

(43) 国際公開日
2006年6月29日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/068246 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 9/00 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01)
B32B 5/16 (2006.01) C08J 7/06 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023670

(22) 国際出願日: 2005年12月22日 (22.12.2005)

(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 2004-370738
2004年12月22日 (22.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 修一

(MAEDA, Shuichi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部
市大字小串 1 9 7 8 - 9 6 宇部興産株式会社 宇
部研究所内 Yamaguchi (JP). 小濱 幸徳 (KOHAMA,
Yukinori) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串
1 9 7 8 - 9 6 宇部興産株式会社 宇部研究所内
Yamaguchi (JP). 内貴 昌弘 (NAIKI, Masahiro) [JP/JP];
〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 - 9 6 宇
部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 平野
徹治 (HIRANO, Tetsuji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇
部市大字小串 1 9 7 8 - 9 6 宇部興産株式会社 宇
部研究所内 Yamaguchi (JP). 木内 政行 (KINOCHI,
Masayuki) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小
串 1 9 7 8 - 9 6 宇部興産株式会社 宇部研究所内
Yamaguchi (JP).

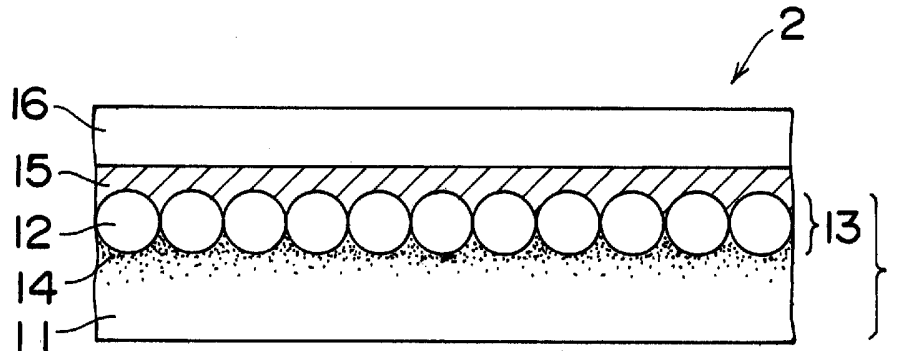
(74) 代理人: 柳川 泰男 (YANAGAWA, Yasuo); 〒1600004 東
京都新宿区四谷 2 - 1 4 ミツヤ四谷ビル 8 階 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,

[続葉有]

(54) Title: POLYIMIDE FILM WITH IMPROVED SURFACE ACTIVITY

(54) 発明の名称: 表面活性が向上したポリイミドフィルム



(57) Abstract: Disclosed is a polyimide film wherein the surface activity is enhanced, thereby improving adhesiveness of the surface. Also disclosed is a polyimide film with metal coat wherein the polyimide film and the metal coat are bonded together with a practically sufficient bonding strength. Specifically disclosed is a polyimide film on the surface of which a coated particle layer, which is composed of coated particles obtained by coating inorganic particles having an average particle diameter of not more than 1000 nm with a metal oxide, is arranged via a layer which contains both the same metal oxide as the one in the coated particle layer and a polyimide. Also specifically disclosed is a polyimide film with metal coat wherein a metal coat is arranged on the surface of the coated particle layer of such a polyimide film.

(57) 要約: 【課題】表面活性が向上し、表面の接着性が改良されたポリイミドフィルム、およびポリイミドフィルムと金属膜とが実用的に問題のない高い結合強度を持って結合している金属膜付きポリイミドフィルムを提供する。【解決手段】表面に平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が金属酸化物の被覆層で被覆されてなる被覆粒子から構成されている被覆粒子層が、該金属酸化物と同一の金属酸化物とポリイミドとが混在する層を介して積層されてなるポリイミドフィルム、およびこのポリイミドフィルムの被覆粒子層の表面に積層された金属膜を含む金属膜付きポリイミドフィルム。



WO 2006/068246 A1



LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

表面活性が向上したポリイミドフィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、フィルム表面における活性が向上したポリイミドフィルムに関する。本発明は特に、銅張板(Copper Clad Laminate:CCL)の製造に有利に用いられる高い表面活性を示すポリイミドフィルムに関する。

背景技術

- [0002] ポリイミドフィルム、特に芳香族ポリイミドフィルムは、耐熱性、力学的特性、電気的特性、耐環境特性、そして難燃性などに優れ、しかも柔軟性を有しているため、銅張板を始め、各種の電子部品の構成材料として一般的に用いられている。なかでも、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸単位あるいは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸単位とピロメリット酸単位との組合わせをテトラカルボン酸単位とし、そして4, 4'-ジアミノベンゼンあるいは4, 4'-ジアミノベンゼンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの組合わせをジアミン単位として含むポリイミドフィルムは、電子部品の構成材料として特に優れた特性を持っているため、その電子部品の構成材料としての利用が進んでいる。
- [0003] 銅張板は、ポリイミドフィルムの一方もしくは両方の表面に金属銅の膜を積層することにより製造されている。金属銅膜は、銅箔の積層などによっても行なわれるが、近年の電子部品の高性能化と小型化の要求によって、金属銅層の薄膜化が進んだため、ポリイミドフィルム表面に金属銅層をメッキ法などにより、薄膜として直接形成する方法が一般的に利用されるようになってきている。
- [0004] 一方、ポリイミドフィルムはその表面の活性が乏しいため、ポリイミドフィルムの表面に銅箔を積層したり、あるいは銅メッキ層を形成しても、形成される銅層とポリイミドフィルムとの接合が充分強くないという問題がある。特に、前述の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸単位あるいは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸単位とピロメリット酸単位との組合わせをテトラカルボン酸単位とし、そして4, 4'-ジアミノベンゼンあるいは4, 4'-ジアミノベンゼンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと

の組合わせをジアミン単位として含むポリイミドフィルムは電子材料として用いるための特性は優れているものの、その表面に銅箔の積層や金属メッキ層の形成を行なっても十分な接合強度を有する接合が実現しないと云う問題がある。

[0005] 従来において、ポリイミドフィルムの表面に銅箔を積層する場合には、エポキシ樹脂接着剤あるいはポリイミド系接着剤を用いて接着を行なう方法、あるいはポリイミドフィルム表面に熱可塑性のポリイミド層を積層して、ポリイミドフィルムと銅箔とを熱圧着する方法などが利用されてきた。

[0006] 一方、ポリイミドフィルムの表面に金属メッキ層を形成する場合には、フィルム表面に予め金属酸化物微粒子を付着させるか、あるいは埋め込む方法が利用されている。

[0007] 特許文献1には、芳香族ポリイミドフィルムの表面にシリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの無機質粒子(平均粒子径:0.01~100 μ m)を部分的に埋め込んだ芳香族ポリイミドフィルムが開示されている。そして、このような構成の芳香族ポリイミドフィルムは、芳香族ポリイミドの前駆体である芳香族ポリアミック酸の有機溶媒含有フィルムの表面に無機質粒子分散液を塗布し、その後、乾燥と高温の加熱を行なうことによって得られることの記載がある。

[0008] 特許文献2には、ポリイミドフィルムに代表される高分子フィルムの表面に金属酸化物からなる絶縁層を設けた可撓性複合フィルムが記載されている。この文献2によれば、この可撓性複合フィルムは、例えば、フィルム表面に変性アルキルシリケートを塗布し、加熱することにより得られる旨の記載がある。

[0009] 特許文献3には、ポリイミドフィルムの表面にシリコンアルコキシドを含む金属アルコキシドのゾル液を塗布し、次いでゾルをゲル化させて生成させた無機質膜を有する低透湿性ポリイミドフィルムが記載されている。

[0010] 特許文献4には、ポリアミック酸及び／又はポリイミドと、エポキシ含有アルコキシシラン部分縮合物とを反応させて得られるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド、並びに極性溶媒を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物をキャリアフィルム上にキャストし、乾燥させたのち、剥離して得られるポリイミド・シリカハイブリッドフィルムが開示されている。このポリイミド・シリカハイブリッドフィルムの表面に金属メッキを施すと金属

層付きポリイミドフィルムが得られる。

特許文献1:特開平5-25295号公報

特許文献2:特開平1-232034号公報

特許文献3:特開平4-342741号公報

特許文献4:特開2003-136632号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、表面活性が向上し、表面の接着性が改良されたポリイミドフィルムを提供することを目的とする。本発明はまた、ポリイミドフィルムと金属膜とが実用的に問題のない高い結合強度を持って結合している金属膜付きポリイミドフィルムを提供することも、その目的とする。本発明はさらに、表面活性が向上したポリイミドフィルムを生産性良く製造することを可能にする製法を提供することも、その目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、少なくとも一方の表面に平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が金属酸化物の被覆層で被覆されてなる被覆粒子から構成されている被覆粒子層が、該金属酸化物と同一の金属酸化物とポリイミドとが混在する層を介して積層されてなるポリイミドフィルムにある。

本発明はまた、上記の本発明のポリイミドフィルムの被覆粒子層の上に、金属層が積層されてなる金属膜付きポリイミドフィルムにもある。

なお、本発明のポリイミドフィルムの表面に形成されている金属酸化物とポリイミドとが混在する層(金属酸化物・ポリイミド混在層)は、連続層であってもよいが、部分的に不連続な領域を持つ不連続層であってもよい。なお、この金属酸化物ポリイミド混在層では、金属酸化物は通常、微粒子あるいはポリイミドとの複合物(アダクト)などの状態で存在する。

- [0013] 本発明はまた、有機極性溶媒を含有するポリアミック酸からなるフィルムの少なくとも一方の表面に、平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が分散されてなる金属アルコキシドの含水有機溶媒溶液を塗布し、乾燥して塗布層を形成する工程、そして該塗布層を有するポリアミック酸フィルムを300℃以上の温度にて加熱する工程を含

む上記本発明のポリイミドフィルムの製造方法にもある。

発明の効果

- [0014] 本発明の表面活性が向上したポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルム自体の優れた物理的および化学的特性を低下させることなく、表面の活性が向上し、接着性が改良された表面を持っているため、その表面に、金属膜を積層した場合に、ポリイミドフィルムと金属膜との間に強い接合強度が発生する。本発明の表面活性が向上したポリイミドフィルムは、特にその表面に、気相堆積金属層を介して、あるいは介することなく、銅膜などの導電性金属膜をメッキ法により形成させて金属膜付きポリイミドフィルムを得る方法において特に有利に利用される。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明の表面活性が向上したポリイミドフィルムそして金属膜付きポリイミドフィルムのそれぞれの構成について、添付図面を参照しながら、次に説明する。
- [0016] 図1は、本発明の表面活性が向上したポリイミドフィルムの構成を示す模式図である。図1において、本発明のポリイミドフィルム1は、ポリイミドフィルム基体層11に無機物粒子が金属酸化物の被覆層で被覆されてなる被覆粒子12から構成されている被覆粒子層13が、該金属酸化物と同一の金属酸化物とポリイミドとが混在する層（金属酸化物・ポリイミド混在層）14を介して積層されて構成されている。なお、金属酸化物・ポリイミド混在層14は、通常、金属酸化物の濃度もしくは密度が被覆粒子層13側で相対的に高いような傾斜層をなしている。
- [0017] 図2は、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの代表的な構成を示す模式図である。図2において、本発明の金属膜付きポリイミドフィルム2は、ポリイミドフィルム基体層11に無機物粒子が金属酸化物の被覆層で被覆されてなる被覆粒子12から構成されている被覆粒子層13が、該金属酸化物と同一の金属酸化物とポリイミドとが混在する層14を介して積層されて構成されているポリイミドフィルム1の被覆粒子層13の上に、気相堆積金属層15とメッキにより形成した金属層16が積層されている。
- [0018] 本発明のポリイミドフィルム及び金属膜付きポリイミドフィルムの好ましい態様を次に記載する。
- (1) 無機物粒子の平均粒子径が500nm以下である。

- (2) 無機物粒子の平均粒子径が3～500nmの範囲にある。
- (3) 無機物粒子の平均粒子径が3～200nmの範囲にある。
- (4) 無機物粒子の平均粒子径が3～100nmの範囲にある。
- (5) 無機物粒子がコロイダルシリカである。
- (6) コロイダルシリカが球状のコロイダルシリカである。
- (7) コロイダルシリカが、シリカ微粒子が鎖状に結合した鎖状コロイダルシリカである。
- (8) コロイダルシリカが、球状のコロイダルシリカとシリカ微粒子が鎖状に結合した鎖状コロイダルシリカとの混合物である。
- (9) 金属酸化物が酸化ケイ素である。
- (10) 金属酸化物が金属アルコキシド化合物を原料とし、ゾルゲル法により形成された金属酸化物である。
- (11) 金属酸化物粒子ポリイミド混在層が、有機溶媒を含むポリアミック酸フィルムの上に塗布した金属アルコキシド化合物を原料とし、ゾルゲル法により形成された層の加熱により生成した層である。
- (12) フィルム中に平均粒子径が1000nm以下(好ましくは、3～500nm)の無機物粒子が分散されている。
- (13) ポリイミドフィルムが、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸単位あるいは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸単位とピロメリット酸単位との組合わせをテトラカルボン酸単位とし、そして4, 4'-ジアミノベンゼンあるいは4, 4'-ジアミノベンゼンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの組合わせをジアミン単位として含むポリイミドフィルムである。
- (14) ポリイミドフィルムの厚みが5～150 μ mの範囲にある。
- (15) 被覆層がポリイミドフィルムに0.5N/mm以上の90°ピール強度にて結合している。
- (16) 金属膜が、被覆層の表面に順に形成された気相堆積金属膜とメッキ金属膜とからなる。
- (17) 金属膜が金属銅膜である。
- (18) 金属膜がポリイミドフィルムの被覆層に0.5N/mm以上の90°ピール強度にて

結合している。

- [0019] 本発明の表面活性が向上したポリイミドフィルムは、好適には、有機極性溶媒を含有するポリアミック酸からなるフィルムの少なくとも一方の表面に、平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が分散されてなる金属アルコキシド化合物の含水有機溶媒溶液を塗布し、乾燥して塗布層を形成する工程、そして該塗布層を有するポリアミック酸フィルムを300℃以上の温度にて加熱する工程を含む製造方法により製造することができる。
- [0020] 上記の製造方法において用いる有機極性溶媒を含有するポリアミック酸(ポリアミド酸ともいう)は、芳香族テトラカルボン酸化合物および芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で公知の方法により重合反応させることにより得ることができる。
- [0021] 芳香族テトラカルボン酸化合物の例としては、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、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、そして、これらの酸の酸二無水物およびエステル化物などを挙げることができる。好ましい芳香族テトラカルボン酸化合物は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、あるいは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物との組合わせであるが、これらに対して相対的に少ない量の芳香族もしくは脂肪族のテトラカルボン酸化合物を併用してもよい。
- [0022] 芳香族ジアミン化合物の例としては、4, 4'-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノフェニルエーテル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシベンゼン)、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)、そしてジメチルフェニレンジアミンを挙げることができる。好ましい芳香族ジアミン化合物は、4, 4'-ジアミノベンゼン、あるいは4, 4'-ジアミノベンゼンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの組合わせであるが、これらに対して相対的に少ない量の芳香族もしくは脂肪族のジアミン化合物を併用してもよい。

- [0023] 芳香族テトラカルボン酸化合物および芳香族ジアミン化合物との重合反応の溶媒として用いる有機極性溶媒の例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン類を挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、また混合して用いてもよい。
- [0024] ポリアミック酸溶液を得るための重合反応を実施するに際して、有機極性溶媒中の全モノマー（反応原料である芳香族テトラカルボン酸化合物と芳香族ジアミン化合物）の濃度は5～40質量%、好ましくは6～35質量%、特に好ましくは10～30質量%である。そして、例えば、芳香族テトラカルボン酸化合物と芳香族ジアミン化合物とを実質的に等モルにて極性有機溶媒中に混合し、100℃以下、好ましくは80℃以下の温度にて約0.2～60時間加熱することにより実施する。
- [0025] 本発明のポリイミドフィルムを製造するために用いられるポリアミック酸溶液は、30℃で測定した回転粘度が、約0.1～50000ポイズ、特に0.5～30000ポイズ、さらに好ましくは1～20000ポイズ程度のものであることが、このポリアミック酸溶液を取り扱う作業性の面から好ましい。従って、前記の重合反応は、生成するポリアミック酸が上記のような粘度を示す程度にまで実施することが望ましい。
- [0026] 本発明のポリイミドフィルムの製造に際しては、たとえば、まずポリアミック酸の溶液を、適当な支持体（例えば、金属、セラミックプラスチック製のロール、または金属ベルト、あるいは金属薄膜テープが供給されつつあるロールまたはベルト）の表面上に流延して、約10～2000 μm 、特に20～1000 μm 程度の均一な厚さのポリアミック酸溶液膜に形成する。次いで、ポリアミック酸溶液膜を熱風、赤外線等の熱源を利用して50～210℃、特に60～200℃に加熱して、溶剤を徐々に除去することにより、自己支持性になるまで前乾燥を行い、該支持体より自己支持性フィルムを剥離する。なお、この自己支持性ポリイミドフィルムは、長尺のフィルムであることが望ましい。
- [0027] 上記自己支持性フィルムは、その有機極性溶媒含有率が20～48質量%の範囲にあることが好ましく、特に24～41質量%の範囲にあることが好ましい。
- 自己支持性フィルムは、そのイミド化率が8～40%の範囲にあることが好ましく、特に

8～28質量%の範囲にあることが好ましい。

[0028] 上記自己支持性フィルムには、その内部に(さらに、表面層にも)、微細な無機物あるいは有機物の粒子が分散されていても良い。好ましい無機物粒子の例としては、後述する、ポリイミドフィルムの表面に配置される平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子を挙げることができる。

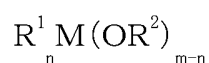
[0029] 次に、上記自己支持性フィルムの片方もしくは両方の表面に、平均粒子径が1000nm以下(好ましくは、500nm以下、さらに好ましくは200nm以下、特に好ましくは100nm以下、そして好ましくは3nm以上、さらに好ましくは10nm以上)の無機物粒子が分散されている金属アルコキシドの含水有機溶媒溶液(即ち、無機物粒子を分散状態で含む金属アルコキシドのゾル液:塗布液)を塗布する。この塗布液の塗布量は、1～30g/m²の範囲であることが好ましく、3～23g/m²の範囲であることがさらに好ましい。

[0030] 上記のゾル液中の無機物粒子の含有量は0.1～8質量%の範囲にあることが好ましく、特に0.1～5質量%の範囲にあることが好ましい。

[0031] 上記の無機物粒子の例としては、シリカ(特にコロイダルシリカ)、二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化鉄、酸化マグネシウム、アルミナなどの粒子を挙げることができる。無機物粒子は、球状、棒状、短繊維状、楕円状、針状、板状などの任意の形状のものであってよい。

[0032] 上記の無機物粒子として特に好ましいのは、コロイダルシリカであり、なかでも、球状のシリカ微粒子からなるコロイダルシリカ、シリカ微粒子が鎖状に結合している鎖状コロイダルシリカが好ましい。また、球状のシリカ微粒子からなるコロイダルシリカと、シリカ微粒子が鎖状に結合している鎖状コロイダルシリカとを混合して用いることも好ましい。なお、鎖状コロイダルシリカを用いる場合の平均粒子径は、鎖状物を構成する各シリカ微粒子の平均粒子径を意味する。

[0033] 前記ゾル液の調製に用いる金属アルコキシド化合物としては、下記式:



[0034] [式中、R¹は非加水分解性基、R²は1～5個の炭素原子を有するアルキル基などの有機基を表わし、Mは金属元素を表し、mはその元素の原子価数を表わす。nは、0

$\leq n < m - 1$ の関係を満たす整数であり、 R^1 が複数含まれる場合には、各々の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、 R^2 についても、複数含まれる場合には、各々の R^2 は互いに同一でも異なってもよい。] で表される加水分解性の金属アルコキシドを用いることが好ましい。

[0035] 非加水分解性基の R^1 の例としては、水素; メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどのアルキル基; フェニル基; あるいは4-メチルフェニル基などの置換基を有するフェニル基; そしてイソシアネート基、エポキシ基、カルボキシ基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、アミノ基、チオール基、ビニル基、メタクリル基、ハロゲン基などの官能基を一個もしくは二個以上有するアルキレン基またはアルキリデン基が挙げられる。有機基の R^2 の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどの炭素数が1~5個のアルキル基が挙げられる。金属元素のMの例としては、Si、Al、Ti、Zr、In、Sn、Sb、Ba、Nb、Yなどの元素が挙げられ、特にSiが好ましい。

[0036] 金属元素がSiの場合の金属アルコキシド化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランなどのアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、2-イソシアネートエチルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、2-イソシアネートエチルエチルジエトキシシラン、ジ(3-イソシアネートプロピル)ジエトキシシランなどのイソシアネート基を有するアルコキシシランが挙げられる。

[0037] 金属元素がSiの場合の金属アルコキシド化合物の例としては、また、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トリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシブチルトリメトキシシランなどのエポキシ基を有するアルコキシシラン; カルボキシメチルトリエトキシシラン、カルボキシエチルトリエトキシシラン、カルボキシメチルトリ-n-プロポキシシランなどのカルボキシ基を有するアルコ

キシシラン; 3-(トリエトキシシリル)-2-メチルプロピルコハク酸無水物、3-(トリメトキシシリル)-2-メチルプロピルコハク酸無水物などの酸無水物基を有するアルコキシシラン; 2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリエトキシシラン、2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリメトキシシランなどの酸ハロゲン化物基を有するアルコキシシラン; 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-[2-(2-アミノエチルアミノエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル)ジエトキシメチルシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル)トリエトキシシラン、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、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基を有するアルコキシシラン; 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのチオール基を有するアルコキシシラン; ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシランなどのビニル基を有するアルコキシシラン; 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどのメタクリル基を有するアルコキシシラン; 3-クロロ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-ブromoプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシランなどのハロゲン基を有するアルコキシシランを挙げることができる。

[0038] なお、金属元素が、Al、Ti、Zr、In、Sn、Sb、Ba、Nb、YなどのSi元素以外の金属元素である場合の金属アルコキシド化合物についても、上記の各種の化合物のSiを他の金属元素で置き換えて表示される化合物を使用することができる。

[0039] 金属アルコキシド化合物は一種類を単独で使用してもよく、二種類以上併用しても良い。

[0040] 金属アルコキシド化合物としてはまた、 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ 、 $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]$

$\left]_2, (\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Zr}[\text{Al}(\text{iso}-\text{OC}_3\text{H}_7)_2\right]$ などのような一分子内に二種以上の金属元素が含まれているような金属アルコキシド化合物やテトラメトキシシランオリゴマーやテトラエトキシシランオリゴマーなどの一分子内に二個以上の繰り返し単位を有するオリゴマータイプの金属アルコキシド化合物であってもよい。また、アルコキシ基がアセトキシ基やアセチルアセトキシ基であってもよい。

- [0041] 上記の無機物粒子含有ゾル液(あるいは無機物粒子含有ゾル)は、有機溶媒に溶解した金属アルコキシド化合物を水と接触させて加水分解、縮合させて生成させる。この金属アルコキシド化合物の加水分解、縮合反応は、有機溶媒、触媒および水を用いて行なうことが望ましい。加水分解反応を行う場合に用いる触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの酸触媒が用いられる。ゾル形成に用いられる酸触媒の量としては、金属アルコキシド化合物1モルに対し、酸触媒0.01～5モル%が良く、特に0.05～3モル%が好ましい。
- [0042] ゾル形成に使用する水の量は、金属アルコキシド化合物1モルに対し、0.8～20モルがよく、特に好ましくは1～15モルである。また、ゾル溶液の形成に用いられる有機溶媒の例としては、アセトン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジグリム、トリグリム、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、γ-ブチラクトンなどの水との相溶性を示す有機溶媒が挙げられる。有機溶媒は、単独で、あるいは二種以上の組み合わせで用いられる。有機溶媒の量は、用いる金属アルコキシド化合物や有機溶媒種により変動するが、金属アルコキシド化合物1モルに対し、有機溶媒0.5～15モルが好ましく、0.5～10モルが更に好ましく、特に0.8～10モルが好ましい。
- [0043] ゾル形成のための反応は、通常10～80℃、好ましくは20～60℃の範囲において行われる。
- [0044] 自己支持性ポリアミック酸フィルムに無機物粒子含有ゾル溶液を塗布する際には、上記のようにして調製したゾル溶液を適当な有機溶媒で希釈することが好ましい。ゾ

ル溶液を希釈する有機溶媒としては、アルコール系溶媒(例、メタノール、エタノール)、アミド系溶媒(例、N, N-ジメチルアセトアミド)、ケトン系溶媒(例、アセトン)、あるいはエーテル系溶媒(例、テトラヒドロフラン)などが用いられる。特にアセトンが好ましい。

[0045] 前記の無機物粒子含有ゾル溶液中に熱分解温度の低い有機ポリマーを添加することが好ましい。有機ポリマーとしては、熱分解温度が、ポリイミドの焼成温度である300～450℃程度であれば、特別限定されることはなく、その具体例としては、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、セルロース、デンプン、シクロデキストリン、およびこれらの誘導体を主たる構成成分とする有機ポリマーが挙げられる。

[0046] 自己支持性ポリアミック酸フィルムの表面に無機物粒子含有ゾル溶液を塗布する方法としては、グラビアコート法、スピンコート法、シルクスクリーン法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法などの公知の塗布方法が利用できる。

[0047] 無機物粒子含有ゾル液を塗布した自己支持性ポリアミック酸フィルムは次いで、ゾル溶媒の蒸発・除去を行なうために、0～50℃、好ましくは15～40℃で、0.1～3時間、特に0.3～1時間乾燥して無機物粒子を含有するゾル層を生成させることが好ましい。

[0048] 次いで、表面に無機物粒子を含有するゾル層を有する自己支持性ポリアミック酸フィルムを、ピンテンター、クリップ、金属固定具などのフィルム固定具で固定して、加熱硬化させる。この加熱処理は、まず上記ポリアミック酸フィルムを200～300℃で1分～60分間かけて第一次加熱処理した後に、300～370℃の温度で1分～60分間かけ第二次加熱処理し、そして最高加熱温度370～450℃の温度で1～30分間か

けて第三次加熱処理する方法を利用することが望ましい。加熱処理はこのように段階的に行うことが好ましい。この加熱処理は、熱風炉、赤外線加熱炉などの公知の種々の装置を使用して行うことができる。

[0049] 上記の加熱処理によって、前記ゾルがゲル化して、金属酸化物層を形成するとともにポリアミック酸が閉環してイミド化して、目的の表面活性が向上したポリイミドフィルムが生成する。このようにして製造した表面活性が高いポリイミドフィルムは、好適には次のような厚みを持つ層を有することが望ましい。

(1) 平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が金属酸化物の被覆層で被覆されてなる被覆粒子から構成されている被覆粒子層の厚み: 約1000nm以下、好適には500nm以下、さらに好適には3~100nm

(2) 該金属酸化物と同一の金属酸化物とポリイミドとが混在する層の厚み: 約10~1000nm

[0050] 本発明の表面活性が向上したポリイミドフィルムには、例えば、先ず、スパッタリングあるいは蒸着法などの気相堆積法を用いて金属薄膜層(下地層、通常は厚みが1 μ m以下)を被覆粒子層の上に形成した後、その下地層の表面に、銅などの導電性金属の厚膜層(通常は、厚みが1~40 μ m)をメッキ法によって形成することにより、CCL等として有利に用いられる金属膜付きポリイミドフィルムが得られる。下地層の材料としては、チタン、クロム、ニッケルクロム合金などが利用され、厚膜層の導電性金属としては銅の他に、銅合金、アルミニウム、錫、錫合金、あるいはパラジウムなども用いることができる。

[0051] なお、表面活性が向上したポリイミドフィルムの表面に金属膜を形成する場合は、ポリイミドフィルムとして長尺のものを用いることが好ましく、上記の下地層および厚膜層の形成も連続ロールを用いて行なうことが好ましい。

[0052] 次に、本発明の実施例と比較例とを記載する。

実施例

[0053] [実施例1]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルムの製造

攪拌機、窒素導入管および還流管を備えた容量300mLのガラス反応容器に、N,

N-ジメチルアセトアミド183gおよび0.1gのリン酸化合物(セパール365-100:中京油脂(株)製)を加え、窒素流通下にて攪拌しながら、p-フェニレンジアミン10.81g(0.1000モル)を添加し、50℃に保温して完全に溶解させた。この溶液に、3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物29.229g(0.09935モル)を発熱に注意しながらゆっくりと添加した。添加終了後、溶液を50℃に維持したまま、6時間反応を続けて、ポリアミック酸溶液を得た。次に、このポリアミック酸溶液にコロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST-YL:平均粒子径60~70nm:日産化学工業(株)製)を固形分量として0.1質量%加えた。その後、3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物0.2381g(0.00065モル)を添加して、溶解させた。生成したコロイダルシリカ含有ポリアミック酸溶液は、褐色の粘稠液体(25℃での溶液粘度:約1500ポイズ)であった。

上記のコロイダルシリカ含有ポリアミック酸溶液をガラス板の上に流延塗布し、120℃で60分間乾燥して、溶媒含有率29.7質量%、イミド化率27.5%の自己支持性ポリアミック酸フィルムを製造した。

[0054] (2)コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

50mL容量のガラス製容器に3-アミノプロピルトリエトキシシラン12.40g(0.056モル)、水3.03g(0.168モル)、N,N-ジメチルアセトアミド48.79g(0.56モル)、そしてアセチルアセトン11.21g(0.112モル)を加え、室温で2時間攪拌してゾル溶液を調製した。このゾル溶液をN,N-ジメチルアセトアミドで希釈して、ゾルゲル反応により生成する酸化ケイ素(SiO_2)で換算した固形分が1質量%となるようなゾル溶液を調製した。次いで、このゾル溶液に、コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST:平均粒子径10~15nm:日産化学工業(株)製)を固形分量として1質量%加えて、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

[0055] (3)本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)で作成した自己支持性ポリアミック酸フィルムの片面に、上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を塗布量 $7\text{g}/\text{m}^2$ にて塗布した後、室温で15分間風乾し、ガラス基板から剥がしてフレーム上に拘束して、10℃/分で250℃まで昇温、250℃で15分間、10℃/分で350℃まで昇温、350℃で30分間、10℃/分で4

00℃まで昇温、400℃で15分間加熱して熱処理して本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

フィルム表面の炭素、窒素、酸素およびケイ素の原子濃度をESCA(走査型X線光電子分光分析)により調べたところ、炭素:40.8%、窒素:3.86%、酸素:40.0%、ケイ素:15.6%であることが判明した。

また、上記のポリイミドフィルムの表面のSEM写真と断面のTEM写真とを撮影し、観察した。上記のポリイミドフィルムは、表面にコロイダルシリカ粒子が酸化ケイ素の被覆層で被覆された被覆粒子から構成されている被覆粒子層が、酸化ケイ素とポリイミドとが混在する層を介して積層されているポリイミドフィルムであった。

[0056] (4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で得られたポリイミドフィルムに、スパッタリング法により銅薄膜を形成した。スパッタリングは、トッキ(株)製のスパッタリング装置SPK-503を用いて次のようにして行なった。ホルダーサイズに切り出したポリイミドフィルムを装置内に設置して、基板温度27~31℃、圧力 2×10^{-4} Pa以下で、高周波スパッタで表面クリーニングを行った後、基板温度27~31℃、圧力 2×10^{-4} Pa以下、スパッタ速度約15 Å/秒の条件で厚みが4000 Åの銅膜を形成した。

次に、上記の銅薄膜の上に電解メッキ法により厚みが約20 μ mの銅層を形成して、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の剥離強度(JIS-C-6471に従う、90°ピール強度)を示した。

1) 初期ピール強度:0.82N/mm

2) 150℃、168時間加熱後のピール強度:0.81N/mm

3) 121℃、相対湿度100%、水蒸気圧2気圧、24時間の耐湿熱試験後のピール強度(PCT):0.34N/mm

[0057] [実施例2]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルム

実施例1の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST)の添加量を固形分量として

1. 5質量%に変えた以外は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

フィルム表面の炭素、窒素、酸素およびケイ素の原子濃度をESCAにより調べたところ、炭素:31.2%、窒素:2.67%、酸素:47.0%、ケイ素:15.1%であることが判明した。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度:0.78N/mm
- 2) 150°C、168時間加熱後のピール強度:0.64N/mm
- 3) ピール強度(PCT):0.30N/mm

[0058] [実施例3]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルム

実施例1の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

調製したゾル溶液に、コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST)を添加する前に、実施例1の(1)で得たポリアミック酸溶液を固形分で1質量%添加した以外は、実施例1の(2)と同じ方法によりコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

フィルム表面の炭素、窒素、酸素およびケイ素の原子濃度をESCAにより調べたところ、炭素:32.1%、窒素:2.94%、酸素:46.1%、ケイ素:18.9%であることが判明した。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度:0.75N/mm
- 2) 150℃、168時間加熱後のピール強度:0.66N/mm
- 3) ピール強度(PCT):0.38N/mm

[0059] [実施例4]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルム

実施例1の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液

実施例1の(2)で得られたコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いた。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムの片面(A面とする)に、上記(2)のコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を塗布した後、室温で15分間風乾し、ガラス基板から剥がしてフレーム上に拘束し、今度は別の片面(B面とする)に同じコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を塗布した。その後、室温で15分間風乾したのち、10℃/分で250℃まで昇温、250℃で15分間、10℃/分で350℃まで昇温、350℃で30分間、10℃/分で400℃まで昇温、400℃で15分間加熱して熱処理して両面を活性化した本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μm)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理をA面とB面の両方の表面に行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムのB面は、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度:0.75N/mm

2) 150°C、168時間加熱後のピール強度: 0.63N/mm

3) ピール強度 (PCT): 0.15N/mm

[0060] [比較例1]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルム

実施例1の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有塗布液

N, N-ジメチルアセトアミドにコロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST)を固形分量として1質量%加えて、コロイダルシリカ含有塗布液(即ちゾル塗布液ではない)を調製した。

(3) 比較用のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、比較用のポリイミドフィルム(厚み: 約50 μm)を得た。

フィルム表面の炭素、窒素、酸素およびケイ素の原子濃度をESCAにより調べたところ、炭素: 23.6%、窒素: 1.62%、酸素: 54.2%、ケイ素: 20.5%であることが判明した。

(4) 比較用の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、比較用の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

1) 初期ピール強度: 0.22N/mm

2) 150°C、168時間加熱後のピール強度: 0.13N/mm

3) ピール強度 (PCT): 0.18N/mm

[0061] [比較例2]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルム

実施例1の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) ゾル塗布液

コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST)を加えなかった以外は、実

実施例1の(2)の方法を用いてゾル塗布液(コロイダルシリカを含有しない塗布液)を調製した。

(3) 比較用のポリイミドフィルムの製造

上記(1)のポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、比較用のポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

(4) 比較用の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、比較用の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度: 0.61 N/mm
- 2) 150°C、168時間加熱後のピール強度: 0.28 N/mm
- 3) ピール強度(PCT): 0.25 N/mm

[0062] [比較例3]

(1) ポリイミドフィルム

実施例1の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムをフレーム上に拘束して、10°C/分で250°Cまで昇温、250°Cで15分間、10°C/分で350°Cまで昇温、350°Cで30分間、10°C/分で400°Cまで昇温、400°Cで15分間加熱して熱処理してポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液

実施例1の(2)で得られたコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いた。

(3) 比較用のポリイミドフィルムの製造

上記(1)のポリイミドフィルムの表面に上記(2)のゾル塗布液を塗布乾燥して、比較用のポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

(4) 比較用の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、比較用の金属膜付きポリイミドフィルムを得たが、金属膜はポリイミドフィルムから容易に剥離し、ピール強度を測定することができなかった。

[0063] [実施例5]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルム

実施例1の(1)において、コロイダルシリカ含有ポリアミック酸溶液をガラス板の上に流延塗布した後の乾燥条件を、120℃で30分間の乾燥と変更して、溶媒含有率36.5質量%、イミド化率15.0%の自己支持性ポリアミック酸フィルムを製造した。

実施例1の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST)を鎖状のコロイダルシリカ(コロイダルシリカ:DMAC-ST-UP:平均粒子径5~20nm、鎖の長さ40~300nm:日産化学工業(株)製)に変えた以外(添加量は変更なし)は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

1) 初期ピール強度:0.78N/mm

2) 150℃、168時間加熱後のピール強度(PCT):0.72N/mm

3) ピール強度(PCT):0.58N/mm

[0064] [実施例6]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルム

実施例5の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST)の半分の量(0.5質量%)を鎖状のコロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST-UP:平均粒子径5~

20nm、鎖の長さは40～300nm：日産化学工業(株)製)に変えた以外(添加量に変更なし)は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み：約50 μ m)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度：0.72N/mm
- 2) 150℃、168時間加熱後のピール強度：0.61N/mm
- 3) ピール強度(PCT)：0.48N/mm

[0065] [実施例7]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルムの製造

実施例5の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

ゾルゲル反応により生成する酸化ケイ素($\text{SiO}_{1.5}$)で換算した固形分が2質量%となるようなゾル溶液を調製した以外は、実施例1の(2)の方法により調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み：約50 μ m)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度: 0.88N/mm
- 2) 150°C、168時間加熱後のピール強度: 0.75N/mm
- 3) ピール強度(PCT): 0.20N/mm

[0066] [実施例8]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルムの製造

実施例5の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST)の添加量を固形分量として2質量%に変えた以外は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み: 約50 μm)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度: 0.65N/mm
- 2) 150°C、168時間加熱後のピール強度: 0.59N/mm
- 3) ピール強度(PCT): 0.38N/mm

[0067] [実施例9]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルムの製造

実施例5の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

N, N-ジメチルアセトアミドの使用量を半量の24.4g(0.28モル)とし、コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカ:DMAC-ST)の添加量を固形分量として1.5質量%に変え、ゾルゲル反応により生成する酸化ケイ素($\text{SiO}_{1.5}$)で換算した固形分が4質量

%となるようなゾル溶液を調製した以外は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度: 0.80N/mm
- 2) 150°C、168時間加熱後のピール強度: 0.66N/mm
- 3) ピール強度(PCT): 0.19N/mm

[0068] [実施例10]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルムの製造

実施例5の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

N, N-ジメチルアセトアミドの使用量を半量の24.4g(0.28モル)とし、コロイダルシリカを別の球状コロイダルシリカ(DMAC-ST-YL: 平均粒子径60~70nm: 日産化学工業(株)製)に変え、添加量を固形分量として4質量%に変えてゾル溶液を調製した以外は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μ m)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうこと

により、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度: 0.93N/mm
- 2) 150°C、168時間加熱後のピール強度: 0.77N/mm
- 3) ピール強度(PCT): 0.25N/mm

[0069] [実施例11]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルムの製造

実施例5の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

N, N-ジメチルアセトアミドの使用量を半量の24.4g(0.28モル)とし、コロイダルシリカを別の球状コロイダルシリカ(DMAC-ST-ZL: 平均粒子径70~100nm: 日産化学工業(株)製)に変え、添加量を固形分量として5質量%加えてゾル溶液を調製した以外は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み: 約50 μm)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1) 初期ピール強度: 0.73N/mm
- 2) 150°C、168時間加熱後のピール強度: 0.51N/mm
- 3) ピール強度(PCT): 0.17N/mm

[0070] [実施例12]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルムの製造

実施例5の(1)で得られた自己支持性ポリアミック酸フィルムを用いた。

(2) コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

N, N-ジメチルアセトアミドの使用量を半量の24.4g(0.28モル)とし、コロイダルシリカを別の球状コロイダルシリカ(DMAC-ST-YL:平均粒子径60~70nm:日産化学工業(株)製)に変え、添加量を固形分量として4質量%に変え、さらにゾルゲル反応により生成する酸化ケイ素(SiO_2)で換算した固形分が4質量%となるようなゾル溶液を調製した以外は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3) 本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μm)を得た。

(4) 本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

1) 初期ピール強度:0.8N/mm

2) 150°C、168時間加熱後のピール強度:0.67N/mm

3) ピール強度(PCT):0.22N/mm

[0071] [実施例13]

(1) 自己支持性ポリアミック酸フィルムの製造

攪拌機、窒素導入管および還流管を備えた容量500mLのガラス反応容器に、N, N-ジメチルアセトアミド357.1gおよび0.16gのリン酸化合物(セパール365-100)を加え、窒素流通下にて攪拌しながら、p-フェニレンジアミン15.14g(0.14モル)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル12.01g(0.06モル)とを添加し、50°Cに保温して完全に溶解させた。この溶液に、3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物29.40g(0.10モル)とピロメリット酸二無水物21.81g(0.10モル)を発熱に注意しながらゆっくりと添加した。添加終了後、溶液を50°Cに維持したまま、6時間反応を続けて、ポリアミック酸溶液を得た。生成したポリアミック酸溶液は、褐色の粘稠

液体(25℃での溶液粘度:約1600ポイズ)であった。

上記のポリアミック酸溶液をガラス板の上に流延塗布し、120℃で30分間乾燥して、溶媒含有率40.0質量%、イミド化率15.9%の自己支持性ポリアミック酸フィルムを製造した。

[0072] (2)コロイダルシリカ含有ゾル塗布液の調製

N, N-ジメチルアセトアミドの使用量を半量の24.4g(0.28モル)とし、コロイダルシリカ(球状コロイダルシリカDMAC-ST)の添加量を固形分量として1.5質量%に変え、さらにゾルゲル反応により生成する酸化ケイ素($\text{SiO}_{1.5}$)で換算した固形分が1.5質量%となるようなゾル溶液を調製した以外は、実施例1の(2)と同じ方法により、コロイダルシリカ含有ゾル塗布液を調製した。

(3)本発明のポリイミドフィルムの製造

上記(1)の自己支持性ポリアミック酸フィルムと上記(2)で調製したコロイダルシリカ含有ゾル塗布液を用いて、実施例1の(3)に記載の方法に従って処理し、本発明のポリイミドフィルム(厚み:約50 μm)を得た。

(4)本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの製造

上記(3)で製造したポリイミドフィルムを用いて、実施例1の(4)の処理を行なうことにより、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

この金属膜付きポリイミドフィルムは、下記の90°ピール強度を示した。

- 1)初期ピール強度:0.66N/mm
- 2)150℃、168時間加熱後のピール強度:0.55N/mm
- 3)ピール強度(PCT):0.26N/mm

図面の簡単な説明

[0073] [図1]図1は、本発明の表面活性が向上したポリイミドフィルムの構成を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明の金属膜付きポリイミドフィルムの代表的な構成を示す模式図である。

符号の説明

[0074] 1 本発明のポリイミドフィルム

- 11 ポリイミドフィルム基体層
- 12 無機物粒子が金属酸化物の被覆層で被覆されてなる被覆粒子
- 13 被覆粒子層
- 14 金属酸化物とポリイミドとの混在層
- 2 本発明の金属膜付きポリイミドフィルム
- 15 気相堆積金属層
- 16 メッキにより形成した金属層

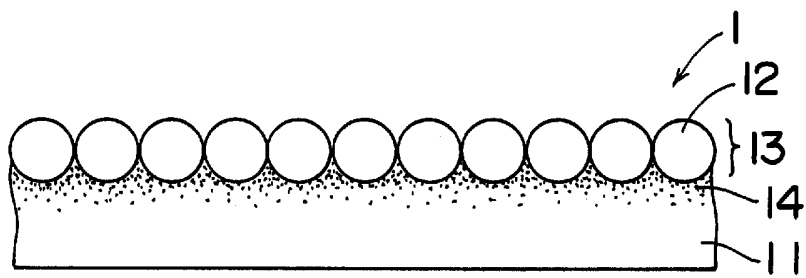
請求の範囲

- [1] 少なくとも一方の表面に平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が金属酸化物の被覆層で被覆されてなる被覆粒子から構成されている被覆粒子層が、該金属酸化物と同一の金属酸化物とポリイミドとが混在する層を介して積層されてなるポリイミドフィルム。
- [2] 無機物粒子の平均粒子径が500nm以下である請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [3] 無機物粒子の平均粒子径が3～100nmの範囲にある請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [4] 無機物粒子がコロイダルシリカである請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [5] コロイダルシリカが球状のコロイダルシリカである請求項4に記載のポリイミドフィルム。
- [6] コロイダルシリカが、シリカ微粒子が鎖状に結合した鎖状コロイダルシリカである請求項4に記載のポリイミドフィルム。
- [7] コロイダルシリカが、球状のコロイダルシリカとシリカ微粒子が鎖状に結合した鎖状コロイダルシリカとの混合物である請求項4に記載のポリイミドフィルム。
- [8] 金属酸化物が酸化ケイ素である請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [9] 金属酸化物が金属アルコキシド化合物を原料とし、ゾルゲル法により生成した金属酸化物である請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [10] ポリイミドフィルムが、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸単位あるいは3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸単位とピロメリット酸単位との組合わせをテトラカルボン酸単位とし、そして4, 4' -ジアミノベンゼンあるいは4, 4' -ジアミノベンゼンと4, 4' -ジアミノジフェニルエーテルとの組合わせをジアミン単位として含むポリイミドフィルムである請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [11] フィルム中に平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が分散されている請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [12] 被覆層がポリイミドフィルムに0.5N/mm以上の90°ピール強度にて結合してなる請求項1に記載のポリイミドフィルム。

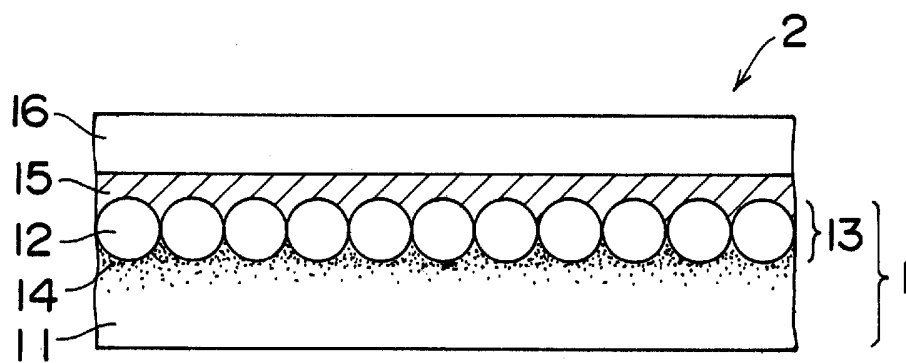
- [13] 少なくとも一方の表面に平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が金属酸化物の被覆層で被覆されてなる被覆粒子から構成されている被覆粒子層が、該金属酸化物と同一の金属酸化物とポリイミドとが混在する層を介して積層されてなるポリイミドフィルムの被覆粒子層の上に、金属層が積層されてなる金属膜付きポリイミドフィルム。
- [14] 無機物粒子がコロイダルシリカである請求項13に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [15] コロイダルシリカが球状のコロイダルシリカである請求項14に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [16] コロイダルシリカが、シリカ微粒子が鎖状に結合した鎖状コロイダルシリカである請求項14に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [17] コロイダルシリカが、球状のコロイダルシリカとシリカ微粒子が鎖状に結合した鎖状コロイダルシリカとの混合物である請求項14に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [18] 金属酸化物が酸化ケイ素である請求項13に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [19] 金属酸化物が金属アルコキシド化合物を原料とし、ゾルゲル法により生成した金属酸化物である請求項13に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [20] 金属膜が、被覆粒子層の表面に順に形成された気相堆積金属膜とメッキ金属膜とからなる請求項13に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [21] 金属膜が金属銅膜を含む請求項13に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [22] ポリイミドフィルムが、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸単位あるいは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸単位とピロメリット酸単位との組合わせをテトラカルボン酸単位とし、そして4, 4'-ジアミノベンゼンあるいは4, 4'-ジアミノベンゼンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの組合わせをジアミン単位として含むポリイミドフィルムである請求項13に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [23] フィルム中に平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が分散されている請求項13に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [24] 金属膜がポリイミドフィルムの被覆層に0.5N/mm以上の90°ピール強度にて結合してなる請求項13に記載の金属膜付きポリイミドフィルム。
- [25] 有機極性溶媒を含有するポリアミク酸からなるフィルムの少なくとも一方の表面に

、平均粒子径が1000nm以下の無機物粒子が分散されてなる金属アルコキシドの含水有機溶媒溶液を塗布し、乾燥して塗布層を形成する工程、そして該塗布層を有するポリアミック酸フィルムを300℃以上の温度にて加熱する工程を含む請求項1に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00 (2006.01), **B32B5/16** (2006.01), **B32B15/04** (2006.01), **B32B27/34** (2006.01), **C08J7/06** (2006.01)

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)

B32B1/00-43/00, H05K1/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-292766 A (Kabushiki Kaisha Ai Ei Esu), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims 1, 10; Par. No. [0015] (Family: none)	1-25
A	JP 63-290729 A (Ube Industries, Ltd.), 28 November, 1988 (28.11.88), Claims 1, 5; page 3, lower left column to lower right column & US 4931365 A	1-25
A	JP 2004-269675 A (KANEKA Corp.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims 1, 6; Par. Nos. [0001], [0023], [0024] (Family: none)	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2006 (24.03.06)

Date of mailing of the international search report
04 April, 2006 (04.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-283098 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 03 October, 2003 (03.10.03), Claim 1; Par. No. [0044] (Family: none)	20, 21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. B32B9/00 (2006. 01), B32B5/16 (2006. 01), B32B15/04 (2006. 01), B32B27/34 (2006. 01), C08J7/06 (2006. 01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. B32B1/00-43/00, H05K1/03											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 0 6 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年										
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年										
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年										
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	JP 2002-292766 A(株式会社アイ. エイ. エス)2002.10.09, 請求項 1, 10, 【0015】 (ファミリーなし)	1-25									
A	JP 63-290729 A(宇部興産株式会社)1988.11.28, 請求項 1, 5, 第 3 頁左下欄-右下欄 & US 4931365 A	1-25									
A	JP 2004-269675 A(鐘淵化学工業株式会社)2004.09.30, 請求項 1, 6, 【0001】, 【0023】, 【0024】 (ファミリーなし)	1-25									
☒ 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 2 4 . 0 3 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 0 4 . 0 4 . 2 0 0 6									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 深草 祐一 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4	4 S 9 5 3 7								

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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-283098 A(松下電工株式会社)2003.10.03, 請求項 1, 【0044】 (ファミリーなし)	20, 21