

(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 12 月 13 日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/169383 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063633
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 28 日(28.05.2012)
- (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 2011-126214 2011 年 6 月 6 日(06.06.2011) JP
特願 2012-100163 2012 年 4 月 25 日(25.04.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日東
電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1
番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 八鍬 晋平
(YAKUWA, Shinpei) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木
市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
Osaka (JP). 須藤 剛(SUTOU, Takeshi) [JP/JP]; 〒
5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
日東電工株式会社内 Osaka (JP). 秋山 恵子
(AKIYAMA, Keiko) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木
市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
Osaka (JP). 松下 喜一郎(MATSUSHITA, Kiichiro)
[JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1
番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務
所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒
5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3
ー 9 新大阪MTビル 1 号館 Osaka (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,
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, 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))

(54) Title: POLYIMIDE POROUS BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリイミド多孔質体及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a polyimide porous body with low relative permittivity, excellent heat resistance, and a fine cell structure; and a method for producing the polyimide porous body. The purpose of the present invention is also to provide: a polyimide porous body having extremely fine pore sizes so as to minimize reductions in insulation properties and mechanical strength specific to porous bodies; and a method for producing the polyimide porous body. This method for producing the polyimide porous body includes: a step for applying a polymer solution containing polyamide acid, a phase separation agent for separating the phases of the polyamide acid, an imidization catalyst, and a dehydrating agent, on a substrate, and drying the polymer solution to produce a phase-separated structure having a microphase-separated structure; a step for producing a porous body by removing the phase separation agent from the phase-separated structure; and a step for subjecting the polyamide acid in the porous body to imidization to synthesize a polyimide.

(57) 要約: 本発明は、耐熱性に優れ、微細セル構造を有し、かつ比誘電率の低いポリイミド多孔質体及びその製造方法を提供することを目的とする。さらには、多孔質体特有の機械的強度及び絶縁性の低下を抑制するために極めて微細な孔径を有するポリイミド多孔質体及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明のポリイミド多孔質体の製造方法は、ポリアミド酸、該ポリアミド酸と相分離する相分離剤、イミド化触媒、及び脱水剤を含有するポリマー溶液を基板上に塗布し、乾燥させてマイクロ相分離構造を有する相分離構造体を作製する工程、相分離構造体から前記相分離剤を除去して多孔質体を作製する工程、及び多孔質体中のポリアミド酸をイミド化させてポリイミドを合成する工程を含む。

WO 2012/169383 A1

明 細 書

発明の名称：ポリイミド多孔質体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微細気泡を有し、比誘電率が低く、かつ耐熱性に優れるポリイミド多孔質体及びその製造方法に関する。本発明のポリイミド多孔質体は、例えば、電子機器の回路基板などに好適に用いられる。

背景技術

[0002] 従来、プラスチックフィルムは高い絶縁性を有するために、信頼性の必要な部品又は部材、例えば回路基板、プリント配線基板等の電子・電気機器又は電子部品などに利用されている。最近では、電子・電気機器の高性能化及び高機能化に伴い、大量の情報を蓄積し、高速に処理及び伝達する電気機器分野では、これらに利用されているプラスチック材料にも高性能化が要求されている。特に高周波化に対応した電気的特性として、低誘電率化、低誘電正接が求められている。

[0003] 一般にプラスチック材料の比誘電率はその分子骨格により決定されるため、比誘電率を下げる試みとして分子骨格を変成する方法が考えられる。しかし分子骨格を変成しても比誘電率を下げるには限界がある。

[0004] 他の低誘電率化の試みとしては、空気の比誘電率が1であることを利用し、プラスチック材料を多孔化させ、その空孔率によって比誘電率を制御する技術が提案されている。

[0005] 従来の一般的な多孔質体の製造方法としては、乾式法及び湿式法などがあり、乾式法には、物理的方法及び化学的方法がある。一般的な物理的方法は、クロロフルオロカーボン類又は炭化水素類などの低沸点液体(発泡剤)をポリマーに分散させた後、加熱して発泡剤を揮発させることにより気泡を形成させるものである。また化学的方法は、ポリマーに発泡剤を添加してこれを熱分解することによって生じるガスによりセルを形成して発泡体を得るものである。

[0006] 例えば、特許文献1において、塩化メチレン、クロロホルム、及びトリクロロエタンなどの発泡剤を用いて、発泡ポリエーテルイミドを得ることが提案されている。

[0007] 更に近年は、孔径が小さく、セル密度の高い発泡体として、窒素又は二酸化炭素等の気体を高圧にてポリマー中に溶解させた後、圧力を解放し、ポリマーのガラス転移温度又は軟化点付近まで加熱することにより気泡を形成する方法が提案されている。この発泡法は、熱力学的に不安定な状態から核を形成し、この核を膨張成長させることで気泡を形成するものであり、今までにない微孔質の発泡体を得られるという利点がある。

[0008] 例えば、特許文献2では、前記方法をポリエーテルイミドに適用して、耐熱性を有する発泡体を得ることが提案されている。また、特許文献3では、前記方法をシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂に適用して、平均気泡サイズが0.1～20 μm の独立気泡を有する発泡体を得ることが提案されている。また、特許文献4では、二酸化炭素などの発泡剤を用いて発泡させた空孔率が10vol%以上である多孔質なプラスチックを含み、耐熱温度が100℃以上で、かつ誘電率が2.5以下である低誘電率プラスチック絶縁フィルムが提案されている。

[0009] しかし、前記物理的方法は、発泡剤として用いる物質の有害性、及び当該物質が引き起こすとされるオゾン層破壊など、環境へ及ぼす影響などが指摘されている。また数十 μm 以上の平均孔径を有する発泡体を得るには好適な方法であるが、微細かつ均一なセルを有する発泡体を得ることは困難である。

[0010] 一方、化学的方法は、発泡後、ガスを発生させた発泡剤の残渣が発泡体中に残存するおそれがあるため、電子・電気機器及び電子部品などの低汚染性が強く要求される用途には不向きである。

[0011] また、特許文献2に記載されている方法では、高圧ガスをポリマーに含浸する時に、圧力容器をポリマーのビカット軟化点又はその近傍まで加熱するので、減圧するときにはポリマーが熔融状態にある一方で高圧ガスが膨張し

やすいために、得られる発泡体の気泡サイズがあまり小さくならず、例えば、発泡体を回路基板などに用いる場合には、その厚みが厚くなったり、あるいはそのパターン化において微細化に限界が生じる。

[0012] 前記問題を解決するために、耐熱性のあるポリイミドなどのポリマーに添加剤を添加して特定のミクロ相分離構造を形成させ、両成分の揮発性(沸点)、熱分解、又は溶媒に対する溶解性の差を利用して、加熱と溶媒抽出とにより前記添加剤を除去することにより、極めて微細なセルを有し、かつ誘電率の低い多孔質体を得る方法が提案されている。例えば、特許文献5では、ポリイミド前駆体Aからなる連続相に分散性化合物Bからなる平均径10 μ m未満の非連続相が分散したミクロ相分離構造を有するポリマー組成物から、分散性化合物Bを除去した後、ポリイミド前駆体Aをポリイミドに変換して多孔質ポリイミドを製造する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：米国特許公報第4532263号

特許文献2：特開平6-322168号公報

特許文献3：特開平10-45936号公報

特許文献4：特開平9-100363号公報

特許文献5：特開2002-146085号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、耐熱性に優れ、微細セル構造を有し、かつ比誘電率の低いポリイミド多孔質体及びその製造方法を提供することにある。さらには、多孔質体特有の機械的強度及び絶縁性の低下を抑制するために極めて微細な孔径を有するポリイミド多孔質体及びその製造方法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

[0015] 即ち本発明は、ポリアミド酸、該ポリアミド酸と相分離する相分離化剤、イミド化触媒、及び脱水剤を含有するポリマー溶液を基板上に塗布し、乾燥させてミクロ相分離構造を有する相分離構造体を作製する工程、相分離構造体から前記相分離化剤を除去して多孔質体を作製する工程、及び多孔質体中のポリアミド酸をイミド化させてポリイミドを合成する工程を含むポリイミド多孔質体の製造方法、に関する。

[0016] 本発明者らは、ポリアミド酸、及び該ポリアミド酸と相分離する相分離化剤を含有するポリマー溶液に、イミド化触媒、及び脱水剤を添加しておくことにより、ポリイミド多孔質体の孔径を小さくすることができ、それにより、ポリイミド多孔質体の機械的強度及び絶縁性を向上できることを見出した。一般に、ポリイミドは有機溶媒に不溶であり、成形が困難なポリマーである。そのため、本発明では、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を原料として用い、多孔質体を形成した後にポリアミド酸をイミド化させてポリイミドを合成してポリイミド多孔質体を製造する方法を採用している。

[0017] 相分離構造体中の相分離化剤は、溶剤抽出又は加熱により除去することが好ましく、溶剤としては、液化二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は超臨界二酸化炭素を用いることが好ましい。

[0018] ポリアミド酸をイミド化させてポリイミドを合成する際の温度は300～400℃であることが好ましい。

[0019] 本発明の方法によって製造されるポリイミド多孔質体は、平均孔径が0.1～10 μ m、体積空孔率が20～90%、かつ比誘電率が1.4～2.0であることが好ましい。

[0020] また、本発明のポリイミド多孔質体基板は、前記ポリイミド多孔質体の少なくとも片面に金属箔を有するものである。

発明の効果

[0021] 本発明のポリイミド多孔質体は、ポリイミドにより形成されているため耐熱性に優れており、また微細セル構造を有しているため機械的強度及び絶縁性に優れており、しかも比誘電率が低いという特徴がある。そのため、本発

明のポリイミド多孔質体は、回路基板、プリント配線基板等の電子・電気機器又は電子部品などに好適に用いられる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0023] 本発明のポリイミド多孔質体の製造方法は、ポリアミド酸、該ポリアミド酸と相分離する相分離化剤、イミド化触媒、及び脱水剤を含有するポリマー溶液を基板上に塗布し、乾燥させてミクロ相分離構造を有する相分離構造体を作製する工程、相分離構造体から前記相分離化剤を除去して多孔質体を作製する工程、及び多孔質体中のポリアミド酸をイミド化させてポリイミドを合成する工程を含む。

[0024] ポリイミド多孔質体の連続相をポリイミドにより形成することにより、多孔質体の耐熱性を向上させることができる。

[0025] ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は公知のものを用いることができる。具体的には、ポリアミド酸は、有機溶媒中で有機テトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物(ジアミン)とを0～90℃で1～24時間反応させることにより合成できる。有機溶媒としては、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-ジメチルホルムアミド、及びジメチルスルホキシドなどの極性溶媒が挙げられる。

[0026] 有機テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-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酸二無水物、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)エーテル二無水物、及びビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、得られるポリイミド多孔質体の強度特性が優れるという観点から、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカ

ルボン酸二無水物を用いることが好ましい。

[0027] ジアミノ化合物としては、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*N*-シリル化ジアミン、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、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、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(4-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、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2-ジメチルビフェニル、及び2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルなどが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、ポリイミド多孔質体の剛性を向上させるためには、*p*-フェニレンジアミンを用いることが好ましく、ポリイミド多孔質体の柔軟性を向上させるためには、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いることが好ましい。

[0028] 相分離化剤は、ミクロ相分離構造の非連続相を構成する成分であり、ポリアミド酸と混合した場合にミクロ相分離構造を形成可能な成分であって、加熱により揮発(蒸発)するか、加熱により分解(例えば炭化)するか、又は溶剤で抽出可能な成分であれば特に限定されない。

[0029] 相分離化剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、及びポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールの片末端又は両末端メチル封鎖物；ポリアルキレングリコールの片末端又は両末端(メタ)アクリレート封鎖物；ウレタンプレポリマー；フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、及びオリゴエステル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系化合物などが挙げられる。これらは

1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0030] 相分離化剤の分子量は特に制限はないが、後の除去操作が容易になることから、重量平均分子量が100～10000であることが好ましく、より好ましくは150～2000である。重量平均分子量が100未満の場合には、ポリアミド酸と相分離し難くなり、一方、重量平均分子量が10000を超える場合には、ミクロ相分離構造が大きくなりすぎたり、相分離構造体中から除去し難くなる傾向にある。

[0031] ポリイミド多孔質体の平均孔径、体積空孔率、孔径分布などは、使用するポリアミド酸、相分離化剤などの原料の種類や配合比率、及び相分離時における加熱温度や加熱時間などの条件により変化するため、目的とする平均孔径、体積空孔率、孔径分布を得るために系の相図を作成して最適な条件を選択することが好ましい。

[0032] 平均孔径が0.1～10 μ m、体積空孔率が20～90%であるポリイミド多孔質体を作製するためには、ポリアミド酸100重量部に対して相分離化剤を25～500重量部用いることが好ましく、より好ましくは25～300重量部であり、さらに好ましくは50～200重量部である。

[0033] イミド化触媒としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソキノリン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、及びルチジンなどの第3級アミン；1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、及び1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7などの有機塩基が挙げられる。

[0034] イミド化触媒の添加量は、ポリアミド酸ユニット1モル当量に対して0.05～3モル当量程度であり、好ましくは0.1～1モル当量である。イミド化触媒の添加量が0.05モル当量未満の場合はイミド化が十分に進行せず、目的とするポリイミド多孔質体を得にくい傾向にある。一方、3モル当

量を超えて添加してもポリイミド多孔質体の構造及び特性に変化はない。なお、本発明において、ポリアミド酸ユニットとは、一つの有機テトラカルボン酸二無水物と一つのジアミノ化合物との反応により生成する繰り返し構造単位をいう。

[0035] 脱水剤としては、例えば、有機カルボン酸無水物、N，N'－ジアルキルカルボジイミド類、低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、及びチオニルハロゲン化物などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかで、有機カルボン酸無水物を用いることが好ましい。

[0036] 有機カルボン酸無水物としては、例えば、無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、吉草酸無水物、芳香族モノカルボン酸無水物（例えば、安息香酸無水物、ナフトエ酸無水物等）、蟻酸無水物、脂肪族ケテン類（例えば、ケテン、ジメチルケテン等）の無水物、これらの分子間無水物、及びこれらの混合物などが挙げられる。

[0037] 脱水剤の添加量は、ポリアミド酸ユニット1モル当量に対して0.05～4モル当量程度であり、好ましくは0.1～2モル当量である。脱水剤の添加量が0.05モル当量未満の場合は、イミド化が起こりにくくなり、微細セル構造のポリイミド多孔質体を得にくい傾向にある。一方、4モル当量を超える場合は、イミド化が急激に進行し、ポリマー溶液がゲル化しやすくなるため製造工程に支障が生じる。

[0038] ポリマー溶液は、前記各成分と溶媒とを混合して調製する。溶媒としては、例えば、トルエン、及びキシレンなどの芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、及びアセトンなどのケトン類；N－メチル－2－ピロリドン、ジメチルアセトアミド、及びジメチルホルムアミドなどのアミド類などが挙げられる。溶媒の使用量は、ポリアミド酸100重量部に対して200～2000重量部程度であり、好ましくは300～1000重量部であり、より好ましくは350～600重量部である。

- [0039] 本発明のポリイミド多孔質体の製造方法においては、まず、前記ポリマー溶液を基板上に塗布し、乾燥させてミクロ相分離構造を有する相分離構造体（例えば、シート状、フィルム状）を作製する。
- [0040] 基材としては、平滑な表面を有するものであれば特に制限されず、例えば、PET、PE、及びPPなどのプラスチックフィルム；ガラス板；ステンレス、銅、及びアルミニウムなどの金属板が挙げられる。連続して相分離構造体を製造するために、ベルト状の基材を用いてもよい。
- [0041] ポリマー溶液を基材上に塗布する方法は特に制限されず、連続的に塗布する方法としては、例えば、ワイヤーバー、キスコート、及びグラビアなどが挙げられ、バッチで塗布する方法としては、例えば、アプリケーションター、ワイヤーバー、及びナイフコーターなどが挙げられる。
- [0042] 基板上に塗布したポリマー溶液を乾燥させて溶媒を蒸発させることにより、相分離化剤がミクロ相分離した相分離構造体を得られる。溶媒を蒸発（乾燥）させる際の温度は特に制限されず、用いた溶媒の種類により適宜調整すればよいが、通常60～200℃である。ミクロ相分離構造は、通常、ポリマー成分を海、相分離化剤を島とする海島構造となる。
- [0043] 次に、相分離構造体からミクロ相分離した相分離化剤を除去して多孔質体を作製する。なお、相分離化剤を除去する前に相分離構造体を基材から剥離しておいてもよい。
- [0044] 相分離構造体から相分離化剤を除去する方法は特に制限されず、例えば、加熱により揮発（蒸発）させる方法、加熱により分解（例えば炭化）する方法、及び溶剤で抽出する方法などが挙げられる。これら方法は、組み合わせて行ってもよい。
- [0045] 相分離化剤を加熱により揮発又は分解する方法の場合、加熱温度は、相分離化剤の沸点又は分解温度に応じて適宜調整できるが、通常100℃以上、好ましくは100～500℃であり、より好ましくは250～450℃である。相分離化剤の除去効率を高めるために、減圧下（例えば、1 mmHg以下）で行うことが好ましい。加熱による揮発又は分解操作と抽出操作とを組

み合わせて行くと、一方の操作では除去できない相分離化剤の残渣を他の操作により完全に取り除くことができるため、比誘電率の極めて低い多孔質体を得ることができる。なお、相分離化剤を加熱により揮発又は分解除去すると同時に多孔質体中のポリアミド酸をイミド化（脱水閉環反応）させてポリイミドを合成してもよい。

[0046] 相分離化剤を溶剤で抽出する方法の場合、溶剤は、相分離化剤に対して良溶媒であり、かつポリマー成分を溶解しないものを用いる必要があり、例えば、トルエン、エタノール、酢酸エチル、及びヘプタンなどの有機溶剤、液化二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、超臨界二酸化炭素などが挙げられる。液化二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、及び超臨界二酸化炭素は、相分離構造体内に浸透しやすいため相分離化剤を効率よく除去することができる。

[0047] 溶剤として液化二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は超臨界二酸化炭素を用いる場合には、通常、圧力容器を用いる。圧力容器としては、例えば、バッチ式の圧力容器、耐圧性のシート繰り出し・巻き取り装置を有する圧力容器などを用いることができる。圧力容器には、通常、ポンプ、配管、及びバルブなどにより構成される二酸化炭素供給手段が設けられている。

[0048] 液化二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は超臨界二酸化炭素で相分離化剤を抽出する際の温度及び圧力は、二酸化炭素が各状態となる温度及び圧力であればよいが、通常、 $20 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 、 $7.3 \sim 100\text{MPa}$ であり、好ましくは $25 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $10 \sim 50\text{MPa}$ である。

[0049] 抽出は、相分離構造体を入れた圧力容器内に、液化二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は超臨界二酸化炭素を連続的に供給・排出して行ってもよく、圧力容器を閉鎖系（投入した相分離構造体と、液化二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は超臨界二酸化炭素とが容器外に移動しない状態）にして行ってもよい。亜臨界二酸化炭素、又は超臨界二酸化炭素を用いた場合には、相分離構造体の膨潤が促進され、かつ不溶化した相分離化剤の拡散係数の向上によって効率的に相分離構造体から相分離化剤が除去される。液化二酸化炭素を用いた場合には、前記拡散係数は低下するが、相分離構造体内への浸透性

が向上するため効率的に相分離構造体から相分離化剤が除去される。

[0050] 抽出時間は、抽出時の温度、圧力、相分離化剤の配合量、及び相分離構造体の厚みなどにより適宜調整する必要があるが、通常、1～10時間であり、好ましくは2～10時間である。

[0051] 一方、溶剤として有機溶剤を用いて抽出する場合、大気圧下で相分離化剤を除去できるため、超臨界二酸化炭素などを用いて抽出する場合に比べて多孔質体の変形を抑制できる。また、抽出時間を短縮することもできる。さらに、有機溶剤中に順次、相分離構造体を通すことにより、連続的に相分離化剤の抽出処理を行うことができる。

[0052] 有機溶剤を用いた抽出方法としては、例えば、有機溶剤中に相分離構造体を浸漬する方法、相分離構造体に有機溶剤を吹き付ける方法などが挙げられる。相分離化剤の除去効率の観点から浸漬法が好ましい。また、数回に亘って有機溶剤を交換したり、攪拌しながら抽出することで効率的に相分離化剤を除去することができる。

[0053] その後、多孔質体中のポリアミド酸をイミド化（脱水閉環反応）させてポリイミドを合成してポリイミド多孔質体を製造する。

[0054] 本発明においては、多孔質体中にイミド化触媒及び脱水剤を添加しているため、効率よくポリイミドを合成することができる。ポリイミドを合成する際の温度は、300～400℃であることが好ましい。

[0055] 本発明の製造方法により得られるポリイミド多孔質体は、耐熱性に優れ、平均孔径が極めて小さく、しかも比誘電率が極めて低いという特徴がある。具体的には、本発明のポリイミド多孔質体は、平均孔径が0.1～10 μm 程度（機械的強度及び絶縁性の観点から好ましくは0.1～5 μm 、より好ましくは0.2～2 μm ）、体積空孔率が20～90%程度（好ましくは40～90%、より好ましくは50～85%）、かつ比誘電率が1.4～2.0程度（好ましくは1.5～1.9）のものである。

[0056] ポリイミド多孔質体の形状は用途により適宜変更できるが、シート状又はフィルム状の場合、厚さは通常1～500 μm であり、好ましくは10～1

50 μm であり、より好ましくは30～150 μm である。

[0057] また、ポリイミド多孔質体の引張弾性率は、1000～6000 MPaであることが好ましく、より好ましくは3000～5500 MPaである。

[0058] また、ポリイミド多孔質体の絶縁破壊電圧は、20 kV/mm以上であることが好ましく、より好ましくは30 kV/mm以上であり、さらに好ましくは40 kV/mm以上である。上限値は通常200 kV/mm程度であるが、150 kV/mm程度の場合もある。

[0059] 前記ポリイミド多孔質体の少なくとも片面に金属箔を設けたポリイミド多孔質体基板は、耐熱性、機械的強度、及び絶縁性に優れており、回路基板、プリント配線基板等の電子・電気機器又は電子部品などに好適に用いられる。

実施例

[0060] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

[0061] [測定及び評価方法]

(平均孔径の測定)

作製したポリイミド多孔質体を液体窒素で冷却し、刃物を用いてシート面に対して垂直に切断してサンプルを作製した。サンプルの切断面にAu蒸着処理を施し、該切断面をSEMで観察した。その画像を画像処理ソフト（三谷商事（株）製、WinROOF）で二値化処理し、気泡部と樹脂部とに分離して気泡の直径を測定した。50個の気泡について直径をそれぞれ測定し、その平均値を平均孔径とした。

[0062] (体積空孔率の測定)

電子比重計（アルファーマラージュ社製、MD-300S）を用いて作製したポリイミド多孔質体と無孔質体の比重をそれぞれ測定し、下記式により体積空孔率を計算した。

体積空孔率（％）＝{1－（ポリイミド多孔質体の比重）／（無孔質体の比重）}×100

[0063] (引張弾性率の測定)

作製したポリイミド多孔質体を、J I S K 6 2 5 1の規格に準拠した3号形のダンベル形状に打ち抜いたサンプルを用い、100mm/minの速度で引張試験を行って引張弾性率を測定した。測定機器として、引張圧縮試験機(エー・アンド・ディー社製、テンシロン RTG1210)を使用した。サンプルの体積空孔率を補正するため、下記式を用いてバルク弾性率を算出した。

$$\text{バルク弾性率 (MPa)} = \text{測定値} / (1 - \text{体積空孔率} / 100)$$

[0064] (絶縁破壊電圧の評価)

J I S C 2 1 1 0の規格に準拠した方法により、作製したポリイミド多孔質体の絶縁破壊電圧試験を行った。昇圧速度は1kV/secとした。

[0065] (比誘電率の測定)

空洞共振器摂動法により、周波数1GHzにおける複素誘電率を測定し、その実数部を比誘電率とした。測定機器は、円筒空洞共振機(アジレント・テクノロジー社製「ネットワークアナライザ N5230C」、関東電子応用開発社製「空洞共振器1GHz」)を用い、短冊状のサンプル(サンプルサイズ2mm×70mm長さ)を用いて測定した。

[0066] 実施例1

1000mlの4つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 785.3g、p-フェニレンジアミン(PDA)44.1g、及び4,4'-ジアニソジフェニルエーテル(DDE)20.4gを加え、常温で攪拌しながら溶解させた。次いで、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)150.2gを加え、25℃で1時間反応させた後、75℃で25時間加熱することによりB型粘度計による溶液粘度が160Pa・sのポリアミド酸溶液(固形分濃度20wt%)を得た。得られたポリアミド酸溶液に、イミド化触媒として2-メチルイミダゾール0.832g(ポリアミド酸ユニット1モル当量に対して0.2モル当量)、及び脱水剤として安息香酸無水物2.32g(ポリアミド酸ユニット1モル当量に対して

0.2モル当量)を添加した。

[0067] 前記ポリアミド酸溶液に、重量平均分子量400のポリプロピレングリコールをポリアミド酸溶液100重量部に対して20重量部添加し、攪拌して透明な均一のポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をアプリケーションナーを用いて、PETフィルム上に塗布し、その後85℃で15分乾燥させてNMPを蒸発除去し、ミクロ相分離構造を有する相分離構造体を作製した。この相分離構造体を500ccの耐圧容器に入れ、25℃の雰囲気中、25MPaに加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約15リットル/分の流量でCO₂を注入、排気してポリプロピレングリコールを抽出する操作を5時間行って多孔質体を得た。その後、多孔質体を340℃で1時間加熱し、ポリイミド多孔質体を作製した。

[0068] 実施例2

実施例1において、重量平均分子量400のポリプロピレングリコールの代わりに重量平均分子量250のポリプロピレングリコールを添加した以外は実施例1と同様の方法でポリイミド多孔質体を作製した。

[0069] 実施例3

実施例1において、イミド化触媒として2-メチルイミダゾールの代わりにイソキノリン1.308g(ポリアミド酸ユニット1モル当量に対して0.2モル当量)を添加し、また重量平均分子量400のポリプロピレングリコールの代わりに重量平均分子量250のポリプロピレングリコールを添加した以外は実施例1と同様の方法でポリイミド多孔質体を作製した。

[0070] 実施例4

実施例1において、イミド化触媒として2-メチルイミダゾールの代わりにトリエチルアミン1.026g(ポリアミド酸ユニット1モル当量に対して0.2モル当量)を添加し、また重量平均分子量400のポリプロピレングリコールの代わりに重量平均分子量250のポリプロピレングリコールを添加した以外は実施例1と同様の方法でポリイミド多孔質体を作製した。

[0071] 実施例5

実施例 1 において、イミド化触媒として 2-メチルイミダゾールの代わりにイソキノリン 1.308 g (ポリアミド酸ユニット 1 モル当量に対して 0.2 モル当量)、及び脱水剤として安息香酸無水物の代わりに無水酢酸 1.034 g (ポリアミド酸ユニット 1 モル当量に対して 0.2 モル当量)を添加し、また重量平均分子量 400 のポリプロピレングリコールの代わりに重量平均分子量 250 のポリプロピレングリコールを添加した以外は実施例 1 と同様の方法でポリイミド多孔質体を作製した。

[0072] 実施例 6

実施例 1 において、脱水剤として安息香酸無水物の代わりに無水酢酸 1.034 g (ポリアミド酸ユニット 1 モル当量に対して 0.2 モル当量)を添加し、また重量平均分子量 400 のポリプロピレングリコールの代わりに重量平均分子量 250 のポリプロピレングリコールを添加した以外は実施例 1 と同様の方法でポリイミド多孔質体を作製した。

[0073] 実施例 7

実施例 1 において、イミド化触媒として 2-メチルイミダゾールの代わりにトリエチルアミン 1.026 g (ポリアミド酸ユニット 1 モル当量に対して 0.2 モル当量)、及び脱水剤として安息香酸無水物の代わりに無水酢酸 1.034 g (ポリアミド酸ユニット 1 モル当量に対して 0.2 モル当量)を添加し、また重量平均分子量 400 のポリプロピレングリコールの代わりに重量平均分子量 250 のポリプロピレングリコールを添加した以外は実施例 1 と同様の方法でポリイミド多孔質体を作製した。

[0074] 比較例 1

実施例 1 において、ポリアミド酸溶液にイミド化触媒及び脱水剤を添加しなかった以外は実施例 1 と同様の方法でポリイミド多孔質体を作製した。

[0075] 比較例 2

実施例 1 において、ポリアミド酸溶液にイミド化触媒及び脱水剤を添加せず、重量平均分子量 400 のポリプロピレングリコールの代わりに重量平均分子量 250 のポリプロピレングリコールを添加した以外は実施例 1 と同様

の方法でポリイミド多孔質体を作製した。

[0076] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
イミド化触媒 (モル当量)	0.2	0.2				0.2			
	2-メチルイミダゾール		0.2		0.2				
	イソキノリン			0.2			0.2		
脱水剤 (モル当量)	0.2	0.2	0.2	0.2					
	安息香酸無水物								
	無水酢酸				0.2	0.2	0.2		
ポリプロピレングリコール (重量部)	20							20	
	重量平均分子量400	20	20	20	20	20	20		20
	重量平均分子量250			3.4	4.8	4.5	4.4	6.4	6.1
平均孔径 (μm)	3.0	1.5	4.7	68	58	71	67	68	67
体積空隙率 (%)	83	68	63						
引張弾性率 (MPa)	3653	5266	2879	2990	3878	3166	3078	1853	4061
絶縁破壊電圧 (kV/mm)	40	127	31	35	48	28	26	20	25
比誘電率	1.6	1.9	2.0	1.9	2.1	1.8	2.0	2.0	2.2

産業上の利用可能性

[0077] 本発明のポリイミド多孔質体は、回路基板、プリント配線基板等の電子・電気機器又は電子部品などに好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド酸、該ポリアミド酸と相分離する相分離化剤、イミド化触媒、及び脱水剤を含有するポリマー溶液を基板上に塗布し、乾燥させてミクロ相分離構造を有する相分離構造体を作製する工程、相分離構造体から前記相分離化剤を除去して多孔質体を作製する工程、及び多孔質体中のポリアミド酸をイミド化させてポリイミドを合成する工程を含むポリイミド多孔質体の製造方法。
- [請求項2] 相分離化剤を溶剤抽出により除去する請求項1記載のポリイミド多孔質体の製造方法。
- [請求項3] 溶剤が液化二酸化炭素、亜臨界二酸化炭素、又は超臨界二酸化炭素である請求項2記載のポリイミド多孔質体の製造方法。
- [請求項4] 相分離化剤を加熱により除去する請求項1記載のポリイミド多孔質体の製造方法。
- [請求項5] ポリイミドを合成する工程における温度が300～400℃である請求項1～4のいずれかに記載のポリイミド多孔質体の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の方法によって製造されるポリイミド多孔質体。
- [請求項7] 平均孔径が0.1～10 μ m、体積空孔率が20～90%、かつ比誘電率が1.4～2.0である請求項6記載のポリイミド多孔質体。
- [請求項8] 請求項6又は7記載のポリイミド多孔質体の少なくとも片面に金属箔を有するポリイミド多孔質体基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/26(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)

C08J9/00-9/42

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-081225 A (Nitto Denko Corp.), 27 March 2001 (27.03.2001), claims; paragraphs [0018] to [0032] & EP 1085041 A1 & US 6387969 A1	1-8 1-8
X Y	JP 2003-026850 A (Nitto Denko Corp.), 29 January 2003 (29.01.2003), claims; paragraphs [0019] to [0021], [0042] to [0044], [0065] & EP 1471103 A1 & US 2004/0101626 A1 & WO 2003/006542 A1	1-8 1-8
Y	WO 2011/043467 A1 (Ube Industries, Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraph [0024] (Family: none)	1-8

☒ 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
07 August, 2012 (07.08.12)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063633

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 2000-319442 A (Ube Industries, Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), paragraphs [0030], [0032] (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/26(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（I P C））

Int.Cl. C08J9/00-9/42

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 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
X Y	JP 2001-081225 A（日東電工株式会社）2001.03.27, 特許請求の範囲, [0018]-[0032] & EP 1085041 A1 & US 6387969 A1	1-8 1-8
X Y	JP 2003-026850 A（日東電工株式会社）2003.01.29, 特許請求の範囲, [0019]-[0021], [0042]-[0044], [0065] & EP 1471103 A1 & US 2004/0101626 A1 & WO 2003/006542 A1	1-8 1-8

☒ 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

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

前田 知也

4 S

4 1 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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
Y	WO 2011/043467 A1 (宇部興産株式会社) 2011. 04. 14, [0024] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2000-319442 A (宇部興産株式会社) 2000. 11. 21, [0030], [0032] (ファミリーなし)	7