

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5124921号
(P5124921)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 15/08 (2006.01) B 3 2 B 15/08 R
B 3 2 B 27/20 (2006.01) B 3 2 B 27/20 A

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2005-239621 (P2005-239621)	(73) 特許権者	000004466
(22) 出願日	平成17年8月22日(2005.8.22)		三菱瓦斯化学株式会社
(65) 公開番号	特開2006-110999 (P2006-110999A)		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(43) 公開日	平成18年4月27日(2006.4.27)	(72) 発明者	大石 賢雄
審査請求日	平成20年8月4日(2008.8.4)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
(31) 優先権主張番号	特願2004-241904 (P2004-241904)		菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
(32) 優先日	平成16年8月23日(2004.8.23)	(72) 発明者	木原 秀太
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
(31) 優先権主張番号	特願2004-270945 (P2004-270945)		菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
(32) 優先日	平成16年9月17日(2004.9.17)	(72) 発明者	毛戸 耕
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三
			菱瓦斯化学株式会社
		(72) 発明者	峰 高清
			東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三
			菱瓦斯化学株式会社

最終頁に続く

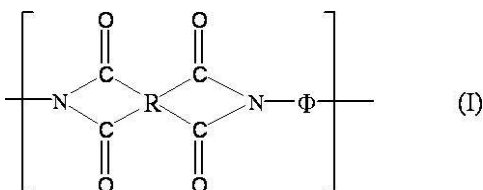
(54) 【発明の名称】 金属張り白色積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 I で示される繰り返し単位を有するポリイミドに表面に被覆層を形成したルチル型酸化チタンを混合した樹脂組成物からなる白色樹脂層が、少なくとも1の金属層の接着層である金属張り白色積層体。

【化1】



(式中、Rはシクロヘキサンから誘導される4価の基である。は炭素数2~39の構成単位であり、脂肪族構成単位、脂環族構成単位、芳香族構成単位、オルガノシロキサン構成単位、またはこれらの組み合わせあるいは繰り返しからなる構成単位であり、の主鎖には-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₂H₄O-、および-S-からなる群から選ばれた少なくとも1の部分構造が介在していてもよい。)

【請求項2】

前記酸化チタンの被覆層が、SiO₂またはAl₂O₃処理である請求項1記載の金属張

り白色積層体。

【請求項 3】

前記酸化チタンの被覆層が、 SiO_2 または Al_2O_3 処理した後、ポリオール処理、シロキサン処理してなるものである請求項 2 記載の金属張り白色積層体。

【請求項 4】

前記樹脂組成物中の白色顔料の含有率が 10 ~ 70 重量%である請求項 1 記載の金属張り白色積層体。

【請求項 5】

前記樹脂組成物層の白色度が 70 以上である請求項 1 記載の金属張り白色積層体。

【請求項 6】

金属層を除去することにより露出させた前記白色樹脂層に、波長幅が 400 nm ~ 480 nm であり 420 nm に波長のピークを持つ青色光を空気中において白色樹脂層の単位面積あたりに対して 90 W/m^2 の強さで 1000 時間連続して照射した後の白色度が 60 以上である請求項 1 記載の金属張り白色積層体。

【請求項 7】

前記白色樹脂層が、前記樹脂組成物の有機溶剤分散液を予め製造された金属箔に塗布した後、溶剤を蒸発させて形成したものである請求項 1 記載の金属張り白色積層体。

【請求項 8】

前記白色樹脂層が、予め製造した前記樹脂組成物フィルムに予め製造された金属箔を重ね、加熱圧着して形成したものである請求項 1 記載の金属張り白色積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

従来、LED 実装用として使用されているプリント配線板は、白色顔料を含有する熱硬化性樹脂をシート状ガラス基材に含浸させたプリプレグと金属箔とを加熱プレス成型して得たリジッド金属張積層板が主に用いられていた。

【0003】

現在の電子機器は、携帯性および外観を向上させるために、薄型化・軽量化が進んでいる。それに応じて、使用される発光素子としてチップ LED が主流となっているが、このチップ LED もさらに軽量化、薄型化が求められている。また、LCD（液晶ディスプレイ）のバックライト等で使用される白色チップ LED 用の基板では、反射率が大きく白色度の高いものが求められている。

【0004】

ところが、従来のリジッド金属張積層板では、軽量化・薄型化に限界があった（特許文献 1 ~ 3 参照。）。

このため、耐熱性に優れる接着剤あるいは接着性フィルムが求められている。これらとしては、ポリイミドあるいはポリアミド酸の分散液を接着剤として絶縁性基材に塗布し、その後溶剤除去と場合によってはイミド化処理を行い、熱圧着性の接着層を形成する方法が開示されている（特許文献 4、5 参照。）。また、ポリイミドあるいはポリアミド酸の分散液をガラス板などに塗布し、その後溶剤除去、場合によってはイミド化処理を行い、熱圧着性の接着性フィルムを形成する方法が開示されている。このようにして形成された接着層、接着性フィルムに、金属層などの被接着物が熱圧着される（特許文献 4 ~ 6 参照。）。

【0005】

これらの耐熱性に優れる接着剤あるいは接着性フィルムは、芳香族テトラカルボン酸二

10

20

30

40

50

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

【0006】

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

10

【0007】

【特許文献1】特開2003-60321号公報

【特許文献2】特開2003-152295号公報

【特許文献3】特開平10-202789号公報

【特許文献4】特許第2943953号公報

20

【特許文献5】特許第3014526号公報

【特許文献6】特許第3213079号公報

【特許文献7】特開2001-228481号公報

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、脂肪族テトラカルボン酸構造を有する繰り返し単位を有するポリイミドと白色顔料を混合した樹脂組成物が反射率および白色度が高く耐光性に優れている上に、該樹脂組成物を用いると薄型化かつ軽量化が容易なフレキシブル金属張り白色積層体が見出され、本発明に到達した。

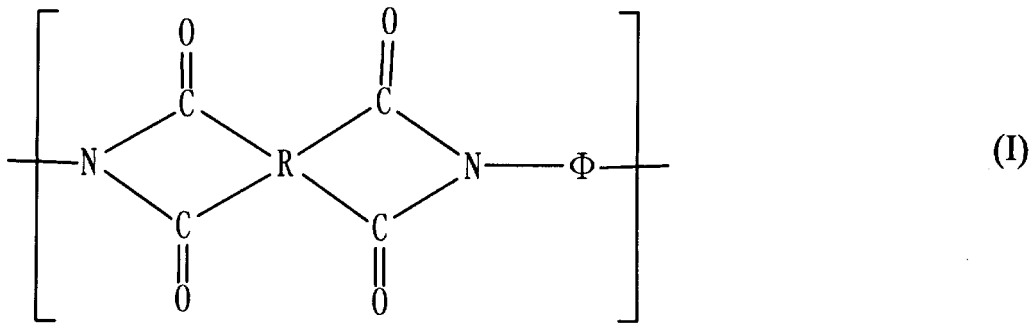
【0010】

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

40

【0011】

【化1】



10

(式中、Rは環状構造、非環状構造、または環状構造と非環状構造を有する炭化水素から誘導される4価の脂肪族基である。は炭素数2～39の構成単位であり、脂肪族構成単位、脂環族構成単位、芳香族構成単位、オルガノシロキサン構成単位、またはこれらの組み合わせあるいは繰り返しからなる構成単位であり、の主鎖には-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₂H₄O-、および-S-からなる群から選ばれた少なくとも1の部分構造が介在していてもよい。)

【0012】

本発明においては、前記一般式I中のRがシクロヘキサン構造を有する4価の基であること、前記白色顔料が酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫化亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸鉛、水酸化鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、塩基性モリブデン酸カルシウム亜鉛、鉛白、モリブデンホワイト、およびリトポンからなる群より選ばれる1種以上であること、特に前記白色顔料が、表面に被覆層を形成したルチル型酸化チタンであることであり、さらに、前記酸化チタンの被覆層が、SiO₂またはAl₂O₃処理であること、前記酸化チタンの被覆層が、SiO₂またはAl₂O₃処理した後、ポリオール処理、シロキサン処理してなるものである金属張り白色積層体である。

20

前記樹脂組成物中の白色顔料の含有率が10～70重量%、より好ましくは20～50重量%であり、前記樹脂組成物層の白色度が70以上である。また、金属層を除去することにより露出させた前記白色樹脂層に、波長幅が400nm～480nmであり420nmに波長のピークを持つ青色光を空気中において白色樹脂層の単位面積あたりに対して90W/m²の強さで1000時間連続して照射した後の白色度が60以上である。

30

【0013】

そして、本発明の白色樹脂層が、前記樹脂組成物の有機溶剤(溶媒)分散液を予め製造された金属箔に塗布した後、溶剤(溶媒)を蒸発させて形成したものである前記白色樹脂層が、予め製造した前記樹脂組成物フィルムに予め製造された金属箔を重ね、加熱圧着して形成したものであるフレキシブル金属張り白色積層体である。

【発明の効果】

【0014】

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

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明で用いるポリイミドは、上記の一般式Iで示される繰り返し単位を有する。

一般式Iで示される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位の10～100モル%、好ましくは50～100モル%であり、実質的に100モル%であることが特に好ましい。また、ポリイミド1分子中の一般式Iで示される繰り返し単位の個数は、10～200

50

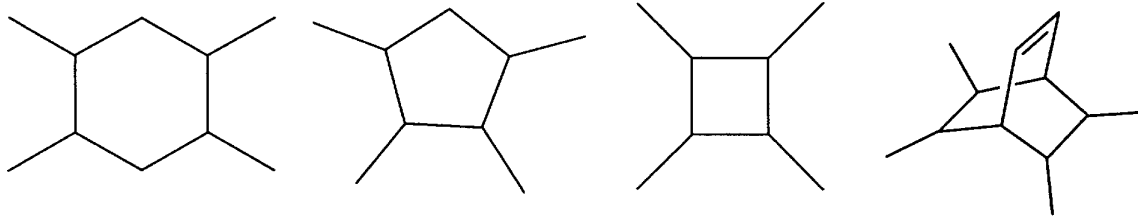
0であるのが好ましく、20～200であるのがより好ましい。

【0016】

一般式IのRは、4価の脂肪族基である。好ましいRとしてはシクロヘキサン、シクロペンタン、シクロブタン、ビスシクロ[2.2.2]オクタ-7-エン構造を有する4価の置換基およびその立体異性体が挙げられる。より具体的には、下記構造式で表される4価の脂肪族基が挙げられ、中でもシクロヘキサンから誘導される4価の置換基およびその立体異性体がより好ましい。

【0017】

【化2】



10

【0018】

一般式Iの は、炭素数2～39の構成単位であり、脂肪族構成単位、脂環族構成単位、芳香族構成単位、オルガノシロキサン構成単位、またはこれらの組み合わせあるいは繰返しからなる構成単位であり、の主鎖には-O-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C₂H₄O-、および-S-からなる群から選ばれた少なくとも1の部分構造が介在していてもよいものである。

20

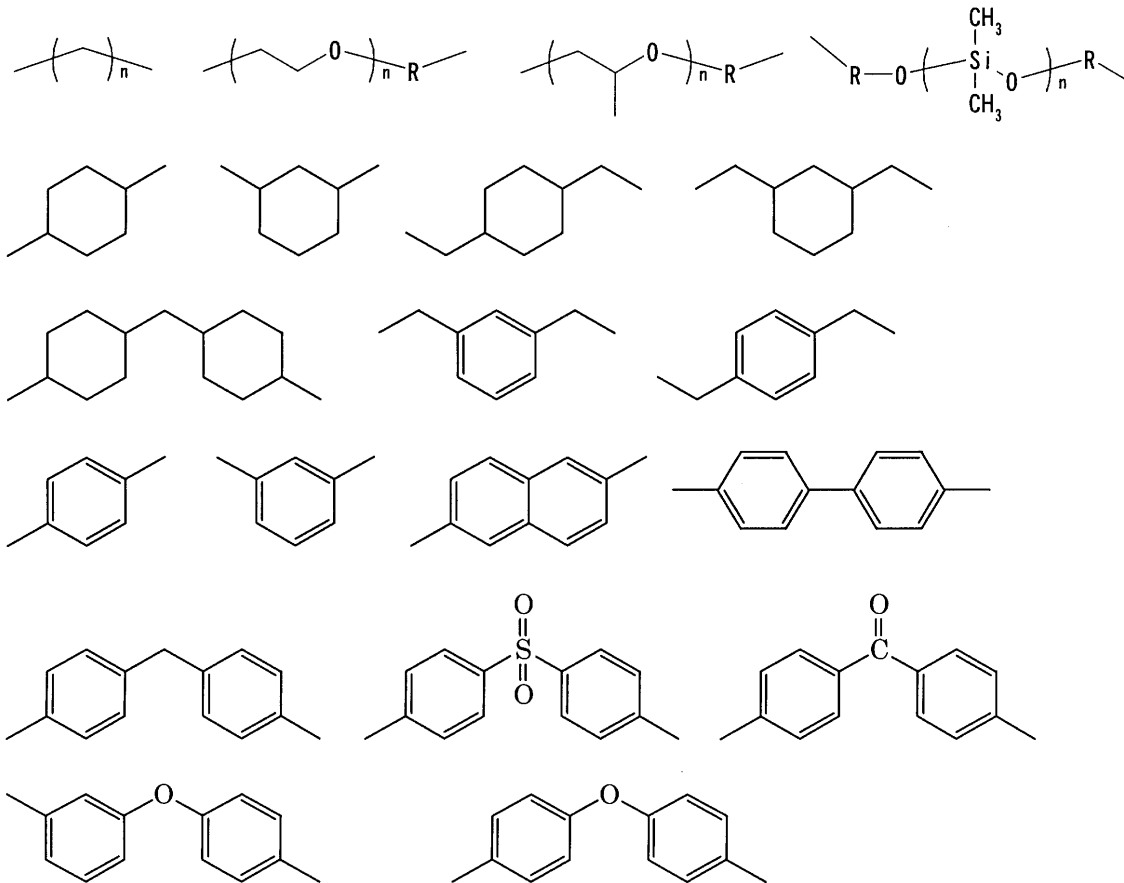
好ましい としては、ポリアルキレン、末端がアルキルまたはアロマチックである(ポリ)オキシアルキレン、キシリレン、およびそれらのアルキル置換体、ハロゲン置換体などの脂肪族構成単位；シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン、ジメチルシクロヘキサン、イソホロン、ノルボルナン、およびそれらのアルキル置換体、ハロゲン置換体などから誘導される脂環族構成単位；および、ベンゼン、ナフタレン、ピフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ベンゾフェノン、およびそれらのアルキル置換体、ハロゲン置換体などから誘導される芳香族構成単位、オルガノシロキサン構成単位が挙げられる。より具体的には、下記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

30

なお、下記の構造式中のRは、二価のアルキルまたはアロマチック基を示し、nは上記した の炭素数2～39を満たす整数である。

【0019】

【化3】



10

20

【0020】

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

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

具体的には、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 4, 5 - シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロペンタンテトラカルボン酸メチルエステル、3 - カルボキシメチル - 1, 2, 4 - シクロペンタントリカルボン酸、ビスクロ[2.2.2]オクタ - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸、ビスクロ[2.2.2]オクタ - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクタ - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸メチルエステル、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸メチルエステルなどが挙げられる。これらテトラカルボン酸成分は位置異性体を含む。

30

40

【0021】

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

50

【 0 0 2 2 】

前記のテトラカルボン酸成分には、ポリイミドの溶剤可溶性、フィルムフレキシビリティ、熱圧着性、透明性を損なわない範囲で、他のテトラカルボン酸またはその誘導体、例えば、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4 - (p - フェニレンジオキシ)ジフタル酸、4, 4 - (m - フェニレンジオキシ)ジフタル酸、エチレンテトラカルボン酸、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン、およびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいてもよい。

10

【 0 0 2 3 】

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

20

【 0 0 2 4 】

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

【 0 0 2 5 】

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

30

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

【 0 0 2 6 】

樹脂組成物を構成するポリイミドのガラス転移温度は、主に選択するジアミンにより決定されるが、概ね350以下である。ガラス転移温度以上の温度で接着性が発現する。ガラス転移温度が高すぎると熱圧着温度が高くなりすぎるので不适当であり、ガラス転移温度が低すぎるとポリイミド層の耐熱性が不足し、好ましくない。ガラス転移温度の範囲は200 ~ 350、好ましくは、250 ~ 320である。

40

【 0 0 2 7 】

本発明のポリイミドは、通常、有機溶媒溶液として製造する。

有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N - メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ジメチルスルホキシド、m - クレゾール、フェノール

50

、p-クロルフェノール、2-クロル-4-ヒドロキシトルエン、ジグライム、トリグラ
 イム、テトラグライム、ジオキサソ、 ϵ -ブチロラクトン、ジオキサラン、シクロヘキサ
 ノン、シクロペンタノンなどが使用可能であり、2種以上を併用しても良い。しかし、ポ
 リイミドと溶媒からなるポリイミド溶液として用いる場合、N-メチル-2-ピロリドン
 (NMP)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、 ϵ -ブチロラクトン(GBL)
)を単独、又は併用するのが好ましい。また、溶液重合による製造の場合、これら溶媒と
 併せてヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、o-ジク
 ロロベンゼン等の貧溶媒を、重合体が析出しない程度に使用することができる。

【0028】

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

【0029】

ポリイミドの有機溶媒溶液は下記の(1)~(3)の方法で製造する。

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

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

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

【0030】

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

【0031】

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

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

【0032】

本発明で用いる白色顔料は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ケ
 イ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫化亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸鉛

10

20

30

40

50

、水酸化鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、塩基性モリブデン酸カルシウム亜鉛、鉛白、モリブデンホワイト、およびリトポンからなる群より選ばれる1種以上のものである。

これらの中で、表面に被覆層を形成したルチル型酸化チタンが好ましく、被覆層としては、 SiO_2 または Al_2O_3 処理であり、さらに、被覆層が、 SiO_2 または Al_2O_3 処理した後、ポリオール処理、シロキサン処理してなるものであるルチル型酸化チタンが好ましい。

【0033】

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

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

【0034】

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

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

【0035】

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

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

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

【0036】

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

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

【0037】

本発明においては、適宜、絶縁性基材を使用できる。

これらとしてはフレキシブルタイプのものが好ましい。フレキシブルタイプの絶縁性基材としては、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリアミド(アラミドを含む)、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル(液晶性ポリエステルを含む)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンが挙げられ、好ましくは、ポリイミド、ポリベンズイミダゾー

10

20

30

40

50

ル、ポリアミド（アラミドを含む）、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホンである。また、絶縁性基材として本発明の樹脂組成物からなるものも当然に用いることができる。フレキシブルタイプの絶縁性基材の厚さは特に限定されないが、3 ~ 150 μm であるのが好ましい。

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

【0038】

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

- (1) . 金属箔に、白色樹脂の溶液を塗布し、溶媒を除去する方法。
- (2) . 金属箔を、予め製造した白色樹脂のフィルムと重ね、加熱圧着する方法。
- (3) . 金属箔を、予め白色樹脂層を形成した絶縁基材と重ね、加熱圧着する方法。
- (4) . 予め製造した白色樹脂のフィルムまたは白色樹脂層を形成した絶縁基材上に、金属層をスパッタリング、蒸着、その他の気相法や無電解メッキなどし、適宜、電解メッキして形成する方法。

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

【0039】

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

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

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

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

【0040】

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

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

【0041】

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

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

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

【実施例】

【 0 0 4 3 】

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

【 0 0 4 4 】

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

(1) ガラス転移温度

島津製作所 (Shimadzu Corporation) 製の示差走査熱量計装置 (D S C - 5 0) を用い、昇温速度 1 0 / m i n の条件で D S C 測定を行い、ガラス転移温度を求めた。

(2) 接着強度

J I S C 6 4 7 1 に準拠して回転式治具を用いて 9 0 ° 剥離強度を測定した。

(3) 反射率

東京電色製の分光白色度光度計 E R P - 8 0 W X を用い、4 5 0 n m と 5 5 0 n m を樹脂組成物層に照射して分光反射率を測定した。

【 0 0 4 5 】

(4) 白色度

東京電色製の分光白色度光度計 E R P - 8 0 W X を用い、標準板 (酸化マグネシウム板) に波長 4 5 7 n m の光を照射したときの光の反射率を 1 0 0 % として、樹脂組成物層の反射率を標準板の反射率に対する百分率として表した。

(5) 耐光性

波長幅 4 0 0 n m ~ 4 8 0 n m であり、4 2 0 n m に波長のピークを持つ青色光を空气中において、樹脂組成物層の単位面積あたりに対して 9 0 W / m ² の強さで 1 0 0 0 時間連続して照射した後の白色度で表した。

(6) 粒径

株式会社堀場製作所製レーザ回折 / 散乱式粒度分布測定装置 L A - 9 1 0 を使用して、水を分散媒とし、透過率が定常になるまで超音波照射して測定を実施した。体積基準で累積 5 0 % に相当する粒子系をメジアン径とした。

【 0 0 4 6 】

参考例 1

1 , 2 , 4 , 5 - シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物の合成。

内容積 5 リットルのハステロイ製 (H C 2 2) オートクレーブにピロメリット酸 5 5 2 g 、活性炭にロジウムを担持させた触媒 (エヌ・イーケムキャット株式会社 (N . E . Chemcat Corporation) 製) 2 0 0 g 、水 1 6 5 6 g を仕込み、攪拌をしながら反応器内を窒素ガスで置換した。次に水素ガスで反応器内を置換し、反応器の水素圧を 5 . 0 M P a として 6 0 まで昇温した。水素圧を 5 . 0 M P a に保ちながら 2 時間反応させた。反応器内の水素ガスを窒素ガスで置換し、反応液をオートクレーブより抜き出し、この反応液を熱時濾過して触媒を分離した。濾過液をロータリーエバポレーターで減圧下に水を蒸発させて濃縮し、結晶を析出させた。析出した結晶を室温で固液分離し、乾燥して 1 , 2 , 4 , 5 - シクロヘキサントトラカルボン酸 4 8 1 g (収率 8 5 . 0 %) を得た。

【 0 0 4 7 】

続いて、得られた 1 , 2 , 4 , 5 - シクロヘキサントトラカルボン酸 4 5 0 g と無水酢

10

20

30

40

50

酸 4 0 0 0 g とを、5 リットルのガラス製セパラブルフラスコ（ジムロート冷却管付）に仕込み、攪拌しながら反応器内を窒素ガスで置換した。窒素ガス雰囲気下で溶媒の還流温度まで昇温し、10 分間溶媒を還流させた。攪拌しながら室温まで冷却し、結晶を析出させた。析出した結晶を固液分離し、乾燥して一次結晶を得た。更に分離母液をロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮し、結晶を析出させた。この結晶を固液分離し、乾燥して二次結晶を得た。一次結晶、二次結晶を合わせて 1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 3 7 5 g が得られた（無水化の収率 9 6 . 6 %）。

【 0 0 4 8 】

参考例 2

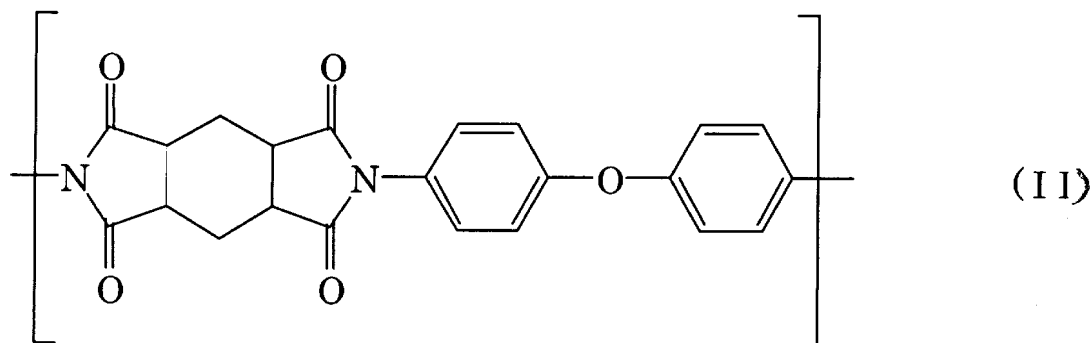
温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク、冷却管を備えた 5 0 0 m L 5 つ口フラスコに、窒素気流下、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル 1 0 . 0 g (0 . 0 5 モル) と、溶剤として N - メチル - 2 - ピロリドン 8 5 g を仕込んで溶解させた後、参考例 1 で合成した 1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 1 1 . 2 g (0 . 0 5 モル) を室温にて固体のまま 1 時間かけて分割投入し、室温下 2 時間攪拌した。次に共沸脱水溶剤としてキシレン 3 0 . 0 g を添加して 1 8 0 に昇温して 3 時間反応を行い、ディーンスタークでキシレンを還流させて、共沸してくる生成水を分離した。

【 0 0 4 9 】

3 時間後、水の留出が終わったことを確認し、1 時間かけて 1 9 0 に昇温しながらキシレンを留去し 2 9 . 0 g を回収した後、内温が 6 0 になるまで空冷してポリイミドの有機溶剤溶液を取り出した。得られたポリイミドの有機溶剤溶液をガラス板に塗布し、9 0 のホットプレート上で 1 時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ガラス板から剥がして自立膜を得た。この自立膜をステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中 2 2 0 で 2 時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、薄茶色のフレキシブルな膜厚 1 0 0 μ m のフィルムを得た。このフィルムの IR スペクトルを測定したところ、(C = O) 1 7 7 2, 1 7 0 0 (c m ⁻¹) にイミド環の特性吸収が認められ、下記式 I I の繰り返し単位を有するポリイミドであると同定された。

【 0 0 5 0 】

【 化 4 】



【 0 0 5 1 】

得られたフィルムのガラス転移温度は 3 1 5 であった。また、このフィルムを、J I S K 7 1 0 5 に準拠して、ヘイズメーター（日本電色（株）製 Z - 8 0 ）により全光線透過率を測定したところ、9 0 % と高い値を示した。

このポリイミドフィルムを空气中 2 2 0 で 4 時間熱処理し、熱処理前後の全光線透過率を測定したが、9 0 % で変化は無く、目視観察でも着色は見られなかった。

【 0 0 5 2 】

参考例 3

温度計、攪拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク、冷却管を備えた 5 0 0 m L 5 つ口フラスコに、窒素気流下、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル 1

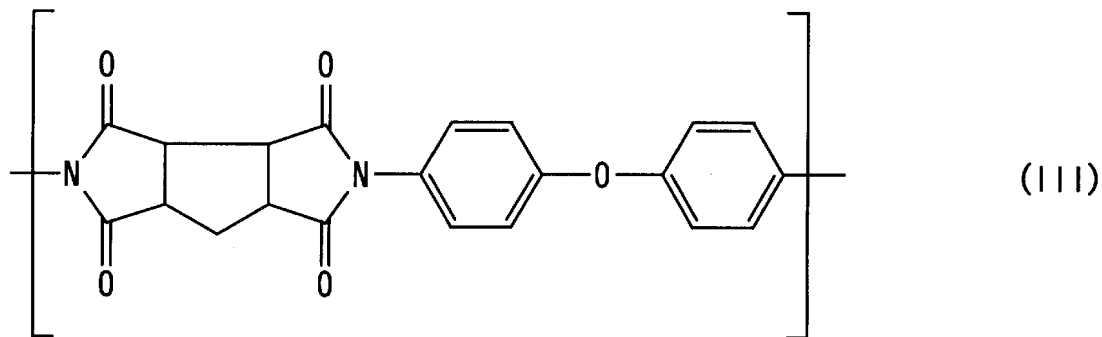
0.0 g (0.05 モル) と、溶剤として N - メチル - 2 - ピロリドン 85 g を仕込んで溶解させた後、シクロペンタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸 (アルドリッチ社製) 12.3 g (0.05 モル) を室温にて固体のまま 1 時間かけて分割投入し、室温下 2 時間撹拌した。次に共沸脱水溶剤としてキシレン 30.0 g を添加して 180 に昇温して 7 時間反応を行い、ディーンスタークでキシレンを還流させて、共沸してくる生成水を分離した。

【0053】

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

【0054】

【化 5】



【0055】

得られたフィルムを JIS K7105 に準拠して、ヘイズメーター (日本電色 (株) 製 Z-80) により全光線透過率を測定したところ、89% と高い値を示した。このポリイミドフィルムを空气中 220 で 4 時間熱処理し、熱処理前後の全光線透過率を測定したが、89% で変化は無く、目視観察でも着色は見られなかった。

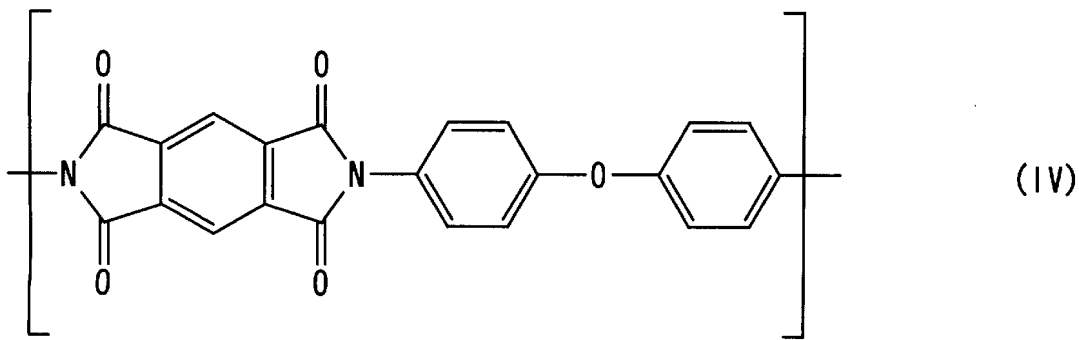
【0056】

参考例 4

温度計、撹拌器、窒素導入管、側管付き滴下ロート、ディーンスターク、冷却管を備えた 500 mL 5 口フラスコに、窒素気流下、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル 10.0 g (0.05 モル) と、溶剤として N - メチル - 2 - ピロリドン 85 g を仕込んで溶解させた後、ピロメリット酸二無水物 10.9 g (0.05 モル) を室温にて固体のまま 1 時間かけて分割投入し、室温下 2 時間撹拌した。得られたポリアミド酸の有機溶剤溶液をガラス板に塗布し、90 のホットプレート上で 1 時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ガラス板から剥がして自立膜を得た。この自立膜をステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中 220 で 2 時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、さらに 300 で 1 時間加熱して熱イミド化し、茶褐色のフレキシブルな膜厚 100 μm のフィルムを得た。このフィルムの IR スペクトルを測定したところ、(C=O) 1772、1700 (cm⁻¹) にイミド環の特性吸収が認められ、下記式 IV の繰り返し単位を有するポリイミドであると同定された。

【0057】

【化6】



10

【0058】

得られたフィルムをJIS K7105に準拠して、ヘイズメーター（日本電色（株）製 Z-80）により全光線透過率を測定したところ48%であった。

【0059】

実施例1

300mlのマヨネーズ瓶に参考例2で合成したポリイミドの有機溶剤溶液55g（固形分10g）とメジアン径0.43 μm のルチル型酸化チタン5g（石原産業製PF-691）（酸化チタンに近い方からSiO₂処理、ポリオール処理、シロキサン処理の順で表面処理を施したもの。）とN-メチルピロリドン30gを加え、さらに直径2mmのアルミナビーズ10gを入れてしっかりと蓋をし、マヨネーズ瓶が破損しないように外側に保護テープを貼り付けた。80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した熱風乾燥機中に30分間入れて加熱した後、UNION, N.J.社製PAINT CONDITIONER RED DEVIL TOOLにマヨネーズ瓶を固定し30分間混合分散した。アルミナビーズを濾別して樹脂組成物を得た。

20

【0060】

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

30

また得られた片面フレキシブル銅張り白色積層体の樹脂組成物層面に、別にもう1枚用意した同仕様の厚さ18 μm の電解銅箔を重ね、二枚の金型に挟み330 $^{\circ}\text{C}$ に設定した熱プレスで最高圧力50kgf/cm²で30分熱圧着した後、金型ごと取り出して冷却プレスにて5分間冷却した後取り出し、両面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。両面フレキシブル銅張り白色積層体の接着強度1.1N/mmであった。両面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

【0061】

40

実施例2

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

フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングし除去した樹脂組成物層について反射率

50

と白色度を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

実施例 3

メジアン径 0 . 4 3 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 P F - 6 9 1) の代わりにメジアン径 0 . 4 3 μm のルチル型酸化チタン 7 . 5 g (石原産業製 P F - 6 9 1) を用いて得た樹脂組成物を使用したこと以外は実施例 1 と同様に行い、樹脂組成物層 2 5 μm を有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

実施例 4

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

【 0 0 6 4 】

実施例 5

実施例 1 において酸化チタンの種類をメジアン径 0 . 4 3 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 P F - 6 9 1 、シロキサン処理を施したもの) の代わりに、メジアン径 0 . 5 5 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 P C - 3) (酸化チタンに近い方から S i O ₂ 処理、ポリオール処理、シロキサン処理の順で表面処理を施したもの。) を使用した以外は実施例 1 と同様に行い、樹脂組成物層 2 5 μm を有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

実施例 6

実施例 1 において酸化チタンの種類をメジアン径 0 . 4 3 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 P F - 6 9 1 、シロキサン処理を施したもの) の代わりに、メジアン径 0 . 6 4 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 P F - 7 1 1) (酸化チタンに近い方から S i O ₂ 処理、ポリオール処理の順で表面処理を施したもの。) を使用した以外は実施例 1 と同様に行い、樹脂組成物層 2 5 μm を有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

実施例 7

実施例 1 において酸化チタンの種類をメジアン径 0 . 4 3 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 P F - 6 9 1 、シロキサン処理を施したもの) の代わりに、メジアン径 0 . 6 7 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 C R - 9 0 - 2) (酸化チタンに近い方から S i O ₂ 処理、ポリオール処理の順で表面処理を施したもの。) を使用した以外は実施例 1 と同様に行い、樹脂組成物層 2 5 μm を有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

実施例 8

実施例 1 において酸化チタンの種類をメジアン径 0 . 4 3 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 P F - 6 9 1 、シロキサン処理を施したもの) の代わりに、メジアン径 0 . 7 5 μm のルチル型酸化チタン 5 g (石原産業製 C R - 8 0 、 S i O ₂ 処理を施したもの) を使用した以外は実施例 1 と同様に行い、樹脂組成物層 2 5 μm を有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表 1 に

10

20

30

40

50

示す。

【0068】

実施例9

実施例1において酸化チタンの種類をメジアン径0.43 μ mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691、シロキサン処理を施したもの)の代わりに、メジアン径0.77 μ mのルチル型酸化チタン5g(堺化学工業製SR-1、Al₂O₃処理を施したもの)を使用した以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物層25 μ mを有する片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

10

【0069】

参考例5

300mlのマヨネーズ瓶に参考例3で合成したポリイミドの有機溶剤溶液53g(固形分10g)とメジアン径0.43 μ mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691)(酸化チタンに近い方からSiO₂処理、ポリオール処理、シロキサン処理の順で表面処理を施したもの。)とN-メチルピロリドン30gを加え、さらに直径2mmのアルミナビーズ10gを入れてしっかりと蓋をし、マヨネーズ瓶が破損しないように外側に保護テープを貼り付けた。80 $^{\circ}$ Cに加熱した熱風乾燥機中に30分間入れて加熱した後、UNION, N.J.社製PAINT CONDITIONER RED DEVIL TOOLにマヨネーズ瓶を

20

【0070】

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

【0071】

比較例1

300mlのマヨネーズ瓶に参考例4で合成したポリアミド酸の有機溶剤溶液55g(固形分10g)とメジアン径0.43 μ mのルチル型酸化チタン5g(石原産業製PF-691)(酸化チタンに近い方からSiO₂処理、ポリオール処理、シロキサン処理の順で表面処理を施したもの。)とN-メチルピロリドン30gを加え、さらに直径2mmのアルミナビーズ10gを入れてしっかりと蓋をし、マヨネーズ瓶が破損しないように外側に保護テープを貼り付けた。80 $^{\circ}$ Cに加熱した熱風乾燥機中に30分間入れて加熱した後、UNION, N.J.社製PAINT CONDITIONER RED DEVIL TOOLにマヨネーズ瓶を固定し30分間混合分散した後、アルミナビーズを濾別して樹脂組成物を得た。

30

40

【0072】

続いて厚さ18 μ mの電解銅箔(三井金属鉱業株式会社(Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.)製3EC-VLP)上に、得られた樹脂組成物を塗布し、100 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で1時間加熱して溶剤を蒸発させた後、ステンレス製の固定治具に固定して熱風乾燥器中220 $^{\circ}$ Cで2時間加熱して溶剤をさらに蒸発させ、さらに300 $^{\circ}$ Cで1時間加熱して熱イミド化し、片面フレキシブル銅張り白色積層体を得た(樹脂組成物層25 μ m)。片面フレキシブル銅張り白色積層体の銅箔をエッチングして除去した後の白色面について反射率、白色度および耐光性を評価した。結果を表1に示す。

【0073】

比較例2

50

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

【0074】

実施例 1 1

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

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

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

【0075】

参考例 6

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

【0076】

比較例 3

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

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

【0077】

【表 1】

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

フロントページの続き

審査官 岸 進

- (56)参考文献 特開平02 - 208324 (JP, A)
特開平05 - 032778 (JP, A)
特開2003 - 060321 (JP, A)
特開平10 - 202789 (JP, A)
特開平09 - 234956 (JP, A)
特開平01 - 247461 (JP, A)
特開昭61 - 047932 (JP, A)
特開2003 - 141936 (JP, A)
特開平02 - 099978 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
C08G73/00 - 73/26
C08J 7/04 - 7/06
H05K 1/03