【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第２部門第４区分
【発行日】平成19年1月25日(2007.1.25)

【公開番号】特開2001-162635(P2001-162635A)
【公開日】平成13年6月19日(2001.6.19)
【出願番号】特願平11-352722
【国際特許分類】
Ｂ２９Ｃ　41/46　(2006.01)
Ｃ０８Ｇ　73/10　(2006.01)
Ｃ０８Ｊ　5/18　(2006.01)
Ｂ２９Ｋ　77/00　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｂ２９Ｃ　41/46
Ｃ０８Ｇ　73/10
Ｃ０８Ｊ　5/18　ＣＦＧ
Ｂ２９Ｋ　77:00

【手続補正書】
【提出日】平成18年12月6日(2006.12.6)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、銅箔を代表とする金属箔または金属薄膜が積層された電気配線板の支持体として使用されるまたはフレキシブル印刷回路保護用カバーレイフィルムとして使用されるポリイミドフィルム及びその製造方法に関し、より具体的には、フィルム表面に付着するオリゴマー変成固形異物が改善されたポリイミドフィルムとその製造方法に関する。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００５】
本発明はかかるポリイミドフィルムの問題点を根本的に解決し、従来のポリイミドフィルムとは異なるフィルム表面上のオリゴマー変成異物欠点が改良されたポリイミドフィルムとその製造法を提供するものである。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１３】
本発明において芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とはそれぞれのモル数が大略等しくなる割合で重合されるかその一方が１０モル％、好ましくは５モル％の範囲内で他方に対して過剰に配合されてもよい。重合反応は有機溶媒中で攪拌そして／または混合しながら０～８０度の温度の範囲で１０分～３０時間連続して進められるが、必要によ

り重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。両反応体の添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸類を添加するのが好ましい。重合反応中に真空脱法することは良質なポリアミド酸の有機溶媒溶液を製造するのに有効な方法である。また重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封止剤を添加して重合反応を制御することを行ってもよい。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１８】

ポリアミド酸に閉環触媒及び脱水剤を含有せしめる方法としては、ポリアミド酸の有機溶媒溶液と閉環触媒及び脱水剤を回転式混合機で混合する方法、ポリアミド酸の有機溶媒溶液を静的混合機に送り込みながら該静的混合機の直前で閉環触媒及び脱水剤を注入する方法、ポリアミド酸の有機溶媒溶液を支持体上に流延した後閉環触媒及び脱水剤に接触させる方法等があげられるが、閉環触媒及び脱水剤の含有量及びその均一性の面から混合機で混合して閉環触媒と脱水剤とポリアミド酸の有機溶媒溶液との混合液をスリット状口金に送り込む方法が好ましい。該混合液の粘度が１００～１０００Ｐａ・ｓとなるように固形分濃度と温度を調整する必要がある。該混合液はポリアミド酸が熱閉環反応し粘度が著しく高くなり口金から吐出できなくなる性質を持っているため、低温（例えば－１０℃）に保持する必要がある。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３２】

このフィルムを、白熱灯や偏光を当てて、フィルムを走行させ、表面欠点の種類、大きさを測定して、最大長１．０ｍｍの個数を数えたところ、フィルム表面上のオリゴマー変成固形付着異物の最大長が、１ｍｍ以上を越える物の個数は、３個で、密度が、３．０×１０$^{-3}$個／ｍ^{2}であった。また、このフィルムに、ポリエステル／エポキシ系の接着剤をロールコータで塗布して、１６０℃でドライヤーで乾燥した。このフィルムの該接着面を塗布した面に電解銅箔を１３０℃で加圧ラミネートし、２４時間キュアーしてフレキシブル銅張りポリイミドシートを得た。接着剤のはじきは、少なく良好な歩留まりを得た。

実施例２

実施例１において方法は同様にして、口金スリット幅は、１．５ｍｍ、長さ１５００ｍｍのＴダイから押し出した。仕切板前後のノズルの熱風温度は、１５０℃で、風速４ｍ／ｓｅｃで、ノズルからフィルム面までの距離は、２０ｃｍとした。ゲルフィルムは、２６０℃の温度で５分間乾燥し、ついで４３０℃で１０分間熱処理して、冷却ゾーンでリラックスさせながら６０秒間冷却し、フィルムをエッジカットし、幅１４００ｍｍ、厚さ１２５μｍのポリイミドフィルムを３００ｍ得た。

このフィルムを、白熱灯や偏光を当てて、フィルムを走行させ、表面欠点の種類、大きさを測定して、最大長１．０ｍｍの個数を数えたところ、フィルム表面上のオリゴマー変成固形付着異物の最大長が、１ｍｍ以上を越える物の個数は、２個で、密度が、４．８×１０$^{-3}$個／ｍ^{2}であった。また、このフィルムに、ポリエステル／エポキシ系の接着剤をロールコータで塗布して、１６０℃でドライヤーで乾燥した。このフィルムの該接着面を塗布した面に電解銅箔を１３０℃で加圧ラミネートし、２４時間キュアーしてフレキシブル銅張りポリイミドシートを得た。接着剤のはじきは、少なく良好な歩留まりを得た。

実施例３

実施例１において方法は同様にして、口金スリット幅は、１．２ｍｍ、長さ１８００ｍ

ｍのＴダイから押し出した。仕切板前後のノズルの熱風温度は、２６０℃で、風速０．８ｍ／ｓｅｃで、ノズルからフィルム面までの距離は、８ｃｍとした。また仕切板内部に電熱ヒーターを入れて、仕切板を２００℃に加熱した。ゲルフィルムは、２６０℃の温度で２０分間乾燥し、ついで４５０℃で３０秒間熱処理して、冷却ゾーンでリラックスさせながら１０秒間冷却し、フィルムをエッジカットし、幅２０００ｍｍ、厚さ１２．５μｍのポリイミドフィルムを１０００ｍ得た。

【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３３】
このフィルムを、白熱灯や偏光を当てて、フィルムを走行させ、表面欠点の種類、大きさを測定して、最大長１．０ｍｍの個数を数えたところ、フィルム表面上のオリゴマー変成固形付着異物の最大長が、１ｍｍ以上を越える物の個数は、７個で、密度が、３．５×１０$^{-3}$個／ｍ^{2}であった。また、このフィルムに、ポリエステル／エポキシ系の接着剤をロールコータで塗布して、１６０℃でドライヤーで乾燥した。このフィルムの該接着面を塗布した面に電解銅箔を１３０℃で加圧ラミネートし、２４時間キュアーしてフレキシブル銅張りポリイミドシートを得た。接着剤のはじきは、少なく良好な歩留まりを得た。

実施例４
実施例１の方法と同様にして、仕切板前のみノズルにのみエアーを供給し、熱風温度は、２６０℃で、風速４．０ｍ／ｓｅｃで、ノズルからフィルム面までの距離は、１５ｃｍとした。幅２０００ｍｍ、厚さ２５μｍのポリイミドフィルムを５００ｍ得た。

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３４】
このフィルムを、白熱灯や偏光を当てて、フィルムを走行させ、表面欠点の種類、大きさを測定して、最大長１．０ｍｍの個数を数えたところ、フィルム表面上のオリゴマー変成固形付着異物の最大長が、１ｍｍ以上を越える物の個数は、５個で、密度が、５．０×１０$^{-3}$個／ｍ^{2}であった。また、このフィルムに、ポリエステル／エポキシ系の接着剤をロールコータで塗布して、１６０℃でドライヤーで乾燥した。このフィルムの該接着面を塗布した面に電解銅箔を１３０℃で加圧ラミネートし、２４時間キュアーしてフレキシブル銅張りポリイミドシートを得た。接着剤のはじきは、少なく良好な歩留まりを得た。

実施例５
実施例１において方法は同様にして、仕切板後ののみノズルにのみエアーを供給し、熱風温度は、２６０℃で、風速４．０ｍ／ｓｅｃで、ノズルからフィルム面までの距離は、１５ｃｍとした。幅２０００ｍｍ、厚さ２５μｍのポリイミドフィルムを１０００ｍ得た。

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３５】
このフィルムを、白熱灯や偏光を当てて、フィルムを走行させ、表面欠点の種類、大きさを測定して、最大長１．０ｍｍの個数を数えたところ、フィルム表面上のオリゴマー変成固形付着異物の最大長が、１ｍｍ以上を越える物の個数は、９個で、密度が、４．５０

×１０-３個／ｍ^{2}であった。また、このフィルムに、ポリエステル／エポキシ系の接着剤をロールコータで塗布して、１６０℃でドライヤーで乾燥した。このフィルムの該接着面を塗布した面に電解銅箔を１３０℃で加圧ラミネートし、２４時間キュアーしてフレキシブル銅張りポリイミドシートを得た。接着剤のはじきは、少なく良好な歩留まりを得た。

実施例６

乾燥したＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１９０６ｋｇ中に、４，４’－ジアミノジフェニールエーテル１４０．０２ｋｇ（０．７ｋｍｏｌ）とパラフェニレンジアミン３２．３６ｋｇ（０．０３ｋｍｏｌ）を溶解し、２０℃で攪拌しながら、精製した粉末状のピロメリット酸二無水物２１８．１２ｋｇ（１ｋｍｏｌ）を少量ずつ添加し、１時間攪拌し続けて、透明なポリアミド酸溶液を得た。この溶液は、２０℃で３５０Ｐａ・ｓの粘度であった。このポリアミド酸溶液に、無水酢酸をポリアミド酸単位に対して２．５ｍｏｌ、ピリジンをポリアミド酸単位に対して２．０ｍｏｌを冷却しながら混合し、ポリアミド有機溶媒溶液を得た。このポリアミド酸の有機溶液を－１０℃に冷却して、定量供給して性膜した。口金スリット幅は、１．３ｍｍ、長さ１８００ｍｍのＴダイから押し出した。９０℃の金属エンドレスベルト上に流延し、自己支持性のあるゲルフィルムを得た。ゲルフィルムを金属エンドレスベル上から剥離して、６５℃の温度で、走行方向に延伸してついで図－１に示すテンタ装置に導入した。テンタで幅方向に延伸した。仕切板前後のノズルの熱風温度は、２５０℃で、風速２ｍ／ｓｅｃで、ノズルからフィルム面までの距離は、１０ｃｍとした。ゲルフィルムは、２６０℃の温度で４０秒間乾燥し、ついで４３０℃で１分間熱処理して、冷却ゾーンでリラックスさせながら３０秒間冷却し、フィルムをエッジカットし、幅２０００ｍｍ、厚さ２５μｍのポリイミドフィルムを５００ｍ得た。

【手続補正９】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３６】

このフィルムを、白熱灯や偏光を当てて、フィルムを走行させ、表面欠点の種類、大きさを測定して、最大長１．０ｍｍの個数を数えたところ、フィルム表面上のオリゴマー変成固形付着異物の最大長が、１ｍｍ以上を越える物の個数は、０個で、密度が、０．０×１０-３個／ｍ^{2}であった。また、このフィルムに、ポリエステル／エポキシ系の接着剤をロールコータで塗布して、１６０℃でドライヤーで乾燥した。このフィルムの該接着面を塗布した面に電解銅箔を１３０℃で加圧ラミネートし、２４時間キュアーしてフレキシブル銅張りポリイミドシートを得た。接着剤のはじきは、少なく良好な歩留まりを得た。

比較例１

実施例１において方法は同様にして、仕切板前後のノズルにエアーを供給しなかった。幅２０００ｍｍ、厚さ２５μｍのポリイミドフィルムを５００ｍ得た。このフィルムを、白熱灯や変更を当てて、フィルムを走行させ、表面欠点の種類、大きさを測定して、最大長１．０㎜の個数を数えたところ、フィルム表面上のオリゴマー変成固形付着異物の最大長が、１ｍｍ以上を越える物の個数は、６０個で、密度が、６０．０×１０-３個／ｍ^{2}であった。また、このフィルムに、ポリエステル／エポキシ系の接着剤をロールコータで塗布して、１６０℃でドライヤーで乾燥した。このフィルムの該接着面を塗布した面に電解銅箔を１３０℃で加圧ラミネートし、２４時間キュアーしてフレキシブル銅張りポリイミドシートを得た。接着剤のはじきは、多発して、歩留まりは悪かった。

比較例２

実施例１と方法は同様にして、仕切板前後のノズルにエアーを供給し、熱風温度は、１３０℃で、風速１．０ｍ／ｓｅｃで、ノズルからフィルム面までの距離は、１５ｃｍとした。幅２０００ｍｍ、厚さ２５μｍのポリイミドフィルムを１０００ｍ得た。

【手続補正１０】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３７】
このフィルムを、白熱灯や偏光を当てて、フィルムを走行させ、表面欠点の種類、大きさを測定して、最大長１．０㎜の個数を数えたところ、フィルム表面上のオリゴマー変成固形付着異物の最大長が、１ｍｍ以上を越える物の個数は、６５個で、密度が、３２．５×１０$^{-3}$個／ｍ^{2}であった。また、このフィルムに、ポリエステル／エポキシ系の接着剤をロールコータで塗布して、１６０℃でドライヤーで乾燥した。このフィルムの該接着面を塗布した面に電解銅箔を１３０℃で加圧ラミネートし、２４時間キュアーしてフレキシブル銅張りポリイミドシートを得た。接着剤のはじきは、多発して、歩留まりは悪かった。
比較例３
実施例１と方法は同様にして、仕切板前後のノズルにエアーを供給し、熱風温度は、２９０℃で、風速１０．０ｍ／ｓｅｃで、ノズルからフィルム面までの距離は、２ｃｍとした。フィルムが乾燥して、破れてしまい、製膜できなかった。