

(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
2019年7月11日(11.07.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/135367 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/34 (2006.01) H05K 1/02 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/047212

(22) 国際出願日: 2018年12月21日(21.12.2018)

(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 2018-000609 2018年1月5日(05.01.2018) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).

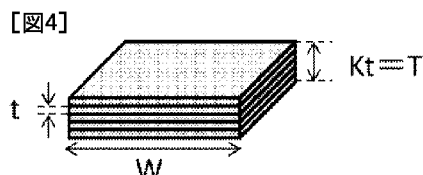
(72) 発明者: ▲ 徳 ▼ 田 桂 也 (TOKUDA Kaya);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 山下 全広

(YAMASHITA Masahiro); 〒5200292 滋賀県大
津市堅田二丁目1番1号東洋紡株式会
社内 Shiga (JP). 奥山 哲雄(OKUYAMA Tetsuo);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 渡辺 直樹
(WATANABE Naoki); 〒5200292 滋賀県大津
市堅田二丁目1番1号東洋紡株式会社内
Shiga (JP). 土屋 俊之(TSUCHIYA Toshiyuki);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 市村 俊介
(ICHIMURA Shunsuke); 〒5200292 滋賀県大
津市堅田二丁目1番1号東洋紡株式会
社内 Shiga (JP). 林 美唯妃(HAYASHI Miyuki);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号東洋紡株式会社内 Shiga (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,

(54) Title: STIFFENER

(54) 発明の名称: スティフナー



(57) Abstract: [Problem] To provide a stiffener comprising a polyimide film laminate with more excellent heat resistance and rigidity than a polyimide film of a single layer-thick body, and to provide a production method thereof. [Solution] The polyimide film surface is activated, and subsequently subjected to silane coupling agent treatment. Subsequently, the obtained silane coupling agent-treated polyimide films are stacked on each other, and pressurized and heated to obtain a polyimide film laminate. The obtained polyimide film laminate has a cross-sectional structure comprising alternating polyimide film layers and silane coupling agent condensate layers. This polyimide film laminate has a high modulus of elasticity of 0.5 GPa or higher, even at 400°C.

(57) 要約: 【課題】 単層厚物のポリイミドフィルムよりも耐熱性・剛性に優れたポリイミドフィルム積層体からなるスティフナーおよびその作製方法を提供する。【解決手段】 ポリイミドフィルム表面を活性化し、次いで、シランカップリング剤処理を行う。次いで得られたシランカップリング剤処理ポリイミドフィルムを重ね合わせ、加圧・加熱してポリイミドフィルム積層体とする。得られたポリイミドフィルム積層体はポリイミドフィルム層とシランカップリング剤縮合物層が交互に重なった断面構造を有する。本発明のポリイミドフィルム積層体は400°Cにおいても0.5GPa以上の高弾性率を示す。

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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, 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： スティフナー

技術分野

[0001] 本発明は、フレキシブルプリント回路基板（以下「FPC基板」という）の強度を保持するために、FPC基板に接着させて使用されるスティフナー（支持板あるいは補強板）、特に複数枚のポリイミドフィルムを接着剤により貼り合わせて形成されたポリイミドフィルム積層体スティフナーに関する。

背景技術

[0002] 単層又は複層のポリイミドフィルムの片側又は両側に加熱硬化型の接着剤を設けたフィルムの代表的な例をあげると、「カバーレイフィルム」や「TAB（Tape Automated Bonding）用フィルム」が挙げられる。これらのフィルムに用いられている接着剤は、図1（a）に示されるように、ポリイミドフィルムからなる基材フィルム11上に塗布された後乾燥されて半硬化状態（Bステージ）の接着剤層12とされている。そして、この接着剤層12の表面には、通常更にセパレーター13が積層されている。この積層物は、使用前においては半硬化状態とされた接着剤層を有する形態で保管されている。他の形態のポリイミドフィルムの接着剤層としては、接着剤ワニスを経ガラスクロスなどの補強基材に含浸させ、乾燥させて得られたプリプレグが挙げられる。プリプレグも、接着剤はBステージの状態に保管される。そして、図1（b）に示されるように、これらカバーレイフィルムやTAB用フィルムの基材フィルム11を、接着層2（接着剤あるいはプリプレグからなる）を介してFPC基板14などの対象物に重ね合わせ、加熱、加圧することにより、基材フィルム11がFPC基板14などの対象物に接着される。また、図2に示されるように、銅箔などの金属箔23とポリイミドフィルム11とを接着剤22により接着したFPC基板も知られているが、これらの接着においては、金属箔とポリイミドフィルムとを

貼合せた後、加熱エージングを行うことが必要である。

[0003] ところで、FPC基板は、通常基板の厚みが薄い（例えば、12.5～100 μm ）。しかし基板の厚みが薄いと、スイッチ部やコネクタ部において不都合が起き易い。このため、従来、図3に示すように、この不都合の起き易い部分あるいはこの不都合の起き易い部分をも含むポリイミドフィルムからなるFPC基板を、加熱硬化型の接着剤（ボンディングシートという）を介してスティフナーなどの支持体に固定することが行われている。この場合、1～3MPaの圧力下において150～180℃で15～45分、加熱、加圧することが一般的な接着条件である。このFPC基板を支持するあるいは補強するために使用されるスティフナーとしては、一般的には単層のポリイミドフィルムが用いられている。厚さ225 μm 以下の単層ポリイミドフィルムは、広く一般的に市販されており、この市販の単層ポリイミドフィルムがスティフナーとして使用されている。これら単層ポリイミドフィルムの代表的なものを挙げると、カプトンHまたはVタイプ（東レ・デュポン（株）製）、ユーピレックスSタイプ（宇部興産（株）製）、アピカルAHまたはNPタイプ（（株）カネカ製）などの商品名で市販されているポリイミドフィルムが挙げられる。単層のポリイミドフィルムは、各商品によりその硬さや腰（Stiffness）が一定である。しかし、用途によっては、同じ厚さであっても、単層のものより剛性が求められる場合がある。

[0004] また、ポリイミドフィルムは、主として流延による溶液製膜で製造されており、その製法上厚いフィルムを作ることは困難であったり、またはその生産性が極度に劣ったりしていた。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、単層厚物のポリイミドフィルムよりも耐熱性・剛性に優れたポリイミドフィルム積層体スティフナーおよびその作製方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち本発明は以下の構成からなる。

[1] 片持ち梁を用いて測定した400℃における弾性率の値が0.5 GPa以上10 GPa以下であることを特長とするスティフナー。

[2] 前記スティフナーが複数のポリイミドフィルムの積層体であることを特長とする[1]に記載のスティフナー。

[3] 前記スティフナーが、複数のポリイミドフィルム層と、シランカップリング剤縮合物層が交互に積み重なった構造を有するポリイミドフィルム積層体であり、各ポリイミドフィルム層の厚さが3 μm以上250 μm以下であり、ポリイミドフィルム層間の接着強度が90度剥離法において0.1 N/cm以上、20 N/cm以下のポリイミドフィルム積層体であることを特長とする[1]または[2]に記載のスティフナー。

[4] 前記ポリイミドフィルム積層体において、前記シランカップリング剤縮合物層の厚さが0.1 nm以上300 nm以下であることを特徴とする[3]に記載のスティフナー。

[5] 前記シランカップリング剤縮合層と接する面の内、少なくとも片面の表面粗さRaが70 nm以下であることを特長とする[3]または[4]に記載のスティフナー。

[6] 厚さTのポリイミドフィルムの曲げ弾性率を M_T 、

厚さtのポリイミドフィルムをk枚積層して得られた積層体 k_t の曲げ弾性率を M_{k_t} 、

ただし、 $T = k \times t$ 、

である時に、 $M_{k_t} > M_T$

であることを特徴とする[2]から[5]に記載のスティフナー。

発明の効果

[0007] 一般にフレキシブルプリント配線板に要求される耐熱性は、半田付け温度を想定した260℃程度にて数十秒程度の短時間耐熱性、ならびに、部品寿命を定格温度から推定するために用いられる150℃程度での数千時間程度の耐熱試験を想定している。しかしながら、内燃機関、外燃機関、核エネ

ギー施設、航空宇宙用途、地殻掘削機器、金属産業などの現場で用いられる機器にはさらに高い温度での長時間にわたる耐熱性が要求され、かかる用途に於けるセンシング、や電気・電子制御に用いられる電子機器にも同様に高い耐熱寿命が要求される。

本発明のスティフナーは、これらの用途の様に、特に高温域、好ましくは400℃程度の温度領域においても十分な補強特性を示すスティフナーに関する。かかるスティフナーは、高温領域において使用されるフレキシブルプリント配線板の部分的な補強、たとえば部品搭載部分のセミリジッド化や、コネクタ抜き差し部分の補強に好ましく用いられる。

[0008] フレキシブルプリント配線板のスティフナー（補強板）として、厚手のポリイミドフィルムが用いられることは衆知であるが、400℃を越えるような高温領域での使用を意図したスティフナーの報告例においては、多くは無機物であるガラス、セラミックス、金属などの使用が常である。

本発明は、厚さが50μm、好ましくは76μmを越える範囲において、単独のポリイミドフィルムより、同じ厚さになるように複数枚の薄いポリイミドフィルムを貼り合わせた方が、曲げ剛性が高くなり、スティフナーとしての性能が向上することを見出した結果、柔軟性、弾力性のある高分子材料による高温領域でも使用出来るスティフナーを実現したところに最大の効果がある。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、片面に接着剤層を設けたPIフィルム（a）およびPIフィルムが貼り合わされたFPC基板（b）の断面模式図である。

[図2]図2は、銅箔とPIフィルムを貼り合わせたFPC基板の断面模式図である。

[図3]図3は、2枚の薄いPIフィルムを貼り合わせたスティフナーの断面模式図である。

[図4]図4は、本発明における複数枚のポリイミドフィルムを積層したスティフナーの概略模式図である。

[図5]図5は、本発明における、フィルムへの、気相を介したシランカップリング剤処理法に用いる装置の一例を示す概略構成図である。

[図6]図6は、本発明における、片持ち梁による弾性率測定に使用した治具の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] <スティフナーの形状>

本発明におけるスティフナーとは、樹脂が積層された補強材であり、特に形状は問わない。たとえば、上面の形状は正方形、長方形、円などでも良い。また積層数は2枚以上であれば何枚でも良い。

<シランカップリング剤>

本発明におけるシランカップリング剤とは、分子内に珪素元素を有し、ポリイミドフィルム間を物理的および化学的に介在し、両者間の接着力を高める作用を有する化合物を云う。

シランカップリング剤の好ましい具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシ

ロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリス-(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、クロロメチルフェネチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンなどが挙げられる。

[0011] 本発明で用いることのできるシランカップリング剤としては、上記のほか
にn-プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ドデシルトリクロロシラン、ドデシルトリメトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリクロロシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルトリクロロシラン、トリアセトキシメチルシラン、トリクロロヘキシルシラン、トリクロロメチルシラン、トリクロロオクタデシルシラン、トリクロロプロピルシラン、トリクロロテトラデシルシラン、トリメトキシプロピルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、

アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、トリクロロ－２－シアノエチルシラン、ジエトキシ（３－グリシジルオキシプロピル）メチルシラン、３－グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、などを使用することもできる。

[0012] また、シランカップリング剤の中に他のアルコキシラン類、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどを適宜加えても良い。

[0013] また、シランカップリング剤の中に他のアルコキシラン類、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどを適宜加えた場合、あるいは、加えない場合も含めて、混合、加熱操作を加えて、反応を若干進めてから、使用しても良い。

[0014] かかるシランカップリング剤の中で、本発明にて好ましく用いられるシランカップリング剤はカップリング剤の、一分子あたりに一個の珪素原子を有する化学構造のシランカップリング剤が好ましい。

本発明では、特に好ましいシランカップリング剤としては、 $N-2-$ （アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-2-$ （アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-2-$ （アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－ $N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)$ プロピルアミン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。プロセスで特に高い耐熱性が要求される場合、 Si とアミノ基の間を芳香族基でつないだものが望ましい。

なお本発明では必要に応じて、リン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等を併用しても良い。

[0015] <シランカップリング剤処理>

一般にシランカップリング剤処理とは、対象物表面にシランカップリング剤、ないしシランカップリング剤の縮合物からなる薄膜層を形成する処理を云う。

シランカップリング剤処理は、一般に、シランカップリング剤をアルコールなどの溶液とし、対象物に塗布ないし、対象物をシランカップリング剤溶液に浸漬等の手段により塗布し、その後、乾燥、加熱によりシランカップリング剤を縮合させると同時に対象物表面に化学反応的に結合させることによる。

シランカップリング剤の塗布方法としては、スピンコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、ディップ法などが一般的である。

シランカップリング剤処理は、必要に応じてポリイミドフィルムの片面、ないし両面に行われる。

[0016] 本発明では、好ましくは、シランカップリング剤塗布工程を気相を介して行うことができる。気相を解するとは、気化させたシランカップリング剤にポリイミドフィルムを暴露させる方法である。気化とは、シランカップリング剤の蒸気、すなわち実質的に気体状態のシランカップリング剤あるいは、微粒子状態のシランカップリング剤が存在する状態を指す。そして、ここへの暴露とは、前記の気化したシランカップリング剤を含んだ雰囲気中にポリイミドフィルムを接触させることを云う。シランカップリング剤は一定の蒸気圧を有するため、常温雰囲気中であっても一定量の気体状態のシランカップリング剤は存在する。液体状態のシランカップリング剤を40℃～シランカップリング剤の沸点までの温度に加熱すれば、さらに高濃度のシランカップリング剤の蒸気を得ることができる。気化したシランカップリング剤は露点の関係からミスト化し気体中での微粒子状態で存在する場合もある。本発明ではこのような状態も利用できる。また、温度圧力の操作によって、蒸気密

度を高める操作を付け加えることも行いうる。シランカップリング剤の沸点は、化学構造によって異なるが、概ね100～250℃の範囲である。ただし200℃以上の加熱は、シランカップリング剤の有機基側の副反応を招く恐れがあるため好ましくない。

シランカップリング剤を加温する環境は、加圧下、略常圧下、減圧下のいずれでも構わないが、シランカップリング剤の気化を促進する場合には略常圧下ないし減圧下が好ましい。多くのシランカップリング剤は可燃性液体であるため、密閉容器内にて、好ましくは容器内を不活性ガスで置換した後に気化作業を行うことが好ましい。しかし、生産効率向上および生産設備価格低減の観点からは、真空を使わない環境でのシランカップリング剤塗布が好ましい。本発明における真空を使わないシランカップリング剤堆積法とは、堆積時のみに真空を使わないのではなく、通常大気雰囲気中でポリイミドフィルムをセットしてから、キャリアガスに置換してシランカップリング剤を堆積してから、またシランカップリング剤の無い状態に戻す時まで、概略大気圧のままで行うことを指す。

ポリイミドフィルムをシランカップリング剤に暴露する時間は特に制限されないが、60分以内、好ましくは20分以内、さらに好ましくは10分以内である。暴露時間はシランカップリング剤の濃度と、必要なシランカップリング剤塗布量との関係によって定まる工程設計値である。暴露時間の下限は特に限定されないが、工業的に生じる塗布量の斑を低減するためには10秒以上、好ましくは30秒以上程度の時間を設けた方が良い。

[0017] ポリイミドフィルムをシランカップリング剤に暴露する間のポリイミドフィルム温度は、シランカップリング剤の種類と、求めるシランカップリング剤層の厚さにより-50℃から200℃の間の適正な温度に制御することが好ましい。

シランカップリング剤に暴露されたポリイミドフィルムは、好ましくは、暴露後に、70℃～200℃、さらに好ましくは75℃～150℃に加熱される。かかる加熱によって、ポリイミドフィルム表面の水酸基などと、シラ

ンカップリング剤のアルコキシ基やシラザン基が反応し、シランカップリング剤処理が完了する。加熱に要する時間は10秒以上10分程度以内である。温度が高すぎたり、時間が長すぎる場合にはカップリング剤の劣化が生じる場合がある。また短すぎると処理効果が得られない。なお、シランカップリング剤に暴露中の基板温度が既に80℃以上である場合には、事後の加熱を省略することも出来る。

[0018] 本発明では、ポリイミドフィルムのシランカップリング剤塗布面を下向きに保持してシランカップリング剤蒸気に暴露することが好ましい。シランカップリング剤の溶液を塗布する従来法では、必然的に塗布中および塗布前後にポリイミドフィルムの塗布面が上を向くため、作業環境下の浮遊異物などが無機基板表面に沈着する可能性を否定できない。しかしながら本発明ではポリイミドフィルムを下向きに保持することが出来るため。環境中の異物付着を大幅に減ずることが可能となる。

また、気化したシランカップリング剤を含む気体を高分子基板に暴露させる部屋に導入する際に、一旦2つ以上に気体を分離して導入すること、2つ以上の気体を前記部屋内で衝突させることで乱流を生じさせ、シランカップリング剤分布を均一化させる操作なども有効である。

シランカップリング剤を気化させる方式としては、加熱による蒸発気化以外に、シランカップリング剤液中に気体を導入して気泡を発生させる方式もあり得る。これを以後バブリングと呼ぶ。バブリングについては、単純に気体の通る配管をシランカップリング剤液に入れること、配管の先に多孔質体を取り付けて、微細な気泡が数多く出るようにしたもの、超音波を重畳して、気化を促すものも有効である。

[0019] また、気化したシランカップリング剤は帯電する場合がある。この効果を利用して暴露時にフィルムに電界を加えることにより多くのシランカップリング剤を短時間で堆積でき、かつシランカップリング剤が運動エネルギーを持つため、堆積膜が、島状膜になることを抑制できる。また、使用するキャリアガスについては、水分が含まれていると、この水分とシランカップリン

グ剤の反応が始まることが知られている。このため、露点が低いことが有効である。望ましくは、露点 15°C 以下、さらに望ましくは 10°C 以下、さらに望ましくは、 5°C 以下である。

シランカップリング剤層積層ポリイミドフィルムのシランカップリング剤層に存在する長径 $10\mu\text{m}$ 以上の珪素含有異物数は $2000\text{個}/\text{m}^2$ 以下、好ましくは $1000\text{個}/\text{m}^2$ 以下、更には $500\text{個}/\text{m}^2$ 以下とすることが、本発明の好ましい形態である。また前記操作を組み合わせる事により珪素含有異物数は達成可能である。

[0020] シランカップリング剤の塗布量は、シランカップリング剤縮合物層の厚さによる。カップリング剤層が厚すぎると、高温暴露時に発生する分解物量が増え、ポリイミドフィルム間の接着を阻害する場合がある。本発明のシランカップリング剤縮合物層の厚さは 0.1nm 以上 300nm 以下である事が好ましく、 0.5nm 以上 200nm 以下がさらに好ましい。さらに、厚さの上限は 200nm 未満が好ましく、 150nm 以下が好ましく、さらに実用上は 100nm 以下が好ましく、より好ましくは 70nm 以下、さらに好ましくは 50nm 以下である。 0.1nm 以下の領域になるとカップリング剤が均一な塗膜としてではなく、クラスター状に存在するケースが想定され、好ましくはない。

シランカップリング剤縮合物層の膜厚は、ポリイミドフィルム積層体のフィルム面に垂直方向の断面を研磨した後にマイクロトームで超薄切片とし、透過型電子顕微鏡にて断面写真を撮影し、実測値を拡大倍率から逆算して求めた。

[0021] 本発明のポリイミドフィルムの厚さは $3\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $11\mu\text{m}$ 以上がなお好ましい。ポリイミドフィルムの厚さの上限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとしての要求より $250\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $150\mu\text{m}$ 以下、なおさらには $90\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

本発明のポリイミドフィルムの面積は、積層体やフレキシブル電子デバイスの生産効率・コストの観点より、大面積であることが好ましい。 1000

cm²以上であることが好ましく、1500cm²以上であることがより好ましく、2000cm²以上であることがさらに好ましい。

[0022] 本発明では、ポリイミドフィルムとして芳香族ポリイミド、脂環族ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどを用いることが出来る。より好ましくは、ポリイミド骨格を50%以上含む高分子を指す。

[0023] 一般にポリイミドフィルムは、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類とを反応させて得られるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液を、ポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥してグリーンフィルム（「前駆体フィルム」または「ポリアミド酸フィルム」ともいう）となし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、あるいは該支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理して脱水閉環反応を行わせることによって得られる。

[0024] ポリアミド酸を構成するジアミン類としては、特に制限はなく、ポリイミド合成に通常用いられる芳香族ジアミン類、脂肪族ジアミン類、脂環式ジアミン類等を用いることができる。耐熱性の観点からは、芳香族ジアミン類が好ましく、芳香族ジアミン類の中では、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類がより好ましい。ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類を用いると、高い耐熱性ととともに、高弾性率、低熱収縮性、低線膨張係数を発現させることが可能になる。ジアミン類は、単独で用いてもよいし二種以上を併用してもよい。

[0025] ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、特に限定はなく、例えば、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2,2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)、2,2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)、1-(5-アミノベンゾオキサゾロ)-4-(6-アミノベンゾオキサゾロ)ベンゼン、2,6-(4,4'-ジアミ

ノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール、2, 6-(4, 4'-ジアミノノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール、2, 6-(3, 4'-ジアミノノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール、2, 6-(3, 4'-ジアミノノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール、2, 6-(3, 3'-ジアミノノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール、2, 6-(3, 3'-ジアミノノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール等が挙げられる。

[0026] 上述したベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類以外の芳香族ジアミン類としては、例えば、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 4-ビス [2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル] ベンゼン (ビスアニリン)、1, 4-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、3, 3'-ジアミノノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-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, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 2 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 3 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、1, 3 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、1, 4 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 3 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2 - [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] - 2 - [4 - (4 -アミノフェノキシ) - 3 -メチルフェニル] プロパン、2, 2 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) - 3 -メチルフェニル] プロパン、2 - [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] - 2 - [4 - (4 -アミノフェノキシ) - 3, 5 -ジメチルフェニル] プロパン、2, 2 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) - 3, 5 -ジメチルフェニル] プロパン、2, 2 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 -ヘキサフルオロプロパン、1, 4 -ビス (3 -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 (4 -アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' -ビス (4 -アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (3 -アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 3 -ビス [4 - (4 -アミ

ノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4'-ビス[(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-フルオロフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-メチルフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-シアノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフ

エノン、4, 4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2, 6-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリル、および上記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てが、ハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基またはアルコキシル基、シアノ基、またはアルキル基またはアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数1~3のハロゲン化アルキル基またはアルコキシル基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

[0027] 前記脂肪族ジアミン類としては、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン等が挙げられる。

前記脂環式ジアミン類としては、例えば、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルシクロヘキシルアミン)等が挙げられる。

芳香族ジアミン類以外のジアミン（脂肪族ジアミン類および脂環式ジアミン類）の合計量は、全ジアミン類の20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。換言すれば、芳香族ジアミン類は全ジアミン類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0028] ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸類としては、ポリイミド合成に通常用いられる芳香族テトラカルボン酸類（その酸無水物を含む）、脂肪族テトラカルボン酸類（その酸無水物を含む）、脂環族テトラカルボン酸類（その酸無水物を含む）を用いることができる。中でも、芳香族テトラカルボン酸無水物類、脂環族テトラカルボン酸無水物類が好ましく、耐熱性の観点からは芳香族テトラカルボン酸無水物類がより好ましく、光透過性の観点からは脂環族テトラカルボン酸類がより好ましい。これらが酸無水物である場合、分子内に無水物構造は1個であってもよいし2個であってもよいが、好ましくは2個の無水物構造を有するもの（二無水物）がよい。テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0029] 脂環族テトラカルボン酸類としては、例えば、シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸等の脂環族テトラカルボン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、2個の無水物構造を有する二無水物（例えば、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等）が好適である。なお、脂環族テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

脂環式テトラカルボン酸類は、透明性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0030] 芳香族テトラカルボン酸類としては、特に限定されないが、ピロメリット

酸残基（すなわちピロメリット酸由来の構造を有するもの）であることが好ましく、その酸無水物であることがより好ましい。このような芳香族テトラカルボン酸類としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物等が挙げられる。

芳香族テトラカルボン酸類は、耐熱性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0031] 本発明のポリイミドフィルムは、ガラス転移温度が250℃以上、好ましくは300℃以上、さらに好ましくは350℃以上であり、あるいは500℃以下の領域においてガラス転移点が観測されないことが好ましい。本発明におけるガラス転移温度は、示差熱分析（DSC）により求めるものである。

[0032] 本発明のポリイミドフィルムの線膨張係数（CTE）は、好ましくは、 $-5 \text{ ppm/K} \sim +20 \text{ ppm/K}$ であり、より好ましくは $-5 \text{ ppm/K} \sim +15 \text{ ppm/K}$ であり、さらに好ましくは $1 \text{ ppm/K} \sim +10 \text{ ppm/K}$ である。CTEが前記範囲であると、一般的な支持体との線膨張係数の差を小さく保つことができ、熱を加えるプロセスに供してもポリイミドフィルムと無機物からなる支持体とが剥がれることを回避できる。また、問題とする本発明におけるポリイミドフィルムの線膨張係数は30から200℃の間の平均の値を用いているが、用途によって、注目する温度範囲は変わり、高温でのプロセスを考慮して、30℃から400℃の範囲を調べる場合、100℃から400℃の範囲の場合もあり、リフロープロセスを念頭において、50℃から280℃の範囲を調べる場合、使用温度範囲として、-50℃から150℃の範囲を重視する場合もありえる。

[0033] 本発明におけるポリイミドフィルムの破断強度は、60MPa以上、好ましくは120MPa以上、さらに好ましくは240MPa以上である。破断強度の上限に制限は無いが、事実上1000MPa程度未満である。なお、ここで前記ポリイミドフィルムの破断強度とは、ポリイミドフィルムの長さ方向と幅方向の平均値をさす。

[0034] 本発明におけるポリイミドフィルムの厚さ斑は、20%以下であることが好ましく、より好ましくは12%以下、さらに好ましくは7%以下、特に好ましくは4%以下である。厚さ斑が20%を超えると、狭小部へ適用し難くなる傾向がある。なお、フィルムの厚さ斑は、例えば接触式の膜厚計にて被測定フィルムから無作為に10点程度の位置を抽出してフィルム厚を測定し、下記式に基づき求めることができる。

フィルムの厚さ斑 (%)

$$= 100 \times (\text{最大フィルム厚} - \text{最小フィルム厚}) \div \text{平均フィルム厚}$$

[0035] 本発明におけるポリイミドフィルムは、その製造時において幅が300mm以上、長さが10m以上の長尺ポリイミドフィルムとして巻き取られた形態で得られるものが好ましく、巻取りコアに巻き取られたロール状ポリイミドフィルムの形態のものがより好ましい。

[0036] ポリイミドフィルムにおいては、ハンドリング性および生産性を確保する為、フィルム中に滑材（粒子）を添加・含有させて、ポリイミドフィルム表面に微細な凹凸を付与して滑り性を確保することが好ましい。前記滑材（粒子）とは、好ましくは無機物からなる微粒子であり、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属酸塩、リン酸塩、炭酸塩、タルク、マイカ、クレイ、その他粘土鉱物、等からなる粒子を用いることができる。好ましくは、酸化珪素、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、ピロリン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、ガラスフィラーなどの金属酸化物、リン酸塩、炭酸塩を用いることができる。滑材は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0037] 前記滑材（粒子）の体積平均粒子径は、通常0.001～10μmであり

、好ましくは $0.03 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。かかる体積平均粒子径は光散乱法で得られる測定値を基準とする。粒子径が下限より小さいとポリイミドフィルムの工業的生産が困難となり、また上限を超えると表面の凹凸が大きくなりすぎて貼り付け強度が弱くなり、実用上の支障が出る虞がある。

[0038] 前記滑材の添加量は、ポリイミドフィルム中の高分子成分に対する添加量として、 $0.02 \sim 50$ 質量%であり、好ましくは $0.04 \sim 3$ 質量%、より好ましくは $0.08 \sim 1.2$ 質量%である。滑材の添加量が少なすぎると滑材添加の効果が期待し難く、滑り性の確保がそれほどなくポリイミドフィルム製造に支障をきたす場合があり、多すぎると、フィルムの表面凹凸が大きくなり過ぎて、滑り性の確保が見られても平滑性の低下を招いたり、ポリイミドフィルムの破断強度や破断伸度の低下を招いたり、CTEの上昇を招くなどの課題を招く場合がある。

[0039] ポリイミドフィルムに滑材（粒子）を添加・含有させる場合、滑材が均一に分散した単層のポリイミドフィルムとしてもよいが、例えば、一方の面が滑材を含有させたポリイミドフィルムで構成され、他方の面が滑材を含有しないか含有していても滑材含有量が少量であるポリイミドフィルムで構成された滑剤濃度傾斜型のポリイミドフィルムとしてもよい。このような滑剤濃度傾斜型のフィルムにおいては、一方の層（フィルム）表面に微細な凹凸が付与されて該層（フィルム）で滑り性を確保することができ、良好なハンドリング性や生産性を確保できる。

[0040] 滑剤濃度傾斜型ポリイミドフィルムは、溶融延伸製膜法に製造されるフィルムの場合、例えばまず、滑剤含有しないポリイミドフィルム原料を用いてフィルム化を行い、その工程途上に置いて少なくともフィルムの片面に、滑剤を含有する樹脂層を塗布することにより得ることが出来る。もちろん、この逆で、滑剤を含有するポリイミドフィルム原料を用いてフィルム化を行い、その工程途上、ないし、フィルム化が完了した後に、滑剤を含有しないポリイミドフィルム原料を塗布してフィルムを得ることも出来る。

ポリイミドフィルムのような溶液製膜法を用いて得られるポリイミドフィルムの場合にも同様で、例えば、ポリアミド酸溶液（ポリイミドの前駆体溶液）として、滑材（好ましくは平均粒子径 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 程度）をポリアミド酸溶液中のポリマー固形分に対して 0.02 質量％～ 50 質量％（好ましくは $0.04 \sim 3$ 質量％、より好ましくは $0.08 \sim 1.2$ 質量％）含有したポリアミド酸溶液と、滑材を含有しないか又はその含有量が少量（好ましくはポリアミド酸溶液中のポリマー固形分に対して 0.02 質量％未満、より好ましくは 0.01 質量％未満）である２種のポリアミド酸溶液を用いて製造することができる。

[0041] 滑剤濃度傾斜型ポリイミドフィルムの滑剤濃度傾斜型化（積層）方法は、両層の密着に問題が生じなければ、特に限定されるものではなく、かつ接着剤層などを介することなく密着するものであればよい。

ポリイミドフィルムの場合、例えば、*i*) 一方のポリイミドフィルムを作製後、このポリイミドフィルム上に他方のポリアミド酸溶液を連続的に塗布してイミド化する方法、*ii*) 一方のポリアミド酸溶液を流延しポリアミド酸フィルムを作製後このポリアミド酸フィルム上に他方のポリアミド酸溶液を連続的に塗布した後、イミド化する方法、*iii*) 共押し出しによる方法、*iv*) 滑材を含有しないか又はその含有量が少量であるポリアミド酸溶液で形成したフィルムの上に、滑材を多く含有するポリアミド酸溶液をスプレーコート、Ｔダイ塗工などで塗布してイミド化する方法などを例示できる。本発明では、上記*i*) ないし上記*ii*) の方法を用いることが好ましい。

[0042] 滑剤濃度傾斜型のポリイミドフィルムにおける各層の厚さの比率は、特に限定されないが、滑材を多く含有する高分子層を（*a*）層、滑材を含有しないか又はその含有量が少量である高分子層を（*b*）層とすると、（*a*）層／（*b*）層は $0.05 \sim 0.95$ が好ましい。（*a*）層／（*b*）層が 0.95 を超えると（*b*）層の平滑性が失われがちとなり、一方 0.05 未満の場合、表面特性の改良効果が不足し易滑性が失われることがある。

[0043] <ポリイミドフィルムの表面活性化処理>

本発明において用いられるポリイミドフィルムには表面活性化処理を行うことが好ましい。該表面活性化処理によって、ポリイミドフィルム表面は官能基が存在する状態（いわゆる活性化した状態）に改質され、シランカップリング剤との親和性が向上する。

本発明における表面活性化処理とは、乾式、ないし湿式の表面処理である。本発明の乾式処理としては、紫外線、電子線、X線などの活性エネルギー線を表面に照射する処理、コロナ処理、真空プラズマ処理、常圧プラズマ処理、火炎処理、イトロ処理等を用いることが出来る。湿式処理としては、フィルム表面を酸ないしアルカリ溶液に接触させる処理を例示できる。本発明に置いて好ましく用いられる表面活性化処理は、プラズマ処理であり、プラズマ処理と湿式の酸処理の組み合わせである。

[0044] プラズマ処理は、特に限定されるものではないが、真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、マイクロ波ECRプラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理などがあり、フッ素を含むガス処理、イオン源を使ったイオン打ち込み処理、PBI法を使った処理、熱プラズマに暴露する火炎処理、イトロ処理なども含める。これらの中でも真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、大気圧プラズマ処理が好ましい。

[0045] プラズマ処理の適当な条件としては、酸素プラズマ、CF₄、C₂F₆などフッ素を含むプラズマなど化学的にエッチング効果が高いことが知られるプラズマ、或はNe、Ar、Kr、Xe、プラズマのように物理的なエネルギーを高分子表面に与えて物理的にエッチングする効果の高いプラズマによる処理が望ましい。また、CO₂、CO、H₂、N₂、NH₄、CH₄などプラズマ、およびこれらの混合気体や、さらに水蒸気を付加することも好ましい。これらに加えてOH、N₂、N、CO、CO₂、H、H₂、O₂、NH、NH₂、NH₃、COOH、NO、NO₂、He、Ne、Ar、Kr、Xe、CH₂O、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、C₃H₇Si(OCH₃)₃、C₃H₇Si(OC₂H₅)₃といったからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の成分を気体としてあるいはプラズマ中での分解

物として含有したプラズマを作る必要がある。短時間での処理を目指す場合、プラズマのエネルギー密度が高く、プラズマ中のイオンの持つ運動エネルギーが高いもの、活性種の数密度が高いプラズマが望ましいが、表面平滑性を必要とするため、エネルギー密度を高める事には限界がある。酸素プラズマを使った時には、表面酸化が進み、OH基の生成という点ではよいのだが、既にフィルム自体との密着力に乏しい表面ができやすく、かつ表面のあれ（粗さ）が大きくなるため、密着性も悪くなる。

また、Arガスをを使ったプラズマでは純粋に物理的な衝突の影響が表面ではおこり、この場合も表面のあれが大きくなる。これら総合的に考えると、マイクロ波プラズマ処理、マイクロ波ECRプラズマ処理、高いエネルギーのイオンを打ち込みやすいイオン源によるプラズマ照射、PBII法なども望ましい。

[0046] かかる表面活性化処理は高分子表面を清浄化し、さらに活性な官能基を生成する。生成した官能基は、カップリング剤層と水素結合ないし化学反応により結びつき、ポリイミドフィルム層とカップリング剤層とを強固に接着することが可能となる。

プラズマ処理においてはポリイミドフィルム表面をエッチングする効果も得ることが出来る。特に滑剤粒子を比較的多く含むポリイミドフィルムにおいては、滑剤による突起が、フィルムと無機基板との接着を阻害する場合がある。この場合、プラズマ処理によってポリイミドフィルム表面を薄くエッチングし、滑剤粒子の一部を露出せしめた上で、フッ酸にて処理を行えば、フィルム表面近傍の滑剤粒子を除去することが可能である。

[0047] 表面活性化処理は、ポリイミドフィルムの片面のみに施してもよいし、両面に施してもよい。片面にプラズマ処理を行う場合、並行平板型電極でのプラズマ処理で片側の電極上にポリイミドフィルムを接して置くことにより、ポリイミドフィルムの電極と接していない側の面のみにプラズマ処理を施すことができる。また2枚の電極間の空間に電氣的に浮かせる状態でポリイミドフィルムを置くようにすれば、両面にプラズマ処理が行える。また、ポリ

イミドフィルムの片面に保護フィルムを貼った状態でプラズマ処理を行うことで片面処理が可能となる。なお保護フィルムとしては粘着剤付のPETフィルムやオレフィンフィルムなどが使用できる。

[0048] <ポリイミドフィルムの表面粗さ>

本発明におけるポリイミドフィルムの表面粗さRaは70nm以下が望ましく、より望ましくは30nm以下、さらに望ましくは1.5nm以下である。Raが70nmよりも大きいと、シランカップリング剤層を介して複数のポリイミドフィルムを貼り合わせた際、シランカップリング剤塗工ムラやそれによる剥離ムラの原因になる。

[0049] <フィルムラミネート方法>

本発明では、シランカップリング剤層を介してポリイミドフィルムを貼り合わせることにより、ポリイミドフィルム層とシランカップリング剤縮合物層が交互に積層されたポリイミドフィルム積層体を得る。

ポリイミドフィルムの積層は、シランカップリング剤処理を行った面が、ポリイミドフィルム層間に配置されるように、ポリイミドフィルムを重ね、加圧することによる。加圧と加熱をの組み合わせは有効である。

加圧処理は、例えば、大気圧雰囲気下あるいは真空中で、プレス、ラミネート、ロールラミネート等を、加熱しながら行えばよい。またフレキシブルなバッグに入れた状態で加圧加熱する方法も応用できる。生産性の向上や、高い生産性によりもたらされる低加工コスト化の観点からは、大気雰囲気下でのプレスまたはロールラミネートが好ましく、特にロールを用いて行う方法（ロールラミネート等）が好ましい。

[0050] 加圧処理の際の圧力としては、1MPa～20MPaが好ましく、さらに好ましくは3MPa～10MPaである。圧力が高すぎると、支持体を破損するおそれがあり、圧力が低すぎると、密着しない部分が生じ、接着が不十分になる場合がある。加圧処理の際の温度としては、用いるポリイミドフィルムの耐熱温度を超えない範囲にて行う。非熱可塑性のポリイミドフィルムの場合には10℃～400℃、さらに好ましくは150℃～350℃での処

理が好ましい。

また加圧処理は、上述のように大気圧雰囲気中で行うこともできるが、全面の安定した接着強度を得る為には、真空中で行うことが好ましい。このとき真空度は、通常の油回転ポンプによる真空度で充分であり、10 Torr 以下程度あれば充分である。

加圧加熱処理に使用することができる装置としては、真空中でのプレスを行うには、例えば井元製作所製の「11FD」等を使用でき、真空中でのロール式のフィルムラミネーターあるいは真空にした後に薄いゴム膜によりガラス全面に一度に圧力を加えるフィルムラミネーター等の真空ラミネートを行うには、例えば名機製作所製の「MVLP」等を使用できる。

[0051] 前記加圧処理は加圧プロセスと加熱プロセスとに分離して行うことが可能である。

この場合、まず、比較的低温（例えば120℃未満、より好ましくは95℃以下の温度）でポリイミドフィルムと無機基板とを加圧（好ましくは0.2～50 MPa程度）して両者の密着確保し、その後、低圧（好ましくは0.2 MPa未満、より好ましくは0.1 MPa以下）もしくは常圧にて比較的高温（例えば120℃以上、より好ましくは120～250℃、さらに好ましくは150～230℃）で加熱することにより、密着界面の化学反応が促進されてポリイミドフィルムと仮支持用無機基板とを積層できる。

[0052] 本発明におけるポリイミドフィルム積層体の、ポリイミドフィルム層間の接着強度は、90度剥離法において、0.1 N/cm以上、20 N/cm以下であり、好ましくは0.1 N/cm以上18 N/cmであり、さらに好ましくは0.15 N/cm以上15 N/cm以下である。

実施例

[0053] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は下の通りである。

[0054] ポリイミドフィルムなどの厚さ

マイクロメーター（ファインリ्यूフ社製、ミリトン１２４５Ｄ）を用いて測定した。

[0055] ポリイミドフィルムの弾性率（室温および４００℃）

測定対象のポリイミドフィルムもしくはポリイミドフィルム積層体を、長さ１５０ｍｍ×幅２０ｍｍの短冊状に切り出したものを試験片とした。試験片の自由端から１００ｍｍの位置を金属製の治具にて固定し、真横からたわみ量を測定することで弾性率を求めた。図６に測定に用いた金属製の治具の模式図を示す。弾性率の算出には下式を用いた。

$$E = w l^4 / 8 \delta I$$

ここに、

E：弾性率

w：単位長さあたりの試験片重さ

l：試験片の固定端から自由端までの長さ

δ：たわみ量

I：断面二次モーメント $I = b h^3 / 12$

b：試料幅

h：試料厚み

である。

４００℃における弾性率測定には、アズワンの窓付きプログラム電気炉MMF－２Wを用い、試料を電気炉に入れてから３０分後の値を４００℃におけるたわみ量とした。

[0056] ４．９０度法接着強度

J I S K 6 8 5 4 - 1 の９０度剥離法に従って、ポリイミドフィルム積層体のポリイミドフィルム層間の接着強度を求めた。

装置名 ; 島津製作所社製 オートグラフＡＧ－１Ｓ

測定温度 ; 室温

剥離速度 ; ５０ｍｍ／ｍｉｎ

雰囲気 ; 大気

測定サンプル幅 ; 1 c m

サンプルは一辺が100mmの正方形のポリイミドフィルム積層体の表面に、最表層のポリイミドフィルム厚さの120%に相当する深さまで切り込みを入れ、積層体の端から最表層のポリイミドフィルムを剥がして測定した。

接着強度は、200℃1時間後の加熱処理後について測定した。

[0057] カップリング剤縮合物層の厚さ

シランカップリング剤縮合物層の膜厚は、ポリイミドフィルム積層体のフィルム面に垂直方向の断面を研磨した後にミクロトームで超薄切片とし、透過型電子顕微鏡にて断面写真を撮影し、実測値を拡大倍率から逆算して求めた。

<ポリイミドフィルムの製造>

[0058] [製造例]

(ポリアミド酸溶液の調製)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(DAMBO)223質量部と、N,N-ジメチルアセトアミド4416質量部とを加えて完全に溶解させ、次いで、ピロメリット酸二無水物(PMDA)217質量部とともに、滑剤としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体(日産化学工業製「スノーテックス(登録商標)DMAC-ST30」)とをシリカ(滑剤)がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて0.12質量%)になるように加え、25℃の反応温度で24時間攪拌して、褐色で粘調なポリアミド酸溶液V1を得た。

[0059] (ポリイミドフィルムの作製)

上記で得られたポリアミド酸溶液V1を、スリットダイを用いて幅1050mmの長尺ポリエステルフィルム(東洋紡株式会社製「A-4100」)の平滑面(無滑剤面)上に、最終膜厚(イミド化後の膜厚)が38μmとなるように塗布し、105℃にて20分間乾燥した後、ポリエステルフィルムが

ら剥離して、幅920mmの自己支持性のポリアミド酸フィルムを得た。

上記で得られたポリアミド酸フィルムを得た後、ピンテンターによって、1
段目150℃×5分、2段目220℃×5分、3段目495℃×10分間）
熱処理を施してイミド化させ、両端のピン把持部分をスリットにて落とし、
幅850mmの長尺ポリイミドフィルムF1（1000m巻き）を得た。

[0060]（ポリイミドフィルムの作製）

上記で得られたポリアミド酸溶液V1を、スリットダイを用いて幅1050
mmの長尺ポリエステルフィルム（東洋紡株式会社製「A-4100」）の
平滑面（無滑剤面）上に、最終膜厚（イミド化後の膜厚）が114μmとな
るように塗布し、105℃にて20分間乾燥した後、ポリエステルフィルム
から剥離して、幅920mmの自己支持性のポリアミド酸フィルムを得た。
上記で得られたポリアミド酸フィルムを得た後、ピンテンターによって、1
段目150℃×5分、2段目220℃×5分、3段目495℃×10分間）
熱処理を施してイミド化させ、両端のピン把持部分をスリットにて落とし、
幅850mmの長尺ポリイミドフィルムF2（1000m巻き）を得た。

[0061] これらの他、市販されている耐熱性フィルムを用いて同様に実施例、比較
例に用いた。

F3：ユープレックス25S（宇部興産株式会社製ポリイミドフィルム、厚
さ25μm）

F4：カプトン100H（東レ・デュポン株式会社製ポリイミドフィルム、
厚さ25μm）

F5：ユープレックス75S（宇部興産株式会社製ポリイミドフィルム、厚
さ75μm）

F6：カプトン200H（東レ・デュポン株式会社製ポリイミドフィルム、
厚さ25μm）

[0062] ＜ポリイミドフィルムの真空プラズマ処理＞

ポリイミドフィルムにシランカップリング剤処理を行う前工程として、ポ

リイミドフィルムに真空プラズマ処理を行った。真空プラズマ処理は枚葉ガラス用の装置を用い、ガラスのシランカップリング剤処理面にメタルマスクを重ねて装置にセットし、真空チャンバー内を 1×10^{-3} Pa以下になるまで真空排気し、真空チャンバー内にアルゴンガスを導入して、放電電力100 W、周波数15 kHzの条件で20秒間、ガラス板表面にアルゴンガスのプラズマ処理を行った。

[0063] <シランカップリング剤処理例1>

コーター装置を用い、以下の条件にてポリイミドフィルムにシランカップリング剤SC1（信越化学工業株式会社製「KBM-403」：3-グリシドキシプロピルメトキシシラン）を塗布した。

幅280 mmのポリイミドフィルムを10 m/sで移動させ、フィルムとの間隔が20 μ mとなるように調整したワイヤーバーを用いて、ワイヤーバーよりもフィルム上流側から0.5 wt %のシランカップリング剤イソプロパノール溶液を供給することでシランカップリング剤塗布ポリイミドフィルムロールを得た。

[0064] <シランカップリング剤処理例2>

図5に概略を示したシランカップリング剤蒸気を発生させる装置を用い、以下の条件にてポリイミドフィルムにシランカップリング剤を塗布した。

幅220 mmのポリイミドフィルムを20 mm $\times$ 250 mmのスリットを有する750 mm $\times$ 20 mm $\times$ 10 mmのチャンバー内を速度240 mm/minで通過させた。

シランカップリング剤（信越化学工業株式会社製「KBM-903」：3-アミノプロピルトリメトキシシラン）100 gを入れた容器を、40℃に温調した後に窒素ガスを20 L/minでバブリングの要領で送り、発生したシランカップリング剤蒸気を含んだ窒素ガスを、配管を通じて前期チャンバー内に導入し、ポリイミドフィルムの両面を前記ガスに3分間暴露し、シランカップリング剤塗布ポリイミドフィルムロールを得た。

[0065] <実施例1～4、参考例1～3、比較例1～3>

得られたシランカップリング剤処理基板を2枚または3枚重ね、さらに離型シート挟み、真空プレスにて、減圧化に100Paの圧力を印加し、仮接着を行った。次いで得られた仮接着積層板をクリーンオーブンに入れ、窒素雰囲気下で200℃にて1時間加熱し、本発明のポリイミドフィルム積層体を得た。便宜上、積層枚数1の場合を参考例として同列に並べた。

得られた積層体を評価した結果を表1に示す。比較例の厚手フィルムに対して、同じ高分子組成で同じ厚さでありながら、複数枚を積層した方がより剛性が高くなることが理解できる。

[0066] [表1]

	参考例 1	実施例 1	実施例 2	参考例 2	実施例 3	参考例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
使用したフィルム	F1	F1	F1	F3	F3	F4	F4	F2	F5	F6
使用したフィルムの 厚さ(μm)	38	38	38	25	25	25	25	114	75	50
積層枚数 k	1	3	3	1	3	1	2	1	1	1
総厚さ (μm)	38	114	114	25	75	25	50	114	75	50
シランカップリング剤	-	SC1	SC2	-	SC2	-	SC2	-	SC2	-
シランカップリング 処理法	-	1	2	-	2	-	2	-	-	-
室温における弾性率 (GPa)	21.1	27.5	26.4	41.9	43.3	37.1	29.1	6.3	13.2	11.5
400℃における弾性率 (GPa)	3.2	5.0	4.4	4.2	3.9	3.3	2.1	0.9	1.2	1.3
シランカップリング剤縮合層 と接する面の粗さ (2面の内、Raが低い方) (nm)	-	0.6	0.6	-	2.2	-	50.0	-	-	-
シランカップリング剤 縮合層厚さ(nm)	-	15	4	-	100	-	200	-	-	-
ポリイミドフィルム層間の 接着強度 (N/cm)	-	7.6	8.4	-	4.5	-	6.3	-	-	-

産業上の利用可能性

[0067] 本発明のスティフナーは単層、同厚みのフィルムよりも剛性が高く、耐熱性に優れるため、FPC基板の補強用途に限らず、高温プロセスでの使用が可能である。また、本発明の技術を用いれば、積層を繰り返すことにより厚

いシート～板状の物まで作ることができる。これらを機械加工することによりエンジニアリングプラスチック的な使い方が可能となる。

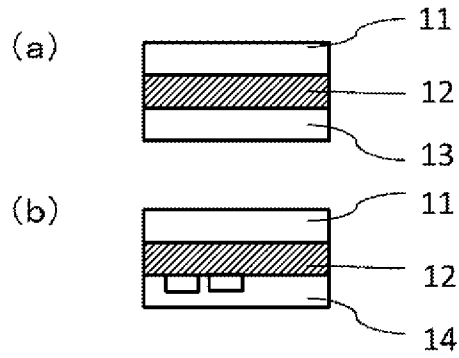
符号の説明

- [0068] 1 1 基材フィルム
- 1 2、2 2、3 2 接着剤層
- 1 3 セパレーター
- 1 4 フレキシブルプリント基板
- 2 3 銅箔
- 3 1 ポリイミドフィルム
- 5 1 フィルム巻出し部
- 5 2 塗工液供給部
- 5 3 塗工液体吐出部
- 5 4 塗工液蒸気の排気口
- 5 5 フィルム巻取り部
- 5 6 合紙供給ロール
- 6 1 試験片長
- 6 2 たわみ
- 6 3 試験片固定治具
- 6 4 試験片

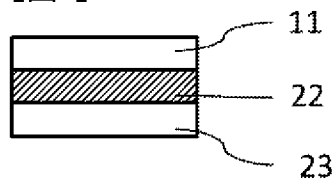
請求の範囲

- [請求項1] 片持ち梁を用いて測定した400℃における弾性率の値が0.5 GPa以上10 GPa以下であることを特長とするスティフナー。
- [請求項2] 前記スティフナーが複数のポリイミドフィルムの積層体であることを特長とする請求項1に記載のスティフナー。
- [請求項3] 前記スティフナーが、複数のポリイミドフィルム層と、シランカップリング剤縮合物層が交互に積み重なった構造を有するポリイミドフィルム積層体であり、各ポリイミドフィルム層の厚さが3 μm以上250 μm以下であり、ポリイミドフィルム層間の接着強度が90度剥離法において0.1 N/cm以上、20 N/cm以下のポリイミドフィルム積層体であることを特長とする請求項1または請求項2に記載のスティフナー。
- [請求項4] 前記ポリイミドフィルム積層体において、前記シランカップリング剤縮合物層の厚さが0.1 nm以上300 nm以下である事を特徴とする請求項3に記載のスティフナー。
- [請求項5] 前記シランカップリング剤縮合物層と接する面の内、少なくとも片面の表面粗さR_aが70 nm以下であることを特長とする請求項3または請求項4に記載のスティフナー。
- [請求項6] 厚さTのポリイミドフィルムの曲げ弾性率をM_T、
厚さtのポリイミドフィルムをk枚積層して得られた積層体k tの曲げ弾性率をM_{k t}、
ただし、 $T = k \times t$ 、
である時に、 $M_{k t} > M_T$
であることを特徴とする請求項2から請求項5に記載のスティフナー。

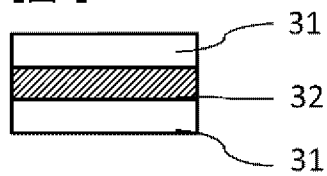
[図1]



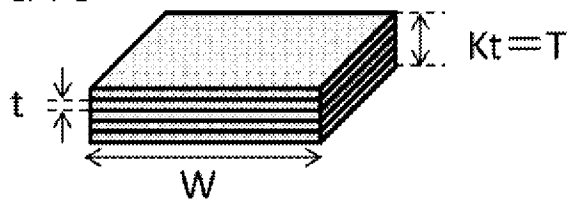
[図2]



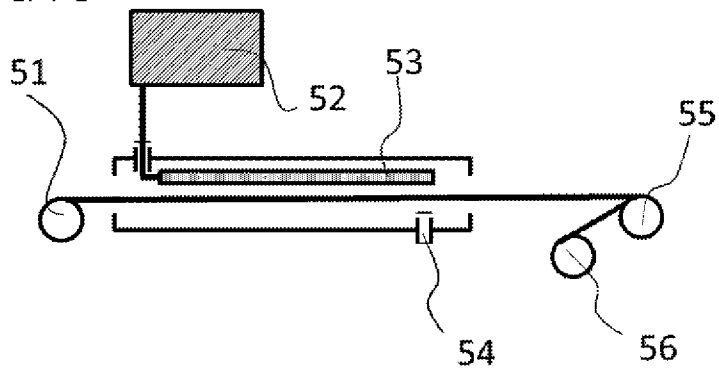
[図3]



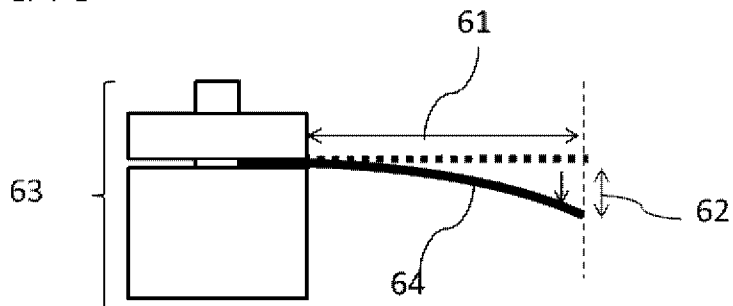
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/047212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/34 (2006.01) i, B32B27/00 (2006.01) i, H05K1/02 (2006.01) i, H05K1/03 (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)

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H05K1/02, H05K1/03, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2017/188174 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 02 November 2017, claims 1-2, paragraphs [0001], [0002], [0013]-[0050] (Family: none)	1-4, 6 1-6
Y	WO 2012/050072 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 19 April 2012, paragraphs [0001], [0019], [0028] & TW 201223356 A	5



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
05.02.2019

Date of mailing of the international search report
12.02.2019

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/JP2018/047212

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/014043 A1 (KANEKA CORPORATION) 23 January 2014, paragraphs [0001], [0020] & US 2015/0189740 A1, paragraphs [0001], [0030], [0031] & TW 201419953 A	1-6
A	WO 2016/031746 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 03 March 2016, whole document & US 2017/0225433 A1 & EP 3187331 A1 & CN 107073891 A & KR 10-2017-0048445 A & TW 201612009 A	1-6
A	JP 5-13902 A (CHISSO CORPORATION) 22 January 1993, whole document & US 5300364 A & WO 1992/004811 A1 & EP 498898 A1	1-6
A	JP 4123665 B2 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 23 July 2008, whole document (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/047212

Claim 1 recites "a stiffener characterized by having an elastic modulus of 0.5 GPa or more and 10 GPa or less, measured at 400°C using a cantilever". This recitation simply defines a physical property, and does not clarify what structure it has to provide this physical property. In this regard, the description of the present application, in example 1-4, indicates, as a specific example of the stiffener having the physical property above, that the stiffener is a polyimide film laminate having the structure in which multiple polyimide film layers and silane coupling agent condensate layers are alternately overlaid. To obtain the physical property above, it can be said that the stiffener needs to be at least such a polyimide film laminate.

Considering that it is known, in light of the common technical knowledge at the time of filing, that physical properties of a laminate are considerably affected by the chemical composition and physical structure (the combination of layers, etc.) of the film, it can be said that the invention of claim 1, which only indicates the physical property value, includes stiffeners other than those disclosed by the description.

A similar evaluation applies to claims 2 and 6 that depend from claim 1.

Thus, it cannot be said that the scope disclosed by the description can be broadened or generalized to the scope of the invention of claims 1, 2, and 6; these claims do not fulfill the requirement for support under PCT Article 6.

Accordingly prior art search has been performed on a stiffener having the feature of a polyimide film laminate having the structure in which multiple polyimide film layers and silane coupling agent condensate layers are alternately overlaid.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/34(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, H05K1/02(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H05K1/02, H05K1/03, H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	WO 2017/188174 A1 (東洋紡株式会社) 2017.11.02, 請求項1-2, [0001] - [0002], [0013] - [0050] (ファミリーなし)	1-4, 6 1-6
Y	WO 2012/050072 A1 (東洋紡績株式会社) 2012.04.19, [0001], [0019], [0028] & TW 201223356 A	5

☒ 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

05.02.2019

国際調査報告の発送日

12.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

伊藤 寿美

4S

4143

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/014043 A1 (株式会社カネカ) 2014. 01. 23, [0 0 0 1], [0 0 2 0] & US 2015/0189740 A1 ([0001] , [0030]-[0031]) & TW 201419953 A	1-6
A	WO 2016/031746 A1 (東洋紡株式会社) 2016. 03. 03, 文献全体 & US 2017/0225433 A1 & EP 3187331 A1 & CN 107073891 A & KR 10-2017-0048445 A & TW 201612009 A	1-6
A	JP 5-13902 A (チツソ株式会社) 1993. 01. 22, 文献全体 & US 5300364 A & WO 1992/004811 A1 & EP 498898 A1	1-6
A	JP 4123665 B2 (宇部興産株式会社) 2008. 07. 23, 文献全体 (ファミ リーなし)	1-6

請求項1には、「片持ち梁を用いて測定した400℃における弾性率の値が0.5 GPa以上10 GPa以下であることを特長とするスティフナー。」が記載されているものの、物性の特定のみであり、該物性を得るためにどのような構成を有しているのかが不明である。これに対し、本願明細書には、前記物性を有するスティフナーの具体例として、実施例1－4において、スティフナーが複数のポリイミドフィルム層と、シランカップリング剤縮合物層が交互に積み重なった構成を有するポリイミドフィルム積層体であることが記載され、前記物性を得るためには、少なくともこのようなポリイミドフィルム積層体であることが必要な構成といえる。

出願時の技術常識に照らせば、積層体の物性は、フィルムの化学的組成や物理的な構造（層の組み合わせ等）に大きく影響されることが知られているところ、請求項1に係る発明には、物性値が記載されているのみであるため、明細書に開示された内容以外のスティフナーも含まれているものといえる。

請求項1に係る発明を引用する請求項2，6に係る発明も同様である。

そうすると、請求項1，2，6に係る発明の範囲まで、明細書に開示された内容を拡張ないし一般化できるとはいえず、PCT第6条に規定される裏付けに関する要件を満たしていない。

よって、先行技術調査は、複数のポリイミドフィルム層と、シランカップリング剤縮合物層が交互に積み重なった構成を有するポリイミドフィルム積層体の構成を有するスティフナーについて行った。