

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-106838

(P2007-106838A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int. Cl.
C08G 73/10 (2006.01)F I
C08G 73/10テーマコード(参考)
4J043

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-297853 (P2005-297853)
(22) 出願日 平成17年10月12日(2005.10.12)(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72) 発明者 永良 哲庸
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72) 発明者 前田 郷司
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72) 発明者 奥山 哲雄
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72) 発明者 河原 恵造
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、機械的特性に優れたポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】砒素(A s)含有量が100ppm未満であるポリイミドフィルムであり、ポリイミドフィルムがテトラカルボン酸無水物とベンゾオキサゾール構造を有するジアミンとの縮合から得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とする前記のポリイミドフィルム。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

砒素 (As) の含有量が 100 ppm 未満であることを特徴とするポリイミドフィルム。

【請求項 2】

ポリイミドフィルムが、芳香族テトラカルボン酸類とベンゾオキサゾール構造を有するジアミン類との縮合から得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とするフィルムである請求項 1 記載のポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明はポリイミドフィルムに関するものであり、更に詳しくは、主として半導体や実装基板用途などに適した、砒素 (As) 含有によって生じるポリアミド酸の逆反応による分子量低下に起因する力学特性の低下が少ないポリイミドフィルム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から、半導体や実装回路基板用途に幅広く使用されているが、砒素 (As) 含有によって生じるポリアミド酸の逆反応による分子量低下に起因した力学特性の低下がしばしば生じることがあり、砒素 (As) の含有がポリイミドフィルムの生産又は長期利用において問題となってくる。ポリイミドにナトリウム、マグネシウム、カリウム、鉄、ニッケルおよび 6 種類の金属元素から選ばれた少なくとも 1 種類を 0 ppm より多く 100 ppm 以下含有せしめてポリイミドの接着性を向上せんとする提案がなされている (特許文献 1 参照) が、砒素 (As) 含有についての開示およびポリアミド酸の逆反応による分子量低下に起因した力学特性の低下についての開示はなされていない。

20

【特許文献 1】特開 2004 - 161937 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、原料、副原料などに起因する砒素 (As) を極力低減することで、ポリイミドフィルムの引張弾性率や引張破断強度などの機械的物性の優れたポリイミドフィルムを生産し得ることと、ポリイミドフィルムの長期的使用に優れた耐性を付与し得るポリイミドフィルムを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

すなわち本発明は、以下の構成によるものである。

1. 砒素 (As) の含有量が 100 ppm 未満であることを特徴とするポリイミドフィルム。
2. ポリイミドフィルムが、芳香族テトラカルボン酸類とベンゾオキサゾール構造を有するジアミン類との縮合から得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とするフィルムである前記 1 記載のポリイミドフィルム。

40

【発明の効果】

【0005】

砒素 (As) 含有量が合計で 100 ppm 未満であるポリイミドフィルムである本発明のポリイミドフィルムは、特に砒素 (As) 含有量が 100 ppm 未満である芳香族テトラカルボン酸類 (無水物など) とベンゾオキサゾール構造を有するジアミン類 (アミン誘導体など) との縮合から得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とするフィルムであるポリイミドフィルムは、砒素 (As) 含有によって生じるポリアミド酸の逆反応による分子量低下に起因する力学特性の低下に耐性を有しかつ本来の耐熱性と合わせて、半導体や実装回路基板用途などに安心して幅広く長期使用することができ工業的に極めて有

50

意義である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明におけるポリイミドフィルムは、特に限定されるものではないが、下記の芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸（無水物）類との組み合わせが好ましい例として挙げられる。

- A．ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせ。
- B．ジアミノジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン類とピロメリット酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせ。
- C．フェレンジアミン骨格を有する芳香族ジアミン類とビフェニルテトラカルボン酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせ。
- D．上記のA B Cの一種以上の組み合わせ。

10

これらの中でも特にA．ベンゾオキサゾール構造を有するジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせによるポリイミドフィルムが好ましい。

これらの原料ジアミン、テトラカルボン酸などや溶媒、触媒、添加物などから極力砒素（As）は排除しておく必要がある。

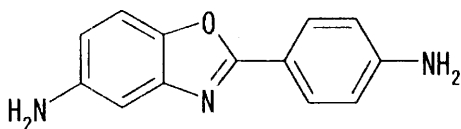
本発明で特に好ましく使用できるベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類として、下記の化合物が例示できる。

【0007】

20

【化1】

5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

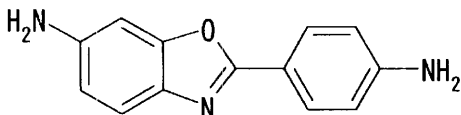


【0008】

【化2】

6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

30

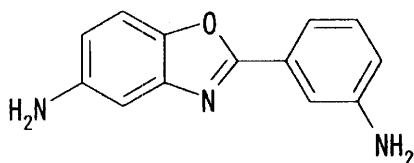


【0009】

【化3】

5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

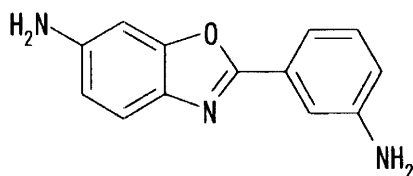
40



【0010】

【化4】

6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0011】

10

2, 2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)、2, 2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)、1-(5-アミノベンゾオキサゾール)-4-(6-アミノベンゾオキサゾール)ベンゼン、2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2-d: 5, 4-d'〕ビスオキサゾール、2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2-d: 4, 5-d'〕ビスオキサゾール、2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2-d: 5, 4-d'〕ビスオキサゾール、2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2-d: 4, 5-d'〕ビスオキサゾール、2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2-d: 5, 4-d'〕ビスオキサゾール、2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ〔1, 2-d: 4, 5-d'〕ビスオキサゾール。

20

【0012】

これらの中でも、合成のし易さの観点から、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールの各異性体が好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールが有する2つアミノ基が配位位置に応じて定められる各異性体である(例; 上記「化1」~「化4」に記載の各化合物)。これらのジアミンは、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

本発明においては、前記ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミンを70モル%以上使用することが好ましい。

【0013】

30

本発明におけるジアミノジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン類としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテルおよび3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびそれらの誘導体が挙げられる。

本発明におけるフェニレンジアミン骨格を有する芳香族ジアミン類としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミンおよびそれらの誘導体が挙げられる。

本発明におけるポリイミドフィルムには前記に限定されない下記の芳香族ジアミンを使用してもよい。

例えば、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルフィド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、2, 2'-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2'-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、

40

【0014】

3, 3'-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キシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、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, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミ

50

ノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 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[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、

【0015】

1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、

10

【0016】

1, 4-ビス(3-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、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、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]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4'-ビス[(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

20

30

【0017】

2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-, -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-, -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-フルオロフェノキシ)-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-メチルフェノキシ)-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-シアノフェノキシ)-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、

40

【0018】

50

3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ 5, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - フェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2, 6 - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリルおよび上記芳香族ジアミンにおける芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はアルコキシル基、シアノ基、又はアルキル基又はアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基又はアルコキシル基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

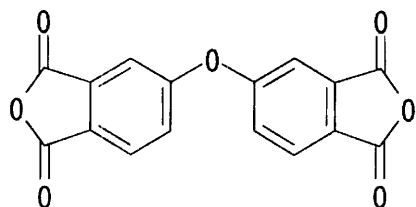
本発明におけるポリイミドフィルムに置ける好ましく使用できる芳香族テトラカルボン酸類として、ピロメリット酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類すなわちピロメリット酸およびその無水物又はハロゲン化物、ビフェニルテトラカルボン酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類すなわちビフェニルテトラカルボン酸およびその無水物又はハロゲン化物が挙げられる。

前記に限定されないで下記の芳香族テトラカルボン酸を使用してもよい。

【0019】

【化5】

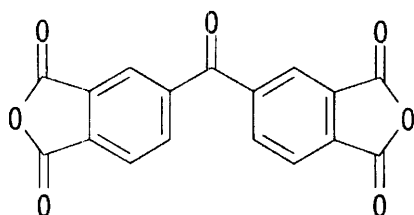
4, 4'-オキシジフタル酸無水物



【0020】

【化6】

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物



【0021】

10

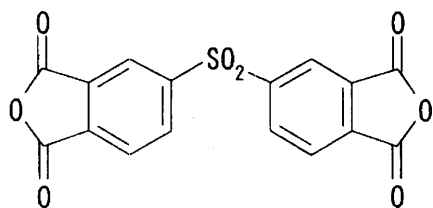
20

30

40

【化7】

3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物

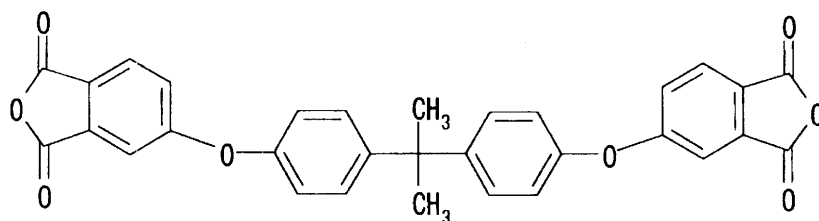


【0022】

10

【化8】

2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物



これらのテトラカルボン酸は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

20

【0023】

ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸（無水物）類とを重合してポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、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,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等があげられるが、なかでもN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドが好ましく適用される。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。溶媒の使用量は、原料となるモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、具体的な使用量としては、モノマーを溶解した溶液に占めるモノマーの質量が、通常5~40質量%、好ましくは10~20質量%となるような量が挙げられる。

30

【0024】

ポリアミド酸を得るための重合反応（以下、単に「重合反応」ともいう）の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、0~80の温度範囲で、10分~30時間連続して攪拌および/又は混合することが挙げられる。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。この場合に、両モノマー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無水物類を添加するのが好ましい。重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の質量は、好ましくは5~40質量%、より好ましくは10~30質量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定（25）で、送液の安定性の点から、好ましくは10~2000 Pa·sであり、より好ましくは100~1000 Pa·sである。

40

本発明におけるポリアミド酸の還元粘度（sp/c）は、特に限定するものではないが3.0 dl/g以上が好ましく、4.0 dl/g以上がさらに好ましい。

【0025】

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を制御することを行ってもよい。末端封止剤としては、無水マレイン酸等といった炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。無水マレイン酸を使用する場合の使用量は、芳香族ジア

50

ミン類 1 モル当たり好ましくは 0.001 ~ 1.0 モルである。

重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の溶液を製造するのに有効である。

さらに、以下述べるポリアミド酸の溶液を支持体上に流延・塗布するに際して予め減圧などの処理によって該溶液中の気泡や溶存気体を除去しておくことも、本発明のポリイミドフィルムを得るために有効な処理である。

【0026】

ポリアミド酸溶液を塗布する支持体は、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形するに足る程度の平滑性、剛性を有していればよく、表面が金属、プラスチック、ガラス、磁器などであるドラム又はベルト状回転体などが挙げられる。また、適度な剛性と高い平滑性を有する高分子フィルムを利用する方法も好ましい態様である。中でも、支持体の表面は好ましくは金属であり、より好ましくは錆びなくて耐腐食に優れるステンレスである。支持体の表面には少なくとも砒素 (As) 汚染を生じない金属メッキなどの処理を施してもよい。支持体表面は必要に応じて鏡面にしたり、あるいは梨地状に加工することができる。また支持体の差によって乾燥における風量や温度は適宜選択採用すればよく、支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、スキージコーティング、リバーコーティング、ダイコーティング、アプリケーションコーティング、ワイヤーバーコーティング等を含むが、これらに限られず、従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

10

【0027】

イミド化・熱処理として、閉環 (イミド化) 触媒や脱水剤を含まないポリアミド酸溶液を用いて、熱処理に供することでイミド化反応を進行させる方法 (所謂、熱閉環法) やポリアミド酸溶液に閉環触媒および脱水剤を含有させておいて、上記閉環触媒および脱水剤の作用によってイミド化反応を行わせる、化学閉環法を挙げることができる。

20

熱閉環法の熱処理温度は、150 ~ 500 が好ましく、熱処理温度がこの範囲より低いと十分に閉環されづらくなり、またこの範囲より高いと劣化が進行し、フィルムが脆くなりやすくなる。より好ましい態様としては、150 ~ 250 で 3 ~ 20 分間処理した後 350 ~ 500 で 3 ~ 20 分間熱処理するところの初期段階熱処理と後段階熱処理とを有する 2 段階熱処理工程が挙げられる。

【0028】

閉環触媒をポリアミド酸溶液に加えるタイミングは特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどといった脂肪族第 3 級アミンや、イソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどといった複素環式第 3 級アミンなどが挙げられ、中でも、複素環式第 3 級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンが好ましい。ポリアミド酸 1 モルに対する閉環触媒の使用量は特に限定はないが、好ましくは 0.5 ~ 8 モルである。

30

脱水剤をポリアミド酸溶液に加えるタイミングも特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などといった脂肪族カルボン酸無水物や、無水安息香酸などといった芳香族カルボン酸無水物などが挙げられ、中でも、無水酢酸、無水安息香酸あるいはそれらの混合物が好ましい。また、ポリアミド酸 1 モルに対する脱水剤の使用量は特に限定はないが、好ましくは 0.1 ~ 4 モルである。脱水剤を用いる場合には、アセチルアセトンなどといったゲル化遅延剤を併用してもよい。

40

【0029】

熱閉環反応であっても、化学閉環法であっても、支持体に形成されたポリイミドフィルムの前駆体 (グリーンシート、フィルム) を完全にイミド化する前に支持体から剥離してもよいし、イミド化後に剥離してもよい。

ポリイミドフィルムの厚さは特に限定されないが、後述するプリント配線基板用ベース基板に用いることを考慮すると、5 ~ 150 μm 、好ましくは 10 ~ 100 μm である。この厚さはポリアミド酸溶液を支持体に塗布する際の塗布量や、ポリアミド酸溶液の濃度

50

によって容易に制御し得る。

【実施例】

【0030】

以下、実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

1. ポリアミド酸の還元粘度 (sp / C)

ポリマー濃度が 0.2 g / dl となるように N - メチル - 2 - ピロリドン (又は、N , N - ジメチルアセトアミド) に溶解した溶液をウペローデ型の粘度管により 30 で測定した。(ポリアミド酸溶液の調製に使用した溶媒が N , N - ジメチルアセトアミドの場合は、N , N - ジメチルアセトアミドを使用してポリマーを溶解し、測定した。)

10

【0031】

2. ポリイミドフィルムの厚さ

マイクロメーター (ファインリ्यूフ社製、ミリトロン 1 2 5 4 D) を用いて測定した。

【0032】

3. ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度

測定対象のポリイミドフィルムを、流れ方向 (MD 方向) および幅方向 (TD 方向) にそれぞれ 100 mm × 10 mm の短冊状に切り出したものを試験片とした。引張試験機 (島津製作所製、オートグラフ (登録商標)、機種名 AG - 5 0 0 0 A) を用い、引張速度 50 mm / 分、チャック間距離 40 mm の条件で、MD 方向、TD 方向それぞれについて、引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度を測定した。

20

【0033】

4. フィルムの線膨張係数 (C T E)

下記条件で伸縮率を測定し、30 ~ 300 までを 15 間隔で分割し、各分割範囲の伸縮率 / 温度の平均値より求めた。

装置名	;	M A C サイエンス社製 T M A 4 0 0 0 S
試料長さ	;	2 0 m m
試料幅	;	2 m m
昇温開始温度	;	2 5
昇温終了温度	;	4 0 0
昇温速度	;	5 / m i n
雰囲気	;	アルゴン

30

【0034】

5. ポリイミドフィルム中の砒素 (A s) 定量方法

試料 0.2 g を硫酸および硝酸で加熱分解し、残渣を濾別した後に定容とした。残渣は硫酸、硝酸および過酸化水素水で加熱分解し、定容とした。これらの測定液中の砒素 (A s) 量は、高周波プラズマ発光分析装置 (リガク株式会社製、C I R O S - 1 2 0) により求めた。

【0035】

40

< 実施例 1 >

ヒ素の含有量が 100 ppm 未満であることを確認した原料を用いて以下に示す手順でポリイミドフィルムを得た。

223 質量部の 5 - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンゾオキサゾールに 4000 質量部の N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて完全に溶解させ、217 質量部のピロメリット酸二無水物を加えて、25 にて 50 時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液が得られた。この還元粘度 (sp / C) は 5.2 dl / g であった。

得られたポリアミド酸溶液を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムの支持体上にコーティングし (スキージ / ベルト間のギャップは、150 μ m)、90 にて 60 分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して、厚さ

50

17 μm のグリーンフィルムを得た。

得られたこれらのグリーンフィルムを、窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、第1段が180 で3分、昇温速度4 /秒で昇温して第2段として460 で5分の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、5分間で室温にまで冷却することで、褐色を呈する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の性能などの測定結果を表1に記載する。

【0036】

<実施例2>

ヒ素の含有量が100 ppm未満であることを確認した原料を用いて以下に示す手順でポリイミドフィルムを得た。

5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール223質量部と、N,N-ジメチルアセトアミド4416質量部、ピロメリット酸二無水物217質量部から実施例1と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度(sp / C)は4.6 dl / gであった。

得られたポリアミド酸溶液を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムの支持体上にコーティングし(スキージ/ベルト間のギャップは、570 μm)、90 にて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して、厚さ51 μm のグリーンフィルムを得た。

さらに実施例1と同様にポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表1に記載する。

【0037】

<実施例3>

ヒ素の含有量が100 ppm未満であることを確認した原料を用いて以下に示す手順でポリイミドフィルムを得た。

200質量部のジアミノジフェニルエーテル、3800質量部のN-メチル-2-ピロリドン、217質量部のピロメリット酸二無水物から実施例1と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度(sp / C)は3.8 dl / gであった。

得られたポリアミド酸溶液を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムの支持体上にコーティングし(スキージ/ベルト間のギャップは、750 μm)、90 にて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して、厚さ51 μm のグリーンフィルムを得た。

さらに実施例1と同様にポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表1に記載する。

【0038】

<実施例4>

ヒ素の含有量が100 ppm未満であることを確認した原料を用いて以下に示す手順でポリイミドフィルムを得た。

108質量部のフェニレンジアミン、3600質量部のN-メチル-2-ピロリドン、292.5質量部のジフェニルテトラカルボン酸二無水物から実施例1と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度(sp / C)は4.3 dl / gであった。

さらに実施例1と同様にポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表1に記載する。

【0039】

<実施例5>

ポリアミド酸溶液を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムの支持体上にコーティングする際のスキージ/ベルト間のギャップを75 μm とすること以外は、実施例1と同様にイミドフィルムを作製した。

得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表1に記載する。

【0040】

<実施例6>

10

20

30

40

50

ヒ素を極微量添加したこと以外は、実施例 1 と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度 (s p / C) は 5 . 1 d l / g であった。

さらに実施例 1 と同様にポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表 1 に記載する。

得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表 1 に記載する。

【 0 0 4 1 】

< 比較例 1 >

ヒ素の含有量が 1 6 0 p p m である 5 - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンゾオキサゾールとピロメリット酸二無水物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度 (s p / C) は 5 . 2 d l / g であった。

10

さらに実施例 1 と同様にポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表 2 に記載する。

【 0 0 4 2 】

< 比較例 2 >

ヒ素を 0 . 0 6 5 質量部添加したこと以外は、実施例 1 と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度 (s p / C) は 5 . 1 d l / g であった。

さらに実施例 1 と同様にポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表 2 に記載する。

【 0 0 4 3 】

< 比較例 3 >

ヒ素を 0 . 0 4 4 質量部添加したこと以外は、実施例 2 と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度 (s p / C) は 4 . 5 d l / g であった。

20

さらに実施例 1 と同様にポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表 2 に記載する。

【 0 0 4 4 】

< 比較例 4 >

ヒ素を 0 . 0 5 2 質量部添加したこと以外は、実施例 3 と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度 (s p / C) は 3 . 8 d l / g であった。

さらに実施例 1 と同様にポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムの性能などの測定結果を表 2 に記載する。

30

【 0 0 4 5 】

< 比較例 5 >

ヒ素を 0 . 1 5 4 質量部添加したこと以外は、実施例 4 と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度 (s p / C) は 4 . 3 d l / g であった。

さらに実施例 1 と同様にポリイミドフィルムを作製したが、イミド化反応工程でフィルムの破断を生じ、目的とするポリイミドフィルムを得ることは出来なかった。破断後のフィルムのヒ素含有量を表 2 に記載する。

【 0 0 4 6 】

< 比較例 6 >

ヒ素を 0 . 1 3 0 質量部添加したこと以外は、実施例 5 と同様にポリアミド酸溶液を作製した。この還元粘度 (s p / C) は 5 . 0 d l / g であった。

40

さらに実施例 1 と同様にポリイミドフィルムを作製したが、イミド化反応工程でフィルムの破断を生じ、目的とするポリイミドフィルムを得ることは出来なかった。破断後のフィルムのヒ素含有量を表 2 に記載する。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
フィルム厚さ (μm)	10	38	50	10	5	10
引張破断強度 (MPa)	323 326	358 347	206 223	322 335	324 335	295 303
引張弾性率 (GPa)	7.2 7.7	7.2 7.3	3.1 2.6	7.2 6.7	7.4 7.7	6.3 6.9
引張破断伸度 (%)	30 35	29 27	75 72	46 45	33 31	28 25
C T E (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	5 4	7 5	35 32	18 22	1 3	4 3
AS 含有量 (ppm)	<5	13	37	29	8	74

10

【0048】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
フィルム厚さ (μm)	10	10	38	50	10	5
引張破断強度 (MPa)	203 213	188 179	140 157	104 114	測定不可	測定不可
引張弾性率 (GPa)	6.8 7.1	6.6 6.5	5.9 6.4	2.8 2.6	測定不可	測定不可
引張破断伸度 (%)	20 18	17 15	15 14	38 40	測定不可	測定不可
C T E (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	4 5	6 5	7 6	33 30	測定不可	測定不可
AS 含有量 (ppm)	165	185	120	130	452	324

20

30

表中、上段はフィルムの長手方向である M D 方向の値、下段はフィルムの幅方向である T D 方向の値を示す。

【産業上の利用可能性】

【0049】

以上述べてきたように、本発明の砒素 (As) の含有量が 100 ppm 未満であるポリイミドフィルム中でも、ポリイミドフィルムが芳香族テトラカルボン酸類とベンゾオキサゾール構造を有するジアミン類との縮合から得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とするポリイミドフィルムは、砒素 (As) 含有によって生じるポリアミド酸の逆反応による分子量低下に起因する力学特性の低下が少ないものであり、生産上も使用上も引張弾性率や引張破断強度などの機械的物性に優れた値を維持し得るものであり工業的価値が極めて大きい。そのため、電子材料例えばフレキシブル印刷回路などの絶縁性基板などとして有用である。

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 QB15 QB26 QB31 RA35 SA06 SB01 SB02 TA22 TB01
TB02 UA121 UA131 UA132 UA152 UA561 UA672 UB121 UB122 UB152
UB302 YA01 ZA32 ZA34 ZA35 ZB50