpsの範囲とするのが好ましい。
- [0030] 本発明の高熱伝導性金属張積層体の絶縁層を形成する方法は、特に限定されるものではなく公知の手法を採用することができる。その最も代表的な例を示せば、絶縁層の原料である熱伝導性フィラーを含有するポリイミト前駆体樹脂であるポリアミト酸の樹脂溶液を、金属層である銅箔等の金属箔上に直接流延塗布して「50℃以下の温度である程度溶媒を乾燥除去し、その後更にイミト化のために「00～450℃、好ましくは300～450℃の温度範囲で5～40分間程度の熱処理を行って金属層上に熱伝導性フィラーを含有するポリイミト樹脂からなる絶縁層を形成する方法が一般的である。後記するように、絶縁層を2層以上のポリイミト層とする場合、第一のポリアミト酸の樹脂溶液を塗布、乾燥したのち、第二のポリアミト酸の樹脂溶液を塗布、乾燥し、以下同様にして第三以下のポリアミト酸の樹脂溶液を順次、塗布、乾燥したのち、まとめて300～450℃の温度範囲で5～40分間程度の熱処理を行って、イミト化を行うことがよい。熱処理の温度が「00℃より低いとポリイミトの脱水閉環反応が十分に進行せず、反対に450℃を超えると、ポリイミト樹脂層及び銅箔が酸化等により劣化するおそれがある。
- [0031] その他、任意の支持基体上に絶縁層の原料である熱伝導性フィラーを含有するポリアミト酸の樹脂溶液を流延塗布してフィルム状に成型し、支持体上で加熱乾燥することにより自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体より剥離して、更に高温で熱処理してイミト化させてポリイミドフィルム（高熱伝導性ポリイミドフィルム）とする方法も挙げられる。このポリイミドフィルムを絶縁層とした高熱伝導性金属張積層体とするには、ポリイミドフィルムに直接、又は任意の接着剤を介して金属箔を加熱圧着する方法や、

金属蒸着等によって金属層を形成する方法が一般的である。

- [0032] **A**記絶縁層の形成において用いられる熱伝導性フィラーを含有するポリイミド酸の樹脂溶液は、ポリイミド酸の樹脂溶液に熱伝導性フィラーを直接配合してもよいが、フィラー分散性を考慮し、原料（酸二無水物成分又はジアミン成分）の一方を投入した反応溶媒に予め熱伝導性フィラーを配合し、攪拌下に重合を進行させてもよい。
- [0033] 絶縁層は、単層からなるものであっても複数層からなるものであってもよいが、積層板の寸法安定性や、金属箔との接着強度を優れたものとするために、複数層とすることもできる。ここで、絶縁層を複数層とする場合には、すべての層に熱伝導性フィラーを含有させてフィラー含有ポリイミド樹脂層とすることがよい。なお、本発明はフィラー含有ポリイミド樹脂層と金属箔とを接着するための接着剤を用いることを除外するものではないが、絶縁層の両面に金属層を有する高熱伝導性金属張積層体において接着層を介在させる場合には、全絶縁層の厚みの30%未満の範囲が好ましく、20%未満がより好ましく、絶縁層の片面のみに金属層を有する高熱伝導性金属張積層体においては、全絶縁層の厚みの「5%未満の範囲が好ましく、「0%未満がより好ましい。そして、接着剤層は絶縁層の一部を構成するので、ポリイミド樹脂層であることが好ましい。絶縁層の主たるポリイミド樹脂層におけるポリイミド樹脂のガラス転移温度は、耐熱性の観点から300°C以上とすることが好ましい。ガラス転移温度を300°C以上とするには、上記したポリイミドを構成する酸二無水物やジアミン成分を適宜選択することで可能となる。
- [0034] 絶縁層の厚さは、5~200 μ mの範囲であるのがよく、好ましくは「0~50 μ mの範囲である。絶縁層の厚みが「0 μ mに満たないと、フレキシブル基板製造等における搬送時に金属箔にシワが入るなどの不具合が生じるおそれがあり、反対に200 μ mを超えるとフレキシブル基板の屈曲性等において問題が生じるおそれがある。
- [0035] 絶縁層の熱膨張係数 (CTE) は「0 \times 「0⁻⁶~30 \times 「0⁻⁶/Kの範囲にある

ことが必要であり、好ましくは $1.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ の範囲である。絶縁層の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ より小さいと積層体時のカールが生じやすくハンドリング性に劣る。一方、絶縁層の熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ を超えるとフレキシブル基板としての寸法安定性に劣り、また耐熱性も低下する傾向にある。

[0036] 絶縁層の熱伝導率は、厚み方向で 0.5 W/m K 以上で、平面方向で 1.0 W/m K 以上であることが有利であるが、更には、厚み方向で 1.0 W/m K 以上で、平面方向で 2.5 W/m K 以上であることが好ましい。この特性と絶縁層の他の諸特性を満たすことで放熱基板などに用いられるより優れた高熱伝導性ポリイミドフィルムや高熱伝導性金属張積層体とすることができる。

[0037] また、本発明においては、絶縁層に、加工助剤、抗酸化剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、界面活性剤、分散剤、沈降防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤など熱伝導性フィラー以外の他の有機添加剤 X は無機フィラーなどの追加の添加物を含むことができる。

[0038] 上記したとおり、本発明の高熱伝導性金属張積層体は、絶縁層の片面側に金属層を備えた片面金属張積層体であってもよいことはもちろんのこと、絶縁層の両面に金属層を備えた両面金属張積層体でもよい。なお、両面金属張積層体を得るためには、片面金属張積層体を形成した後、互いにポリイミド樹脂層を向き合わせて熱プレスによって圧着し形成することや、片面金属張積層体のポリイミド樹脂層側に金属箔を加熱圧着し形成すること等により得ることができる。

[0039] 高熱伝導性金属張積層体の金属層は、上記したように金属箔からなるものであってもフィルムに金属蒸着したものであってもよいが、熱伝導性フィラーを含有するポリイミド前駆体を直接塗布可能な点からは、金属箔が有利で、中でも銅箔が好ましい。金属箔の厚みは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $9 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

本発明の高熱伝導性金属張積層体は、絶縁層や金属層を上記した範囲とす

ることで、特に屈曲性が必要なフレキシブル基板用途に適して用いることができる。

- [0040] 本発明の高熱伝導性ポリイミドフィルムの製造方法は、特に限定されるものではなく公知の手法を採用することができる。例えば、本発明の高熱伝導性金属張積層体を作成した後、金属層をエッチングなどによって除去する方法や、任意の支持基体上に絶縁層の原料である熱伝導性フィラーを含有するポリアミト酸の樹脂溶液を流延塗布してフィルム状に成形し、支持体上で加熱乾燥することにより自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体より剥離して、更に高温で熱処理してイミド化させてポリイミドフィルムとする方法が挙げられる。

実施例

- [0041] 以下、実施例に基づいて本発明の内容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。

- [0042] 本実施例に用いた略号を以下に示す。

m-T_B : 2, 2' - ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル

TP≡R : 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

BAPP : 2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン

PMDA : ピロメリット酸二無水物

BPDA : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸

DMAc : N, N-ジメチルアセトアミド

- [0043] また、実施例において評価した各特性については、下記評価方法に従った。なお、実施例中、積層体はフレキシブル基板用積層体であり、フィルムはこの積層体から金属層を除去して得られる絶縁層のフィルムを意味する。

- [0044] [厚み方向熱伝導率 (W/mK)]

測定対象のフィルム（絶縁層、以下同じ）を30mm×30mmのサイズに切り出し、周期加熱法による厚み方向の熱拡散率（アルバック理工製FTB1装置）、DSCによる比熱、気体置換法による密度をそれぞれ測定し、これらの結果をもとに熱伝導率を算出した。

[0045] [面方向熱伝導率 (λ_{xy})]

測定対象のフィルムを30mm×30mmのサイズに切り出し、光交流法による面方向の熱拡散率（アルバック理工製Laser PIT装置）、DSCによる比熱、気体置換法による密度をそれぞれ測定し、これらの結果をもとに熱伝導率を算出した。

[0046] [熱膨張係数 (CTE)]

3mm×15mmのサイズのフィルムを、熱機械分析(TMA)装置にて59の荷重を加えながら一定の昇温速度(20°C/min)で30°Cから260°Cの温度範囲で引張り試験を行い、温度に対するフィルムの伸び量から熱膨張係数(ppm/K)を測定した。

[0047] [ガラス転移温度(T_g)]

フィルム(10mm×22.6mm)を動的熱機械分析装置にて20°Cから500°Cまで5°C/分で昇温させたときの動的粘弾性を測定し、ガラス転移温度(tanδ極大値:°C)を求めた。

[0048] [誘電率]

5cm×5cmのフィルムサンプルを用意して、23°C、50%RHの恒温恒湿室中、マイクロ波方式分子配向計MOA-6015を用い、周波数15GHzで誘電率を測定した。

[0049] [5]き裂き伝播抵抗]

63.5mm×50mmのフィルムを準備し、試験片に長さ12.7mmの切り込みを入れ、東洋精機製の軽荷重引き裂き試験機を用い測定した。

[0050] [接着強度]

テンションテスターを用い、幅1mmの積層体の樹脂側を両面テープによりアルミ板に固定し、銅を180°方向に50mm/minの速度で剥離してピール強度を求めた。

[0051] [反り]

目視にて積層体(サイズ10cm×10cm)の反り状況を判断した。反りが10mm未満で平坦なものは○とし、10mm以上曲がるものは×とした。

[0052] [半田耐熱性]

積層体を所定形状で回路加工を行い、400°Cを上限として各温度の半田浴に30秒漬け、膨れを確認した。膨れが生じていない最高温度を半田耐熱性とした。したがって、400°Cは400°C以上を意味する。

[0053] [線間抵抗率]

積層体から所定のパターンのサンプルを準備し、水洗により洗浄後、90°Cの乾燥機にて15分間サンプル表面の付着水を揮発させる。恒温恒湿環境下(23.3°C、50.5%RH)にて電気抵抗測定装置(株式会社アドバンテスト製、型式R8340A)を用いて、印可電圧500V、印可時間60secの条件にて測定した。

[0054] [外観]

積層体の金属層を除去した絶縁層(フィルム)表面の目視による判断を行った。表面に凝集体があり、凹凸が生じたサンプルは×とし、平滑なものは○とした。

[0055] 合成例 1

窒素気流下で、m-TB(12.73g、0.060mol)及びTPM-R(1.95g、0.007mol)を300mlのセパラブルフラスコの中で攪押しながら溶剤DMAc(70g)中に溶解させた。次いで、PMDA(11.46g、0.053mol)、BPDA(3.86g、0.013mol)を加えた。その後、溶液を室温で3時間攪拌を続けて重合反応を行い、茶褐色の粘糊なポリアミト酸溶液(P1)を得た。

[0056] 合成例 2

窒素気流下で、BAPP(5.02g、0.037mol)を300mlのセパラブルフラスコの中で攪押しながら溶剤DMAc(70g)中に溶解させた。次いで、PMDA(17.73g、0.035mol)、BPDA(0.55g、0.002mol)を加えた。その後、溶液を室温で3時間攪拌を続けて重合反応を行い、茶褐色の粘糊なポリアミト酸溶液(P2)を得た。

[0057] 実施例 1

固形分濃度 15 wt % のポリアミト酸溶液 (P 1) 200 重量部と、板状フィラーとして窒化ホウ素 (昭和電工 (株) 社製、商品名: UHP-1、鱗片形状、平均長径 $8 \mu\text{m}$ 、) を分級機により $25 \mu\text{m}$ 以上の粒子を取除いたもの 5 重量部と、球状フィラーとしてアルミナ (住友化学 (株) 社製、商品名: AA-3、球状、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$) 15 重量部とを均一になるまで遠心撈拌機で混合し、熱伝導性フィラーを含有するポリアミト酸溶液を得た。このポリアミト酸の溶液を硬化後の厚みが $25 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 130°C で加熱乾燥し溶剤を除去した。その後、 $130 \sim 160^\circ\text{C}$ の温度範囲で、段階的に 30 分かけて昇温加熱して、厚さ $2 \mu\text{m}$ の電解銅箔上にポリイミト樹脂中に熱伝導性フィラーが分散した絶縁層を形成し、高熱伝導性金属張積層体を作製した。この絶縁層における窒化ホウ素及びアルミナの含有量は各 25 wt % である。すなわち、絶縁層中における熱伝導性フィラーの合計の重量分率は 50 wt % である。また、熱伝導性フィラーを含有するポリアミト酸溶液には、 $25 \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーは含有されていない。

[0058] 得られた高熱伝導性金属張積層体における絶縁層 (フィルム) の特性を評価するために銅箔をエッチング除去してフィルム (F 1) を作製し、CTE、引き裂き伝播抵抗、ガラス転移温度、熱伝導率をそれぞれ評価した。結果を表 2 に示す。更に、高熱伝導性金属張積層体の特性評価結果を表 3 に示した。

[0059] 実施例 2

実施例 1 で用いたと同じ銅箔上にフィラーを配合していないポリアミト酸溶液 (P 2) を硬化後の厚みが $2 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 130°C で加熱乾燥し溶剤を除去した。次に、その上に実施例 1 と同様に板状フィラーと球状フィラーを混合した熱伝導性フィラーを含有するポリアミト酸の溶液を硬化後の厚みが $21 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 130°C で加熱乾燥し溶剤を除去した。さらに、その上にフィラーを配合していないポリアミト酸溶液 (P 2) を

硬化後の厚みが $2\mu\text{m}$ となるように塗布し、 30°C で加熱乾燥し溶剤を除去し、その後、 $30\sim 360^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、段階的に30分かけて昇温加熱して、銅箔上に3層のポリイミド層からなる絶縁層を有するフレキシブル基板用積層体を作製した。絶縁層の構成を表1に、フィルム(F2)の評価結果を表2に、高熱伝導性金属張積層体の特性評価結果を表3に示す。

[0060] 実施例3

板状フィラーとして分級機により $30\mu\text{m}$ 以上の粒子を取除いた窒化ホウ素（電気化学工業（株）社製、商品名：HGP3、鱗片形状、平均長径 $4.5\mu\text{m}$ ）35重量部を使用した以外は実施例1と同様に行った。

[0061] 実施例4

板状フィラーとして分級機により $10\mu\text{m}$ 以上の粒子を取除いた窒化ホウ素（電気化学工業（株）社製、商品名：HGP7、鱗片形状、平均長径 $2.5\mu\text{m}$ ）35重量部を使用した以外は実施例1と同様に行った。

[0062] 比較例1

板状フィラーを使用せず、球状フィラーとしてアルミナ（住友化学（株）社製、商品名：AA-3、球状、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）30重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

[0063] 比較例2

板状フィラーとして窒化ホウ素（昭和電工（株）社製、商品名：UHP-1、鱗片形状、平均長径 $8\mu\text{m}$ ）30重量部を使用し、球状フィラーを用いていない以外は実施例1と同様に行った。

[0064] 比較例3

板状フィラーとして窒化ホウ素（昭和電工（株）社製、商品名：UHP-1、鱗片形状、平均長径 $8\mu\text{m}$ ）の分級をせず通常市販されている状態で35重量部を使用した以外は実施例2と同様に行った。この窒化ホウ素には、 $32\mu\text{m}$ 以上の粒子が2wt%存在している。

[0065]

[表1]

	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	1	2	3
絶縁層	単層	三層	単層	単層	単層	単層	三層
ファイバー含有量 (wt%)							
板状ファイバー	25	25	25	25	0	50	25
球状ファイバー	25	25	25	25	50	0	25
合計	50	50	50	50	50	50	50
D_L/D_R (μm)	8/3	8/3	4.5/3	2.5/3	-/3	8/-	8/3
板状ファイバー分級	25 μm	25 μm	30 μm	10 μm	無し	無し	無し

[0066] [表2]

フィルム特性	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	1	2	3
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
CTE (ppm/K)	19	22	14.3	15.7	31	8	20
引き裂き伝播 抵抗 (kN/m)	1.7	2.4	1.6	1.5	2.2	0.8	1.1
Tg (°C)	354	361	348	350	352	*	380
誘電率	3.576	3.293	3.885	4.178	4.287	2.257	2.831
λ_{xy} (W/mK)	3	2.8	3.8	3.5	1.1	4.7	1.5
λ_z (W/mK)	1.1	0.7	1.1	1.1	0.9	1.5	1.4

* フィルムが脆いため Tg 測定不可

[0067] [表3]

積層体特性	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	1	2	3
反り	○	○	○	○	×	×	○
外観	○	○	○	○	○	×	×
接着強度 (kN/m)	-	0.88	-	-	-	-	0.72
半田耐熱性 (°C)	400	380	400	400	400	400	400
線間抵抗率 (Ω)	-	1.20E+12	-	-	-	-	8.90E+12

産業上の利用可能性

[0068] 本発明のポリイミドフィルムは、熱伝導特性が優れ、耐熱性、寸法安定性に加え、加工性と接着性を有している。そして、平滑な表面を有している。本発明の高熱伝導性金属張積層体はその絶縁層が、熱伝導特性が優れ、耐熱性、寸法安定性を有している。そして、これを配線基板等に加工した際に露出した絶縁層が平滑な表面となる。したがって、様々な機材の放熱シートや放熱基板、接着フィルムなどとして有用であり、例えば、印刷・複写装置などのOA機器、携帯・モバイル機器の小型通信機器、テレビ、ビデオ、DVD、冷蔵庫、照明などの家電製品用部品として最適である他、放熱を要求される自動車の部品や光学機器、熱交換器、情報記録材料としてのハードディスクドライブ部品（ハードディスクハブ、ハードディスク基板、磁気ヘッド、サスペンション、アクチュエーターなど）に用いることができる他、これら以外にもLSIパッケージ等の半導体装置、センサー、LEDランプ、発光ダイオード用基板、コネクタ、コイルボビン、コンデンサー、スピーカー、電磁波シールド材などにも適用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミド樹脂中に熱伝導性フィラーを含有するフィラー含有ポリイミド樹脂層を少なくとも1層有する絶縁層の片面又は両面に金属層を有する積層体において、フィラー含有ポリイミド樹脂層中の熱伝導性フィラーの含有割合が20～80wt%であり、前記熱伝導性フィラーは、平均長径 D_L が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の板状フィラーと、平均粒径 D_R が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状フィラーを含有し、前記平均長径 D_L と平均粒径 D_R との関係が $D_L \geq D_R / 2$ を満足し、 $30 \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーを含有せず、かつ絶縁層の熱膨張係数が $10 \sim 30 \text{ppm} / \text{K}$ の範囲であることを特徴とする高熱伝導性金属張積層体。
- [請求項2] 板状フィラーが酸化アルミニウム及び窒化ホウ素からなる群れから選ばれる少なくとも1種であり、球状フィラーが酸化アルミニウム、熔融シリカ及び窒化アルミニウムからなる群れから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の高熱伝導性金属張積層体。
- [請求項3] 熱伝導性フィラーとして、板状フィラー中の長径が $9 \mu\text{m}$ 以上の板状フィラーと球状フィラー中の粒径が $9 \mu\text{m}$ 以上の球状フィラーの合計が、全体の熱伝導性フィラー量の50wt%以下である請求項1記載の高熱伝導性金属張積層体。
- [請求項4] 絶縁層の厚みが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあり、熱伝導率が絶縁層の厚み方向で $0.5 \text{W} / \text{mK}$ 以上、平面方向で $1.0 \text{W} / \text{mK}$ 以上である請求項1記載の高熱伝導性金属張積層体。
- [請求項5] 絶縁層を構成するポリイミド樹脂のガラス転移温度が 300°C 以上である請求項1記載の高熱伝導性金属張積層体。
- [請求項6] 金属層上又は金属層上に塗布されたポリイミド樹脂若しくはその前駆体樹脂上に、熱伝導性フィラーを20～80wt%含有するポリイミド酸溶液を塗布、乾燥及び硬化して得られる少なくとも1層のフィラー含有ポリイミド樹脂層を有し、絶縁層の熱膨張係数が $10 \sim 30 \text{ppm} / \text{K}$ の範囲にある積層体の製造方法であつて、前記熱伝導性フ

イラーは、平均長径 D_L が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の板状フィラーと、平均粒径 D_R が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状フィラーを含有し、前記平均長径 D_L と平均粒径 D_R との関係が $D_L \geq D_R / 2$ を満足し、 $30 \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーを含有しないことを特徴とする高熱伝導性金属張積層体の製造方法。

[請求項7] ポリイミド樹脂中に熱伝導性フィラーを含有するフィラー含有ポリイミド樹脂層を少なくとも1層有するポリイミドフィルムにおいて、フィラー含有ポリイミド樹脂層中の熱伝導性フィラーの含有割合が $20 \sim 80 \text{wt}\%$ であり、前記熱伝導性フィラーは、平均長径 D_L が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の板状フィラーと、平均粒径 D_R が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状フィラーを含有し、前記平均長径 D_L と平均粒径 D_R との関係が $D_L \geq D_R / 2$ を満足し、 $30 \mu\text{m}$ 以上の熱伝導性フィラーを含有せず、かつポリイミドフィルムの熱膨張係数が $10 \sim 30 \text{ppm}/\text{K}$ の範囲であることを特徴とする高熱伝導性ポリイミドフィルム。

[請求項8] 板状フィラーが酸化アルミニウム及び窒化ホウ素からなる群れから選ばれる少なくとも1種であり、球状フィラーが酸化アルミニウム、熔融シリカ及び窒化アルミニウムからなる群れから選ばれる少なくとも1種である請求項7記載の高熱伝導性ポリイミドフィルム。

[請求項9] 熱伝導性フィラーとして、板状フィラー中の長径が $9 \mu\text{m}$ 以上の板状フィラーと球状フィラー中の粒径が $9 \mu\text{m}$ 以上の球状フィラーの合計が、全体の熱伝導性フィラー量の $50 \text{wt}\%$ 以下である請求項7記載の高熱伝導性ポリイミドフィルム。

[請求項10] ポリイミドフィルムの厚みが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあり、熱伝導率がポリイミドフィルムの厚み方向で $0.5 \text{W}/\text{mK}$ 以上、平面方向で $1.0 \text{W}/\text{mK}$ 以上である請求項7記載の高熱伝導性ポリイミドフィルム。

[請求項11] ポリイミドフィルムを構成するポリイミド樹脂のガラス転移温度が 300°C 以上である請求項7記載の高熱伝導性ポリイミドフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 B32B15/088(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/16(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/10(2006.01)i, C08K7/04(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B32B1/00-43/00, C08J5/18, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H05K1/03

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 1996-2009
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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 2005-51131 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 24 February, 2005 (24.02.05), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-11
A	JP 2004-189938 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. No. [0050] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"γ" 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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 October, 2009 (02.10.09)	Date of mailing of the international search report 13 October, 2009 (13.10.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065582

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 58-161205 A (Potters Industries, Inc.), 24 September, 1983 (24.09.83), Claims; page 8, upper left column, line 16 to page 10, upper right column, line 17; Figs. 3 to 4 & GB 2115396 A Claims; page 4, line 38 to page 6, line 13; Figs. 3 to 4 & DE 3302552 A	1-11
A	JP 2005-171206 A (Toyota Motor Corp.), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims; Par. Nos. [0022] to [0023] (Family: none)	1-11
A	JP 3-200397 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 02 September, 1991 (02.09.91), Claims; page 2, lower right column, line 2 to page 3, upper left column, line 15 (Family: none)	1-11
A	JP 2006-103237 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 20 April, 2006 (20.04.06), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 IntCl B32B15/088 (2006.01)i, B32B15/08 (2006.01)i, B32B15/16 (2006.01)i, C08J5/18 (2006.01)i, C08K3/10 (2006.01)i, C08K7/04 (2006.01)l, C08L79/08 (2006.01)i, H05K1/03 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl B32B1/00-43/00, C08J5/18, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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 ^ホ	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 2005-51131 A (住友ベークライト株式会社) 2005.02.24, 特許請求の範囲、[0016] (7ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-189938 A (日本板硝子株式会社) 2004.07.08, 特許請求の範囲、[0050] (7ファミリーなし)	1-11

洋 C欄の続きにも文献が列挙されている。

ヴ パテントファミリーに関する別紙を参照。

ホ 引用文献のカテゴリー	の日の役に公表された文献
IA」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	IT」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
IE」国際出願日前の出願または特許であるか、国際出願日以後に公表されたもの	IX」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
IL」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)	IY」特に関連のある文献であって、当該文献以外の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
IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	I&J」同一パテントファミリー文献
rp」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.10.2009	国際調査報告の発送日 13.10.2009
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) 山本 晋也 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 58-161205 A (ポッターX・インダストリーX・インコーポレイテッド) 1983. 09. 24, 特許請求の範囲、第 8 頁左上欄第 16 行 - 第 10 頁右上欄第 17 行、FIGS. 3-4 & GB 2115396 A, CLAIMS, 第 4 頁第 38 行 - 第 6 頁第 13 行, FIGS. 3-4 & DE 3302552 A	1 - 11
A	JP 2005-171206 A (トヨタ自動車株式会社) 2005. 06. 30, 特許請求の範囲、[0022] - [0023] (ファミリーなし)	1 - 11
A	JP 3-200397 A (東海ゴム工業株式会社) 1991. 09. 02, 特許請求の範囲、第 2 頁右下欄第 2 行 - 第 3 頁左上欄第 15 行 (ファミリーなし)	1 - 11
A	JP 2006-103237 A (三菱樹脂株式会社) 2006. 04. 20, 特許請求の範囲、[0018] (ファミリーなし)	1 - 11