(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/133665 A1

(51) 国際特許分類:
*B32B 27/34* (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
*B32B 27/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058399

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)

(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 2011-076799 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加峯 哲治(KAMINE, Tetsuji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 上木戸 健(UEKIDO, Takeshi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiro et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町３丁目１０番９号 ティーエスビル７階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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（条約第 21 条(3)）

WO 2012/133665 A1

(54) **Title**: POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称 : ポリイミドフィルム

(57) **Abstract**: The present invention relates to a polyimide film that comprises a polyimide layer (B), which contains an inorganic or organic filler having an average particle diameter of 2 μm or more, on one surface or both surfaces of a polyimide layer (A), which contains a black organic pigment. The polyimide film exhibits excellent electrical insulation and electrical reliability, while having excellent designability.

(57) 要約: 本発明は、黒色有機顔料を含むポリイミド層（Ａ）の片面または両面上に、平均粒径が２μｍ以上である無機または有機フィラーを含むポリイミド層（Ｂ）を有し、電気絶縁性・電気信頼性に優れ、しかも意匠性にも優れたポリイミドフィルムに関する。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： ポリイミドフィルム

## 技術分野

[0001] 本発明は、電気絶縁性に優れ、しかも光沢度が低く、意匠性にも優れたポリイミドフィルムに関する。

## 背景技術

[0002] ポリイミドフィルムは、耐熱性、寸法安定性、機械的強度、電気的特性（電気絶縁性）などに優れ、しかも柔軟性を有していることから、電気・電子デバイス分野、半導体分野などの分野で、例えば電子部材の基板等として広く使用されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、電気・電子材料として有用な、特に接着剤によって銅箔などの金属箔と積層する場合の接着性が改良されたポリイミドフィルムとして、高剛性および低線膨張係数のポリイミドのコア層の少なくとも片面に耐熱性表面処理剤および高耐熱性で非結晶性のポリイミドを与えるポリイミド前駆体を含む塗布層を加熱して形成された薄層を有するポリイミドフィルムが開示されている。

[0004] また、ポリイミドフィルムは、接着剤を積層して、配線を保護するためのカバーレイ等としても使用されている。例えば、特許文献２には、パラフェニレンジアミン及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテルと、ピロメリット酸二無水物及び３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とから主としてなり、無機粒子を主体とする粉体がフィルム樹脂重量当たり０．１～０．９重量％の割合でフィルム中に分散されているポリイミドフィルムの片面に接着剤層を形成してなるカバーレイが開示されている。

[0005] さらに、カーボンブラックを含有したポリイミドフィルムが知られている。また、ポリイミド等の高分子合成有機材料や天然高分子有機材料、無機材料の着色に適している黒色有機顔料として、ペリレン顔料が特許文献３で提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－２７２５２０号公報

特許文献2：特開２００９－０２１３５１号公報

特許文献3：特表２００７－５２２２９７号公報

特許文献4：特開平３－１８０３４３号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、カーボンブラックは導電性であるため、上記のカーボンブラックを含有したポリイミドフィルムは電気絶縁性・電気信頼性に劣るという課題があった。また、一方で、ポリイミドフィルムは、その表面が平滑であるために光沢度が高く、意匠性に優れているとは言い難かった。

[0008] 本発明は、電気絶縁性・電気信頼性に優れ、しかも意匠性にも優れたポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明は以下の事項に関する。

[0010] （１）ポリイミド層（Ａ）の片面または両面上にポリイミド層（Ｂ）を有するポリイミドフィルムであって、

ポリイミド層（Ａ）が、黒色有機顔料を含み、

ポリイミド層（Ｂ）が、平均粒径が２μｍ以上である無機または有機フィラーを含むことを特徴とするポリイミドフィルム。

[0011] （２）前記フィラーの平均粒径が、２～３μｍであることを特徴とする上記（１）記載のポリイミドフィルム。

[0012] （３）前記フィラーのポリイミド層（Ｂ）中の含有量が、ポリイミド１００質量部に対して、１５～４０質量部であることを特徴とする上記（１）または（２）記載のポリイミドフィルム。

[0013] （４）前記フィラーが、多孔性シリカフィラーであることを特徴とする上

記（１）～（３）のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[0014] （５）前記黒色有機顔料が、ペリレン系顔料であることを特徴とする上記（１）～（４）のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[0015] （６）光沢度が５０以下であり、透過率が０．５％以下であり、絶縁破壊電圧が２００ｋＶ・ｍｍ$^{-1}$以上であることを特徴とする上記（１）～（５）のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[0016] （７）前記ポリイミド層（Ｂ）の厚さが、０．４～１．５μｍであることを特徴とする上記（１）～（６）のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[0017] （８）前記ポリイミド層（Ａ）の厚さが、８～３５μｍであることを特徴とする上記（１）～（７）のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[0018] （９）前記黒色有機顔料のポリイミド層（Ａ）中の含有量が、ポリイミド１００質量部に対して１～１０質量部である上記（１）～（８）のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[0019] （１０）前記多孔性シリカフィラーのＪＩＳ－Ｋ５１０１に従って測定した吸油量が、１００～５００ｍｌ／１００ｇである上記（４）記載のポリイミドフィルム。

[0020] （１１）ポリアミック酸溶液（Ａ）と黒色有機顔料とを混合してポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ）を得る工程と、

ポリアミック酸溶液（Ｂ）と平均粒径が２μｍ以上である無機または有機フィラーとを混合してポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ）を得る工程と、

前記ポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ）を支持体上に流延し、加熱し、自己支持性フィルムを得る工程と、

前記自己支持性フィルムの片面または両面にポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ）を塗工する工程と、

ポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ）が塗工された自己支持性フィルムを加熱する工程と

を含むポリイミドフィルムの製造方法。

## 発明の効果

[0021] 本発明のポリイミドフィルムは、黒色顔料として黒色有機顔料、好ましくはペリレン系顔料を用いているので、ポリイミド本来の優れた電気絶縁性・電気信頼性を損なうことなく、十分な遮光性を確保することが可能である。加えて、ポリイミドフィルムの表面層、すなわちポリイミド層（Ｂ）が平均粒径２μｍ以上の無機または有機フィラーを含むことにより、光沢度が抑制され、意匠性が向上する。

[0022] また、ポリイミド層（Ｂ）中へのフィラーの添加量をポリイミド１００質量部に対して１５質量部以上、好ましくは１８質量部以上、より好ましくは２０質量部以上とすることにより、光沢度をさらに抑制することができる。

## 発明を実施するための形態

[0023] ［ポリイミドフィルム］

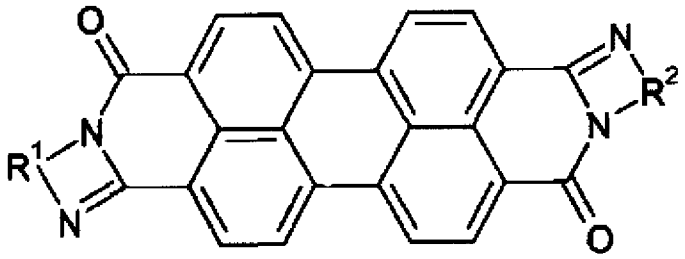
本発明のポリイミドフィルムは、十分な遮光性を有し、電気絶縁性・電気信頼性に優れ、しかも光沢度が低く、意匠性にも優れたものである。ここで、意匠性に優れるとは、ポリイミドフィルムの表面が艶消しされ美観をもたらすことをいう。本発明によれば、例えば、光沢度が５０以下、好ましくは４０以下、より好ましくは３０以下、さらには２５以下、さらには１０以下であり、透過率が０．５％以下、好ましくは０．３％以下、より好ましくは０．２％以下であり、絶縁破壊電圧が２００ｋＶ・ｍｍ$^{-1}$以上であるポリイミドフィルムを得ることができる。

[0024] 本発明のポリイミドフィルムは、黒色有機顔料を含むポリイミド層（Ａ）の片面または両面上に、平均粒径が２μｍ以上である無機または有機フィラーを含むポリイミド層（Ｂ）を有するものである。ポリイミド層（Ａ）を構成するポリイミド（Ａ）と、ポリイミド層（Ｂ）を構成するポリイミド（Ｂ）は同一であっても、異なってもよい。

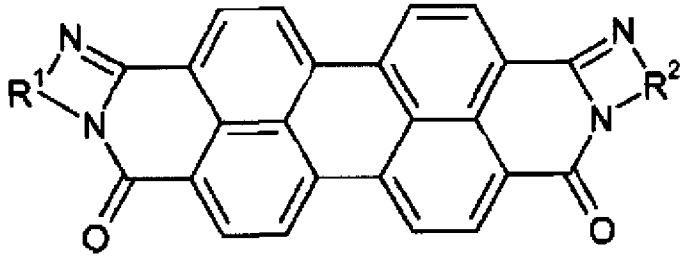
[0025] 本発明において用いられる黒色有機顔料としては、ポリイミド本来の優れた耐熱性を損なわないように、耐熱性の黒色有機顔料が好ましく、ペリレン系顔料が特に好ましい。ペリレン系顔料としては、例えば、特表２００７－

５２２２９７号公報に記載のものが挙げられる。具体的には、下記式（１）に示される構造の化合物、下記式（２）に示される構造の化合物、およびそれらの二種以上の混合物が挙げられる。

[0026] [化1]



式（１）



式（２）

（式中、$R^1$、$R^2$はそれぞれ独立に、フェニレン、ナフチレン、またはピリジレンを示す。）

[0027] 黒色有機顔料のポリイミド層（Ａ）中の含有量は特に限定されず、所望の遮光性（透過率）が得られるように適宜選択することができ、例えば、ポリイミド１００質量部に対して１～１０質量部程度である。

[0028] 黒色有機顔料の粒度分布、平均粒径等の特性は、ポリイミドフィルムが所望の透過率になるよう調整されることが好ましい。

[0029] ポリイミド層（Ａ）に加えて、ポリイミド層（Ｂ）も黒色有機顔料を含有していてもよい。

[0030] 本発明において用いられる無機または有機フィラーは、平均粒径が２μｍ以上のものである。フィラーの平均粒径は２～３μｍであることが好ましい。

[0031] ポリイミド層（Ｂ）の厚みに対してフィラーの平均粒径が小さすぎると光沢度を抑制する効果が低下し、大きすぎるとポリイミド層（Ｂ）への固定が十分に出来ない。フィラーの平均粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

[0032] フィラーのポリイミド層（Ｂ）中の含有量は、特に限定されるものではないが、ポリイミド１００質量部に対して１５質量部以上であることが好ましく、１８質量部以上であることがより好ましく、２０質量部以上であることが特に好ましい。また、フィラーのポリイミド層（Ｂ）中の含有量は、ポリイミド１００質量部に対して４０質量部以下であることが好ましく、２５質量部以下であることが特に好ましい。従って、フィラーのポリイミド層（Ｂ）中の含有量は、ポリイミド１００質量部に対して１５～４０質量部であることが好ましく、１８～４０質量部であることがより好ましく、２０～４０質量部であることがさらに好ましく、２０～２５質量部であることが特に好ましい。フィラーの含有量が多くなりすぎると、ポリイミドフィルムの物性が低下してくることがある。

[0033] 本発明において用いられるフィラーとしては、特に限定されないが、シリカフィラー、多孔性シリカフィラー、ポリイミドフィラー、酸化アルミニウムフィラー、二酸化チタンフィラー等が挙げられるが、特にシリカフィラー、より好ましくは多孔性シリカフィラーを好適に用いることができる。多孔性シリカフィラーを用いる事で、少量でポリイミドフィルムの光沢度を低下させることができる。フィラーは、１種を用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] ここでいう多孔性シリカは細孔容積、細孔径を調整したシリカであり、多孔性の形状を有するものである。一般的には細孔容積は０．４～１．８ｍｌ／ｇ、平均細孔径は２～２５ｎｍであり、本発明に用いられる多孔性フィラーとしての細孔容積は１．２～１．８ｍｌ／ｇが好ましく、平均細孔径は１５～２５ｎｍが好ましい。細孔容積を表すために、ＪＩＳ－Ｋ５１０１に示される吸油量が使われるが、この値が１００～５００ｍｌ／１００ｇである

ことが好まく、２００～４００ｍｌ／１００ｇであることがより好ましい。一般的なシリカの製造方法としては湿式法、乾式法とに分類されるが、湿式法で製造されるものが好ましい。また、湿式法はその製造方法で沈殿法、ゲル法に分けられるが、一次粒子が比較的小さく製造でき、比表面積が大きいゲル法で製造されたものが好ましい。

[0035] なお、コア層であるポリイミド層（Ａ）は、フィラーを含んでも良いが、ポリイミド本来の優れた特性を保持する点から、平均粒径が２μｍ以上であるフィラーを含まないことが好ましい。

[0036] ポリイミド層（Ａ）の厚さは、使用する目的に応じて適宜選択することができるが、通常、５～１００μｍであることが好ましく、８～８０μｍであることがより好ましく、８～３５μｍであることが特に好ましい。

[0037] ポリイミド層（Ｂ）の厚さは、０．４～１．５μｍであることが好ましく、０．４～１μｍであることがより好ましいが、特に限定されるものではなく、コア層（Ａ）の特性を損なわず、フィラーをポリイミド層（Ｂ）に固定できる程度であればよい。

[0038] 前述の通り、ポリイミド層（Ａ）を構成するポリイミド（Ａ）と、ポリイミド層（Ｂ）を構成するポリイミド（Ｂ）は同一であっても、異なってもよい。

[0039] ポリイミド（Ａ）およびポリイミド（Ｂ）は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させて得られるものである。イミド化は、熱イミド化で行っても、化学イミド化で行ってもよい。また、熱イミド化と化学イミド化とを併用した方法で製造することもできる。

[0040] テトラカルボン酸成分の具体例としては、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ｓ－ＢＰＤＡ）、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ａ－ＢＰＤＡ）、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン－３，４，３’，４’－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、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二無水物、２，３，３’，４’－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）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、ｐ－フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、ｐ－ビフェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、ｍ－ターフェニル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、ｐ－ターフェニル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、１，３－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、１，４－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゼン二無水物、１，４－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ビフェニル二無水物、２，２－ビス〔（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－（２，２－ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）チオエーテル二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ケトン二無水物などを挙げることができる。これらは単独でも、２種以上を混合して用いることもできる。用いるテトラカルボン酸二無水物は、所望の特性などに応じて適宜選択することができる。

[0041] ジアミン成分の具体例としては、

１）ｐ－フェニレンジアミン（ＰＰＤ）、１，３－ジアミノベンゼン、２，４－トルエンジアミン、２，５－トルエンジアミン、２，６－トルエンジアミンなどのベンゼン核１つのジアミン、

２）４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミノジフェニルエーテル類、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジメチル－４，４’－ジ

アミノビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジカルボキシ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、ビス（４－アミノフェニル）スルフィド、４，４’－ジアミノベンズアニリド、３，３’－ジクロロベンジジン、３，３’－ジメチルベンジジン（ｏ－トリジン）、２，２’－ジメチルベンジジン（ｍ－トリジン）、３，３’－ジメトキシベンジジン、２，２’－ジメトキシベンジジン、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、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、３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジクロロベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－アミノフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホキシド、３，４’－ジアミノジフェニルスルホキシド、４，４’－ジアミノジフェニルスルホキシドなどのベンゼン核２つのジアミン、

３）１，３－ビス（３－アミノフェニル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノフェニル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－ア

ミノフェノキシ）－４－トリフルオロメチルベンゼン、３，３’－ジアミノ－４－（４－フェニル）フェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジ（４－フェニルフェノキシ）ベンゾフェノン、１，３－ビス（３－アミノフェニルスルフィド）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェニルスルフィド）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェニルスルフィド）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェニルスルホン）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェニルスルホン）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェニルスルホン）ベンゼン、１，３－ビス〔２－（４－アミノフェニル）イソプロピル〕ベンゼン、１，４－ビス〔２－（３－アミノフェニル）イソプロピル〕ベンゼン、１，４－ビス〔２－（４－アミノフェニル）イソプロピル〕ベンゼンなどのベンゼン核３つのジアミン、

４）３，３’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、３，３’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス〔３－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、ビス〔３－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、ビス〔３－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔３－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔３－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔３－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔３－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔３－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔３－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕メタン、ビス〔３－（４－アミノフェノキシ）

フェニル〕メタン、ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕メタン、ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕メタン、２，２－ビス〔３－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔３－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔３－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔３－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンなどのベンゼン核４つのジアミン、

などを挙げることができる。これらは単独でも、２種以上を混合して用いることもできる。用いるジアミンは、所望の特性などに応じて適宜選択することができる。

[0042] ポリイミド層（Ａ）を構成するポリイミド（Ａ）のテトラカルボン酸成分としては、例えば、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および／またはピロメリット酸二無水物、より好ましくは３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは７５モル％以上含む芳香族テトラカルボン酸成分が好ましい。

[0043] ポリイミド層（Ａ）を構成するポリイミド（Ａ）のジアミン成分としては、例えば、ｐ－フェニレンジアミンおよび／またはジアミノジフェニルエーテル類、より好ましくはｐ－フェニレンジアミン、またはｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、特に好ましくはｐ－フェニレンジアミンを５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは７５モル％以上含む芳香族ジアミン成分が好ましい。

[0044] ポリイミド層（Ａ）を構成するポリイミド（Ａ）としては、中でも、３，

３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミン、あるいはｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとから得られるポリイミドが好ましい。この場合、ｐ－フェニレンジアミン／ジアミノジフェニルエーテル類（モル比）は１００／０～８５／１５であることが好ましい。

[0045] また、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、あるいは３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびピロメリット酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミン、あるいはｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとから得られるポリイミドも好ましい。この場合、ｐ－フェニレンジアミン／ジアミノジフェニルエーテル類（モル比）が１００／０～１０／９０であることが好ましい。３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物／ピロメリット酸二無水物（モル比）は３０／７０～１００／０であることが好ましい。

[0046] また、ピロメリット酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとから得られるポリイミドも好ましい。この場合、ジアミノジフェニルエーテル類／ｐ－フェニレンジアミン（モル比）は９０／１０～１０／９０であることが好ましい。

[0047] ポリイミド層（Ａ）を構成するポリイミド（Ａ）としては、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは７５モル％以上含む芳香族テトラカルボン酸成分と、ｐ－フェニレンジアミンを５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは７５モル％以上含む芳香族ジアミン成分とから得られるポリイミドが特に好ましい。

[0048] 一方、ポリイミド層（Ｂ）を構成するポリイミド（Ｂ）としては、２，３，３’，４－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、ピロメリット酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物およびナフタレンテトラカルボン酸二無水

物より選ばれる少なくとも１種の芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分、より好ましくはｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルより選ばれる少なくとも１種の芳香族ジアミン成分とから得られるポリイミドが好ましい。

[0049] ポリイミド（Ｂ）としては、ポリイミド（Ｂ）を与えるポリイミド前駆体溶液に表面処理剤を添加し、この表面処理剤を含むポリイミド前駆体溶液を加熱処理して得られるポリイミドが好ましい。表面処理剤を含むことにより、ポリイミドフィルムの接着性が向上する。

[0050] さらに、ポリイミド（Ｂ）は、非結晶性のポリイミドであることがより好ましい。これにより、ポリイミドフィルムの接着性がさらに向上する。

[0051] ここで、非結晶性のポリイミドとは、結晶化度が５％以下、好ましくは２％以下、特に好ましくは０％であるポリイミドをいう。

[0052] 非結晶性のポリイミド（Ｂ）としては、特に限定されるものではないが、例えば、２，３，３’，４－ビフェニル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）エーテル二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物およびナフタレンテトラカルボン酸二無水物より選ばれる少なくとも１種の芳香族テトラカルボン酸成分と、ｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルより選ばれる少なくとも１種の芳香族ジアミン成分とから得られるポリイミドを挙げることができる。中でも、２，３，３’，４－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とｐ－フェニレンジアミンとから得られるポリイミドが好ましい。

[0053] また、ポリイミド層（Ｂ）を構成するポリイミド（Ｂ）としては、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミン、あるいはｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、あるいは４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとから得られるポリイミドも好ましい。この場合、ｐ－フェニレンジアミン／ジアミノジフェニルエーテル類（モル比）は１００／０～８５／１５であることが好ましい。

[0054] また、ピロメリット酸二無水物、あるいは３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびピロメリット酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミン、あるいはｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、あるいは４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとから得られるポリイミドも好ましい。この場合、ｐ－フェニレンジアミン／ジアミノジフェニルエーテル類（モル比）が１００／０～１０／９０であることが好ましい。３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物／ピロメリット酸二無水物（モル比）は３０／７０～０／１００であることが好ましい。

[0055] また、ピロメリット酸二無水物と、ｐ－フェニレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、あるいは４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとから得られるポリイミドも好ましい。この場合、ジアミノジフェニルエーテル類／ｐ－フェニレンジアミン（モル比）は９０／１０～１０／９０であることが好ましい。

[0056] ポリイミド層（Ｂ）を構成するポリイミド（Ｂ）としては、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を３０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは７５モル％以上含む芳香族テトラカルボン酸成分と、ｐ－フェニレンジアミンを５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは７５モル％以上含む芳香族ジアミン成分とから得られるポリイミドも好ましい。

[0057] さらに、ポリイミド層（Ｂ）を構成するポリイミド（Ｂ）としては、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは７５モル％以上含む芳香族テトラカルボン酸成分と、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは７５モル％以上含む芳香族ジアミン成分とから得られるポリイミドも好ましい。

[0058] 表面処理剤としては、アミノシラン系、エポキシシラン系、あるいはチタネート系の表面処理剤を挙げることができる。アミノシラン系表面処理剤と

しては、γーアミノプロピルートリエトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γーアミノプロピルートリエトキシシラン、Ｎ－（アミノカルボニル）－γーアミノプロピルートリエトキシシラン、Ｎ－〔β－（フェニルアミノ）－エチル〕－γーアミノプロピルートリエトキシシラン、Ｎーフェニルーγーアミノプロピルートリエトキシシラン、γーフェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどの化合物を挙げることができる。エポキシシラン系表面処理剤としては、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－エチルートリメトキシシラン、γーグリシリドキシプロピルートリメトキシシランなどの化合物を挙げることができる。チタネート系表面処理剤としては、イソプロピルートリクミルフェニルーチタネート、ジクミルフェニルーオキシアセテートーチタネートなどの化合物を挙げることができる。

[0059] 表面処理剤としては、アミノシラン系、エポキシシラン系などのシラン化合物が特に好ましい。

[0060] ポリイミド層（Ｂ）において、ポリイミド前駆体溶液（ｂ）に含有させる表面処理剤の量は、ポリイミド層（Ａ）およびポリイミド層（Ｂ）の種類に応じて適宜選択することができるが、通常、ポリイミド前駆体溶液（ｂ）中のポリイミド前駆体１００質量部に対して１～１５質量部であることが好ましく、２～８質量部であることがより好ましく、３～６質量部であることが特に好ましい。

[0061] ［ポリイミドフィルムの製造方法］

本発明においては、ポリイミド層（Ａ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ａ）から得られる自己支持性フィルムの片面または両面に、ポリイミド層（Ｂ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ｂ）、好ましくは表面処理剤含有のポリイミド前駆体溶液（ｂ）を塗工し、得られた多層の自己支持性フィルムを加熱、乾燥してイミド化を行うことが好ましい。

[0062] ポリイミド層（Ａ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ａ）から得られる自己支持性フィルムは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、実質的に等モル、またはどちらかの成分を少し過剰にして、有機溶媒中で反応させて

得られるポリアミック酸溶液［ポリイミド前駆体溶液（ａ）］を支持体上に流延し、これを加熱乾燥して得ることができる。本発明においては、このポリイミド前駆体溶液（ａ）に黒色有機顔料、好ましくはペリレン系顔料を適当量、例えばポリイミド（Ａ）１００質量部に対して１～１０質量部になるように加える。尚、下記においては特に記載のない限り、ポリアミック酸と有機溶媒の混合物をポリアミック酸溶液またはポリイミド前駆体溶液という。また、ポリアミック酸溶液またはポリイミド前駆体溶液に、黒色有機顔料やフィラーなど他の成分を加えたものをポリイミド前駆体溶液組成物という。

[0063] 一方、ポリイミド層（Ｂ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ｂ）も、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、実質的に等モル、またはどちらかの成分を少し過剰にして、有機溶媒中で反応させることにより得られる。前述の通り、ポリイミド前駆体溶液（ｂ）には表面処理剤を加えることが好ましい。そして、本発明においては、このポリイミド前駆体溶液（ｂ）に平均粒径が２μｍ以上、好ましくは２～３μｍの無機または有機フィラーを、好ましくはポリイミド（Ｂ）１００質量部に対して１５～４０質量部、より好ましくは１５～２５質量部になるように加える。このポリイミド前駆体溶液（ｂ）には黒色有機顔料、好ましくはペリレン系顔料を加えてもよい。

[0064] 本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミド層（Ｂ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ｂ）、好ましくは表面処理剤を加えたポリイミド前駆体溶液（ｂ）を、ポリイミド層（Ａ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ａ）の自己支持性フィルム上に塗布し、これをイミド化することによって得ることができる。イミド化のための熱処理の最高加熱温度は３５０℃～６００℃が好ましく、４５０～５９０℃がより好ましく、４９０～５８０℃がより好ましく、５００～５８０℃がより好ましい。

[0065] ポリイミド前駆体溶液を製造するための有機溶媒としては、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、

ヘキサメチルスルホルアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン類を挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0066] ポリイミド前駆体（ａ）およびポリイミド前駆体（ｂ）の重合反応を実施する際の有機溶媒中の全モノマーの濃度は、使用する目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ポリイミド前駆体溶液（ａ）は、有機溶媒中の全モノマーの濃度が５～４０質量％であることが好ましく、６～３５質量％であることがより好ましく、１０～３０質量％であることが特に好ましい。ポリイミド前駆体溶液（ｂ）は、有機溶媒中の全モノマーの濃度が１～１５質量％であることが好ましく、２～８質量％であることが特に好ましい。

[0067] ポリイミド前駆体（ａ）およびポリイミド前駆体（ｂ）の製造例の一例として、例えば、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを実質的に等モル、またはどちらかの成分（酸成分、またはジアミン成分）を少し過剰にして混合し、反応温度１００℃以下、好ましくは８０℃以下で約０．２～６０時間反応させることによりポリアミック酸（ポリイミド前駆体）溶液を得ることができる。

[0068] ポリイミド前駆体（ａ）およびポリイミド前駆体（ｂ）の溶液粘度は、使用する目的（塗工、流延など）などに応じて適宜選択することができる。例えば、ポリイミド前駆体（ａ）およびポリイミド前駆体（ｂ）の溶液は、流延に使用する場合、このポリイミド前駆体溶液を取り扱う作業性の面からは、３０℃で測定した回転粘度が約１００～５０００ポイズであることが好ましく、５００～４０００ポイズであることがより好ましく、１０００～３０００ポイズ程度であることが特に好ましい。また、ポリイミド前駆体（ａ）およびポリイミド前駆体（ｂ）の溶液を塗工に使用する場合、ポリイミド前駆体溶液を取り扱う作業性の面からは、３０℃で測定した回転粘度が１～１００センチポイズであることが好ましく、３～５０センチポイズであることがより好ましく、５～２０センチポイズであることが特に好ましい。したが

って、前記の重合反応は、生成するポリアミック酸（ポリイミド前駆体）が上記のような粘度を示す程度にまで実施することが望ましい。

[0069] ポリイミド層（Ａ）となるポリイミド前駆体溶液（ａ）の自己支持性フィルムは、例えば、黒色有機顔料を含むポリイミド前駆体溶液（ａ）を適当な支持体（例えば、金属、セラミック、プラスチック製のロール、または金属ベルト等）の表面上に流延して、均一な厚さの膜状態に形成し、次いで、熱風、赤外線等の熱源を利用して５０～２１０℃、特に６０～２００℃に加熱して、溶媒を徐々に除去し、自己支持性になるまで（例えば、支持体上より剥離することができる程度にまで）乾燥することによって得ることができる。

[0070] 本発明においては、このようにして得られたポリイミド前駆体溶液（ａ）の自己支持性フィルムの片面または両面に、ポリイミド層（Ｂ）を与える、平均粒径が２μｍ以上の無機または有機フィラーを含み、好ましくは表面処理剤を含むポリイミド前駆体溶液（ｂ）を塗工する。ポリイミド前駆体溶液（ｂ）は、支持体より剥離した自己支持性フィルムに塗工してもよく、支持体より剥離する前に、支持体上の自己支持性フィルムに塗工してもよい。

[0071] ポリイミド層（Ｂ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ｂ）は、公知の方法により、ポリイミド前駆体溶液（ａ）の自己支持性フィルムに塗工することができ、例えば、グラビアコート法、スピンコート法、シルクスクリーン法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法などの公知の塗工方法を挙げることができる。

[0072] 本発明においては、ポリイミド前駆体溶液（ａ）の自己支持性フィルムの片面または両面にポリイミド層（Ｂ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ｂ）を均一に塗工することが好ましい。したがって、自己支持性フィルムは、ポリイミド（Ｂ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ｂ）を均質に塗工できる表面を有することが好ましい。

[0073] ポリイミド前駆体溶液（ａ）の自己支持性フィルムは、その加熱減量が２

０～４０質量％の範囲にあることが好ましく、イミド化率が８～４０％の範囲にあることが好ましい。加熱減量およびイミド化率が上記範囲内であれば、自己支持性フィルムの力学的性質が十分となり、自己支持性フィルムの上面にポリイミド前駆体溶液（ｂ）をきれいに塗工しやすくなり、イミド化後に得られるポリイミドフィルムに発泡、亀裂、クレーズ、クラック、ひびワレなどの発生が観察されず、また、ポリイミド層（Ｂ）とポリイミド層（Ａ）との接着強度が十分となる。

[0074] なお、自己支持性フィルムの加熱減量とは、測定対象のフィルムを４００℃で３０分間乾燥し、乾燥前の重量（Ｗ１）と乾燥後の重量（Ｗ２）とから次式によって求めた値である。

加熱減量（質量％）＝｛（Ｗ１－Ｗ２）／Ｗ１｝×１００

[0075] また、自己支持性フィルムのイミド化率は、自己支持性フィルムと、そのフルキュア品（ポリイミドフィルム）のＩＲスペクトルをＡＴＲ法で測定し、振動帯ピーク面積の比を利用して算出することができる。振動帯ピークとしては、イミドカルボニル基の非対称伸縮振動帯や、ベンゼン環骨格伸縮振動帯などを利用する。またイミド化率測定に関し、特開平９－３１６１９９号公報に記載のカールフィッシャー水分計を用いる手法もある。

[0076] なお、ポリイミド層（Ａ）は、コア層の厚みがフィラーの平均粒径に対して十分な厚みである場合を除いて平均粒径が２μｍ以上であるフィラーを含まないことが好ましいが、必要に応じて、平均粒径が２μｍ未満の微細な無機または有機フィラー（添加剤）を配合することができる。

[0077] 無機の添加剤としては、粒子状あるいは偏平状などの無機フィラーを挙げることができ、微粒子状の二酸化チタン粉末、二酸化ケイ素（シリカ）粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化アルミニウム（アルミナ）粉末、酸化亜鉛粉末などの無機酸化物粉末、微粒子状の窒化ケイ素粉末、窒化チタン粉末などの無機窒化物粉末、炭化ケイ素粉末などの無機炭化物粉末、微粒子状の炭酸カルシウム粉末、硫酸カルシウム粉末、硫酸バリウム粉末などの無機塩粉末を挙げることができる。有機の添加剤としては、ポリイミド粒子、熱硬化性

樹脂の粒子などを挙げることができる。これらの添加剤は２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、これらの添加剤を均一に分散させるために、それ自体公知の手段を適用することができる。

[0078] 添加剤の使用量および形状（大きさ、アスペクト比）については、使用目的に応じて選択することが好ましい。

[0079] 本発明においては、次いで、ポリイミド前駆体溶液（ｂ）を塗工したポリイミド前駆体溶液（ａ）の自己支持性フィルムを加熱・イミド化してポリイミドフィルムを得る。

[0080] この加熱処理は段階的に行うことが好ましく、まず２００℃以上３００℃未満の温度で１分～６０分間第一次加熱処理した後に、３００℃以上３５０℃未満の温度で１分～６０分間第二次加熱処理し、その後、最高加熱温度３５０℃～６００℃、好ましくは４５０～５９０℃、より好ましくは４９０～５８０℃、さらに好ましくは５００～５８０℃で１分～３０分間第三次加熱処理することが望ましい。この加熱処理は、熱風炉、赤外線加熱炉などの公知の装置を使用して行うことができる。

[0081] また、この加熱処理は、ポリイミド前駆体溶液（ｂ）を塗工したポリイミド前駆体溶液（ａ）の自己支持性フィルムをピンテンター、クリップなどで固定して行うことが好ましい。

[0082] ポリイミド前駆体溶液（ｂ）および／またはポリイミド前駆体溶液（ａ）は、ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）のゲル化を制限する目的で、リン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分（ポリマー）濃度に対して０．０１～１％の範囲で添加することができる。

[0083] また、ポリイミド前駆体溶液（ｂ）および／またはポリイミド前駆体溶液（ａ）は、イミド化を促進する目的で、塩基性有機化合物を添加することができる。例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、イソキノリン、置換ピリジン等をポリアミック酸（ポリイミド前駆体）１００質量

部に対して０．０００５～０．１質量部、特に０．００１～０．０２質量部の割合で添加することができる。これらは、比較的低温でポリイミドフィルムを形成するためにイミド化が不十分となることを避けるために使用することができる。

[0084] また、本発明のポリイミドフィルムは、共押出し－流延製膜法（単に、共押出法ともいう。）によって、ポリイミド層（Ａ）のドープ液［ポリイミド前駆体溶液（ａ）］とポリイミド層（Ｂ）のドープ液［ポリイミド前駆体溶液（ｂ）］とを積層、乾燥、イミド化して多層ポリイミドフィルムを得る方法で製造することもできる。この共押出法は、例えば、特開平３－１８０３４３号公報（特公平７－１０２６６１号公報）に記載されている方法を用いることができる。

[0085] ポリイミド層（Ｂ）が表面処理剤を含まない場合や、ポリイミド層（Ｂ）がポリイミド層（Ａ）の片面上にのみ形成される場合、必要に応じて、ポリイミド層（Ａ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ａ）とポリイミド層（Ｂ）を与えるポリイミド前駆体溶液（ｂ）とを積層した多層の自己支持性フィルムに表面処理剤の溶液を塗布してポリイミドフィルムを製造してもよい。表面処理剤としては、シランカップリング剤、ボランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、アルミニウム系キレート剤、チタネート系カップリング剤、鉄カップリング剤、銅カップリング剤などの各種カップリング剤やキレート剤などの接着性や密着性を向上させる処理剤を挙げることができる。表面処理剤は単独でも、２種以上を混合して用いることもできる。塗布する表面処理剤の溶液の表面処理剤の含有量は、好ましくは０．１～６０質量％、より好ましくは１～１０質量％程度である。

[0086] 本発明のポリイミドフィルムは、そのまま、または、必要であればポリイミド層（Ｂ）の表面をコロナ放電処理、低温プラズマ放電処理あるいは常圧プラズマ放電処理、化学エッチングなどの表面処理をして用いることができる。

[0087] ［ポリイミドフィルムの使用］

本発明のポリイミドフィルムは、例えば、ポリイミド層（Ｂ）の表面に接着剤層を積層して、配線を保護するためのカバーレイ等として好適に使用することができる。

[0088] 本発明で得られたポリイミドフィルム上に積層する上述の接着剤は、熱硬化性でも熱可塑性でもよく、例えばエポキシ樹脂、ＮＢＲ－フェノール系樹脂、フェノール－ブチラール系樹脂、エポキシ－ＮＢＲ系樹脂、エポキシ－フェノール系樹脂、エポキシ－ナイロン系樹脂、エポキシ－ポリエステル系樹脂、エポキシ－アクリル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド－エポキシ－フェノール系樹脂、ポリイミド系樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド－エポキシ樹脂、ポリイミドシロキサン－エポキシ樹脂などの熱硬化性接着剤、またはポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系接着剤、ポリイミドシロキサン系接着剤などの熱可塑性接着剤が挙げられる。接着剤としては、ポリアミド－エポキシ－フェノール系樹脂、ポリイミドシロキサン－エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系の熱硬化性接着剤、ポリイミド系樹脂、ポリイミドシロキサン－エポキシ樹脂系の熱可塑性接着剤が好適である。

[0089] 本発明のポリイミドフィルムは、ＦＰＣ、ＴＡＢ、ＣＯＦあるいは金属配線基材などの絶縁基板材料、金属配線、ＩＣチップなどのチップ部材などのカバー基材等として好適に使用することができる。

## 実施例

[0090] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0091] ポリイミドフィルムの物性の評価は以下の方法に従って行った。

[0092] （１）透過率測定

日立社製Ｕ－２８００形分光光度計を用いてフィルムの透過率を測定し、波長５５０ｎｍの透過率を示した。

[0093] （２）光沢度測定

スガ試験機製デジタル変角光沢度計ＶＧＶ－５Ｄを用いて、入射角６０°にてフィルムの光沢度を測定した。

[0094] （３）絶縁破壊電圧測定

ＪＩＳ　Ｃ　２３１８に従って絶縁破壊電圧の測定を行った。

[0095] （４）フィラー平均粒子径測定

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、ＬＡ－９５０Ｖ２）を用い、フィラーを溶媒中へ分散し、その試料を測定、解析して、数平均粒子径を求めた。

[0096] ＜参考例Ａ１＞

〔ポリイミド層（Ａ）用ドープ（Ａ－１）の製造〕

Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドに、上記の式（１）の化合物および式（２）の化合物の混合物（$R^1$、$R^2$は共に、１，８－ナフチレン基）である黒色顔料（ペリレン顔料）を重合後のポリアミック酸１００質量部に対して５質量部添加となるように加え、攪拌した。続いて３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と等モル量のｐ－フェニレンジアミンとを加え、３０℃、３時間重合して、１８質量％濃度のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液に、ポリアミック酸１００質量部に対して０．１質量部のモノステアリルリン酸エステルトリエタノールアミン塩、次いでポリアミック酸１００質量部に対して０．５質量部の易滑剤としてのシリカフィラー（平均粒径０．０８μｍ、日産化学社製ＳＴ－ＺＬ）を添加して均一に混合し、ポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－１）を得た。

[0097] ＜参考例Ａ２＞

〔ポリイミド層（Ａ）用ドープ（Ａ－２）の製造〕

ペリレン顔料を使用しなかった以外は、参考例Ａ１と同様にしてポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－２）を得た。

[0098] ＜参考例Ａ３＞

〔ポリイミド層（Ａ）用ドープ（Ａ－３）の製造〕

ペリレン顔料に代えてカーボンブラックを重合後のポリアミック酸１００質量部に対して２．５質量部となる量を加えた以外は、参考例Ａ１と同様にしてポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－３）を得た。

[0099] ＜参考例Ｂ１＞

〔ポリイミド層（Ｂ）用ドープ（Ｂ－１）の製造〕

２，３，３，４－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と等モル量のｐ－フェニレンジアミンとをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド中で、３０℃、３時間重合して、３．０質量％濃度のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液に、耐熱性表面処理剤としてγ－フェニルアミノプロピルトリメトキシシランを溶液中濃度が３質量％となる割合で、平均粒径２．３μｍの多孔性シリカフィラー（富士シリシア株式会社製、サイリシア３００Ｐ、吸油量３３３ｍｌ／１００ｇ）をポリアミック酸１００質量部に対して２０質量部となる割合で添加して均一に混合し、ポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－１）を得た。

[0100] ＜参考例Ｂ２＞

〔ポリイミド層（Ｂ）用ドープ（Ｂ－２）の製造〕

平均粒径２．３μｍの多孔性シリカフィラーをポリアミック酸１００質量部に対して２５質量部添加した以外は、参考例Ｂ１と同様にしてポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－２）を得た。

[0101] ＜参考例Ｂ３＞

〔ポリイミド層（Ｂ）用ドープ（Ｂ－３）の製造〕

平均粒径２．３μｍの多孔性シリカフィラーに代えて平均粒径２．９μｍの多孔性シリカフィラー（水澤化学工業株式会社製、ミズカシルＰ－７０５）をポリアミック酸１００質量部に対して２０質量部添加した以外は、参考例Ｂ１と同様にしてポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－３）を得た。

[0102] ＜参考例Ｂ４＞

〔ポリイミド層（Ｂ）用ドープ（Ｂ－４）の製造〕

平均粒径２．３μｍの多孔性シリカフィラーをポリアミック酸１００質量部に対して１５質量部添加した以外は、参考例Ｂ１と同様にしてポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－４）を得た。

[0103] ＜参考例Ｂ５＞

〔ポリイミド層（Ｂ）用ドープ（Ｂ－５）の製造〕

平均粒径２．３μｍの多孔性シリカフィラーに代えて平均粒径１．７μｍの球状シリカフィラー（水澤化学工業株式会社製、ミズパールＫ－１５０）をポリアミック酸１００質量部に対して２０質量部添加した以外は、参考例Ｂ１と同様にしてポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－５）を得た。

[0104] ＜実施例１＞

参考例Ａ１で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－１）を加熱乾燥後のフィルム厚みが１１μｍになるように基板上に流延し、１２０℃の熱風で乾燥を行い、自己支持性フィルムを得た。この自己支持性フィルムの片面に、参考例Ｂ１で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－１）を乾燥後の厚みが１μｍになるように設定して塗布した後、加熱炉で２００℃から５００℃に徐々に加熱昇温して溶媒を除去し、イミド化を行ってポリイミドフィルムを得た。そして、このポリイミドフィルムの光沢度を測定した。結果を表１に示す。

[0105] ＜実施例２＞

ポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－１）の代わりに、参考例Ｂ２で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－２）を使用した以外は、実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。そして、このポリイミドフィルムの光沢度を測定した。結果を表１に示す。

[0106] ＜実施例３＞

ポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－１）の代わりに、参考例Ｂ３で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－３）を使用した以外は、実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。そして、このポリイミドフィルムの光沢度を測定した。結果を表１に示す。

[0107] ＜実施例４＞

ポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－１）の代わりに、参考例Ｂ４で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－４）を使用した以外は、実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。そして、このポリイミドフィルムの光

沢度を測定した。結果を表１に示す。

[0108] ＜比較例１＞

ポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－１）の代わりに、参考例Ｂ５で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－５）を使用した以外は、実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。そして、このポリイミドフィルムの光沢度を測定した。結果を表１に示す。

[0109] [表1]

| | 顔料 | ﾌｨﾗｰ種類 | ﾌｨﾗｰ平均粒径 /μm | ﾌｨﾗｰ添加量 /質量% | 光沢度 /(-) |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | ペリレン | 多孔性シリカ | 2.3 | 20 | 30 |
| 実施例2 | ペリレン | 多孔性シリカ | 2.3 | 25 | 8 |
| 実施例3 | ペリレン | 多孔性シリカ | 2.9 | 20 | 28 |
| 実施例4 | ペリレン | 多孔性シリカ | 2.3 | 15 | 42 |
| 比較例1 | ペリレン | 球状シリカ | 1.7 | 20 | 83 |

ここで、表中フィラー添加量の質量％は、ポリアミック酸１００質量部に対する質量部を表す。

[0110] 表面層であるポリイミド層（Ｂ）が平均粒径２μｍ以上のフィラーを含む実施例１～４のポリイミドフィルムは、ポリイミド層（Ｂ）中のフィラーの平均粒径が２μｍ未満である比較例１のポリイミドフィルムと比較して光沢度が低かった。また、フィラーの添加量がポリイミド１００質量部に対して２０質量部である実施例１のポリイミドフィルムは、フィラーの添加量がポリイミド１００質量部に対して１５質量部である実施例４のポリイミドフィルムと比較して光沢度がさらに低く、フィラーの添加量がポリイミド１００質量部に対して２５質量部である実施例２のポリイミドフィルムは、さらに光沢度が低かった。更に言えば、実施例１と比較例１を比較した場合、多孔性シリカフィラーを添加したポリイミドフィルムは、同量の球状シリカフィラーを添加したポリイミドフィルムよりも、明らかに光沢度が低く抑えられる。

[0111] 次に、ポリイミド層（Ａ）用ドープ（ポリイミド前駆体溶液組成物）の自己支持性フィルムの両面に、ポリイミド層（Ｂ）用ドープを塗工した実施例

を示す。

[0112] ＜実施例５＞

参考例Ａ１で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－１）を加熱乾燥後のフィルム厚みが１１μｍになるようにステンレス基板上に流延し、１４０℃の熱風で連続的に乾燥を行い、基板から剥離して自己支持性フィルムを得た。この自己支持性フィルムの両面に、ダイコーターを用いて、参考例Ｂ１で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ－１）を厚みが１μｍになるように設定して塗布した後、加熱炉で２００℃から５００℃に徐々に加熱昇温して溶媒を除去し、イミド化を行ってポリイミドフィルムを得た。そして、このポリイミドフィルムの光沢度、透過率および絶縁破壊電圧を測定した。結果を表２に示す。

[0113] ＜比較例２＞

ポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－１）の代わりに、参考例Ａ２で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－２）を使用した以外は、実施例５と同様にしてポリイミドフィルムを得た。そして、このポリイミドフィルムの光沢度、透過率および絶縁破壊電圧を測定した。結果を表２に示す。

[0114] ＜比較例３＞

ポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－１）の代わりに、参考例Ａ３で得られたポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ－３）を使用した以外は、実施例５と同様にしてポリイミドフィルムを得た。そして、このポリイミドフィルムの光沢度、透過率および絶縁破壊電圧を測定した。結果を表２に示す。

[0115] [表2]

| | 顔料 | ﾌｨﾗｰ種類 | ﾌｨﾗｰ平均粒径 /μm | ﾌｨﾗｰ添加量 /質量% | 光沢度 /(-) | 透過率 /% | 絶縁破壊電圧 /(kV・mm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例5 | ペリレン | 多孔性シリカ | 2.3 | 20 | 24 | 0.1 | 272 |
| 比較例2 | ー | 多孔性シリカ | 2.3 | 20 | 176 | 69.0 | 280 |
| 比較例3 | ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ | 多孔性シリカ | 2.3 | 20 | 28 | 0.3 | 152 |

ここで、表中フィラー添加量の質量％は、ポリアミック酸１００質量部に対する質量部を表す。

[0116] コア層であるポリイミド層（Ａ）が黒色有機顔料であるペリレン顔料を含み、表面層であるポリイミド層（Ｂ）が平均粒径２μｍ以上のフィラーを含む実施例５のポリイミドフィルムは、黒色無機顔料であるカーボンブラックを含む比較例３のポリイミドフィルムよりも光沢度および透過率が低く、しかも顔料を含まない比較例２のポリイミドフィルムと同等の絶縁破壊電圧であった。

## 産業上の利用可能性

[0117] 以上のように、本発明によれば、電気絶縁性・電気信頼性に優れ、しかも光沢度が低く、意匠性にも優れたポリイミドフィルムを得ることができる。

# 請求の範囲

[請求項1] ポリイミド層（Ａ）の片面または両面上にポリイミド層（Ｂ）を有するポリイミドフィルムであって、

ポリイミド層（Ａ）が、黒色有機顔料を含み、

ポリイミド層（Ｂ）が、平均粒径が２μｍ以上である無機または有機フィラーを含むことを特徴とするポリイミドフィルム。

[請求項2] 前記フィラーの平均粒径が、２～３μｍであることを特徴とする請求項１記載のポリイミドフィルム。

[請求項3] 前記フィラーのポリイミド層（Ｂ）中の含有量が、ポリイミド１００質量部に対して、１５～４０質量部であることを特徴とする請求項１または２記載のポリイミドフィルム。

[請求項4] 前記フィラーが、多孔性シリカフィラーであることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[請求項5] 前記黒色有機顔料が、ペリレン系顔料であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[請求項6] 光沢度が５０以下であり、透過率が０．５％以下であり、絶縁破壊電圧が２００ｋＶ・ｍｍ$^{-1}$以上であることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[請求項7] 前記ポリイミド層（Ｂ）の厚さが、０．４～１．５μｍであることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[請求項8] 前記ポリイミド層（Ａ）の厚さが、８～３５μｍであることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[請求項9] 前記黒色有機顔料のポリイミド層（Ａ）中の含有量が、ポリイミド１００質量部に対して１～１０質量部である請求項１～８のいずれか１項に記載のポリイミドフィルム。

[請求項10] 前記多孔性シリカフィラーのＪＩＳ－Ｋ５１０１に従って測定した吸油量が、１００～５００ｍｌ／１００ｇである請求項４記載のポリ

イミドフィルム。

［請求項11］ ポリアミック酸溶液（Ａ）と黒色有機顔料とを混合してポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ）を得る工程と、

ポリアミック酸溶液（Ｂ）と平均粒径が２μｍ以上である無機または有機フィラーとを混合してポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ）を得る工程と、

前記ポリイミド前駆体溶液組成物（Ａ）を支持体上に流延し、加熱し、自己支持性フィルムを得る工程と、

前記自己支持性フィルムの片面または両面にポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ）を塗工する工程と、

ポリイミド前駆体溶液組成物（Ｂ）が塗工された自己支持性フィルムを加熱する工程と

を含むポリイミドフィルムの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*B32B27/34*(2006.01)i, *B32B27/20*(2006.01)i, *C08J7/04*(2006.01)i

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)
B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06

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 | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2010-264655 A (Ube Industries, Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims; paragraphs [0001], [0008], [0009] (Family: none) | 1-11 |
| A | WO 2010/126047 A1 (Ube Industries, Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims & US 2012/0043691 A1 & CN 102414024 A | 1-11 |
| A | JP 6-32070 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 February 1994 (08.02.1994), paragraphs [0011], [0012] (Family: none) | 1-4,10,11 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 22 May, 2012 (22.05.12) | 12 June, 2012 (12.06.12) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2012/058399

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 6-262133 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 September 1994 (20.09.1994), claims; paragraphs [0006], [0013] (Family: none) | 1-3,11 |
| A | JP 2007-522297 A (BASF AG.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims; paragraph [0085] & US 2007/0151478 A1 & EP 1716208 B1 & WO 2005/078023 A2 & DE 102004007382 A & CN 1918239 A | 1,5,9,11 |
| P,A | JP 2011-95477 A (Kimoto Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), claims & WO 2011/052307 A1 | 1-11 |
| P,A | WO 2011/151886 A1 (Arisawa Mfg. Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims & US 2011/0303438 A1 & CN 102405259 A | 1,5,9,11 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５８３９９

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)i, B32B27/20(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

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.　B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06

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 | １９７１－２０１２年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１２年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１２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）

WPI

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 2010-264655 A (宇部興産株式会社) 2010.11.25, 【特許請求の範囲】【0001】【0008】【0009】（ファミリーなし） | 1-11 |
| A | WO 2010/126047 A1 (宇部興産株式会社) 2010.11.04, 請求の範囲 & US 2012/0043691 A1 & CN 102414024 A | 1-11 |
| A | JP 6-32070 A (大日本印刷株式会社) 1994.02.08, 【0011】【0012】（ファミリーなし） | 1-4,10,11 |

☑　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<br>２２．０５．２０１２ | 国際調査報告の発送日<br>１２．０６．２０１２ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｓ　３７５４<br>河原　肇<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 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 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 6-262133 A（大日本印刷株式会社）1994.09.20,<br>【特許請求の範囲】【0006】【0013】（ファミリーなし） | 1-3,11 |
| A | JP 2007-522297 A（ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト）<br>2007.08.09,【特許請求の範囲】【0085】<br>& US 2007/0151478 A1 & EP 1716208 B1 & WO 2005/078023 A2<br>& DE 102004007382 A & CN 1918239 A | 1,5,9,11 |
| P,A | JP 2011-95477 A（株式会社きもと）2011.05.12,<br>【特許請求の範囲】 & WO 2011/052307 A1 | 1-11 |
| P,A | WO 2011/151886 A1（株式会社有沢製作所）2011.12.08,<br>請求の範囲 & US 2011/0303438 A1 & CN 102405259 A | 1,5,9,11 |