

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-531608

(P2004-531608A)

(43) 公表日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 79/08

B32B 15/08

F I

C08L 79/08

B32B 15/08

Z

R

テーマコード (参考)

4F100

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2002-587496 (P2002-587496)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成13年5月10日 (2001.5.10)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成15年10月31日 (2003.10.31)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/015130		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02002/090422		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成14年11月14日 (2002.11.14)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	09/848, 895		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年5月4日 (2001.5.4)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,		弁理士 谷 義一
	GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, KR	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された剥離強度を有するポリイミド組成物

(57) 【要約】

金属層で被覆された場合に改善された剥離強度を示すポリイミドフィルムは、ポリアミック酸ポリマーとエステル化ポリアミック酸オリゴマーとを反応させることによって調製される。エステル化オリゴマーは、2～20個の繰り返し単位と、カルボニル、シアノ、ヒドロキシ、アルキン、マレイミド、ノルボルネンおよびスルホニル基からなる群から選択される少なくとも2種の架橋性基とを有する。ポリアミック酸は、溶媒に溶解されて、これに関連した、最低ゲル・フィルム形成温度、または最低生乾きフィルム形成温度を有するポリアミック酸溶液を形成する。エステル化ポリアミック酸オリゴマーは、ポリアミック酸溶液の最低ゲル・フィルム形成温度、または最低生乾きフィルム形成温度よりも高いイミド化温度を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ポリアミック酸であって、溶液を形成するために溶媒に溶解しており、これに関連した最低ゲル - フィルム形成温度および最低生乾きフィルム形成温度を有するポリアミック酸と、

(b) 2 ~ 20 個の繰り返し単位を有するエステル化ポリアミック酸オリゴマーであって、

カルボニル、シアノ、ヒドロキシ、アルキン、マレイミド、ノルボルネンおよびスルホニル基からなる群から選択される少なくとも 2 種の架橋性基を有し、

これに関連したイミド化温度を有し、かつ、

前記オリゴマーの前記イミド化温度が最低ゲル - フィルム形成温度および最低生乾きフィルム形成温度の少なくとも 1 つよりも高く、かつ、

前記ポリアミック酸溶液に可溶であり、構成成分 (a) および (b) の総合重量の 0.5 ~ 10 重量パーセントの量で存在するエステル化ポリアミック酸オリゴマーと

を含む構成成分の反応生成物を含むことを特徴とするポリイミド組成物。

10

【請求項 2】

前記エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) の前記イミド化温度が 140 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド組成物。

【請求項 3】

前記エステル化ポリアミック酸オリゴマーが 2 ~ 7 個の繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド組成物。

20

【請求項 4】

前記ポリアミック酸溶液 (a) が、

ピロメリット酸二無水物、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' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' - ベンゾフェノン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、ナフタレン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、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) スルフィド二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 6 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 7 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - テトラクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン - 8, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ピラジン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、およびチオフェン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、ならびにそれらの組合せ

30

からなる群から選択されるテトラカルボン酸二無水物と、

40

メタ - フェニレンジアミン、パラ - フェニレンジアミン、1, 2 - ジアミノベンゼン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、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スルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、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エーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、2, 6 - ジアミノピリジン、ビス (3 - アミノフェニル) ジエチルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニルジエチルシラン、ベンジジン、3, 3' - ジクロロベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、N, N - ビス (4 - アミノフェニル) - n - ブチルアミン、N, N - ビス (4 - アミノフェニル) メチルアミン、1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4 - アミノフ

50

エニル - 3 - アミノベンゾエート、N, N - ビス (4 - アミノフェニル) アニリン、ビス (p - ベータ - アミノ - t - ブチルフェニル) エーテル、p - ビス - 2 - (2 - メチル - 4 - アミノペンチル) ベンゼン、p - ビス (1, 1 - ジメチル - 5 - アミノペンチル) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテ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、およびそれらの組合せからなる群から選択されるジアミンと

の反応生成物から形成されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド組成物。

【請求項 5】

前記ポリアミック酸溶液 (a) が極性非プロトン溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド組成物。 10

【請求項 6】

前記エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) が、
ピロメリット酸二無水物、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' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル
酸無水物、2, 3, 2', 3' - ベンゾフェノン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、3, 3', 4, 4' - ジフェニル
スルホ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) メタン二無
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、およびそれら
の組合せからなる群から選択されるテトラカルボン酸二無水物と、 20

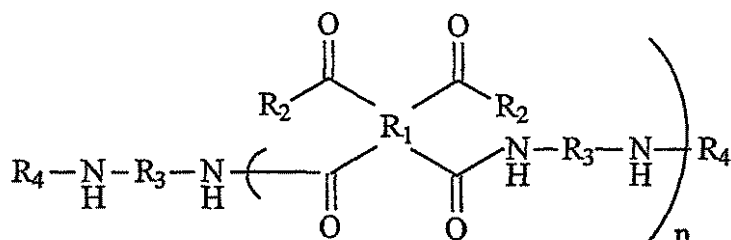
m - フェニレンジアミン、パラ - フェニレンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、および
4, 4' - オキシジアニリン、3, 4' - オキシジアニリン、4, 4' - ジアミノジフェ
ニルメタン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、4, 4' - ジアミノジフェ
ニルプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニル
スルホン、ビス (3 - アミノフェニル) ジエチルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニル
ジエチルシラン、ベンジジン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、p - ジ
アミノジフェニルアセチレン、3, 3' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノ - ビフェニ
ル、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシ - ビフェニル、1, 3 - ビス (3 - ア
ミノフェノキシ) - 5 - シアノ - ベンゼン、およびそれらの組合せからなる群から選択さ
れるジアミンと 30

の反応生成物から形成されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド組成物。

【請求項 7】

前記エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) が一般式

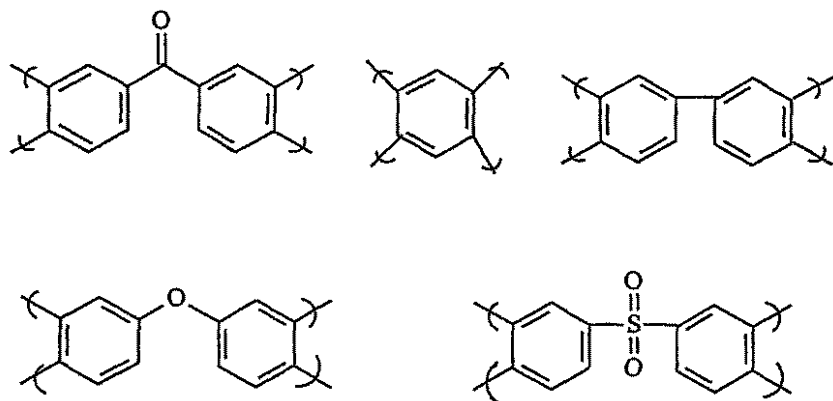
【化 1】



40

(式中、
n は 2 ~ 20 に等しく、
各 R₁ は独立して

【化 2】

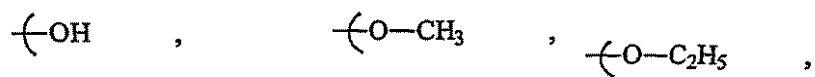


10

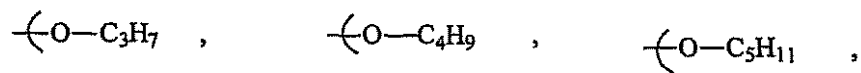
からなる群から選択され、

各 R_2 は、その 90% 以下が -OH 基であるという条件で、独立して

【化 3】



20

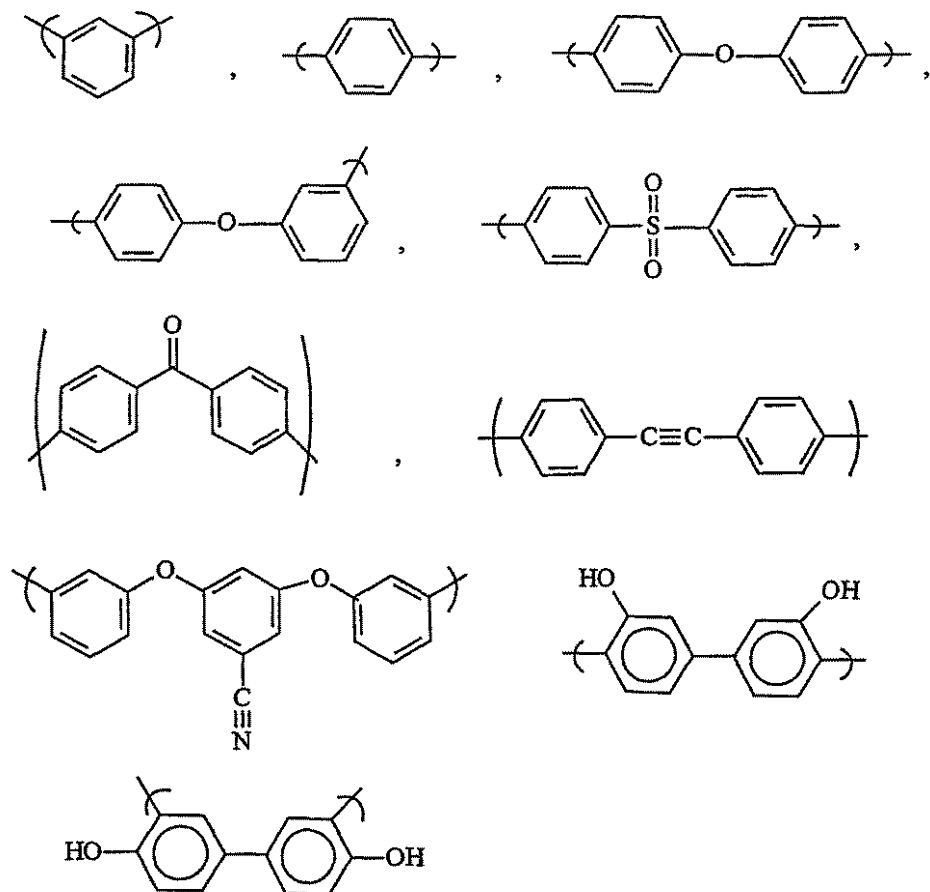


からなる群から選択され、

各 R_3 は独立して

30

【化 4】



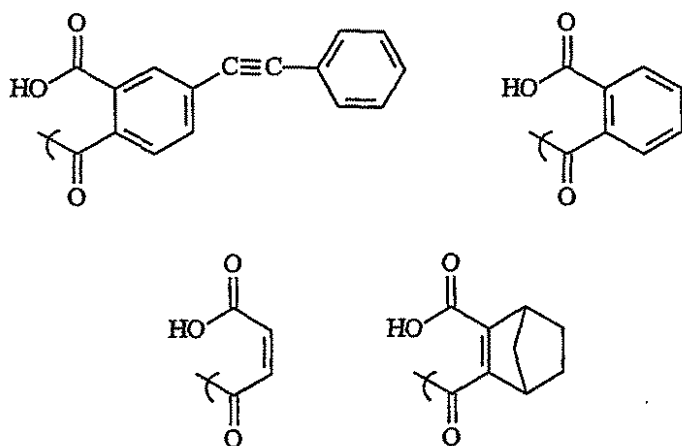
10

20

からなる群から選択され、
かつ、

各 R_4 は、オリゴマーが、カルボニル、シアノ、ヒドロキシ、アルキン。マレイミド、ノ
ルボルネンおよびスルホニル基からなる群から選択される少なくとも 2 種の架橋性基を有 30
するという条件で、独立して

【化 5】



40

からなる群から選択される)

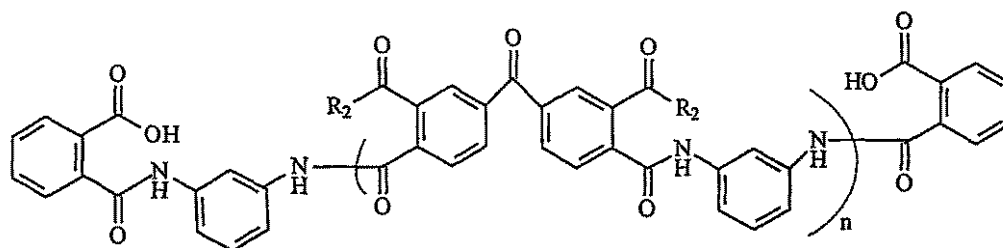
を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミド組成物。

【請求項 8】

50

前記エステル化ポリアミック酸オリゴマーが式

【化 6】



10

(式中、 n は2～7であり、各 R_2 は、その90%以下がヒドロキシ基であるという条件で、エトキシおよびヒドロキシ基からなる群から独立して選択される基である)を有することを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

前記反応生成物が、約15と125との間のゲル-フィルム形成温度を用いる化学転化によって得られることを特徴とする請求項8に記載のポリイミド組成物。

【請求項10】

前記ゲル-フィルム形成温度が少なくとも60であることを特徴とする請求項9に記載のポリイミド組成物。

【請求項11】

前記エステル化ポリアミック酸オリゴマー(b)が構成成分(a)および(b)の総合重量の1.0～3重量パーセントの量で存在することを特徴とする請求項1に記載のポリイミド組成物。

【請求項12】

請求項1に記載のポリイミド組成物から製造されたフィルムを含むことを特徴とする製造物品。

【請求項13】

ポリイミドフィルム基材であって、少なくとも1つの表面を呈し、請求項1に記載のポリイミド組成物を有するポリイミドフィルム基材と、前記少なくとも1つの表面に接着された金属層とを含むことを特徴とする製造物品。

30

【請求項14】

前記金属層が接着剤によって前記ポリイミドフィルム基材に接着されることを特徴とする請求項13に記載の製造物品。

【請求項15】

前記金属層が前記ポリイミドフィルム表面上にスパッターおよび電気めっきされることを特徴とする請求項13に記載の製造物品。

【請求項16】

アクリル系接着剤を利用して、IPC剥離強度、フレキシブルプリント配線材料方法(Flexible Printed Wiring Materials method)2.4.9、改訂C、方法Bを用いて測定したときに、少なくとも8pli(14N/cm)の剥離強度を有することを特徴とする請求項13に記載の物品。

40

【請求項17】

IPC TM-650、方法Aを用いて測定したときに、少なくとも12pli(21N/cm)の剥離強度を有することを特徴とする請求項15に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にポリイミド組成物、およびさらに詳細には、それらから製造された金属被覆積層品であって、改善された剥離強度を有する積層品に関する。

50

【背景技術】

【0002】

ポリイミドは、他の特性の中でもとりわけ、高い熱安定性、不活性な性質、強力溶媒への不溶性、および高いガラス転移温度によって特徴づけられる貴重なポリマーの部類を構成する。ポリイミド前駆体はポリアミック酸であり、それは、次に化学的または熱的処理によってイミド化されてポリイミドを形成する。

【0003】

ポリイミドフィルムは、フレキシブル回路工業での多種多様な用途において見出される。これらのフィルムは、第一に、フレキシブル回路の構築での基部誘電体として使用される。回路積層品の製造において、ポリイミドフィルムは一般に金属層、通常は銅で被覆される。本明細書で使用されるように、用語「金属層」は、銅、スズ、クロム、ニッケル、銀もしくは金のような単一金属または金属合金から製造された層を意味する。金属層は、前もって加工された金属箔の形態であってもよく、それは次にポリイミドフィルム基材の表面に接着される。接着は、多数のタイプの接着剤の使用のような周知の手段によって成し遂げられる。イミド化できるポリアミック酸溶液を金属箔上へ直接キャストし、その後ポリアミック酸をイミド化し、溶媒を追い出して究極的に接着を成し遂げることもまた公知である。

【0004】

金属層をポリイミドフィルムに接着する別の方法は、フィルムの表面上へ金属をスパッタリングまたは蒸着することを伴う。典型的にはこの工程の後に、金属層を所望の厚さに増やす電気めっきまたは無電解めっき工程が続く。当業者は、スパッタリングまたはめっきが一般にポリイミド基材の表面に複数の異なる金属箔を付着または接着するのに用いられてもよいことを認めるであろう。例えば、先ずクロム層をスパッターし、次に銅層、その次に銅めっきして銅箔積層ポリイミドフィルムを生産することは公知である。従って、本明細書で使用されるような用語「金属層」には、単一金属の単一層が含まれ、または合金が含まれ、異なる金属および合金の多重層が含まれる。

【0005】

回路部品は、ポリイミド/金属積層品に適用される公知のエッチング技術によって二次加工される。

【0006】

回路積層品における破損の共通の位置はポリイミドフィルムの外側表面にあると考えられている。弱い境界層がポリイミドの表面に存在するかもしれない、それが究極的に積層品組立体において「弱い結合」になることが理論化されている。破損はポリイミドフィルム中へおよそ10 nmの深さで起こるかもしれないと考えられている。

【0007】

【特許文献1】

米国特許第3,179,614号明細書

【特許文献2】

米国特許第3,179,630号明細書

【特許文献3】

米国特許第3,179,634号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ポリイミドフィルム加工の技術において、金属層被覆ポリイミドフィルムの剥離強度を改善するためにポリイミド組成物に錫添加物を使用することが公知であった。しかしながら、これらの添加物は、回路部品工業において望ましくないフィルムの変色を引き起こすことが分かった。従って、ポリイミドフィルムを変色させることなく、金属被覆ポリイミドフィルム積層品の剥離強度を改善する技術を求める要求が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に従って、フィルム形態で製造され、金属層で被覆された場合に、フィルムと金属層との間の改善された剥離強度を示すポリイミド組成物が提供される。本発明のポリイミド組成物は、

(a) ポリアミック酸であって、溶液を形成するために溶媒に溶解しており、これに関連した最低ゲル - フィルム形成温度および最低生乾きフィルム形成温度を有するポリアミック酸と、

(b) 2 ~ 20 個の繰り返し単位を有するエステル化ポリアミック酸オリゴマーであって、

カルボニル、シアノ、ヒドロキシ、アルキン、マレイミド、ノルボルネンおよびスルホニル基からなる群から選択される少なくとも2種の架橋性基を有し、

これに関連したイミド化温度を有し、かつ、

前記オリゴマーの前記イミド化温度が最低ゲル - フィルム形成温度または最低生乾きフィルム形成温度よりも高く、かつ、

前記ポリアミック酸溶液に可溶であり、構成成分(a)および(b)の総合重量の0.5 ~ 10重量パーセントの量で存在するエステル化ポリアミック酸オリゴマーとを含む構成成分の反応生成物を含む。

【0010】

本発明のポリイミドフィルムを銅金属層で被覆することによって製造された積層品の剥離強度は、アクリル系接着剤が使用される場合、IPC剥離強度、フレキシブルプリント配線材料方法(Flexible Printed Wiring Materials method) 2.4.9、改訂C、方法Bを用いて測定されてきた。二次加工にスパッタリングおよび電気めっき法が用いられた場合、積層品の剥離強度は、IPC-TM-650の方法2.4.9Aによって測定される。両試験結果は、線インチ当たりのポンド、pli(N/cm)単位で報告される。本明細書で報告される試験結果は、接着剤またはスパッタリングおよびデッキめっきのいずれかをを用いて製造された積層品が少なくとも8 pli(14 N/cm)の剥離強度を示すことを明らかにしている。12 ~ 14 pli(21 ~ 24 N/cm)ほどの高い剥離強度が観察された。本発明はまた、錫添加物に関連した変色のような、ポリイミド組成物の変色がポリイミドフィルムで何ら観察されないという望ましい特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のポリイミド組成物は、ポリアミック酸(a)とエステル化ポリアミック酸オリゴマー(b)との反応生成物を含む。

【0012】

当該技術において公知であるように、ポリアミック酸(a)は、1種または複数種の二無水物と1種または複数種のジアミンモノマーとの反応生成物である。ポリアミック酸(a)は、化学転化または熱的変換のいずれかによってイミド化することができ、それによってポリイミドを形成する。

【0013】

本発明に従って、ポリアミック酸は、ポリアミック酸溶液を形成するために溶媒に溶解される。

【0014】

化学転化法を運転する場合、ポリアミック酸溶液(a)は、これに関連した「最低ゲル - フィルム形成温度」を有する。本明細書で使用されるように、用語「ゲル - フィルム形成温度」は、化学転化法において、20分以内に自立のゲル - フィルムが形成されるような程度に、ポリアミック酸のイミド化が起こる該温度を意味する。最低ゲル - フィルム形成温度は15 ほどに低くてもよい。しかしながら、自立のゲル - フィルムがはるかにより短い時間で形成されるように、最低値を十分に上回るゲル - フィルム形成温度が好ましくは使用されることは当業者によって理解される。例えば、連続フィルムキャストイング操

作では、自立のゲル - フィルムの形成は好ましくは 2 分未満で起こる。これは、約 60 と 125 との間のゲル - フィルム形成温度に相当する。ゲル - フィルム形成工程の間ずっと、ゲル - フィルムの固形分含有率は典型的には約 20 重量パーセントである。

【0015】

熱的変換法を利用する場合、ポリアミック酸溶液 (a) は、これに関連した「最低生乾きフィルム形成温度」を有する。本明細書で使用されるように、用語「最低生乾きフィルム形成温度」は、熱的変換法において、自立の生乾きフィルムが 60 分以内で形成されるような程度に、溶媒減少とポリアミック酸のイミド化とが起こる該温度を意味する。最低生乾きフィルム形成温度は、50 ほどに低くてもよい。より短い時間で自立のフィルムを形成するために、より高い生乾きフィルム形成温度が使用される。しかしながら実際問題として、200 を上回る生乾きフィルム形成温度は、不満足なフィルム品質という結果になるので、一般には使用されない。生乾きフィルムは、典型的には約 75 重量パーセントである固形分含有率を有し、イミド化のレベルは一般に、完全イミド化のたったの 25 ~ 30 % に過ぎない。

10

【0016】

エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) は、ポリアミック酸溶液 (a) に可溶であり、これに関連したイミド化温度を有する。エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) に関連して本明細書で使用されるように、用語「イミド化温度」は、実質的なイミド化がエステル部位で起こり、アルコール副生物を生じる該温度を意味する。好ましくは、エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) のイミド化温度は、化学転化または熱的変換のいずれが用いられるかに関係なく、少なくとも 140 である。これは、イミド化が化学転化で室温でさえも起こり得る簡単なポリアミック酸とは明々白々な対照にある。従って、ポリアミック酸溶液 (a) の最低ゲル - フィルムおよび / または生乾きフィルム形成温度ならびに使用される実際のゲル - フィルムおよび / または生乾きフィルム形成温度は、エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) のイミド化温度未満である。

20

【0017】

エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) は、カルボニル、シアノ、ヒドロキシ、アルキン、マレイミド、ノルボルネン、およびスルホニル基からなる群から選択される少なくとも 2 種の架橋性基を有する。いかなる特定の理論によって縛られることを意図するものではないが、ポリイミドフィルム製造における乾燥およびイミド化工程の間ずっと、オリゴマー (b) はフィルムの表面の方へ拡散し、架橋結合の形成の結果としてフィルムの該部分により大きな強度を与えるかもしれないと考えられている。

30

【0018】

エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) は、2 ~ 20 個の繰り返し単位、好ましくは 2 ~ 7 個の繰り返し単位を有することができる。2 個未満の繰り返し単位はオリゴマーを含まない。約 20 個よりも多い繰り返し単位では、オリゴマーはポリマーの特性を呈し始める。20 単位以下のエステル化ポリアミック酸オリゴマーは、シートの完全なイミド化に先立って、それがゲル - フィルムまたは生乾きフィルムのいずれかの状態で、ポリアミック酸 (a) の表面に容易に拡散できることを確実にする。

【0019】

本発明のポリイミドを金属層で被覆することによって製造された積層品に改善された耐剥離性を効果的に与えるために、エステル化ポリアミック酸オリゴマーは、ポリアミック酸およびエステル化ポリアミック酸オリゴマーの総合乾燥重量を基準にして 0.5 ~ 10 重量パーセントの量で、好ましくは 1.0 ~ 3.0 重量パーセントの量で存在する。

40

【0020】

ポリアミック酸溶液

ポリアミック酸溶液 (a) は、テトラカルボン酸または二無水物構成成分と、ジアミン構成成分とから調製されたポリアミック酸を含む。これは、極性非プロトン溶媒の存在下に行われる。好ましくは、ポリアミック酸は、140 未満の最低ゲル - フィルム形成温度または最低生乾きフィルム形成温度を有する。

50

【0021】

ポリアミック酸モノマー選択

本発明で使用されるポリアミック酸は、実質的に等モル量の有機テトラカルボン酸（またはその二無水物）とジアミンとを共重合することによって調製される。芳香族テトラカルボン酸とジアミンとが使用されてもよい。芳香族テトラカルボン酸構成成分には、ビフェニルテトラカルボン酸もしくはその機能性誘導体、ピロメリット酸もしくは他の機能性誘導体、または両方の組合せが含まれるかもしれない。芳香族テトラカルボン酸構成成分の幾つかの好適な例には、ピロメリット酸およびその二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' - ベンゾフェノン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、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 6 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 7 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - テトラクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン - 8, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物、ピラジン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、およびチオフエン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物が含まれる。

10

20

【0022】

幾つかの好適な有機ジアミンには、メタ - フェニレンジアミン、パラ - フェニレンジアミン、1, 2 - ジアミノベンゼン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、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スルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、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エーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、2, 6 - ジアミノピリジン、ビス(3 - アミノフェニル)ジエチルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニルジエチルシラン、ベンジジン、3, 3' - ジクロロベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、N, N - ビス(4 - アミノフェニル) - n - ブチルアミン、N, N - ビス(4 - アミノフェニル)メチルアミン、1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4 - アミノフェニル - 3 - アミノベンゾエート、N, N - ビス(4 - アミノフェニル)アニリン、2, 4 - ビス(ベータ - アミノ - t - ブチル)トルエン、ビス(p - ベータ - アミノ - t - ブチルフェニル)エーテル、p - ビス - 2 - (2 - メチル - 4 - アミノペンチル)ベンゼン、p - ビス(1, 1 - ジメチル - 5 - アミノペンチル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテ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、および4, 4' - ジアミノジフェニルN - フェニルアミンが含まれる。

30

40

【0023】

ポリイミドおよびポリアミック酸の調製は、それらの開示が参照により本明細書に援用される米国特許公報(特許文献1)、(特許文献2)および(特許文献3)により完全に記載されている。

【0024】

本発明に最も好適なポリアミック酸は、単独でまたは70モル%までのビフェニル二無水物、好ましくは20~70モル%のビフェニル二無水物と組み合わせてピロメリット酸二無水物を含む二無水物モノマーから調製される。好ましいジアミンは、単独でまたは90

50

モル%までのパラ - フェニレンジアミン、好ましくは 10 ~ 90 モル%のパラ - フェニレンジアミンと組み合わせて使用されるオキシジアニリンを含む。二無水物とジアミンモノマーとの共重合は、不活性溶媒中、140 以下、好ましくは 90 以下の温度で約 1 分 ~ 数日間実施される。構成成分を、ニートで、混合物として、もしくは溶液としてのいずれかで有機溶媒に加えることができ、または有機溶媒が構成成分に加えられてもよい。

【0025】

テトラカルボン酸（またはその二無水物）とジアミン構成成分とが完全に等モル量で使用されることは必要とされない。分子量を調節するために、テトラカルボン酸対ジアミン構成成分のモル比は 0.90 ~ 1.10 の範囲であることができる。

【0026】

上記のように調製されたポリアミック酸溶液は、溶媒中におよそ 5% ~ 40 重量%、好ましくは 10% ~ 25 重量%の量でポリアミック酸ポリマーを含んでもよい。

【0027】

有機溶媒

有機溶媒は、モノマー構成成分およびそれらから形成されたポリアミック酸を溶解するべきである。溶媒は、モノマー構成成分のすべてと、およびポリアミック酸と実質的に非反応性でなければならない。好ましい溶媒には、N, N - ジエチルホルムアミドおよび N, N - ジエチルアセトアミドのような普通液体の N, N - ジアルキルカルボキシルアミドが含まれる。使用されてもよい他の溶媒は、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン、N - シクロヘキシル - 2 - ピロリドン、テトラメチル尿素、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ジグライム、ピリジンなどである。溶媒は、単独でまたはそれら自体を組み合わせ、またはベンゼン、ベンゾニトリルおよびジオキサンのような貧溶媒と組み合わせ使用することができる。

【0028】

エステル化ポリアミック酸オリゴマー

エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) は、ポリアミック酸溶液 (a) に可溶であり、ポリアミック酸ポリマーの最低生乾きフィルムまたは最低ゲル - フィルム形成温度よりも高いイミド化温度を有する。オリゴマーには、カルボニル、シアノ、ヒドロキシ、アルキン、マレイミド、ノルボルネン、およびスルホニル基からなる群から選択される少なくとも 2 種の架橋性基（特に熱硬化性ポリイミド工業で典型的に使用される基）が含まれる。架橋性基は、それらの起源を、二無水物もしくはジアミン構成成分中に、または下に説明されるようなエンドキャッピング剤中に有してもよい。

【0029】

エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) の調製に好適な二無水物には、ピロメリット酸二無水物、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' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物、2, 3, 2', 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホ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) メタン二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物が含まれ、最も好ましいものは、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物である。

【0030】

エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) の調製に好適なジアミンには、m - フェニレンジアミン、パラ - フェニレンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、および 4, 4' - オキシジアニリン、3, 4' - オキシジアニリン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、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スルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、ビス (3 - アミノフェニル) ジエチルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニルジエチルシラン、ベンジジン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、p - ジアミノジフェニルアセチレン、3, 3' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノ - ビフェニル、3, 3' -

10

20

30

40

50

- ジアミノ - 4 , 4 ' - ジヒドロキシ - ビフェニル、1 , 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) - 5 - シアノ - ベンゼンが含まれ、最も好ましいものは m - フェニレンジアミンである。

【 0 0 3 1 】

エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) の分子量は、2 つ方法で制御することができる。第 1 の方法では、アルコールまたはアミン化合物が二無水物に加えられて一無水物を形成してもよい。例えば、二無水物にアルコールが加えられる場合、形成された一無水物は、酸基とエステル基とを有するか、または 2 個のエステル基を有するかもしれない。一般に、必要とされるアルコールまたはアミン化合物の量は、無水物基の総数を基準にして、約 1 0 ~ 7 0 モル %、好ましくは 5 0 モル % である。究極的には、後ほどジアミンとの重合を防ぐのは、無水物上でのエステル基の形成である。しかしながら、この方法は、オリゴマーの最終鎖長を制御するのが困難であるから、好ましくない。

10

【 0 0 3 2 】

オリゴマー鎖長制御の好ましい方法は、無水ナディック酸 (nadic anhydride)、無水マレイン酸、フェニルエチニル無水フタル酸、最も好ましくは無水フタル酸のようなエンドキャッピング化合物をオリゴマーに加えることである。エンドキャッピング化合物の量は、アミン基の総数を基準にして、1 0 ~ 7 0 モル %、好ましくは 5 0 モル % であるべきである。二無水物との反応に先立ってジアミンをエンドキャップすることによって、最終オリゴマー鎖長が制御される。上記のいずれかの方法を用いた後に、実質的にすべての無水物およびアミン種と一緒に反応させて、ポリアミック酸オリゴマーを形成する。

20

【 0 0 3 3 】

ポリアミック酸オリゴマーのエステル化を可能にするために、無水トリフルオロ酢酸のような触媒が加えられ、ポリアミック酸オリゴマー前駆体を「閉環」してオリゴ (イソ - イミド) を形成する。オリゴ (イソ - イミド) を形成した後、イソ - イミド基の数に関して化学量論的過剰のアルコールをオリゴ (イソ - イミド) に加えて、本発明のエステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) を得る。

【 0 0 3 4 】

エタノールがポリアミック酸オリゴマー前駆体のエステル化に使用される好ましいアルコールである。しかしながら、約 1 0 個未満の炭素原子を有するいかなる脂肪族アルコールも使用できると考えられている。本発明を実施する者は、理論的には完全なエステル化を提供するはずである過剰量のアルコールが加えられた場合に、かなりの量のアミック酸が存在するままであることに注意すべきである。本発明者らは、本発明に起因する改善された剥離強度を得るためにはイソ - イミド基の最低少なくとも 1 0 % がエステル化されるべきであることを見出した。3 0 % ~ 4 0 % のエステル化が好ましい。

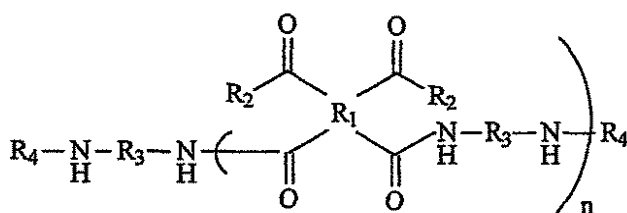
30

【 0 0 3 5 】

好ましくは、エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) は、次式

【 0 0 3 6 】

【 化 1 】



40

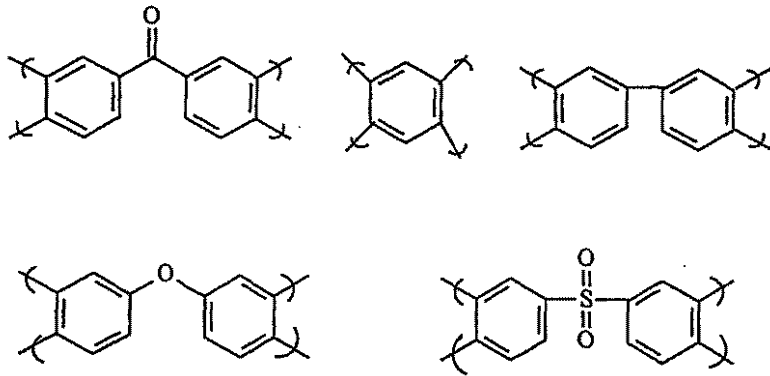
【 0 0 3 7 】

(式中、n は 2 ~ 2 0 に等しく、
各 R₁ は独立して

50

【 0 0 3 8 】

【 化 2 】



10

【 0 0 3 9 】

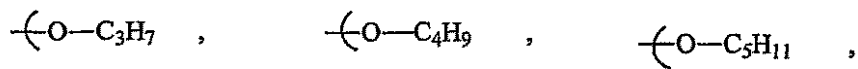
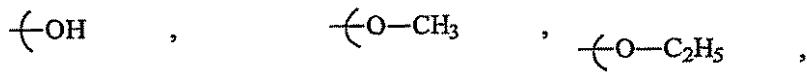
からなる群から選択され、

各 R_2 は、その 90 % 以下が $-\text{OH}$ 基であるという条件で、独立して

【 0 0 4 0 】

【 化 3 】

20



30

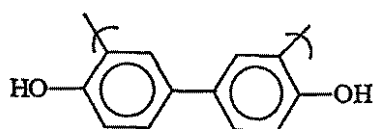
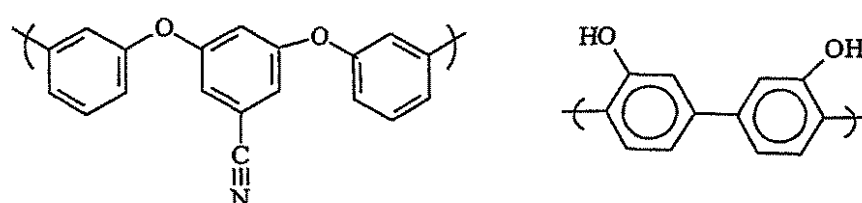
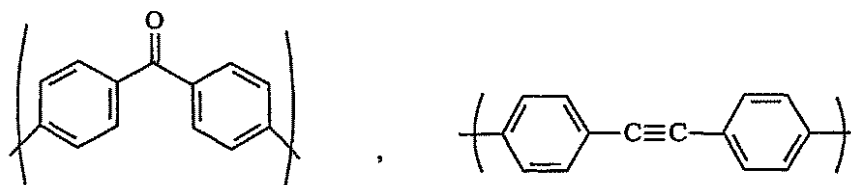
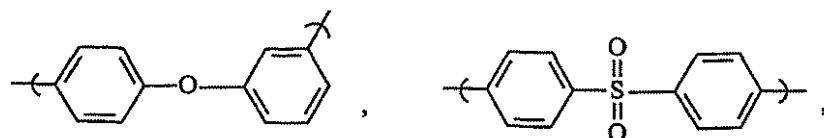
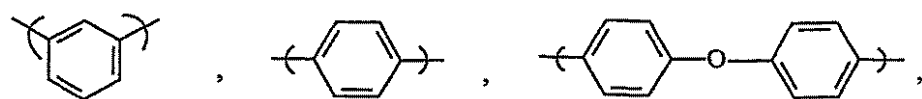
【 0 0 4 1 】

からなる群から選択され、

各 R_3 は独立して

【 0 0 4 2 】

【 化 4 】



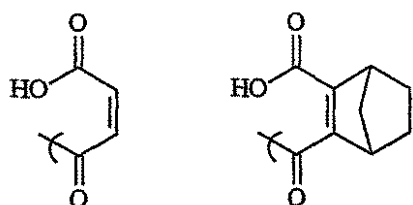
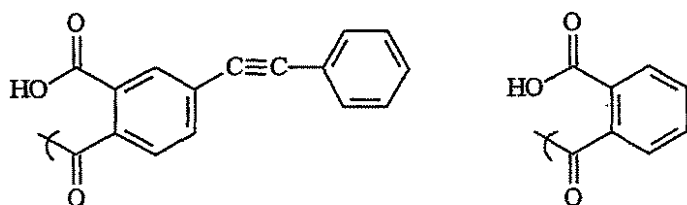
【 0 0 4 3 】

からなる群から選択され、

各 R₄は、オリゴマーが、カルボニル、シアノ、ヒドロキシ、アルキン。マレイミド、ノルボルネンおよびスルホニル基からなる群から選択される少なくとも2種の架橋性基を有するという条件で、独立して

【 0 0 4 4 】

【化 5】



【 0 0 4 5 】

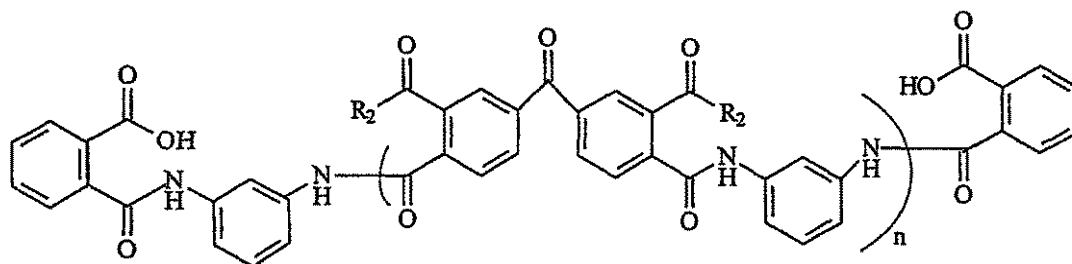
からなる群から選択される) によって表される。

【 0 0 4 6 】

最も好ましくは、エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) は、次式

【0047】

【化6】



10

【0048】

(式中、 n は2～7であり、各 R_2 は、その90%以下がヒドロキシ基であるという条件で、エトキシおよびヒドロキシ基からなる群から独立して選択される)によって表される。

【0049】

本発明に従って、エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) の量は、ポリアミック酸およびエステル化ポリアミック酸オリゴマーの総合乾燥重量を基準にしておよそ0.5から10重量%まで変わってもよい。好ましくは、エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) の量は、ポリアミック酸およびエステル化ポリアミック酸オリゴマーの総合乾燥重量を基準にして1.0～3.0重量%である。

20

【0050】

フィルムの製造方法

ポリアミック酸 (a) とエステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) とは、化学転化または熱的変換フィルム法のいずれかを用いて変換されてもよい。

【0051】

化学転化

化学転化法において、ポリアミック酸溶液 (a) (エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) を含む) は、変換化学薬品中に漬けられるかまたはそれと混合されるかのいずれかである。ポリアミック酸変換化学薬品は、典型的には酸無水物脱水剤と第三級アミン触媒とである。好ましい酸無水物脱水剤は、無水酢酸であり、多くの場合、ポリアミック酸中のアミド酸基のモル量を上回って使用される。典型的には、ポリアミック酸の繰り返し単位当たり約2～2.4モルの酸無水物脱水剤が使用される。匹敵する量の第三級アミン触媒が多くの場合使用される。

30

【0052】

無水酢酸の代わりに使用されてもよい他の使用可能な低級脂肪酸無水物には、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸およびそれらの混合物が含まれる。これらの酸無水物混合物はまた、芳香族モノカルボン酸、例えば、安息香酸もしくはナフトエ酸の混合物と、または脂肪族ケテン (ケテンおよびジメチルケテン) だけでなく、炭酸、ギ酸の無水物の混合物と組み合わせることができる。ケテンは、カルボン酸の徹底的脱水から誘導された該酸の無水物とみなされるかもしれない。

40

【0053】

好ましい第三級アミン触媒は、ピリジンおよびベータ-ピコリンである。それらは、酸無水物脱水材料のモル当たり数モルまでの異なる量で使用される。好ましいピリジンおよびベータ-ピコリンとほぼ同じ活性を有する他の第三級アミンもまた使用されてもよい。これらには、アルファ-ピコリン、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,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、N,N-ジメチルドデシルアミンおよびトリエチルアミンが含まれる。

50

【0054】

化学転化法において、ポリアミック酸溶液（a）（エステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）と変換化学薬品とを含む）が金属ドラムまたはベルトのような表面上にキャストされ、ポリアミック酸（a）の最低ゲル・フィルム形成温度以上の、しかしエステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）のイミド化温度未満の温度に加熱される。自立のゲル・フィルムが表面から剥がされ、高温処理下にイミド化を完了するためのテンターオープンに移される。テンターオープン中で、フィルムは、エステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）のイミド化温度を上回る温度に加熱される。こうして、フィルムは、残存する溶媒から乾燥され、完全にイミド化されて、ポリイミドフィルムの架台へのオリゴマーの架橋が完成する。

10

【0055】

ポリアミック酸溶液（a）（エステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）を含む）を化学転化する別の方法は、酸溶液を変換化学薬品の浴中へ押し出すことである。浴は、酸無水物と第三級アミン構成成分とを含み、希釈溶媒を含んでも含まなくてもよい。次に押し出された酸溶液は、最低ゲル・フィルム形成温度以上の、しかしエステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）のイミド化温度より高い温度までではない温度にさらされる。再び、自立のゲル・フィルムが形成される。

【0056】

次に、ゲル・フィルムは、テンターオープン中でエステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）のイミド化温度を上回る温度に加熱される。揮発分は除去され、完全なイミド化が達成され、オリゴマー架橋が完成する。化学転化法でのゲル・フィルムは高い液体含有率を有するので、望ましくない収縮を避けるために、加熱工程の間ずっとそれは拘束されていなければならない。

20

【0057】

フィルムの連続生産の間ずっと、フィルムは、拘束用エッジでクリップでしっかり掴まれるかまたはピンで留められる。製造方法の一部として、最終加熱の間ずっと、フィルムを縦方向または横方向のいずれかに延伸することができる。400 と500 との間の最終フィルム温度が最適なフィルム特性を達成するのに必要とされる。

【0058】

熱的変換

熱的変換法において、ポリアミック酸溶液（a）（エステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）を含む）は、表面上へキャストされ、最低生乾きフィルム形成温度以上の温度に加熱される。使用される最高キャスト温度は、エステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）のイミド化温度よりも低いべきである。

30

【0059】

自立の生乾きフィルムは、キャスト表面から剥がされ、高温処理および完全イミド化用のテンターオープンに移される。テンターオープン中で、フィルムは、エステル化ポリアミック酸オリゴマー（b）のイミド化温度を上回る温度に加熱され、その結果、フィルムは残存する溶媒から乾燥され、完全にイミド化されて、オリゴマー架橋が完成する。

【0060】

本発明の好都合な特性は、本発明を例示するが限定しない、次の実施例を参照することによって認めることができる。全ての部および百分率は、特に明記しない限り重量による。上の議論において、および実施例において、RHは相対湿度を意味する。

40

【実施例】

【0061】

増加した剥離強度を測定する方法

剥離強度の増加は、次の組成を有するアクリル系接着剤を使って、IPC剥離強度、フレキシブルプリント配線材料方法2.4.9、改訂C、方法Bを用いて測定した。

【0062】

【表1】

50

成分	量 (重量%)
35 重量%アクリロニトリル、60 重量%アクリル酸ブチルおよび5重量%メタクリル酸の反応生成物である三元共重合体	95
フェノールホルムアルデヒド樹脂	5

【0063】

10

方法 B は、試験体タイプであるべき被覆柔軟性材料を必要とする。350 p s i (2 4 1 2 k P a) の圧力と 3 5 0 ° F (1 8 0) の温度とで層と一緒に積層することによって、1 オンス (2 8 . 3 7 5 g) R A 銅、アクリル系接着剤、ポリイミドフィルム、アクリル系接着剤、R A 銅を含む 5 層被覆柔軟性材料を調製した。最適加熱速度は 1 0 ~ 1 5 ° F / 分 (5 ~ 8 / 分) であった。

【0064】

5 層積層品について I P C 試験番号 2 . 4 . 9、改訂 C、方法 B を行った。被覆試験体を、スウィング - アルバート (T h w i n g - A l b e r t) 試料カッターによって幅 1 / 2 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 9 インチ (2 2 . 8 6 c m) のストリップにカットした。試験用に少なくとも 4 個の試験体を調製した。剥離試験にかけるに先立って、試験体を 2 3 、 5 0 % 相対湿度で 2 4 時間順化させた。

20

【0065】

次に試験体を、両面テープで直径 6 インチ (1 5 . 2 4 c m) のドイツのホイール試験用面型に取り付けた。2 インチ / 分 (5 . 0 8 c m / 分) のクロスヘッド速度を用いて、銅箔を上引き剥がした。2 . 2 5 インチ (5 . 7 2 c m) の最小値を得るために連続的に剥離荷重を記録した。本明細書ではそのデータを、ポリイミドの空気側面とドラム側面との両方に対応して、線インチ当たりポンド、p l i (N / c m) の単位で、剥離強度として提示する。これは、1 / 2 インチ (1 . 2 7 c m) 試験体の幅当たりの平均荷重から測定した。

【0066】

30

実施例 1

ポリアミック酸溶液の調製

2 0 で攪拌しながら、2 1 . 8 1 2 k g (0 . 1 キロモル) の精製した粉状ピロメリット酸二無水物を、1 9 0 . 6 k g の乾燥 N , N - ジメチルアセトアミド中の 2 0 . 0 2 4 k g (0 . 1 キロモル) の 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルの溶液に少量ずつ加えた。最終添加の後、溶液を 1 時間連続して攪拌し、2 0 で 3 5 0 0 ポイズの粘度を有する透明なポリアミック酸溶液を与えた。

【0067】

エステル化ポリアミック酸オリゴマーの調製

約 1 0 0 でジメチルアセトアミド (D M A C) 溶媒に 0 . 0 3 モルのベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (B T D A) を加えることによって、エステル化ポリアミック酸オリゴマーを調製した。B T D A が目視で溶解するまで混合物を攪拌して約 6 0 に冷却した。酸 - エステルの形成によって B T D A の 0 . 0 1 5 モルをエンドキャップするために、0 . 0 1 5 モルのエチルアルコールを次に加えた。反応が完結するのを確実にするために、混合物を 1 時間攪拌して冷却した。D M A C に溶解した 0 . 0 2 2 5 モルのメタフェニレンジアミンの添加によってポリアミック酸オリゴマーを形成した。反応完結を確実にするために、再び混合物を少なくとも 2 時間攪拌して保持した。0 . 0 4 5 モルのニートの無水トリフルオロ酢酸をポリアミック酸オリゴマーに加えて、オリゴ (イソ - イミド) を形成した。一時的な沈殿物の制御されない凝集を防ぐために、攪拌しながら、溶液への無水トリフルオロ酢酸を滴々加えた。完結を確実にするために、再び反応混合物を 2 時

40

50

間保持した。最後に、攪拌しながら 0.09 モルのエタノールの添加と 50 での適度の加熱とによって、イソ-イミドについて開環付加を実施した。いったん室温に冷却して、反応混合物を脱イオン水およびアセトン中へ注ぐと、生じたエステル化ポリアミック酸オリゴマーが沈殿した。濾過および乾燥を行って、エステル化ポリアミック酸オリゴマーを単離した。このエステル化ポリアミック酸オリゴマーは、4~5 個の繰り返し単位と 150 のイミド化温度とを有した。エステル化のレベルは、NMR 試験によって測定したときに、30 と 40 % との間であった。

【0068】

フィルムキャストイングの方法

次に DMAC に溶解したエステル化ポリアミック酸オリゴマーを、様々な濃度でポリアミック酸溶液に加えた。その後、無水酢酸とベータ-ピコリンとの形態の適量の変換化学薬品を加えた。

【0069】

激しい攪拌の後、混ぜ合わせたポリアミック酸溶液（変換化学薬品とエステル化ポリアミック酸オリゴマーとを含む）を、約 80 に加熱した表面上へキャストした。次に、こうして形成したゲル-フィルムを、150 で 30 分間保持し、その後 430 に 5 分間さらして乾燥、イミド化、および架橋を完結させる加熱工程にかけた。

【0070】

表 1 は、ポリイミドフィルムの各側面上で、すなわちキャストイング表面または空気側面と接触してのいずれかで行われるような、上記の剥離試験に従った、金属層で被覆したポリイミドフィルムから製造した積層品の剥離強度を示す。

【0071】

【表 2】

表 1

pli 単位 (N/cm) での剥離強度

%オリゴマー	pli 単位 (N/cm) での剥離強度	
	空気側面	キャストイング表面
0	6.0 (10.5)	6.4 (11.2)
0.33	6.5 (11.4)	6.9 (12.1)
0.66	8.5 (14.9)	7.7 (13.5)
0.99	9.1 (15.9)	8.8 (15.4)
1.32	14.2 (24.9)	15.1 (26.4)
1.64	14.0 (24.5)	14.1 (24.7)

【0072】

実施例 2

ポリアミック酸溶液 (a) を実施例 1 に従って調製した。

【0073】

0.75 モルのメタ-フェニレンジアミンをジメチルアセトアミド溶媒に加えることによって、エステル化ポリアミック酸オリゴマー (b) を調製した。ジアミンが目視で溶解するまで、混合物を攪拌した。次に 0.375 モルの無水フタル酸を加えた。反応が完結するのを確実にするために、混合物を 1/2 時間攪拌して保持した。0.5625 モルのベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の添加によってポリアミック酸オリゴマーを形成した。反応が完結することを確実にするために、再び混合物を 2 時間攪拌して保持した。攪拌しながら、1.125 モルのニートの無水トリフルオロ酢酸をポリアミック酸オリゴマーに加えて、中間体オリゴ (イソ-イミド) を形成した。添加の速度は、一時的な沈殿

物の制御されない凝集を防ぐのに決定的に重要であり、そのため 0.54 モル/分未満に保持した。完結を確実にするために、再び反応混合物を 2 時間保持した。最後に、攪拌しながら 2.25 モルのエタノールの添加と 50 での適度の加熱とによって、イソ-イミドについて開環付加を実施した。いったん室温に冷却して、反応混合物を脱イオン水中へ注ぐと、生じたエステル化ポリアミック酸オリゴマーが沈殿した。濾過および乾燥を行って、エステル化ポリアミック酸オリゴマーを単離した。このエステル化ポリアミック酸オリゴマーは、4~5 個の繰り返し単位と 150 のイミド化温度とを有した。エステル化の程度は、NMR 試験によって 39.5% であると測定された。

【0074】

オリゴマーを DMAC 中へ再溶解して 10 重量% 溶液を形成した。オリゴマー配合レベルを、ポリアミック酸およびエステル化ポリアミック酸オリゴマーの両方の総合重量の 1.5 重量% で一定に保持したことを除いて、実施例 1 で記載したのと同じやり方で、エステル化ポリアミック酸オリゴマーと変換化学薬品とをポリアミック酸溶液に加えた。

【0075】

激しい攪拌の後、変換化学薬品とエステル化ポリアミック酸オリゴマーとを含むポリアミック酸溶液を表面上へキャストし、約 80 に加熱してゲル-フィルムを形成した。次にゲル-フィルムを、10 分にわたって 80 から 430 に昇温し、その後放冷する次の加熱にかけた。

【0076】

加熱 1 および 2 は、上述の加熱工程の間に用いた 2 つの異なる昇温プロファイルを表す。

【0077】

【表 3】

表 2

pli 単位 (N/cm) での剥離強度

	キャストイング表面	空気側面
対照(オリゴマーなし)	9.2 (16.1)	9.9 (17.3)
加熱1	12.1 (21.2)	12.6 (22.1)
加熱2	13.4 (23.5)	14.1 (24.7)

【0078】

実施例 3

0.75 モルのメタ-フェニレンジアミンをジメチルアセトアミド溶媒に加えることによってエステル化ポリアミック酸オリゴマーを調製した。ジアミンが目視で溶解するまで混合物を攪拌した。ジアミンをエンドキャップするために、次に 0.375 モルのフタル酸無水物を加えた。反応が完結するのを確実にするために、混合物を 30 分間攪拌して保持した。0.5625 モルのベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の添加によってポリアミック酸オリゴマーを形成した。完全な反応を確実にするために、再び混合物を 2 時間攪拌して保持した。攪拌しながら、1.125 モルのニートの無水トリフルオロ酢酸をポリアミック酸オリゴマーに添加して、中間体オリゴ(イソ-イミド)を形成した。一時的な沈殿物の制御されない凝集を防ぐために、添加の速度を 0.54 モル/分未満に保持した。完結を確実にするために、再び反応混合物を 2 時間保持した。最後に、攪拌しながら 2.25 モルのエタノールの添加と 50 での適度の加熱とによって、オリゴ(イソ-イミド)について開環付加を実施した。いったん室温に冷却して、反応混合物を脱イオン水中へ注ぐと、生じたエステル化ポリアミック酸オリゴマーが沈殿した。濾過および乾燥を行って、エステル化ポリアミック酸オリゴマーを単離した。このエステル化ポリアミック酸オリゴマーは、4~7 個の繰り返し単位を有し、150 のイミド化温度を有した。エ

ステル化の程度は、NMR試験によって33.3%であると測定された。

【0079】

オリゴマーをDMAC中へ再溶解して10重量%溶液を形成した。実施例2で記載したのと同じやり方で、エステル化ポリアミック酸オリゴマーと変換化学薬品とをポリアミック酸溶液に加えた。

【0080】

混ぜ合わせたポリアミック酸溶液を激しく攪拌した後、溶液を表面上へキャストして約80に加熱し、ゲル-フィルムを形成した。次にゲル-フィルムを、10分以下にわたって80から430に昇温し、その後放冷する次の加熱工程にかけた。

【0081】

対照として測定するために、幾つかのポリイミドフィルム試料をエステル化ポリアミック酸オリゴマーなしで製造した。

【0082】

エステル化ポリアミック酸オリゴマーの添加ありおよびなしの両方で製造したポリイミドフィルム試料を金属化した。まず両フィルムタイプを、真空下250~350で乾燥し、プラズマ放電にさらし、次に $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ ミリパール(100kPa~500kPa)圧力でフィルムの空気およびドラムの両側面上に250~375オングストロームの厚さに65/35Ni/Cuタイコートでスパッターした。次に、フィルムの両側面上でNi/Cuタイコート上へ2500~3500オングストロームの厚さに銅をスパッターコートした。最後に、硫酸銅と硫酸液との溶液を用いて、スパッターした表面上へ36ミクロン+/-10%の厚さに銅を電気めっきした。

【0083】

IPC-TM-650剥離試験方法2.4.9によって、上述の複合体について、金属化ポリイミドフィルムの剥離強度を測定した。マスクし、銅をエッチングすることをよって試料を調製して1/8インチ(3.175mm)幅の銅ラインおよび空間を得た。ドイツのホイールを試験用面型として用いてIPC-TM-650剥離試験方法2.4.9の方法Aに従って、次に銅の1/8インチ(3.175mm)ストリップをポリイミドフィルムから剥離した。次の表は、ポリイミドフィルム配合物へのエステル化ポリアミック酸オリゴマーの添加が空気およびドラムの両側面で約2pli(3.5N/cm)だけ剥離強度を改善したことを示す。

【0084】

【表4】

表3

pli単位(N/cm)での剥離強度

	キャストイング表面	空気側面
対照(オリゴマーなし)	8.6 (15.1)	9.0 (15.8)
試料(オリゴマーあり)	10.6 (18.6)	10.7 (18.7)

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/090422 A1

(51) International Patent Classification: C08G 73/10, B32B 15/08 (74) Agent: JARNHOLM, Arne, R.; I.I. Du Pont De Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/15130

(81) Designated States (national): JP, KR.

(22) International Filing Date: 10 May 2001 (10.05.2001)

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

Published:
— with international search report

(30) Priority Data: 09/848,895 4 May 2001 (04.05.2001) US

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventors: DUNBAR, Meredith, L.; 69 North Trine Street, Canal Winchester, OH 43110 (US). EDMAN, James; 582 Hickory Place, Circleville, OH 43113 (US).



WO 02/090422 A1

(54) Title: POLYIMIDE COMPOSITION HAVING IMPROVED PEEL STRENGTH

(57) Abstract: A polyimide film that exhibits improved peel strength when clad with a metal layer is prepared by reacting a polyamic acid polymer and an esterified polyamic acid oligomer. The esterified oligomer has from two to twenty repeating units and at least two crosslinkable groups selected from the group consisting of carbonyl, cyano, hydroxy, alkyne, malonimide, norbornene and sulfonyl groups. The polyamic acid is dissolved in a solvent to form a polyamic acid solution, which has a minimum gel-film forming temperature, or a minimum green film forming temperature, associated therewith. The esterified polyamic acid oligomer has an imidization temperature, which is higher than the minimum gel-film forming temperature, or the minimum green film forming temperature, of the polyamic acid solution.

WO 02/090422

PCT/US01/15130

POLYIMIDE COMPOSITION HAVING IMPROVED PEEL STRENGTH

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates generally to polyimide compositions and more particularly to metal clad laminates made therefrom wherein the laminates have improved peel strength.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Polyimides constitute a class of valuable polymers characterized by high thermal stability, inert character, insolubility in strong solvents, and high glass transition temperatures, among other properties. Polyimide precursors are polyamic acids, which are then imidized by either chemical or thermal processing to form a polyimide.

15 Polyimide films are found in a wide variety of applications in the flexible circuit industry. These films are used primarily as the base dielectric material in the construction of the flexible circuit. In the manufacture of circuit laminates, the polyimide films are generally clad with a metal layer, usually copper. As used herein the term "metal layer" means a layer made from a single metal such as copper, tin, chromium, nickel, silver or gold or a metal alloy. The metal layer
20 may be in the form of a prefabricated metal foil, which is subsequently bonded to the surface of the polyimide film substrate. Bonding is accomplished by well-known means, such as the use of numerous types of adhesives. It is also known to cast an imidizable polyamic acid solution directly onto a metal foil, thereafter imidize the polyamic acid, and drive off the solvents which ultimately
25 accomplishes the bonding.

 Another method of bonding a metal layer to a polyimide film involves sputtering or vapor depositing metal onto the surface of the film. This step is typically followed by an electroplating or electroless-plating step, which increases the metal layer to the desired thickness. Those skilled in the art will appreciate
30 that sputtering and plating in general may be used to deposit and bond, a plurality of different metallic foils to the surface of the polyimide substrate. For example, it is known to first sputter a chromium layer, followed by a copper layer, followed by copper electroplating to produce a copper foil laminated polyimide film. Thus, the term "metal layer" as used herein includes a single layer of a single metal, or
35 may include an alloy, and may include multiple layers of differing metals and alloys.

 Circuitry is fabricated by known etching techniques applied to the polyimide/metal laminate.

WO 02/090422

PCT/US01/15130

It is believed that a common location for failure in the circuit laminates is in the outer surface of the polyimide film. It is theorized that a weak boundary layer may exist at the surface of the polyimide, which ultimately becomes the 'weak link' in the laminate construction. It is believed that the failures may occur at a depth of approximately 10 nm into the polyimide film.

It has been known in the art of polyimide film processing to use tin additives in the polyimide composition to improve the peel strength of metal layer clad polyimide films. However, these additives have been found to cause a color change in the film, which is undesirable in the circuitry industry. Thus, a need exists for a technique that improves the peel strength of the metal clad polyimide film laminate without changing the color of the polyimide film.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with the present invention there is provided a polyimide composition which, when made in film form and clad with a metal layer, exhibits improved peel strength between the film and metal layer. The polyimide composition of the invention comprises the reaction product of components comprising:

- (a) a polyamic acid, said polyamic acid being dissolved in a solvent so as to form a solution;
- said polyamic acid having a minimum gel-film formation temperature and a minimum green film formation temperature associated therewith;
- (b) an esterified polyamic acid oligomer having from two to twenty repeating units;
- said oligomer having at least two crosslinkable groups selected from the group consisting of carbonyl, cyano, hydroxy, alkyne, maleimide, norbornene and sulfonyl groups;
- said oligomer having an imidization temperature associated therewith; and
- said imidization temperature of said oligomer being greater than the minimum gel-film formation temperature or the minimum green film formation temperature; and
- said esterified polyamic acid oligomer being soluble in said polyamic acid solution and present in an amount of 0.5 to 10 weight percent of the combined weights of components (a) and (b).

The peel strength of laminates made by cladding the polyimide film of the present invention with a copper metal layer have been determined using the IPC Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials method 2.4.9, Revision C, Method B when an acrylic adhesive is used. Peel strength of a laminate, when sputtering and electroplating methods are used in the fabrication, is measured by

WO 02/090422

PCT/US01/15130

Method 2.4.9A of IPC-TM-650. Both test results are reported in pounds per linear inch, pli (N/cm). The test results reported herein reveal that the laminates, made using either an adhesive or sputtering and electroplating, exhibit peel strengths of at least 8 pli (14 N/cm). Peel strengths as high as 12-14 pli (21-24 N/cm) have been observed. The present invention also has the desired feature that no color change in the polyimide composition, such as the color change associated with tin additives, is observed in the polyimide film.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The polyimide composition of the invention comprises the reaction product of a polyamic acid (a) and an esterified polyamic acid oligomer (b).

As is known in the art, the polyamic acid (a) is a reaction product of one or more dianhydride monomers and one or more diamine monomers. The polyamic acid (a) is capable of imidization, either by chemical or thermal conversion, thereby forming a polyimide.

In accordance with the present invention, the polyamic acid is dissolved in a solvent so as to form a polyamic acid solution.

When operating a chemical conversion process, the polyamic acid solution (a) has a "minimum gel-film formation temperature" associated therewith. As used herein the term "minimum gel-film formation temperature" means that temperature at which imidization of the polyamic acid occurs, in a chemical conversion process, to such an extent that a self-supporting gel-film is formed within twenty minutes. The minimum gel-film formation temperature may be as low as 15°C. It is understood by those skilled in the art however, that gel-film formation temperatures well in excess of the minimum are preferably employed so that a self-supporting gel-film is formed in a much shorter time. In a continuous film casting operation for example, the formation of the self-supporting gel-film preferably occurs in less than two minutes. This corresponds to gel-film formation temperatures between about 60° and 125°C. During the gel-film formation step, solids content of the gel film is typically about 20 weight percent.

When utilizing a thermal conversion process, the polyamic acid solution (a) has a "minimum green film formation temperature" associated therewith. As used herein the term "minimum green film formation temperature" means that temperature at which solvent loss and imidization of the polyamic acid occurs, in a thermal conversion process, to such an extent that a self-supporting green film is formed in sixty minutes or less. The minimum green film formation temperature may be as low as 50°C. Higher green film formation temperatures are employed to form self-supporting films in shorter times. As a practical matter however, green film formation temperatures in excess of 200°C are not generally used.

WO 02/090422

PCT/US01/15130

because poor film quality results. The green film has a solids content that is typically about 75 weight percent and the level of imidization is generally only 25 to 30% of full imidization.

The esterified polyamic acid oligomer (b) is soluble in the polyamic acid solution (a) and has an imidization temperature associated therewith. As used herein in connection with the esterified polyamic acid oligomer (b) the term "imidization temperature" means that temperature at which substantial imidization occurs at the ester sites, yielding an alcohol byproduct. Preferably, the imidization temperature of the esterified polyamic acid oligomer (b) is at least 140°C, regardless whether chemical or thermal conversion is employed. This is in stark contrast to simple polyamic acids where imidization can occur even at room temperature with chemical conversion. Thus, the minimum gel-film and/or green film formation temperature the polyamic acid solution (a) and the actual gel-film and/or green film formation temperature employed, is less than the imidization temperature of the esterified polyamic acid oligomer (b).

The esterified polyamic acid oligomer (b) has a least two crosslinkable groups selected from the group consisting of carbonyl, cyano, hydroxy, alkyne, maleimide, norbornene, and sulfonyl groups. While not intending to be bound by any particular theory, it is believed that during the drying and imidization steps in polyimide film manufacture, the oligomer (b) may diffuse toward the surface of the film and impart that portion of the film with greater strength as a result of forming cross-linked bonds.

The esterified polyamic acid oligomer (b) can have from 2 to 20 repeating units, and preferably from 2 to 7 repeating units. Less than two repeating units does not comprise an oligomer. At more than about twenty repeating units, the oligomer begins to take on the characteristics of a polymer. An esterified polyamic acid oligomer of no greater than 20 units ensures that it can readily diffuse to the surface of the polyamic acid (a), in either a gel-film or green film state, prior to full imidization of the sheet.

In order to effectively impart improved peel resistance to laminates made by cladding the polyimide of the invention with a metal layer, the esterified polyamic acid oligomer is present in an amount of 0.5 to 10 weight percent and preferably in an amount of 1.0 to 3.0 weight percent based upon the combined dry weights of the polyamic acid and esterified polyamic acid oligomer.

Polyamic Acid Solution

The polyamic acid solution (a) comprises a polyamic acid prepared from a tetracarboxylic acid or dianhydride component, and a diamine component. This is done in the presence of a polar, aprotic solvent. Preferably, the polyamic acid has

WO 02/090422

PCT/US01/15130

a minimum gel-film formation temperature or a minimum green film formation temperature below 140°C.

Polyamic Acid Monomer Selection:

- The polyamic acid used in the present invention is prepared by
- 5 copolymerizing substantially equimolar amounts of an organic tetracarboxylic acid (or its dianhydride) and a diamine. Aromatic tetracarboxylic acids and diamines may be employed. The aromatic tetracarboxylic acid component may include biphenyltetracarboxylic acid or its functional derivative, pyromellitic acid, or other functional derivatives, or combinations of both. Some suitable examples
- 10 of the aromatic tetracarboxylic acid component include pyromellitic acid and its dianhydride; 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride; naphthalene-2,3,6,7-tetracarboxylic dianhydride; naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride; 4,4'-oxydiphthalic dianhydride; 3,3',4,4'-biphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride; 2,3,2',3'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride;
- 15 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride; bis(3,4-dicarboxyphenyl) sulfide dianhydride; bis(3,4-dicarboxyphenyl) methane dianhydride; 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) propane dianhydride; 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane; 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride;
- 20 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; 2,6-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride; 2,7-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride; 2,3,6,7-tetrachloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride; phenanthrene-, 8,9,10-tetracarboxylic dianhydride; pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride; benzene-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride; and thiophene-2,3,4,5-tetracarboxylic dianhydride.
- 25 Some suitable organic diamines include meta-phenylenediamine; para-phenylenediamine; 1,2-diaminobenzene; 4,4'-diaminodiphenylmethane; 2,2-bis(4-aminophenyl) propane; 4,4'-diaminodiphenyl propane; 4,4'-diaminodiphenyl sulfide; 4,4'-diaminodiphenyl sulfone; 3,3'-diaminodiphenyl sulfone;
- 30 3,4'-diaminodiphenyl ether; 4,4'-diaminodiphenyl ether; 2,6-diaminopyridine; bis(3-aminophenyl) diethyl silane; 4,4'-diaminodiphenyl diethyl silane; benzidine; 3,3'-dichlorobenzidine; 3,3'-dimethoxybenzidine; 4,4'-diaminobenzophenone; N,N-bis(4-aminophenyl)-n-butylamine; N,N-bis(4-aminophenyl) methylamine;
- 35 1,5-diaminonaphthalene; 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl; 4-aminophenyl-3-aminobenzoate; N,N-bis(4-aminophenyl) aniline; 2,4-bis(beta-amino-t-butyl) toluene; bis(p-beta-amino-t-butylphenyl) ether; p-bis-2-(methyl-4-aminopentyl) benzene; p-bis(1,1-dimethyl-5-aminopentyl) benzene; 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene; m-xylylenediamine; p-xylylenediamine; 4,4'-diaminodiphenyl ether

WO 02/090422

PCT/US01/15130

phosphine oxide; 4,4'-diaminodiphenyl N-methyl amine; and 4,4'-diaminodiphenyl N-phenyl amine.

The preparation of polyimides and polyamic acids is more fully described in U.S. Pat. Nos. 3,179,614; 3,179,630; and 3,179,634 the disclosures of which are incorporated herein by reference.

The most preferred polyamic acid for the present invention is prepared from dianhydride monomers comprising pyromellittic dianhydride, alone or in combination with up to 70 mole % biphenyldianhydride, and preferably 20-70 mole % biphenyldianhydride. Preferred diamines comprise oxidianiline, used alone or in combination with, up to 90 mole % para-phenylene diamine, and preferably 10-90 mole % para-phenylene diamine. Copolymerization of the dianhydride and diamine monomers is carried out in an inert solvent at temperatures not higher than 140°C, preferably not higher than 90°C for about one minute to several days. The components can be added either neat, as a mixture, or as solutions to the organic solvent, or the organic solvent may be added to the components.

It is not required that the tetracarboxylic acid (or its dianhydride) and the diamine components be used in absolutely equimolar amounts. In order to adjust the molecular weight, the molar ratio of tetracarboxylic acid to diamine component can range from 0.90 to 1.10.

The polyamic acid solution prepared as described above may contain polyamic acid polymer in an amount from approximately 5% to 40% and preferably 10% to 25% by weight in the solvent.

Organic Solvent:

The organic solvent should dissolve the monomeric components and the polyamic acid formed therefrom. The solvent must be substantially unreactive with all of the monomeric components and with the polyamic acid. Preferred solvents include normally liquid N,N-dialkylcarboxylamides such as N,N-diethylformamide and N,N-diethylacetamide. Other solvents that may be used are dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidone, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone, tetramethyl urea, dimethylsulfone, hexamethylphosphoramide, tetramethylenesulfone, diglyme, pyridine and the like. The solvents can be used alone or in combination with themselves or in combination with poor solvents such as benzene, benzonitrile and dioxane.

Esterified Polyamic Acid Oligomer:

The esterified polyamic acid oligomer (b) is soluble in the polyamic acid solution (a) and has an imidization temperature which is greater than the minimum green film or minimum gel-film formation temperature of the polyamic acid

WO 02/090422

PCT/US01/15130

polymer. The oligomer includes at least two crosslinkable groups (groups that are typically used specifically in the thermosetting polyimide industry) selected from the group consisting of carbonyl, cyano, hydroxy, alkyne, maleimide, norbornene, and sulfonyl groups. The crosslinkable groups may have their origin in the dianhydride or diamine components or in an endcapping agent, as is explained below.

Suitable dianhydrides for the preparation of the esterified polyamic acid oligomer (b) include pyromellitic dianhydride, 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride; 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride; 4,4'-oxydiphthalic anhydride; 2,3,2',3'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride; 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride; bis(3,4-dicarboxyphenyl) methane dianhydride; 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) propane dianhydride; and the most preferred being 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride.

Suitable diamines for the preparation of the esterified polyamic acid oligomer (b) include m-phenylene diamine; para-phenylene diamine; diaminobenzophenone, and 4,4'-oxydianiline; 3,4'-oxydianiline; 4,4'-diaminodiphenylmethane; 2,2-bis(4-aminophenyl) propane; 4,4'-diaminodiphenyl propane; 4,4'-diaminodiphenyl sulfone; 3,3'-diaminodiphenyl sulfone; bis(3-aminophenyl) diethyl silane; 4,4'-diaminodiphenyl diethyl silane; benzidine; 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene; p-diaminodiphenyl acetylene; 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl; 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxy-biphenyl; 1,3-bis(3-aminophenoxy)-5-cyano-benzene; the most preferred being m-phenylene diamine.

The molecular weight of the esterified polyamic acid oligomer (b) can be controlled in two ways. In the first way, alcohols or amine compounds may be added to the dianhydride to form a monoanhydride. For example, in the case of an alcohol being added to the dianhydride, the monoanhydride formed will have an acid group and an ester group, or may have two ester groups. Generally, the amount of alcohol or amine compound required is about 10-70 mole %, preferably 50 mole %, based on the total number of anhydride groups. Ultimately, it is the formation of an ester group on the anhydride that will later prevent polymerization with a diamine. However, this method is not preferred because final chain length of the oligomer is difficult to control.

The preferable method of oligomer chain length control is to add an endcapping compound such as nadic anhydride, maleic anhydride, phenyl ethynyl phthalic anhydride, and most preferably phthalic anhydride, to the diamine of the oligomer. The amount of endcapping compound should be 10-70 mole %, preferably 50 mole %, based on the total number of amine groups. By endcapping the diamine prior to reaction with the dianhydride, final oligomer chain length is

WO 02/090422

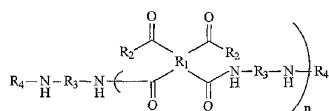
PCT/US01/15130

controlled. After the use of either method described above, substantially all the anhydride and amine species are reacted together to form a polyamic acid oligomer.

To enable esterification of the polyamic acid oligomer a catalyst, like trifluoroacetic anhydride, is added to "ring close" the polyamic acid oligomer precursor to form an oligo (iso-imide). After forming the oligo (iso-imide), a stoichiometric excess of an alcohol with respect to the number of iso-imide groups, is added to the oligo (iso-imide) to obtain the esterified polyamic acid oligomer (b) of the present invention.

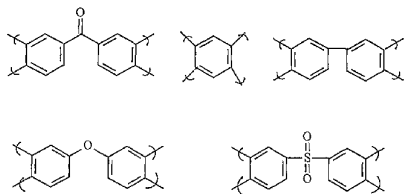
Ethanol is the preferred alcohol used for esterification of the polyamic acid oligomer precursor. However, it is believed that any aliphatic alcohol, which has less than about ten carbon atoms, can be used. One practicing this invention should note that when an excess amount of alcohol is added, which should theoretically provide for full esterification, a considerable number of amic acid groups remain present. The present inventors have found that in order to obtain the improved peel strengths attributable to the present invention, a minimum of at least 10% of the iso-imide groups should be esterified. Esterification from 30% to 40% is preferred.

Preferably, the esterified polyamic acid oligomer (b) is represented by the following formula



wherein n is equal to 2 to 20;

wherein each R₁ is independently selected from the group consisting of

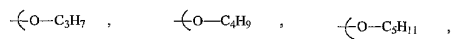
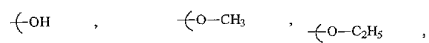


25

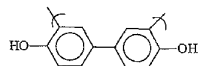
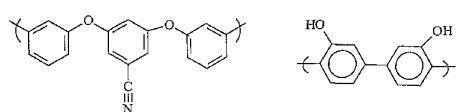
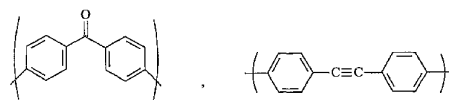
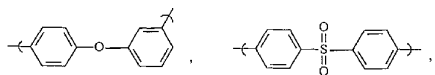
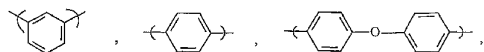
WO 02/090422

PCT/US01/15130

wherein each R_2 is independently selected from the group consisting of:



- 5 with the proviso that no more than 90% of said R_2 groups are -OH groups;
wherein each R_3 is independently selected from the group consisting of:

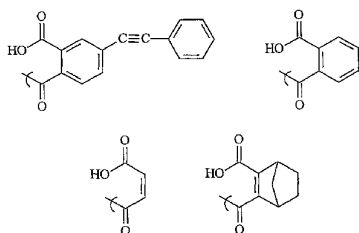


10

WO 02/090422

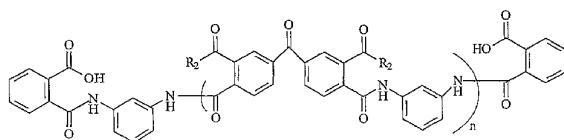
PCT/US01/15130

wherein each R_4 is independently selected from the group consisting of:



- 5 with the proviso that the oligomer has at least two crosslinkable groups selected from the group consisting of carbonyl, cyano, hydroxy, alkyne, maleimide, norbornene and sulfonyl groups.

Most preferably, the esterified polyamic acid oligomer (b) is represented by the following formula



- 10 wherein n is 2 to 7, each R_2 is independently selected from the group consisting of ethoxy and hydroxy groups, with the proviso that no more than 90% of said R_2 groups are hydroxy groups.

- 15 In accordance with the present invention, the amount of the esterified polyamic acid oligomer (b) may vary from approximately 0.5 to 10% by weight based on the combined dry weights of the polyamic acid and esterified polyamic acid oligomer. Preferably, the amount of esterified polyamic acid oligomer (b) is from 1.0 to 3.0% by weight based on the combined dry weights of the polyamic acid and esterified polyamic acid oligomer.

Process of Manufacturing the Film

- 20 The polyamic acid (a) and the esterified polyamic acid oligomer (b) may be converted using either a chemical or thermal conversion film process.

WO 02/090422

PCT/US01/15130

Chemical Conversion:

In the chemical conversion process, the polyamic acid solution (a) (including the esterified polyamic acid oligomer (b)) is either immersed in, or mixed with conversion chemicals. Polyamic acid conversion chemicals are typically anhydride dehydrating materials and tertiary amine catalysts. The preferred anhydride dehydrating material is acetic anhydride and is often used in molar excess of the amount of amide acid groups in the polyamic acid. Typically about 2 to 2.4 moles of anhydride dehydrating material per repeating unit of polyamic acid is used. A comparable amount of tertiary amine catalyst is often used.

Other operable lower fatty acid anhydrides, which may be used in place of acetic anhydride, include propionic anhydride, butyric anhydride, valeric anhydride and mixtures thereof. These anhydride mixtures can also be combined with mixtures of aromatic monocarboxylic acids for example, benzoic acid or naphthoic acid, or with mixtures of anhydrides of carbonic and formic acids, as well as aliphatic ketenes (ketene and dimethyl ketene). Ketenes may be regarded as anhydrides of carboxylic acids derived from drastic dehydration of the acids.

The preferred tertiary amine catalysts are pyridine and beta picoline. They are used in varying amounts up to several moles per mole of anhydride dehydrating material. Other tertiary amines having approximately the same activity as the preferred pyridine and beta-picoline and may also be used. These include alpha-picoline; 3,4-lutidine; 3,5-lutidine; 4-methyl pyridine; 4-isopropyl pyridine; N,N-dimethylbenzyl amine; isoquinoline; 4-benzyl pyridine, N,N-dimethyldodecyl amine and triethyl amine.

In the chemical conversion process, the polyamic acid solution (a) (including the esterified polyamic acid oligomer (b) and conversion chemicals) is cast on a surface such as a metal drum or belt and heated to a temperature at or above the minimum gel-film formation temperature of the polyamic acid (a), but below the imidization temperature of the esterified polyamic acid oligomer (b). The self-supporting gel-film is stripped off the surface and transported to a tenter oven to complete imidization under high temperature processing. In the tenter oven, the film is heated to temperatures in excess of the imidization temperature of the esterified polyamic acid oligomer (b). Thus, the film is dried of remaining solvents, becomes fully imidized and the crosslinking of the oligomer to the rest of the polyimide film is complete.

Another method of chemically converting the polyamic acid solution (a) (including the esterified polyamic acid oligomer (b)) is to extrude the acid solution into a bath of conversion chemicals. The bath contains anhydride and tertiary

WO 02/090422

PCT/US01/15130

amine components, and may or may not contain a diluting solvent. The extruded acid solution is then subjected to a temperature at or above the minimum gel-film formation temperature, but not to a temperature that is greater than the imidization temperature of the esterified polyamic acid oligomer (b). Again, a self-supporting gel-film is formed.

Next, the gel-film is heated in a tenter oven to a temperature in excess of the imidization temperature of the esterified polyamic acid oligomer (b). The volatiles are removed, full imidization is achieved, and oligomer crosslinking is complete. Because the gel-film in chemical conversion process has a high liquid content, it must be restrained during the heating step to avoid undesirable shrinkage.

During continuous production of a film, the film is clipped or pinned at the edges for restraint. As part of the manufacturing process, the film can be stretched in either the machine direction, or the transverse direction, during final heating.

Final film temperatures between 400°C and 500°C are required to achieve optimum film properties.

Thermal Conversion:

In a thermal conversion process the polyamic acid solution (a) (including the esterified polyamic acid oligomer (b)) is cast onto a surface and heated to a temperature at or above the minimum green film formation temperature. The highest casting temperature employed should be lower than the imidization temperature of the esterified polyamic acid oligomer (b).

The self-supporting green film is stripped from the casting surface and transported to a tenter oven for high temperature processing and full imidization.

In the tenter oven, the film is heated to temperatures in excess of the imidization temperature of the esterified polyamic acid oligomer (b), so that the film is dried of remaining solvents, is fully imidized, and oligomer crosslinking is complete.

The advantageous properties of the present invention can be observed by referencing the following examples, which illustrate but do not limit, this invention. All parts and percentages are by weight unless otherwise indicated. In the discussion above and in the examples RH means relative humidity.

EXAMPLES

Method for Determining Increased Peel Strength:

Increase in peel strength was determined using the IPC Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials Method 2.4.9, Revision C, Method B with an acrylic adhesive having the following composition:

WO 02/090422

PCT/US01/15130

INGREDIENT	AMOUNT (WEIGHT %)
A terpolymer which is the reaction product of 35 weight % acrylonitrile, 60 weight % of butyl acrylate and 5 weight % of methacrylic acid	95
Phenol formaldehyde resin	5

Method B calls for a clad flexible material to be the specimen type. The 5 layer clad flexible material comprising, 1 oz. (28.375 g) RA copper, acrylic adhesive, polyimide film, acrylic adhesive, RA copper, was prepared by laminating the layers together at a pressure of 350 psi (2412 kPa) and temperature of 350°F (180°C). The optimum heating rate was 10-15°F/min (5-8°C/min).

IPC test number 2.4.9, Revision C, Method B was performed on the 5-layer laminate. The clad specimen was cut into strips 1/2 inch (1.27 cm) wide, and 9 inches (22.86 cm) long, by a Thwing-Albert sample cutter. At least four specimens were prepared for testing. The specimens were conditioned at 23°C, 50% RH for 24 hours prior to being subjected to the peel test.

The specimen was then attached to a 6 inch (15.24 cm) in diameter German wheel test fixture with double-sided tape. Using a cross head speed of 2 inches/min. (5.08 cm/min.), the copper foil was peeled up and away. The peel load was continuously recorded for a minimum of 2.25 inches (5.72 cm). The data is presented here as peel strength, in pounds per linear inch, pli (N/cm), corresponding to the both air side and the drum side of the polyimide. This was measured from the average load per width of a 1/2 inch (1.27 cm) specimen.

EXAMPLE 1

Preparation of the Polyamic Acid Solution:

21.812 kg (0.1 kmol) of purified powdery pyromellitic dianhydride was added, in small portions while agitating at 20°C, to a solution of 20.024 kg (0.1 kmol) of 4,4'-diaminodiphenyl ether in 190.6 kg of dry N,N-dimethylacetamide. The solution was stirred continuously for one hour, after the final addition, to give a clear polyamic acid solution having a viscosity of 3500 poise at 20°C.

Preparation of the Esterified Polyamic Acid Oligomer:

An esterified polyamic acid oligomer was prepared by adding 0.03 mole benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) to dimethyl acetamide (DMAC) solvent at about 100°C. The mixture was stirred until the BTDA was visibly dissolved and cooled to about 60°C. Subsequent addition of 0.015 mole of ethyl alcohol was carried out to end-cap 0.015 moles of BTDA by formation of an acid-ester. The mixture was stirred and cooled for 1 hour to ensure reactions were complete. A polyamic acid oligomer was formed upon the addition of

WO 02/090422

PCT/US01/15130

- 0.0225 moles of metaphenylene diamine dissolved in DMAC. Again the mixture was stirred and held for at least 2 hours to ensure reaction completion. Adding 0.045 moles neat, trifluoroacetic anhydride to the polyamic acid oligomer formed an oligo (iso-imide). The addition of the trifluoroacetic anhydride was made
- 5 dropwise to the solution, while stirring, to prevent uncontrolled coagulation of transient precipitate. The reaction mixture was again held for 2 hours to ensure completion. Finally, a ring opening addition was carried out on the iso-imide by the addition of 0.09 moles of ethanol and moderate heating at 50°C with stirring. Once cooled to room temperature, pouring the reaction mixture into deionized
- 10 water and acetone precipitated the resultant esterified polyamic acid oligomer. Filtration and drying was performed to isolate the esterified polyamic acid oligomer. This esterified polyamic acid oligomer had 4 to 5 repeating units and an imidization temperature of 150°C. The level of esterification as measured by NMR testing was between 30 and 40%.
- 15 Process of Film Casting:
The esterified polyamic acid oligomer dissolved in DMAC was then added to the polyamic acid solution in varying concentrations. Thereafter, appropriate amounts of conversion chemicals in the form of acetic anhydride and beta-picoline were added.
- 20 After rigorous mixing, the combined polyamic acid solution (including conversion chemicals and the esterified polyamic acid oligomer) were cast onto a surface heated to about 80°C. The gel-film thus formed was then subjected to a heating step wherein it was held at 150°C for 30 minutes and thereafter subjected to 430°C for 5 minutes to complete drying, imidization, and crosslinking.
- 25 Table 1 shows the peel strength of laminates made from the polyimide film clad with a metal layer in accordance with the above-described peel test, as performed on each side of the polyimide film, i.e. either in contact with the casting surface or the air side.

TABLE 1

% Oligomer	Peel Strength in pli units (N/cm)	
	Air Side	Casting Surface
0	6.0 (10.5)	6.4 (11.2)
0.33	6.5 (11.4)	6.9 (12.1)
0.66	8.5 (14.9)	7.7 (13.5)
0.99	9.1 (15.9)	8.8 (15.4)
1.32	14.2 (24.9)	15.1 (26.4)
1.64	14.0 (24.5)	14.1 (24.7)

30

WO 02/090422

PCT/US01/15130

EXAMPLE 2

Polyamic solution (a) was prepared in accordance with EXAMPLE 1.

An esterified polyamic acid oligomer (b) was prepared by adding 0.75 mole meta-phenylene diamine to dimethyl acetamide solvent. The mixture was stirred until the diamine was visibly dissolved. A subsequent addition of 0.375 mole of phthalic anhydride was made. The mixture was stirred and held for 1/2 hour to ensure reactions were complete. A polyamic acid oligomer was formed upon the addition of 0.5625 moles benzophenone tetracarboxylic dianhydride. Again the mixture was stirred and held for 2 hours to ensure the reaction was complete. Adding 1.125 moles neat trifluoroacetic anhydride to the polyamic acid oligomer, while stirring, formed an intermediate oligo (iso-imide). The rate of addition was critical to prevent uncontrolled coagulation of transient precipitate and therefore kept below 0.54 moles/min. The reaction mixture was again held for 2 hours to ensure completion. Finally, a ring opening addition was carried out on the iso-imide by the addition of 2.25 moles of ethanol and moderate heating at 50°C with stirring. Once cooled to room temperature, pouring the reaction mixture into deionized water precipitated the resultant esterified polyamic acid oligomer. Filtration and drying was performed to isolate the esterified polyamic acid oligomer. This esterified polyamic acid oligomer had between 4 and 5 repeating units and an imidization temperature of 150°C. The degree of esterification was measured to be 39.5% by NMR testing.

The oligomer was re-dissolved into DMAC to form a 10 % by weight solution. The esterified polyamic acid oligomer and conversion chemicals were added to a polyamic acid solution in the same manner as described in Example 1, except that the oligomer loading level was held constant at 1.5 % by weight of the combined weights of both the polyamic acid and esterified polyamic acid oligomer.

After rigorous mixing the polyamic acid solution, including the conversion chemicals and the esterified polyamic acid oligomer, was cast onto a surface and heated to about 80°C to form a gel-film. The gel-film was then subjected to subsequent heating where the temperature was ramped from 80°C to 430°C over 10 minutes and thereafter allowed to cool.

Heats 1 and 2 represent two different temperature ramping profiles used during the above mentioned heating step.

9

WO 02/090422

PCT/US01/15130

TABLE 2

	Peel Strength in pli units (N/cm)	
	Casting Surface	Air Side
Control (no oligomer)	9.2 (16.1)	9.9 (17.3)
Heat 1	12.1 (21.2)	12.6 (22.1)
Heat 2	13.4 (23.5)	14.1 (24.7)

EXAMPLE 3

An esterified polyamic acid oligomer was prepared by adding 0.75 mole meta-phenylene diamine to dimethyl acetamide solvent. The mixture was stirred until the diamine was visibly dissolved. A subsequent addition of 0.375 mole of phthalic anhydride was made to end-cap the diamine. The mixture was stirred and held for 30 minutes to ensure reactions were complete. An polyamic acid oligomer was formed upon the addition of 0.5625 moles benzophenone tetracarboxylic dianhydride. Again the mixture was stirred and held for 2 hours to ensure a complete reaction. Adding 1.125 moles neat trifluoroacetic anhydride to the polyamic acid oligomer, while stirring, formed an intermediate oligo (iso-imide). The rate of addition was kept below 0.54 moles/min. to prevent uncontrolled coagulation of transient precipitate. The reaction mixture was again held for 2 hours to ensure completion. Finally, a ring opening addition was carried out on the oligo (iso-imide) by the addition of 2.25 moles of ethanol and moderate heating at 50°C with stirring. Once cooled to room temperature pouring the reaction mixture into deionized water precipitated the resultant esterified polyamic acid oligomer. Filtration and drying were performed to isolate the esterified polyamic acid oligomer. This esterified polyamic acid oligomer had between 4 and 7 repeating units and had an imidization temperature of 150°C. The degree of esterification was measured to be 33.3% by NMR testing.

The oligomer was redissolved into DMAC to form a 10% by weight solution. The esterified polyamic acid oligomer and conversion chemicals were added to a polyamic acid solution in the same manner as described in Example 2.

After rigorous mixing the combined polyamic acid solution, the solution was cast onto a surface and heated to about 80°C to form a gel-film. The gel-film was then subjected to a subsequent heating step wherein it was ramped from 80°C to 430°C over 10 minutes or less and thereafter allowed to cool.

Some polyimide film samples were made without esterified polyamic acid oligomer to be measured as a control.

The polyimide film samples made both with and without the addition of the esterified polyamic acid oligomer were metallized. Both film types were first dried at 250-350°C under vacuum, subjected to a plasma discharge and then

WO 02/090422

PCT/US01/15130

sputtered with a 65/35 Ni/Cu tie coat at 1×10^{-3} to 5×10^{-3} millibars (100 kPa to 500 kPa) pressure, to a thickness of 250-375 angstroms on both air and drum sides of the films. Subsequently, copper was sputter-coated onto the Ni/Cu tie coat to a thickness of 2500-3500 angstroms on both sides of the film. Finally, copper was

5 electroplated onto the sputtered surfaces to a thickness of 36 microns +/- 10% using a solution of copper sulfate and sulfuric acid solution.

For the above-mentioned composites peel strength of the metallized polyimide film was determined by the IPC-TM-650 peel test method 2.4.9. The samples were prepared by masking and etching the copper to obtain 1/8 inch

10 (3.175 mm) wide copper lines and spaces. The 1/8 inch (3.175 mm) strips of copper were then peeled from the polyimide film in accordance with Method A of IPC-TM-650 peel test method 2.4.9 using a German wheel as the test fixture. The following table shows that the addition of the esterified polyamic acid oligomer to a polyimide film formulation, improved peel strength by about 2 pli (3.5 N/cm) on

15 both air and drum side.

TABLE 3

Peel Strength in pli units (N/cm)

	<u>Casting Surface</u>	<u>Air Side</u>
Control (no oligomer)	8.6 (15.1)	9.0 (15.8)
Sample (with oligomer)	10.6 (18.6)	10.7 (18.7)

WO 02/090422

PCT/US01/15130

CLAIMS

What is claimed is:

1. A polyimide composition comprising the reaction product of components comprising:
 - 5 (a) a polyamic acid said polyamic acid being dissolved in a solvent so as to form a solution;

said polyamic acid having a minimum gel-film formation temperature and a minimum green film formation temperature associated therewith;
 - (b) an esterified polyamic acid oligomer having from two to twenty
 10 repeating units;

said oligomer having at least two crosslinkable groups selected from the group consisting of carbonyl, cyano, hydroxy, alkyne, maleimide, norbornene and sulfonyl groups;

said oligomer having an imidization temperature associated therewith; and
 - 15 said imidization temperature of said oligomer being greater than at least one of the minimum gel-film formation temperature and minimum green film formation temperature; and

said esterified polyamic acid oligomer being soluble in said polyamic acid solution and present in an amount of 0.5 to 10 weight percent of the combined
 - 20 weights of components (a) and (b).
2. A polyimide composition in accordance with Claim 1 wherein said imidization temperature of said esterified polyamic acid oligomer (b) is 140°C or greater.
3. A polyimide composition in accordance with Claim 1 wherein said
 25 esterified polyamic acid oligomer has from two to seven repeating units.
4. A polyimide composition in accordance with Claim 1 wherein said polyamic acid solution (a) is formed from the reaction product of:

a tetracarboxylic acid dianhydride selected from the group consisting

of

 - 30 pyromellitic dianhydride, 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, 2,3,2',3'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, naphthalene-2,3,6,7-tetracarboxylic dianhydride, naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride, 4,4'-oxydiphthalic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic
 35 dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl) sulfide dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl) methane dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) propane dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane, 2,6-

WO 02/090422

PCT/US01/15130

- dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride, 2,7-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride, 2,3,6,7-tetrachloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride, phenanthrene-8,9,10-tetracarboxylic dianhydride, pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride,
- 5 benzene-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, and thiophene-2,3,4,5-tetracarboxylic dianhydride, and combinations thereof; and
- a diamine selected from the group consisting of meta-phenylenediamine, para-phenylenediamine, 1,2-diaminobenzene, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 2,2-bis(4-aminophenyl) propane, 4,4'-diaminodiphenyl
- 10 propane, 4,4'-diaminodiphenyl sulfide, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, 3,3'-diaminodiphenyl sulfone, 3,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 2,6-diaminopyridine, bis(3-aminophenyl) diethyl silane, 4,4'-diaminodiphenyl diethyl silane, benzidine, 3,3'-dichlorobenzidine, 3,3'-dimethoxybenzidine, 4,4'-diaminobenzophenone, N,N-bis(4-aminophenyl)-n-butylamine, N,N-bis(4-
- 15 aminophenyl) methylamine, 1,5-diaminonaphthalene, 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, 4-aminophenyl-3-aminobenzoate, N,N-bis(4-aminophenyl) aniline, bis(p-beta-amino-t-butylphenyl) ether, p-bis-2-(2-methyl-4-aminopentyl) benzene, p-bis(1,1-dimethyl-5-aminopentyl) benzene, 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene, m-xylylenediamine, p-xylylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether
- 20 phosphine oxide, 4,4'-diaminodiphenyl N-methyl amine, 4,4'-diaminodiphenyl N-phenyl amine, and combinations thereof.
5. A polyimide composition in accordance with Claim 1 wherein said polyamic acid solution (a) comprises a polar aprotic solvent.
6. A polyimide composition in accordance with Claim 1 wherein said
- 25 esterified polyamic acid oligomer (b) is formed from the reaction product of:
- a tetracarboxylic acid dianhydride selected from the group consisting of pyromellitic dianhydride, 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 4,4'-oxydiphthalic anhydride, 2,3,2',3'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenone
- 30 tetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl) methane dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) propane dianhydride, and combinations thereof; and
- a diamine selected from the group consisting of m-phenylene diamine, para-phenylene diamine, diaminobenzophenone, and 4,4'-oxydianiline, 3,4'-
- 35 oxydianiline, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 2,2-bis(4-aminophenyl) propane, 4,4'-diaminodiphenyl propane, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, 3,3'-diaminodiphenyl sulfone, bis(3-aminophenyl) diethyl silane, 4,4'-diaminodiphenyl diethyl silane, benzidine, 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene, p-diaminodiphenyl

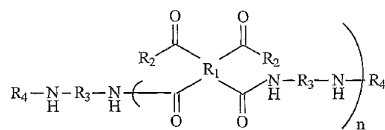
WO 02/090422

PCT/US01/15130

acetylene, 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl, 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxy-biphenyl, 1,3-bis(3-aminophenoxy)-5-cyano-benzene, and combinations thereof.

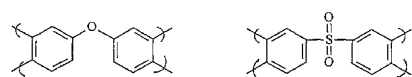
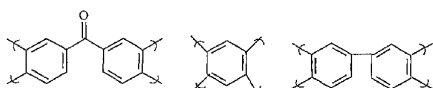
7. A polyimide composition in accordance with Claim 1 wherein said esterified polyamic acid oligomer (b) has the general formula:

5



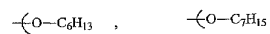
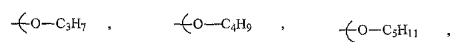
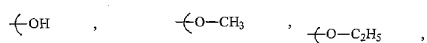
wherein n is equal to 2 to 20

wherein each R₁ is independently selected from the group consisting of



10

wherein each R₂ is independently selected from the group consisting of



15 with the proviso that no more than 90% of said R₂ groups are -OH groups;

PCT/US01/15130

[illegible]

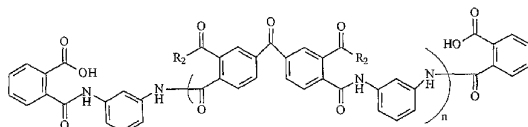
and
wherein each R_4 is independently selected from the group consisting of

WO 02/090422

PCT/US01/15130

with the proviso that the oligomer has at least two crosslinkable groups selected from the group consisting of carbonyl, cyano, hydroxy, alkyne, maleimide, norbornene and sulfonyl groups.

8. A composition in accordance with Claim 7 wherein said esterified polyamic acid oligomer has the formula:



- wherein n is 2 to 7, each R_2 is a group independently selected from the group consisting of ethoxy and hydroxy groups, with the proviso that no more than 90% of said R_2 groups are hydroxy groups.

9. A polyimide composition in accordance with Claim 8 wherein said reaction product is obtained by chemical conversion employing a gel-film formation temperature between about 15 and 125°C.

10. A polyimide composition in accordance with Claim 9 wherein said gel-film formation temperature is at least 60°C.

11. A polyimide composition in accordance with Claim 1 wherein said esterified polyamic acid oligomer (b) is present in an amount of 1.0 to 3 weight percent of the combined weights of components (a) and (b).

12. An article of manufacture comprising a film made from the polyimide composition of Claim 1.

13. An article of manufacture comprising:
a polyimide film substrate, said substrate presenting at least one surface;
said polyimide film substrate having the polyimide composition of Claim 1; and

- 25 a metal layer bonded to said at least one surface.

14. An article of manufacture in accordance with Claim 13 wherein said metal layer is bonded to said polyimide film substrate by an adhesive.

15. An article of manufacture in accordance with Claim 13 wherein said metal layer is sputtered and electroplated on said polyimide film surface.

- 30 16. An article in accordance with Claim 13 having a peel strength of at least 8 pli (14 N/cm) as determined using the IPC Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials method 2.4.9, Revision C, Method B, utilizing an acrylic adhesive.

WO 02/090422

PCT/US01/15130

17. An article in accordance with Claim 15 having a peel strength of at least 12 pli (21 N/cm) as determined by using the IPC TM-650 Method A.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No. PCT/US 01/15130
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G73/10 B32B15/08		
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) IPC 7 C08G B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 272 245 A (MANOS PHILIP) 21 December 1993 (1993-12-21) claims 1-14	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 April 2002		Date of mailing of the international search report 03/05/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5518 Patenthaus 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer Glandtner, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.	
Information on patent family members				PCT/US 01/15130	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 5272245	A	21-12-1993	CA	2055919 A1	27-05-1992
			EP	0488066 A1	03-06-1992
			JP	4351634 A	07-12-1992

Form PCT/ISA(210) (patent family annex) (July 1999)

フロントページの続き

(72)発明者 メレディス エル・ダンバー

アメリカ合衆国 4 3 1 1 0 オハイオ州 カナル ウィンチェスター ノース トライン スト
リート 6 9

(72)発明者 ジェームズ エドマン

アメリカ合衆国 4 3 1 1 3 オハイオ州 サークルヴィル ヒッコリー ブレイス 5 8 2

F ターム(参考) 4F100 AB01B AK25G AK49A BA02 CB00G EH66B EH71B GB41 JK06 JN28
YY00

4J002 CM041 GF00 GQ01 GQ05 HA05