

(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
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/013627 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *C09J 7/00* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *C09J 179/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071012
- (22) 国際出願日: 2015年7月23日(23.07.2015)
- (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 2014-150318 2014年7月24日(24.07.2014) JP
特願 2014-150322 2014年7月24日(24.07.2014) JP
- (71) 出願人: 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: 高澤 亮一 (TAKASAWA, Ryoichi); 〒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). 三浦 則男 (MIURA, Norio); 〒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). 横沢 伊裕 (YOKOZAWA, Tadahiho); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸8

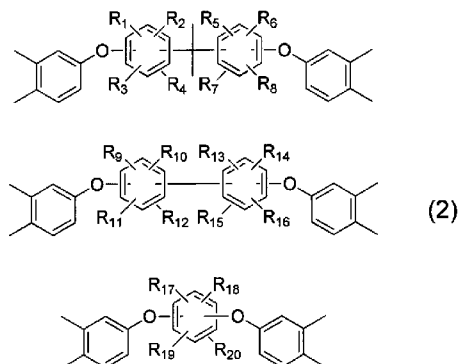
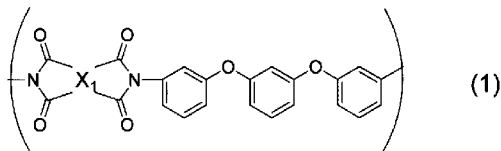
— 1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 三浦 徹 (MIURA, Toru); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸8—1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 渡辺 英明 (WATANABE, Hideaki); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸8—1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外 (ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町2丁目13番11号 サンアイ茅場町ビル4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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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,

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER POLYIMIDE FILM, METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER POLYIMIDE FILM, POLYIMIDE LAMINATE PRODUCED USING SAID MULTILAYER POLYIMIDE FILM, AND CO-POLYIMIDE WHICH CAN BE USED IN SAID PRODUCTS

(54) 発明の名称: 多層ポリイミドフィルム、多層ポリイミドフィルムの製造方法、それを用いたポリイミド積層体、及びそれらに用いられる共重合ポリイミド



(57) Abstract: Disclosed is a multilayer polyimide film which comprises a layer (A) containing a thermoplastic polyimide (A) having a glass transition temperature of lower than 240°C and a layer (B) containing a heat-resistant polyimide (B) having a glass transition temperature of 240°C or higher, said multilayer polyimide film being characterized in that the thermoplastic polyimide (A) is a polyimide having a repeating unit represented by general formula (1). [In the formula, X₁ represents a residue of a tetracarboxylic acid and is selected from groups represented by general formula (2) (wherein R₁ to R₂₀ independently represent a hydrogen atom, an alkyl group or a halogen atom).]

(57) 要約: ガラス転移温度が240°C未満の熱可塑性ポリイミド(A)を含有する層(A)と、ガラス転移温度が240°C以上の耐熱性ポリイミド(B)を含有する層(B)とを含む多層ポリイミドフィルムであって、熱可塑性ポリイミド(A)が、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミドであることを特徴とする多層ポリイミドフィルムが開示される。〔式中、X₁は、一般式(2)で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕〔式中のR₁~R₂₀は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

多層ポリイミドフィルム、多層ポリイミドフィルムの製造方法、それを用いたポリイミド積層体、及びそれらに用いられる共重合ポリイミド

技術分野

[0001] 本発明は、従来のポリイミドフィルム製造方法により容易に得られ、低温・短時間で接着可能であり、高耐熱性及び高接着強度を実現する新たな多層ポリイミドフィルム、多層ポリイミドフィルムの製造方法、及びそれを用いたポリイミド積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それらに伴って用いられる電子部品に対する小型化、軽量化が求められてきている。そのため半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料または配線部品も、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められるようになってきた。特に、半導体パッケージ等の高密度実装材料や多層FPC等のプリント配線板材料として好適に用いることのできる、良好な接着性を示す材料が求められている。また、電子デバイスの高周波化に伴い、回路基板、特に回路を形成する金属と隣接する絶縁層の低誘電正接化が強く求められている。

[0003] 従来、半導体パッケージやその他実装材料において、良好な耐熱性、接着性を示すエポキシ系樹脂が広く用いられていたが、誘電正接が大きく、高周波化への対応が困難となっていた。一方、誘電正接が小さい樹脂として、例えば、特許文献1には、4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸無水物)(BPADA)と、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)をはじめとする特定のジアミンから得られるポリイミドが報告されている。同様に、特許文献3、4にもBPADAとAPBから得られるポリイミドが報告されている。特許文献2には、低線膨張性ポリイミド層の表層に、4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデ

ンジフェノキシ)ビス(フタル酸無水物)(BPADA)、オキシジアニリン(ODA)を主成分とした熱可塑ポリイミド層を配したポリイミドフィルムとその積層体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2005-42091号公報
特許文献2：特表2006-521221号公報
特許文献3：特開2003-306649号公報
特許文献4：特開2004-155911号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 特許文献1および、特許文献3、4記載のBPADAとAPBからなるポリイミドは、ガラス転移温度が175℃程度と低いため、250℃以上の熱処理を伴う連続的なフィルム製造プロセスでは、平滑なフィルムを得ることは困難である。一方、特許文献2記載の技術では、平面性に優れるポリイミドフィルムは得られるものの、熱可塑ポリイミドのガラス転移温度は、200℃以上であり、貼り合せを行うには300～350℃の加熱が必要であった。
- [0006] これらのことから、従来のポリイミドフィルム製造方法により容易に得られ、低温・短時間で接着可能であり、高耐熱性及び高接着強度を実現する新たな多層ポリイミドフィルムが必要とされていた。
- [0007] 本発明は、従来のポリイミドフィルム製造方法により容易に得られ、低温・短時間で接着可能であり、高耐熱性及び高接着強度を実現する新たな多層ポリイミドフィルム、多層ポリイミドフィルムの製造方法、及びそれを用いたポリイミド積層体を提供することを目的とする。また低誘電特性があることも好ましい。

課題を解決するための手段

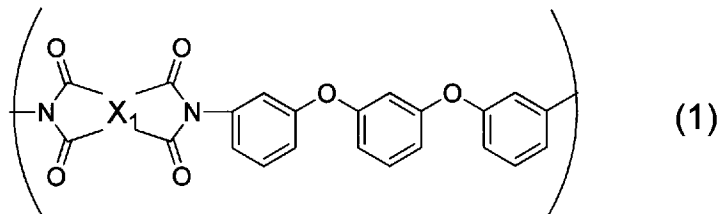
[0008] そこで、本発明者らは、鋭意研究を行った結果、熱可塑性ポリイミド層（A）にBPADAとAPB等を主成分とするポリイミドを用い、さらに耐熱性ポリイミド層（B）との多層ポリイミドとすることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

[0009] すなわち、本発明は、以下の事項に関する。

[0010] 1. ガラス転移温度が240℃未満の熱可塑性ポリイミド（A）を含有する層（A）と、ガラス転移温度が240℃以上の耐熱性ポリイミド（B）を含有する層（B）とを含む多層ポリイミドフィルムであって、

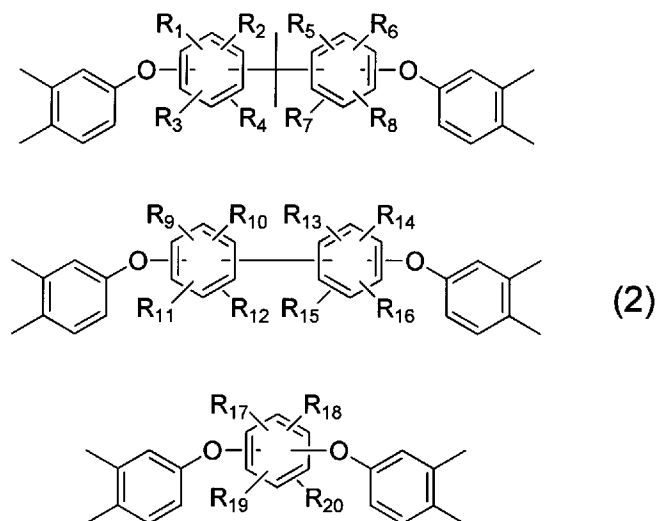
熱可塑性ポリイミド（A）が、一般式（1）で表される繰り返し単位を有するポリイミドであることを特徴とする多層ポリイミドフィルム。

[0011] [化1]



〔式中、X₁は、一般式（2）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[0012] [化2]



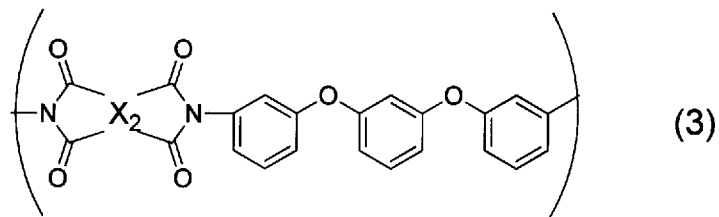
〔式中のR₁～R₂₀は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表

す。]

[0013] 2. 前記熱可塑性ポリイミド(A)のガラス転移温度が200℃未満であることを特徴とする上記項1に記載の多層ポリイミドフィルム。

[0014] 3. 前記熱可塑性ポリイミド(A)が、前記の一般式(1)で表される繰り返し単位と一般式(3)で表される繰り返し構造を有する共重合ポリイミドであることを特徴とする上記項1又は2に記載の多層ポリイミドフィルム。

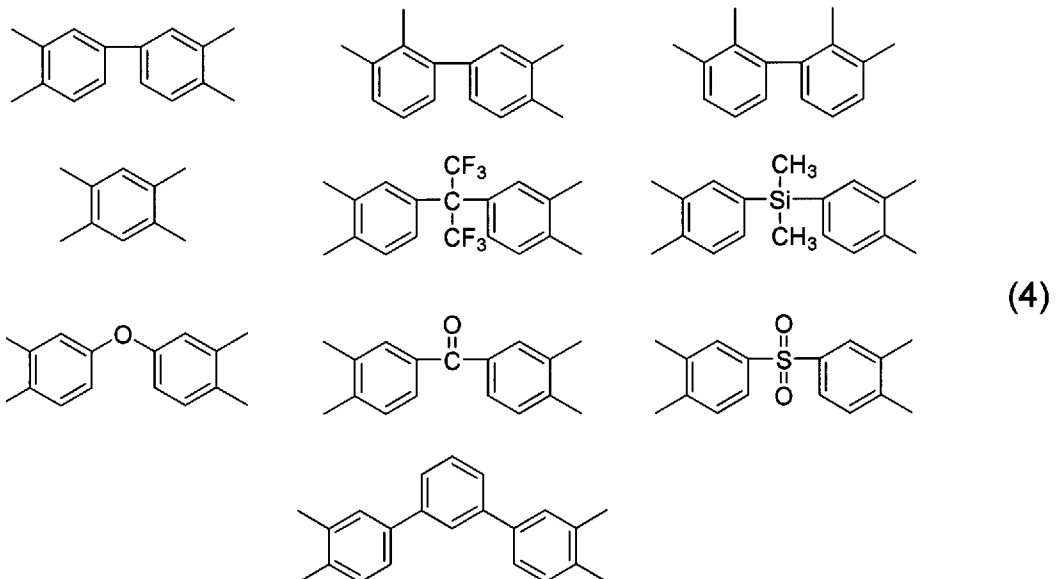
[0015] [化3]



[式中のX₂は、一般式(2)を除くテトラカルボン酸の残基である。]

[0016] 4. 前記一般式(3)のX₂が一般式(4)で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基であることを特徴とする上記項3に記載の多層ポリイミドフィルム。

[0017] [化4]



[0018] 5. 式:

一般式（１）のモル数／（一般式（１）のモル数 ＋ 一般式（３）のモル数）

で計算される値が０．５０以上、１．００未満である上記項３又は４に記載の多層ポリイミドフィルム。

[0019] ６． 前記耐熱性ポリイミド（Ｂ）は、ポリイミドを構成するテトラカルボン酸残基とジアミン残基が、

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、及び１，４－ヒドロキノンジベンゾエート－３，３′，４，４′－テトラカルボン酸二無水物より選ばれる少なくとも１種含むテトラカルボン酸成分に基づくテトラカルボン酸残基と、

p－フェニレンジアミン、４，４′－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、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、m－トリジン及び４，４′－ジアミノベンズアニリドより選ばれる成分を少なくとも１種含むジアミン成分に基づくジアミン残基と

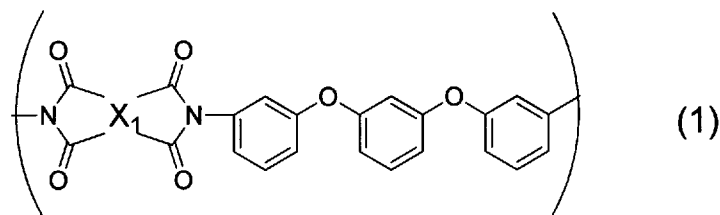
からなるポリイミドであることを特徴とする上記項１～５のいずれか１項に記載の多層ポリイミドフィルム。

[0020] ７． 多層ポリイミドフィルムの層構成として、熱可塑性ポリイミド層（Ａ）、耐熱性ポリイミド層（Ｂ）、熱可塑性ポリイミド層（Ａ）の順で積層された構成を有することを特徴とする上記項１～６のいずれか１項に記載の多層ポリイミドフィルム。

[0021] ８． 熱可塑性ポリイミド層（Ａ）と、耐熱性ポリイミド層（Ｂ）とを含む多層ポリイミドフィルムを得る製造方法であって、

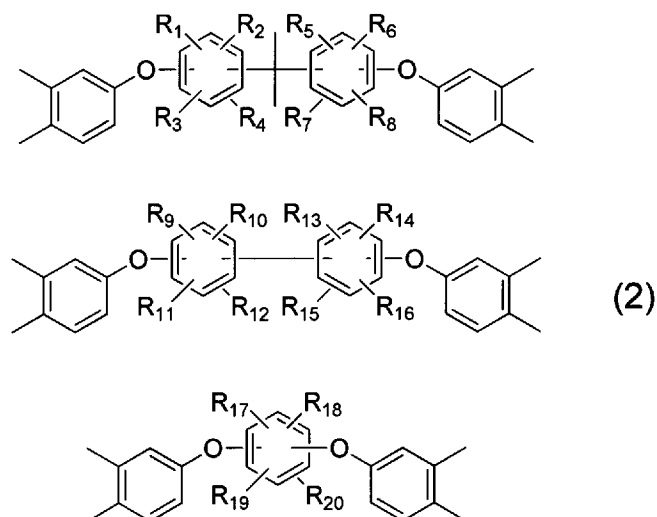
すくなくとも、一般式（１）で表される繰り返し単位を有する熱可塑性ポリイミド（Ａ）の前駆体にあたる熱可塑性ポリイミド前駆体（a）の層と、耐熱性ポリイミド（Ｂ）の前駆体にあたる耐熱性ポリイミド前駆体（b）の層を有する多層ポリイミド前駆体フィルムをイミド化して製造することを特徴とする多層ポリイミドフィルムの製造方法。

[0022] [化5]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[0023] [化6]



〔式中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

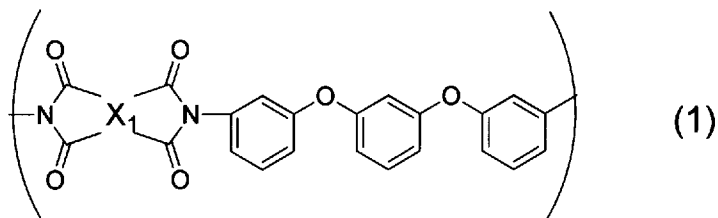
[0024] ９． 前記耐熱性ポリイミド前駆体（ｂ）の層に、前記熱可塑性ポリイミド前駆体（ａ）の溶液を塗工し、あるいは前記熱可塑性ポリイミド前駆体（ａ）の層に、前記耐熱性ポリイミド前駆体（ｂ）の溶液を塗工し、多層ポリイミド前駆体フィルム得ることを特徴とする上記項８に記載の多層ポリイミドフィルムの製造方法。

[0025] １０． 前記熱可塑性ポリイミド前駆体（ａ）の溶液と、前記耐熱性ポリイミド前駆体（ｂ）の溶液を多層に押し出すことを特徴とする上記項８に記載の多層ポリイミドフィルムの製造方法。

[0026] １１． ガラス転移温度が 240°C 以上の耐熱性ポリイミド（Ｂ）を含有

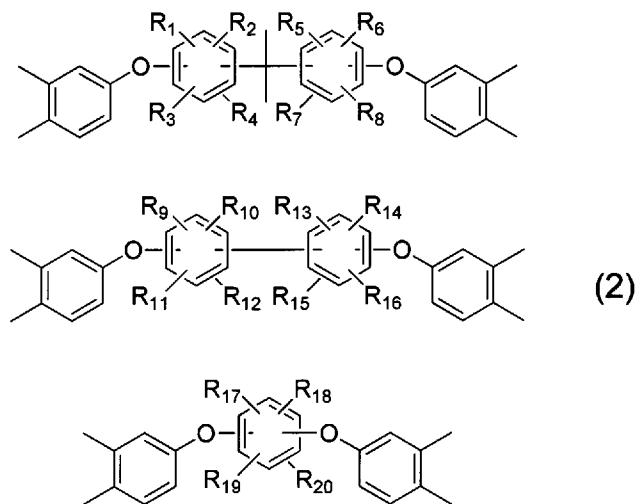
する層（Ｂ）を有するポリイミドフィルムに、一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含むガラス転移温度が２４０℃未満の熱可塑性ポリイミド（Ａ）の前駆体にあたる熱可塑性ポリイミド前駆体（ａ）の溶液を塗工し、イミド化することを特徴とする多層ポリイミドフィルムの製造方法。

[0027] [化7]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[0028] [化8]

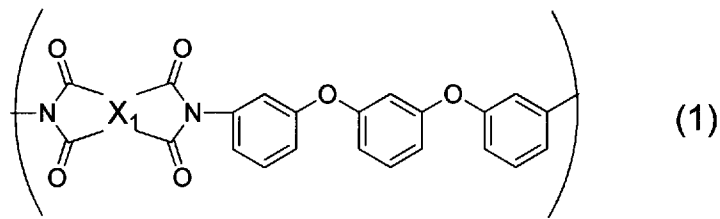


〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

[0029] １２． 一般式（１）で表される繰り返し単位を有するガラス転移温度が２４０℃未満の熱可塑性ポリイミド（Ａ）を含有する層（Ａ）を有するポリイミドフィルムと、ガラス転移温度が２４０℃以上の耐熱性ポリイミド（Ｂ）を含有する層（Ｂ）を有するポリイミドフィルムを貼り合せることを特徴

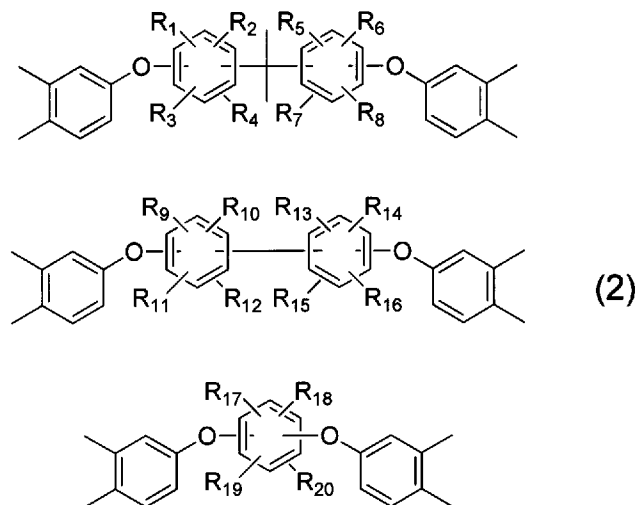
とする多層ポリイミドフィルムの製造方法。

[0030] [化9]



〔式中の X_1 は、一般式(2)で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[0031] [化10]



〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

[0032] 13. 上記項1～7のいずれかに記載の多層ポリイミドフィルム又は上記項8～12のいずれかに記載の製造方法で製造される多層ポリイミドフィルムの片面または両面に、金属層、無機層、有機層のいずれかが積層されたことを特徴とするポリイミド積層体。

[0033] 14. 1) ガラス転移温度が240℃以上の耐熱性ポリイミド(B')を含む層(B')を含むポリイミドフィルム(B')の片面、または両面に、導体の回路パターンを形成する工程、および

2) この回路パターンが形成されたポリイミドフィルム(B')と、ガ

ラス転移温度が240℃未満の熱可塑性ポリイミド(A')を含有する層(A')を少なくとも1層含むポリイミドフィルム(A')と、を重ね、温度240℃以下で加熱圧着する工程

含むことを特徴とするフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法。

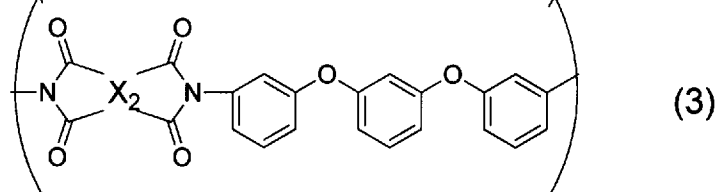
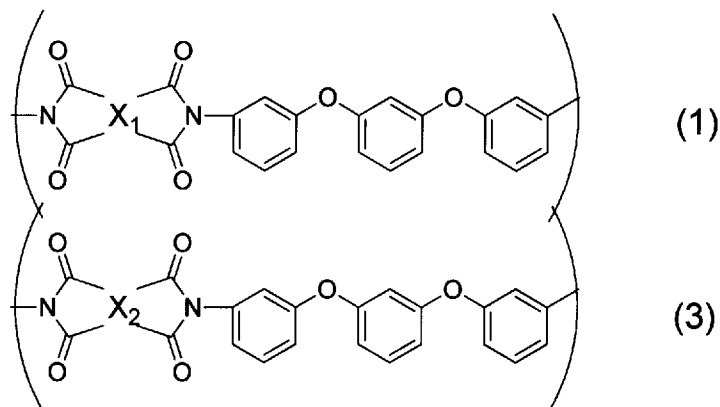
[0034] 15. 前記熱可塑性ポリイミド(A')が、上記項1において定義される熱可塑性ポリイミド(A)であることを特徴とする上記項14記載のフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法。

[0035] 16. 前記熱可塑性ポリイミド(A')が、上記項3において定義される共重合ポリイミドであることを特徴とする上記項14または15に記載のフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法。

[0036] 17. 前記耐熱性ポリイミド(B')が、上記項6において定義される耐熱性ポリイミド(B)であることを特徴とする上記項14～16のいずれか1項に記載のフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法。

[0037] 18. 一般式(1)で表される繰り返し単位と一般式(3)で表される繰り返し構造を有する共重合ポリイミドであって、一般式(1)のモル数/[一般式(1)のモル数 + 一般式(3)のモル数]で計算される値が0.50以上～1.00未満であることを特徴とする共重合ポリイミド。

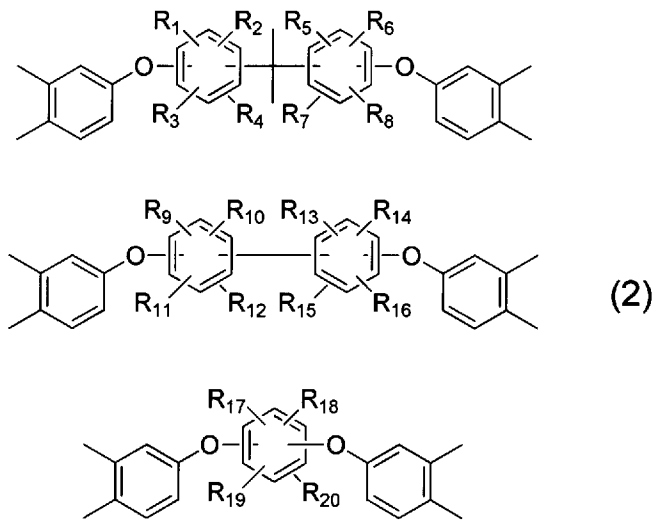
[0038] [化11]



[式中のX₁は、一般式(2)で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の

残基、 X_2 は、一般式（２）で示される基を除くテトラカルボン酸の残基である。]

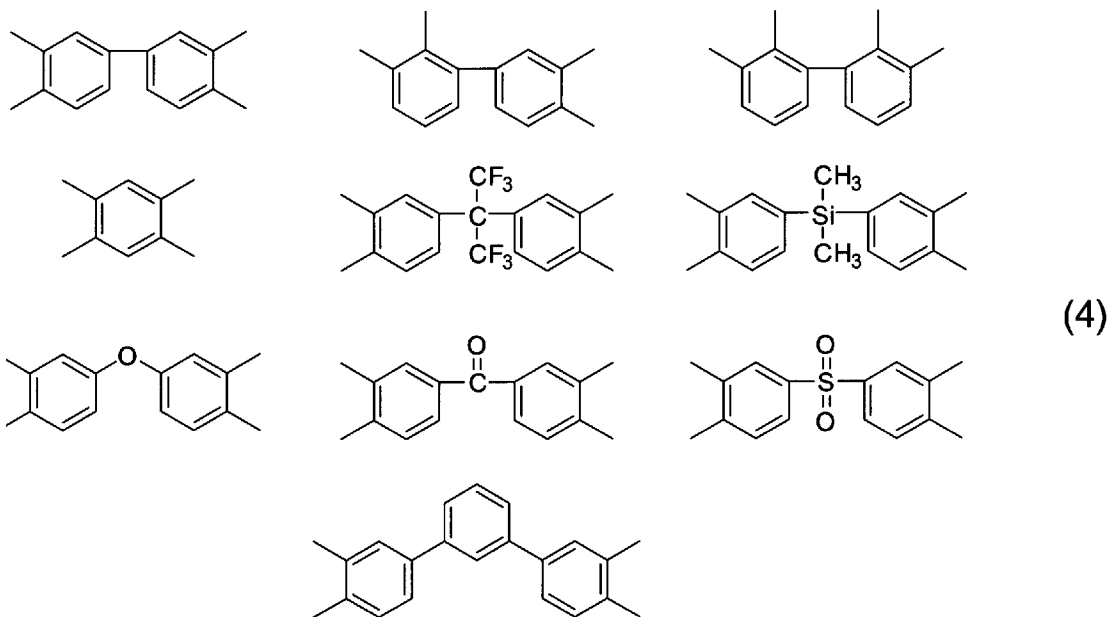
[0039] [化12]



[式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。]

[0040] 19. 前記の X_2 が一般式（４）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基であることを特徴とする上記項18に記載の共重合ポリイミド。

[0041] [化13]



- [0042] 20. 一般式(1)で表される単位構造と一般式(3)で表される単位構造を有する共重合ポリイミドであって、一般式(1)のモル数/[一般式(1)のモル数 + 一般式(3)のモル数]で計算される値が0.72~0.99であることを特徴とする上記項18又は19に記載の共重合ポリイミド。
- [0043] 21. GPCより求められる重量平均分子量が、5,000~1,000,000であることを特徴とする上記項18~20のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [0044] 22. 共重合ポリイミドで作成した膜厚5~150 μm のフィルムで測定した動的粘弾性測定の数値から得られるガラス転移温度が240℃未満であることを特徴とする上記項18~21のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [0045] 23. 共重合ポリイミドで作成した膜厚5~150 μm のフィルムで測定した動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下となる温度が、210℃以下であることを特徴とする上記項18~22のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [0046] 24. 共重合ポリイミドで作成した膜厚5~150 μm のフィルムで測定した動的粘弾性測定の数値における貯蔵弾性率が $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であることを特徴とする上記項18~23のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [0047] 25. 熱重量分析(TGA)で求めた1%重量減少温度が、400℃以上であることを特徴とする上記項18~24のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [0048] 26. 1 kHz~10 GHzいずれかの周波数における比誘電率が3.4以下、誘電正接が0.010以下であることを特徴とする上記項18~25のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [0049] 27. 共重合ポリイミド中に含まれる全テトラカルボン酸残基の数、全ジアミン残基の数より、0.5~10%過剰であることを特徴とする上記

項 18～26 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミド。

[0050] 28. 上記項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含むことを特徴とする耐熱性接着剤。

[0051] 29. 上記項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含むことを特徴とする耐熱性接着フィルム。

[0052] 30. 上記項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含む接着層を有することを特徴とする接着剤付金属箔。

[0053] 31. 上記項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含む接着層を有することを特徴とする接着剤付樹脂フィルム

[0054] 32. 無機層、有機層または金属層のいずれかと、上記項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含む接着層とを積層したポリイミド積層体。

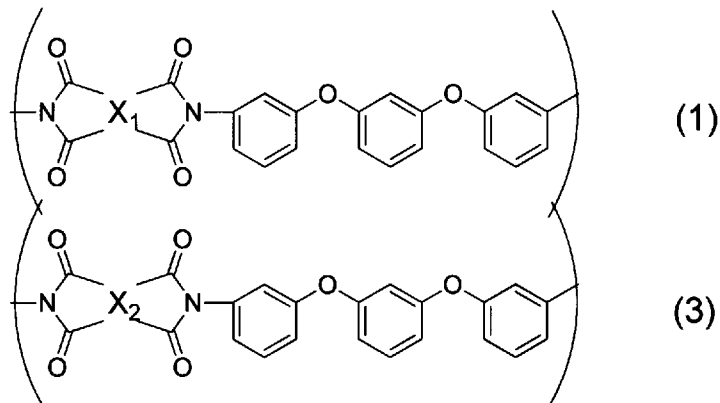
[0055] 33. 上記項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含む絶縁層を用いることを特徴とする電子回路。

[0056] 34. 共重合ポリイミド前駆体溶液を無機層、有機層または金属層のいずれかの層に流延または塗布し、熱処理する工程を含む、共重合ポリイミド積層体の製造方法であって、

前記共重合ポリイミドが、一般式（1）で表される繰返し単位と一般式（3）で表される繰返し構造を有する共重合ポリイミドであって、一般式（1）のモル数／[一般式（1）のモル数 ＋ 一般式（3）のモル数] で計算される値が 0.50 以上、1.00 未満であることを特徴とする共重合ポリイミド積層体の製造方法。

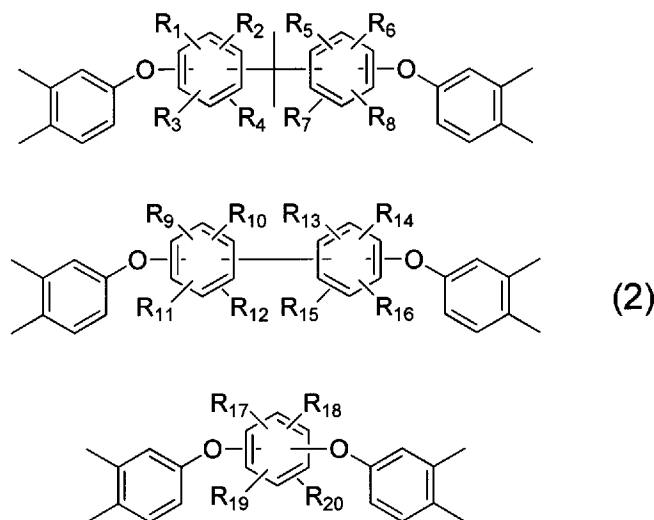
[0057]

[化14]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基、 X_2 は、一般式（２）で示される基を除くテトラカルボン酸の残基である。〕

[0058] [化15]



〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、ハロゲンを表す。〕

[0059] ３５． 上記項３４に記載の方法で得られた共重合ポリイミド積層体より、前記の無機層、有機層または金属層のいずれかのひとつの層を剥離して、得られる耐熱性接着フィルムの製造方法。

[0060] ３６． 上記項３４に記載の方法で得られた共重合ポリイミド積層体もしくは、上記項３５記載の方法で得られた耐熱性接着フィルムを、さらに無機

層、有機層または金属層と重ね、240℃以下に加熱し、貼り合わせることで得られる多層のポリイミド積層体の製造方法。

発明の効果

[0061] 本発明によれば、従来のポリイミドフィルム製造方法により容易に得られ、低温・短時間で接着可能であり、高耐熱性、高接着強度及び低誘電特性を実現する新たな多層ポリイミドフィルム、多層ポリイミドフィルムの製造方法、及びそれを用いたポリイミド金属積層体を提供することができる。

[0062] 本発明の異なる一態様によれば、高耐熱性を有し、さらに比較的低温でも接着可能で、かつ高い接着強度を有することを実現する新たな共重合ポリイミドを提供することができる。さらに本発明の異なる態様においては、そのポリイミドを容易に製造する方法、及びそれを用いた耐熱性接着剤等を提供する。本発明の共重合ポリイミドは、低誘電特性の効果も有する。

図面の簡単な説明

[0063] [図1]実施例A13で作成した電子回路の断面の電子顕微鏡写真である。

[図2]実施例A13および比較例で作成した電子回路の信頼性試験の結果を示すグラフである。

[図3]共重合ポリイミド（実施例B1）の粘弾性特性を示すグラフである。

[図4]従来のポリイミド（比較例B1）の粘弾性特性を示すグラフである。

[図5]実施例B12および比較例で作製した接着剤付銅箔のピール強度試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0064] 本明細書において、熱可塑性ポリイミド（A）を含有する層（A）および耐熱性ポリイミド（B）を含有する層（B）を、簡略のため、それぞれ熱可塑性ポリイミド層（A）、耐熱性ポリイミド層（B）という場合がある。同様に、熱可塑性ポリイミド（A'）を含有する層（A'）および耐熱性ポリイミド（B'）を含有する層（B'）を、簡略のため、それぞれ熱可塑性ポリイミド層（A'）、耐熱性ポリイミド層（B'）という場合がある。

[0065] 熱可塑性ポリイミド層（A）は、熱可塑性ポリイミド（A）を、樹脂成分

を基準に、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、特に好ましくは98質量%以上（100質量%であってよい）の割合で含有する。耐熱性ポリイミド層（B）は耐熱性ポリイミド（B）を、樹脂成分を基準に、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、特に好ましくは98質量%以上（100質量%であってよい）の割合で含有する。

[0066] また、テトラカルボン酸の残基（またはテトラカルボン酸残基）とは、テトラカルボン酸から4つのカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）を除いた4価の基を意味する。ジアミンの残基（またはジアミン残基）とは、ジアミンから2つのアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）を除いた2価の基を意味する。また、テトラカルボン酸成分は、ポリイミドの原料となるテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸等のカルボン酸化合物を意味し、ジアミン成分は、ポリイミドの原料となるジアミン化合物を意味する。

[0067] テトラカルボン酸成分とジアミン成分を、所定の工程において反応させてポリイミドを合成したとき、原料化合物に由来するテトラカルボン酸残基およびジアミン残基を有するポリイミドが得られる。本件明細書において、ポリイミドやその前駆体であるポリアミック酸の化学構造を特定する場合に、構造を化学式で直接的に示す代わりに、テトラカルボン酸成分およびジアミン成分を説明することにより、化学構造の説明とする場合がある。

[0068] また、本明細書において、用語「熱可塑性」は、「熱融着性」および「熱圧着性」を有する性質を表すものとして使用される。

[0069] 本発明は、大別すると、多層ポリイミドフィルムに関する態様と、この多層ポリイミドフィルムやその他の用途に適した共重合ポリイミドに関する態様に関する。最初に多層ポリイミドフィルムおよびその応用について説明し、次に共重合ポリイミドおよびその応用について説明する。

[0070] <<多層ポリイミドフィルム>>

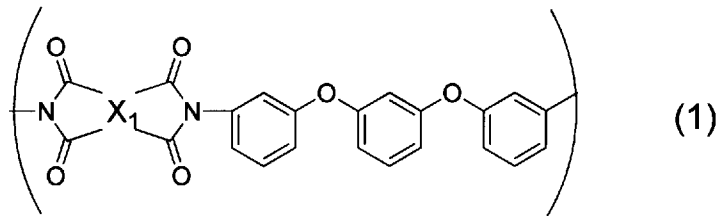
最初に多層ポリイミドフィルムについて説明する。

[0071] 本発明の多層ポリイミドフィルムは、ガラス転移温度が240℃未満の熱可塑性ポリイミド（A）を含有する層（A）と、ガラス転移温度が240℃

以上の耐熱性ポリイミド（Ｂ）を含有する層（Ｂ）とを含む多層ポリイミドフィルムであって、

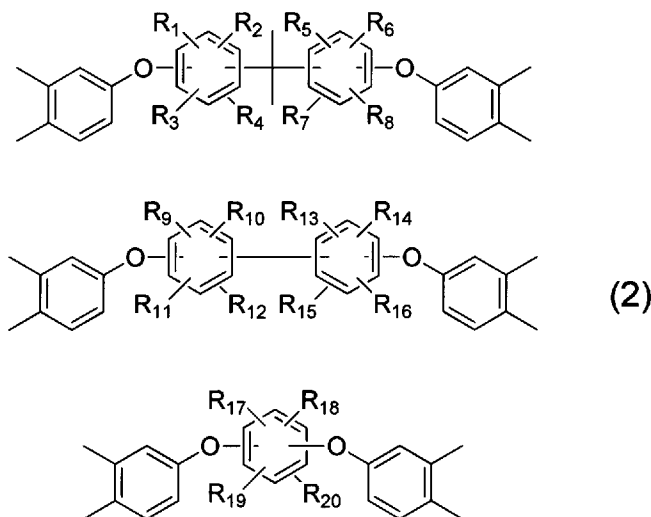
熱可塑性ポリイミド層（Ａ）が、一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリイミドであることを特徴とする。

[0072] [化16]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される群から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[0073] [化17]



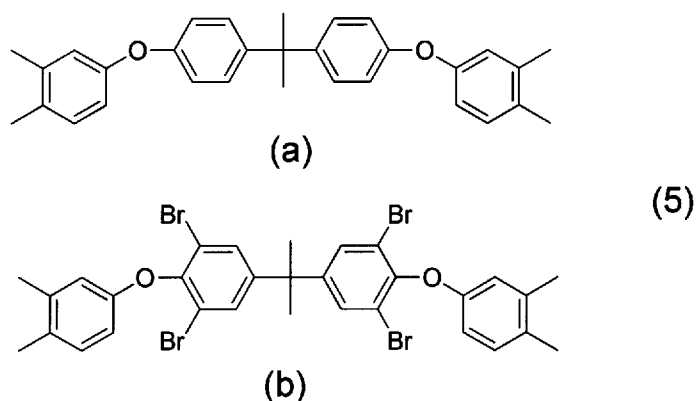
〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

[0074] 特に限定されるわけではないが、ここでの「多層ポリイミドフィルム」は、少なくとも、異なる組成を有する層（Ａ）と層（Ｂ）が積層されており、層間において成分が、明確な界面を有して分離されていてもよく、膜厚方向に濃度分布を有している状態（傾斜組成）でもよい。また、ここでの熱可塑性ポリイミドとは、ガラス転移温度が 240°C 未満のポリイミドを示し、耐熱

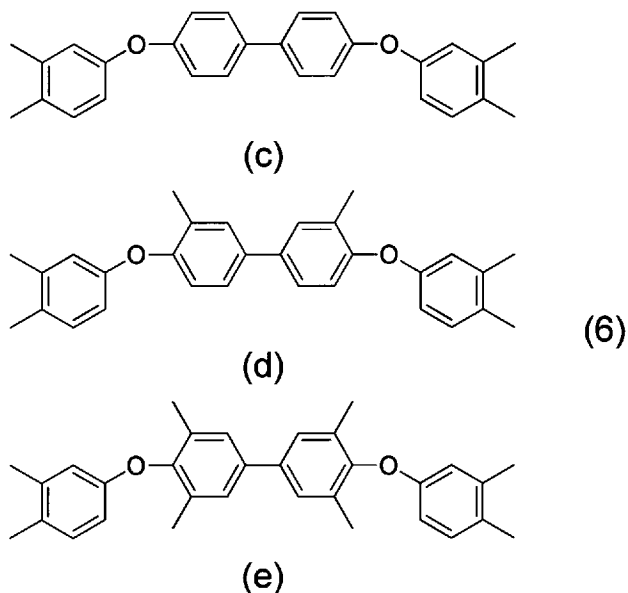
性ポリイミド層とは、ガラス転移温度が240℃以上のポリイミドを示す。

[0075] また、一般式(2)で表されるエーテル結合を2つ有するテトラカルボン酸の残基は、特に限定されるものではないが、下記式(5)で挙げられるビスフェノール骨格を含むテトラカルボン酸残基、式(6)で表されるビフェノール骨格を含むテトラカルボン酸残基、式(7)で表されるヒドロキノン、レゾルシノール骨格を含むテトラカルボン酸残基から選ばれることが好ましい。また、耐熱性に優れるため、式(5)で挙げられるビスフェノール骨格を含むテトラカルボン酸残基がより好ましく、誘電損失が小さいことから、下記式(a)で表されるテトラカルボン酸残基が特に好ましい。

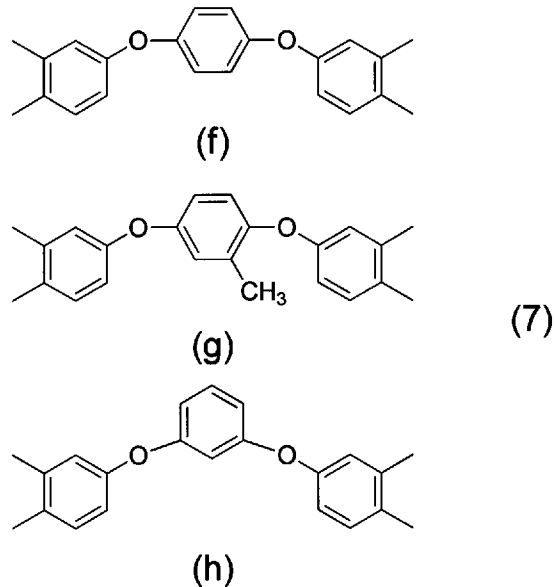
[0076] [化18]



[0077] [化19]



[0078] [化20]



[0079] 熱可塑性ポリイミド (A) (熱可塑性ポリイミド層 (A) についても同じ。) は、特に限定されるわけではないが、膜厚 5 ~ 150 μm のフィルムで測定した動的粘弾性測定の $\tan \delta$ のピークから得られるガラス転移温度が 240℃未満であり、好ましくは 205℃未満、より好ましくは 200℃未満、更に好ましくは、150 ~ 190℃、特に好ましくは 150 ~ 180℃である。ここでのガラス転移温度とは、例えば、熱可塑性ポリイミド層のみのフィルムや多層ポリイミドフィルムを用い、動的粘弾性測定 (DMS) や、熱機械分析 (TMA)、示差走査熱量測定 (DSC)、示差熱分析 (DTA) より求められ公知の条件、解析方法を用いたいずれのガラス転移温度を採用してもよい。この範囲であれば、240℃以下の比較的低いプレス温度で接着できることから好ましい。

[0080] 熱可塑性ポリイミド (A) (熱可塑性ポリイミド層 (A) についても同じ。) は、特に限定されるわけではないが、膜厚 5 ~ 150 μm のフィルムで測定した動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下となる温度が、好ましくは 210℃以下、より好ましくは 100 ~ 200℃、更に好ましくは 150 ~ 195℃、特に好ましくは 170 ~ 190℃である。また、貯蔵弾性率が 10^6 Pa 以下となる温度が、好ましくは 280℃以下、より好

ましくは100～250℃、更に好ましくは150～230℃、特に好ましくは170～220℃である。そして、貯蔵弾性率が 5×10^5 Pa以下となる温度が、好ましくは300℃以下、より好ましくは100～280℃、更に好ましくは150～260℃、特に好ましくは170～240℃である。更に、貯蔵弾性率が 10^5 Pa以下となる温度が、好ましくは350℃以下、より好ましくは100～300℃、更に好ましくは150～280℃、特に好ましくは170～260℃である。この範囲であると、240℃以下の比較的低いプレス温度で接着できるため、好適である。

[0081] 熱可塑性ポリイミド(A) (熱可塑性ポリイミド層(A)についても同じ。)は、特に限定されるわけではないが、膜厚5～150 μ mのフィルムで測定した動的粘弾性測定において、200℃における貯蔵弾性率が好ましくは 6×10^6 Pa以下、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ Pa、特に好ましくは $5 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ Paである。また、210℃における貯蔵弾性率が好ましくは 5×10^6 Pa以下、より好ましくは $0.1 \times 10^5 \sim 4.5 \times 10^6$ Pa、特に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ Paである。そして、220℃における貯蔵弾性率が好ましくは 4×10^6 Pa以下、より好ましくは $0.1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ Pa、特に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ Paである。この範囲であると、240℃以下の比較的低いプレス温度で接着できるため、好適である。

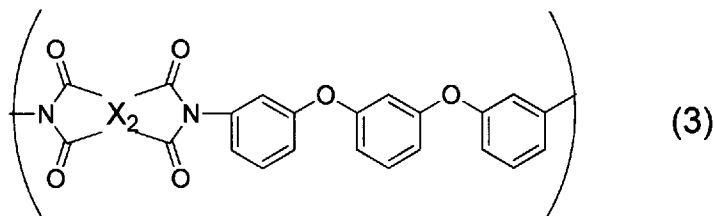
[0082] 熱可塑性ポリイミド(A) (熱可塑性ポリイミド層(A)についても同じ。)は、限定されるわけではないが、耐熱性ポリイミドフィルム層と同時に製造を可能とする耐熱性を有することから、熱重量分析(TGA)で求めた1%重量減少温度が、400℃以上であることが好ましく、より好ましくは450℃以上、特に好ましくは、460℃以上である。特に限定されるわけではないが、TGAの測定は、窒素気流中、昇温速度10℃/minで25℃から600℃まで昇温し、得られた重量曲線から求めた1%重量減少温度が好適に採用できる。

[0083] 本発明の多層ポリイミドフィルムは、特に限定されないが、熱可塑性ポリ

イミド（Ａ）を含有する層（Ａ）と、耐熱性ポリイミド（Ｂ）を含有する層（Ｂ）とを含む多層ポリイミドフィルムであって、

前記熱可塑性ポリイミド（Ａ）が、前記の一般式（１）で表される繰り返し単位と一般式（３）で表される繰り返し構造を有する共重合ポリイミドであることが好ましい。

[0084] [化21]



〔式中の X_2 は、一般式（２）を除くテトラカルボン酸の残基である。〕

[0085] この共重合ポリイミドは、本態様の多層ポリイミドフィルム用途以外の用途もあるので、その詳細については、別の項にて詳述する。

[0086] さらに、熱可塑性ポリイミド（Ａ）は、特に限定されるわけではないが、テトラカルボン酸成分と、ジアミン成分を反応させて得られるポリイミドであり、テトラカルボン酸成分の総モル数が、ジアミン成分の総モル数より、好ましくは、０．５～１０モル％過剰、より好ましくは、１～７モル％過剰、特に好ましくは、１～５モル％過剰である。この範囲であれば、低温での接着性と耐熱性を両立できることから好ましい。得られるポリイミドは、原料として使用したテトラカルボン酸成分に基づくテトラカルボン酸残基およびジアミン成分に基づくジアミン残基を、仕込みモル比に対応する割合で含有する。

[0087] また、熱可塑性ポリイミド（Ａ）は、GPCより求められる重量平均分子量が、５，０００～１，０００，０００であることが好ましく、接着性に優れるため、１０，０００～５００，０００であることがより好ましく、耐熱性に優れるため、５０，０００～５００，０００であることが特に好ましい。

[0088] 熱可塑性ポリイミド（Ａ）は、限定されるわけではないが、耐熱性ポリイ

ミドフィルム層と同時に製造を可能とする耐熱性を有することから、熱重量分析（TGA）で求めた1%重量減少温度が、400℃以上であることが好ましく、より好ましくは450℃以上、特に好ましくは、460℃以上である。特に限定されるわけではないが、TGAの測定は、窒素気流中、昇温速度10℃/minで25℃から600℃まで昇温し、得られた重量曲線から求めた1%重量減少温度が好適に採用できる。

[0089] 熱可塑性ポリイミド（A）は、限定されるわけではないが、低誘電損失であることから、ASTM D570 23℃ 24時間水中浸漬で求めた吸水率が1.4%以下であることが好ましく、より好ましくは1.0%、特に好ましくは、0.8%以下である。

[0090] 本発明の熱可塑性ポリイミド（A）は、限定されるわけではないが、1kHz～10GHzにおける比誘電率が好ましくは3.4以下、より好ましくは3.2以下、特に好ましくは3.1以下であり、誘電正接が好ましくは0.010以下、より好ましくは0.005以下、特に好ましくは0.003以下である。この範囲であれば、高周波回路向けの絶縁材、接着剤として好適に用いることができる。特に限定されるわけではないが、JIS C6481に基づき、常態（C-96/20/65）で測定した比誘電率、誘電正接が好適に採用できる。また、測定装置、方法は、公知のものを好適に用いることができる。

[0091] 熱可塑性ポリイミド層（A）は、熱可塑性ポリイミド（A）以外の成分として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シアネート樹脂、BTレジン等の熱硬化性樹脂や、無機フィラー、顔料、染料、酸化防止剤、可塑剤、溶剤などを好適に添加することができる。しかし、本発明において、熱可塑性ポリイミド層（A）は、可塑剤や溶剤などの層を可塑化する物質を含有しなくても、低温、短時間で接着可能な熱可塑性（熱融着性、熱圧着性）を有することから、可塑剤や溶剤などの添加剤を含有しないことが好ましい。また、耐久性や機械的特性の観点から、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を含有しないオールポリイミドの組成とすることも好ましい。

[0092] 耐熱性ポリイミド（Ｂ）としては、ガラス転移温度が２４０℃以上のポリイミドであれば特に限定されないが、好ましくは２８０℃以上、より好ましくは３００℃以上、特に好ましくは３２０℃以上である。また、この耐熱性ポリイミド層（Ｂ）は、多層構造を形成していても良く、多層構造有する耐熱性ポリイミド層（Ｂ）の場合は、もっとも高いガラス転移温度を有するポリイミド層のガラス転移温度を、耐熱性ポリイミド層（Ｂ）のガラス転移温度として、好適に採用できる。

[0093] 耐熱性ポリイミド（Ｂ）としては、特に限定されるものではないが、例えば、

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及び１，４－ヒドロキノンジベンゾエート－３，３'，４，４'－テトラカルボン酸二無水物より選ばれる成分を少なくとも１種含む酸成分、好ましくはこれらの酸成分を少なくとも７０モル％以上、さらに好ましくは８０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上含むテトラカルボン酸成分と、

p－フェニレンジアミン、４，４'－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、m－トリジン及び４，４'－ジアミノベンズアニリドより選ばれる成分を少なくとも１種含むジアミン成分、好ましくはこれらのジアミン成分を少なくとも７０モル％以上、さらに好ましくは８０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上含むジアミン成分、とから得られるポリイミドなどが挙げられる。得られるポリイミド構成するテトラカルボン酸残基とジアミン残基について、テトラカルボン酸残基は、上記テトラカルボン酸化合物に基づく残基を好ましくは上記記載の割合で含有し、ジアミン残基は、上記ジアミン化合物に基づく残基を好ましくは上記の割合で含有する。

[0094] 前記耐熱性ポリイミドを得ることができるテトラカルボン酸成分とジアミン成分との組み合わせとしては、例えば、次のものが挙げられる。

（１）３，３'，４，４'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s－B

PDA) と、p-フェニレンジアミン (PPD) と、必要により 4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (DADE) を含む組み合わせ。この場合、PPD/DADE (モル比) は 100/0~85/15 であることが好ましい。

(2) 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 及びピロメリット酸二無水物 (PMDA) と、p-フェニレンジアミン (PPD) と、必要により 4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (DADE) を含む組み合わせ。この場合、s-BPDA/PMDA (モル比) は 0/100~90/10 であることが好ましい。PPD と DADE を併用する場合、PPD/DADE (モル比) は、例えば 90/10~10/90 が好ましい。

(3) ピロメリット酸二無水物 (PMDA) と、p-フェニレンジアミン (PPD) 及び 4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (DADE) の組み合わせ。この場合、DADE/PPD (モル比) は 90/10~10/90 であることが好ましい。

(4) 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) と p-フェニレンジアミン (PPD) とを主成分 (合計 100 モル % 中の 50 モル % 以上) として得られるもの。

[0095] 上記 (1) ~ (3) において、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (DADE) の一部または全部を、目的に応じて 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルまたは、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパンに置き換えることもできる。また、上記 (1) ~ (4) において、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の一部または全部を、目的に応じて 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物に置き換えることもできる。

[0096] 上記 (1) の組み合わせは、耐熱性に優れるために好ましい。さらに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を主成分 (例えば、70 モル % 以上、好ましくは 80 モル % 以上、より好ましくは 90 モル % 以上) として含むテトラカルボン酸二無水物成分と、パラフェニレンジアミ

ンを主成分（例えば、70モル%以上、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上含む）として含むジアミン成分とから得られる耐熱性ポリイミドを用いることにより、低い線膨張係数、高い弾性率、寸法安定性に優れた熱可塑性ポリイミドフィルムを得ることができる。

[0097] 前記耐熱性ポリイミド（B）を得ることができるテトラカルボン酸成分は、上記の酸成分の他に、目的の特性を損なわない範囲で、他のテトラカルボン酸二無水物成分および／または他のジアミン成分を併用することができる。他のテトラカルボン酸二無水物成分としては、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、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルフィド二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス〔（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物などが挙げられる。他のジアミン成分としては、m-フェニレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、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、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-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、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ジ（3-アミノフェニル）プロパン、2, 2-ジ（4-アミノフェニル）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、1, 3-ビス（3-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）ベンゼンなどのビス（アミノフェノキシ）ベンゼン類、2, 2-ビス〔4-（4-

アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルなどが挙げられる。

[0098] 耐熱性ポリイミド層(B)は、耐熱性および機械的性質の観点から、実質的に耐熱性ポリイミド(B)からなること、即ち、樹脂成分が実質的に耐熱性ポリイミド(B)のみであることが好ましい。

[0099] 本発明の多層ポリイミドフィルムは、特に限定されるわけではないが、耐熱性ポリイミド層(B)の厚みは3~125 μ mであることが好ましく、5~100 μ mであることがより好ましく、5~75であることが特に好ましい。熱可塑性ポリイミド層(A)の厚みは0.1~100 μ mであることが好ましく、0.5~50 μ mであることがより好ましく、1~25 μ mであることが特に好ましい。

[0100] [多層ポリイミドフィルムの製造方法]

次に、本発明の熱可塑性ポリイミド層(A)を含む多層ポリイミドフィルムの製造方法の一例として、耐熱性ポリイミド層(B)の片面または両面に熱可塑性ポリイミド層(A)を有する多層ポリイミドフィルムの製造方法について説明する。

[0101] [塗工法による多層ポリイミドフィルムの製造方法]

多層ポリイミドフィルムは、耐熱性ポリイミド層(B)を与えるポリイミド前駆体(b)溶液(ポリアミック酸溶液)から得られる自己支持性フィルムの片面または両面に、熱可塑性ポリイミド層(A)を与えるポリイミド前駆体(a)溶液(ポリアミック酸溶液)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により、得ることができる。ここで、熱可塑性ポリイミド層(A)を与えるポリイミド前駆体(a)溶液は、前記の一般式(1)を与えるテトラカルボン酸化合物(好適には二無水物)を少なくとも含有するテトラカルボン酸成分と、ジアミン成分との反応により好適に得られる。共重合ポリイミドの場合は、テトラカルボン酸成分は、さらに一般式(3)を与えるテトラカルボン酸化合物(テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸等)を含有する。共重合ポリイミドの合成

については、後述する。

[0102] また、この製造方法は、熱可塑性ポリイミド層（A）を与えるポリイミド前駆体（a）溶液と、耐熱性ポリイミド層（B）を与えるポリイミド前駆体（b）溶液を入れ替えてもよい。即ち、ポリイミド前駆体（a）溶液から得られる自己支持性フィルムの片面または両面に、ポリイミド前駆体（b）溶液を塗工し、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ってもよい。

[0103] 耐熱性ポリイミド層（B）を与えるポリイミド前駆体（b）溶液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（b）溶液〕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。

[0104] 一方、熱可塑性ポリイミド層（A）を与えるポリイミド前駆体（a）溶液も、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。

[0105] 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、ヘキサメチルホス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。

[0106] ポリイミド前駆体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（a）溶液は、有機溶媒中の全モノマーの濃度が1～50質量%であることが好ましく、5～40%であることが特に好ましく、ポリイミド前駆体（b）溶液は、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。

[0107] ポリイミド前駆体（a）溶液およびポリイミド前駆体（b）溶液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（通常、0℃以上、好ましくは15℃以上）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。

[0108] ポリイミド前駆体（a）溶液およびポリイミド前駆体（b）溶液の溶液粘度は、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）溶液およびポリイミド前駆体（b）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）溶液およびポリイミド前駆体（b）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。

[0109] 耐熱性ポリイミド層（B）となるポリイミド前駆体（b）溶液の自己支持性フィルムは、例えば、ポリイミド前駆体（b）溶液を適当な支持体（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。

[0110] 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（b）溶液の自己支持性フィルムの片面または両面に、熱可塑性ポリイミド層（A）を与えるポリイミド前駆体（a）溶液を塗工する。ポリイミド前駆体（a）溶液は、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。

[0111] ポリイミド前駆体（a）溶液は、ポリイミド前駆体（b）溶液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。

[0112] 本発明においては、ポリイミド前駆体（b）溶液の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（a）溶液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、ポリイミド前駆体（a）溶液を均質に塗工できる表面を有することが好ましい。

[0113] ポリイミド前駆体（b）溶液の自己支持性フィルムは、その加熱減量が20～40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（a）溶液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、ひびわれなどの発生が観察されず、また、耐熱性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層との接着強度が十分となる。

[0114] 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。

$$\text{加熱減量（質量％）} = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

[0115] なお、熱可塑性ポリイミド層（A）と、耐熱性ポリイミド層（B）には、必要に応じて、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。無機の添加剤としては、粒子状あるいは扁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使用してもよい。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。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。

[0116] ポリイミド前駆体（b）溶液の自己支持性フィルムにポリイミド前駆体（a）溶液を塗工した後、次いで、これを加熱・イミド化して多層ポリイミドフィルムを得ることができる。イミド化のための熱処理の最高加熱温度は300℃～600℃が好ましく、320～500℃がより好ましく、340～500℃が特に好ましい。

[0117] イミド化のための加熱処理は段階的に行うことが好ましく、まず150℃～200℃の温度で1分～60分間第一次加熱処理した後に、200℃以上300℃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300℃～600℃、好ましくは320～550℃、より好ましくは340～500℃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。

[0118] また、この加熱処理は、ポリイミド前駆体（a）溶液を塗工したポリイミド前駆体溶液（b）の自己支持性フィルムをピンテナー、クリップなどで固定して行うことが好ましい。

[0119] ポリイミド前駆体（a）溶液および／またはポリイミド前駆体（b）溶液

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。

[0120] また、ポリイミド前駆体（a）溶液および／またはポリイミド前駆体（b）溶液は、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。

[0121] [共押出しー流延製膜法による多層ポリイミドフィルムの製造方法]

本発明の多層ポリイミドフィルムは、共押出しー流延製膜法（単に、共押出法ともいう。）によって、耐熱性ポリイミド（B）のポリイミド前駆体（b）溶液（以下、ドーブ液（b）、ポリアミック酸溶液（b）ともいう）と、熱可塑性ポリイミド（A）のポリイミド前駆体（a）溶液（以下、ドーブ液（a）、ポリアミック酸溶液（a）ともいう）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。

[0122] より具体的に説明すると、この共押出法は、二層以上の押出成形用ダイスを有する押出成形機を使用し、前記ダイスの吐出口から耐熱性ポリイミド層のドーブ液と熱可塑性ポリイミド層のドーブ液とを少なくとも二層の薄膜状で平滑な支持体上に連続して押し出す。そして、前記支持体上の薄膜状体を乾燥し多層の自己支持性フィルムを形成し、次いで、支持体上から多層の自己支持性フィルムを剥離し、最後に多層の自己支持性フィルムを加熱処理す

るというものである。この際、薄膜状の流延物の乾燥温度は、140℃以上、好ましくは145℃以上である。これにより、後述するポリイミド金属積層体の剥離強度が向上する。

[0123] 二層押出成形用ダイスとしては、例えば、ドープ液の供給口を有し、ドープ液の通路が、その各供給口から各マニホールドに向かってそれぞれ形成されており、そのマニホールドの底部の流路が合流点で合流して、その合流した後のドープ液の通路（リップ部）がスリット状の吐出口に連通していて、この吐出口からドープ液が薄膜状に支持体上に吐出される構造（マルチマニホールド型二層ダイス）になっているものを挙げることができる。前記リップ部は、リップ調整ボルトによって、その間隔を調整できるようになっている。また、各マニホールドの底部（合流点に近い箇所）は、各チョークバーによってその流路の空隙部の間隔が調節される。前記の各マニホールドは、ハンガーコートタイプの形状を有していることが好ましい。また、二層押出成形用ダイスとしては、ダイス上部の左右に各ドープ液の供給口を有し、ドープ液の通路が、仕切り板を備えた合流点で直ちに合流するようになっている。その合流点からマニホールドにドープ液の流路が連通していて、そのマニホールドの底部のドープ液の通路（リップ部）がスリット状の吐出口に連通している。この吐出口からドープ液が溝膜状に支持体上に吐出される構造（フィードブロック型二層ダイスまたはシングルマニホールド型二層ダイス）になっているものであってもよい。尚、共押し一流延製膜法における支持体上に連続して押し出す操作以降の乾燥条件や加熱条件等の形態については、前記「塗工法による多層ポリイミドフィルムの製造方法」の記載内容をそのまま適用できる。

[0124] 上記二層押出に加えて、三層以上押出成形用ダイスを使用することにより、二層押出成形と同様の成形方法で、多層押出ポリイミドフィルムを製造することもできる。すなわち、耐熱性ポリイミド層のドープ液と熱可塑性ポリイミド層のドープ液とを使用すれば、二層の多層ポリイミドフィルムを得ることができる。また、熱可塑性ポリイミド層のドープ液（a）－耐熱性ポリ

イミド層のドーブ液（b）－熱可塑性ポリイミド層のドーブ液（a）の層構成とした場合には、3層の多層ポリイミドフィルムを得ることもできる。

[0125] [貼り合せによる多層ポリイミドフィルムの製造方法]

本発明の多層ポリイミドフィルムは、前記熱可塑性ポリイミド層（A）を有するポリイミドフィルムと、前記耐熱性ポリイミド層（B）を有するポリイミドフィルムを貼り合わせるにより製造することもできる。この方法では、公知の方法を用い、前記熱可塑性ポリイミド層（A）を有するポリイミドフィルムと、前記耐熱性ポリイミド層（B）を有するポリイミドフィルムを得た後、それらを直接（他の接着剤を用いることなく）貼り合わせることで多層ポリイミドフィルムを好適に得ることができる。貼り合せの方法は、特に限定されないが、熱プレス、真空熱プレス、ロール式ラミネート、RTM成形、真空バッグ成形などを好適に用いることができる。本発明の貼り合せによる多層ポリイミドフィルムの製造方法では、比較的低温、低圧、短時間の条件で貼り合せできるため、貼り合せの温度は、好ましくは150～240℃、より好ましくは180℃～220℃、特に好ましくは180℃～200℃であり、圧力は、好ましくは0.01～10MPa、より好ましくは0.1～5MPa、特に好ましくは、0.5～3MPaであり、圧着時間は、好ましくは30分以下、より好ましくは10分以下、特に好ましくは、10秒～1分である。

[0126] ここでの耐熱性ポリイミド層（B）を有するポリイミドフィルムは、前記耐熱性ポリイミドフィルム組成のものを公知の方法で製膜したものや、市販のポリイミドフィルムが使用できる。市販の耐熱性ポリイミドフィルムとしては、例えば、宇部興産製のユープレックス（登録商標）、東レ・デュポン社製のカプトンEN（登録商標）、株式会社カネカ社製のアピカルNP1（登録商標）などが挙げられる。

[0127] また、耐熱性ポリイミドフィルムと熱可塑性ポリイミドフィルムとの接着強度を上げるために、塗工前に耐熱性ポリイミドフィルムを表面処理することが望ましい。表面処理方法としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理

、アルカリ処理、エッチング処理、カップリング剤処理、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。また、同様の理由で、多層構造を有する耐熱性ポリイミドフィルムも好適に用いることができる。

[0128] この製造方法で得られる多層ポリイミドフィルムは、特に限定されるわけではないが、熱可塑性ポリイミド層（A）を有するポリイミドフィルムと、耐熱性ポリイミド層（B）を有するポリイミドフィルムの層間接着強度は、J I S C 6 4 7 1の方法で測定した剥離強度が0.3 k N / m以上、好ましくは0.5 k N / m以上、さらに好ましくは0.7 k N / m以上である。

[0129] [多層ポリイミドフィルムの製造方法のその他の変形例]

また、本発明の多層のポリイミドフィルムは、耐熱性ポリイミドフィルムに、熱可塑性ポリイミド（A）のポリアミック酸溶液（a）を塗工し、加熱、乾燥して塗工層のイミド化を行うことにより、得ることもできる。耐熱性ポリイミドフィルムは、前記耐熱性ポリイミドフィルム組成のものを公知の方法で製膜したものや、市販のポリイミドフィルムが使用できる。市販の耐熱性ポリイミドフィルムとしては、例えば、宇部興産製のユーピレックス（登録商標）、東レ・デュポン社製のカプトンE N（登録商標）、株式会社カネカ社製のアピカルN P I（登録商標）などが挙げられる。塗工する熱可塑性ポリイミド（A）のアミック酸溶液（a）や、乾燥条件は、前記、自己支持性フィルムへの塗工と同様な方法で行うことができる。

[0130] また、耐熱性ポリイミドフィルムと熱可塑性ポリイミド層（A）との接着強度を上げるために、塗工前に耐熱性ポリイミドフィルムを表面処理することが望ましい。表面処理方法としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、アルカリ処理、エッチング処理、カップリング剤処理、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。また、同様の理由で、多層構造を有する耐熱性ポリイミドフィルムも好適に用いることができる。

[0131] 本発明の多層ポリイミドフィルムは、従来のポリイミドフィルムの製造方法により容易に得られ、比較的低温でも接着可能であり、高耐熱性、高接着強度及び低誘電特性を達成できるため、電子材料向け耐熱性接着剤として好

適に用いることができる。具体的には、カバーレイ、多層基板の相間接着剤、多層基板のボンディングシート、部品内蔵基板の埋め込み樹脂、封止樹脂、アンダーフィル、銅張積層板の接着層、TABテープの接着層などである。

[0132] [ポリイミド積層体]

次に、本発明のポリイミド積層体について説明する。本発明のポリイミド積層体は、本発明の多層ポリイミドフィルムの熱可塑性ポリイミド層（A）上に金属層、無機層、有機層のいずれかを積層してなる。ここでの積層は、両面もしくは片面でも良く、全面また部分的に積層されていても良い。また、本発明のポリイミド積層体は、最外層の片面または両面に前記熱可塑性ポリイミド層を有する前記多層ポリイミドフィルムを積層しても良い。ここで、熱可塑性ポリイミド層（A）と金属層、無機層または有機層とは、他の接着剤を介することなく、直接接着される。

[0133] 本発明のポリイミド積層体は、多層ポリイミドフィルムを、金属層、無機層（ガラス層、セラミック層等）、有機層（樹脂層等）のいずれかの層を重ね、貼り合わせることで得られる。貼り合せの方法は、特に限定されないが、熱プレス、真空熱プレス、ロール式ラミネート、RTM成形、真空バッグ成形などを好適に用いることができる。本発明の多層ポリイミドフィルムは、成形性に優れるため、比較的低温、低圧、短時間の条件で貼り合せできるため、貼り合せの温度は、好ましくは150～240℃、より好ましくは180℃～220℃、特に好ましくは180℃～200℃であり、圧力は、好ましくは0.01～10MPa、より好ましくは0.1～5MPa、特に好ましくは、0.5～3MPaであり、圧着時間は、好ましくは30分以下、より好ましくは10分以下、特に好ましくは、10秒～1分である。

[0134] 金属層は、金属箔が好ましい。金属箔としては、銅、アルミニウム、金、またはこれらの合金の箔など各種金属箔を用いることができる。この中で、銅箔が好ましく使用される。銅箔の具体例としては、圧延銅箔、電解銅箔などが挙げられる。また、多層ポリイミドフィルムの両面に金属層を積層する

場合には、同種または異種の金属を用いることができる。

[0135] 金属箔の厚さは特に制限はないが、 $2 \sim 35 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 18 \mu\text{m}$ であるものが好ましい。金属箔の厚みが $5 \mu\text{m}$ 以下のものは、キャリア付き金属箔、例えばアルミニウム箔キャリア付き銅箔が使用できる。

[0136] 本発明においては、多層ポリイミドフィルムの両面に金属層（金属箔など）を重ねて多層ポリイミドフィルムと金属層とを熱圧着することにより、多層ポリイミドフィルムの両面に金属層が積層されたポリイミド金属積層体を得ることができる。また、多層ポリイミドフィルムの片面に金属層（金属箔など）を重ねて熱可塑性ポリイミドフィルムと金属層とを熱圧着することにより、多層ポリイミドフィルムの片面に金属層が積層されたポリイミド金属積層体を得ることができる。

[0137] 加圧部材としては、一对の圧着金属ロール（圧着部は金属製、セラミック溶射金属製のいずれでもよい）、ダブルベルトプレスおよびホットプレスが挙げられ、特に加圧下に熱圧着および冷却できるものであって、その中でも特に液圧式のダブルベルトプレスを好適に挙げることができる。また、一对の圧着金属ロールによるロールラミネートでも、簡便にポリイミド金属積層体を得ることができる。

[0138] 本発明においては、前記の加圧部材、例えば金属ロール、好適にはダブルベルトプレスを使用し、熱可塑性ポリイミドフィルムと金属箔と補強材とを重ね合わせて、連続的に加熱下に圧着して、長尺状のポリイミド金属積層体を製造することができる。

[0139] また、熱可塑性ポリイミドフィルムおよび金属箔が、ロール巻きの状態で用いられ、加圧部材にそれぞれ連続的に供給され、ポリイミド金属積層体をロール巻きの状態で得られる場合に特に好適である。

[0140] 本発明のポリイミド金属積層体は、多層ポリイミドフィルムおよび金属箔が強固に積層される。本発明によれば、例えば、JIS C 6471の方法で測定したポリイミドフィルムと金属箔との剥離強度が 0.3 kN/m 以上、好ましくは 0.5 kN/m 以上、さらに好ましくは 0.7 kN/m 以上で

あるポリイミド金属積層体を得ることができる。尚、耐熱性ポリイミド層の両面に熱可塑性ポリイミド層が積層された三層の熱可塑性ポリイミドフィルムのうち、熱可塑性ポリイミド層に金属層が積層されたポリイミド金属積層体においては、剥離の状態（剥離モード）は、耐熱性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミドフィルムの界面で剥離するケース、熱可塑性ポリイミド層と金属層の界面で剥離するケースなどがある。従って、測定された剥離強度は、より接着力の弱い面の剥離強度である。剥離強度の測定方法は、例えば J I S C 6 4 7 1 の方法など公知の方法を採用することができる。具体的には実施例記載の方法があげられる。

[0141] 本発明のポリイミド金属積層体は、成形加工性が良好で、そのまま穴あけ加工、折り曲げ加工や絞り加工、金属配線形成などを行うことができる。また、本発明の熱可塑性ポリイミドフィルムは、配線上への電子回路の熱圧着に使用することができる。本発明の多層ポリイミドフィルムおよびポリイミド金属積層体は、プリント配線板、フレキシブルプリント基板、COF、TABテープ等の電子部品や電子機器類の素材として用いることができる。さらに、本発明の熱可塑性ポリイミドフィルムは、アルミラミネートフィルムを外装袋として使用するリチウムイオン電池、ポリマー電池、電気二重層キャパシタ等のタブリードの封止材、フレキシブルプリント基板のカバーレイ、セラミックパッケージとキャップとの接合材など、高温下での信頼性が要求される接着性シートとして好適に使用することができる。

[0142] [フレキシブルプリント回路およびコアレス多層回路の製造方法]

[0143] 本発明のフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法は、

- 1) ガラス転移温度が240℃以上の耐熱性ポリイミド(B')を含有する層(B')を含むポリイミドフィルム(B')の片面、または両面に、導体の回路パターンを形成する工程、および

- 2) この回路パターンが形成されたポリイミドフィルム(B')と、ガラス転移温度が240℃未満の熱可塑性ポリイミド(A')を含有する層(

A') を少なくとも 1 層含むポリイミドフィルム (A') と、を重ね、温度 240℃以下で加熱圧着する工程を含むことを特徴とする。

[0144] なお、ここでのフレキシブルプリント回路および、コアレス多層回路とは、ガラスクロスを含まない回路を示す。フレキシブルプリント回路では、柔軟に優れるため、直径 1 cm に折り曲げた場合でも、クラックや剥離等の異常がないことが好ましく、絶縁層にはエポキシ樹脂を含まないことがより好ましく、フィラーなどの無機成分が 1 重量%以下であることがさらに好ましい。コアレス多層回路では、高周波で伝送特性に優れるため、ガラスクロスを含まないことが好ましく、フィラーなどの無機成分が 1 重量%以下であることがより好ましく、エポキシ樹脂を含まないことが特に好ましい。

[0145] また、多層化する際には、1) の工程、2) の工程を繰り返して多層化することもできるし、必要な層を予め位置合わせ（必要であれば仮貼り等をおこなう）をおこない、一括で加熱圧着して、多層化することもできる。

[0146] 1) の工程について、以下で詳細に説明する。

ガラス転移温度が 240℃以上の耐熱性ポリイミド層 (B') を含むポリイミドフィルム (B') は、ガラス転移温度が 240℃以上の耐熱性ポリイミド層 (B') が含まれていれば、寸法安定性に優れるため、好適に用いることができるが、好ましくはガラス転移温度が 300℃以上、より好ましくは 340℃である。また、線膨張係数 (25℃～200℃の平均熱線膨張係数) は、好ましくは 0～40 ppm/K、より好ましくは 0～30 ppm/K、さらに好ましくは 0～20 ppm/K である。このような耐熱性ポリイミド層 (B') は、好ましくは前記の耐熱性ポリイミド層 (B) であり、好ましい範囲も同様となる。また、ポリイミドフィルム (B') は、耐熱性ポリイミド層 (B') の単一層であってもよいが、耐熱性ポリイミド層 (B') 以外に他のポリイミド層が形成されていても良く、また、それらの層が明確な界面を有していても、傾斜層を有していても良い。このようなポリイミドフィルムとしては、宇部興産株式会社製ユーピレックス VT が挙げられる。

[0147] 回路パターンを形成する方法としては、公知の方法を好適に利用することができる。例えば、前記のポリイミドフィルムを用い、スパッタリング法、ラミネート法、ダイレクトメタライジング法により導体（銅など）を積層し、フレキシブル銅張積層板を得た後、サブトラクティブ法、セミアディティブ法により、回路パターンを形成する方法や、ポリイミドフィルムに直接、フルアディティブ法により、回路パターンを形成する方法が挙げられる。特に、本発明のフレキシブルプリント回路または、コアレス多層回路は、オールポリイミドで形成されることから、絶縁信頼性に優れ、また、熱可塑性ポリイミド層（A'）の流動性にも優れることから、ファインピッチな回路を形成でき、好ましくはライン幅とスペース幅は、同様に $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは、 $1\sim10\mu\text{m}$ である。この範囲であれば、長期の絶縁信頼性が得られることから好ましい。

[0148] つぎに、2)の工程について、以下で詳細に説明する。

ガラス転移温度が 240°C 未満の熱可塑性ポリイミド層（A'）を含むポリイミドフィルム（A'）は、ガラス転移温度が 240°C 未満の熱可塑性ポリイミド層（A'）が含まれていれば、温度 240°C 以下で加熱圧着することが可能となるため、好適に用いることができるが、好ましくはガラス転移温度が 200°C 以下、より好ましくは 180°C 以下である。このような熱可塑性ポリイミド層（A'）は、好ましくは前記の熱可塑性ポリイミド層（A）であり、好ましい範囲も同様となる。また、ポリイミドフィルム（A'）は、熱可塑性ポリイミド層（A'）の単一層であってもよいが、熱可塑性ポリイミド層（A'）以外に他のポリイミド層が形成されていても良く、また、それらの層が明確な界面を有していても、傾斜層を有していても良い。他のポリイミド層としては、前記の耐熱性ポリイミド（B）が挙げられる。

[0149] また、熱可塑性ポリイミド層（A'）を含むポリイミドフィルム（A'）と、回路パターンが形成された耐熱性ポリイミド層（B'）を含むポリイミドフィルム（B'）を積層する方法としては、加熱圧着することができれば

、どのような方法でも差し支えないが、例えば、熱プレス、熱ロールラミネート、熱ダブルベルトプレスなどが好適であり、また常圧、減圧下もしくは、不活性ガス（例えば窒素）雰囲気下で加熱圧着されることが好ましい。加熱圧着時の最高温度としては、絶縁層の加熱時の流動性に優れることから、240℃以下、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、更に好ましくは180℃以下である。

[0150] 熱可塑性ポリイミド層（A'）は、前述のとおり、好ましくは前記の熱可塑性ポリイミド層（A）であり、好ましい範囲も同様である。加熱圧着時の流動性に優れることから、前記の一般式（1）で表される繰返し単位と一般式（3）で表される繰返し構造を有する共重合ポリイミドであることが好ましい。好ましい共重合ポリイミドについては後述する。

[0151] 耐熱性ポリイミド層（B'）は、前述のとおり、好ましくは前記の耐熱性ポリイミド層（B）であり、好ましい範囲も同様である。寸法安定性に優れることから、例えば、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、及び1, 4-ヒドロキノンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物より選ばれる成分を少なくとも1種含むテトラカルボン酸成分と、p-フェニレンジアミン、4, 4'-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、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、m-トリジン及び4, 4'-ジアミノベンズアニリドより選ばれる成分を少なくとも1種含むジアミン成分からなることが好ましく、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の組合せがより好ましい。

[0152] <<共重合ポリイミド>>

次に、高耐熱性を有し、さらに比較的低温でも接着可能で、かつ高い接着強度を有する新たな共重合ポリイミドについて説明する。

[0153] 背景技術の項で説明したように、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸無水物)(BPADA)と、1, 3-ビス

(3-アミノフェノキシ)ベンゼン (APB) から得られるポリイミドは公知である。しかしながら、BPADAとAPBからなるポリイミドは、300℃以上でも貯蔵弾性率が高く、広い用途のためには樹脂の流れ性の改善が必要である。例えば、加熱加圧の際に、比較的低温条件では、積層時に回路パターンを良好に埋め込めず、回路パターンに沿って気泡が生じるという問題を有している。

[0154] 一方で、ポリイミドにエポキシ樹脂やポリマレイミドを混合した樹脂組成物から得られる接着フィルムを用い、ポリイミドフィルム等の基材と銅箔とを接着させるFPCの製造方法が提案されている。しかし、これらのポリイミドと熱硬化性樹脂からなる接着剤は、熔融流動性を改善して接着剤としての利用を可能としているが、耐熱性や低い誘電正接などのポリイミドの特長を十分に生かすことができず、また接着に高温・長時間を要し、加工性に問題があった。これを解決する方法として、特許文献3には、揮発性溶媒を1～20%を残存させ、加工性を確保する方法が提案されている。しかしながら、通常、接着剤として用いる場合、接着剤に存在する揮発溶媒は膨れなどを引き起こすため、限りなく少なくすることが求められる。一方、特許文献4には、揮発性溶剤を使用することなく、加工性を改善する方法が記載されている。しかしながら、この方法では分子量を厳密に調節する必要があるため、脱水剤、触媒の存在下でイミド化反応をおこない、さらには、これらを取り除くため、溶剤を用い洗浄をおこなう必要があり、経済性に劣っていた。

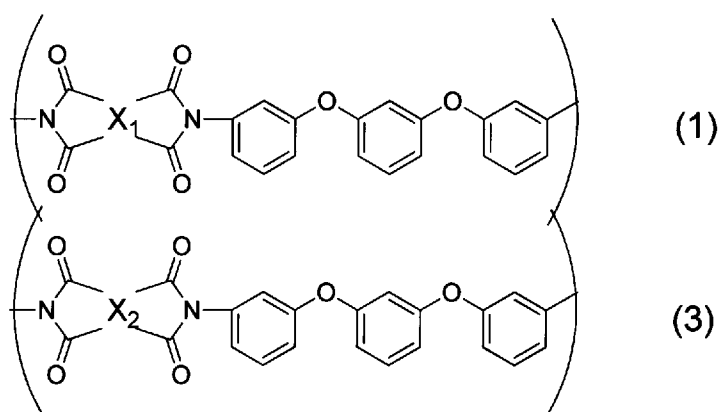
[0155] これらのことから、溶剤等の特別な添加成分や洗浄等の煩雑な製造方法が必要とせず、ポリイミド自身の特性として、高耐熱性を有し、さらに比較的低温でも接着可能で、かつ高い接着強度等を有する新たなポリイミドが必要とされる。またさらに低誘電特性の効果も有することも求められる。

[0156] 本発明の一態様の共重合ポリイミドは、高耐熱性を有し、さらに比較的低温でも接着可能で、かつ高い接着強度を有することを実現する新たな共重合ポリイミドである。また、本発明の異なる態様においては、そのポリイミド

を容易に製造する方法、及びそれを用いた耐熱性接着剤等を提供する。共重合ポリイミドは、さらに低誘電特性の効果も有することも好ましい。

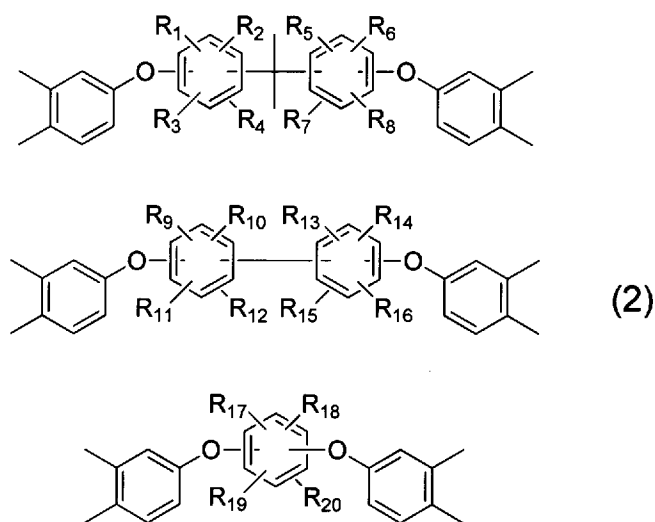
[0157] 本発明の共重合ポリイミドは、前述のとおり、一般式（１）で表される繰り返し単位と一般式（３）で表される繰り返し構造を有する共重合ポリイミドのうち、一般式（１）のモル数／〔一般式（１）のモル数 ＋ 一般式（３）のモル数〕で計算される値が０．５０以上～１．００未満であることを特徴とする。

[0158] [化22]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基、 X_2 は、一般式（２）を除くテトラカルボン酸の残基である。〕

[0159] [化23]

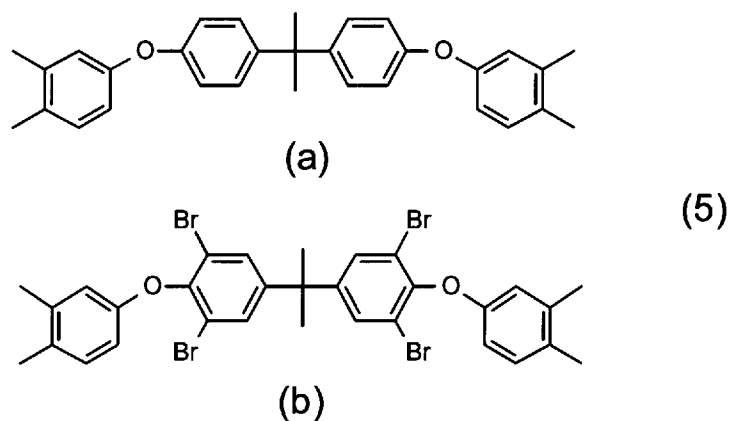


〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表

す。]

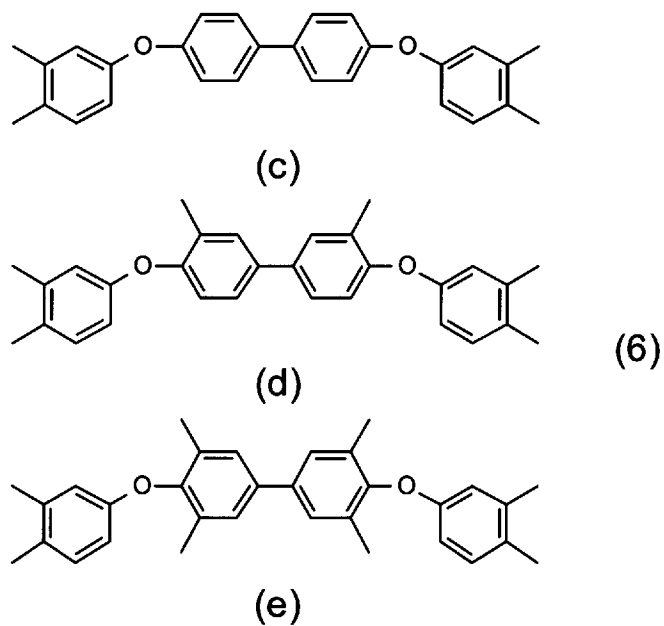
[0160] ここで、一般式（２）で表されるエーテル結合を２つ有するテトラカルボン酸の残基は、特に限定されるものではないが、下記式（５）で挙げられるビスフェノール骨格を含むテトラカルボン酸残基、式（６）で表されるビスフェノール骨格を含むテトラカルボン酸残基、式（７）で表されるヒドロキノン、レゾルシノール骨格を含むテトラカルボン酸残基が好ましい。また、耐熱性に優れるため、式（５）で挙げられるビスフェノール骨格を含むテトラカルボン酸残基がより好ましく、誘電損失が小さいことから、下記式（a）で表されるテトラカルボン酸残基が特に好ましい。

[0161] [化24]

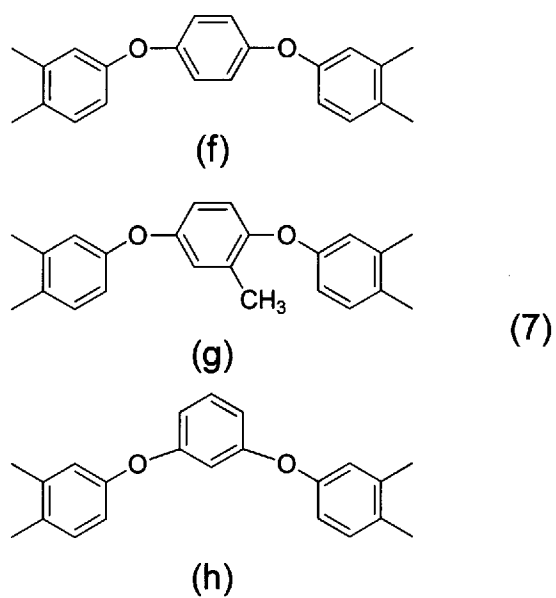


[0162]

[化25]



[0163] [化26]



[0164] 本発明の共重合ポリイミドの一般式(3)中の X_2 は、前記一般式(2)を除くテトラカルボン酸の残基であれば特に限定されないが、一般式(4)で表されるテトラカルボン酸の残基のいずれか或いはそれらの混合物であることが好ましく、エーテル結合を有さないテトラカルボン酸の残基は、比較的剛直な構造であるため、ポリイミドとした場合、高分子鎖間の絡み合いが低

減するため、ガラス転移温度以上での流動性に優れることからより好ましい。更にエーテル結合を有するテトラカルボン酸無水物に比べ、これらのテトラカルボン酸無水物は反応性に優れるため、容易に共重合ポリイミドを得ることができる。また、ケトン結合を有さないテトラカルボン酸の残基であることが好ましく、ケトン結合は加熱時に架橋反応が生じ、ポリイミドの流動性が低下する。特に、ビフェニルテトラカルボン酸の残基や、ピロメリット酸の残基は、上記の目的を少量で達成できるため、より好ましく、更に少ない量で達成できるため、ビフェニルテトラカルボン酸の残基が好ましい。

[0165] 本発明では、一般式（１）で表される繰返し単位と一般式（３）で表される繰返し構造を有する共重合ポリイミドのうち、一般式（１）のモル数／〔一般式（１）のモル数 ＋ 一般式（３）のモル数〕で計算される値が 0.50 以上～1.00 未満であれば、特に限定されないが、ガラス転移温度が低いため、0.72～0.99 が好ましく、接着性に優れるため、0.72～0.98 がより好ましくは、特に低温での接着性に優れるため、0.95～0.98 が特に好ましい。

[0166] また、本発明の共重合ポリイミドは、GPC より求められる重量平均分子量が、5,000～1,000,000 であることが好ましく、接着性に優れるため、10,000～500,000 であることがより好ましく、耐熱性に優れるため、50,000～500,000 であることが特に好ましい。

[0167] 本発明の共重合ポリイミドは、特に限定されるわけではないが、膜厚 5～150 μm のフィルムで測定した動的粘弾性測定の $\tan \delta$ のピークから得られるガラス転移温度が 240℃ 未満であり、好ましくは 205℃ 未満、より好ましくは 200℃ 未満、更に好ましくは、150～190℃、特に好ましくは 150～180℃ である。ここでのガラス転移温度とは、例えば、熱可塑性ポリイミド層のみのフィルムや多層ポリイミドフィルムを用い、動的粘弾性測定（DMS）や、熱機械分析（TMA）、示差走査熱量測定（DSC）、示差熱分析（DTA）より求められ公知の条件、解析方法を用いたい

ずれのガラス転移温度を採用してもよい。この範囲であれば、 240°C 以下の比較的低いプレス温度で接着できることから好ましい。

[0168] 本発明の共重合ポリイミドは、特に限定されるわけではないが、膜厚 $5\sim 150\mu\text{m}$ のフィルムで測定した動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が $5\times 10^6\text{Pa}$ 以下となる温度が、好ましくは 210°C 以下、より好ましくは $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $150\sim 195^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $170\sim 190^{\circ}\text{C}$ である。また、貯蔵弾性率が 10^6Pa 以下となる温度が、好ましくは 280°C 以下、より好ましくは $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $150\sim 230^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $170\sim 220^{\circ}\text{C}$ である。そして、貯蔵弾性率が $5\times 10^5\text{Pa}$ 以下となる温度が、好ましくは 300°C 以下、より好ましくは $100\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $150\sim 260^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $170\sim 240^{\circ}\text{C}$ である。更に、貯蔵弾性率が 10^5Pa 以下となる温度が、好ましくは 350°C 以下、より好ましくは $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $170\sim 260^{\circ}\text{C}$ である。この範囲であると、 240°C 以下の比較的低いプレス温度で接着できたため、好適である。

[0169] 本発明の共重合ポリイミドは、特に限定されるわけではないが、膜厚 $5\sim 150\mu\text{m}$ のフィルムで測定した動的粘弾性測定において、 200°C における貯蔵弾性率が好ましくは $6\times 10^6\text{Pa}$ 以下、より好ましくは $1\times 10^5\sim 5\times 10^6\text{Pa}$ 、特に好ましくは $5\times 10^5\sim 4\times 10^6\text{Pa}$ である。また、 210°C における貯蔵弾性率が好ましくは $5\times 10^6\text{Pa}$ 以下、より好ましくは $0.1\times 10^5\sim 4.5\times 10^6\text{Pa}$ 、特に好ましくは $1\times 10^5\sim 3\times 10^6\text{Pa}$ である。そして、 220°C における貯蔵弾性率が好ましくは $4\times 10^6\text{Pa}$ 以下、より好ましくは $0.1\times 10^5\sim 2\times 10^6\text{Pa}$ 、特に好ましくは $1\times 10^5\sim 1\times 10^6\text{Pa}$ である。この範囲であると、 240°C 以下の比較的低いプレス温度で接着できたため、好適である。

[0170] 特に限定されるわけではないが、本発明の共重合ポリイミドの粘弾性は、図3に示されるように、従来のポリイミドの粘弾性（図4）と比べ、 200°C 付近からの高温域において貯蔵弾性率の顕著な低下が確認された。したが

って、本発明の共重合ポリイミドは、200℃付近からの高温域において、従来のポリイミドに比べ大きく異なる特性が得られることが明らかとなった。

- [0171] 本発明の共重合ポリイミドは、限定されるわけではないが、従来のポリイミドフィルム製造と同時に製造を可能とする耐熱性を有することから、熱重量分析（TGA）で求めた1%重量減少温度が、400℃以上であることが好ましく、より好ましくは450℃以上、特に好ましくは、460℃以上である。特に限定されるわけではないが、TGAの測定は、窒素気流中、昇温速度10℃/minで25℃から600℃まで昇温し、得られた重量曲線から求めた1%重量減少温度が好適に採用できる。
- [0172] 本発明の共重合ポリイミドは、限定されるわけではないが、1kHz～10GHzにおける比誘電率が好ましくは3.4以下、より好ましくは3.2以下、特に好ましくは3.1以下であり、誘電正接が好ましくは0.010以下、より好ましくは0.005以下、特に好ましくは0.003以下である。この範囲であれば、高周波回路向けの絶縁材、接着剤として好適に用いることができる。特に限定されるわけではないが、JIS C6481に基づき、常態（C-96/20/65）で測定した比誘電率、誘電正接が好適に採用できる。また、測定装置、方法は、公知のものを好適に用いることができる。
- [0173] 本発明の共重合ポリイミドは、特に限定されるわけではないが、テトラカルボン酸成分と、ジアミン成分を反応させて得られるポリイミドであり、テトラカルボン酸成分の総モル数が、ジアミン成分の総モル数より、好ましくは、0.5～10モル%過剰、より好ましくは、1～7モル%過剰、特に好ましくは、1～5モル%過剰である。この範囲であれば、低温での接着性と耐熱性を両立できることから好ましい。これは、ポリイミド分子量を調整する目的であり、一般式（4）で表されるテトラカルボン酸の残基を用いることと併せて、高分子鎖間の絡み合いが低減するため、接着性向上に効果がある。得られるポリイミドは、原料として使用したテトラカルボン酸成分に基

づくテトラカルボン酸残基およびジアミン成分に基づくジアミン残基を、仕込みモル比に対応する割合で含有する。

[0174] 本発明の共重合ポリイミドは、限定されるわけではないが、低誘電損失であることから、ASTM D570 23℃ 24時間水中浸漬で求めた吸水率が1.4%以下であることが好ましく、より好ましくは1.0%、特に好ましくは、0.8%以下である。

[0175] [共重合ポリイミドの応用]

本発明の共重合ポリイミドは種々の用途に使用することができる。好ましい用途の一つは、前述の多層ポリイミドフィルム（即ち、ガラス転移温度が240℃未満の熱可塑性ポリイミド（A）を含有する層（A）と、ガラス転移温度が240℃以上の耐熱性ポリイミド（B）を含有する層（B）とを含む多層ポリイミドフィルム）であり、この多層ポリイミドフィルムの熱可塑性ポリイミド（A）として好適に使用することができる。

[0176] 本発明の耐熱性接着剤（後記の耐熱性接着フィルム、接着剤付金属箔、接着剤付樹脂フィルム、積層体、回路も同様）は、前記の共重合ポリイミドを含むことを特徴とする。特に限定されないが、耐熱性に優れるため、耐熱性接着剤中に本発明の共重合ポリイミドが、30質量%以上が好ましく、50質量%がより好ましい。さらに電率損失が小さいことから、80質量%が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が特に好ましい。また、この耐熱性接着剤（後記の耐熱性接着フィルム、接着剤付金属箔、接着剤付樹脂フィルム、積層体も同様）には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シアネート樹脂、BTレジン等の熱硬化性樹脂や、無機フィラー、顔料、染料、酸化防止剤、可塑剤、溶剤などを好適に添加することができる。しかし、本発明において、共重合ポリイミドは、可塑剤や溶剤などの層を可塑化する物質を含有しなくても、低温、短時間で接着可能な熱可塑性（熱融着性、熱圧着性）を有することから、可塑剤や溶剤などの添加剤を含有しなくてもよい。また、耐久性や機械的特性の観点から、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を含有しないオールポリイミドの組成とすることも好まし

い。

[0177] 本発明の耐熱性接着剤（後記の耐熱性接着フィルム、接着剤付金属箔、接着剤付樹脂フィルム、積層体、回路も同様）は、高温に晒された場合も接着性が保持可能である。特に限定されるわけではないが、150℃耐熱試験での90°ピール強度の半減時間（試験前のピール強度を1とした場合、0.5以上である最大の時間）は、好ましくは100時間以上、より好ましくは1000時間以上、更に好ましくは3000時間以上である。

[0178] 本発明の耐熱接着フィルムは、本発明の共重合ポリイミドを含み、膜厚1～250μmの接着フィルムであること特徴とする。膜厚は、生産性に優れるため、膜厚5～150μmがより好ましく、埋め込み性に優れるため、膜厚10～150μmが特に好ましい。

[0179] 本発明の接着剤付金属箔は、接着層に本発明の共重合ポリイミドを含んでいることを特徴とする。特に限定されないが、ここで用いられる金属箔（後記の積層体も同様）は、金属箔としては、銅、アルミニウム、金、ニッケルの箔やステンレスなどの合金の箔など各種金属箔を用いることができる。この中で、銅箔が好ましく使用される。銅箔の具体例としては、圧延銅箔、電解銅箔などが挙げられる。金属箔としては、どのような表面粗さでも用いることができるが、表面粗さR_zが0.5μm以上であるものが好ましい。また、金属箔の表面粗さR_zが7μm以下、特に5μm以下であるものが好ましい。このような金属箔、例えば銅箔はVLP、LP（またはHTE）として知られている。金属箔の厚さは特に制限はないが、2～35μm、特に5～18μmであるものが好ましい。金属箔の厚みが5μm以下のものは、キャリア付き金属箔、例えばアルミニウム箔キャリア付き銅箔が使用できる。

[0180] 一方、接着剤付金属箔に用いる接着剤の膜厚は、生産性に優れるため、膜厚1～150μmがより好ましく、埋め込み性に優れるため、膜厚3～150μmが特に好ましい。

[0181] 本発明の接着剤付樹脂フィルムは、接着層に本発明の共重合ポリイミドを含んでいることを特徴とする。特に限定されないが、ここで用いられる樹脂

フィルムは、ポリイミドフィルム、PETフィルム、PENフィルム、COPフィルム、ポリカーボネートフィルムなどが好適に用いることができ、特に耐熱性に優れるため、ポリイミドフィルムが好ましい。一方、接着剤付樹脂フィルムに用いる接着剤は、フィルムの片面もしくは両面に形成され、その膜厚は、生産性に優れるため、膜厚1～150 μm がより好ましく、埋め込み性に優れるため、膜厚3～150 μm が特に好ましい。

[0182] 本発明の共重合体を用いたポリイミド積層体は、ガラス層、セラミック層等の無機層、樹脂層等の有機層、または金属層と、本発明の共重合ポリイミドを含む接着層と積層した積層体である。この積層体接着剤の膜厚は、生産性に優れるため、膜厚1～150 μm がより好ましく、埋め込み性に優れるため、膜厚3～150 μm が特に好ましい。

[0183] 本発明の電子回路は、前記共重合ポリイミドを含む絶縁層を用いることを特徴とする。特に限定されるわけではないが、電気絶縁性、誘電特性に優れるため、ガラス・エポキシ基板を用いるリジッドプリント回路、ポリイミドをはじめとする樹脂フィルム基板を用いるフレキシブルプリント回路、無機基板を用いるセラミック回路に好適に用いることができる。特に絶縁信頼性に優れることから、ファインピッチな回路の絶縁層に用いることができる。好ましくはライン幅とスペース幅は同様に、100 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、更に好ましくは20 μm 以下、特に好ましくは、1～10 μm である。この範囲であれば、長期の絶縁信頼性が得られることから好ましい。

[0184] 本発明の電子回路は、前記共重合ポリイミドを含む絶縁層の加熱時の流動性に優れることから、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、特に好ましくは180℃以下でのプレス温度で接着可能である。さらに、前記温度でファインピッチな配線パターンを埋め込むことが可能であり、好ましくはライン幅とスペース幅は同様に100 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、更に好ましくは20 μm 以下、特に好ましくは、1～10 μm である。

[0185] 本発明の共重合ポリイミドは、従来のポリイミド製造方法により容易に得られ、比較的低温でも接着可能であり、高耐熱性、高接着強度及び低誘電特性を達成できるため、電子材料向け耐熱性接着剤として好適に用いることができる。具体的には、カバーレイ、多層基板の相間接着剤、多層基板のボンディングシート、部品内蔵基板の埋め込み樹脂、封止樹脂、アンダーフィル、銅張積層板の接着層、TABテープの接着層などである。

[0186] (共重合ポリイミドの製造)

本発明の共重合ポリイミドの製造方法は、当業者に公知の様々な製造方法により製造できるが、一般に対応するポリイミド前駆体であるポリアミック酸を脱水閉環して得られる。ポリアミック酸は、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。

[0187] ジアミン成分としては、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)が用いられる。本発明の目的を損なわない範囲で、その他のジアミン化合物を含有してもよいが、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下であり、0%(APBのみ)も好ましい。

[0188] 一般式(1)で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分は、 X_1 、即ち一般式(2)で示される残基が導かれるテトラカルボン酸成分(テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸)である。一般式(3)で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分は、式(2)以外の残基が導かれるテトラカルボン酸成分(テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸)である。本発明の共重合ポリイミドを製造するに当たっては、一般式(1)を与えるテトラカルボン酸成分と一般式(3)を与えるテトラカルボン酸成分とを組み合わせる。組み合わせのモル比、好ましいテトラカルボン酸成分等については、テトラカルボン酸残基およびポリイミド構造についての前述の説明に対応する。

[0189] 反応の代表的な手順として、ジアミン成分を有機極性溶剤に溶解または分散させ、その後、テトラカルボン酸二無水物成分を添加しポリアミック酸溶液を得る方法が挙げられる。各モノマーの添加順序は特に限定されないが、

ジアミンを有機極性溶媒に先に加えておき、溶液の粘度調整しながら、テトラカルボン酸二無水物を添加することが好ましい。このとき、ジアミンが過剰量である場合、テトラカルボン酸を添加し、等モルとすることが好ましい。

[0190] また、前述のとおり、テトラカルボン酸成分のモル数がジアミン成分のモル数より過剰であることも好ましく、この場合、テトラカルボン酸二無水物の量をジアミン成分と等モル量とし、ジアミン成分より過剰のテトラカルボン酸成分をテトラカルボン酸としてもよい。等モルのテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させ、その後の最後にテトラカルボン酸を添加することが好ましい。

[0191] なお、ここでいう「溶解」とは、溶媒が溶質を完全に溶解する場合の他に、溶質が溶媒中に均一に分散されて実質的に溶解しているのと同様の状態になる場合を含む。ポリアミック酸の重合反応に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコール等のフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。更に必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエン等の芳香族炭化水素とを組み合わせることもできる。

[0192] 上記で得られたポリアミック酸溶液を、熱的または化学的方法により脱水閉環し、熱可塑性ポリイミドを得るが、ポリアミック酸溶液を熱処理して脱水する熱的方法、脱水剤を用いて脱水する化学的方法のいずれも用いられる。また、減圧下で加熱してイミド化する方法も用いることができる。以下に各方法について説明する。

[0193] 熱的に脱水閉環する方法として、上記ポリアミック酸溶液を加熱処理によ

リイミド化反応を進行させると同時に、溶媒を蒸発させる等により行う方法を例示することができる。この方法により、固形のポリイミド樹脂を得ることができる。加熱の条件は特に限定されないが、200℃以下の温度で3分～120分の時間範囲で有機溶媒を除去した後、400℃以下の温度で1分～200分の時間範囲で行うのが好ましく。

[0194] また化学的に脱水閉環する方法として、上記ポリアミック酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒を加えることで脱水反応と有機溶媒を蒸発させる等により行う方法を例示することができる。これにより、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることができる。化学的方法による脱水剤としては、例えば無水酢酸等の脂肪族酸無水物、無水安息香酸等の芳香族酸無水物などが挙げられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類などが挙げられる。化学的に脱水閉環する際の条件は100℃以下の温度が好ましく、有機溶媒の蒸発は、200℃以下の温度で約5分～120分の時間の範囲で行うのが好ましい。

[0195] また、熱可塑性ポリイミド樹脂を得るための別の方法として、上記の熱的または化学的に脱水閉環する方法において溶媒の蒸発を行わない方法もある。具体的には、溶媒中で熱的イミド化処理または脱水剤による化学的イミド化処理を行って得られる熱可塑性ポリイミド樹脂溶液を貧溶媒中に投入して、熱可塑性ポリイミド樹脂を析出させ、未反応モノマーを取り除いて精製、乾燥させ固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得る方法である。貧溶媒としては、溶媒とは良好に混合するが熱可塑性ポリイミドは溶解しにくい性質のものを選択し、例示すると、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン等が挙げられるがこれに限定されない。

[0196] また、減圧下で加熱してイミド化する方法も挙げられる。このイミド化の方法によれば、イミド化によって生成する水を積極的に系外に除去できるの

で、ポリアミック酸の加水分解を抑えることが可能で高分子量の熱可塑性ポリイミドが得られる。またこの方法によれば、原料のテトラカルボン酸二無水物中に不純物として存在する片側または両側開環物が再閉環するので、より一層の分子量の向上効果が期待できる。

[0197] 減圧下で加熱イミド化する方法の加熱条件は80～400℃が好ましいが、イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる100℃以上がより好ましく、さらに好ましくは120℃以上である。最高温度は目的とする熱可塑性ポリイミドの熱分解温度以下が好ましく、通常のイミド化の完結温度すなわち250～350℃程度が通常適用される。減圧する圧力の条件は、低圧条件が好ましいが、具体的には0.9～0.001気圧、好ましくは0.8～0.001気圧、より好ましくは0.7～0.01気圧である。

[0198] (共重合ポリイミドを含む積層体の製造方法)

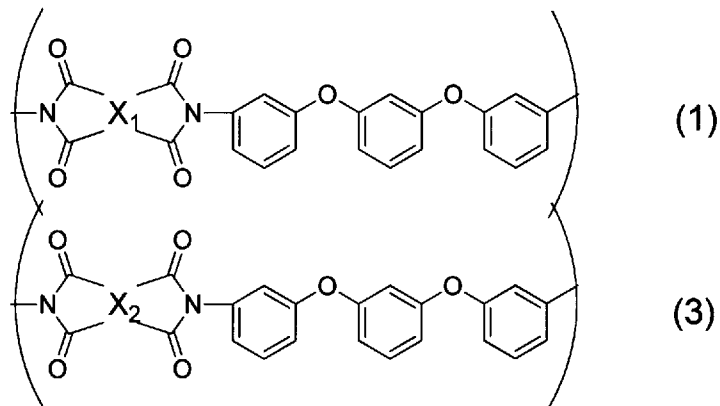
本発明の共重合ポリイミドを含む積層体の製造方法は、ポリアミック酸溶液をガラス層、樹脂層、セラミック層、金属層のいずれかの層に流延または塗布し、

熱処理することにより、共重合ポリイミドを含む積層体の製造方法であって、

その共重合ポリイミドが、一般式(1)で表される繰り返し単位と一般式(3)で表される繰り返し構造を有する共重合ポリイミドのうち、一般式(1)のモル数/[一般式(1)のモル数 + 一般式(3)のモル数]で計算される値が0.50以上であることを特徴とする。

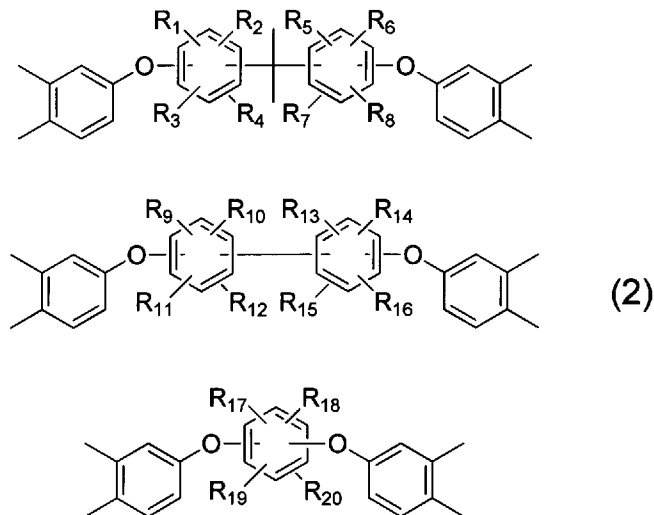
[0199]

[化27]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示され基から選ばれるテトラカルボン酸の残基、 X_2 は、一般式（２）を除くテトラカルボン酸の残基である。〕

[0200] [化28]



〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

[0201] ここで使用するガラス層、セラミック層等の無機層、樹脂層等の有機層、金属層は、特に限定されないが、耐熱性に優れるものが好適であり、ガラス層、ポリイミドフィルムなどの樹脂層、銅箔やステンレス箔などの金属層がより好ましい。一方、熱処理の温度は、特に限定されないが、 200°C 以下の温度で3分～120分の時間範囲で有機溶媒を除去した後、 400°C 以下の温度で1分～200分の時間範囲で行うのが好ましい。

[0202] 本発明の耐熱性接着フィルムの製造方法は、前記の共重合ポリイミドを含む積層体の製造方法より、ガラス層、樹脂層、セラミック層、金属層のいずれかのひとつの層を剥離して、得られることを特徴とする。剥離の方法は特に限定されないが、予めキャリア層に剥離剤による処理を施すことが好ましく、また、共重合ポリイミドへ内部剥離剤などを添加することが好ましい。

[0203] 本発明の多層のポリイミド積層体の製造方法は、前記の方法で得られた共重合ポリイミド積層体もしくは、耐熱性接着フィルムを、さらにガラス層、セラミック層等の無機層、樹脂層等の有機層、または金属層と重ね、貼り合わせることで得られる。貼り合せの方法は、特に限定されないが、熱プレス、真空熱プレス、ロール式ラミネート、RTM成形、真空バッグ成形などを好適に用いることができる。本発明の共重合ポリイミドは、成形性に優れるため、比較的低温、低圧、短時間の条件で貼り合せできるため、貼り合せの温度は、好ましくは150～240℃、より好ましくは180℃～220℃、特に好ましくは180℃～200℃であり、圧力は、好ましくは0.01～10MPa、より好ましくは0.1～5MPa、特に好ましくは、0.5～3MPaであり、圧着時間は、好ましくは30分以下、より好ましくは10分以下、特に好ましくは、10秒～1分である。

実施例

[0204] 以下、実施例及び比較例によって本発明を更に説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0205] 以下の各例で使用した原材料は、次のとおりである。

[一般式(1)で用いるテトラカルボン酸成分]

4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸無水物) : BPADA

4, 4' - (p - フェニレンジオキシ) ビス (フタル酸無水物) : HQDA

[一般式(3)で用いるテトラカルボン酸成分]

3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 : s-BPD

A

3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸 : s-BPTA

2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 : a-BPD

A

2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸 : a-BPTA

[その他のテトラカルボン酸成分]

ピロメリット酸無水物 : PMDA

[ジアミン成分]

1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン : APB

パラフェニレンジアミン : PPD

4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル : DAD

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン : BAPP

[溶剤]

N, N-ジメチルアセトアミド : DMAc

[その他]

耐熱性ポリイミド層(B')を有するポリイミドフィルム:このポリイミドフィルムの動的粘弾性測定より求めた高温側のガラス転移温度は、342℃であった。

[0206] ポリイミド基板:宇部エクシモ(株)製ユピセルNの銅箔をエッチングし、表面をポリイミドとした基板を用いた。

[0207] 銅箔:三井金属株式会社製3EC-VLP(厚み18μm)を公知の方法で洗浄したものを用いた。

[0208] 以下の各例において評価は次の方法で行った。

[0209] [回転粘度]

東機産業製TV-22 E型回転粘度計を用い、温度30℃せん断速度2sec⁻¹でのポリイミド前駆体溶液の粘度を求めた。

[ワニス固形分]

アルミシャーレにポリイミド前駆体溶液1gを量り取り、200℃の熱風

循環オープン中で2時間加熱して固形分以外を除去し、その残分の質量よりワニス固形分（加熱残分 質量%）を求めた。

[0210] ポリイミドフィルムの評価

[動的粘弾性測定：貯蔵弾性率（ E' ）、損失弾性率（ E'' ）、ガラス転移温度]

膜厚約25 μm のポリイミド膜を短冊状に切り取って試験片とし、TA Instruments社製動的粘弾性測定装置 RSA-G2を用い以下の条件で測定し、貯蔵弾性率（ E' ）、損失弾性率（ E'' ）、 $\tan\delta$ のピークよりガラス転移温度を求めた。

[0211] 測定モード： 引っ張りモード

SWEEP TYPE： 温度ステップ 3°C/min Soak時間 0.5 min

周波数： 1 Hz (6.28 rad/sec)

ひずみ： 0.2~2%

温度範囲： 25°C~測定限界まで

雰囲気： 空気気流中

[熱機械特性（TMA）：ガラス転移温度]

膜厚約25 μm のポリイミド膜を幅4 mmの短冊状に切り取って試験片とし、島津製作所製TMA-50を用い、チャック間長15 mm、荷重2 g、昇温速度20°C/minで300°Cまで昇温した。得られたTMA曲線の変曲点から、ガラス転移温度を求めた。

[1%熱重量減少温度、揮発性溶媒量]

膜厚25 μm のポリイミドフィルムを試験片とし、エスアイアイ・ナノテクノロジー製 示差熱熱重量同時測定装置（TG/DTA6300）を用い、窒素気流中、昇温速度10°C/minで25°Cから600°Cまで昇温した。得られた重量曲線から、1%熱重量減少温度（100°Cを基準とし、重量が1%減少した温度）を求めた。なお、揮発性溶媒量は、100~300°C間の減量%より求めた。

[重量平均分子量]

ポリイミドフィルムを移動相（臭化リチウムを0.05M含むN-メチルピロリドン）と同じ溶媒に、濃度0.5%に溶解したサンプルを作成し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、カラム温度40℃、標準物質：ポリスチレン）を用い、重量平均分子量を測定した。

[誘電特性（比誘電率、誘電正接）]

膜厚約25 μm のポリイミド膜を20枚程度重ねたものを試験片とし、インピーダンスアナライザの容量法（RF impedance/material analyzer HP4291B, HP16453A（アジレント・テクノロジー製））にて測定した。なお、試験片は20℃, 65%RH, 96時間前処理したものを用いた。

[層間接着強度（ピール強度）]（多層ポリイミドフィルムについて）

多層ポリイミドフィルムの貼り合せ面の層間接着強度を測定するため、得られた多層ポリイミドフィルムより、耐熱性ポリイミド層（B）を有するポリイミドフィルムのみを引き出し、層間接着強度（90°ピール強度）を測定した。その他条件は、JIS C6481に従った。

[0212] ポリイミド積層体の評価

[銅箔とのピール強度]（多層ポリイミドフィルムの場合）

各例で得られた多層ポリイミドフィルムと、銅箔を重ね（このとき、多層ポリイミドフィルムは熱可塑性ポリイミド層（A）が、銅箔は光沢面が接する向きとする。）、熱プレス機にセットし、所定温度を保ちつつ、圧力3 MPaで1分間プレスした。この積層体を90°ピール強度をJIS C6481（常態での引き剥がし強さ）に従い測定した。

[銅箔とのピール強度]（共重合ポリイミドフィルムの場合）

各例で得られた膜厚約25 μm の共重合ポリイミドフィルムを、銅箔、共重合ポリイミドフィルム、銅箔の順で（このとき、2枚それぞれの銅箔は、光沢面が共重合ポリイミドフィルム接する向きとする。）重ね、熱プレス機にセットし、所定温度を保ちつつ、圧力3 MPaで1分間プレスし、ポリイ

ミド積層体を作成した。この積層体の銅箔／共重合ポリイミドフィルム層間の90°ピール強度をJIS C 6481（常態での引き剥がし強さ）に従い測定した。

[ポリイミド基板とのピール強度]（多層ポリイミドフィルムの場合）

各例で得られた多層ポリイミドフィルムと、ポリイミド基板を重ね（このとき、多層ポリイミドフィルムは熱可塑性ポリイミド層（A）が、ポリイミド基板と接する向きとする。）、熱プレス機にセットし、所定温度を保ちつつ、圧力3 MPaで1分間プレスした。この積層体を90°ピール強度をJIS C 6481（常態での引き剥がし強さ）に従い測定した。

[ポリイミド基板とのピール強度]（共重合ポリイミドフィルムの場合）

各例で得られた膜厚約25 μmの共重合ポリイミドフィルムを、ポリイミド基板、共重合ポリイミドフィルム、ポリイミド基板の順となるよう重ね、熱プレスにセットし、所定温度を保ちつつ、圧力3 MPaで1分間プレスし、ポリイミド積層体を作成した。この積層体のポリイミド基板／共重合ポリイミドフィルム層間の90°ピール強度（引き剥がし強さ）をJIS C 6481に従い測定した。

[0213] [実施例A1]

反応容器中にAPB 100モル当量（0.15モル、43.85 g）を入れ、DMAcをジアミン成分とテトラカルボン酸成分が濃度30質量%となる量（264.70 g）に溶解した。この溶液を50℃に加熱し、BPADA 75モル当量（58.55 g）とs-BPDA 25モル当量（11.03 g）を徐々に加え、8時間攪拌した。その後、s-BPTA（の2水和物）4モル当量（2.20 g）を溶解し、均一で粘稠な熱可塑性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体（a1）溶液（固形分30質量%）を得た。

[0214] 得られたポリイミド前駆体（a1）溶液をガラス基板に塗布し、そのまま基板上で、120℃12分続いて、150℃、180℃、210℃、240℃、270℃、300℃で各2分、次いで最終的に340℃まで連続的に昇

温して熱的にイミド化を行なって、熱可塑性ポリイミド層（A）／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミド／ガラス積層体を湯浴に浸漬した後剥離し、膜厚が約25 μm の熱可塑性ポリイミド層（A）を得た。このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表1に示す。

[0215] 前記の熱可塑性ポリイミド層（A）と、耐熱性ポリイミド層（B）を有するポリイミドフィルムを重ね、熱プレスにセットし、表1記載の温度を保ちつつ、圧力3 MPaで1分間プレスし、耐熱性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層が積層された多層ポリイミドフィルムを得た。この多層ポリイミドの相間接着強度の結果を表1に示す。

[0216] 〔実施例A2～8および比較例A1〕

ジアミン成分、テトラカルボン酸成分を表1記載へ変更した以外は、実施例A1と同様にして熱可塑性ポリイミド層を有するポリイミドフィルム作製し、そして、同様の方法で、多層ポリイミドフィルムを得た。ポリイミドフィルムの特性及び、この多層ポリイミドの相間接着強度の結果を表1に示す。

[0217]

[表1]

熱可塑性ポリイミド前駆体	実施例A1		実施例A2		実施例A3		実施例A4		実施例A5		実施例A6		実施例A7		実施例A8		比較例A1	
	(a1)	(a2)	(a3)	(a4)	(a5)	(a6)	(a7)	(a8)	(a9)	(a10)	(a11)	(a12)	(a13)	(a14)	(a15)	(a16)	(a17)	(a18)
一般式(1)の テトラカルボン酸成分(モル比)	BPADA	75	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	HQDA																	
	s-BPDA	25																
	s-BPTA	4	4	3	2	1	4	4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	APB	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ジアミン成分(モル比)																		
一般式(1)の比率	0.72	0.96	0.97	0.98	0.99	0.96	0.98	0.99	0.96	1.00	0.48	0.00						
ポリイミド前駆体溶液の粘度(Pa・sec)																		
熱可塑性ポリイミドフィルム	178	171	171	171	171	171	171	171	171	171	171	171	171	171	171	171	171	171
	190	188	186	192	195	195	192	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195
貯蔵弾性率が 5×10^6 Paとなる温度(°C)	213	209	203	212	227	227	212	227	227	227	227	227	227	227	227	227	227	227
貯蔵弾性率が 1×10^6 Paとなる温度(°C)	216	211	209	221	243	243	221	243	243	243	243	243	243	243	243	243	243	243
貯蔵弾性率が 5×10^5 Paとなる温度(°C)	221	214	230	261	279	279	261	279	279	279	279	279	279	279	279	279	279	279
貯蔵弾性率が 1×10^5 Paとなる温度(°C)	221	214	230	261	279	279	261	279	279	279	279	279	279	279	279	279	279	279
200°Cにおける貯蔵弾性率(Pa)	3.7×10^6	2.9×10^6	1.4×10^6	3.3×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	3.3×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6	4.2×10^6
210°Cにおける貯蔵弾性率(Pa)	2.1×10^6	3.6×10^5	4.2×10^5	2.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	2.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6	3.1×10^6
220°Cにおける貯蔵弾性率(Pa)	9.5×10^5	4.0×10^4	2.5×10^5	4.6×10^5	1.5×10^6	1.5×10^6	4.6×10^5	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6
230°Cにおける貯蔵弾性率(Pa)	3.1×10^5	6.5×10^3	1.0×10^5	3.1×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	3.1×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5	9.4×10^5
1%重量減少温度(°C)	467	463	471	471	467	467	471	467	467	467	467	467	467	467	467	467	467	467
揮発性溶媒量(wt%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
重量平均分子量	67,000	54,000	70,000	80,000	131,000	131,000	80,000	131,000	131,000	131,000	131,000	131,000	131,000	131,000	131,000	131,000	131,000	131,000
多層ポリイミドフィルムの層間接着強度(kN/m)																		
230°Cx1分プレス	>1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
220°Cx1分プレス	>1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
210°Cx1分プレス	>1.5	>1.5	>1.5	0.98	0.80	0.80	0.98	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
200°Cx1分プレス	>1.5	>1.5	>1.5	0.62	0.52	0.52	0.62	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52

表中のーは未施行を示し、*はTMAで求めたガラス転移温度であることを示す。

[0218] 表1に示した結果から分かるとおり、実施例A1～8のポリイミドは、230℃以下の比較的低温でも貼り合せが可能であることから、従来のポリイミドフィルムの多層化に比べ、格段に加工プロセスが低温化できることが確認された。また、低温で貼り合せたにも関わらず、この多層ポリイミドフィルムの相間接着強度が高いことが確認された。

[0219] [合成例1] 耐熱性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体溶液(b1)の製造

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、ジメチルアセトアミド(DMAc)を加え、さらに、パラフェニレンジアミン(PPD)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)とを該等モル反応させ、固形分濃度が18重量%、30℃における溶液粘度が120Pa・secのポリイミド前駆体溶液(b1)を得た。このポリイミド前駆体溶液から得られたポリイミドフィルムのガラス転移温度(動的粘弾性測定より測定)は、340℃であった。

[0220] [合成例2] 耐熱性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体溶液(b2)の製造

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、DMAcを加え、さらに、ジアミン成分としてのPPDおよび4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)と、テトラカルボン酸二無水物成分としてのs-BPDAおよびピロメリット酸二無水物(PMDA)とを供給し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを反応させ、固形分濃度が18重量%、30℃における溶液粘度が115Pa・secのポリイミド前駆体溶液(b2)を得た。ここでは、PPDとDADEのモル比は、60:40また、s-BPDAとPMDAのモル比は30:70とした。このポリイミド前駆体溶液から得られたポリイミドフィルムのガラス転移温度(動的粘弾性測定より測定)は、381℃であった。

[0221] [合成例3] 耐熱性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体溶液(b3)

の製造

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、DMAcを加え、さらに、ジアミン成分としてのPPD)、4,4-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)および2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)と、テトラカルボン酸二無水物成分としてのs-BPDAおよびピロメリット酸二無水物(PMDA)とを供給し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを反応させ、固形分濃度が18重量%、30℃における溶液粘度が118Pa・secのポリイミド前駆体溶液(b3)を得た。PPD、DADEおよびBAPPのモル比は、50:30:20であった。また、s-BPDAとPMDAのモル比は20:80であった。このポリイミド前駆体溶液から得られたポリイミドフィルムのガラス転移温度(動的粘弾性測定より測定)は、378℃であった。

[0222] [実施例A9]

合成例1で得られた耐熱性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体溶液(b1)をガラス基板にバーコーターを使用し膜厚約150μmで塗布し、120℃12分加熱し、耐熱性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体(b1)層を形成した。続いて合成例1で得られた熱可塑性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体(a1)溶液を、耐熱性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体(b1)層の上にバーコーターを使用し膜厚約30μmで塗工し、120℃5分加熱し、ガラス基板上に耐熱性(b1)層と熱可塑性(a1)層が積層された自己支持性フィルム(多層ポリイミド前駆体フィルム)を得た。このフィルムをガラス基板から剥離し、ピンテンターに固定し、150℃、200℃、250℃、340℃で各2分連続的に加熱して、熱的にイミド化をおこない、耐熱性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層が積層された多層ポリイミドフィルムを得た。このフィルムを用いピール強度を測定した結果を表2に示す。

[0223] [実施例A10~12]

耐熱性ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体(b1)溶液を表2記載の

ポリイミド前駆体（b 1～3）溶液、熱可塑ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体（a 1）溶液を表2記載のポリイミド前駆体溶液（a 1～2）へ変更した以外は、実施例A 1と同様にして多層ポリイミドフィルムを得た。このフィルムを用いピール強度を測定した結果を表2に示す。

[0224] [比較例A 2]

熱可塑ポリイミド層を与えるポリイミド前駆体（a 1）溶液を表2記載のポリイミド前駆体溶液（a 10）へ変更した以外は、実施例A 1と同様にして多層ポリイミドフィルムを得た。このフィルムを用いピール強度を測定した結果を表2に示す。

[0225] [表2]

		実施例A9	実施例A10	実施例A11	実施例A12	比較例A2
多層ポリイミド前駆体フィルム						
熱可塑性ポリイミド前駆体		(a1)	(a2)	(a2)	(a2)	(a10)
一般式(1)で用いられる テトラカルボン酸成分(モル比)	BPADA	75	100	100	100	
	HQDA					
一般式(3)で用いられる テトラカルボン酸成分(モル比)	s-BPDA	25				100
	s-BPTA	4	4	4	4	3
ジアミン成分(モル比)	APB	100	100	100	100	100
一般式(1)の比率		0.72	0.96	0.96	0.96	0.00
耐熱性ポリイミド前駆体		(b1)	(b1)	(b2)	(b3)	(b1)
テトラカルボン酸成分(モル比)	s-BPDA	100	100	30	20	100
	PMDA			70	80	
ジアミン成分(モル比)	PPD	100	100	60	50	100
	DADE			40	30	
	BAPP				20	
耐熱性ポリイミドのガラス転移温度(°C)		340	340	381	378	340
多層ポリイミドフィルム						
ポリイミド基板との接着性(kN/m)						
210°Cx1分プレス		> 1.5	> 1.5	-	-	-
200°Cx1分プレス		> 1.5	> 1.5	> 1.5	> 1.5	接着せず
190°Cx1分プレス		> 1.5	> 1.5	-	-	-
180°Cx1分プレス		0.51	1.00	-	-	-
銅箔との接着性(kN/m)						
210°Cx1分プレス		1.05	1.14	-	-	-
200°Cx1分プレス		1.25	1.16	0.98	1.11	接着せず
190°Cx1分プレス		0.87	0.97	-	-	-
180°Cx1分プレス		0.54	0.75	-	-	-

※ 表中の-は未施行を示す。

[0226] 本発明の多層ポリイミドフィルムは、熱可塑性ポリイミド層の耐熱性に優れることから、耐熱性ポリイミドフィルムの製造に必要とされる高温キュアが可能であり、且つ、耐熱性ポリイミド層を有することから、熱可塑性ポリ

イミド層の製造方法に必要なとされるキャリア材が不要（キャリアレス搬送による製造が可能）となり、容易に製造される。（従来のポリイミドフィルム製造プロセスで、接着層も製造可能となる。）さらに表2に示した結果から分かるとおり、200℃以下の比較的低温プレスでも高い接着性が得られることから、従来の熱可塑性ポリイミドフィルムに比べ、加工性に優れることが明らかとなった。

[0227] フレキシブルプリント回路、コアレス多層回路の製造

[0228] 〔実施例A13〕フレキシブルプリント回路、コアレス多層回路の製造

実施例A2で得られたポリイミド前駆体溶液（a2）を耐熱性ポリイミドフィルム（B）（3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、p-フェニレンジアミンからなる厚さ50μmのポリイミドフィルム）に塗布し、そのまま耐熱性ポリイミドフィルム（B）上で、120℃12分続いて、150℃、180℃、210℃で各2分、次いで最終的に240℃で20分、連続的に昇温して熱的にイミド化を行なって、熱可塑性ポリイミド（A'）／耐熱性ポリイミドフィルム（B）の多層フィルムを得た。この多層フィルムの揮発性溶媒量は、<0.1%であった。

[0229] テトラカルボン酸成分として、ビフェニルテトラカルボン酸、ジアミン成分として、p-フェニレンジアミンからなる耐熱性ポリイミド層（B'）を含むポリイミドフィルムの両面に銅箔を積層したフレキシブル銅張積層板として、宇部エクシモ株式会社製ユピセルNを用い、耐熱性ポリイミド層（B'）を含むポリイミドフィルムの両面に公知のパターニング法により導体の回路パターン（ライン／スペース＝20／20μm～1000／1000μm）を形成した。

[0230] 回路パターンを形成した基板の両面に、前記の多層フィルムの熱可塑性ポリイミド層（A'）面が重なるように積層し、熱プレス機にセットし、温度200℃、圧力3MPaで2分間プレスし、熱可塑性ポリイミド層（A'）を絶縁層として用いたプリント回路（フレキシブルプリント回路、コアレス多層回路として用いることができる）を得た。ここでの多層基板の構成は、

耐熱ポリイミドフィルム（Ｂ）／熱可塑性ポリイミド層（Ａ'）／耐熱性ポリイミド層（Ｂ'）を含む回路パターンを形成した基板／熱可塑性ポリイミド層（Ａ'）／耐熱ポリイミドフィルム（Ｂ'）となる。最外層の耐熱ポリイミドフィルム（Ｂ）を剥離した電子回路断面の電子顕微鏡写真を図１に示す。また、同様の方法にて、ライン／スペース＝２０／２０μmの櫛状パターンを形成した電子回路を作成した。この電子回路の電気絶縁信頼性を温度８５℃、湿度８５％Ｒｈ、印加電圧５０Ｖで測定した。その結果（試験時間と絶縁抵抗の関係）を図２に示す。

[0231] また、比較例として、同様に回路パターン（ライン／スペース＝２０／２０μm）を形成した基板の両面に、プリント回路に用いられる市販のカバーレイ（接着層はエポキシ樹脂）を積層し、同様にして電子回路を作成した。同条件で行った評価結果を図２に示す。

[0232] 〔実施例Ｂ１〕

反応容器中にＡＰＢ １００モル当量（０．１５モル、４３．８５ｇ）を入れ、DMAcをジアミン成分とテトラカルボン酸成分が濃度 ３０質量％となる量（２６４．７０ｇ）に溶解した。この溶液を５０℃に加熱し、BPADA ７５モル当量（５８．５５ｇ）とs-BPDA ２５モル当量（１１．０３ｇ）を徐々に加え、８時間攪拌した。その後、s-BPTA（の２水和物） ４モル当量（２．２０ｇ）を溶解し、均一で粘稠な共重合ポリイミド前駆体溶液（固形分３０質量％）を得た。

[0233] 得られたポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、そのまま基板上で、１２０℃１２分続いて、１５０℃、１８０℃、２１０℃、２４０℃、２７０℃、３００℃で各２分、次いで最終的に３４０℃まで連続的に昇温して熱的にイミド化を行なって、共重合ポリイミド／ガラス積層体を得た。次いで、得られた共重合ポリイミド／ガラス積層体を湯浴に浸漬した後剥離し、膜厚が約２５μmの共重合ポリイミド（フィルム）を得た。この共重合ポリイミドの特性を測定した結果を表３に示す。また、誘電特性の結果を表４に示す。

[0234] 〔実施例 B 2 ～ 6〕

ジアミン成分、テトラカルボン酸成分を表 3 記載へ変更した以外は、実施例 B 1 と同様にして共重合ポリイミド（フィルム）を得た。この共重合ポリイミドの特性を測定した結果を表 3 に示す。

[0235] 〔比較例 B 1 ～ 3〕

ジアミン成分、テトラカルボン酸成分を表 3 記載へ変更した以外は、実施例 B 1 と同様にして共重合ポリイミド（フィルム）を得た。この共重合ポリイミドの特性を測定した結果を表 3 に示す。

[0236]

[表3]

共重合ポリイミド前駆体の組成		実施例B1	実施例B2	実施例B3	実施例B4	実施例B5	実施例B6	比較例B1	比較例B2	比較例B3
一般式(1)の テトラカルボン酸成分(モル比)	BPADA	75	100	100	100	100		100		50
	HQDA						100			
	s-BPDA	25							100	50
	s-BPTA	4	4	3	2	1	4			4
ジアミン成分(モル比)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
一般式(1)の比率		0.72	0.96	0.97	0.98	0.99	0.96	1.00	0.00	0.48
共重合ポリイミド前駆体溶液の粘度		98	84	70	67	52	5	-	-	-
共重合ポリイミドフィルムの特性										
ガラス転移温度(°C)		178	171	171	171	171	162*	175	201*	191
貯蔵弾性率が 5×10^6 Paとなる温度(°C)		190	188	186	192	195	-	212	-	219
貯蔵弾性率が 1×10^6 Paとなる温度(°C)		213	209	203	212	227	-	289	-	283
貯蔵弾性率が 5×10^5 Paとなる温度(°C)		216	211	209	221	243	-	>300	-	288
貯蔵弾性率が 1×10^5 Paとなる温度(°C)		221	214	230	261	279	-	>300	-	>300
200°Cにおける貯蔵弾性率(Pa)		3.7×10^6	2.9×10^6	1.4×10^6	3.3×10^6	4.2×10^6	-	6.2×10^6	-	8.1×10^6
210°Cにおける貯蔵弾性率(Pa)		2.1×10^6	3.6×10^5	4.2×10^5	2.1×10^6	3.1×10^6	-	5.5×10^6	-	6.0×10^6
220°Cにおける貯蔵弾性率(Pa)		9.5×10^5	4.0×10^4	2.5×10^5	4.6×10^5	1.5×10^6	-	4.2×10^6	-	5.0×10^6
230°Cにおける貯蔵弾性率(Pa)		3.1×10^5	6.5×10^3	1.0×10^5	3.1×10^5	9.4×10^5	-	3.4×10^6	-	3.7×10^6
1%重量減少温度(°C)		467	463	471	471	467	405	-	470	-
揮発性溶剤量(wt%)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.1	-
重量平均分子量		67,000	54,000	70,000	80,000	131,000	-	-	-	-
ポリイミド基板との接着性(kN/m)										
230°Cプレス		>1.5	-	-	-	-	-	-	接着せず	0.25
220°Cプレス		>1.5	-	-	-	-	-	0.51	接着せず	接着せず
210°Cプレス		>1.5	>1.5	>1.5	0.98	0.80	1.21	接着せず	接着せず	接着せず
200°Cプレス		>1.5	>1.5	>1.5	0.62	0.52	0.92	接着せず	接着せず	接着せず
銅箔との接着性(kN/m)										
230°Cプレス		>1.5	-	-	-	-	-	-	接着せず	0.16
220°Cプレス		>1.5	-	-	-	-	-	0.19	接着せず	接着せず
210°Cプレス		1.49	1.21	0.96	0.75	0.75	0.98	接着せず	接着せず	接着せず
200°Cプレス		0.92	0.94	0.92	0.55	0.55	0.89	接着せず	接着せず	接着せず
190°Cプレス		0.82	0.80	-	-	-	-	-	-	-

表中の－は未施行を示し、*はTMAで求めたガラス転移温度であることを示す。

[0237] [表4]

	周波数(Hz)	比誘電率	誘電正接
実施例B1	1M	3.19	0.006
	2M	3.19	0.005
	5M	3.18	0.004
	10M	3.17	0.004
	50M	3.16	0.003
	100M	3.16	0.002
	500M	3.15	0.002
	1G	3.15	0.002
実施例B2	1M	3.13	0.005
	2M	3.12	0.004
	5M	3.11	0.004
	10M	3.10	0.003
	50M	3.09	0.003
	100M	3.09	0.002
	500M	3.08	0.002
	1G	3.08	0.002

[0238] 表3に示した結果から分かるとおり、本発明の共重合ポリイミドは、1%重量減少温度が高いことから耐熱性に優れ、更には、200℃、210℃という比較的低いプレス温度でも接着が可能であることから、加工性にも優れることが確認された。これは、貯蔵弾性率が所定の値以下となる温度が低く、つまりプレス温度である200～230℃における貯蔵弾性率が所定の値より低いため、加工（プレス）温度が低下できたと考えられる。

[0239] 一方、一般式(1)の比率が0.5以下である比較例B2や比較例B3のポリイミドでは、プレス温度200℃では接着できなかった。また、一般式(1)の比率が1.0である比較例B1のポリイミドでは、ガラス転移温度は低いにも関わらず、接着性を示さなかった。これは、前記の所定の範囲外となっているためと考えられる。

[0240] さらに、実施例B1の共重合ポリイミドの粘弾性は、図3に示されるように、比較例B1のポリイミドの粘弾性（図4）と比べ、200℃付近からの高温域において貯蔵弾性率の顕著な低下が確認された。したがって、本発明の共重合ポリイミドは、200℃付近からの高温域において、比較例B1のポリイミドに比べ大きく異なる特性が発現していた。

[0241] 以上のことより、本発明の共重合ポリイミドは、従来のポリイミドとは異なる特性を有するため、加工性に優れると考えられる。

[0242] 〔実施例 B 7〕

実施例 B 2 で得られたポリイミド前駆体溶液を耐熱性ポリイミドフィルム（ユーピレックス 50 S）に塗布し、そのまま耐熱性ポリイミドフィルム上で、120℃12分続いて、150℃、180℃、210℃で各2分、次いで最終的に240℃で20分、連続的に昇温して熱的にイミド化を行なって、共重合ポリイミド／耐熱性ポリイミドフィルム積層体を得た。次いで、得られた積層体より、共重合ポリイミドを剥離し、膜厚が約25 μmの共重合ポリイミド（フィルム）を得た。このフィルムの揮発性溶媒量は、<0.1%であった。この共重合ポリイミドの接着性を前記の方法で測定したところ、銅箔のピール強度は0.80 kN/m、ポリイミド基板とのピール強度は1.5 kN/m以上であった。

[0243] 〔実施例 B 8〕

反応容器中に A P B 100モル当量（0.15モル、43.85 g）を入れ、DMAcをジアミン成分とテトラカルボン酸成分が濃度30質量%となる量（273.77 g）に溶解した。この溶液を50℃に加熱し、B P A D A 80モル当量（0.12モル、62.45 g）を加え、その後粘度を確認しながら、a-B P D A成分20モル当量（0.03モル、8.83 g）さらにa-B P T A成分4モル当量（0.006モル、2.20 g）を徐々に加え、8時間攪拌した。その後冷却し、均一で粘稠な共重合ポリイミド前駆体溶液を得た。

[0244] 得られたポリイミド前駆体溶液を銅箔（粗面）に塗布し、そのまま銅箔上で、イナートオープン中で、120℃12分続いて、150℃、180℃、210℃、240℃、270℃、300℃で各2分、次いで最終的に340℃まで連続的に昇温して熱的にイミド化を行なって、膜厚約25 μmの共重合ポリイミドが表面に形成された接着剤付銅箔を得た。この接着剤付銅箔の接着性は、接着剤付銅箔の接着層面と、銅箔の光沢面あるいはポリイミド基

板を重ねる以外は、前記と同様の方法で測定した。銅箔（接着層と銅箔光沢面）のピール強度は 0.93 kN/m 、ポリイミド基板（接着層とポリイミド基板）とのピール強度は 1.5 kN/m 以上であった。

[0245] [実施例 B 9]

実施例 B 1 で得られたポリイミド前駆体溶液組成物を銅箔（粗面）に塗布し、そのまま銅箔上で、イナートオープン中で、 120°C 12 分続いて、 150°C 、 180°C 、 210°C 、 240°C 、 270°C 、 300°C で各 2 分、次いで最終的に 340°C まで連続的に昇温して熱的にイミド化を行なって、膜厚約 $25 \mu\text{m}$ の共重合ポリイミドが表面に形成された接着剤付銅箔を得た。この接着剤付銅箔の接着性を実施例 B 8 記載の方法で測定したところ、銅箔のピール強度は 0.53 kN/m 、ポリイミドとのピール強度は 1.5 kN/m 以上であった。

[0246] 耐熱性ポリイミドの表面層に共重合ポリイミドを配した接着フィルム

[合成例 1]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、ジメチルアセトアミド(DMAc)を加え、さらに、パラフェニレンジアミン(PPD)と 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)とを該等モル反応させ、固形分濃度が 18 重量%、 30°C における溶液粘度が $120 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ のポリイミド前駆体溶液(b1)を得た。

[0247] [合成例 2]

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、DMAcを加え、さらに、ジアミン成分としての PPD および 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)と、テトラカルボン酸二無水物成分としての s-BPDA およびピロメリット酸二無水物(PMDA)とを供給し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを反応させ、固形分濃度が 18 重量%、 30°C における溶液粘度が $115 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ のポリイミド前駆体溶液(b2)を得た。PPD と DADE のモル比は、60 : 40 であった。また、s-BPDA と PMDA のモル比は 30 : 70 であった。

[0248] [実施例 B 1 0]

合成例 1 で得られたポリイミド前駆体溶液をガラス基板に膜厚約 $150\ \mu\text{m}$ で塗布し、そのまま基板上で、 120°C 12 分加熱した、続いて実施例 B 2 で得られた共重合ポリイミド前駆体溶液を合成例 1 で得られたポリイミド前駆体膜上に膜厚約 $30\ \mu\text{m}$ で塗工し、 120°C 5 分加熱した。この皮膜をガラス基板から剥離し、ピンテンターに張り、 150°C 、 200°C 、 250°C 、 340°C で各 2 分連続的に加熱して、熱的にイミド化をおこない、表面に共重合ポリイミドを配したフィルムを得た。このフィルムの揮発性溶媒量は、 $<0.1\%$ であった。このフィルムを用いピール強度を測定した。その結果を表 5 に示す。

[0249] [実施例 B 1 1]

共重合ポリイミド前駆体溶液を実施例 B 2 で得られた共重合ポリイミド前駆体溶液へ変更した以外は、実施例 B 1 0 と同様にして表面に共重合ポリイミドを配したフィルムを得た。このフィルムを用いピール強度を測定した。その結果を表 5 に示す。

[0250] [表 5]

	実施例 B10	実施例 B11
ポリイミド基板との接着性 (kN/m)		
210°C プレス	> 1.5	> 1.5
200°C プレス	> 1.5	> 1.5
190°C プレス	> 1.5	> 1.5
180°C プレス	0.51	1.00
銅箔との接着性 (kN/m)		
210°C プレス	1.05	1.14
200°C プレス	1.25	1.16
190°C プレス	0.87	0.97
180°C プレス	0.54	0.75

※ 表中の－は未施行を示す。

[0251] 表 5 に示した結果から分かるとおり、本発明の共重合ポリイミドは、 200°C 以下でも接着が可能であることから、従来のポリイミドに比べ、格段に加工性が優れる。そして、化学イミド化や洗浄などの特殊な工程を必要とせず、ガラス転移温度が 300°C を超える耐熱性ポリイミドフィルム製造と同

時に接着層も製造することができることから、経済性にも優れている。

[0252] 〔実施例 B 1 2〕

実施例 B 7 で得られた共重合ポリイミド（フィルム）を耐熱性接着剤（耐熱性接着フィルム）として用い、前記のポリイミド積層体の評価記載の方法で、接着剤付銅箔を製造した。得られたサンプルを 150℃ に所定時間晒した後、銅箔／共重合ポリイミドフィルム層間の 90°ピール強度を J I S C 6 4 8 1（常態での引き剥がし強さ）に従い測定した。その結果を図 5 に示す。

[0253] また、比較例として、実施例 B 7 で得られた共重合ポリイミド（フィルム）の代わりに、プリント回路に用いられる市販の電子回路基板用接着シート（エポキシ系接着シート）を用いて接着剤付銅箔を製造した。同様の方法で評価した結果を、図 5 に示す。

産業上の利用可能性

[0254] 本発明によって、従来のポリイミドフィルム製造方法により容易に得られ、低温・短時間で接着可能であり、高耐熱性及び高接着強度を実現する新たな多層ポリイミドフィルム、多層ポリイミドフィルムの製造方法、及びそれを用いたポリイミド金属積層体を提供することができる。また、本発明の多層ポリイミドフィルムおよびポリイミド金属積層体は、プリント配線板、フレキシブルプリント基板、COF、TABテープ等の電子部品や電子機器類の素材として用いることができる。さらに、本発明の熱可塑性ポリイミドフィルムは、アルミラミネートフィルムを外装袋として使用するリチウムイオン電池、ポリマー電池、電気二重層キャパシタ等のタブリードの封止材、フレキシブルプリント基板のカバーレイ、セラミックパッケージとキャップとの接合材など、高温下での信頼性が要求される接着性シートとして好適に使用することができる。

[0255] また、本発明の共重合ポリイミドは、多層ポリイミドフィルムの他、ガラス層、セラミック層等の無機層、樹脂層等の有機層、または金属層との積層体として、電子部品、電子機器類の材料として好適に使用することができる。

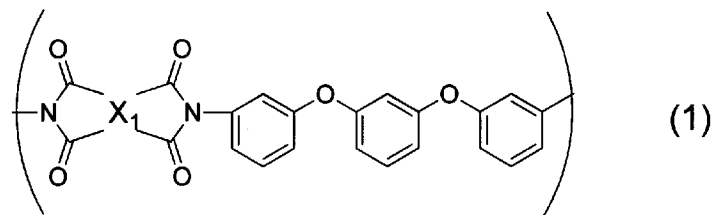
。例えば、共重合ポリイミドを含む耐熱性接着剤、耐熱性接着フィルム、接着剤付銅箔、接着剤付樹脂フィルムとして使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] ガラス転移温度が240℃未満の熱可塑性ポリイミド（A）を含有する層（A）と、ガラス転移温度が240℃以上の耐熱性ポリイミド（B）を含有する層（B）とを含む多層ポリイミドフィルムであって、

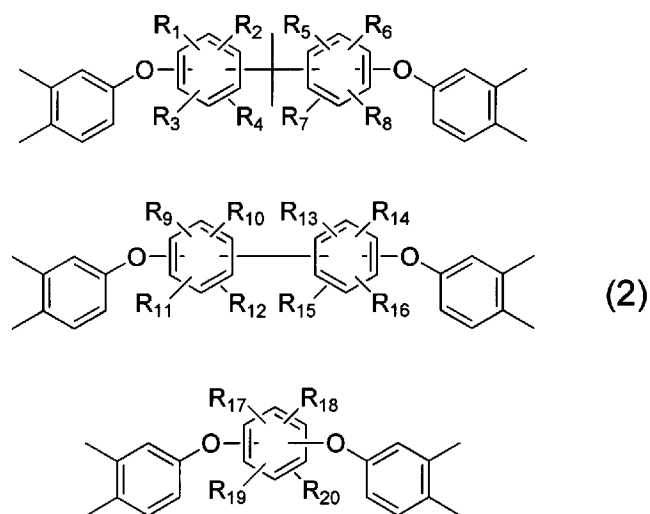
熱可塑性ポリイミド（A）が、一般式（1）で表される繰り返し単位を有するポリイミドであることを特徴とする多層ポリイミドフィルム。

[化1]



〔式中、X₁は、一般式（2）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[化2]



〔式中のR₁～R₂₀は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

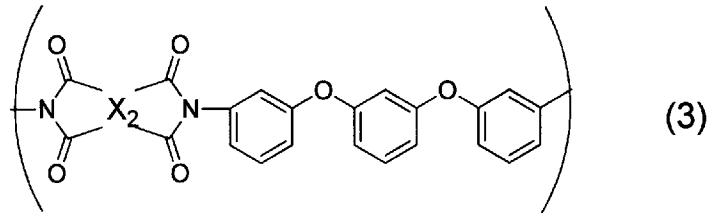
[請求項2] 前記熱可塑性ポリイミド（A）のガラス転移温度が200℃未満で

あることを特徴とする請求項 1 に記載の多層ポリイミドフィルム。

[請求項 3]

前記熱可塑性ポリイミド (A) が、前記の一般式 (1) で表される繰返し単位と一般式 (3) で表される繰返し構造を有する共重合ポリイミドであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多層ポリイミドフィルム。

[化 3]

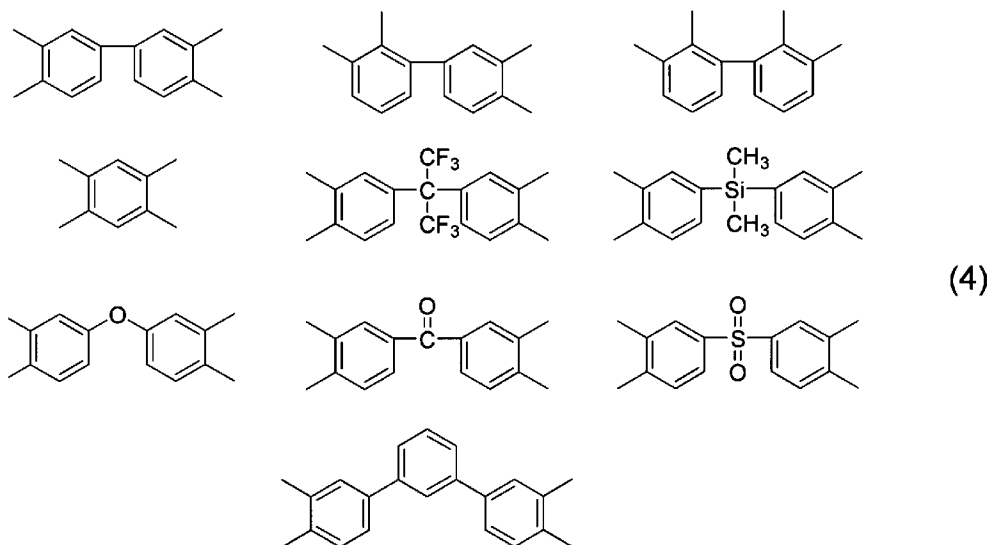


〔式中の X_2 は、一般式 (2) を除くテトラカルボン酸の残基である。〕

[請求項 4]

前記一般式 (3) の X_2 が一般式 (4) で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基であることを特徴とする請求項 3 に記載の多層ポリイミドフィルム。

[化 4]



[請求項 5]

式：

一般式 (1) のモル数 / (一般式 (1) のモル数 + 一般式 (3) のモル数)

で計算される値が0.50以上、1.00未満である請求項3又は4に記載の多層ポリイミドフィルム。

[請求項6] 前記耐熱性ポリイミド（B）は、ポリイミドを構成するテトラカルボン酸残基とジアミン残基が、

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、及び1, 4 -ヒドロキノンジベンゾエート-3, 3', 4, 4' -テトラカルボン酸二無水物より選ばれる少なくとも1種含むテトラカルボン酸成分に基づくテトラカルボン酸残基と、

p -フェニレンジアミン、4, 4' -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、2, 2 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、m -トリジン及び4, 4' -ジアミノベンズアニリドより選ばれる成分を少なくとも1種含むジアミン成分に基づくジアミン残基と

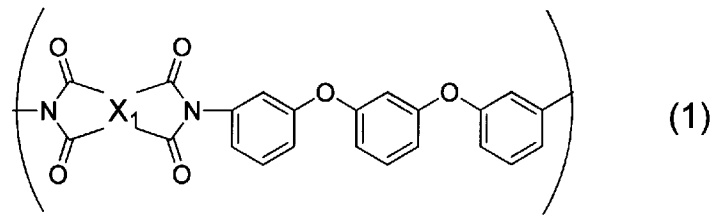
からなるポリイミドであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の多層ポリイミドフィルム。

[請求項7] 多層ポリイミドフィルムの層構成として、熱可塑性ポリイミド層（A）、耐熱性ポリイミド層（B）、熱可塑性ポリイミド層（A）の順で積層された構成を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の多層ポリイミドフィルム。

[請求項8] 熱可塑性ポリイミド層（A）と、耐熱性ポリイミド層（B）とを含む多層ポリイミドフィルムを得る製造方法であって、

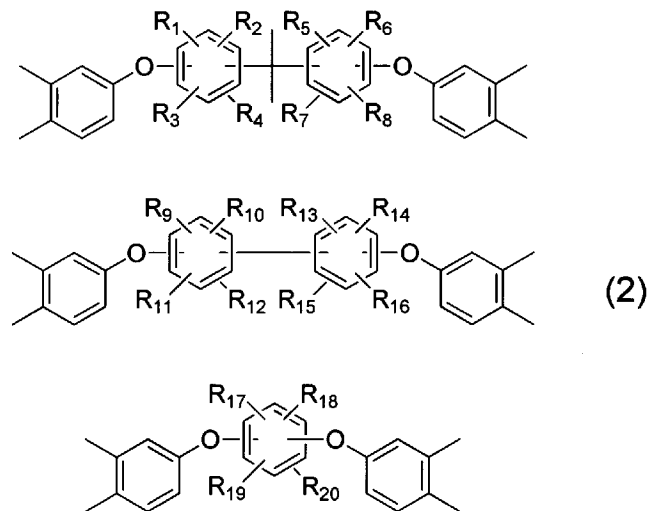
すくなくとも、一般式（1）で表される繰り返し単位を有する熱可塑性ポリイミド（A）の前駆体にあたる熱可塑性ポリイミド前駆体（a）の層と、耐熱性ポリイミド（B）の前駆体にあたる耐熱性ポリイミド前駆体（b）の層を有する多層ポリイミド前駆体フィルムをイミド化して製造することを特徴とする多層ポリイミドフィルムの製造方法。

[化5]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[化6]



〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

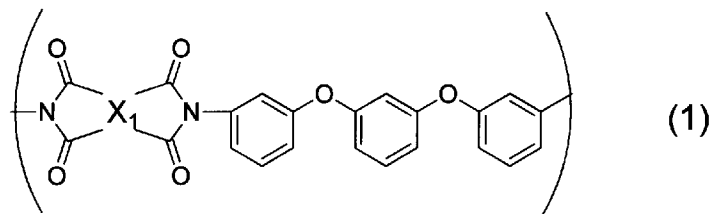
〔請求項9〕 前記耐熱性ポリイミド前駆体（b）の層に、前記熱可塑性ポリイミド前駆体（a）の溶液を塗工し、あるいは前記熱可塑性ポリイミド前駆体（a）の層に、前記耐熱性ポリイミド前駆体（b）の溶液を塗工し、多層ポリイミド前駆体フィルム得ることを特徴とする請求項8に記載の多層ポリイミドフィルムの製造方法。

〔請求項10〕 前記熱可塑性ポリイミド前駆体（a）の溶液と、前記耐熱性ポリイミド前駆体（b）の溶液を多層に押し出すことを特徴とする請求項8に記載の多層ポリイミドフィルムの製造方法。

〔請求項11〕 ガラス転移温度が240℃以上の耐熱性ポリイミド（B）を含有す

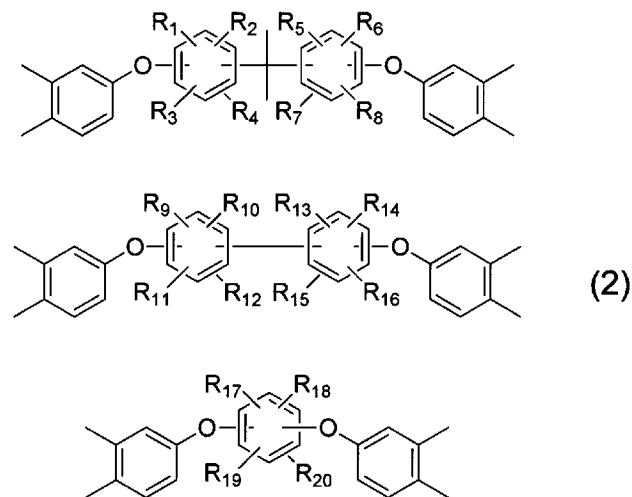
る層（Ｂ）を有するポリイミドフィルムに、一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含むガラス転移温度が２４０℃未満の熱可塑性ポリイミド（Ａ）の前駆体にあたる熱可塑性ポリイミド前駆体（ａ）の溶液を塗工し、イミド化することを特徴とする多層ポリイミドフィルムの製造方法。

[化7]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[化8]



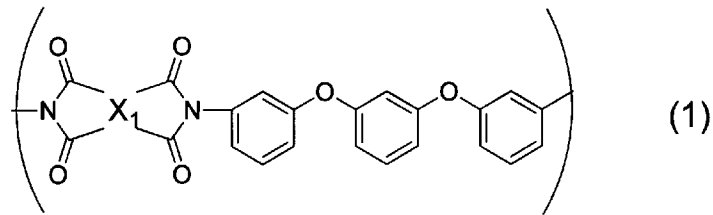
〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

[請求項12]

一般式（１）で表される繰り返し単位を有するガラス転移温度が２４０℃未満の熱可塑性ポリイミド（Ａ）を含有する層（Ａ）を有するポリイミドフィルムと、ガラス転移温度が２４０℃以上の耐熱性ポリイミド（Ｂ）を含有する層（Ｂ）を有するポリイミドフィルムを貼り

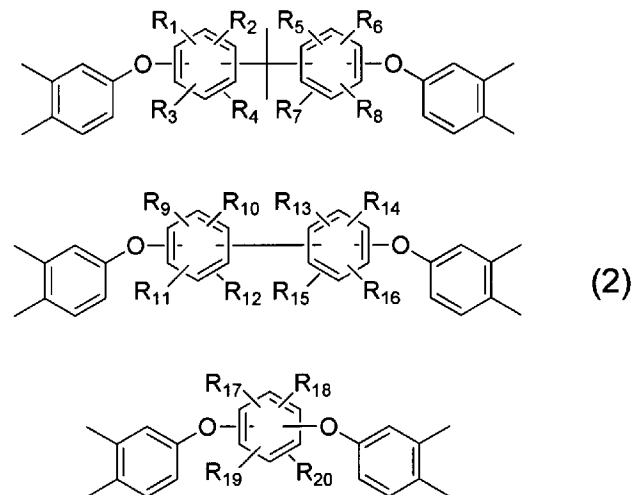
合せることを特徴とする多層ポリイミドフィルムの製造方法。

[化9]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基である。〕

[化10]



〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

[請求項13] 請求項１～７のいずれかに記載の多層ポリイミドフィルム又は請求項８～１２のいずれかに記載の製造方法で製造される多層ポリイミドフィルムの片面または両面に、金属層、無機層、有機層のいずれかが積層されたことを特徴とするポリイミド積層体。

[請求項14] １） ガラス転移温度が 240°C 以上の耐熱性ポリイミド（ B' ）を含有する層（ B' ）を含むポリイミドフィルム（ B' ）の片面、または両面に、導体の回路パターンを形成する工程、および

２） この回路パターンが形成されたポリイミドフィルム（ B' ）

と、ガラス転移温度が240℃未満の熱可塑性ポリイミド（A'）を含有する層（A'）を少なくとも1層含むポリイミドフィルム（A'）と、を重ね、温度240℃以下で加熱圧着する工程を含むことを特徴とするフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法。

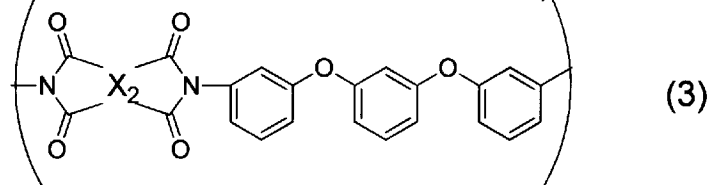
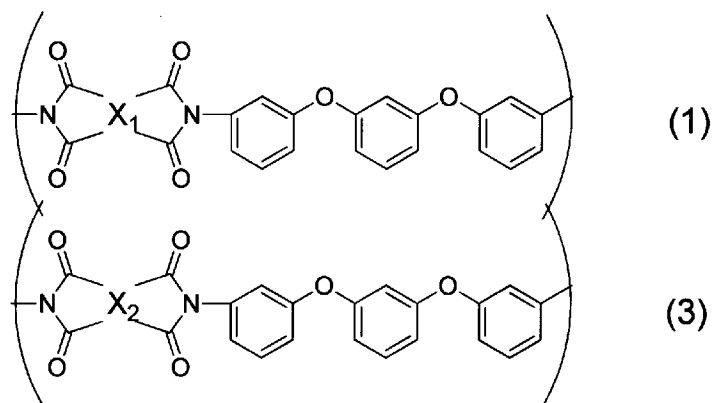
[請求項15] 前記熱可塑性ポリイミド（A'）が、請求項1において定義される熱可塑性ポリイミド（A）であることを特徴とする請求項14記載のフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法。

[請求項16] 前記熱可塑性ポリイミド（A'）が、請求項3において定義される共重合ポリイミドであることを特徴とする請求項14または15に記載のフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法。

[請求項17] 前記耐熱性ポリイミド（B'）が、請求項6において定義される耐熱性ポリイミド（B）であることを特徴とする請求項14～16のいずれか1項に記載のフレキシブルプリント回路またはコアレス多層回路の製造方法。

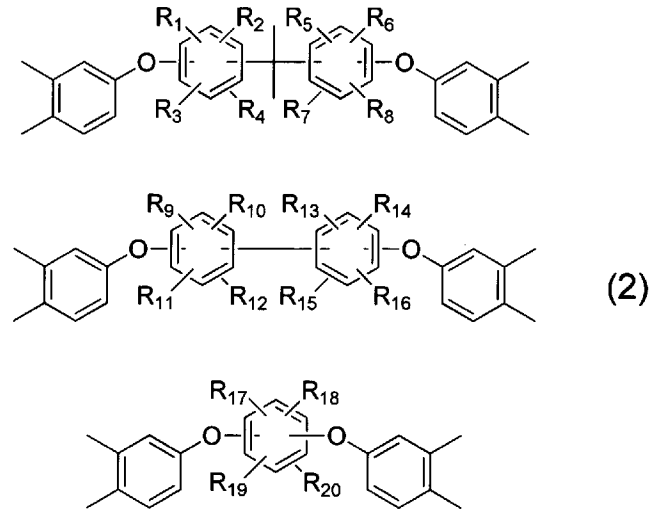
[請求項18] 一般式（1）で表される繰り返し単位と一般式（3）で表される繰り返し構造を有する共重合ポリイミドであって、一般式（1）のモル数／[一般式（1）のモル数＋一般式（3）のモル数]で計算される値が0.50以上～1.00未満であることを特徴とする共重合ポリイミド。

[化11]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基、 X_2 は、一般式（２）で示される基を除くテトラカルボン酸の残基である。〕

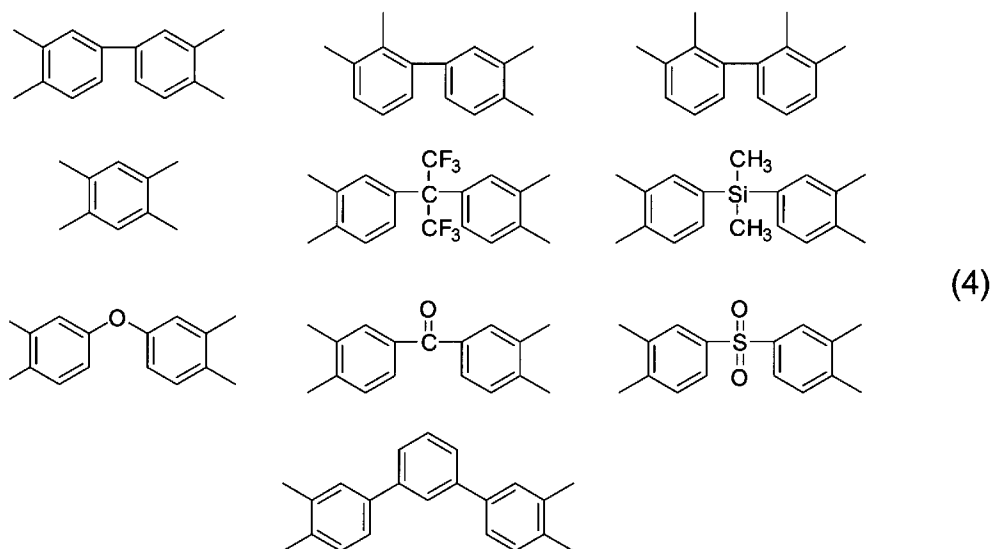
〔化12〕



〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基またはハロゲンを表す。〕

〔請求項19〕 前記の X_2 が一般式（４）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基であることを特徴とする請求項１８に記載の共重合ポリイミド。

〔化13〕



- [請求項20] 一般式(1)で表される単位構造と一般式(3)で表される単位構造を有する共重合ポリイミドであって、一般式(1)のモル数/[一般式(1)のモル数 + 一般式(3)のモル数]で計算される値が0.72~0.99であることを特徴とする請求項18又は19に記載の共重合ポリイミド。
- [請求項21] GPCより求められる重量平均分子量が、5,000~1,000,000であることを特徴とする請求項18~20のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [請求項22] 共重合ポリイミドで作成した膜厚5~150 μ mのフィルムで測定した動的粘弾性測定のtan δ から得られるガラス転移温度が240℃未満であることを特徴とする請求項18~21のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [請求項23] 共重合ポリイミドで作成した膜厚5~150 μ mのフィルムで測定した動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が 5×10^6 Pa以下となる温度が、210℃以下であることを特徴とする請求項18~22のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [請求項24] 共重合ポリイミドで作成した膜厚5~150 μ mのフィルムで測定した動的粘弾性測定の200℃における貯蔵弾性率が 6×10^6 Pa以下であることを特徴とする請求項18~23のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [請求項25] 熱重量分析(TGA)で求めた1%重量減少温度が、400℃以上であることを特徴とする請求項18~24のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [請求項26] 1kHz~10GHzいずれかの周波数における比誘電率が3.4以下、誘電正接が0.010以下であることを特徴とする請求項18~25のいずれか1項に記載の共重合ポリイミド。
- [請求項27] 共重合ポリイミド中に含まれる全テトラカルボン酸残基の数が、全ジアミン残基の数より、0.5~10%過剰であることを特徴とする

請求項 18～26 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミド。

[請求項28] 請求項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含むことを特徴とする耐熱性接着剤。

[請求項29] 請求項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含むことを特徴とする耐熱性接着フィルム。

[請求項30] 請求項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含む接着層を有することを特徴とする接着剤付金属箔。

[請求項31] 請求項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含む接着層を有することを特徴とする接着剤付樹脂フィルム

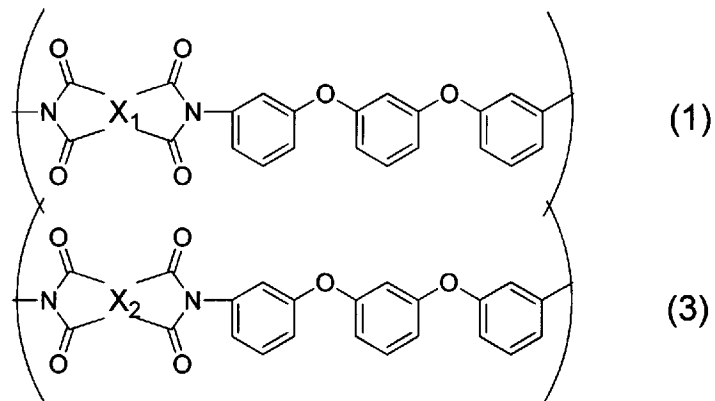
[請求項32] 無機層、有機層または金属層のいずれかと、請求項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含む接着層とを積層したポリイミド積層体。

[請求項33] 請求項 18～27 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリイミドを含む絶縁層を用いることを特徴とする電子回路。

[請求項34] 共重合ポリイミド前駆体溶液を無機層、有機層または金属層のいずれかの層に流延または塗布し、熱処理する工程を含む、共重合ポリイミド積層体の製造方法であって、

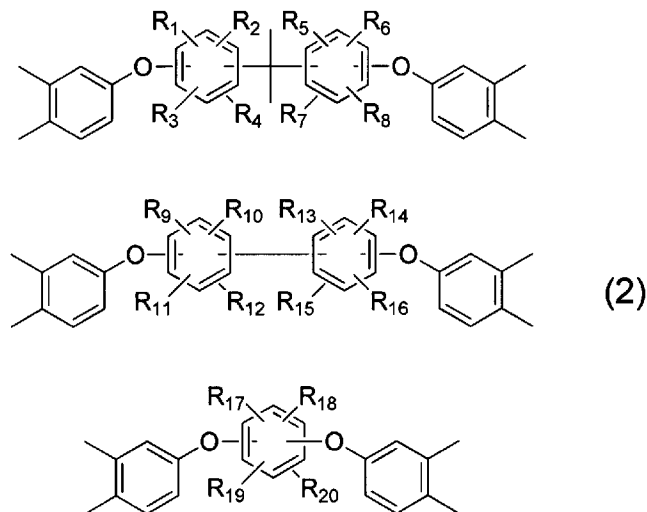
前記共重合ポリイミドが、一般式（1）で表される繰り返し単位と一般式（3）で表される繰り返し構造を有する共重合ポリイミドであって、一般式（1）のモル数／[一般式（1）のモル数 ＋ 一般式（3）のモル数] で計算される値が 0.50 以上、1.00 未満であることを特徴とする共重合ポリイミド積層体の製造方法。

[化14]



〔式中の X_1 は、一般式（２）で示される基から選ばれるテトラカルボン酸の残基、 X_2 は、一般式（２）で示される基を除くテトラカルボン酸の残基である。〕

[化15]



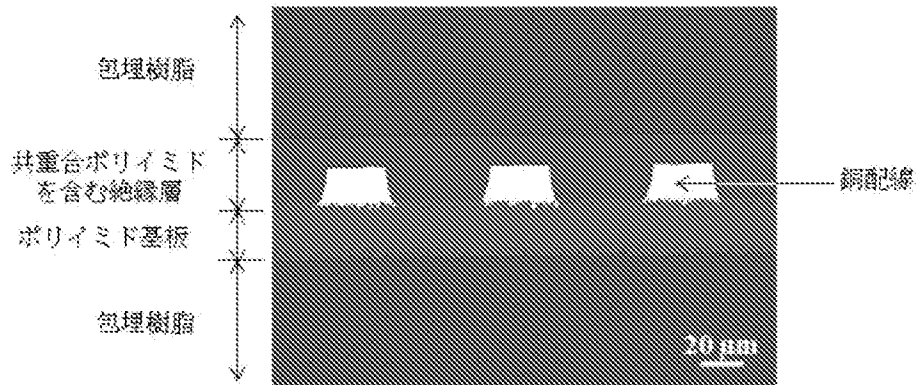
〔式中の $R_1 \sim R_{20}$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、ハロゲンを表す。〕

[請求項35] 請求項３４に記載の方法で得られた共重合ポリイミド積層体より、前記の無機層、有機層または金属層のいずれかのひとつの層を剥離して、得られる耐熱性接着フィルムの製造方法。

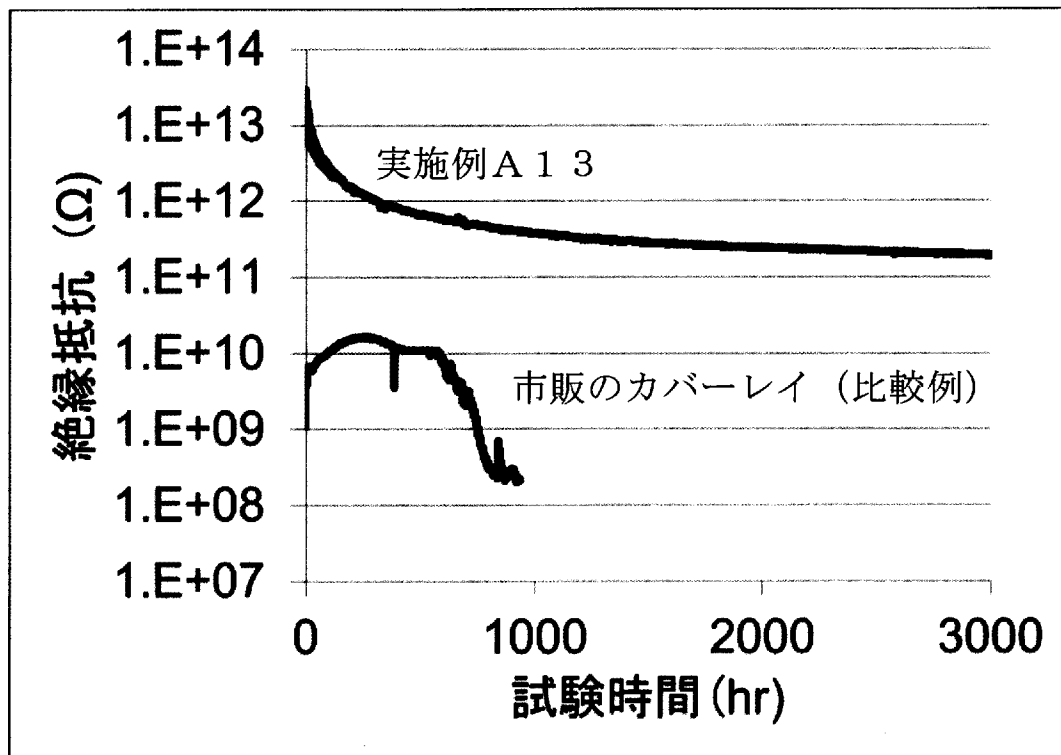
[請求項36] 請求項３４に記載の方法で得られた共重合ポリイミド積層体もしくは、請求項３５記載の方法で得られた耐熱性接着フィルムを、さらに

無機層、有機層または金属層と重ね、240℃以下に加熱し、貼り合わせることで得られる多層のポリイミド積層体の製造方法。

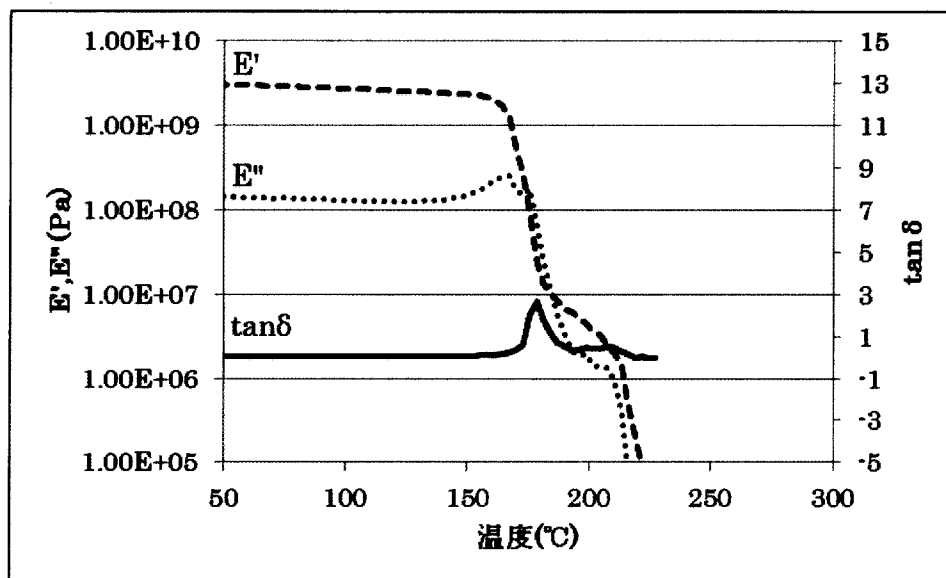
[図1]



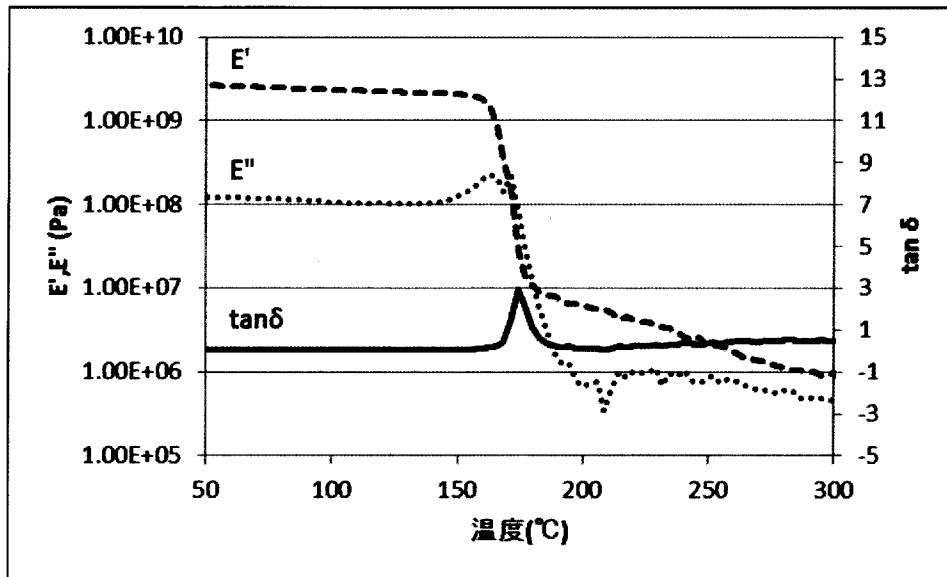
[図2]



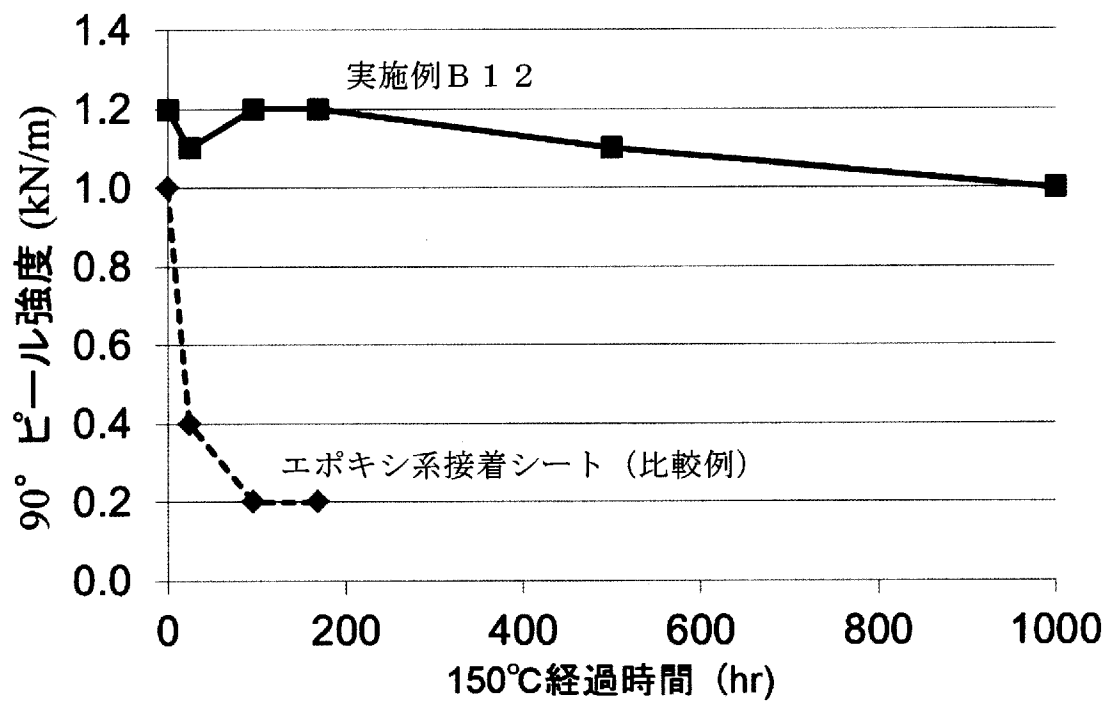
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J179/08(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)

C08G73/10, B32B27/34, C09J7/00, C09J179/08

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2003-306649 A (Kaneka Corp.), 31 October 2003 (31.10.2003), claims; paragraphs [0017], [0035] to [0036], [0046] to [0049]; examples (Family: none)	18-34 1-17
X Y	JP 2004-155911 A (Kaneka Corp.), 03 June 2004 (03.06.2004), claims; paragraphs [0044] to [0046], [0084] to [0085]; examples (Family: none)	18-34 1-17
Y	JP 2011-173423 A (Ube Industries, Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims; paragraphs [0047] to [0048]; examples & WO 2006/107043 A1	1-17

☒ 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
18 August 2015 (18.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071012

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5019874 B2 (Kaneka Corp.), 05 September 2012 (05.09.2012), claims; paragraphs [0139] to [0145]; examples (Family: none)	18-34

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J179/08(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. C08G73/10, B32B27/34, C09J7/00, C09J179/08

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2003-306649 A（鐘淵化学工業株式会社）2003. 10. 31, 請求の範囲、段落 0017, 0035-0036, 0046-0049, 実施例（ファミリーなし）	18-34 1-17
X Y	JP 2004-155911 A（鐘淵化学工業株式会社）2004. 06. 03, 請求の範囲, 段落 0044-0046, 0084-0085, 実施例（ファミリーなし）	18-34 1-17
Y	JP 2011-173423 A（宇部興産株式会社）2011. 09. 08, 請求の範囲, 段落 0047-0048, 実施例 & WO 2006/107043 A1	1-17

☒ 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

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

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）

加賀 直人

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

4 S

9 8 4 3

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
X	JP 5019874 B2 (株式会社カネカ) 2012.09.05, 請求の範囲, 段落 0139-0145, 実施例 (ファミリーなし)	18-34