

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5728183号

(P5728183)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月10日(2015.4.10)

(51) Int. Cl.		F I	
C08G	73/10	(2006.01)	C08G 73/10
C08J	5/18	(2006.01)	C08J 5/18 C F G
B29C	55/04	(2006.01)	B29C 55/04
B29K	79/00	(2006.01)	B29K 79:00
B29L	7/00	(2006.01)	B29L 7:00

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-199872 (P2010-199872)
 (22) 出願日 平成22年9月7日(2010.9.7)
 (65) 公開番号 特開2012-57010 (P2012-57010A)
 (43) 公開日 平成24年3月22日(2012.3.22)
 審査請求日 平成25年6月6日(2013.6.6)

(73) 特許権者 504255685
 国立大学法人京都工芸繊維大学
 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
 (73) 特許権者 000000158
 イビデン株式会社
 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
 (74) 代理人 100078190
 弁理士 中島 三千雄
 (74) 代理人 100115174
 弁理士 中島 正博
 (72) 発明者 山田 保治
 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

最終頁に続く

(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

(57) 【特許請求の範囲】

【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0.05~0.40倍の延伸処理、及び、イミド化処理を施して得られる、50~250における平均線熱膨張係数が-1.0~27.2 ppm/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】

前記延伸倍率が0.10~0.40倍であり、前記平均線熱膨張係数が-1.0~10.6 ppm/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0.05~0.40倍となるように、延伸処理し、

イミド化処理を施す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。

【請求項5】

前記延伸倍率が0.10~0.40倍である請求項4に記載の多分岐ポリイミド系フィ

10

20

ルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

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、押出成形等の熔融成形時に同等の熔融粘度を示し、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。

【 0 0 0 8 】

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15 ppm /
 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。

【 0 0 0 9 】

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 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 5 / 1 1 3 6 4 7 号

【 特許文献 2 】 特開平 2 0 0 9 - 6 7 0 4 2 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 8 - 1 7 4 6 5 9 号 公 報

【 特許文献 4 】 特許第 2 9 9 9 1 1 6 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

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 】

【 0 0 1 2 】

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0.05~0.40倍の延伸処理、及び、イミド化処理を施して得られる、50~250における平均線熱膨張係数が-1.0~27.2 ppm /
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。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。

【 0 0 1 3 】

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、前記延伸倍率が0.10~0.40倍であり、前記平均線熱膨張係数が-1.0~10.6 ppm /
である。

【 0 0 1 4 】

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。

【 0 0 1 5 】

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

10

20

30

40

50

ミド酸からなるフィルムを、延伸倍率が $0.05 \sim 0.40$ 倍となるように、延伸処理し、イミド化処理を施す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。かかる多分岐ポリイミド系フィルムの製造方法においては、好ましくは、延伸倍率が $0.10 \sim 0.40$ 倍とされる。

【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つては、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、 $50 \sim 250$ における平均線熱膨張係数が $-1.0 \sim 27.2 \text{ ppm/}$ と低い特定の多分岐ポリイミドからなるものである。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。

10

【0017】

また、本発明に従う多分岐ポリイミド系材料にあつては、 250 程度の熱処理後にも安定している。平均線熱膨張係数が $-1.0 \sim 27.2 \text{ ppm/}$ と低い特定の多分岐ポリイミドからなるものである。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 $0.05 \sim 0.40$ 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 $50 \sim 250$ における平均線熱膨張係数を、 $-1.0 \sim 27.2 \text{ ppm/}$ 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。

20

【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つては、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。

30

【図2】本発明の実施例1~4及び比較例1~4について、 $50 \sim 250$ 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、 $50 \sim 250$ における平均線熱膨張係数が $-1.0 \sim 27.2 \text{ ppm/}$ 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。

40

【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

50

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 ~ 0.40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。

10

【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)にあつては、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を用いることも可能である。

20

【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)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。

30

【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。

40

【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

50

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、所定の容器に溶媒及び無水ピロメリット酸を投入し、攪拌することにより、先ず、溶媒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攪拌しながら、別途準備した、溶媒に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、攪拌することにより、多分岐ポリアミド酸溶液を得ることが出来る。

10

【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。

20

【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-1.0~27.2 ppm/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、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)。

30

【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。

40

【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

50

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、所定の基板の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、 $0.05 \sim 0.40$ 倍であることが好ましく、より好ましくは $0.10 \sim 0.40$ 倍であり、更に好ましくは $0.20 \sim 0.40$ 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、 0.40 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。

$$[\text{延伸倍率}] = (X' - X) / X$$

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 $250 \sim 350$ ）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、 $50 \sim 250$ における平均線熱膨張係数（CTE）が $-1.0 \sim 27.2 \text{ ppm/}$ 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 $50 \sim 250$ 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 $50 \sim 250$ における平均線熱膨張係数（CTE）は $-1.0 \sim 10.6 \text{ ppm/}$ 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

10

20

30

40

50

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50 mN、昇温速度が5 /分、窒素雰囲気（窒素流入速度は100 mL /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、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、0.03 mmの膜厚に作製したフィルムを適宜延伸した後、30 mm × 3 mm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（0.03 mm）ではない。

【0046】

- ヤング率、破断強度及び破断伸び -

JTトーチ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5 mm × 横40 mm）について、引張速度5 mm /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。

$$\text{破断伸び（\%）} = [(\text{破断時の試験片長さ} - \text{試験前の試験片長さ}) / \text{試験前の試験片長さ}] \times 100$$

【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 -

攪拌機、窒素導入管、塩化カルシウム管及び温度計を備えた100 mLのフラスコに、40 mL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）：0.65 g（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、20 mL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）：0.64 g（1.6ミリモル）を徐々に加えた後、更に25 で3時間、攪拌し、酸

10

20

30

40

50

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治具に固定し、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、多分岐ポリアミドフィルム（実施例1～4）を得た。各多分岐ポリア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。

10

【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、多分岐ポリアミドフィルムを得た。多分岐ポリアミドフィルムの大きさは80mm×80mm×0.03mmである。この多分岐ポリア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、

20

【0051】

- 比較例2～4 -

攪拌機、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攪拌しながら、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、攪拌し、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

30

【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治具に固定し、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、直鎖ポリアミドフィルム（比較例2～4）を得た。各直鎖ポリア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。

40

【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】

実施例 1	多分岐ポリイミド フィルム	延伸 倍率	平均線熱膨張係数 (CTE) [ppm/°C]	ヤング率 [GPa]	破断強度 [MPa]	破断伸び [%]
実施例 2	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 3	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 4	多分岐ポリイミド フィルム	0.20倍	0.2	5.0	167.0	6.6
比較例 1	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 2	直鎖ポリイミド フィルム	0.00倍	31.2	4.8	141.0	6.2
比較例 3	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 4	直鎖ポリイミド フィルム	0.25倍	22.9	3.3	163.2	33.4
		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、延伸倍率が增大するに伴い、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 0 ppm/°C 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 31.2 ppm/°C であり、実施例 1 ~ 4 の -1.0 ~ 27.3 ppm/°C 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

10

20

30

40

50

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。

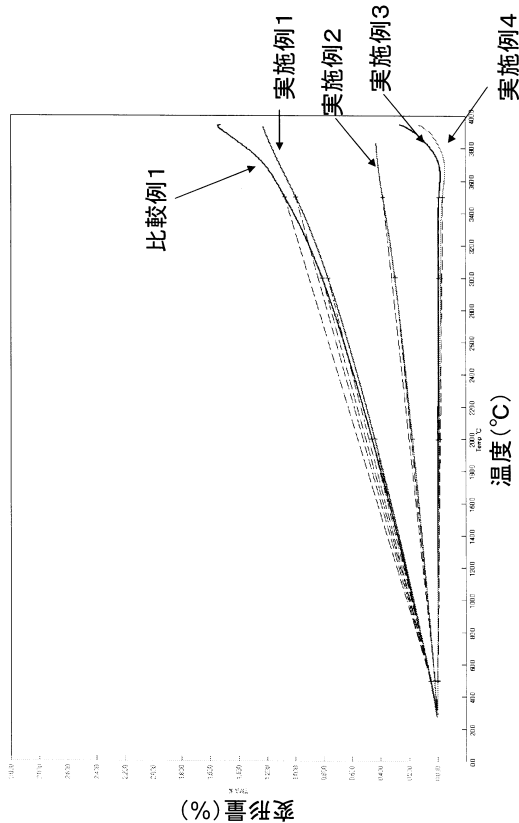
【 0 0 5 6 】

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 (G P a) 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 (M P a) との関係のグラフを、それぞれ示す。

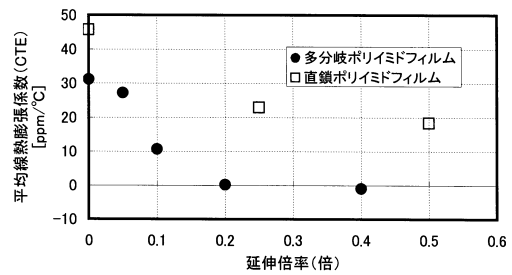
【 0 0 5 7 】

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 (M D 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。

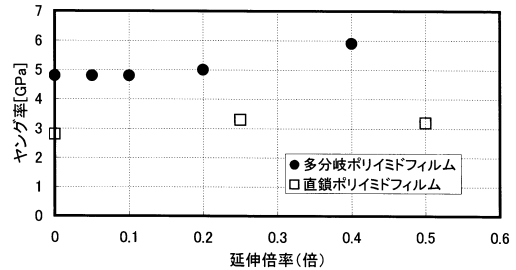
【 図 1 】



【 図 2 】

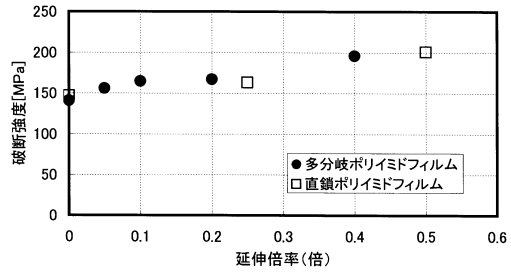


【 図 3 】



【 図 4 】

【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 酒井 純
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
- (72)発明者 谷江 俊輔
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

審査官 松岡 弘子

- (56)参考文献 国際公開第2008/114798(WO, A1)
特開2007-246772(JP, A)
特開2006-131706(JP, A)
国際公開第2006/025327(WO, A1)
特開2008-231170(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/10
B29C 55/04
C08J 5/18
B29K 79/00
B29L 7/00
CAplus/REGISTRY(STN)