

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006 年 3 月 2 日 (02.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/022207 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 27/34 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
B32B 27/20 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)  
B32B 15/088 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015170
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 19 日 (19.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-241904 2004 年 8 月 23 日 (23.08.2004) JP  
特願2004-270945 2004 年 9 月 17 日 (17.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大石 實雄 (OISHI, Jitsuo) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 木原 秀太 (KIHARA, Shuta) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 毛戸 耕 (KEDO, Ko) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP). 峰 高清 (MINE, Takakiyo) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 番 2 号 プリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL-CLAD WHITE LAMINATE

(54) 発明の名称: 金属張り白色積層体

(57) Abstract: Disclosed is a metal-clad white laminate wherein an adhesive layer for at least one metal layer is composed of a white resin layer which is made of a resin composition obtained by mixing a white pigment in a polyimide having a repeating unit represented by a specific chemical formula. This metal-clad white laminate uses a white resin composition which is high in reflectance and degree of whiteness while having excellent light resistance, and can be made thinner and lighter easily.

(57) 要約: 本発明は、特定の化学構造式で示される繰り返し単位を有するポリイミドに白色顔料を混合した樹脂組成物からなる白色樹脂層が、少なくとも 1 の金属層の接着層である金属張り白色積層体であり、反射率および白色度が高く耐光性に優れた白色樹脂組成物を用いた、薄型化かつ軽量化が容易な金属張り白色積層体を提供する。

WO 2006/022207 A1

## 明 細 書

### 金属張り白色積層体

### 技術分野

- [0001] 本発明はポリイミドと白色顔料を含む白色樹脂組成物を用いた金属張り白色積層体に関する。この金属張り白色積層体は、LED(発光ダイオード)を実装するフレキシブルプリント配線基板に好適に利用される。

### 背景技術

- [0002] 従来、LED実装用として使用されているプリント配線板は、白色顔料を含有する熱硬化性樹脂をシート状ガラス基材に含浸させたプリプレグと金属箔とを加熱プレス成型して得たリジッド金属張積層板が主に用いられていた。
- [0003] 現在の電子機器は、携帯性および外観を向上させるために、薄型化・軽量化が進んでいる。それに応じて、使用される発光素子としてチップLEDが主流となっているが、このチップLEDもさらに軽量化、薄型化が求められている。また、LCD(液晶ディスプレイ)のバックライト等で使用される白色チップLED用の基板では、反射率が大きく白色度の高いものが求められている。
- [0004] ところが、従来のリジッド金属張積層板では、軽量化・薄型化に限界があった(特許文献1～3参照。)
- このため、耐熱性に優れる接着剤あるいは接着性フィルムが求められている。これらとしては、ポリイミドあるいはポリアミド酸の分散液を接着剤として絶縁性基材に塗布し、その後溶剤除去と場合によってはイミド化処理を行い、熱圧着性の接着層を形成する方法が開示されている(特許文献4、5参照。)
- また、ポリイミドあるいはポリアミド酸の分散液をガラス板などに塗布し、その後溶剤除去、場合によってはイミド化処理を行い、熱圧着性の接着性フィルムを形成する方法が開示されている。このようにして形成された接着層、接着性フィルムに、金属層などの被接着物が熱圧着される(特許文献4～6参照。)
- [0005] これらの耐熱性に優れる接着剤あるいは接着性フィルムは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン類との重縮合反応により得られる芳香族ポリイミドあるい

は芳香族ポリアミド酸からなる分散液またはフィルムが広く用いられている。しかし、この様な芳香族ポリアミド樹脂は、優れた耐熱性および機械特性を有するものの、可視光の吸収が大きく淡黄色から赤褐色に着色している為に、白色顔料と混合した樹脂組成物は反射率が低く、さらに白色度も低くなる。そのため、かかる樹脂組成物を接着層に用いたフレキシブル金属張積層体はLED実装用途において輝度が低下し実用的ではないという問題があった。

[0006] ポリアミドを構成するモノマーに脂肪族系のものを用いることにより、テトラカルボン酸二無水物部分とジアミン部分との間の電荷移動が抑制されるために着色が抑制される事が知られている(非特許文献1参照。)。脂肪族系モノマーを用いたポリアミドは透明性に加えて、耐熱性も兼ね備えるという特徴を生かして、液晶配向膜に多く利用されている(特許文献7参照。)。しかしながら、LED実装用途を目的として、脂肪族系モノマーを用いたポリアミドおよび白色顔料を混合した樹脂組成物を接着層に用いたフレキシブル金属張積層体に関する報告例は無い。

[0007] 特許文献1:特開2003-60321号公報

特許文献2:特開2003-152295号公報

特許文献3:特開平10-202789号公報

特許文献4:特許第2943953号公報

特許文献5:特許第3014526号公報

特許文献6:特許第3213079号公報

特許文献7:特開2001-228481号公報

非特許文献1:日本ポリアミド協会編、「最新ポリアミド～基礎と応用～」、株式会社エヌ・ティー・エス、2002年、p. 387-407

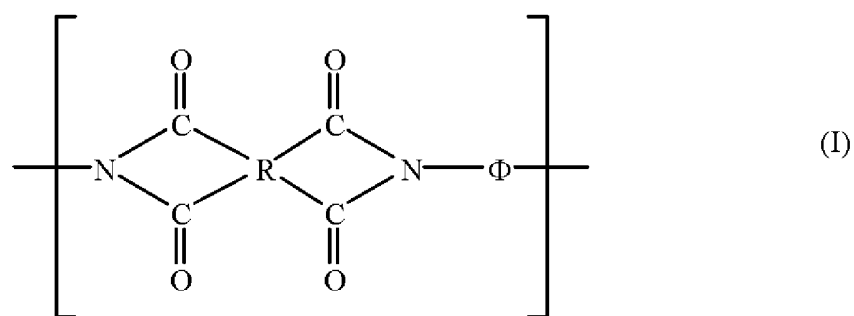
発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、従来、LEDを実装するプリント配線板の絶縁層に用いられてきた材料の問題点を解決し、反射率および白色度が高く耐光性に優れた白色樹脂組成物を用いた、薄型化かつ軽量化が容易なフレキシブル金属張積層体を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、脂肪族テトラカルボン酸構造を有する繰り返し単位を有するポリイミドと白色顔料を混合した樹脂組成物が反射率および白色度が高く耐光性に優れている上に、該樹脂組成物を用いると薄型化かつ軽量化が容易なフレキシブル金属張り白色積層体が得られることを見出し、本発明に到達した。
- [0010] すなわち、本発明は、一般式Iで示される繰り返し単位を有するポリイミドに白色顔料を混合した樹脂組成物からなる白色樹脂層が、少なくとも1の金属層の接着層である金属張り白色積層体である。
- [0011] [化1]



- [0012] (式中、Rは環状構造、非環状構造、または環状構造と非環状構造を有する炭化水素から誘導される4価の脂肪族基である。 $\Phi$ は炭素数2～39の構成単位であり、脂肪族構成単位、脂環族構成単位、芳香族構成単位、オルガノシロキサン構成単位、またはこれらの組み合わせあるいは繰り返しからなる構成単位であり、 $\Phi$ の主鎖には $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、および $-\text{S}-$ からなる群から選ばれた少なくとも1の部分構造が介在していてもよい。)
- [0013] 本発明においては、前記一般式I中のRがシクロヘキサンから誘導される4価の基であること、好ましくは、前記白色顔料が酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫化亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸鉛、水酸化鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、塩基性モリブデン酸カルシウム、亜鉛、鉛白、モリブデンホワイト、およびリトポンからなる群より選ばれる1種以上であ

ること、より好ましくは、前記白色顔料が、表面に被覆層を形成したルチル型酸化チタンであることであり、さらに好ましくは、前記酸化チタンの被覆層が、 $\text{SiO}_2$  または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  処理であること、特に好ましくは、前記酸化チタンの被覆層が、 $\text{SiO}_2$  または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  処理した後、ポリオール処理、シロキサン処理してなるものである金属張り白色積層体である。

前記樹脂組成物中の白色顔料の含有率が好ましくは10～70重量%、より好ましくは20～50重量%であり、前記樹脂組成物層の白色度が好ましくは70以上である。また、金属層を除去することにより露出させた前記白色樹脂層に、波長幅が400nm～480nmであり420nmに波長のピークを持つ青色光を空気中において白色樹脂層の単位面積あたりに対して90W/m<sup>2</sup>の強さで1000時間連続して照射した後の白色度が60以上であることが好ましい。

- [0014] そして、本発明の白色樹脂層が、前記樹脂組成物の有機溶剤分散液を予め製造された金属箔に塗布した後、溶剤を蒸発させて形成したフレキシブル金属張り白色積層体であることが好ましく、前記白色樹脂層が、予め製造した前記樹脂組成物フィルムに予め製造された金属箔を重ね、加熱圧着して形成したフレキシブル金属張り白色積層体であることが特に好ましい。

#### 発明の効果

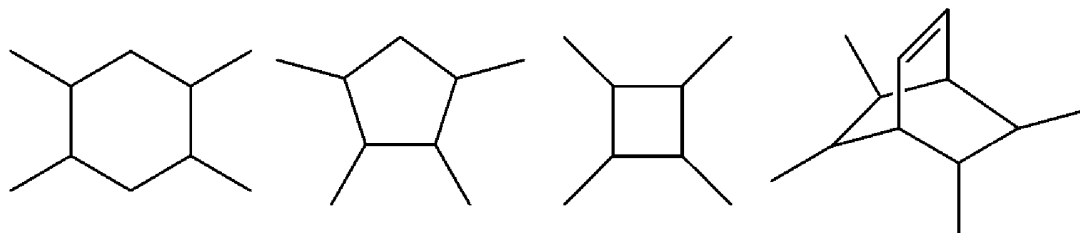
- [0015] 本発明は、白色顔料、特に表面被覆処理したルチル型酸化チタンを配合してなる特定のポリイミド樹脂組成物を用いたフレキシブル金属張り白色積層体であり、白色度とその耐光性に優れ、特に、LED(発光ダイオード)を実装するプリント配線基板に好適に利用することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明で用いるポリイミドは、上記の一般式Iで示される繰り返し単位を有する。  
一般式Iで示される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位の好ましくは10～100モル%、より好ましくは50～100モル%であり、実質的に100モル%であることが特に好ましい。また、ポリイミド1分子中の一般式Iで示される繰り返し単位の個数は、10～2000であるのが好ましく、20～200であるのがより好ましい。
- [0017] 一般式IのRは、4価の脂肪族基である。好ましいRとしてはシクロヘキサン、シクロ

ペンタン、シクロブタン、ビスクロ[2. 2. 2]オクター-7-エンから誘導される4価の置換基およびその立体異性体が挙げられる。より具体的には、下記構造式で表される4価の脂肪族基が挙げられ、中でもシクロヘキサンから誘導される4価の置換基およびその立体異性体がより好ましい。

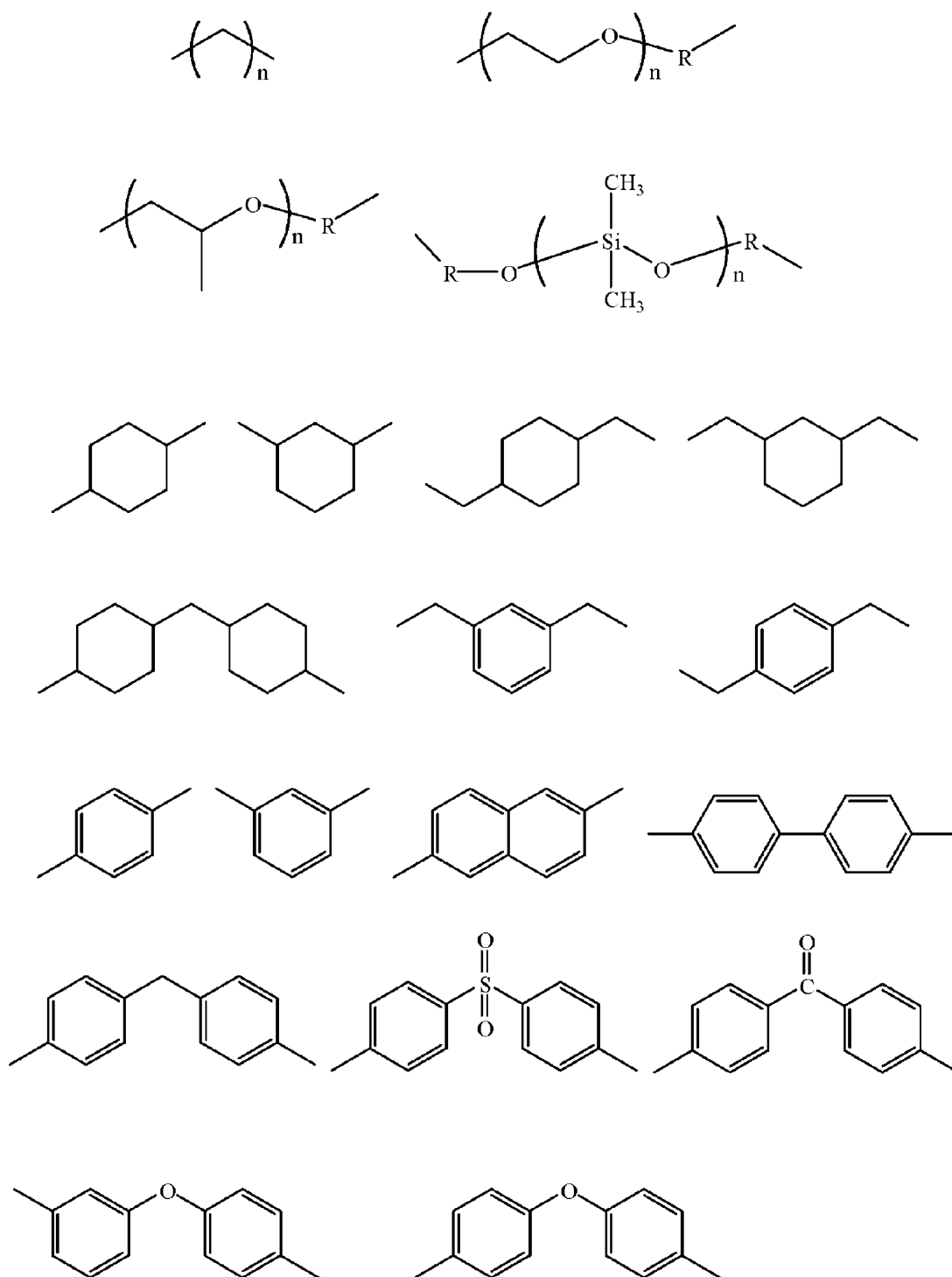
[0018] [化2]



[0019] 一般式Iの $\Phi$ は、炭素数2～39の構成単位であり、脂肪族構成単位、脂環族構成単位、芳香族構成単位、オルガノシロキサン構成単位、またはこれらの組み合わせあるいは繰り返しからなる構成単位であり、 $\Phi$ の主鎖には $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、および $-\text{S}-$ からなる群から選ばれた少なくとも1の部分構造が介在していてもよいものである。

好ましい $\Phi$ としては、ポリアルキレン、末端がアルキルまたはアロマチックである(ポリ)オキシアルキレン、キシリレン、およびそれらのアルキル置換体、ハロゲン置換体などの脂肪族構成単位;シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン、ジメチルシクロヘキサン、イソホロン、ノルボルナン、およびそれらのアルキル置換体、ハロゲン置換体などから誘導される脂環族構成単位;および、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ベンゾフェノン、およびそれらのアルキル置換体、ハロゲン置換体などから誘導される芳香族構成単位、オルガノシロキサン構成単位が挙げられる。より具体的には、下記構造式で表される構成単位が挙げられる。

[0020] [化3]



[0021] 式中、Rは二価の脂肪族基又は芳香族基であり、nは上記の一般式Iの $\Phi$ の定義に合致する数値範囲である。

[0022] 本発明で用いるポリイミドは、通常、テトラカルボン酸成分とジアミン系成分（ジアミン及びその誘導体）とを溶液中で反応させることにより得られる。

反応に用いるテトラカルボン酸成分は、脂肪族テトラカルボン酸、脂肪族テトラカルボン酸アルキルエステル、脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

具体的には、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 4, 5-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロペンタンテトラカルボン酸メチルエステル、3-カルボキシメチル-1, 2, 4-シクロペンタントリカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクター-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクター-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクター-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸メチルエステル、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸メチルエステルなどが挙げられる。これらテトラカルボン酸成分は位置異性体を含む。

[0023] 上記テトラカルボン酸成分のうちシクロヘキサントテトラカルボン酸骨格を有するポリイミドは高分子量化が容易で、フレキシブルなフィルムが得られ易い上に、溶剤に対する溶解度も十分に大きいので、フィルムの成形加工の面で有利である。この点から特に、これらの中でシクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0024] 前記のテトラカルボン酸成分には、ポリイミドの溶剤可溶性、フィルムのフレキシビリティ、熱圧着性、透明性を損なわない範囲で、他のテトラカルボン酸またはその誘導体、例えば、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(2,

3-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸、4, 4-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸、エチレンテトラカルボン酸、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、およびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでもよい。

[0025] 反応に用いるジアミン系成分としては、ジアミン、ジイソシアネート、ジアミノジシラン類などが上げられるが、好ましいのはジアミンである。ジアミン系成分中のジアミン含量は、好ましくは50モル%以上(100モル%を含む)である。

[0026] 前記ジアミンは、脂肪族ジアミンであっても芳香族ジアミンであってもよく、それらの混合物でもよい。なお、本発明において“芳香族ジアミン”とは、アミノ基が芳香族環に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に脂肪族基、脂環基、その他の置換基を含んでもよい。“脂肪族ジアミン”とは、アミノ基が脂肪族基または脂環基に直接結合しているジアミンを表し、その構造の一部に芳香族基、その他の置換基を含んでもよい。

[0027] 前記の脂肪族ジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、ポリプロピレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ノルボルナンジアミン、シロキサンジアミン類などが挙げられる。

前記の芳香族ジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、2,6-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレンなどが挙げられる。

[0028] 樹脂組成物Aを構成するポリイミドのガラス転移温度は、主に選択するジアミンにより決定されるが、概ね350℃以下である。ガラス転移温度以上の温度で接着性が発現する。ガラス転移温度が高すぎると熱圧着温度が高くなりすぎるので不適當であり

、ガラス転移温度が低すぎるとポリイミド層の耐熱性が不足し、好ましくない。ガラス転移温度の範囲は、好ましくは200～350℃、特に好ましくは250～320℃である。

[0029] 本発明のポリイミドは、通常、有機溶媒溶液として製造する。

有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ジメチルスルホキシド、m-クレゾール、フェノール、p-クロルフェノール、2-クロル-4-ヒドロキシトルエン、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、ジオキサン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどが使用可能であり、2種以上を併用しても良い。しかし、ポリイミドと溶媒からなるポリイミド溶液として用いる場合、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、γ-ブチロラクトン(GBL)を単独、又は併用するのが好ましい。また、溶液重合による製造の場合、これら溶媒と併せてヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の貧溶媒を、重合体が析出しない程度に使用することができる。

[0030] ポリイミドは、上記したテトラカルボン酸二無水物成分と、ジアミン成分とを用いて、いずれの製造法でも製造可能である。これらとしては、(1)溶液重合法、(2)ポリアミク酸溶液を得て製膜などした後、イミド化する方法、(3)塩又はオリゴマーを得、固相重合を行なう方法、(4)テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネートを原料とする方法、その他、従来公知の方法で可能であり、それぞれの方法を併用することもできる。更に、反応にあたって、酸、三級アミン類、無水物といった従来公知の触媒などを用いる事ができる。

[0031] ポリイミドの有機溶媒溶液は下記の(1)～(3)の方法で製造する。

(1). ジアミン系成分の有機溶媒溶液にテトラカルボン酸成分を添加し、または、テトラカルボン酸成分の有機溶媒溶液にジアミン系成分を添加し、好ましくは80℃以下、特に室温付近ないしそれ以下の温度で0.5～3時間保つ。得られた反応中間体のポリアミド酸溶液にトルエンあるいはキシレンなどの共沸脱水溶媒を添加して、生成水を共沸により系外へ除きつつ脱水反応を行い、ポリイミドの有機溶媒溶液を得る。

(2). 上記1と同様にして得た反応中間体のポリアミド酸溶液に無水酢酸などの脱水剤を加えてイミド化した後、メタノールなどのポリイミドに対する溶解能が乏しい溶媒を添加して、ポリイミドを沈殿させる。ろ過・洗浄・乾燥により固体として分離した後、有機溶媒に溶解してポリイミドの有機溶媒溶液を得る。

(3). 上記1において、クレゾールなどの高沸点溶媒を用いてポリアミド酸溶液を調製し、そのまま150～220℃に3～12時間保ってポリイミド化させた後、メタノールなどのポリイミドに対する溶解能が乏しい溶媒を添加して、ポリイミドを沈殿させる。ろ過・洗浄・乾燥により固体として分離した後、N, N-ジメチルアセトアミドなどの有機溶媒に溶解してポリイミドの有機溶媒溶液を得る。

[0032] 本発明のポリイミドを溶液重合で製造する場合、触媒として3級アミン化合物を用いる事が好ましい。これらとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン(TEA)、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、イミダゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリンなどが挙げられる。

[0033] また、ポリイミドの溶液の濃度は、好ましくは5～70重量%、より好ましくは10～50重量%であり、特に10～40重量%がより好ましい。5重量%未満であると樹脂組成物層の厚さが不均一になり易く好ましく、70重量%を超えると粘度が著しく大きくなり、取り扱いが困難となり好ましくない。

ポリイミドの有機溶媒溶液には、下記するように白色顔料を配合するが、フッ素系、ポリシロキサン系などの界面活性剤を添加しても良い。これによって、表面平滑性の良好なポリイミド層、ポリイミドフィルムを得やすくなる。

[0034] 本発明で用いる白色顔料として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫化亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸鉛、水酸化鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、塩基性モリブデン酸カルシウム亜鉛、鉛白、モリブデンホワイト、およびリトポンからなる群より選ばれる1種以上のものが好ましい。

これらの中で、表面に被覆層を形成したルチル型酸化チタンがより好ましく、被覆

層としては、 $\text{SiO}_2$  または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  処理であり、さらに、被覆層が、 $\text{SiO}_2$  または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  処理した後、ポリオール処理、シロキサン処理してなるものであるルチル型酸化チタンが特に好ましい。

- [0035] なお、白色顔料は通常、ポリイミド溶液に配合した白色顔料分散液として用いる。配合は、ポリイミドの合成、溶解操作の前、合成中、あるいは合成終了後、さらには合成終了後希釈溶媒にて希釈した後のいずれかで行っても良いが、通常、合成終了後に行う。

白色顔料の攪拌分散は適切な攪拌能力を有する攪拌機を付設した攪拌槽にて実施してもよく、ボールミルなどの混合を目的とした装置、または、公転・自転型の混合装置を用いても行うことができる。

- [0036] 本発明で用いる白色顔料の粒径は好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ である。粒径が $0.05\mu\text{m}$ より小さい場合には、光線反射率が低下し、一方、 $5\mu\text{m}$ を超える場合には樹脂組成物層表面の凹凸が目立ち外観不良を起こしたり、機械的性質、特に破断伸びの低下が大きくなるので好ましくない。

また、ポリイミドに対する白色顔料の含有率は、固形分基準で好ましくは $10\sim 70$ 重量%、より好ましくは $20\sim 50$ 重量%である。含有率が $70$ 重量%を超える場合は、機械的性質、特に破断強度が低下したり、十分な接着強度が得られなくなり好ましくない。また、含有率が $10$ 重量%より小さい場合は、十分な反射率と白色度が得られなくなり好ましくない。

- [0037] 本発明の白色樹脂層の反射率は、 $410\text{nm}\sim 780\text{nm}$ において $50\%$ 以上であることが好ましい。 $50\%$ 未満では、光の裏抜けが生じるため好ましくない。

また、白色樹脂層の白色度は $70$ 以上であることが好ましい。白色度 $70$ 未満では、光の吸収が生じ黄色味を帯びてしまうので好ましくない。

さらに、本発明においては、金属層を除去することにより露出させた前記白色樹脂層に、波長幅が $400\text{nm}\sim 480\text{nm}$ であり $420\text{nm}$ に波長のピークを持つ青色光を空气中において白色樹脂層の単位面積あたりに対して $90\text{W}/\text{m}^2$ の強さで $1000$ 時間連続して照射した後の白色度が $60$ 以上、好ましくは $70$ 以上であることが実用上からは好ましい。白色度 $60$ 未満では、光の吸収が大きく黄色に着色してしまうので好まし

くない。

[0038] 金属層に用いられる金属箔としては、銅、アルミニウム、ステンレス、金、銀、ニッケルなどがあげられるが、好ましくは、銅、アルミニウム、ステンレスである。金属箔の厚さは、特に制限がないが、通常使用される5～100  $\mu\text{m}$ の範囲であれば良好な加工性が得られる。

また、金属層はスパッタリング、蒸着および無電解メッキなどによっても製造でき、金属としては、銅、ニッケル、クロム、すず、コバルト、金などがあげられるが、好ましくは、銅、ニッケル、金であり、適宜、多層化される。金属層の厚さは、特に制限がないが、薄膜形成方法の特徴を活かすには他の方法では得ることが難しい10  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、2～10  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0039] 本発明においては、適宜、絶縁性基材を使用できる。

これらとしてはフレキシブルタイプのものが好ましい。フレキシブルタイプの絶縁性基材としては、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリアミド（アラミドを含む）、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル（液晶性ポリエステルを含む）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンが挙げられ、好ましくは、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリアミド（アラミドを含む）、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホンである。また、絶縁性基材として本発明の樹脂組成物からなるものも当然に用いることができる。フレキシブルタイプの絶縁性基材の厚さは特に限定されないが、3～150  $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

また、これらを用いて得た片面金属箔張シートやフィルムから製造したプリント配線シートやフィルムも上記絶縁性基材と同様に用いて金属箔張とし、多層プリント配線シートやフィルムとできる。

[0040] 本発明のフレキシブル金属張り白色積層体は、上記に説明した構成成分を用い、一般に、下記(1)～(4)で製造する。

- (1). 金属箔に、白色樹脂の溶液を塗布し、溶媒を除去する方法。
- (2). 金属箔を、予め製造した白色樹脂のフィルムと重ね、加熱圧着する方法。
- (3). 金属箔を、予め白色樹脂層を形成した絶縁基材と重ね、加熱圧着する方法。

(4)．予め製造した白色樹脂のフィルムまたは白色樹脂層を形成した絶縁基材上に、金属層をスパッタリング、蒸着、その他の気相法や無電解メッキなどし、適宜、電解メッキして形成する方法。

本発明の一般式Iのポリイミドは、溶液として使用できること、および加熱圧着できることから、これらを利用した(1)～(3)が好ましく、特に、(1)および(2)が好ましい。

[0041] 上記において、予め白色樹脂のフィルムを製造する方法は、通常、剥離性を付与した基材上に白色樹脂溶液を塗布し、溶剤を除去し、剥離し、適宜、後乾燥することによる。

金属箔上または絶縁性基材上に白色樹脂層を形成する方法、または予め白色樹脂のフィルムを製造する方法において、溶剤の蒸発除去は、通常、温度100～350℃にて、適宜、不活性雰囲気或いは減圧の条件下に溶剤を蒸発させることにより製造する。

フィルムまたは白色樹脂層の厚さは3～100  $\mu\text{m}$ であり、白色樹脂のフィルムや金属箔上に形成する白色樹脂層としては15～100  $\mu\text{m}$ を通常選択し、絶縁性基材上に形成する白色樹脂層としては3～50  $\mu\text{m}$ を通常選択する。

なお、上記(4)において、蒸着法を用いる場合の蒸着法は、通常の蒸着に加えて、CVD法、イオンプレーティング法等も適用できる。蒸着法にて金属層を形成する場合、この時に金属層を形成する前に、白色樹脂層面をアルカリ性薬液による処理、プラズマ処理、サンドブラスト処理等の公知の前処理を施してもよい。このような前処理により、樹脂組成物フィルムと金属層との接着強度が一層向上する。

[0042] また、白色樹脂層は、加熱圧着を用いることにより、金属箔、絶縁基材、プリント配線網などの面と積層して一体化できる。

さらに、白色樹脂層に、金属箔、白色樹脂層を形成した金属箔の白色樹脂層面、絶縁フィルムおよび白色樹脂層を形成した金属箔並びに絶縁フィルムおよび白色樹脂フィルムおよび金属箔などを重ね熱圧着して両面張りとすること、さらに、プリント配線板の配線上に、上記の各方法により得られた白色樹脂層を重ね熱圧着して多層化することなど適宜実施できる。なお、プリント配線板は、本フレキシブル金属張り白色積層体から製造したのも当然に含まれるものである。

[0043] 熱圧着は、熱プレスにより行ってもよいし、加圧ロールなどを使用して連続的に行ってもよい。熱圧着温度は、好ましくは200～400℃、より好ましくは250～350℃である。加圧力は、好ましくは0.1～200kgf/cm<sup>2</sup>、より好ましくは1～100kgf/cm<sup>2</sup>である。また、溶剤及び気泡を除くために減圧雰囲気中で熱圧着しても良い。以上の条件で製造されたフレキシブル金属張り白色積層体における金属層と樹脂組成物層との接着強度は極めて良好であり、例えば電解銅箔と樹脂組成物層では、1kgf/cm<sup>2</sup>以上の接着強度が達成される。

[0044] 本発明に用いられる樹脂組成物Aを構成するポリイミドは、上記に例示した有機溶媒に可溶性である。そのため、上記の各方法により得られた金属張り白色積層体や回路パターンを形成した後のプリント配線板の樹脂組成物層を、非プロトン性極性有機溶媒をエッチャントとしてウェットエッチングすることによりパターニングすることが可能であり、例えば、ビアホールやフライングリードの形成、端子部分のカバーコート除去に適用できる。

### 実施例

[0045] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0046] 実施例および比較例で得られたポリイミドフィルム、樹脂組成物フィルム、片面フレキシブル銅張り積層板、および両面フレキシブル銅張り積層板の評価は以下のように行った。また使用した白色顔料の粒径測定は以下のように行った。

#### (1) ガラス転移温度

島津製作所(Shimadzu Corporation)製の示差走査熱量計装置(DSC-50)を用い、昇温速度10℃/minの条件でDSC測定を行い、ガラス転移温度を求めた。

#### (2) 接着強度

JIS C 6471に準拠して回転式治具を用いて90° 剥離強度を測定した。

#### (3) 反射率

東京電色製の分光白色度光度計ERP-80WXを用い、457nmと550nmを樹脂組成物層に照射して分光反射率を測定した。

[0047] (4) 白色度

東京電色製の分光白色度光度計ERP-80WXを用い、標準板(酸化マグネシウム板)に波長457nmの光を照射したときの光の反射率を100%として、樹脂組成物層の反射率を標準板の反射率に対する百分率として表した。

(5)耐光性

波長幅400nm~480nmであり、420nmに波長のピークを持つ青色光を空気中において、樹脂組成物層の単位面積あたりに対して $90\text{W}/\text{m}^2$ の強さで1000時間連続して照射した後の白色度で表した。

(6)粒径

株式会社堀場製作所製レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-910を使用して、水を分散媒とし、透過率が定常になるまで超音波照射して測定を実施した。体積基準で累積50%に相当する粒子系をメジアン径とした。

[0048] 参考例1

1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物の合成。

内容積5リットルのハステロイ製(HC22)オートクレーブにピロメリット酸552g、活性炭にロジウムを担持させた触媒(エヌ・イーケムキャット株式会社(N.E. Chemcat Corporation)製)200g、水1656gを仕込み、攪拌をしながら反応器内を窒素ガスで置換した。次に水素ガスで反応器内を置換し、反応器の水素圧を5.0MPaとして60℃まで昇温した。水素圧を5.0MPaに保ちながら2時間反応させた。反応器内の水素ガスを窒素ガスで置換し、反応液をオートクレーブより抜き出し、この反応液を熱時濾過して触媒を分離した。濾過液をロータリーエバポレーターで減圧下に水を蒸発させて濃縮し、結晶を析出させた。析出した結晶を室温で固液分離し、乾燥して1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸481g(収率85.0%)を得た。

[0049] 続いて、得られた1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸450gと無水酢酸400gとを、5リットルのガラス製セパラブルフラスコ(ジムロート冷却管付)に仕込み、攪拌しながら反応器内を窒素ガスで置換した。窒素ガス雰囲気下で溶媒の還流温度まで昇温し、10分間溶媒を還流させた。攪拌しながら室温まで冷却し、結晶を析出させた。析出した結晶を固液分離し、乾燥して一次結晶を得た。更に分離母液をロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮し、結晶を析出させた。この結晶を固液分離し

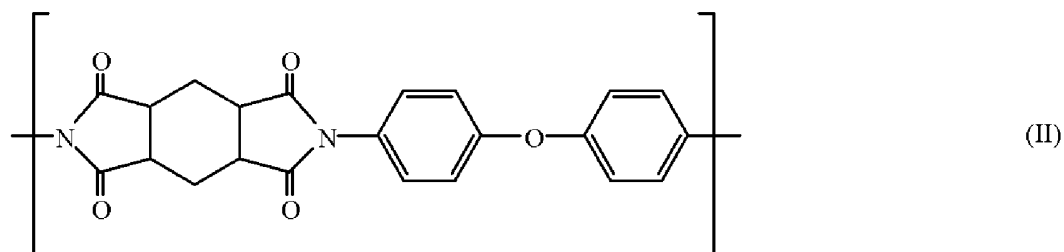
、乾燥して二次結晶を得た。一次結晶、二次結晶を合わせて1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物375gが得られた(無水化の収率96. 6%)。

[0050] 参考例2

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク、冷却管を備えた500mL5つ口フラスコに、窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10. 0g(0. 05モル)と、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン85gを仕込んで溶解させた後、参考例1で合成した1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物11. 2g(0. 05モル)を室温にて固体のまま1時間かけて分割投入し、室温下2時間攪拌した。次に共沸脱水溶剤としてキシレン30. 0gを添加して180℃に昇温して3時間反応を行い、ディーンスタークでキシレンを還流させて、共沸してくる生成水を分離した。

[0051] 3時間後、水の留出が終わったことを確認し、1時間かけて190℃に昇温しながらキシレンを留去し29. 0gを回収した後、内温が60℃になるまで空冷してポリイミドの有機溶剤溶液を取り出した。得られたポリイミドの有機溶剤溶液をガラス板に塗布し、90℃のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ガラス板から剥がして自立膜を得た。この自立膜をステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220℃で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、薄茶色のフレキシブルな膜厚100  $\mu$  mのフィルムを得た。このフィルムのIRスペクトルを測定したところ、 $\nu$  (C=O) 1772、1700 ( $\text{cm}^{-1}$ ) にイミド環の特性吸収が認められ、下記式IIの繰り返し単位を有するポリイミドであると同定された。

[0052] [化4]



[0053] 得られたフィルムのガラス転移温度は315℃であった。また、このフィルムを、JIS

K7105に準拠して、ヘイズメーター(日本電色(株)製 Z-Σ80)により全光線透過率を測定したところ、90%と高い値を示した。

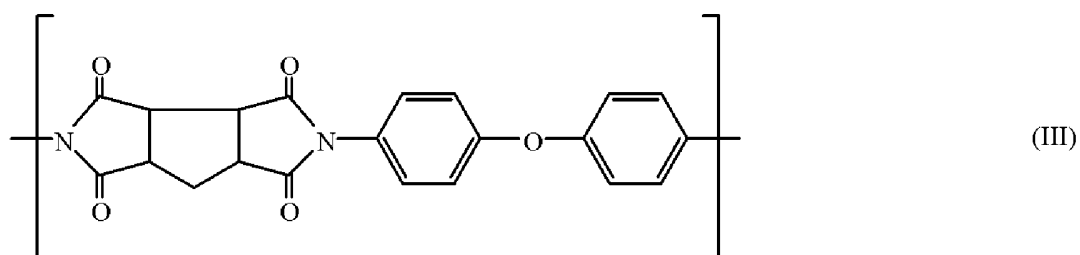
このポリイミドフィルムを空气中220℃で4時間熱処理し、熱処理前後の全光線透過率を測定したが、90%で変化は無く、目視観察でも着色は見られなかった。

[0054] 参考例3

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク、冷却管を備えた500mL5つ口フラスコに、窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.0g(0.05モル)と、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン85gを仕込んで溶解させた後、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸(アルドリッチ社製)12.3g(0.05モル)を室温にて固体のまま1時間かけて分割投入し、室温下2時間攪拌した。次に共沸脱水溶剤としてキシレン30.0gを添加して180℃に昇温して7時間反応を行い、ディーンスタークでキシレンを還流させて、共沸してくる生成水を分離した。

[0055] 3時間後、水の留出が終わったことを確認し、1時間かけて190℃に昇温しながらキシレンを留去し29.0gを回収した後、内温が60℃になるまで空冷してポリイミドの有機溶剤溶液を取り出した。得られたポリイミドの有機溶剤溶液をガラス板に塗布し、90℃のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ガラス板から剥がして自立膜を得た。この自立膜をステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220℃で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、薄茶色のフレキシブルな膜厚100μmのフィルムを得た。このフィルムのIRスペクトルを測定したところ、 $\nu$  (C=O) 1772、1700 (cm<sup>-1</sup>)にイミド環の特性吸収が認められ、下記式IIIの繰り返し単位を有するポリイミドであると同定された。

[0056] [化5]



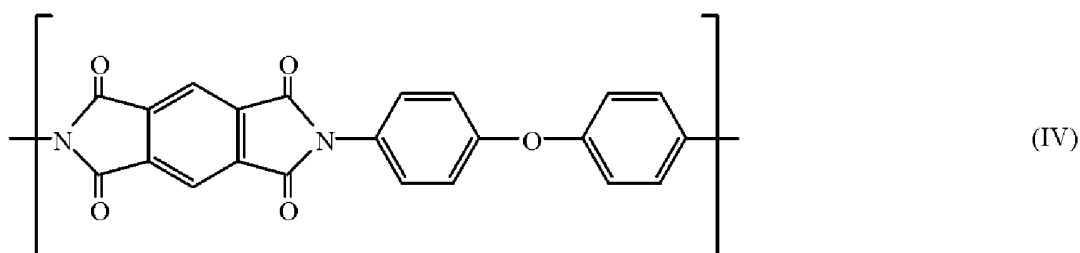
[0057] 得られたフィルムをJIS K7105に準拠して、ヘイズメーター(日本電色(株)製 Z-Σ80)により全光線透過率を測定したところ、89%と高い値を示した。

このポリイミドフィルムを空气中220℃で4時間熱処理し、熱処理前後の全光線透過率を測定したが、89%で変化は無く、目視観察でも着色は見られなかった。

[0058] 参考例4

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク、冷却管を備えた500mL5つ口フラスコに、窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.0g(0.05モル)と、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン85gを仕込んで溶解させた後、ピロメリット酸二無水物10.9g(0.05モル)を室温にて固体のまま1時間かけて分割投入し、室温下2時間攪拌した。得られたポリアミド酸の有機溶剤溶液をガラス板に塗布し、90℃のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ガラス板から剥がして自立膜を得た。この自立膜をステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220℃で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、さらに300℃で1時間加熱して熱イミド化し、茶褐色のフレキシブルな膜厚100 μmのフィルムを得た。このフィルムのIRスペクトルを測定したところ、ν(C=O) 1772、1700(cm<sup>-1</sup>)にイミド環の特性吸収が認められ、下記式IVの繰り返し単位を有するポリイミドであると同定された。

[0059] [化6]



[0060] 得られたフィルムをJIS K7105に準拠して、ヘイズメーター(日本電色(株)製 Z-Σ80)により全光線透過率を測定したところ48%であった。

[0061] 実施例1

300mlのマヨネーズ瓶に参考例2で合成したポリイミドの有機溶剤溶液55g(固形

分10g)とメジアン径 $0.43\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691)(酸化チタンに近い方から $\text{SiO}_2$ 処理、ポリオール処理、シロキサン処理の順で表面処理を施したもの。)とN-メチルピロリドン30gを加え、さらに直径2mmのアルミナビーズ10gを入れてしっかりと蓋をし、マヨネーズ瓶が破損しないように外側に保護テープを貼り付けた。 $80^\circ\text{C}$ に加熱した熱風乾燥機中に30分間入れて加熱した後、UNION, N. J. 社製PAINT CONDITIONER RED DEVIL TOOLにマヨネーズ瓶を固定し30分間混合分散した。アルミナビーズを濾別して樹脂組成物を得た。

- [0062] 続いて厚さ $18\mu\text{m}$ の電解銅箔(三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.)製3EC-VLP)上に、得られた樹脂組成物を塗布し、 $100^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中 $220^\circ\text{C}$ で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た(樹脂組成物層 $25\mu\text{m}$ )。

また得られた片面フレキシブル銅張り白色積層体の樹脂組成物層面に、別にもう1枚用意した同仕様の厚さ $18\mu\text{m}$ の電解銅箔を重ね、二枚の金型に挟み $330^\circ\text{C}$ に設定した熱プレスで最高圧力 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ で30分熱圧着した後、金型ごと取り出して冷却プレスにて5分間冷却した後取り出し、両面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。両面フレキシブル銅張り白色積層体の接着強度 $1.1\text{N}/\text{mm}$ であった。両面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0063] 実施例2

実施例1で得た樹脂組成物を、予めエタノール洗浄した厚さ $52.8\mu\text{m}$ のカプトン200H(東レ・デュポン(株)製)上に、得られた樹脂組成物の有機溶剤分散液を塗布し、 $100^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中 $220^\circ\text{C}$ で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させた(樹脂組成物層 $4\mu\text{m}$ )。さらに厚さ $18\mu\text{m}$ の電解銅箔(三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.)製3EC-VLP)の粗面を樹脂組成物層上に重ね、実施例1と同様にしてフレキシブル銅張り白色積層体を得た。フレキシブル銅張り白色積層体の接着強度は $1.1\text{N}/\text{mm}$ であった。

フレキシブル銅張白色積層体の銅箔をエッチングし除去した樹脂組成物層について反射率と白色度を評価した。結果を表1に示す。

[0064] 実施例3

メジアン径0.43  $\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691)の代わりにメジアン径0.43  $\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタン7.5g(石原産業製PF-691)を用いて得た樹脂組成物を使用したこと以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物層25  $\mu\text{m}$ を有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0065] 実施例4

実施例3で得た樹脂組成物を用いた以外は実施例2と同様に行い、樹脂組成物層4  $\mu\text{m}$ を有するフレキシブル銅張白色積層体を得た。フレキシブル銅張白色積層体の接着強度は1.1N/mmであった。フレキシブル銅張白色積層体の銅箔をエッチングし除去した樹脂組成物層について反射率と白色度を評価した。結果を表1に示す。

[0066] 実施例5

実施例1において酸化チタンの種類をメジアン径0.43  $\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691、シロキサン処理を施したもの)の代わりに、メジアン径0.55  $\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタン5g(石原産業製PC-3)(酸化チタンに近い方からSiO<sub>2</sub>処理、ポリオール処理、シロキサン処理の順で表面処理を施したもの。)を使用した以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物層25  $\mu\text{m}$ を有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0067] 実施例6

実施例1において酸化チタンの種類をメジアン径0.43  $\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691、シロキサン処理を施したもの)の代わりに、メジアン径0.64  $\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-711)(酸化チタンに近い方から

SiO<sub>2</sub>処理、ポリオール処理の順で表面処理を施したもの。)を使用した以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物層25  $\mu$  mを有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0068] 実施例7

実施例1において酸化チタンの種類をメジアン径0.43  $\mu$  mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691、シロキサン処理を施したもの)の代わりに、メジアン径0.67  $\mu$  mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製CR-90-2)(酸化チタンに近い方からSiO<sub>2</sub>処理、ポリオール処理の順で表面処理を施したもの。)を使用した以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物層25  $\mu$  mを有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0069] 実施例8

実施例1において酸化チタンの種類をメジアン径0.43  $\mu$  mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691、シロキサン処理を施したもの)の代わりに、メジアン径0.75  $\mu$  mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製CR-80、SiO<sub>2</sub>処理を施したもの)を使用した以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物層25  $\mu$  mを有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0070] 実施例9

実施例1において酸化チタンの種類をメジアン径0.43  $\mu$  mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691、シロキサン処理を施したもの)の代わりに、メジアン径0.77  $\mu$  mのルチル型酸化チタン5g(堺化学工業製SR-1、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>処理を施したもの)を使用した以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物層25  $\mu$  mを有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。

結果を表1に示す。

[0071] 実施例10

300mlのマヨネーズ瓶に参考例3で合成したポリイミドの有機溶剤溶液53g(固形分10g)とメジアン径0.43  $\mu$ mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691)(酸化チタンに近い方からSiO<sub>2</sub>処理、ポリオール処理、シロキサン処理の順で表面処理を施したもの。)とN-メチルピロリドン30gを加え、さらに直径2mmのアルミナビーズ10gを入れてしっかりと蓋をし、マヨネーズ瓶が破損しないように外側に保護テープを貼り付けた。80℃に加熱した熱風乾燥機中に30分間入れて加熱した後、UNION, N. J. 社製PAINT CONDITIONER RED DEVIL TOOLにマヨネーズ瓶を固定し30分間混合分散した後、アルミナビーズを濾別して樹脂組成物を得た。

[0072] 続いて厚さ18  $\mu$ mの電解銅箔(三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.)製3EC-VLP)上に、得られた樹脂組成物を塗布し、100℃のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220℃で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た(樹脂組成物層25  $\mu$ m)。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0073] 比較例1

300mlのマヨネーズ瓶に参考例4で合成したポリアミド酸の有機溶剤溶液55g(固形分10g)とメジアン径0.43  $\mu$ mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691)(酸化チタンに近い方からSiO<sub>2</sub>処理、ポリオール処理、シロキサン処理の順で表面処理を施したもの。)とN-メチルピロリドン30gを加え、さらに直径2mmのアルミナビーズ10gを入れてしっかりと蓋をし、マヨネーズ瓶が破損しないように外側に保護テープを貼り付けた。80℃に加熱した熱風乾燥機中に30分間入れて加熱した後、UNION, N. J. 社製PAINT CONDITIONER RED DEVIL TOOLにマヨネーズ瓶を固定し30分間混合分散した後、アルミナビーズを濾別して樹脂組成物を得た。

[0074] 続いて厚さ18  $\mu$ mの電解銅箔(三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.)製3EC-VLP)上に、得られた樹脂組成物を塗布し、100℃のホットプレー

ト上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220℃で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、さらに300℃で1時間加熱して熱イミド化し、片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た(樹脂組成物層25  $\mu$  m)。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0075] 比較例2

メジアン径0.43  $\mu$  mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691)の代わりにメジアン径0.43  $\mu$  mのルチル型酸化チタン1g(石原産業製PF-691)を用いて得た樹脂組成物を使用したこと以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物層25  $\mu$  mを有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

[0076] 実施例11

実施例1で得た樹脂組成物の有機溶剤分散液をガラス板に塗布し、90℃のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ガラス板から剥がして自立膜を得た。この自立膜をステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220℃で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、フレキシブルな膜厚4  $\mu$  mのフィルムを得た。

続いて予めエタノール洗浄した厚さ52.8  $\mu$  mのカプトン200H(東レ・デュポン(株)製)と得られた樹脂組成物フィルムを重ね、さらに厚さ18  $\mu$  mの電解銅箔(三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.)製3EC-VLP)の粗面を樹脂組成物フィルム上に重ね、二枚の金型に挟み330℃、50kgf/cm<sup>2</sup>に設定した熱プレスで30分熱圧着した後、金型ごと取り出して冷却プレスにて5分間冷却した後取り出し、フレキシブル銅張り白色積層体を得た。フレキシブル銅張り白色積層体の接着強度は1.1N/mmであった。

フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングし除去した樹脂組成物層について反射率と白色度を評価した。結果を表1に示す。

[0077] 実施例12

実施例10で得た樹脂組成物を、予めエタノール洗浄した厚さ52.8  $\mu$  mのカプトン

200H(東レ・デュポン(株)製)上に、得られた樹脂組成物の有機溶剤分散液を塗布し、100℃のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220℃で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させた(樹脂組成物層4  $\mu$  m)。さらに厚さ18  $\mu$  mの電解銅箔(三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.)製3EC-VLP)の粗面を樹脂組成物層上に重ね、二枚の金型に挟み330℃、50kgf/cm<sup>2</sup>に設定した熱プレスで30分熱圧着した後、金型ごと取り出して冷却プレスにて5分間冷却した後取り出し、フレキシブル銅張り白色積層体を得た。フレキシブル銅張り白色積層体の接着強度は1.1N/mmであった。

フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングし除去した樹脂組成物層について反射率と白色度を評価した。結果を表1に示す。

[0078] 比較例3

比較例1で得た樹脂組成物を、予めエタノール洗浄した厚さ52.8  $\mu$  mのカプトン200H(東レ・デュポン(株)製)上に、得られた樹脂組成物の有機溶剤分散液を塗布し、100℃のホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220℃で2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させた(樹脂組成物層4  $\mu$  m)。さらに厚さ18  $\mu$  mの電解銅箔(三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co. Ltd.)製3EC-VLP)の粗面を樹脂組成物層上に重ね、二枚の金型に挟み330℃、50kgf/cm<sup>2</sup>に設定した熱プレスで30分熱圧着した後、金型ごと取り出して冷却プレスにて5分間冷却した後取り出し、フレキシブル銅張り白色積層体を得た。フレキシブル銅張り白色積層体の接着強度は1.1N/mmであった。フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングし除去した樹脂組成物層について反射率と白色度を評価した。結果を表1に示す。

[0079] [表1]

表1

|       | 酸化チタン   |     | 反射率(%)<br>457nm | 反射率(%)<br>550nm | 白色度 | 耐光性 |
|-------|---------|-----|-----------------|-----------------|-----|-----|
|       | (品名)    | (%) |                 |                 |     |     |
| 実施例1  | PF691   | 33  | 95              | 86              | 86  | 77  |
| 実施例2  | PF691   | 33  | 94              | 86              | 84  | 76  |
| 実施例3  | PF691   | 43  | 96              | 88              | 86  | 76  |
| 実施例4  | PF691   | 43  | 95              | 87              | 86  | 75  |
| 実施例5  | PC3     | 33  | 80              | 77              | 72  | 65  |
| 実施例6  | PF711   | 33  | 84              | 80              | 76  | 63  |
| 実施例7  | CR-90-2 | 33  | 87              | 82              | 78  | 65  |
| 実施例8  | CR-80   | 33  | 79              | 78              | 71  | 62  |
| 実施例9  | SR1     | 33  | 72              | 80              | 75  | 62  |
| 実施例10 | PF691   | 33  | 88              | 79              | 79  | 68  |
| 実施例11 | PF691   | 33  | 92              | 84              | 83  | 75  |
| 実施例12 | PF691   | 33  | 87              | 77              | 78  | 66  |
| 比較例1  | PF691   | 33  | 30              | 52              | 25  | 13  |
| 比較例2  | PF691   | 33  | 68              | 74              | 61  | 43  |
| 比較例3  | PF691   | 33  | 28              | 49              | 25  | 11  |

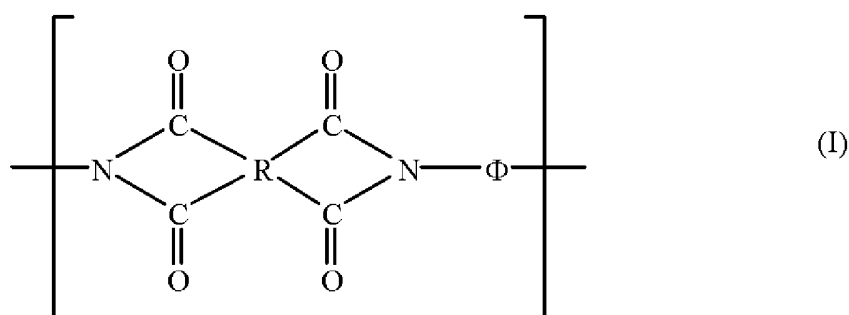
## 産業上の利用可能性

[0080] 本発明の金属張り白色積層体は、プリント配線基板、特に、LED(発光ダイオード)を実装するプリント配線基板に好適に使用することができ、特に、ビアホールやフライングリードの形成、端子部分のカバーコート除去に好適に適用できる。

## 請求の範囲

- [1] 一般式Iで示される繰り返し単位を有するポリイミドに白色顔料を混合した樹脂組成物からなる白色樹脂層が、少なくとも1の金属層の接着層である金属張り白色積層体。

[化1]



- (式中、Rは環状構造、非環状構造、または環状構造と非環状構造を有する炭化水素から誘導される4価の脂肪族基である。Φは炭素数2～39の構成単位であり、脂肪族構成単位、脂環族構成単位、芳香族構成単位、オルガノシロキサン構成単位、またはこれらの組み合わせあるいは繰り返しからなる構成単位であり、Φの主鎖には $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、および $-\text{S}-$ からなる群から選ばれた少なくとも1の部分構造が介在していてもよい。)
- [2] 前記一般式I中のRがシクロヘキサンから誘導される4価の基である請求項1記載の金属張り白色積層体。
- [3] 前記白色顔料が酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫化亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸鉛、水酸化鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、塩基性モリブデン酸カルシウム亜鉛、鉛白、モリブデンホワイト、およびリトポンからなる群より選ばれる1種以上である請求項1記載の金属張り白色積層体。
- [4] 前記白色顔料が、表面に被覆層を形成したルチル型酸化チタンである請求項1記載の金属張り白色積層体。
- [5] 前記酸化チタンの被覆層が、 $\text{SiO}_2$ または $\text{Al}_2\text{O}_3$ 処理である請求項4載の金属張り白

色積層体。

- [6] 前記酸化チタンの被覆層が、 $\text{SiO}_2$  または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  処理した後、ポリオール処理、シロキサン処理してなるものである請求項4記載の金属張り白色積層体。
- [7] 前記樹脂組成物中の白色顔料の含有率が10～70重量%である請求項1記載の金属張り白色積層体。
- [8] 前記樹脂組成物層の白色度が70以上である請求項1記載の金属張り白色積層体。
- [9] 金属層を除去することにより露出させた前記白色樹脂層に、波長幅が400nm～480nmであり420nmに波長のピークを持つ青色光を空気中において白色樹脂層の単位面積あたりに対して90W/m<sup>2</sup>の強さで1000時間連続して照射した後の白色度が60以上である請求項1記載の金属張り白色積層体。
- [10] 前記白色樹脂層が、前記樹脂組成物の有機溶剤分散液を予め製造された金属箔に塗布した後、溶剤を蒸発させて形成したものである請求項1記載の金属張り白色積層体。
- [11] 前記白色樹脂層が、予め製造した前記樹脂組成物フィルムに予め製造された金属箔を重ね、加熱圧着して形成したものである請求項1記載の金属張り白色積層体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015170

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**B32B27/34** (2006.01), **B32B27/20** (2006.01), **B32B15/088** (2006.01), **C08G73/10** (2006.01), **G08J7/04** (2006.01), **H05K1/03** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**B32B27/34** (2006.01), **B32B27/20** (2006.01), **B32B15/088** (2006.01), **C08G73/10** (2006.01), **G08J7/04** (2006.01), **H05K1/03** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2-208324 A (Nitto Denko Corp.),<br>17 August, 1990 (17.08.90),<br>Claims 1, 7, 8; page 3, lower left column,<br>lines 12 to 20; page 6, upper right column,<br>lines 8 to 10, 14 to 15<br>(Family: none) | 1-11                  |
| Y         | JP 5-32778 A (Dow Corning Toray Silicone<br>Co., Ltd.),<br>09 February, 1993 (09.02.93),<br>Claim 1; Par. Nos. [0002], [0006]<br>& US 5262505 A1 & EP 525741 A1                                             | 1-11                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 November, 2005 (17.11.05)

Date of mailing of the international search report  
29 November, 2005 (29.11.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015170

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2003-60321 A (Risho Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>28 February, 2003 (28.02.03),<br>Claim 1; Par. Nos. [0005], [0006], [0008],<br>[0015], [0017]<br>(Family: none) | 1-11                  |
| Y         | JP 10-202789 A (Shin-Kobe Electric Machinery<br>Co., Ltd.),<br>04 August, 1998 (04.08.98),<br>Claims 1, 3; Par. Nos. [0005], [0006]<br>(Family: none)              | 1-6, 8, 10, 11        |
| Y         | JP 9-234956 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>09 September, 1997 (09.09.97),<br>Par. No. [0016]<br>& US 5977019 A1                                                 | 4-6                   |
| A         | JP 2003-141936 A (Mitsubishi Gas Chemical<br>Co., Inc.),<br>16 May, 2003 (16.05.03),<br>Claims 1, 6; Par. Nos. [0004], [0005]<br>& US 2003/104232 A1               | 1-11                  |
| A         | JP 2-99978 A (Stanley Electric Co., Ltd.),<br>11 April, 1990 (11.04.90),<br>Claims 1, 4<br>(Family: none)                                                          | 1-11                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **B32B27/34** (2006.01), **B32B27/20** (2006.01), **B32B15/088** (2006.01), **C08G73/10** (2006.01), **C08J7/04** (2006.01), **H05K1/03** (2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **B32B27/34** (2006.01), **B32B27/20** (2006.01), **B32B15/088** (2006.01), **C08G73/10** (2006.01), **C08J7/04** (2006.01), **H05K1/03** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                      | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | J P 2-208324 A (日東電工株式会社) 1990.08.17, 特許請求の範囲第1, 7, 8項, 第3頁左下欄第12-20行, 第6頁右上欄第8-10行, 第14-15行 (ファミリーなし) | 1-11             |
| Y               | J P 5-32778 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 1993.02.09, 請求項1, 段落【0002】, 【0006】 & US 5262505 A1 & EP 525741 A1 | 1-11             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 2005

国際調査報告の発送日

29. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀ヶ谷 明久

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

3549

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                    |                  |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | J P 2003-60321 A (利昌工業株式会社) 2003. 02. 28, 請求項1, 段落【0005】, 【0006】, 【0008】, 【0015】, 【0017】 (ファミリーなし) | 1-11             |
| Y                     | J P 10-202789 A (新神戸電機株式会社) 1998. 08. 04, 請求項1, 3項, 段落【0005】, 【0006】 (ファミリーなし)                     | 1-6, 8, 10, 11   |
| Y                     | J P 9-234956 A (富士写真フイルム株式会社) 1997. 09. 09, 段落【0016】 & US 5977019 A1                               | 4-6              |
| A                     | J P 2003-141936 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 05. 16, 請求項1, 6項, 段落【0004】, 【0005】 & US 2003/104232 A1        | 1-11             |
| A                     | J P 2-99978 A (スタンレー電気株式会社) 1990. 04. 11, 特許請求の範囲第1、4項 (ファミリーなし)                                   | 1-11             |