

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月30日 (30.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/033272 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) B32B 15/088 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017019
- (22) 国際出願日: 2005年9月15日 (15.09.2005)
- (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2004-277196 2004年9月24日 (24.09.2004) 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三丁目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) [JP/JP]; 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-15-1-203 Shiga (JP). 金城 永泰 (KANESHIRO, Hisayasu) [JP/JP]; 〒6110025 京都府宇治市神明宮東23-100 Kyoto (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 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, 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
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 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 IMPROVED IN ADHESION

(54) 発明の名称: 接着性の改良された新規なポリイミドフィルム

(57) Abstract: Disclosed is a non-thermoplastic polyimide film obtained by imidating a polyamide acid-containing solution which is obtained by reacting an aromatic diamine containing 3,4'-diaminodiphenyl ether and 2,2-bis{4-(4-aminophenoxy)phenyl}propane with an aromatic acid dianhydride by a specific polymerization process. This polyimide film exhibits good adhesion to a metal foil via an adhesive layer containing a thermoplastic polyimide without being subjected to a special surface treatment.

(57) 要約: 本発明は、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを含む芳香族ジアミンと芳香族酸二無水物を特定の重合方法によって反応させポリアミド酸を含む溶液を得、これをイミド化して得られる非熱可塑性ポリイミドフィルムによって、特別な表面処理を施さなくても、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を介して、金属箔と高い接着性を発現するポリイミドフィルムを提供する。

WO 2006/033272 A1

明 細 書

接着性の改良された新規なポリイミドフィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、フィルム表面に特別な表面処理を施すことなく、高接着性を発現する、新規なポリイミドフィルムに関する。

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。フレキシブルプリント配線板は、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] 上記フレキシブル配線板の元とな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。

ポリイミドフィルムは一般的に、ジアミンと酸二無水物を反応させて得られるポリアミド酸を支持体上に溶液キャストした後、溶媒をある程度揮発して得られるゲルフィルムを熱的、化学的にイミド化して得られる。原料モノマーであるジアミン、酸二無水物の構造やイミド化の条件は種々検討がなされているが、いずれにしても得られるポリイミドフィルムは、プラスチックフィルムの中でも接着性が極めて低い部類に入る。そのため、フィルムを得た後、接着層を設ける前に、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、UV処理等の各種表面処理がなされているのが実状である。

ポリイミドフィルムの接着性が低い原因については諸説あるが、製膜の過程において、フィルム表面に表面脆弱層(WBL:Weak Boundary Layer)が形成されることが一因であると言われている。即ち、表面脆弱層の部分から界面剥離してしまうため、接着性が低くなるというのである。PCT(Pressure Cooker Test)や長期加熱試験を行うと、この表面脆弱層の分解が促進され、更に接着性が低下する。これに対し

、上記表面処理を施すことによってフィルム表面が荒らされ、この表面脆弱層が除去されるため、接着性が向上すると言われている。

一方、ポリイミドフィルムと金属箔を貼り合わせるための接着材料としては、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。しかしながら、今後、耐熱性、屈曲性、電氣的信頼性といった要求特性が厳しくなるに従い、熱硬化性接着剤では対応が困難になるため、熱可塑性ポリイミドを接着材料に使用することが提案されている。しかし、熱可塑性ポリイミドは熱硬化性樹脂に対して流れ性に劣るため、材料へのかみ込みが悪く、接着性に劣る。そのため、接着性の低いポリイミドフィルムに、接着性に劣る熱可塑性ポリイミド接着層を介して金属箔を貼り合わせても、十分な接着強度が得られないという問題がある。

この問題を解決するため、様々な取り組みがなされている。例えば、上記表面処理を施したフィルムを使用する方法、接着層の熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度を下げ、流れ性を向上させる方法、コア層と接着層を同時形成することによって、表面脆弱層が生じないようにする方法(特許文献1参照)等である。

- [0004] しかしながら、フィルム表面処理は工程数の増加、コストの増加という問題が生じる。熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度を下げると、耐熱性の面で問題が生じる。コア層と接着層の同時形成は、コア層と接着層の組み合わせを容易に変更できないという問題が生じる。

特許文献1:特開平3-180343公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、特別な表面処理を施さなくても、金属層との高い接着性を有するポリイミドフィルム、特に、接着層を介して、金属箔と高い接着性を発現するポリイミドフィルムを提供することにある。その中でも、熱可塑性ポリイミドを用いた接着層を用いた場合の、金属箔と高い接着性を発現するポリイミドフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記の課題に鑑み鋭意検討した結果、酸二無水物成分と、3, 4'

ージアミノジフェニルエーテルおよび2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを含むジアミン成分を用いて、特定の製造方法によって得られるポリイミドフィルムの接着性が飛躍的に向上することを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明は、以下の新規なポリイミドフィルムによって上記課題を解決しうる。

1) 芳香族ジアミンと芳香族酸二無水物を反応させて得られるポリアミド酸を含む溶液をイミド化して得られる非熱可塑性ポリイミドフィルムであって、前記芳香族ジアミンは、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを含むとともに、前記ポリアミド酸を含む溶液は、下記の工程(A)および工程(B)を含む、ポリアミド酸溶液の製造方法により得られることを特徴とする非熱可塑性ポリイミドフィルム。

(A) 芳香族酸二無水物成分と、これに対し、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを含む芳香族ジアミン成分とを、どちらか一方が過剰モル量の状態で有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基または酸二無水物基を有する屈曲性プレポリマーを得る工程、

(B) (A) 工程で得られたプレポリマーと、芳香族酸二無水物成分と芳香族ジアミン成分を、全工程において実質的に等モルとなるように用いてポリイミド前駆体溶液を合成する工程

2) 前記(A) 工程で用いるジアミンは、柔構造のジアミンであることを特徴とする1) 記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。

3) 前記(B) 工程で用いるジアミンは、剛直性のジアミンであることを特徴とする2) 記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。

4) 前記柔構造のジアミンとして、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび/または2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを含むことを特徴とする2) または3) 記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。

5) 前記3, 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%以上使用することを特徴とする、4) 記載のポリイミドフィルム。

6) 前記2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを、全ジアミン成分

の10モル%以上使用することを特徴とする、4)または5)に記載のポリイミドフィルム。

7)前記(A)工程においてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を用いることを特徴とする1)～4)のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

8)前記ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を、全酸二無水物成分の5モル%以上使用することを特徴とする、7)記載のポリイミドフィルム。

9)(A)工程で得られるプレポリマーが、熱可塑性ポリイミド由来のブロック成分であることを特徴とする1乃至8)に記載のポリイミドフィルム。

10)前記ポリイミドフィルムに表面処理を施さずに、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を介して、前記ポリイミドフィルムに金属箔を積層した際に、得られる積層体の金属箔引き剥がし強度が、90度方向剥離で15N/cm以上、かつ180度方向剥離で10N/cm以上であることを特徴とする、1)乃至9)記載のポリイミドフィルム。

11)前記ポリイミドフィルムに表面処理を施さずに、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を介して、前記ポリイミドフィルムに金属箔を積層して得られる積層体を、121℃、100%R. H. の条件下で96時間処理した後、積層体の金属箔引き剥がし強度を測定した際に、90度方向剥離、180度方向剥離のいずれも、処理前の引き剥がし強度の85%以上となることを特徴とする、10)記載のポリイミドフィルム。

12)前記ポリイミドフィルムに表面処理を施さずに、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を介して、前記ポリイミドフィルムに金属箔を積層して得られる積層体を、150℃で500時間処理した後、積層体の金属箔引き剥がし強度を測定した際に、90度方向剥離、180度方向剥離のいずれも、処理前の引き剥がし強度の85%以上となることを特徴とする、10)または11)記載のポリイミドフィルム。

発明の効果

[0007] 本発明のポリイミドフィルムは、従来のポリイミドフィルムでなされていた表面処理をしないでも、例えば、接着剤を介して金属箔と張り合わせた場合の接着性を良好なものにすることができる。特に、熱硬化性樹脂よりも接着性に劣る熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を用いた場合であっても高い接着性を示す。また、高温または高湿の条件下においても、殆ど接着性が低下することは無い。従って、表面処理による工程数、コストの増加という問題を解消できる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明は、ポリイミドフィルムの原料となるジアミン成分として、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを用いるとともに、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の重合方法を規定することによって、上述のような優れた接着性、特に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を用いた場合の優れた接着性を発現する。

[0009] 本発明の実施の形態について、以下に説明する。

[0010] (ポリアミド酸の製造)

本発明に用いられるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、通常、芳香族ジアミン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、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。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に適当な分子量と溶液粘度を得る。

[0011] 本発明の、特別な表面処理を施すことなく高接着性を示すポリイミドフィルムを得るためには、下記(A)および(B)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重要である。

(A) 芳香族酸二無水物成分と、芳香族ジアミン成分とを、どちらか一方が過剰モル量の状態で有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基または酸二無水物基を有するプレポリマーを得る工程

(B) (A)工程で得られたプレポリマーと、芳香族酸無水物成分と芳香族ジアミン成分を、全工程において実質的に等モルとなるように用いてポリイミド前駆体溶液を合成する工程

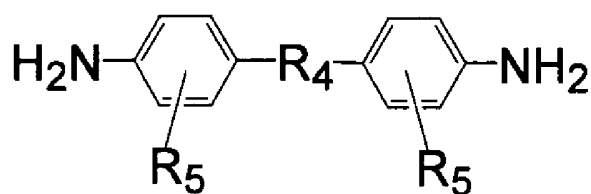
さらに、上記芳香族ジアミン成分として、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを用いることが重要である。

[0012] 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得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、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及びそれらの類似物などが挙げられる。

[0013] 上記(A)工程において用いるジアミンは、屈曲性を有するジアミンであることが好ましい。これにより、(A)工程で得られるプレポリマーが熱可塑性ポリイミドからなるブロック成分となり、このプレポリマーを用いて(B)工程の反応ならびに製膜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、さらにはポリイミドフィルムが得られる。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、スルフィド基などの柔構造を有するジアミン(以下、柔構造のジアミンと言う)のことであり、好ましくは、下記一般式(1)で表されるものである。

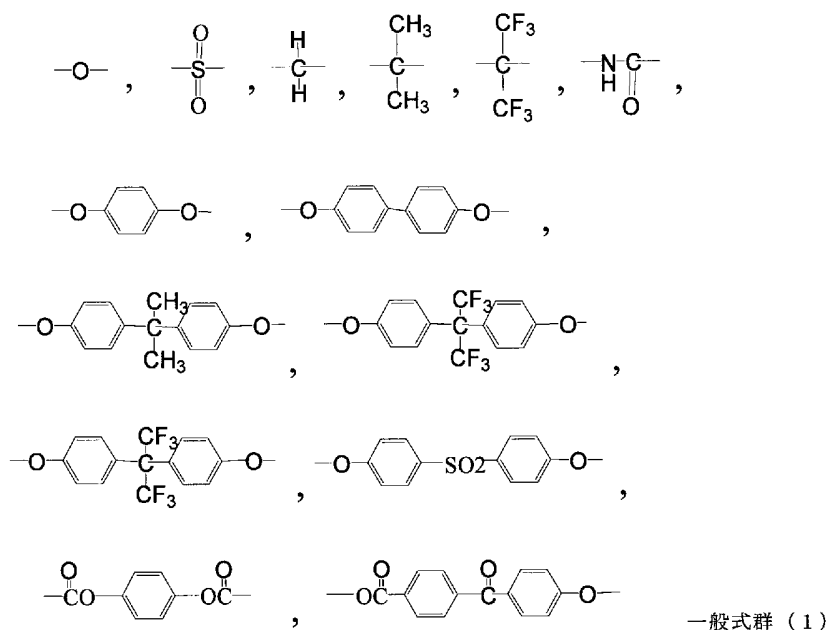
[0014] [化1]



一般式 (1)

[0015] (式中のR₄は、

[0016] [化2]

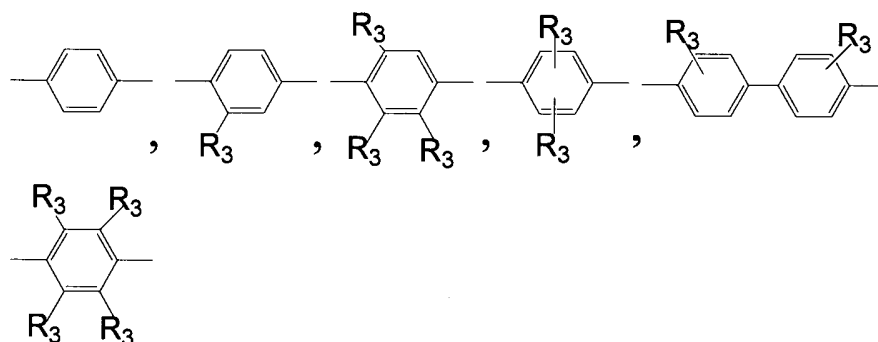


[0017] で表される2価の有機基または連結基からなる群から選択される基であり、式中のR₅は同一または異なって、H-、CH₃-、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、Cl-、Br-、F-、及びCH₃O-からなる群より選択される1つの基である。)

上記工程を経ることによって得られたポリイミドフィルムが、何故無処理でも高接着性を発現するのか、詳しいことはまだ明らかになっていない。分子鎖中に点在する屈曲部位が表面脆弱層の形成を阻害するか、接着層との接着に何らかの関与をしていると考えられる。

[0018] さらに(B)工程で用いるジアミン成分は剛構造を有するジアミン(以下、剛構造のジアミンと言う)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。本発明において剛直構造を有するジアミンとは、

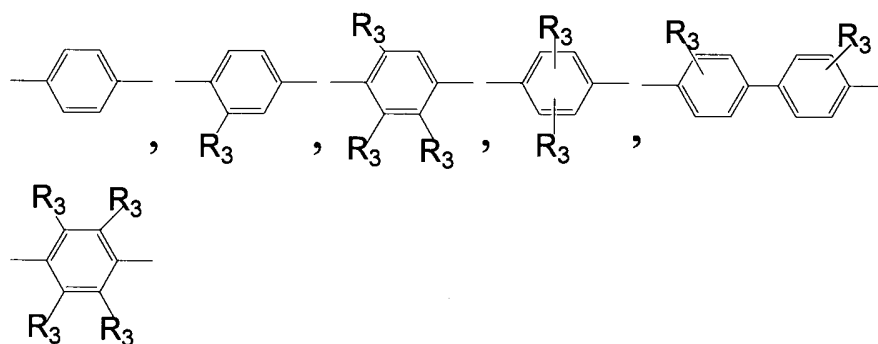
[0019] [化3]



一般式群 (2)

[0020] (式中のR₂は

[0021] [化4]



一般式群 (2)

[0022] 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R₃は同一または異なってH-, CH₃-, -OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、Cl-, Br-, F-, 及びCH₃O-からなる群より選択される何れかの1つの基である)で表されるものをいう。

[0023] ここで、剛構造と柔構造のジアミンの使用比率はモル比で80:20~20:80、好ましくは70:30~30:70、特に好ましくは60:40~40:60の範囲となるようにすることが好ましい。剛構造のジアミンの使用比率が上記範囲を上回ると、得られるフィルムの接着性が充分とはならない場合がある。逆にこの範囲を下回ると、熱可塑性の性質が強くなりすぎ、フィルム製膜時に熱で軟化してフィルム破断が起こる場合がある。

[0024] 上記柔構造、剛構造のジアミンはそれぞれ複数種を組み合わせ使用しても良いが、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、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを使用することが重要である。本発明者らは、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いると、接着性を向上させる効果が強いことを見出した。さらに本発明者らは、一般的に柔構造のジアミンを添加すると、得られるポリイミドフィルムの線膨張係数が著しく大きくなる傾向にあるが、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルは、逆に線膨張係数を若干下げる効果があることも見出した。このため、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いると、他の柔構造ジアミンとの併用が行いやすくなる。3, 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、剛構造のジアミンとの相乗効果で、得られるポリイミドフィルムの線膨張係数が小さくなり過ぎる場合がある。

[0025] 更に、柔構造のジアミンとして、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを使用することも重要である。2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを使用すると、得られるポリイミドフィルムの吸水率や吸湿膨張係数が下がる傾向にあり、耐湿性が向上する。2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンの使用量は、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、40モル%以下が好ましく、30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線膨張係数が大きくなり過ぎ、金属箔を貼り合わせた際にカールが発生する等の問題が生じる場合がある。

[0026] なお、ポリイミドフィルムの線膨張係数は、100～200℃の範囲において、5～18ppm/℃の範囲内にあることが好ましく、8～16ppm/℃の範囲内にあることがより好ましい。

[0027] 一方、剛構造のジアミンとしては、p-フェニレンジアミンが好ましく用いられ得るが、p-フェニレンジアミンを用いる場合、その使用量は全ジアミン成分の60モル%以下とすることが好ましく、50モル%以下とすることがより好ましい。p-フェニレンジアミン

は分子量が小さいため、同一重量で比較した際のポリイミド中に存在するイミド基の数が多くなり(イミド基の濃度が高くなり)、耐湿性等に問題が生じる場合がある。

[0028] 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得る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)及びそれらの類似物等が挙げられる。これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

[0029] ジアミンの場合と同様、酸二無水物についても、柔構造と剛構造とに分類し、前者を(A)工程で、後者を(B)工程でそれぞれ使用するのが好ましい。本発明において柔構造の酸二無水物とは、エーテル基、スルホン基、ケトン基、スルフィド基など柔構造を有する酸二無水物をいい、ベンゼンまたはナフタレン骨格に酸二無水物基が付いたものを剛構造の酸二無水物という。

[0030] (A)工程で使用する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。中でも、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を使用することが特に好ましい。ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物は、得られるポリイミドフィルムの接着性を上げる効果が高い。ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の使用量は、全酸二無水物成分の5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上

であることがより好ましい。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、30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましい。これよりも多いと、吸水率が非常に大きくなってしまい、耐湿性に問題が生じる場合がある。また、フィルムの熱可塑性が強くなり、製膜時にフィルム破断等の問題が生じる場合がある。

[0031] (B)工程で使用する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。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40～95mol%、更に好ましくは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線膨張係数や製膜性を、良好なレベルに保ちやすくなる。

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、ポリアミド酸を溶解する溶媒であればいかなるものも用いることができるが、アミド系溶媒すなわちN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどがあり、その中でもN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドが特に好ましく用い得る。また、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。フィラーとしてはいかなるものを用いても良いが、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。

[0032] フィラーの粒子径は改質すべきフィルム特性と添加するフィラーの種類によって決定されるため、特に限定されるものではないが、一般的には平均粒径が0.05～100 μm 、好ましくは0.1～75 μm 、更に好ましくは0.1～50 μm 、特に好ましくは0.1～25 μm である。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。また、フィラーの添加部数についても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されるため特に限定されるものではない。一般的にフィラーの添加量はポリイミド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、更に好ましくは0.02～80重量部である。フィラー添加量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。フィラーの添加は、

1. 重合前または途中で重合反応液に添加する方法
 2. 重合完了後、3本ロールなどを用いてフィラーを混練する方法
 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
- などいかなる方法を用いてもよいが、フィラーを含む分散液をポリアミド酸溶液に混合する方法、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、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、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。

[0033] (ポリアミドフィルムの製造)

これらポリアミド酸溶液からポリア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。この方法には熱イミド化法と化学イミド化法が挙げられる。熱イミド化法は、脱水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り、化学イミド化法は、ポリアミド酸溶液に、脱水剤及び／又はイミド化触媒とを作用させてイミド化を促進する方法である。

- [0034] ここで、脱水剤とは、ポリアミド酸に対する脱水閉環作用を奏する化合物を意味し、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、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、コストの点から、無水酢酸、無水プロピオン酸、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。
- 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、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。

どちらの方法を用いてフィルムを製造してもかまわないが、化学イミド化法によるイミド

化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。

また、本発明において特に好ましいポリイミドフィルムの製造工程は、

- a) 有機溶剤中で芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させてポリアミド酸溶液を得る工程、
 - b) 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する工程、
 - c) 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、
 - d) 更に加熱して、残ったアミック酸をイミド化し、かつ乾燥させる工程、
- を含むことが好ましい。

以下本発明の好ましい一形態、化学イミド化法を一例にとり、ポリイミドフィルムの製造工程を説明する。ただし、本発明は以下の例により限定されるものではない。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、変動し得る。

脱水剤及び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。引き続いてこの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、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し、支持体上で80℃～200℃、好ましくは100℃～180℃の温度領域で加熱することで脱水剤及びイミド化触媒を活性化することによって部分的に硬化及び／または乾燥した後支持体から剥離してポリアミド酸フィルム(以下、ゲルフィルムという)を得る。

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、自己支持性を有し、式(2)

$$(A-B) \times 100 / B \cdots (2)$$

(式(2)中

A, Bは以下のものを表す。

A:ゲルフィルムの重量

B:ゲルフィルムを450℃で20分間加熱した後の重量)

から算出される揮発分含量は5～500重量%の範囲、好ましくは5～200重量%、より好ましくは5～150重量%の範囲にあることが好ましい。この範囲外では、焼成過程でフィルム破断、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が起こ

ることがある。

脱水剤の好ましい量は、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、好ましくは1.0～4モルである。

また、イミド化触媒の好ましい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、好ましくは0.2～2モルである。

脱水剤及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場合がある。

[0035] 前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、残存脱水剤及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。

この時、最終的に400～650℃の温度で5～400秒加熱するのが好ましい。この温度より高い及び／または時間が長いと、フィルムの熱劣化が起こり問題が生じることがある。逆にこの温度より低い及び／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。

また、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フィルムを搬送する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。この加熱処理はフィルム製造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良い。加熱条件は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が、一般的には200℃以上500℃以下、好ましくは250℃以上500℃以下、特に好ましくは300℃以上450℃以下の温度で、1～300秒、好ましくは2～250秒、特に好ましくは5～200秒程度の熱処理により内部応力を緩和することができる。

[0036] このようにして最終的に得られるポリイミドフィルムは、非熱可塑性となっていることが必要である。非熱可塑性であるとは、フィルムを450～500℃程度に加熱した際に熔融せず、フィルムの形状を保持しているものを指す。従って、上記組成を用い、非熱可塑性となるようにポリイミドフィルムの設計をすればよい。

[0037] 上記のようにして得られる、本発明にかかるポリイミドフィルムは、フィルム表面に特

殊な処理を施さなくても、接着層を介して金属箔を貼り合わせた際に、高い接着性を示す。特に、熱硬化性樹脂に比べて一般的に接着性に劣る熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を介して金属箔を貼り合わせても、高い接着性を示す。接着強度は、金属箔引き剥がし強度が、90度方向剥離で15N/cm以上、180度方向剥離で10 N/cm以上とすることが可能である。

[0038] (接着層)

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、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、特に限定されない。いずれの熱可塑性ポリイミドを用いた場合でも、本発明のポリイミドフィルムは高い接着性を示す。また、ガラス転移温度(T_g)が250℃以上の高T_g型熱可塑性ポリイミドを使用しても、高い接着性を示す。ポリイミドフィルムに接着層を設ける方法、ならびに金属箔と貼り合わせる方法については、従来公知の方法が使用可能であり、特に限定されない。本発明の非熱可塑性ポリイミドフィルムは、本上述のように接着層を介して金属層と張り合わせた場合に、特に顕著な効果を奏するが、もちろん、発明の接着剤を介さないで、スパッタリングなどの方法により直接金属層を形成してもかまわない。

[0039] 更に、本発明にかかるポリイミドフィルムは、高温高湿条件下においても、接着性が殆ど低下しない。具体的には、121℃、100%R. H. の条件下で96時間処理した後においても、90度方向剥離、180度方向剥離のいずれも、金属箔の引き剥がし強度が処理前の値の85%以上とすることが可能である。

[0040] 更に、本発明にかかるポリイミドフィルムは、長時間の加熱条件下においても、接着性が殆ど低下しない。具体的には、150℃で500時間処理した後においても、90度方向剥離、180度方向剥離のいずれも、金属箔の引き剥がし強度が処理前の値の85%とすることが可能となる。

[0041] 本発明にかかるポリイミドフィルムは、表面処理を施さなくても高い接着性を示し、更に高温、高湿環境下においても接着性が維持されるため、信頼性の高いフレキシブル配線板を低コストで提供することが可能である。もちろん、本発明のポリイミドフィルムに表面処理を施して用いてもかまわないし、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。

実施例

[0042] 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。

[0043] なお、合成例、実施例及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線膨張係数、非熱可塑性の判定、フレキシブル金属張積層板の金属箔引き剥し強度の評価法は次の通りである。

[0044] (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;0～400℃

昇温速度;3℃/分

歪み振幅;10 μ m

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

(ポリイミドフィルムの線膨張係数)

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方向及び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

(可塑性の判定)

可塑性の判定は、得られたフィルム20×20cmを正方形のSUS製枠(外径20×20cm、内径18×18cm)に固定し、450℃3分間熱処理して判定し、形態を保持しているものを非熱可塑性、シワが入ったり、のびたりしたものを熱可塑性とした。

[0045] (金属箔の引き剥がし強度:初期接着強度)

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。同様に、1mm幅の金属箔部分を、90度の剥離角度、50mm/分の条件で剥離し、その荷重を測定した。

[0046] (金属箔の引き剥がし強度:PCT後接着強度)

平山製作所製のプレッシャークッカー試験機、商品名:PC-422RIIIの中に、上記の初期接着強度と同様にして作製したサンプルを投入し、121℃、100%R. H. の条件下で96時間放置した。取り出したサンプルの接着強度を、上記の初期接着強度と同様にして測定した。

[0047] (金属箔の引き剥がし強度:加熱処理後接着強度)

150℃に設定したオープン中に、上記の初期接着強度と同様にして作製したサンプルを投入し、500時間放置した。取り出したサンプルの接着強度を、上記の初期接着強度と同様にして測定した。

[0048] (合成例1;熱可塑性ポリアミド前駆体の合成)

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、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(以下、BAPSともいう)を117.2g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71.7g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5.6g添加し、氷浴下で30分間攪拌した。5.5g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、攪拌を行った。粘度が3000poiseに達したところで添加、攪拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液を25 μ m 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20 μ m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、270℃であった。

[0049] (実施例1～6)

反応系内を5℃に保った状態で、DMFに、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、3, 4'-ODAともいう)ならびに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)を表1に示すモル比で添加し、攪拌を行った。溶解したことを目視確認した後、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分間攪拌を行った。

続いて、ピロメリット酸二無水物(以下、PMDAともいう)を表1に示すモル比で添加し、30分間攪拌を行った。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、50分間攪拌を行った。続いて、PMDAを再度、表1に示すモル比で添加し、30分間攪拌を行った。

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4000ポイズに達した時点で重合を終了した。

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攪拌し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加熱炉に搬送し、300℃の熱風乾燥炉で30秒、400℃の熱風乾燥炉で30秒、500℃のIR炉で30秒、連続的に乾燥・イミド化させ、厚み18 μ m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は非熱可塑性であった。得られたポリイミドフィルムの片面に、合成例1で得られたポリアミド酸を、熱可塑性ポリイミド層(接着層)の最終片面厚みが3.5 μ mとなるように、コンマコーターで塗布し、140℃に設定

した乾燥炉内を1分間通して加熱を行った。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接着層側に18 μ m圧延銅箔(BHY-22B-T, ジャパンエナジー社製)を配し、それを125 μ m厚のポリイミドフィルム(アピカル125NPI;株式会社カネカ製)で挟んだ状態で、温度380℃、圧力196N/cm(20kgf/cm)、速度1.5m/分に設定した熱ロールラミネート機を通し、銅箔を貼り合わせた。

(実施例7)

反応系内を5℃に保った状態で、DMFに、BTDAならびにPMDAを表1に示すモル比で添加し、攪拌を行った。溶解したことを目視確認した後、3,4'-ODAならびにBAPPを表1に示すモル比で添加し、30分間攪拌を行った。

続いて、PMDAを表1に示すモル比で添加し、溶解後さらに、p-PDAを表1に示すモル比で添加し、50分間攪拌を行った。

最後に、3モル%分のp-PDAを固形分濃度5%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4000ポイズに達した時点で重合を終了した。

得られたポリアミド酸溶液を用いて実施例1と同様の操作を行い、厚み18 μ mのポリイミドフィルム、ならびにそれを用いた接着フィルム、銅張積層板を得た。

[0050] (比較例1)

18 μ m厚の無処理のポリイミドフィルム(アピカル18HP GF, 株式会社カネカ製)に実施例と同様にして接着層を設け、銅箔を貼り合わせた。

[0051] (比較例2)

20 μ m厚の無処理のポリイミドフィルム(アピカル20NPI GF, 株式会社カネカ製)に実施例と同様にして接着層を設け、銅箔を貼り合わせた。

[0052] (比較例3)

表面をプラズマ処理した18 μ m厚のポリイミドフィルム(アピカル18HPP, 株式会社カネカ製)に実施例と同様にして接着層を設け、銅箔を貼り合わせた。

[0053] (比較例4)

表面をプラズマ処理した20 μ m厚のポリイミドフィルム(アピカル20NPP, 株式会社

カネカ製)に実施例と同様にして接着層を設け、銅箔を貼り合わせた。

[0054] 各実施例、比較例で得られたポリイミドフィルムの特性を評価した結果を表2に示す

。

[0055] [表1]

	3, 4' -ODA	BAPP	BTDA	PMDA (1回目)	p-PDA	PMDA (2回目)
実施例 1	20	25	20	20	55	57
実施例 2	30	20	20	25	50	52
実施例 3	30	20	10	35	50	52
実施例 4	20	30	20	25	50	52
実施例 5	10	40	20	25	50	52
実施例 6	20	30	10	35	50	52
実施例 7	20	25	20	30	52	50

[0056] [表2]

	フィルム線膨張係数 (ppm/°C)		接着強度 (N/cm)					
	MD	TD	90度剥離 (括弧内保持率)			180度剥離 (括弧内保持率)		
			初期	PCT後	加熱後	初期	PCT後	加熱後
実施例 1	5.1	5.0	18.5	17.8 (96%)	17.9 (97%)	17.0	16.5 (97%)	16.3 (96%)
実施例 2	6.5	6.5	19.0	18.7 (98%)	18.5 (97%)	16.6	16.1 (97%)	15.7 (98%)
実施例 3	6.5	6.7	18.3	17.5 (96%)	17.6 (96%)	15.8	15.2 (96%)	14.9 (94%)
実施例 4	9.1	9.0	21.6	20.9 (97%)	21.2 (98%)	17.5	16.4 (94%)	16.3 (93%)
実施例 5	12.6	12.4	19.5	19.1 (98%)	18.8 (96%)	18.0	17.3 (96%)	17.4 (97%)
実施例 6	8.6	8.6	19.2	18.6 (97%)	18.5 (96%)	18.0	17.5 (97%)	17.2 (96%)
実施例 7	5.0	5.0	18.3	16.5 (90%)	17.3 (95%)	17.0	15.5 (91%)	16.3 (96%)
比較例 1	12.4	12.0	1.0	0 (0%)	0 (0%)	1.5	0 (0%)	0 (0%)
比較例 2	16.4	15.5	2.2	0 (0%)	0 (0%)	2.4	0 (0%)	0 (0%)
比較例 3	12.5	12.1	8.3	6.1 (73%)	8.0 (96%)	9.6	8.4 (88%)	9.3 (97%)
比較例 4	16.6	15.8	11.5	9.3 (81%)	10.7 (93%)	12.0	9.8 (82%)	11.2 (93%)

[0057] 比較例1及び2に示すように、無処理のポリイミドフィルムは、初期接着強度が極端に低く、PCTや加熱処理後には、接着性は皆無となる。これに対し、実施例1～7では90度剥離、180度剥離の両方において、高い初期接着強度を有し、PCTや加熱処理後も殆ど低下しない。また、比較例3及び4に示すようなプラズマ処理を行ったポリイミドフィルムと比べても、同等以上の接着性を発現する。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明のポリイミドフィルムは、従来のポリイミドフィルムでなされていた表面処理をしないでも、例えば、接着剤を介して金属箔と張り合わせた場合の接着性を良好なものにすることができる。特に、熱硬化性樹脂よりも接着性に劣る熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を用いた場合であっても高い接着性を示す。また、高温または高湿の条件下においても、殆ど接着性が低下することは無い。従って、表面処理による工程数、コストの増加という問題を解消できる。

請求の範囲

- [1] 芳香族ジアミンと芳香族酸二無水物を反応させて得られるポリアミド酸を含む溶液をイミド化して得られる非熱可塑性ポリイミドフィルムであって、前記芳香族ジアミンは、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを含むとともに、前記ポリアミド酸を含む溶液は、下記の工程(A)および工程(B)を含む、ポリアミド酸溶液の製造方法により得られることを特徴とする非熱可塑性ポリイミドフィルム。
- (A) 芳香族酸二無水物成分と、これに対し、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを含む芳香族ジアミン成分とを、どちらか一方が過剰モル量の状態で有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基または酸二無水物基を有する屈曲性プレポリマーを得る工程、
- (B) (A) 工程で得られたプレポリマーと、芳香族酸二無水物成分と芳香族ジアミン成分を、全工程において実質的に等モルとなるように用いてポリイミド前駆体溶液を合成する工程
- [2] 前記(A) 工程で用いるジアミンは、柔構造のジアミンであることを特徴とする請求項1記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。
- [3] 前記(B) 工程で用いるジアミンは、剛構造のジアミンであることを特徴とする請求項2記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。
- [4] 前記柔構造のジアミンとして、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび／または2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを含むことを特徴とする請求項2または3記載の非熱可塑性ポリイミドフィルム。
- [5] 前記3, 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%以上使用することを特徴とする、請求項4記載のポリイミドフィルム。
- [6] 前記2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを、全ジアミン成分の10モル%以上使用することを特徴とする、請求項4または5に記載のポリイミドフィルム。
- [7] 前記(A) 工程においてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

- [8] 前記ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を、全酸二無水物成分の5モル%以上使用することを特徴とする、請求項7記載のポリイミドフィルム。
- [9] (A) 工程で得られるプレポリマーが、熱可塑性ポリイミド由来のブロック成分であることを特徴とする請求項1乃至8に記載のポリイミドフィルム。
- [10] 前記ポリイミドフィルムに表面処理を施さずに、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を介して、前記ポリイミドフィルムに金属箔を積層した際に、得られる積層体の金属箔引き剥がし強度が、90度方向剥離で15N/cm以上、かつ180度方向剥離で10N/cm以上であることを特徴とする、請求項1乃至9記載のポリイミドフィルム。
- [11] 前記ポリイミドフィルムに表面処理を施さずに、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を介して、前記ポリイミドフィルムに金属箔を積層して得られる積層体を、121℃、100%R. H. の条件下で96時間処理した後、積層体の金属箔引き剥がし強度を測定した際に、90度方向剥離、180度方向剥離のいずれも、処理前の引き剥がし強度の85%以上となることを特徴とする、請求項10記載のポリイミドフィルム。
- [12] 前記ポリイミドフィルムに表面処理を施さずに、熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を介して、前記ポリイミドフィルムに金属箔を積層して得られる積層体を、150℃で500時間処理した後、積層体の金属箔引き剥がし強度を測定した際に、90度方向剥離、180度方向剥離のいずれも、処理前の引き剥がし強度の85%以上となることを特徴とする、請求項10または11記載のポリイミドフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10 (2006.01), **B32B15/08** (2006.01), **B32B15/088** (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)

C08G73/10 (2006.01), **B32B15/08** (2006.01), **B32B15/088** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-116674 A (Hitachi Cable, Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; Par. Nos. [0002], [0020]; examples (Family: none)	1-12
X	JP 1-178522 A (Chisso Corp.), 14 July, 1989 (14.07.89), Claims; page 5, upper left column, line 11 to lower left column, line 3; example 6 (Family: none)	1-12
A	JP 4-331230 A (W.R. Grace & Co.-Conn.), 19 November, 1992 (19.11.92), Claims; Par. Nos. [0002], [0060] to [0078] & US 5202411 A & EP 450979 A3	1-12

☒ 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
02 December, 2005 (02.12.05)Date of mailing of the international search report
13 December, 2005 (13.12.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017019

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 62-208690 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 12 September, 1987 (12.09.87), Claims & US 4839232 A & EP 243507 A1 & WO 1987/002620 A1	1-12
A	WO 2003/060010 A1 (PI R&D Co., Ltd.), 24 July, 2003 (24.07.03), Page 3, line 3 to page 4, line 13; page 5, lines 19 to 24 & EP 1469037 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G73/10 (2006.01), B32B15/08 (2006.01), B32B15/088 (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. C08G73/10 (2006.01), B32B15/08 (2006.01), B32B15/088 (2006.01)											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005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) CAplus (STN)											
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									
X	JP 11-116674 A (日立電線株式会社) 1999.04.27, 【特許請求の範囲】, 【0002】, 【0020】, 実施例 (ファミリーなし)	1-12									
X	JP 1-178522 A (チッソ株式会社) 1989.07.14, 特許請求の範囲, 5 頁左上欄 1 1 行~左下欄 3 行, 実施例 6 (ファミリーなし)	1-12									
A	JP 4-331230 A (ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニ ー・コーン) 1992.11.19, 【特許請求の範囲】, 【0002】, 【0060】 ~ 【0078】 & US 5202411 A & EP 450979 A3	1-12									
☒ 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 02.12.2005		国際調査報告の発送日 13.12.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3555								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 62-208690 A (三井東圧化学株式会社) 1987.09.12, 特許請求の 範囲 & US 4839232 A & EP 243507 A1 & WO 1987/002620 A1	1-12
A	WO 2003/060010 A1 (株式会社ピーアイ技術研究所) 2003.07.24, 3頁3行～4頁13行, 5頁19～24行 & EP 1469037 A1	1-12