

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4397996号  
(P4397996)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009. 10. 30)

(51) Int.Cl.

F I

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

C O 8 L 79/08 A

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

C O 8 J 5/18 C F G

請求項の数 10 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-100543  
 (22) 出願日 平成11年4月7日(1999. 4. 7)  
 (65) 公開番号 特開平11-323127  
 (43) 公開日 平成11年11月26日(1999. 11. 26)  
 審査請求日 平成18年4月3日(2006. 4. 3)  
 (31) 優先権主張番号 09/056, 110  
 (32) 優先日 平成10年4月7日(1998. 4. 7)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド混合物およびポリイミド混合物フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

均質なポリイミド混合物であって、

(a) 第1のポリイミド中の二無水物の総モルを基準として90から100モル%までの3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および0から10モル%までのピロメリット酸二無水物と、p-フェニレンジアミンとをモノマーとして含み、該混合物の総重量に対して25から50重量%である第1のポリイミドと、そして

(b) ピロメリット酸二無水物と、第2のポリイミド中のジアミンの総モルを基準として20から50モル%までのp-フェニレンジアミンおよび50から80モル%までの4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとをモノマーとして含み、該混合物の総重量に対して50から75重量%である第2のポリイミドと、を含有することを特徴とするポリイミド混合物。

【請求項 2】

前記第1のポリイミド(a)が、第1のポリイミド中の二無水物の総モルを基準として100モル%の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、p-フェニレンジアミンとをモノマーとして含むことを特徴とする請求項1に記載のポリイミド混合物。

【請求項 3】

前記第2のポリイミド(b)が、ピロメリット酸二無水物と、第2のポリイミド中のジアミンの総モルを基準として30から40モル%までのp-フェニレンジアミンおよび6

10

20

0 から 70 モル % までの 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとをモノマーとして含むことを特徴とする請求項 2 に記載のポリイミド混合物。

【請求項 4】

前記第 1 のポリイミド (a) が、前記混合物の 30 から 40 重量 % までを構成し、かつ前記第 2 のポリイミド (b) が、前記混合物の 60 から 70 重量 % までを構成することを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド混合物。

【請求項 5】

均質なポリイミド混合物フィルムの製造方法であって、

(1) 60 未満の温度にて、均質な混合物を形成するのに十分な時間にわたって、

(a) 第 1 のポリイミド中の二無水物の総モルを基準として 90 から 100 モル % までの 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および 0 から 10 モル % までのピロメリット酸二無水物と、p - フェニレンジアミンとをモノマーとして含み、ポリアミド酸ポリマーの総重量に対して 25 から 50 重量 % である、極性有機溶剤中に溶解してなる第 1 のポリアミド酸ポリマーと、

(b) ピロメリット酸二無水物と、第 2 のポリイミド中のジアミンの総モルを基準として 20 から 50 モル % までの p - フェニレンジアミンおよび 50 から 80 モル % までの 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとをモノマーとして含み、前記ポリアミド酸ポリマーの総重量に対して 50 から 75 重量 % である、極性有機溶剤中に溶解してなる第 2 のポリアミド酸ポリマーと、

を混合する工程と、

(2) 前記ポリアミド酸ポリマー (a) および (b) の混合物を転換剤と混合して、前記ポリアミド酸をポリイミドへと転換させて、混合物中のアミド酸基の 25 ~ 95 % をイミド基へと転換させる工程と、

(3) 工程 (2) で得られた混合物のゲルフィルムを形成する工程と、そして

(4) 工程 (3) で得られたゲルフィルムを、前記ポリアミド酸をポリイミドへと完全に転換させるのに十分な温度まで、かつ十分な時間にわたって、加熱する工程と、を含むことを特徴とするポリイミド混合物フィルムの製造方法。

【請求項 6】

前記極性有機溶剤が、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホンおよびジエチルスルホンからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 5 に記載のポリイミド混合物フィルムの製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 のポリアミド酸ポリマー (a) が、前記混合物の 30 から 40 重量 % までを構成し、かつ前記第 2 のポリアミド酸ポリマー (b) が、前記混合物の 60 から 70 重量 % までを構成することを特徴とする請求項 5 に記載のポリイミド混合物フィルムの製造方法。

【請求項 8】

前記転換剤が 3 級アミン触媒および無水の脱水性物質を含むことを特徴とする請求項 5 に記載のポリイミド混合物フィルムの製造方法。

【請求項 9】

前記無水の脱水性物質が、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸、およびこれらの無水物を互いに混合した混合無水物からなる群から選択される低級脂肪酸無水物を含むことを特徴とする請求項 8 に記載のポリイミド混合物フィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記低級脂肪酸無水物が無水酢酸を含み；前記 3 級アミン触媒がピリジンまたは - ピコリンを含み；前記第 1 のポリアミド酸ポリマー (a) が第 1 のポリイミド中の二無水物の総モルを基準として 100 モル % の 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンとをモノマーとして含み；前記第 2 のポリアミド酸ポリマー (

b) が、ピロメリット酸二無水物と、第2のポリイミド中のジアミンの総モルを基準として30から40モル%までのp-フェニレンジアミンおよび60から70モル%までの4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとをモノマーとして含み；および、前記ゲルフィルムを200 から450 までの温度にて1から60分間にわたって加熱して、前記ポリアミド酸をポリイミドへと完全に転換させることを特徴とする請求項9に記載のポリイミド混合物フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリイミド混合物ポリマーおよびポリイミド混合物フィルムの製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

芳香族ポリイミドフィルムは、その優れた熱的、機械的および電気的特性のために、マイクロエレクトロニクスの製造や装置およびパッケージングにおいて、ならびに誘電性バリアとして広く用いられている。芳香族テトラカルボン酸無水物成分、さらにはより構造的に可変な芳香族ジアミン成分の構造的改変により、多数のポリイミドフィルムが製造されてきた。芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンとの組合せのいくつかは、広範囲な用途において有用な特性を示す。しかしながら、わずか数種のポリイミドフィルムが商業的規模で製造されているにすぎない。一般に、特定のポリイミドフィルムが1つの特性において有意な改善を示す場合には、或る別の特性を犠牲にした上でそのような特性の改善が達成されている、というのが通則である。

20

【0003】

ポリイミドフィルムの特性は、テトラカルボン酸無水物とジアミンまたはそれらの複合物(multiples)の様々なセットを共重合することによって変えることができる。しかしながら、この方法は、その高いコスト、化学的複雑さ、および遅いフィルム製造スループットのために、実用的であるとは言えない。

【0004】

例えば、米国特許第5,166,308号(1992年11月24日に発行)は、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)およびp-フェニレンジアミン(PPD)の共重合により得られるコポリアミド酸溶液の化学的転換により調製される、高性能電子基板として使用するための芳香族コポリイミドフィルムを開示している。この芳香族コポリイミドフィルムは、有利なことに、低い熱吸湿膨張係数(coefficient of thermal and hygroscopic expansion)、低い吸水性および高い機械的強度を有する。しかしながら、製造中に、このコポリイミドフィルムは、乾燥および硬化の際に望ましくない膨れ(blister)の発生が起こり、このことが製造スループットを厳しく制限している。

30

【0005】

時には別個に調製したポリイミド類を混合することを含む他のアプローチを用いて、ポリイミドフィルムの特性を特定の用途のために調整することが可能である。残念なことに、ポリイミドは、大部分のポリマーと同様に、通常は互いに非混和性である。適切な相互溶剤に溶解させた場合、混合したポリイミド類は急速に乾燥させると相分離を起こす傾向があり、このために、表面が曇ってザラザラしているポリイミドフィルムが形成され、このフィルムはエレクトロニクスの用途には望ましくない。

40

【0006】

例えば、日本特許公報平成01-110535号(1989年4月27日公告)および日本特許公報平成6-55843号(1994年7月27日公告)は、表面を粗面化したポリイミドフィルムを開示しており、このフィルムは、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)と、p-フェニレンジアミン(PPD)と、ピロメリット酸二無水物(P

50

M D A ) と、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル ( D A D E ) と、イミド化剤とを極性有機溶剤中に含むものから特別に誘導した2種の異なる芳香族ポリアミド酸を混合物し、フィルムを形成し、次に該フィルムを圧伸成形 ( d r a w i n g ) および高温での熱処理をすることにより製造される。しかしながら、このようにして得られるポリイミド混合物フィルムは、乾燥および硬化の際に生じるポリイミド混合物成分の部分的な相分離のために、粗く樹皮のような表面を有する。

【0007】

したがって、低い吸水性、低い熱吸湿膨張係数および高い機械的強度を有し、かつポリイミド混合物成分同士の相分離のために生じる望ましくない膨れや表面の粗さを含まないポリイミド混合物フィルムが必要とされている。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、上記の問題を解決し、改善されたポリイミド混合物ポリマーおよびポリイミド混合物フィルムの製造方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、均質なポリイミド混合物に関するものであって、該ポリイミド混合物は、( a ) 90 から100モル%までの3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と0から10モル%までのピロメリット酸二無水物およびp - フェニレンジアミンとを含み、該混合物の総重量に対して25から50重量%である第1のポリイミドと、そして

( b ) ピロメリット酸二無水物と20から50モル%までのp - フェニレンジアミンと50から80モル%までの4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルとを含み、該混合物の総重量に対して50から75重量%である第2のポリイミドと、を含有することを特徴とする。

20

【0010】

また、本発明は、さらに、均質なポリイミド混合物フィルムの製造方法に関するものであって、該ポリイミド混合物フィルムの製造方法は、

( 1 ) それ未満の温度ではイミド化が実質的に起こらない温度にて、均質な混合物を形成するのに十分な時間にわたって、

( a ) 90 から100モル%までの3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と0から10モル%までのピロメリット酸二無水物およびp - フェニレンジアミンとを含み、ポリアミド酸ポリマーの総重量に対して25から50重量%である、極性有機溶剤中に溶解してなる第1のポリアミド酸ポリマーと、

30

( b ) ピロメリット酸二無水物と20から50モル%までのp - フェニレンジアミンと50から80モル%までの4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルとを含み、前記ポリアミド酸ポリマーの総重量に対して50から75重量%である、極性有機溶剤中に溶解してなる第2のポリアミド酸ポリマーと、

を混合する工程と、

( 2 ) 前記ポリアミド酸ポリマー ( a ) および ( b ) の混合物を転換剤と混合して、前記ポリアミド酸をポリイミドへと転換させる工程と、

40

( 3 ) 前記ポリアミド酸ポリマー ( a ) および ( b ) と前記転換剤との混合物のゲルフィルムを形成する工程と、そして

( 4 ) 前記ポリアミド酸ポリマー混合物ゲルフィルムを、前記ポリアミド酸をポリイミドへと完全に転換させるのに十分な温度まで、かつそうするのに十分な時間にわたって、加熱する工程と、

を含むことを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明によれば、第1の必須成分 ( a ) に相当する一つのポリアミド酸ポリマー、すなわち、90 から100モル%までの3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水

50

物（BPDA）および0から10モル%までのピロメリット酸二無水物と、p-フェニレンジアミン（PPD）とのポリアミド酸、ならびに第2の必須成分（b）に相当する一つのポリアミド酸ポリマー、すなわち、ピロメリット酸二無水物（PMDA）と、20から50モル%までのp-フェニレンジアミン（PPD）および50から80モル%までの4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（DADE）とのポリアミド酸は、それぞれ別個に、選択したテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応を含む周知の手法により、不活性な有機極性溶剤中で、好ましくは無水の条件下で、ポリアミド酸ポリマー（a）および（b）のそれぞれの溶液を得るのに十分な時間および温度にて調製する。

#### 【0012】

本発明で用いられる有機極性溶剤は、上記の第1および第2のポリアミド酸ポリマー、好ましくはポリアミド酸重合生成物を均一に溶解させる任意の溶剤であり、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホンおよびジエチルスルホンのようなN,N-ジ-低級アルキルカルボキシルアミドが挙げられる。

#### 【0013】

次に、ポリアミド酸ポリマー（a）および（b）を共に、その温度以下ではイミド化が実質的に起こらない温度、好ましくは約60未満にて均一に混合する。これらのポリアミド酸は、混合する前は、少なくとも0.1、好ましくは0.3から5.0の固有粘度を有する。第1のポリアミド酸ポリマー（a）および第2のポリアミド酸ポリマー（b）の量は、ポリアミド酸ポリマー（a）については25から50重量%まで、そしてポリアミド酸ポリマー（b）については50から75重量%までの範囲であり、好ましくは、ポリアミド酸ポリマー（a）については30から40重量%まで、そしてポリアミド酸ポリマー（b）については60から70重量%までの範囲である。

#### 【0014】

本発明では、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および/またはピロメリット酸二無水物を他の芳香族テトラカルボン酸二無水物と組合せて用いることが可能であり、この他の芳香族テトラカルボン酸二無水物はテトラカルボン酸二無水物成分の全量の10モル%以下、好ましくは5モル%以下の量で存在し得る。

#### 【0015】

好適な二無水物としては、2,3,6,7-ナフタレン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'-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、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）メタン二無水物、オキシニフタル酸二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、およびこれらの類似物が、含まれる。

#### 【0016】

さらに、p-フェニレンジアミンおよび/または4,4'-ジアミノジフェニルエーテルは、他の芳香族ジアミンと組合せて用いることが可能であり、この他の芳香族ジアミンは、芳香族ジアミン成分の全量の10モル%以下、好ましくは5モル%以下の量で存在し得る。

#### 【0017】

好適な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、3,4'-ジクロロベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、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、

10

20

30

40

50

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、およびこれらの類似物が、含まれる。

【0018】

次に、ポリアミド酸転換剤をポリアミド酸ポリマー (a) および (b) の混合物に添加して、該ポリアミド酸をポリイミドへと転換させる。このポリアミド酸転換剤は、3級アミン触媒および無水の脱水性物質である。好ましい無水の脱水性物質は無水酢酸であり、ポリアミド酸の混合物中のアミド酸基の量に対してわずかにモル過剰で、典型的にはポリアミド酸の当量当たり約2から3モル過剰で用いられる。同等量の3級アミン触媒が用いられる。無水酢酸以外に、他の作用し得る低級脂肪酸無水物としては、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸、これらの無水物を互いに混合した混合無水物、ならびにこれらの無水物を、芳香族モノカルボン酸 (例えば、安息香酸、ナフトエ酸など) の無水物、炭酸 (carbonic acid) やギ酸および脂肪族ケテン (ケテンおよびジメチルケテン) の無水物と混合した混合無水物が挙げられる。

10

【0019】

好ましい3級アミン触媒はピリジンおよび - ピコリンであり、これらは無水の脱水性物質のモル当たり約1モルの量で用いられる。好ましいとされるピリジンや - ピコリンとほぼ同じ活性を有する3級アミンを用いてもよい。これらの3級アミンとしては、3, 4 - ルチジン、3, 5 - ルチジン、4 - メチルピリジン、4 - イソプロピルピリジン、N - ジメチルベンジルアミン、イソキノリン、4 - ベンジルピリジン、およびN - ジメチルド

20

【0020】

ポリアミド酸転換剤は、室温付近または室温より高い温度で反応して、ポリアミド酸をポリイミドへと転換させる。この化学的転換反応は10 から120 までの温度で起こり、反応は温度が高いほど非常に迅速になり、温度が低いほど遅くなる。約10 未満では、ポリアミド酸の化学的転換は実際に停止する。したがって、ポリアミド酸溶液の温度は、ポリアミド酸転換剤の添加前は10 未満に維持し、押出またはキャストイングによるフィルム形成の間は10 未満に維持しなければならない。

【0021】

上記の2種のポリアミド酸ポリマーを混合することにより得られる最終ポリイミドフィルムの特性は、化学的転換の際の転換化学ならびにポリマー組成に応じて決まる。2種のポリマーにそれぞれ対応する最終ポリイミドは通常、互いに非可溶性である。しかしながら、互いに可溶性であるポリアミド酸溶液を混合することによって、ポリマー鎖の均質な混合が分子レベルで起こり得る。この混合物のポリマー化合物は短時間接触することができ、この際には、はっきりそれと認められるアミド - アミド相互交換が生じて該混合物をコポリマーへと転換させることはない。周囲温度にて最大2時間またはそれ以上では、はっきりそれと認められるアミド - アミド相互交換が生じないことが判っており、ポリアミド酸ポリマーをポリイミドポリマーへとさらに処理するのには実用的である。

30

【0022】

ポリアミド酸溶液は、最終的に得られるポリイミド混合物フィルムの処理を促進するか該フィルムへ所望の特性を付与するための追加の成分を含有していてもよく、例えば、接着促進剤、流動化剤 (flow agents)、硬化促進剤、粘度調整剤、充填剤 (例えば、タルク、マイカ、カーボンブラック、アルミナ、リン酸カルシウム等)、および剥離剤 (例えば、有機亜リン酸塩およびリン酸塩) が、含まれる。

40

【0023】

ポリアミド酸ポリマー (a) および (b) と転換剤との混合物は、加熱した転換面 (conversion surface) の上にキャストまたは押出され、この上で、ある程度の有機溶剤が該溶液から蒸発し、ポリアミド酸が部分的にポリイミドへと転換され、該溶液が自立型 (self-supporting) ゲルフィルムの形態をとる。この溶液

50

は、キャストまたは押出されたら、約 10 から - 10 で維持する。転換面は、通常は磨き金属ドラムであり、約 60 から 120 の温度で維持されて、溶剤を蒸発させる。アミド酸基のイミド基への転換は接触時間および温度に依存するが、通常は約 25 % から 95 % 完了する。ゲルフィルムは、その高い溶剤濃度にもかかわらず、自立型である。

#### 【0024】

ポリイミド混合物フィルムの製造を完了させるためには、有機溶剤を完全に除去しなければならず、残存するポリアミド酸はポリイミドへと転換されなければならない。好ましくは、ゲルフィルムを乾燥させてポリイミドへと転換させるのには高温が短時間にわたって用いられる。このフィルムは、200 から 450、最も好ましくは 250 から 440 の温度で 1 から 60 分間、好ましくは 10 から 30 分間にわたって加熱するのが好ましい。勿論、厚いフィルムよりも薄いフィルムの方が少ない加熱および短い時間が要求される。乾燥および転換の間、フィルムは拘束されて (restrained) 過度に収縮しないようになっており、実際には、乾燥および転換が完了するのに先立って、元の寸法の 40 % 程度に延伸させてもよい。延伸は長手方向であっても横断方向であってもよい。所望により、拘束も付与して、ある限られた程度の収縮を可能にしてもよく、例えば、約 15 % の収縮で満足な製品が得られる。

#### 【0025】

ゲルフィルムを高温にて急速に転換させることにより、2 種の異なるポリマーに相分離する時間を与えない。これは、ポリイミド混合物が透明で平滑な外観を有し、かつ膨れを発生させる傾向が低下することによって示される。

#### 【0026】

本発明のポリイミド混合物フィルムは、同じ近似の化学組成を有するコポリマーと同様の弾性率 (modulus) および熱膨張係数を有し、該コポリマーよりも膨れの発生が少ない。他の重要な機械的および電気的特性が犠牲になるようなことは、あるとしてもほとんどない。

#### 【0027】

本発明は、以下の実施例を参照することにより、さらに明確に理解されよう。これらの実施例は、本発明の特定の実施形態を実証するものであり、いずれにしても本発明を限定しようとするものではない。

#### 【0028】

##### 【実施例】

##### (実施例 1)

実施例 1 は、本発明による BPDA / PPD と PMDA / (40 モル % の PPD : 60 モル % の DAD) との混合物の調製を実証するものである。

#### 【0029】

ポリアミド酸ポリマー 1A を、16.13 g の PPD および 43.81 g の BPDA と、341 cc の N, N - ジメチルアセトアミド (DMAC) 中で周囲温度にて反応させることにより調製し、ブルックフィールド (Brookfield) 粘度が 1810 ポアズの 15.8 重量 % 固形分の溶液を形成した。

#### 【0030】

ポリアミド酸ポリマー 1B を、18.90 g の DAD、6.80 g の PPD および 34.07 g の PMDA と 341 cc の DMAC 中で反応させることにより調製し、ブルックフィールド粘度が 1920 ポアズの 15.7 重量 % 固形分の溶液を形成した。

#### 【0031】

30.0 g のポリアミド酸ポリマー 1A を 45.0 g のポリアミド酸ポリマー 1B および 15 cc の DMAC と 20 分間にわたって周囲温度にて混合することによりポリマー混合物を形成した。このポリマー混合物の他の 36.0 g 分画を、それぞれ、28.5 cc の無水酢酸を DMAC で 50 cc に希釈した溶液 5 cc と混合し、次いで 29.4 cc の - ピコリンを DMAC で 50 cc に希釈した溶液 5 cc と混合した。こうして得られた溶液を遠心分離して気泡を除去し、次いでガラス板にキャストし、室温 (23 ) で転換さ

10

20

30

40

50

せた。別のポリマー混合物溶液を同様に調製し、キャストし、40、60、70、80、90、100 および120 で転換させた。混合物フィルムが自立型ゲルフィルムを形成したらすぐに、これをガラス板から取り外した。次に、この混合物フィルムを金属フレームにピンで固定し、200 にて30分間にわたって加熱し、続いて300 にて30分間にわたって加熱した。

#### 【0032】

曇りの発生、したがって相分離に及ぼす温度および速度を増大させることの影響を表1に示す。温度が増大するにつれて、フィルムには徐々に曇りが少なくなり、70 以上ではフィルムには曇りが全くなかった。温度を増大させると、ゲルフィルムのイミド化の速度および程度は増大し、混合物ポリマーは溶液から分離したり曇りを発生しないままであった。

10

#### 【0033】

##### 【表1】

温度 (℃)	曇り
23	曇りあり
40	多少の曇りあり
60	わずかに曇りあり
70	曇りなし
80	曇りなし
90	曇りなし
100	曇りなし
120	曇りなし

20

#### (実施例2)

ポリマー2Aを、16.13gのPPDおよび43.87gのBPDAと、341ccのDMAC中で反応させることにより、調製し、ブルックフィールド粘度が2180ポアズの15.8重量%固形分の溶液を形成した。

30

#### 【0034】

ポリマー2Bを、18.90gのDADE、6.80gのPPDおよび34.51gのPMDAと、341ccのDMAC中で反応させることにより、調製し、ブルックフィールド粘度が1810ポアズの15.8重量%固形分の溶液を形成した。

#### 【0035】

ポリマー2Cを、31.46gのPMDAおよび28.72gのDADEと、341ccのDMAC中で反応させることにより、調製し、ブルックフィールド粘度が2140ポアズの15.8重量%固形分の溶液を形成した。

#### 【0036】

ポリアミド酸ポリマー2Aを、ポリアミド酸ポリマー2Bまたはポリアミド酸2Cのいずれか一方と15分間にわたって周囲温度にて混合することにより、ポリマー混合物を形成した。この混合物を35ミル間隔の棒を用いてガラス板にキャストし、そのプレートを、25容量%の - ピコリン、25容量%の無水酢酸および50容量%のDMACを含有する浴中に浸漬した。

40

#### 【0037】

この混合物を該浴中でゲルフィルムへと転換させ、このフィルムを該浴から取り出し、フレームにピンで固定し、200 で30分間にわたって連続的に加熱し、次いで300 にて15分間、そして最後に400 にて10分間にわたって加熱した。

#### 【0038】

50



ポリマー 2 A ( B P D A / P P D ) 1 0 重量 %、2 0 重量 %、3 0 重量 % および 4 0 重量 % と、ポリマー 2 C ( P M D A / D A D E ) との混合物、ならびにポリマー 2 A ( B P D A / P P D ) 1 0 重量 %、2 0 重量 %、3 0 重量 % および 4 0 重量 % と、ポリマー 2 B ( P M D A / D A D E : P P D ) との混合物を得た。各混合物フィルムについて弾性率および熱膨張係数 ( C T E ) を測定し、表 2 にまとめた。

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

混合物中のポリマーの重量%					10
ポリマー 2 A (BPDA/PPD)	ポリマー 2 B (PMDA/DADE:PPD)	ポリマー 2 C (PMDA/DADE)	弾性率 (kpsi)	CTE (ppm/°C)	
1 0	9 0	—	6 6 0	3 2	20
2 0	8 0	—	7 1 0	2 1	
3 0	7 0	—	7 5 0	1 7	
4 0	6 0	—	8 1 0	1 5	
1 0	—	9 0	4 8 0	4 1	
2 0	—	8 0	4 9 0	—	
3 0	—	7 0	6 1 0	2 4	
4 0	—	6 0	6 5 0	2 1	

本発明による B P D A / P P D および P M D A / D A D E : P P D のポリマー混合物では、本発明には含まれない同じ重量 % の B P D A / P P D および P M D A / D A D E のポリマー混合物と比較して、弾性率は非常に高く、かつ C T E は低かった。

【 0 0 4 0 】

( 実施例 3 )

B P D A と P P D との第 1 のポリマーを D M A C 中で調製した。これは 1 9 . 8 重量 % の固形分および 4 0 0 ポアズのブルックフィールド粘度を有していた。

【 0 0 4 1 】

P M D A / ( 4 0 モル % の P P D : 6 0 モル % の D A D E ) の第 2 のポリマーを D M A C 中で調製した。これは 2 0 . 0 重量 % の固形分および 3 9 0 0 ポアズのブルックフィールド粘度を有していた。

【 0 0 4 2 】

これらのポリマーを、第 1 のポリマーについては 9 . 2 p p h の速度で、そして第 2 のポリマーについては 1 3 . 8 p p h の速度で ( 合計で、2 3 p p h )、同時にミキサーに供給し、1 9 c c / 分の無水酢酸および 1 7 c c / 分の - ピコリンの転換系と共に混合した。このポリマー混合物を熱くしたドラム上にキャストし、そこにおいてゲルフィルムへと転換させた。このゲルフィルムをドラムから剥し、幅出機 ( t e n t e r f r a m e ) 内で空気温度 2 6 1 にて 1 . 8 分間にわたって加熱し、次に輻射ヒーターを用いて 4 6 3 から最高 8 0 7 までの勾配のヒーター温度にて 4 0 分間にわたって加熱した。最終的に得られるポリイミド混合物フィルムは厚みが 1 . 7 ミルであった。

【 0 0 4 3 】

比較のために、( 4 0 モル % の B P D A : 6 0 モル % の P M D A ) / ( 6 0 モル % の P P D : 4 0 モル % の D A D E ) のコポリマーを D M A C 中で調製した。これは、1 7 . 5 重量 % の固形分および 7 1 0 0 ポアズのブルックフィールド粘度を有していた。このコポリマーを 2 3 p p h の速度でミキサーに供給し、2 0 c c / 分の無水酢酸および 2 0 c c / 分の - ピコリンの転換系と共に混合した。この混合物を熱くしたドラムの表面にキャストし、ゲルフィルムへと転換させた。このゲルフィルムをドラムから剥し、幅出機内で空

10

20

30

40

50

気温度 261 にて 2 分間にわたって加熱し、次に輻射ヒーターを用いて 526 から最高 776 までの勾配のヒーター温度にて 4.6 分間にわたって加熱した。このフィルムは最終的な厚みが 1.7 ミルであった。

【0044】

ポリイミドコポリマーとポリイミド混合物のフィルムの双方は、表 3 に示すように、高い弾性率および低い熱膨張係数を有していたが、実施例 3 のポリイミド混合物フィルムは実質的に膨れを全く生じなかった。

【0045】

【表 3】

	ポリイミドコポリマー	ポリイミド混合物
MD 弾性率 (k p s i)	633	825
MD CTE (p p m/°C)	12.5	9.3
膨れ/10 フィート*	274	0

\*：幅が約 12 インチのフィルム 10 フィート長当たりの膨れの数。

【0046】

(実施例 4)

98.7 モル%の B P D A と 1.3 モル%の P M D A と P P D との第 1 のコポリマーを D M A C 中で調製した。これは 18.9 重量%の固形分および 1830 ポアズのブルックフ

ィールド粘度を有していた。

【0047】

P M D A と 40 モル%の P P D と 60 モル%の D A D E との第 2 のコポリマーを D M A C 中で調製した。これは 16.4 重量%の固形分および 3370 ポアズのブルックフ

ィールド粘度を有していた。

【0048】

これらのポリマーを、第 1 のコポリマーについては 14 p p h の速度で、そして第 2 のコポリマーについては 21 p p h の速度で (合計で、35 p p h)、同時に、40 c c / 分の無水酢酸および 30 c c / 分の - ピコリンの転換系と共にミキサーに供給した。このポリマー混合物を熱くしたドラムの表面にキャストしてゲルフィルムを形成し、これをドラムから剥し、幅出機に連続的に供給し、ここで該ゲルフィルムを空気温度 262 にて 1.2 分間にわたって加熱し、次に輻射ヒーターを用いて 456 から最高 924 までの勾配のヒーター温度にて 3.6 分間にわたって加熱した。最終的に得られるポリイミド混合物フィルムは、1.6 ミルの厚みおよび 673 k p s i の MD 弾性率を有し、10 フィート当たり 287 個の膨れを有していた。

【0049】

上記実施例 3 で調製したのと同じ (40 モル%の B P D A : 60 モル%の P M D A) / (60 モル%の P P D : 40 モル%の D A D E) の比較例のコポリマーを、23 p p h ではなく 35 p p h の速度でミキサーに供給し、44 c c / 分の無水酢酸および 32 c c / 分の - ピコリンの転換系と共に混合した。この混合物を熱くしたドラムの表面に連続的にキャストし、ここでゲルフィルムへと転換させた。このゲルフィルムをドラムから剥し、幅出機内で空気温度 266 にて 1.6 分間にわたって加熱し、次に輻射ヒーターを用いて 528 から最高 778 までの勾配のヒーター温度にて 3.6 分間にわたって加熱した。この比較例のコポリマーフィルムは、1.7 ミルの厚みおよび 663 k p s i の MD 弾性率を有し、10 フィート当たり 6400 個の膨れを有していた。

【0050】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、エレクトロニクス用途に有用な膨れのない高モジュラスで熱膨張係数の低いフィルムを得ることができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 リチャード フレデリック サットン ジュニア .  
アメリカ合衆国 4 3 1 1 3 オハイオ州 サークルヴィル ミードウ レーン 3 6 1
- (72)発明者 ダーレル ユージン カバーデル  
アメリカ合衆国 4 3 1 0 2 オハイオ州 アマング シリコザ - ランカスター ロード 1 1 6  
6 0

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平03 - 091290 (JP, A)  
特開平04 - 363089 (JP, A)  
特開平06 - 313055 (JP, A)  
特開平01 - 110535 (JP, A)  
特開平04 - 325562 (JP, A)  
特開昭62 - 096561 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C08L 1/00-101/16