



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 22 973 T2** 2005.03.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 919 593 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 22 973.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 122 194.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.11.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.06.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.03.2005**

(51) Int Cl.7: **C08L 79/08**

**C08J 5/18, C08K 3/22, C08K 5/00**

(30) Unionspriorität:

**32846097**      **28.11.1997**      **JP**

**35979297**      **26.12.1997**      **JP**

**21234598**      **28.07.1998**      **JP**

(73) Patentinhaber:

**Ube Industries, Ltd., Ube, Yamaguchi, JP**

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,  
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**Yamaguchi, Hiroaki, Ichihara-shi, Chiba, JP;  
Watakabe, Hideharu, Ube-shi, Yamaguchi, JP;  
Anno, Toshihiko, Ube-shi, Yamaguchi, JP; Ozawa,  
Hideki, Ichihara-shi, Chiba, JP**

(54) Bezeichnung: **Aromatische Polyimidfolie mit verbesserter Haftung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Film aus einem aromatischen Polyimid mit verbesserter Haftung und sie betrifft weiterhin eine Polyimid/Metall(oder Metalloxid)-Verbundfolie.

**[0002]** Filme aus einem aromatischen Polyimid zeigen eine hohe Hitzebeständigkeit sowie gute elektrische Eigenschaften und sie werden in weitem Umfang als Material für die Herstellung von elektronischen Vorrichtungen eingesetzt. Ein Film aus einem aromatischen Polyimid hat aber das nachteilige Merkmal, dass er schlechte Adhäsions- bzw. Verklebungseigenschaften gegenüber einem üblicherweise bei der Herstellung von elektronischen Vorrichtungen verwendetem Klebstoff hat. Weiterhin zeigt ein Metallfilm, der auf einem Film aus einem aromatischen Polyimid durch Zerstäuben abgeschieden worden ist, eine schlechte Haftung an dem Polyimidfilm und er wird von dem Polyimidfilm leicht abgezogen. Es sind daher schon Untersuchungen durchgeführt worden um die schlechten Adhäsions- bzw. Klebeeigenschaften eines aromatischen Polyimidfilms zu verbessern. Es sind auch schon darüber Berichte erschienen.

**[0003]** Die U.S.-PS 5,218,034 beschreibt einen Polyimidfilm mit verbesserter Adhäsion und thermischer Dauerhaftigkeit, enthaltend 0,02 bis 1 Gew.-% Zinn, bezogen auf das Gewicht des Films.

**[0004]** Die U.S.-PS 5,543,222 beschreibt einen im Vakuum metallisierten Polyimidfilm, umfassend eine Schicht aus einem aromatischen Polyimid, enthaltend eine Hydrocarbylzinnverbindung in den Oxidationszuständen (II) oder (IV) als ein Additiv und eine metallplattierte Schicht, integral gebunden mit hoher Bindungsfestigkeit oder hoher Adhäsion durch eine im Vakuum abgeschiedene Metallschicht ohne die Verwendung eines Klebstoffs.

**[0005]** Die U.S.-PS 5,272,194 beschreibt einen verstärkten Polyimidfilm mit verbesserter Adhäsion beim Verbinden mit einer Metallfolie durch einen hitzebeständigen Klebstoff, enthaltend 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Films, einer metallorganischen Verbindung, wobei das Metall Zinn, Wismut oder Antimon ist.

**[0006]** Die U.S.-PS 5,227,244 beschreibt einen Polyimidfilm mit verbesserter Adhäsion, hergestellt durch Beschichten der Oberfläche eines teilweise gehärteten oder teilweise getrockneten Films aus einer Polyamidsäure mit einer Lösung eines Metallsalzes in einem organischen Lösungsmittel und Erhitzen des Überzugsfilms um sowohl die Polyamidsäure in ein Polyimid umzuwandeln, als auch den Film zu trocknen. Das Metallsalz ist ein Salz von Sn, Zn, Cu, Fe, Co, Mn oder Pd.

**[0007]** Die japanischen Offenlegungsschriften 59-86634 und H2-134241 beschreiben, dass ein Polyimidfilm hinsichtlich seiner Adhäsion durch eine Plasma-Entladungsbearbeitung verbessert werden kann.

**[0008]** Die japanische Offenlegungsschrift H1-214840 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Polyimidschablone, umfassend die Stufen der Bildung eines Films eines Aluminiumalkoholats oder einer Aluminium-Chelatverbindung auf einem Film aus Polyimid oder seinem Vorläufer, Aufsichten eines Photoresists auf diese Schicht aus der Aluminiumverbindung, bildweises Belichten des Photoresistüberzugs und Wegätzen des belichteten Photoresists.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0009]** Es ist Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung, einen neuen Film aus einem aromatischen Polyimid zur Verfügung zu stellen, der eine verbesserte Adhäsion bzw. Haftung und eine niedrige elektrische Leitfähigkeit zeigt.

**[0010]** Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, eine Verbundfolie zur Verfügung zu stellen, die eine Schicht aus einem aromatischen Polyimid und eine Metall- oder Metalloxidschicht umfasst, wobei die Verbundfolie eine hohe Bindungsfestigkeit zwischen der Polyimidschicht und der Metall- oder Metalloxidschicht zeigt, und die Polyimidschicht eine niedrige elektrische Leitfähigkeit zeigt.

**[0011]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Film aus einem aromatischen Polyimid, umfassend ein aromatisches Polyimidharz und ein Aluminium-enthaltendes Material, dispergiert in dem Polyimidharz in einer Menge von 1 bis 1000 ppm (ausgedrückt als Menge des elementaren Aluminiums) pro Menge des Polyimidfilms.

**[0012]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid, umfassend einen Film aus einem aromatischen Polyimid und eine auf einer oder beiden Oberflächen des Films angeordnete Metall- oder Metalloxidschicht, wobei der Polyimidfilm ein aromatisches Polyimidharz und ein Aluminium-enthaltendes Material, dispergiert in dem Polyimidharz in einer Menge von 1 bis 1000 ppm (ausgedrückt als Menge des elementaren Aluminiums), bezogen auf die Menge des Polyimidfilms enthält, wobei die Metall- oder Metalloxidschicht auf dem Film nicht auf dem Wege über einen Klebstoff gebildet worden ist.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0013]** Die **Fig. 1** ist ein schematischer Schnitt einer repräsentativen Verbundfolie gemäß der Erfindung.

**[0014]** Die **Fig. 2** ist ein schematischer Schnitt einer weiteren repräsentativen Verbundfolie gemäß der Erfindung.

**[0015]** Die **Fig. 3** ist ein schematischer Schnitt einer weiteren repräsentativen Verbundfolie gemäß der Erfindung.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0016]** Eine repräsentative Verbundfolie gemäß der Erfindung wird in **Fig. 1** gezeigt. Eine Verbundfolie **11** besteht aus einem Film aus einem aromatischen Polyimid **12** und einer Metall- oder Metalloxidschicht **13**, die auf dem Polyimidfilm **12** angeordnet ist. Der Polyimidfilm **12** umfasst eine Phase aus einem aromatischen Polyimid **14** und ein Aluminiumenthaltendes Material **15**, das in der Polyimidphase dispergiert ist. Die Metall- oder Metalloxidschicht **13** ist im Allgemeinen auf dem Polyimidfilm **12** durch Zerstäuben, durch Vakuumabscheidung oder durch Elektronenbündelabscheidung gebildet worden, und sie ist fest an den Polyimidfilm **12** gebunden.

**[0017]** Bei der erfindungsgemäßen Verbundfolie kann die Metall- oder Metalloxidschicht auf beide Seiten des Polyimidfilms aufgebracht werden. Die **Fig. 2** zeigt eine typische Struktur einer Verbundfolie, bei der eine Metall- oder Metalloxidschicht **23a**, **23b** auf beide Seiten des Polyimidfilms **22** aufgebracht worden ist.

**[0018]** Die erfindungsgemäße Verbundfolie kann einen Metallfilm, eine Metall- oder Metalloxidschicht, einen Film aus einem aromatischen Polyimid, eine Metall- oder Metalloxidschicht und einen Metallfilm, aufgebracht in dieser Reihenfolge, umfassen. Die **Fig. 3** gibt eine typische Struktur einer Verbundfolie dieses Typs an. Dabei sind eine Metall- oder Metalloxidschicht **33a**, **33b** und ein Metallfilm **36a**, **36b** auf beide Seiten eines Films aus einem aromatischen Polyimid **32** aufgebracht worden.

**[0019]** Der Polyimidfilm gemäß der Erfindung umfasst ein aromatisches Polyimidharz und ein Aluminium-enthaltendes Material, dispergiert in dem Polyimidharz, in einer Menge von 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 4 bis 1000 ppm, bezogen auf die Menge des Polyimidfilms.

**[0020]** Der Polyimidfilm gemäß der Erfindung umfasst eine Harzmatrix eines aromatischen Polyimidharzes. Das aromatische Polyimidharz besteht vorzugsweise aus dem Rest einer aromatischen Tetracarbonsäure und dem Rest eines aromatischen Diamins. Der Rest der aromatischen Tetracarbonsäure leitet sich vorzugsweise von einem aromatischen Tetracarbonsäuredianhydrid ab und der Rest des aromatischen Diamins leitet sich vorzugsweise von einem aromatischen Diamin ab. Ein kleiner Teil des Rests der aromatischen Tetracarbonsäure kann ein Rest einer aliphatischen Tetracarbonsäure sein und ein kleiner Teil des Rests des aromatischen Diamins kann ein aliphatisches Diamin sein. Das Polyimidharz kann einen Rest einer Aminodicarbonsäure, wie einen Rest der 4-Aminophthalsäure, einen Rest der 4-Amino-5-methylphthalsäure oder einen Rest der 4-(3,3'-Dimethyl-4-anilino)phthalsäure zusätzlich zu dem Rest der aromatischen Tetracarbonsäure und dem Rest des aromatischen Diamins enthalten.

**[0021]** Beispiele für die aromatischen Tetracarbonsäuredianhydride schließen 3,4,3',4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (nachstehend als s-BPDA), Pyromellitsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und Bis(3,4-dicarboxyphenyl)etherdianhydrid (d. h. Oxydiphthalsäuredianhydrid) ein.

**[0022]** Beispiele für die aromatischen Diamine schließen p-Phenylendiamin und 4,4'-Diaminodiphenylether ein. Ein Teil des aromatischen Diamins kann durch ein aromatisches Diamin mit mehreren Benzolringen und einer flexiblen Struktur, wie 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan, 1,4-Bis(4-aminophenoxy)benzol, 4,4'-Bis(4-aminophenyl)diphenylether, 4,4'-Bis(4-aminophenyl)diphenylsulfon, 4,4'-Bis(4-aminophenyl)diphenylsulfid, 4,4'-Bis(4-aminophenyl)diphe-

nylmethan, 4,4'-Bis(4-aminophenoxy)diphenylether, 4,4'-Bis(4-aminophenoxy)diphenylsulfon, 4,4'-Bis(4-aminophenoxy)diphenylsulfid, 4,4'-Bis(4-aminophenoxy)diphenylmethan, 2,2-Bis[4-(aminophenoxy)phenyl]propan oder 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluorpropan, durch ein aliphatisches Diamin, wie 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, 1,10-Diaminodecan oder 1,12-Diaminododecan, und ein anderes aromatisches Diamin, wie Xylylendiamin, ersetzt worden sein.

**[0023]** Das aromatische Polyimidharz hat vorzugsweise einen niedrigen linearen Ausdehnungskoeffizienten, wie einen solchen, der im Bereich von  $0,5 \times 10^{-5}$  bis  $2,5 \times 10^{-5}$  cm/cm/°C, mehr bevorzugt  $1 \times 10^{-5}$  bis  $2 \times 10^{-5}$  cm/cm/°C im Temperaturbereich von 50 bis 250°C liegt. Das aromatische Polyimidharz, das einen derart niedrigen linearen Ausdehnungskoeffizienten hat, kann aus einer Kombination aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und p-Phenylendiamin, einer Kombination von gemischten aromatischen Tetracarbonsäurekomponenten, wie einem Gemisch aus Pyromellitsäureanhydrid, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und p-Phenylendiamin (nachstehend als PPD bezeichnet) allein oder aus gemischten Diaminkomponenten, wie einem Gemisch aus PPD und 4,4'-Diaminodiphenylether (nachstehend als DADE bezeichnet) hergestellt werden. Das PPD und das DADE werden vorzugsweise in einem molaren Verhältnis von 100/0 bis 15/85 (PPD/DADE) eingesetzt. Das Polyimid kann in jeder beliebigen Form eines Homopolymeren, einen Randomcopolymeren und eine Blockcopolymeren vorliegen. Das Polyimid kann auch dadurch hergestellt werden, dass getrennt zwei oder mehrere Arten von Polyamidsäuren hergestellt werden, dass diese Polyamidsäuren miteinander vermischt werden und dass die gemischten Polyamidsäuren erhitzt werden um einen Polyimidfilm zu ergeben.

**[0024]** Der Polyimidfilm kann dadurch hergestellt werden, dass in einem organischen Lösungsmittel die Komponente aus der aromatischen Tetracarbonsäure und die Komponente aus dem aromatischen Diamin im ungefähren äquimolaren Verhältnis bei einer Temperatur von niedriger als ungefähr 100°C, vorzugsweise 20 bis 60°C, miteinander umgesetzt werden um eine Polyamidsäurelösung zu ergeben (worin ein Teil der Polyamidsäure bereits in ein Polyimid umgewandelt sein kann) und dass die Polyamidsäurelösung (Dopelösung) auf einen geeigneten Träger aufgegossen wird und auf eine Temperatur von 70 bis 200°C erhitzt wird um einen trockenen Film zu ergeben. Der trockene Film wird dann von dem Träger abgetrennt und auf eine Temperatur, die höher als 420°C ist, vorzugsweise eine Temperatur von 430 bis 520°C, und vorzugsweise über einen Zeitraum von 2 bis 30 min erhitzt um die Polyamidsäure in ein Polyimid umzuwandeln. Der so hergestellte Polyimidfilm hat vorzugsweise eine Dicke von 25 bis 125 µm, mehr bevorzugt 45 bis 125 µm.

**[0025]** Das organische Lösungsmittel, das für die Herstellung der Polyamidsäure eingesetzt wird, kann N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphoramid oder N-Methylcaprolactam sein. Diese organischen Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination zum Einsatz kommen. In die Reaktionslösung kann eine organische Base, wie Imidazol, 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Phenylimidazol oder Triethylamin eingearbeitet werden um die gewünschte Imidierung zu beschleunigen. Die organische basische Verbindung kann in die Reaktionslösung in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung) eingearbeitet werden. In die Reaktionslösung kann auch eine organische Phosphorverbindung, wie Triphenylphosphit, Triphenylphosphat oder Alkylphosphat, in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt) eingearbeitet werden um die Abtrennung des Films aus der trockenen Polyamidsäure von dem Träger zu erleichtern.

**[0026]** Das Polyimidharz kann ein hitzebeständiges Polyamidimidharz sein.

**[0027]** Der erfindungsgemäße Polyimidfilm enthält darin ein Aluminium enthaltendes Material, wie Aluminiumoxid. Das Aluminium enthaltende Material kann in den Polyimidfilm in der Weise eingearbeitet werden, dass eine Aluminiumverbindung mit einer Lösung der Polyamidsäure vermischt und dass eine Lösung der Aluminiumverbindung auf einen nassen oder trockenen Film der Lösung der Polyamidsäure aufgeschichtet wird und dass dann die Polyamidsäure und die Aluminiumverbindung zusammen erhitzt werden um einen Polyimidfilm zu erhalten, der darin ein Aluminium-enthaltendes Material enthält, das durch thermische Umwandlung der Aluminiumverbindung erhalten worden ist.

**[0028]** Die Aluminiumverbindung ist vorzugsweise in der Lösung der Polyamidsäure löslich. Beispiele für die Aluminiumverbindungen schließen Aluminiumhydroxid oder organische Aluminiumverbindungen, wie Aluminiummonoethylacetatdiisopropylat, Aluminiumdiethylacetatmonoisopropylat, Aluminiumtriethylacetat, Aluminiumtriethylacetat, Aluminiumisopropylat und Aluminiumbutyrat, ein. Die am meisten bevorzugte organische Aluminiumverbindung ist Triethylacetat. Wenn die Lösung der Aluminiumverbindung auf den Film aus der Polyamidsäure aufgeschichtet wird, dann wird die Lösung vorzugsweise in der Weise hergestellt, dass die Aluminiumverbindung in einem Lösungsmittel, wie Alkohol, einem aromatischen Kohlenwasserstoff, einem alipha-

tischen Kohlenwasserstoff, einem alicyclischen Kohlenwasserstoff, einem Keton-Lösungsmittel, einem Ether-Lösungsmittel oder einem Amid-Lösungsmittel aufgelöst wird. In der Lösung ist die Aluminiumverbindung vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,02 bis 5 Gew.-%, enthalten.

**[0029]** Die Aluminiumverbindung wird auf eine erhöhte Temperatur, wie auf eine Temperatur von höher als 420°C in dem Film aus der Polyamidsäure während der Imidierungsreaktion erhitzt. Daher wird der größte Teil der Aluminiumverbindung in ein Aluminium-enthaltendes Material, wie Aluminiumoxid, umgewandelt. In dem resultierenden Polyimidfilm ist das Aluminium-enthaltende Material in einer Menge (ausgedrückt als Menge seines elementaren Aluminiums) von 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 4 bis 1000 ppm, enthalten. Wenn der Gehalt an elementarem Aluminium weniger als 1 ppm beträgt, dann kann keine zufriedenstellende Verbesserung der Adhäsion erwartet werden. Wenn umgekehrt der Gehalt des elementaren Aluminiums höher als 1000 ppm ist, dann erniedrigt sich die physikalische Festigkeit des Polyimidfilms und die Adhäsion ist nicht zufriedenstellend.

**[0030]** Auf den Polyimidfilm, der darin das Aluminium-enthaltende Material enthält, wird eine Schicht aus einem Metall oder einem Metalloxid aufgebracht. Die Metallschicht oder Metalloxidschicht kann auf dem Polyimidfilm ohne Verwendung eines Klebstoffs, beispielsweise durch Vakuumabscheidung, durch Ionenstrahlabscheidung, durch Zerstäuben oder durch Plattieren aufgebracht werden. Bei Anwendung des Abscheidungsverfahrens wird die Abscheidung vorzugsweise bei den Bedingungen von  $10^{-7}$  bis  $10^{-2}$  Torr, einer Abscheidungsgeschwindigkeit von 50 bis 5000 A/s und einer Temperatur (d. h. Filmtemperatur) von 20 bis 600°C durchgeführt. Das Zerstäuben wird vorzugsweise durch magnetisches RF-Zerstäuben bei den Bedingungen von weniger als 1 Torr, vorzugsweise  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  Torr, einer Temperatur von 200 bis 450°C und einer Abscheidungsgeschwindigkeit für die Schichtbildung von 0,5 bis 500 A/s durchgeführt.

**[0031]** Die Metallschicht oder die Metalloxidschicht umfasst vorzugsweise Kupfer, eine Kupferlegierung, Aluminium, Zinn, eine Zinnlegierung oder Palladium oder sein Oxid. Die Metallschicht oder die Metalloxidschicht kann auch eine Unterschicht aus Chrom, Titan oder Palladium und eine Oberflächenschicht aus Kupfer umfassen.

**[0032]** Die Metallschicht oder die Metalloxidschicht hat im Allgemeinen eine Dicke von nicht mehr als 2 µm, vorzugsweise von nicht mehr als 1 µm und ganz besonders bevorzugt von nicht mehr als 0,01 bis 1,0 µm.

**[0033]** Auf die Metallschicht oder die Metalloxidschicht auf der Polyimidschicht kann durch Plattieren ein Metallfilm aufgebracht werden. Der Metallfilm, der aufplattiert werden soll, umfasst vorzugsweise Kupfer, eine Kupferlegierung oder Silber. Die Metallplattierung kann durch ein elektrolytisches Verfahren oder durch ein stromfreies Verfahren durchgeführt werden. Der plattierte Metallfilm hat vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 40 µm.

**[0034]** Der Polyimidfilm mit der Metallschicht oder der Metalloxidschicht auf seiner Oberfläche zeigt eine hohe Hitzebeständigkeit und eine hohe mechanische Festigkeit. Er nimmt einen Metallfilm auf seiner Metall- oder Metalloxidschicht auf und hält ihn mit hoher Bindungsfestigkeit. Daher kann der Polyimidfilm, der die Metall- oder Metalloxidschicht auf seiner Oberfläche aufweist, gemäß der Erfindung günstigerweise als Material zur Herstellung der elektronischen Vorrichtungen, wie MCM (Multi Chip-Modul) und FPC (flexible bedruckte Leiterplatten) eingesetzt werden.

**[0035]** Die vorliegende Erfindung wird weiterhin anhand der vorliegenden Beispiele beschrieben.

#### Beispiele 1 bis 2

##### (1) Doppellösung für die Herstellung des Polyimidfilms

**[0036]** In ein Glas-Reaktionsgefäß mit einem Volumen von 300 ml, das mit einem Rührer, einem Rohr für die Einführung von Stickstoffgas und einem Rückflusskondensator ausgestattet war, wurden 183 g N,N-Dimethylacetamid und 0,1 g einer Phosphorsäureverbindung (Separ 365-100, erhältlich von der Firma Chukyo Oil and Fat Co., Ltd.) eingegeben. Das N,N-Dimethylacetamid und die Phosphorsäureverbindung wurden in einem Stickstoffstrom gerührt und zu dem Gemisch wurden 10,81 g (0,10000 mol) p-Phenylendiamin gegeben. Dann wurde das resultierende Gemisch auf 50°C erwärmt um eine homogene Lösung zu ergeben. Zu der Lösung wurden portionsweise 29,229 g (0,09935 mol) 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid gegeben, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, extreme Hitzeerzeugung zu vermeiden. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 5 Stunden lang bei 50°C gerührt. Danach wurden 0,2381 g (0,00065 mol) 3,3',4,4'-Biphe-

nyltetracarbonsäuredianhydrid in der resultierenden Lösung aufgelöst. Auf diese Weise wurde eine viskose, braun gefärbte Lösung der Polyamidsäure hergestellt, die eine Viskosität von ungefähr 1500 Poise (bei 25°C) zeigte.

### (2) Herstellung des Polyimidfilms

**[0037]** Die in Stufe (1) erhaltene Lösung der Polyamidsäure wurde auf einer Glasplatte ausgebreitet und 10 min lang auf 150°C zur Trockene erhitzt. Der getrocknete Film aus der Polyamidsäure wurde von der Glasplatte abgetrennt und auf einem Rahmen fixiert. Auf den fixierten Film aus der Polyamidsäure wurde eine Aluminiumtriacetylacetonatlösung (in Toluol) mit der in Tabelle 1 angegebenen Konzentration aufgeschichtet. Dann wurde der Film 3 min auf 200°C, 3 min lang auf 300°C und 4 min lang auf 480°C nacheinander erhitzt, wodurch ein Polyimidfilm mit einer Dicke von 50 µm erhalten wurde, der einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von  $1,5 \times 10^{-5}$  cm/cm/°C im Temperaturbereich von 250°C hatte. Der lineare Ausdehnungskoeffizient wurde bei einer Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung von 10°C/min gemessen.

### (3) Herstellung der Verbundfolie

**[0038]** Der Polyimidfilm wurde auf seiner Oberfläche mit der darauf aufgeschichteten Aluminiumverbindung gereinigt und dann wurde auf der gereinigten Oberfläche eine Kupferschicht mit einer Dicke von 0,2 µm durch Elektronenstrahlabscheidung bei den folgenden Bedingungen gebildet:

Filmtemperatur: 150°C

Druck: niedriger als  $2 \times 10^{-4}$  Pa

Reinheit des Kupfers: 4 N

Abscheidungsgeschwindigkeit: 10–25 Å/s

**[0039]** Auf die abgeschiedene Kupferschicht wurde ein Kupferfilm mit einer Dicke von 10 µm durch elektrolytisches Plattieren aufplattiert, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

### Beispiel 3

**[0040]** In der in der gleichen Weise wie bei der in den Beispielen 1 bis 2 hergestellten Lösung der Polyamidsäure wurde Aluminiumhydroxid in der in Tabelle 1 angegebenen Menge aufgelöst um eine homogene Doppelösung zu erhalten. Die Doppelösung wurde auf einer Glasplatte ausgebreitet und 10 min lang auf 150°C zur Trockene erhitzt. Der getrocknete Film aus der Polyamidsäure wurde von der Glasplatte abgetrennt und auf einem Rahmen befestigt. Der Film wurde dann 3 min lang auf 200°C, 3 min lang auf 300°C und 4 min lang auf 480°C der Reihe nach erhitzt, wodurch ein Polyimidfilm erhalten wurde, der eine Dicke von 50 µm hatte.

**[0041]** Der Polyimidfilm wurde dann in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 bis 2 behandelt, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

### Beispiele 4 bis 5

**[0042]** Ein trockener Film aus einer Polyamidsäure wurde auf einer Glasplatte in der gleichen Weise wie in Beispielen 1 bis 2 hergestellt. Der trockene Film aus der Polyamidsäure wurde von der Glasplatte abgetrennt und auf einem Rahmen fixiert. Auf den fixierten Film aus der Polyamidsäure wurde eine Lösung einer Aluminium-Chelatverbindung (ALCH, erhältlich von der Firma Kawaken Fine Chemical Co., Ltd., in Dimethylacetamid) mit einer Konzentration wie in Tabelle 1 angegeben aufgeschichtet. Dann wurde der Film 3 min lang auf 200°C, 3 min lang auf 300°C und 4 min lang auf 480°C der Reihe nach erhitzt, wodurch ein Polyimidfilm erhalten wurde, der eine Dicke von 50 µm hatte.

**[0043]** Der Polyimidfilm wurde dann in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 bis 2 behandelt, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

### Beispiel 6

**[0044]** In der Polyamidsäurelösung, hergestellt in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 und 2, wurde Aluminiumhydroxid in der in Tabelle 1 angegebenen Menge aufgelöst, wodurch eine homogene Doppelösung erhalten wurde. Die Doppelösung wurde auf einer Glasplatte ausgebreitet und 10 min lang auf 150°C erhitzt. Der getrocknete Film aus der Polyamidsäure wurde von der Glasplatte abgetrennt und auf einem Rahmen fixiert. Auf den fixierten Film aus der Polyamidsäure wurde eine Aluminiumtriacetylacetonatlösung (in Toluol) mit einer

Konzentration gemäß Tabelle 1 aufgeschichtet. Der Film wurde dann 3 min lang auf 200°C, 3 min lang auf 300°C und 4 min lang auf 480°C der Reihe nach erhitzt, wodurch ein Polyimidfilm erhalten wurde, der eine Dicke von 50 µm hatte.

**[0045]** Der Polyimidfilm wurde dann in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 und 2 behandelt, wodurch ein Verbundfolie erhalten wurde.

#### Beispiel 7

**[0046]** Ein trockener Film aus einer Polyamidsäure wurde auf einer Glasplatte in der gleichen Weise in den Beispielen 1 bis 2 hergestellt. Der trockene Film aus der Polyamidsäure wurde von der Glasplatte abgetrennt und auf einem Rahmen fixiert. Auf den fixierten Film aus der Polyamidsäure wurde eine Lösung einer Aluminium-Chelatverbindung (ALCH, erhältlich von der Firma Kawaken Fine Chemical Co., Ltd., in Dimethylacetamid) mit der in Tabelle 1 angegebenen Konzentration aufgeschichtet. Der Film wurde dann 3 min lang auf 200°C, 3 min lang auf 300°C und 4 min lang auf 480°C der Reihe nach erhitzt, wodurch ein Polyimidfilm mit einer Dicke von 25 µm erhalten wurde, der einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von  $1,2 \times 10^{-5}$  cm/cm/°C in einem Temperaturbereich von 50 bis 250°C zeigte.

**[0047]** Der Polyimidfilm wurde dann in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 bis 2 behandelt, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0048]** Die Verfahrensweise zur Herstellung des Polyimidfilms gemäß den Beispielen 1 bis 2 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass das Beschichten mit der Aluminiumverbindung weggelassen wurde. Der resultierende Polyimidfilm mit einer Dicke von 50 µm wurde in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 bis 2 behandelt, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

#### Beurteilung der Verbundfolie

(1) Die resultierende Verbundfolie wurde auf den Aluminiumgehalt durch ICP-Emission unter den folgenden Bedingungen analysiert:

Ein Probekörper (ungefähr 1 g) wurde verbrannt um eine Asche zu ergeben. Die Asche wurde in einer Säure aufgelöst. Die Lösung wurde durch ein Emissions-Analysegerät (UOP-1 MARK-2, erhältlich von der Firma Kyoto Koken Co., Ltd.) analysiert.

(2) Alle in den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Polyimidfilme hatten eine Zugfestigkeit, eine Dehnung, eine Biegebeständigkeit und eine elektrisch Isolierungsfähigkeit fast beim gleichen Niveau wie im Falle der bekannten Polyimidfilme, die aus einer Kombination von s-BPDa und PPD hergestellt worden sind.

Tabelle 1

Verbundfolie	Film-dicke (µm)	Al (OH) <sub>3</sub> (zugegeben) (ppm)	Al-Verb. (beschichtet) (Gew.-%)	Al-Gehalt (ppm)	Abziehbeständigkeit (kg/cm)
Bsp. 1	50	--	2	600	2,5
Bsp. 2	50	--	1,75	510	2,0
Bsp. 3	50	10	--	4	1,6
Bsp. 4	50	--	2	500	2,0
Bsp. 5	50	--	3	730	2,0
Bsp. 6	50	10	0,2	65	2,0
Bsp. 7	25	--	3,0	700	2,2
Vgl. 1	50	--	--	0,1	0

## Bemerkungen

- 1) Der Aluminiumgehalt im Falle der Beispiele 1, 2 und 4 bis 7 wurde auf der Oberfläche gemessen, auf die die Aluminiumverbindung aufgeschichtet worden war. Im Falle von Beispiel 3 wurde der Aluminiumgehalt auf der Oberfläche gemessen, die in Kontakt mit der Glasplatte gewesen war.
- 2) Im Falle der Beispiele 4 und 5 erfolgte das Aufschichten der Lösung der Aluminiumverbindung durch Eintauchen des Polyimidfilms in der Lösung der Aluminiumverbindung.
- 3) Der Polyimidfilm und die aufgeschichteten Metallschichten der Verbundfolie des Vergleichsbeispiels 1 trennten sich spontan voneinander, als die Verbundfolie in 2 N Salzsäure eingetaucht wurde.

## Beispiel 8

**[0049]** Zu der in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellten Polyamidsäurelösung wurde 1,2-Dimethylimidazol in einer Menge von 3 Gew.-% (bezogen auf die Menge von Polyamid-Feststoff) gegeben. Die resultierende Polyamidsäurelösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 weiter behandelt, wodurch ein getrockneter Film aus der Polyamidsäure erhalten wurde. Der Film aus der Polyamidsäure wurde fixiert und mit einer Xylollösung, enthaltend 0,5% Aluminiumoxidstearat-Trimeres (Algomer-100S, erhältlich von der Firma Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.) beschichtet. Dann wurde der Film in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhitzt, wodurch ein Polyimidfilm mit einer Dicke von 50 µm erhalten wurde. Der so hergestellte Polyimidfilm hatte einen Elastizitätsmodul von 730 kg/mm<sup>2</sup> (gemessen gemäß der ASTM D-882), eine Zugfestigkeit von 35 kg/mm und eine Dehnung von 40%.

**[0050]** Der Polyimidfilm wurde auf seiner Oberfläche, die mit der Aluminiumverbindung beschichtet worden war, gereinigt und auf der gereinigten Oberfläche wurde durch Elektronenstrahlabscheidung eine Kupferschicht gebildet. Auf die abgeschiedene Kupferschicht wurde ein Kupferfilm mit einer Dicke von 10 µm durch elektrolytisches Plattieren aufplattiert, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

**[0051]** Die resultierende Verbundfolie wurde analysiert und in der vorstehend beschriebenen Art und Weise bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

## Beispiel 9

**[0052]** Die Verfahrensweisen des Beispiels 8 wurden mit der Ausnahme wiederholt, dass die Xylollösung, enthaltend 0,5% Aluminiumoxidstearat-Trimeres, durch eine Xylollösung, enthaltend 0,05% Aluminiumoxidstearat-Trimeres, ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde ein Polyimidfilm mit fast den gleichen physikalischen Eigenschaften wie denjenigen des Polyimidfilms des Beispiel 8 erhalten. Der Polyimidfilm wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 beschrieben weiter verarbeitet, wodurch eine Verbundfolie hergestellt wurde.

**[0053]** Die Verbundfolie wurde in der gleichen Weise analysiert und bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

## Beispiel 10

**[0054]** Die Verfahrensweisen des Beispiels 8 wurden mit der Ausnahme wiederholt, dass die Xylollösung, enthaltend 0,5% Aluminiumoxidstearat-Trimeres, durch eine 2-Propanollösung, enthaltend 0,5% Aluminiumoxidstearat-Trimeres (Algomer-800A, erhältlich von der Firma Kawaken Fine Chemical Co., Ltd.) ersetzt wurde, wodurch ein Polyimidfilm erhalten wurde, der fast die gleichen physikalischen Eigenschaften wie diejenigen des Polyimidfilms des Beispiels 8 hatte. Der Polyimidfilm wurde weiter in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 bearbeitet, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

**[0055]** Die Verbundfolie wurde in der gleichen Weise analysiert und die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

## Beispiel 11

**[0056]** Die Verfahrensweisen des Beispiels 8 wurden mit der Ausnahme wiederholt, dass die Xylollösung, enthaltend 0,5% Aluminiumoxidstearat-Trimeres, durch eine Dimethylacetonlösung, enthaltend 3% Aluminiumethylacetoacetatdiisopropylat (ALCH, erhältlich von der Firma Kawaken Fine Chemical Co., Ltd.) ersetzt wurde, wodurch ein Polyimidfilm erhalten wurde, der fast die gleichen physikalischen Eigenschaften hatte wie diejenigen des Polyimidfilms des Beispiels 8.

**[0057]** Der Polyimidfilm wurde auf seiner Oberfläche, die mit der Aluminiumverbindung beschichtet worden war, gereinigt und auf der gereinigten Oberfläche wurde durch Zerstäuben eine Kupferschicht gebildet. Auf die Kupferschicht wurde ein Kupferfilm mit einer Dicke von 10 µm durch elektrolytisches Plattieren aufplattiert, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

**[0058]** Die Verbundfolie wurde in der gleichen Weise analysiert und bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

#### Beispiel 12

**[0059]** Die Verfahrensweisen des Beispiels 8 wurden mit der Ausnahme wiederholt, dass kein 1,2-Dimethylimidazol zugesetzt wurde und dass die Xylollösung, enthaltend 0,5% Aluminiumoxidstearat-Trimeres, durch eine Dimethylacetonlösung, enthaltend 3% Aluminiummethylacetoacetatdiisopropylat, ersetzt wurde, wodurch ein Polyimidfilm erhalten wurde, der fast die gleichen physikalischen Eigenschaften hatte wie diejenigen des Polyimidfilms des Beispiels 8. Der Polyimidfilm wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 weiter bearbeitet, wodurch eine Verbundfolie erhalten wurde.

**[0060]** Die Verbundfolie wurde in der gleichen Weise analysiert und bewertet und die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Ver- bund- folie	Bildung einer Cu-Unterschicht	Al- Gehalt (ppm)	Abzieh- Beständig- keit (kg/cm)
Bsp. 8	Elektronenstrahlabscheidung	130	1,2
Bsp. 9	Elektronenstrahlabscheidung	15	1,3
Bsp. 10	Elektronenstrahlabscheidung	140	1,0
Bsp. 11	Zerstäuben	750	2,0*
Bsp. 12	Zerstäuben	750	2,0*

#### Bemerkung

\*: Abziehfestigkeit nach 15stündiger Behandlung mit Wasserdampf (121°C, PCT) und danach erfolgreichem Eintauchen in eine wässrige Salzsäurelösung

**[0061]** Es wurde festgestellt, dass der Oberflächenzustand (Gleichförmigkeit) des elektrolytisch plattierten Kupferfilms in Beispiel 11 der beste war.

**[0062]** Die Beispiele 8 bis 12 wurden durch einen kontinuierlichen Walzprozess wiederholt, wobei zufrieden stellende Ergebnisse erhalten wurden.

#### Patentansprüche

1. Film aus einem aromatischen Polyimid, umfassend ein aromatisches Polyimidharz und ein Aluminiumhaltendes Material, dispergiert in dem Polyimidharz in einer Menge als elementares Aluminium von 1 bis 1000 ppm, bezogen auf die Menge des Polyimidfilms.

2. Film aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 1, wobei das Polyimidharz aus einem Rest einer aromatischen Tetracarbonsäure und einem Rest eines aromatischen Diamins zusammengesetzt ist.

3. Film aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 1, wobei er dadurch erhalten worden ist, dass ein Film aus einer aromatischen Polyamidsäure, auf dem sich ein Überzug aus einer Aluminium-enthaltenden Verbindung befindet oder der darin eine Aluminium-enthaltende Verbindung enthält, auf eine Temperatur von höher als 420°C erhitzt wird.

4. Film aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 3, wobei die Aluminium-enthaltende Verbindung

Aluminiumhydroxid oder eine organische Aluminiumverbindung ist.

5. Film aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 3, wobei die Aluminium-enthaltende Verbindung eine organische Aluminiumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiummonoethylacetatdiisopropylat, Aluminiumdiethylacetatmonoisopropylat, Aluminiumtriacetylacetonat, Aluminiumtriethylacetat, Aluminiumisopropylat und Aluminiumbutyrat, ist.

6. Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid, umfassend einen Film aus einem aromatischen Polyimid und eine auf einer oder beiden Oberflächen des Films angeordnete Metall- oder Metalloxidschicht, wobei der Polyimidfilm ein aromatisches Polyimidharz und ein Aluminiumenthaltendes Material, dispergiert in dem Polyimidharz in einer Menge als elementares Aluminium von 1 bis 1000 ppm, bezogen auf die Menge des Polyimidfilms, enthält, wobei die Metall- oder Metalloxidschicht auf dem Film nicht auf dem Wege über einen Klebstoff gebildet worden ist.

7. Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 6, wobei das Polyimidharz aus einem Rest einer aromatischen Tetracarbonsäure und einem Rest eines aromatischen Diamins zusammengesetzt ist.

8. Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 6, wobei die Metall- oder Metalloxidschicht auf dem Polyimidfilm durch Dampfabscheidung, Ionenstrahlabscheidung oder Sputtern gebildet worden ist.

9. Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 6, wobei die Metall- oder Metalloxidschicht eine Dicke im Bereich von 0,01 bis 1,0  $\mu\text{m}$  hat.

10. Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 6, die hergestellt wird, indem ein Film aus einer aromatischen Polyamidsäure, auf dem sich ein Überzug aus einer Aluminium-enthaltenden Verbindung befindet oder der darin eine Aluminium-enthaltende Verbindung enthält, auf eine Temperatur von höher als 420°C erhitzt wird.

11. Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 10, wobei die Aluminium-enthaltende Verbindung Aluminiumhydroxid oder eine organische Aluminiumverbindung ist.

12. Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 10, wobei die Aluminium-enthaltende Verbindung eine organische Aluminiumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiummonoethylacetatdiisopropylat, Aluminiumdiethylacetatmonoisopropylat, Aluminiumtriacetylacetonat, Aluminiumtriethylacetat, Aluminiumisopropylat und Aluminiumbutyrat, ist.

13. Verbundfolie aus einem aromatischen Polyimid nach Anspruch 6, wobei die Metall- oder Metalloxidschicht darauf einen elektrolytisch oder nicht-elektrolytisch abgeschiedenen Metallfilm aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

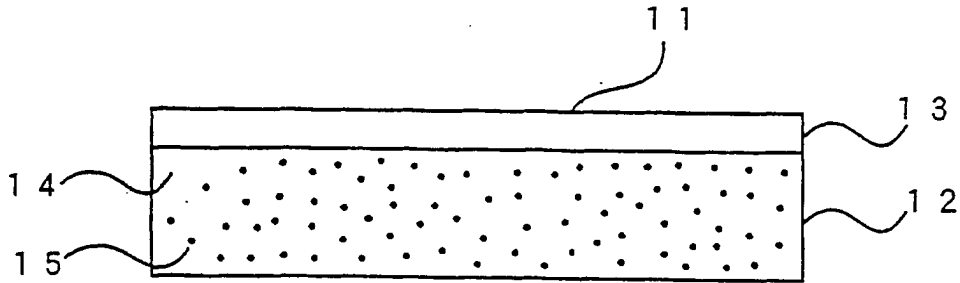


FIG. 2

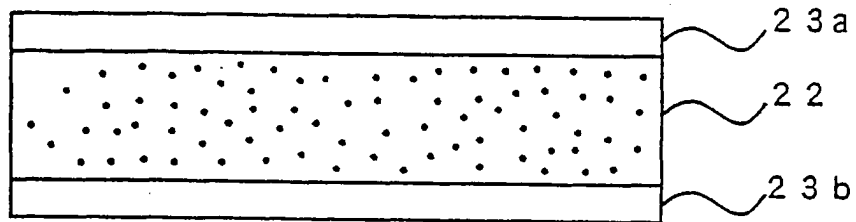


FIG. 3

