

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-511599

(P2013-511599A)

(43) 公表日 平成25年4月4日 (2013. 4. 4)

|                   |                  |            |             |
|-------------------|------------------|------------|-------------|
| (51) Int. Cl.     |                  | F I        | テーマコード (参考) |
| <b>CO8L 79/00</b> | <b>(2006.01)</b> | CO8L 79/00 | 4FO71       |
| <b>CO8K 3/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | CO8K 3/00  | 4J002       |
| <b>CO8J 5/18</b>  | <b>(2006.01)</b> | CO8J 5/18  | 4J043       |
| <b>CO8G 73/02</b> | <b>(2006.01)</b> | CO8G 73/02 |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

|               |                              |          |                       |
|---------------|------------------------------|----------|-----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2012-540079 (P2012-540079) | (71) 出願人 | 390023674             |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年11月19日 (2010. 11. 19)   |          | イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・   |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成24年5月16日 (2012. 5. 16)     |          | アンド・カンパニー             |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2010/057379            |          | E. I. DU PONT DE NEMO |
| (87) 国際公開番号   | W02011/063204                |          | URS AND COMPANY       |
| (87) 国際公開日    | 平成23年5月26日 (2011. 5. 26)     |          | アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ   |
| (31) 優先権主張番号  | 61/263, 266                  |          | ントン、マーケット・ストリート 100   |
| (32) 優先日      | 平成21年11月20日 (2009. 11. 20)   |          | 7                     |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      | (74) 代理人 | 110001243             |
|               |                              |          | 特許業務法人 谷・阿部特許事務所      |
|               |                              | (72) 発明者 | ブライアン シー・オーマン         |
|               |                              |          | アメリカ合衆国 43147 オハイオ州   |
|               |                              |          | ピッカリントン シルバー ブルック     |
|               |                              |          | ドライブ 13436            |
|               |                              |          | 最終頁に続く                |

(54) 【発明の名称】 熱安定性および寸法安定性ポリイミドフィルム、ならびにそれに関連する方法

## (57) 【要約】

本開示は、ポリイミドフィルムに関する。このフィルムは、ポリイミドおよびサブミクロン充填材から構成される。ポリイミドは、剛性ロッド二無水物、非剛性ロッド二無水物およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族二無水物成分と、剛性ロッドジアミン、非剛性ロッドジアミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジアミン成分とから誘導される。二無水物のジアミンに対するモル比は、48～52：52～48であり、そしてXを剛性ロッド二無水物および剛性ロッドジアミンのモルパーセント、Yを非剛性ロッド二無水物および非剛性ロッドジアミンのモルパーセントとした場合のX：Y比率は、20～80：80～20である。サブミクロン充填材は、少なくとも1つの寸法で550ナノメートル未満であり、3：1を超えるアスペクト比を有し、全ての寸法でフィルムの厚さ未満である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フィルム組成物であって、

A) a) 剛性ロッド二無水物、非剛性ロッド二無水物およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの芳香族二無水物成分と、

b) 剛性ロッドジアミン、非剛性ロッドジアミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの芳香族ジアミン成分と、

から誘導されるポリイミドであって、

前記ポリイミドの全二無水物成分および全ジアミン成分に基づき、二無水物のジアミンに対するモル比が 48 ~ 52 : 52 ~ 48 であり、そして X を剛性ロッド二無水物および剛性ロッドジアミンのモルパーセント、Y を非剛性ロッド二無水物および非剛性ロッドジアミンのモルパーセントとした場合の X : Y 比率が、20 ~ 80 : 80 ~ 20 である、

ポリイミド、ならびに

B) a) 少なくとも 1 つの寸法で、(数平均で) 550 ナノメートル未満であり、

b) 3 : 1 を超えるアスペクト比を有し、

c) 全ての寸法で前記フィルムの厚さ未満であり、

d) 前記フィルムの 10 ~ 45 容積 % の量で存在する、

サブミクロン充填材、

を含んでなり、

前記フィルムが 5 ~ 150 ミクロンの厚さを有する、フィルム組成物。

10

20

## 【請求項 2】

前記サブミクロン充填材が、少なくとも 1 つの寸法で 400 ナノメートル未満である、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

## 【請求項 3】

前記サブミクロン充填材が、少なくとも 1 つの寸法で 200 ナノメートル未満である、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

## 【請求項 4】

前記サブミクロン充填材が、酸化物、窒化物、炭化物およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

## 【請求項 5】

前記サブミクロン充填材が、針状二酸化チタン、タルク、SiC 繊維、プレート状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> またはそれらの混合物である、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

30

## 【請求項 6】

a) 前記芳香族二無水物成分の少なくとも 70 モル % がピロメリット酸二無水物であり、そして

b) 前記芳香族ジアミン成分の少なくとも 70 モル % が 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルである、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

## 【請求項 7】

前記サブミクロン充填材が、針状二酸化チタン、タルク、SiC 繊維、プレート状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> またはそれらの混合物である、請求項 6 に記載のフィルム組成物。

40

## 【請求項 8】

a) 前記芳香族二無水物成分の少なくとも 75 モル % がピロメリット酸二無水物であり、そして

b) 前記芳香族ジアミン成分としては、70 モル % の 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルおよび 30 モル % の 1, 4 - ジアミノベンゼンである、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

## 【請求項 9】

前記ポリイミドがブロックコポリマーである、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

## 【請求項 10】

前記ブロックコポリマーが、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルおよび 1, 4 - ジ

50

アミノベンゼンと、ピロメリット酸二無水物および 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、から誘導される、請求項 9 に記載のフィルム組成物。

【請求項 11】

前記ブロックコポリマーが、

a) 10 ~ 40 モル%の、ピロメリット酸二無水物および 1, 4 - ジアミノベンゼンのブロックと、

b) 90 ~ 60 モル%の、ピロメリット酸二無水物および 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルのブロックと、

から誘導される、請求項 9 に記載のフィルム組成物。

【請求項 12】

前記サブミクロン充填材が、針状二酸化チタン、タルク、SiC 繊維、プレート状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> またはそれらの混合物である、請求項 11 に記載のフィルム組成物。

【請求項 13】

前記サブミクロン充填材が、カップリング剤、分散剤またはそれらの組み合わせによってコーティングされている、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

【請求項 14】

前記ポリイミドが、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルおよび 1, 4 - ジアミノベンゼンと、ピロメリット酸二無水物および 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、から誘導されるランダムコポリマーである、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

【請求項 15】

前記ポリイミドが、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルおよび 1, 4 - ジアミノベンゼンと、ピロメリット酸二無水物と、から誘導されるランダムコポリマーである、請求項 1 に記載のフィルム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般に、電気または電子技術応用に特に好適な充填ポリイミドフィルムに関する。より詳しくは、本開示のポリイミドフィルムは、サブミクロン充填材と、ハイブリッド骨格構造を有するポリイミドとを含んでなる。

【背景技術】

【0002】

概して、電子技術応用のためのポリイミドフィルムは既知である。そのような応用において、ポリイミドフィルムは、しばしば、電子回路に関連する金属層、金属パターン、集積回路デバイスおよび/または他の構成部分を少なくとも部分的に支持するために使用される。エレクトロニクス産業が進歩するにつれて、より低コストで高性能のポリイミドフィルムに対する必要が高まっている。この産業での要求が増大するにつれ、ポリイミドフィルムが強靱性不足であり、低い熱安定性もしくは寸法安定性を有し、そして/または過度に高価である場合、ポリイミドフィルムが問題となるおそれがある。Chan への米国特許公開第 2008/0044682 号明細書は、充填ポリイミドをベースとする物品に関する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本開示は、ポリイミドおよびサブミクロン充填材を含んでなるフィルム組成物に関する。ポリイミドは、

a) 剛性ロッド二無水物、非剛性ロッド二無水物およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの芳香族二無水物成分と、

b) 剛性ロッドジアミン、非剛性ロッドジアミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの芳香族ジアミン成分と、

から誘導される。

【0004】

ポリイミドの全二無水物成分および全ジアミン成分に基づき、二無水物のジアミンに対するモル比は、48～52：52～48であり、そしてXを剛性ロッド二無水物および剛性ロッドジアミンのモルパーセント、Yを非剛性ロッド二無水物および非剛性ロッドジアミンのモルパーセントとした場合のX：Y比率は、20～80：80～20である。

【0005】

サブミクロン充填材は、少なくとも1つの寸法で、(数平均で)550ナノメートル未満であり、3：1を超えるアスペクト比を有し、全ての寸法でフィルムの厚さ未満であり、そしてフィルムの10～45容積%の量で存在する。フィルムは、5～150ミクロンの厚さを有する。

10

【発明を実施するための形態】

【0006】

定義

「フィルム」は、独立フィルムまたは(自立もしくは非自立)コーティングを意味するように意図される。「フィルム」という用語は、「層」という用語と交換可能に使用されて、所望の領域を被覆することを示す。

【0007】

「二無水物」は、本明細書で使用される場合、技術的には二無水物ではなくてもよいが、それにもかかわらず、ジアミンと反応して、次にポリイミドへと変換可能なポリアミド酸を形成する能力のため、機能的には同等であろうそれらの前駆体または誘導体を含むように意図される。

20

【0008】

「ジアミン」は、本明細書で使用される場合、技術的にはジアミンではなくてもよいが、それにもかかわらず、二無水物と反応して、次にポリイミドに変換可能なポリアミド酸を形成する能力のため、機能的には同等であるそれらの前駆体または誘導体を含むように意図される。

【0009】

「ポリアミド酸」は、本明細書で使用される場合、二無水物およびジアミンモノマーまたはそれらの官能性同等物の組み合わせから誘導され、そしてポリイミドに変換可能ないかなるポリイミド前駆体物質も含むように意図される。

30

【0010】

「サブミクロン」は、(数平均で)ミクロン未満である少なくとも1つの寸法を有する組成物を記載するように意図される。

【0011】

「化学変換」または「化学的に変換される」は、本明細書で使用される場合、ポリアミド酸をポリイミドに変換するための触媒(促進剤)もしくは脱水剤(または両方)の使用を示しており、そしてその後、98%を超える固体濃度まで高温で乾燥される、部分的に化学的に変換されたポリイミドを含むように意図される。

【0012】

40

「アスペクト比」は、長さ高さとの比率などの、1つの寸法ともう1つの寸法との比率を意味するように意図される。

【0013】

ある種のポリマーの記載において、出願人らが、それらを製造するために使用するモノマー、またはそれらを製造するために使用するモノマーの量によってポリマーを示すことがあることを理解すべきである。そのような記載は、最終ポリマーを記載するために使用される特定の命名法を含まないかもしれず、またはプロダクト-バイ-プロセス用語を含有しないかもしれないが、モノマーおよび量のそのような記載は、文脈が別に示すか、または暗示しない限り、ポリマーがそれらのモノマーから製造されることを意味するように解釈されなければならない。

50

## 【 0 0 1 4 】

本明細書で使用される場合、「含んでなる」、「含んでなっている」、「含む」、「含んでいる」、「有する」、「有している」という用語、またはそれらの他のあらゆる変形は、非排他的包含を含むように意図される。例えば、要素のリストを含んでなる方法、プロセス、物品または装置は、必ずしもそれらの要素のみに限定されるというわけではなく、明白に記載されていない、またはそのような方法、プロセス、物品もしくは装置に固有の他の要素を含んでもよい。さらには、逆に明示されない限り、「または」は包括的論理和を示し、そして排他的論理和を示さない。例えば、条件 A または B は、以下のいずれか 1 つによって満たされる。A は真であり（または存在する）、そして B は偽である（または存在しない）、A は偽であり（または存在しない）、そして B は真である（または存在する）、ならびに A および B が両方とも真である（または存在する）。

10

## 【 0 0 1 5 】

また、冠詞「a」または「an」は、本発明の要素および構成部分を記載するために使用される。これは単に、便宜のため、そして本発明の一般的な意味を与えるためである。この記載は、他を意味することが明らかでない限り、1 つまたは少なくとも 1 つを含むように読解されるべきであり、また単数形は複数形を含む。

## 【 0 0 1 6 】

## 概要

本開示のフィルムは、ポリイミドおよびサブミクロン充填材を含んでなる。ポリイミドは、剛性ロッド部分および非剛性ロッド部分を含んでなるハイブリッド骨格構造を有する。サブミクロン充填材は、一般に、熱膨張係数を維持または低下させ、貯蔵弾性率を増加させながら、フィルムを過度に脆くさせることなく、比較的高い充填量でフィルムに組み込むことができる。

20

## 【 0 0 1 7 】

## ポリイミド

本開示のポリイミドは、剛性ロッド部分および非剛性ロッド部分の両方を含んでなるポリマー骨格構造を提供する、ある種の芳香族二無水物と、ある種の芳香族ジアミンとの重合反応から誘導される。剛性ロッド部分は、ポリイミドへの芳香族剛性ロッドモノマーの重合に起因し、そして非剛性ロッド部分は、ポリイミドへの非剛性ロッド芳香族モノマーの重合に起因する。ポリイミドへと重合する時に、芳香族剛性ロッドモノマーはポリマー骨格に同一直線上の（約 180°）配置を与え、したがって、比較的小さい運動能力を与える。

30

## 【 0 0 1 8 】

芳香族剛性ロッドジアミンモノマーの例は、以下の通りである。

## 【 0 0 1 9 】

- 1, 4 - ジアミノベンゼン（PPD）、
- 4, 4' - ジアミノビフェニル、
- 2, 2' - ビス（トリフルオロメチル）4, 4' - ジアミノビフェニル（TFMB）

、

- 1, 4 - ナフタレンジアミン、
- 1, 5 - ナフタレンジアミン、
- 4, 4' - ジアミノテルフェニル、
- 4, 4' - ジアミノベンズアニリド
- 4, 4' - ジアミノフェニルベンゾエート、
- 3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、
- 2, 5 - ジアミノトルエンなど。

40

## 【 0 0 2 0 】

芳香族剛性ロッド二無水物モノマーの例は、以下の通りである。

## 【 0 0 2 1 】

- ピロメリット酸二無水物（PMDA）、

50

2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、および

3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPD A)。

# 【0022】

(剛性ロッドジアミンおよび剛性ロッド二無水物の)上記例に実質的に等しいか、それ未満で、(ポリイミドへと重合した時点で)回転運動の自由度を有するか、または屈曲するモノマーは、本開示の目的に関して、剛性ロッドモノマーとみなされるように意図される。

# 【0023】

非剛性ロッドモノマーは、本開示の目的に関して、上記の例示された剛性ロッドモノマーと比べて、実質的に大きい運動の自由度を有するポリイミド骨格構造へと重合することが可能な芳香族モノマーを意味するように意図される。非剛性ロッドモノマーは、ポリイミドへと重合される時、屈曲部を有する骨格構造を提供するか、またはそれらが生じたポリイミド骨格に沿って同一直線上ではない(例えば、約180°ではない)。本開示による非剛性ロッドモノマーの例としては、ポリイミド骨格に沿って回転性または屈曲性架橋基を提供することが可能ないかなるジアミンおよびいかなる二無水物も含まれる。回転性または屈曲性架橋基の例には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$  および  $-C(R, R')-$  (式中、RおよびR'は、同一であるか、または異なって、炭素に結合可能な任意の有機基である)が含まれる。

# 【0024】

非剛性ロッドジアミンの例としては、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル ("OD A")、2, 2' - ビス - (4 - アミノフェニル)プロパン、1, 3 - ジアミノベンゼン (MPD)、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、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フィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、ビス - (4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニルスルホン (BAPS)、4, 4' - ビス - (アミノフェノキシ)ビフェニル (BAPB)、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - イソプロピリデンジアニリン、2, 2' - ビス - (3 - アミノフェニル)プロパン、N, N - ビス - (4 - アミノフェニル) - n - ブチルアミン、N, N - ビス - (4 - アミノフェニル)メチルアミン、m - アミノベンゾイル - p - アミノアニリド、4 - アミノフェニル - 3 - アミノベンゾエート、N, N - ビス - (4 - アミノフェニル)アニリン、2, 4 - ジアミノトルエン、2, 6 - ジアミノトルエン、2, 4 - ジアミン - 5 - クロロトルエン、2, 4 - ジアミノ - 6 - クロロトルエン、2, 4 - ビス - (ベータ - アミノ - t - ブチル)トルエン、ビス - (p - ベータ - アミノ - t - ブチルフェニル)エーテル、p - ビス - 2 - (2 - メチル - 4 - アミノペンチル)ベンゼン、m - キシレンジアミン、p - キシレンジアミン、1, 2 - ビス - (4 - 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、1, 2 - ビス - (3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - (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、1, 4 - ビス - (3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1 - (4 - アミノフェノキシ) - 4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2 - ビス - (4 - [4 - アミノフェノキシ]フェニル)プロパン (BAPP)、2, 2' - ビス - (4 - アミノフェニル) - ヘキサフルオロプロパン (6Fジアミン)、2, 2' - ビス - (4 - フェノキシアニリン)イソプロピリデン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - トリフルオロメチルジフェニルオキシド、3, 3' - ジアミノ - 5, 5' - トリフルオロメチルジフェニルオキシド、4, 4' - トリフルオロメチル - 2, 2' - ジアミノビフェニル、2, 4, 6 - トリメチル - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4, 4' - オキシ - ビス - [2 - トリフルオロメチル)ベンゼンアミン] (1, 2, 4 - OBABTF)、4, 4' - オキシ - ビス - [3 - トリフルオロメチル)ベンゼンアミン]、4, 4' - チオ - ビス - [(2 - トリフルオロメチル)ベンゼン - アミン]、4, 4' - チオビス[(3 - トリフルオロメチル)ベンゼンアミン]、4, 4' - スルホキシル - ビス - [(2 - トリフルオロメチル)ベンゼンアミン、4, 4'

- スルホキシル - ビス - [ ( 3 - トリフルオロメチル ) ベンゼンアミン ]、および 4 , 4 ' - ケト - ビス - [ ( 2 - トリフルオロメチル ) ベンゼンアミン ] が含まれる。

#### 【 0 0 2 5 】

非剛性ロッド芳香族二無水物の例としては、2 , 2 ' , 3 , 3 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2 , 3 , 3 ' , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 ( B T D A )、2 , 2 ' , 3 , 3 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2 , 3 , 3 ' , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4 , 4 ' - チオ - ジフタル酸無水物、ビス ( 3 , 4 - ジカルボキシフェニル ) スルホン二無水物 ( D S D A )、ビス ( 3 , 4 - ジカルボキシフェニル ) スルホキシド二無水物、4 , 4 ' - オキシジフタル酸無水物 ( O D P A )、ビス ( 3 , 4 - ジカルボキシフェニル ) チオエーテル二無水物、2 , 2 - ビス [ 4 - ( 3 , 4 - ジカルボキシフェノキシ ) フェニル ] プロパン二無水物 ( B P A D A )、2 , 2 - ビス - ( 3 , 4 - ジカルボキシフェニル ) 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 , - ヘキサフルオロプロパン二無水物 ( 6 F D A )、5 , 5 - [ 2 , 2 , 2 ] - トリフルオロ - 1 - ( トリフルオロメチル ) エチリデン、ビス - 1 , 3 - イソベンゾフランジオン、ビス ( 3 , 4 - ジカルボキシフェニル ) メタン二無水物、シクロペンタジエニルテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、2 , 2 - ビス ( 3 , 4 - ジカルボキシフェニル ) プロパン二無水物が含まれる。

#### 【 0 0 2 6 】

いくつかの実施形態において、ポリイミドの全二無水物成分およびジアミン成分に基づき、二無水物のジアミンに対するモル比は、48 ~ 52 : 52 ~ 48 であり、そして、X を剛性ロッド二無水物および剛性ロッドジアミンのモルパーセント、Y を非剛性ロッド二無水物および非剛性ロッドジアミンのモルパーセントとした場合の X : Y 比率は、20 ~ 80 : 80 ~ 20 である。そして他の実施形態において、その広い比率の範囲内のいかなる下位の範囲であることも可能である (例えば、20 ~ 80 は、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75 および 80 の間、および場合により、端点を含むいかなる範囲も含み、そして 80 ~ 20 は、80、75、70、65、60、55、45、40、35、30 および 25 の間、および場合により、端点を含むいかなる範囲も含む)。

#### 【 0 0 2 7 】

一実施形態において、本開示のポリイミドは、実質的に等モル量の 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル ( 4 , 4 ' - O D A ) 非剛性ロッドモノマーと、ピロメリット酸二無水物 ( P M D A ) 剛性ロッドモノマーとから誘導される。もう 1 つの実施形態において、芳香族二無水物成分の少なくとも 70 モル % は、ピロメリット酸二無水物であり、そして芳香族ジアミン成分の少なくとも 70 モル % は、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルである。いくつかの実施形態において、(ポリイミドの全二無水物 ( d i a n y d r i d e ) 含有量に基づき) 芳香族二無水物成分の少なくとも 70、75、80、85、90 または 95 モル % は、ピロメリット酸二無水物であり、そして (ポリイミドの全ジアミン含有量に基づき) 芳香族ジアミン成分の少なくとも 70、75、80、85、90 または 95 モル % は、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルである。そのような P M D A / 4 , 4 ' O D A ポリイミドは、比較的低コストで特性が改善されるため、本開示のサブミクロン充填材との組み合わせに特に好適であることが見出されている。もう 1 つの実施形態において、ポリイミドは、100 モル % のピロメリット酸二無水物と、100 モル % の 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルとから誘導される。もう 1 つの実施形態において、ポリイミドは、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルおよび 1 , 4 - ジアミノベンゼンと、ピロメリット酸二無水物および 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とから誘導されるランダムコポリマーである。さらにもう 1 つの実施形態において、ポリイミドは、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルおよび 1 , 4 - ジアミノベンゼンと、ピロメリット酸二無水物とから誘導されるランダムコポリマーである。

#### 【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

50

もう１つの実施形態において、芳香族二無水物成分の少なくとも７５モル％は、ピロメリット酸二無水物であり、芳香族ジアミン成分としては７０モル％の４，４'-ジアミノジフェニルエーテルおよび３０モル％の１，４-ジアミノベンゼンである。

【００２９】

もう１つの実施形態において、ポリイミドはブロックコポリマーである。ブロックコポリマーは、完全にランダムなモノマー配列の分布と対照的に、実質的に１つの二無水物／ジアミンの組み合わせの配列がポリマー骨格に沿って存在するポリマーである。典型的に、ポリアミド酸調製の間、異なるモノマーの連続添加によって、これは達成される。

【００３０】

さらにもう１つの実施形態において、ポリイミドは、４，４'-ジアミノジフェニルエーテルおよび１，４-ジアミノベンゼンとピロメリット酸二無水物とから誘導されるブロックコポリマーである。さらにもう１つの実施形態において、ポリイミドは、４，４'-ジアミノジフェニルエーテル（４，４'-ODA）および１，４-ジアミノベンゼン（PPD）と、ピロメリット酸二無水物（PMDA）および３，３'，４，４'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）とから誘導されるブロックコポリマーである。さらにもう１つの実施形態において、ポリイミドは、実質的に剛性のブロック（PPDと反応したPMDA）と、実質的により屈曲性のブロック（ODAと反応したPMDA）とからなるブロックコポリマーである。もう１つの実施形態において、ブロックコポリマーは、１０～４０モル％のピロメリット酸二無水物および１，４-ジアミノベンゼンのブロックと、９０～６０モル％のピロメリット酸二無水物および４，４'-ジアミノジフェニルエーテルのブロックとから誘導される。

【００３１】

サブミクロン充填材

本開示によると、充填材は、（少なくとも１つの寸法で）サブミクロンの充填材またはサブミクロンの充填材の混合物である。

【００３２】

一実施形態において、本開示のポリイミドフィルムは、

１．少なくとも１つの寸法で、５５０ナノメートル未満である（そしていくつかの実施形態において、４７５、４５０、４２５、４００、３７５、３５０、３２５、３００、２７５、２５０、２２５または２００ナノメートル未満である）（充填材は、任意の寸法で様々な形状を有することが可能であるため、そして充填材の形状は、任意の寸法に沿って異なることが可能であるため、「少なくとも１つの寸法」は、その寸法に沿った数平均であるように意図される）、

２．３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４または１５対１を超える平均アスペクト比を有し、

３．全寸法において、フィルムの厚さの１００、９５、９０、８５、８０、７５、７０、６５、６０、５５、５０、４５、４０、３５、３０、２５、２０、１５または１０％未満であり、そして

４．ポリイミドフィルムの１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０および４５容積％の任意の２つのパーセントの間の量、および場合により、端点を含む量で存在するサブミクロン充填材を含んでなる。

【００３３】

適切なサブミクロン充填材は、一般に、３００、３５０、４００、４２５または４５０を超える温度で安定であり、そしていくつかの実施形態において、フィルムの電気絶縁特性を有意に低下させない。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、針様充填材（針状）、繊維状充填材、プレートレット充填材およびそれらの混合物からなる群から選択される。一実施形態において、サブミクロン充填材は、実質的に非凝集体である。サブミクロン充填材は、中空、多孔質または固体であることが可能である。

【００３４】

一実施形態において、本開示のサブミクロン充填材は、少なくとも３、４、５、６、７



、 8、 9、 10、 11、 12、 13、 14 または 15 対 1 のアスペクト比を示す。一実施形態において、サブミクロン充填材アスペクト比は、5 : 1 またはそれより大きい。もう 1 つの実施形態において、サブミクロン充填材のアスペクト比は、10 : 1 またはそれより大きく、そしてもう 1 つの実施形態において、アスペクト比は、12 : 1 またはそれより大きい。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、酸化物（例えば、ケイ素、マグネシウムおよび / またはアルミニウムを含んでなる酸化物）、窒化物（例えば、ホウ素および / またはケイ素を含んでなる窒化物）、炭化物（例えば、タングステンおよび / またはケイ素を含んでなる炭化物）、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、針状二酸化チタン、タルク、SiC 繊維、プレート状  $Al_2O_3$  またはそれらの混合物である。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、全寸法において（数平均で）50、25、20、15、12、10、8、6、5、4 または 2 ミクロン未満である。

10

#### 【0035】

さらにもう 1 つの実施形態において、機械特性を増加させるために、他のサブミクロン充填材と組み合わせて、炭素繊維およびグラファイトを使用することができる。しかしながら、一実施形態において、グラファイトおよび炭素繊維充填材が電気絶縁特性を低下させるおそれがあり、そしていくつかの実施形態においては、低下した電気絶縁特性が望ましくないため、グラファイト、炭素繊維および / または導電性充填材の充填は、浸透閾値以下（おそらく 10 容積 % 未満）である必要があり得る。

#### 【0036】

いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、カップリング剤でコーティングされている。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、アミノシランカップリング剤でコーティングされる。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、分散剤でコーティングされる。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、カップリング剤および分散剤の組み合わせでコーティングされる。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、カップリング剤、分散剤またはそれらの組み合わせでコーティングされる。あるいは、カップリング剤および / または分散剤をフィルムに直接組み込むことが可能であり、必ずしもサブミクロン充填材上にコーティングされない。いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、少なくとも一部が酸化アルミニウムでコーティングされた針状二酸化チタンを含んでなる。

20

#### 【0037】

いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、所望の加工温度でそれ自体が分解しないか、またはオフガスを生じないように選択される。同様に、いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、ポリマーの分解の一因とならないように選択される。

#### 【0038】

一実施形態において、1 つの粒子において 1 つの酸化物がもう 1 つの酸化物を封入する充填材複合材（例えば単一または複数コア / シェル構造）を使用することができる。

#### 【0039】

フィルム

比較的安価なポリイミドに本開示のサブミクロン充填材を充填することが可能であり、それによって、少なくともいくつかの様式で、より低コストであるが、より高価なポリイミドと同様に機能することが見出されている。BPD A またはフッ素化モノマーなどの、より高価なモノマーを、より安価なモノマーと少なくとも部分的に（または完全に）置き換えることができる。高価なモノマーの他に、いくつかのポリイミドは、例えば、BPD A / PPD ではプリスター形成のため、商業的に加工することが困難である。より低い製造速度は、フィルムのコストを高める。その上、全ての剛性ロッドモノマーから誘導されたポリイミドは、低い CTE および高い弾性率を有し得るが、充填時に低い伸び率を有する。3 : 1 またはそれより大きいアスペクト比を有するサブミクロン充填材を、より安価であり、容易に加工可能なポリイミドに比較的高い充填濃度（10 ~ 45 容積 %）で組み込むことができることが見出された。本開示のサブミクロン充填材は、フィルムを過度

40

50

に脆くさせることなく、本開示のポリイミドフィルムの貯蔵弾性率を増加させて、そして C T E を低下させるか、またはほぼ維持する傾向がある。

【 0 0 4 0 】

驚くべきことに、本開示のサブミクロン充填材は、全てのポリイミドにおいて同様に作用しないことがある。驚くべきことに、剛性ロッドポリイミド ( B P D A / / P P D ) において、C T E は未充填の剛性ロッドポリイミドにおけるよりも大きくなり得る。

【 0 0 4 1 】

本開示のサブミクロン充填材は、本開示のポリイミドに組み込まれる場合、それらの従来のアスペクト比が高くない ( 3 : 1 未満のアスペクト比 ) 対応物と比較して、より良好な特性 ( または特性の釣合い ) を有するフィルムを生じる。

10

【 0 0 4 2 】

いくつかの実施形態において、ポリイミドフィルムは、芳香族二無水物成分として、100モル%のピロメリット酸二無水物と、芳香族ジアミン成分として、100モル%の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから誘導されるポリイミドを含んでなり、そしてサブミクロン充填材は、針状二酸化チタン、タルクまたはそれらの混合物である。いくつかの実施形態において、ポリイミドはピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとのホモポリマーである。

【 0 0 4 3 】

もう1つの実施形態において、フィルム組成物は、10~40モル%のピロメリット酸二無水物および1,4-ジアミノベンゼンのブロックと、90~60モル%のピロメリット酸二無水物および4,4'-ジアミノジフェニルエーテルのブロックから誘導されたブロックコポリマーであるポリイミドを含んでなり、そしてサブミクロン充填材は、針状二酸化チタン、タルクまたはそれらの混合物である。

20

【 0 0 4 4 】

熱および寸法安定性

充填材の添加がC T E を低下させて、貯蔵弾性率を増加させることは一般に知られているが、驚くべきことに、本開示のサブミクロン充填材に関しては、貯蔵弾性率の有意な増加および/またはC T E の減少が観察される閾値がある。一実施形態において、サブミクロン充填材は、機械特性および熱特性を改善しながら、熱膨張係数 ( C T E ) を実質的に維持する ( 80、70、60、50、40、30、20、10、5、4、3、2または1%、プラスまたはマイナス ) 。

30

【 0 0 4 5 】

一実施形態において、本開示のフィルムは、面内熱膨張係数 ( C T E ) を、60 ( または50 ) ~ 350 の間で測定すると、1、5、10、15、20、25、30および35ppm/ の任意の2つの間 ( および場合により端点を含む ) 範囲で面内C T E を有する。

【 0 0 4 6 】

本開示のいくつかの未充填のブロックまたはランダムコポリマーは、比較的低いC T E を有し得る。したがって、いくつかの実施形態において、本開示のサブミクロン充填材は、ブロックコポリマーC T E に対してほとんど影響を及ぼさない。いくつかの実施形態において、本開示のサブミクロン充填材は、低いC T E を有するブロックまたはランダムコポリマーのC T E を増加させ得るが、C T E はなお所望の範囲内に維持される。

40

【 0 0 4 7 】

フィルムの厚さもC T E に影響を及ぼす可能性があって、より薄いフィルムでは、より低いC T E を与える傾向があり ( そして、より厚いフィルムでは、より高いC T E を与える傾向がある ) 、したがって、フィルムの厚さを、選択される任意の特定の応用次第で、フィルムのC T E を微調整するために使用することができる。本開示のフィルムは、5、6、8、10、12、15、20、25、50、75、100、125および150ミクロンの任意の厚さ ( ミクロン ) の間の ( および場合により端点を含む ) 範囲の厚さを有する。本開示の範囲内のモノマーおよびサブミクロン ( s u b - m i c r o n ) 充填材を、

50

上記範囲内でCTEを微調整するために選択することもでき、または最適化することもできる。通常の技術および実験は、特定の応用次第で、本開示のフィルムの任意の特定のCTEを微調整する際に必要であり得る。いくつかの実施形態において、フィルムの面内CTEは、10 /分で400まで運転され、次いで、冷却され、400まで再加熱されるTMA Instruments TMA-2940を利用する熱機械分析によって得ることができる。CTEは、ppm / の単位で、50 ~ 350 の間の再加熱走査の間に得られる。もう1つの実施形態において、フィルムの面内CTEは、熱機械分析(TMA Instruments、TMA-2940、10 /分で460まで加熱、次に冷却し、500まで再加熱)によって得ることができ、再加熱時50 ~ 350 の間で評価される。もう1つの実施形態において、フィルムの面内CTEは、熱機械分析(TMA Instruments、TMA-2940、10 /分で380まで加熱、次に冷却し、380まで再加熱)によって得ることができ、再加熱時50 ~ 350 の間で評価される。

10

20

30

40

50

#### 【0048】

いくつかの実施形態において、サブミクロン充填材は、ポリイミドのガラス転移温度(Tg)を越えて、貯蔵弾性率を増加させる。いくつかの実施形態において、本開示のサブミクロン充填材は、25で、3:1未満のアスペクト比を有するサブミクロン充填材と比較して、少なくとも20、22、24、26、28または30%貯蔵弾性率を増加させる。いくつかの実施形態において、本開示のサブミクロン充填材は、480 ~ 500で、3:1未満のアスペクト比を有するサブミクロン充填材と比較して、貯蔵弾性率を少なくとも40、42、44または46%増加させる。いくつかの実施形態において、本開示のサブミクロン充填材は、25で、未充填のポリイミドと比較して、貯蔵弾性率を少なくとも38、40、42、44または46%増加させる。いくつかの実施形態において、本開示のサブミクロン充填材は、480 ~ 500で、未充填のポリイミドと比較して、貯蔵弾性率を少なくとも52、53、54または55%増加させる。

#### 【0049】

典型的に、フィルム中の充填材の量が増加すると、フィルムはより脆く、加工が困難になる傾向がある。典型的には、引張伸び率が20%未満である場合、フィルムは加工が困難であり、商業的な価値が制限される。驚くべきことに、本開示のサブミクロン充填材が、ポリイミドの全二無水物成分およびジアミン成分に基づき、二無水物のジアミンに対するモル比が48~52:52~48であり、そしてXを剛性ロッド二無水物および剛性ロッドジアミンのモルパーセント、Yを非剛性ロッド二無水物および非剛性ロッドジアミンのモルパーセントとした場合のX:Y比率が20~80:80~20であるポリイミドに添加される場合、引張伸び率は容認できる値のままである。いくつかの実施形態において、10容積%より多いサブミクロン充填材が使用される場合、引張伸び率は容認できる値のままである。いくつかの実施形態において、30容積%より多いサブミクロン充填材が使用される場合、引張伸び率は容認できる値のままである。もう1つの実施形態において、40容積%より多いサブミクロン充填材が使用される場合、引張伸び率は容認できる値のままである。

#### 【0050】

一般に、ポリイミドを形成する際、化学変換過程は(熱変換過程とは対照的に)、より低いCTEポリイミドフィルムをもたらす。したがって、本開示の利点は、化学的または熱的に変換されたポリイミドの両方に関して見られるが、本開示のサブミクロン充填材を組み込むことの利点は、本開示の化学的に変換されたポリイミドに関して最も有用となり得る。

#### 【0051】

##### フィルム形成

本開示のフィルムは、当該技術で周知の方法によって製造することができる。いくつかの実施形態において、上記のモノマーを溶媒と一緒に組み合わせて、ポリアミド酸(またポリアミド酸溶液とも呼ばれる)を形成することによって、フィルムを製造することがで

きる。二無水物およびジアミン成分は、典型的に、0.9 ~ 1.10の芳香族二無水物成分の芳香族ジアミン成分に対するモル比で組み合わせられる。分子量は、二無水物およびジアミン成分のモル比を調節することによって調節することができる。

#### 【0052】

本開示の実施において、化学変換または熱変換を使用することができる。化学変換が使用される例において、ポリアミド酸キャストリング溶液をポリアミド酸溶液から誘導する。一実施形態において、ポリアミド酸キャストリング溶液は、(i) 1種または複数種の、脂肪族酸無水物（無水酢酸など）および芳香族酸無水物などの脱水剤、ならびに(ii) 1種または複数種の、脂肪族第三級アミン（トリエチルアミンなど）、芳香族第三級アミン（ジメチルアニリンなど）、および複素環式第三級アミン（ピリジン、ピコリン、イソキノリンなど）などの触媒などの変換化学物質と組み合わせたポリアミド酸溶液を含んでなる。無水脱水物質は、しばしば、コポリアミド酸のアミド酸基の量のモル過剰で使用される。使用される無水酢酸の量は、典型的に、アミド酸1当量につき約2.0 ~ 3.0モルである。一般に、相当量の第三級アミン触媒が使用される。

10

20

#### 【0053】

一実施形態において、ポリアミド酸は、約5重量% ~ 40重量%（40重量%を含む）濃度で有機溶媒に溶解される。一実施形態において、ポリアミド酸は、約5、10、15、20、25、30、35または40重量%の濃度で有機溶媒に溶解される。適切な溶媒の例には、ホルムアミド溶媒（N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミドなど）、アセトアミド溶媒（N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミドなど）、ピロリドン溶媒（N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドンなど）、フェノール溶媒（フェノール、o - 、m - またはp - クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなど）、ヘキサメチルホスホルアミドおよびガンマ - ブチロラクトンが含まれる。これらの溶媒の1種またはそれらの混合物を使用することが望ましい。これらの溶媒と、キシレンおよびトルエンなどの芳香族炭化水素、またはジグリム、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコール、メチルエーテルアセテート、テトラヒドロフランなどのエーテル含有溶媒との組み合わせを使用することも可能である。

30

40

50

#### 【0054】

一実施形態において、本開示のフィルムを形成するために多数の変形を使用して、プレポリマーを調製すること、およびサブミクロン充填材（それらの分散またはコロイド）と組み合わせることが可能である。「プレポリマー」は、典型的に、やや化学量論過剰（約2 ~ 4%）のジアミンモノマー（または過剰の二無水物モノマー）で製造された、より低分子量のポリマーを意味するように意図される。プレポリマーの分子量（および溶液粘度）を増加させることは、1 : 1の二無水物とジアミンとの化学量論比に到達させるために、追加的な二無水物（または二無水物モノマーが最初にプレポリマーにおいて過剰である場合、追加的なジアミン）の増加量を添加することによって達成することができる。

#### 【0055】

本開示によるフィルムを製造するための有用な方法は、K r e u z らへの米国特許第5, 166, 308号明細書に見ることができる。多数の変形も可能であり、例えば、(a) ジアミン成分および二無水物成分をあらかじめ一緒に混合しておき、次いで、攪拌しながら、混合物を溶媒に数回に分けて添加する方法、(b) 溶媒をジアミンおよび二無水物成分の攪拌混合物に添加する方法（上記(a)とは逆）、(c) ジアミンのみを溶媒に溶解し、次いで、反応速度を制御するような比率で、二無水物をそれに添加する方法、(d) 二無水物成分のみを溶媒に溶解し、次いで、反応速度を制御するような比率で、アミン成分をそれに添加する方法、(e) ジアミン成分および二無水物成分を別々に溶媒に溶解し、次いで、これらの溶液を反応器で混合する方法、(f) 過剰のアミン成分を含むポリアミド酸および過剰の二無水物成分を含むもう1つのポリアミド酸をあらかじめ形成し、次いで、特に非ランダムまたはブロックコポリマーを生じるような様式で、反応器中で互いに反応させる方法、(g) アミン成分および二無水物成分の特定の部分を最初に反応さ

せ、次いで、残りのジアミン成分を反応させる、またはその逆の方法、(h)変換化学物質をポリアミド酸と混合して、ポリアミド酸キャスト溶液を形成し、次いで、キャストしてゲルフィルムを形成する方法、(i)任意の順番で、成分の一部または全部を、溶媒の一部または全部に添加する方法であって、また、任意の成分の一部または全部を、溶媒の一部または全体中の溶液として添加することもできる方法、(j)最初に二無水物成分の1つをジアミン成分の1つと反応させ、第1のポリアミド酸を生じ、次いで、他の二無水物成分を他のアミン成分と反応させ、第2のポリアミド酸を生じ、次いで、複数の方法のいずれか1つでアミド酸を組み合わせ、その後、フィルム形成を行う方法、ならびに(k)連続添加によってブロックコポリマーを生じさせる方法、例えば、第1のジアミンおよび第1の二無水物を添加して、過剰な二無水物(または過剰なジアミン)を有するポリアミド酸を形成し、第1のブロックを生じさせ、次いで、第2のジアミンおよび第2の二無水物をポリアミド酸に添加して、第1のブロックの存在下で第2のブロックを生じさせる方法が挙げられる。(k)に関しては、特定の応用または所望の特性次第で、(各ブロック中で)異なる二無水物(および同一ジアミン)に基づき、または異なる二無水物および異なるジアミンに基づき、ブロックを製造することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0056】

サブミクロン充填材(それらの分散またはコロイド)は、フィルム調製のいくつかの点で添加することができる。一実施形態において、コロイドまたは分散をプレポリマーに組み込み、25で50~100ポアズの範囲のBrookfield溶液粘度を得る。他の実施形態において、コロイドまたは分散をモノマーと直接組み合わせられることができ、この場合、重合は反応中に充填材が存在する状態で生じる。モノマーは、この「その場」重合の間、過剰の任意のモノマー(ジアミンまたは二無水物)を有してもよい。モノマーは、1:1の比率で添加されてもよい。モノマーがアミン過剰(ケースi)または二無水物過剰(ケースii)のいずれかで添加される場合、必要に応じて、1:1の二無水物とアミンとの化学量論比に到達するように、追加的な二無水物(ケースi)またはジアミン(ケースii)の増加量を添加することによって、分子量(および溶液粘度)の増加を達成することができる。

#### 【0057】

次いで、ポリアミド酸キャスト溶液を、エンドレスベルトまたは回転ドラムなどの支持体上にキャストまたは塗布することができる。ポリアミド酸は、変換化学反応物を含有する。次に、適切な温度で焼成して溶媒を除去することによって(熱硬化)、または化学変換反応物と一緒に焼成することによって(化学硬化)、溶媒含有フィルムを自立フィルムに変換することができる。次いで、フィルムを支持体から分離して、連続的な熱硬化とともに、幅出し(tentering)などによって延伸して、フィルムを提供することができる。

#### 【0058】

一般的に、表面の粗さが、i.本開示の充填フィルム上に堆積された層の機能を妨害する可能性があり、ii.電気または機械欠陥の可能性を増加させる可能性があり、そしてiii.フィルムに沿って均一性を減少させる可能性があるため、フィルムが平滑であることが望ましい。一実施形態において、サブミクロン充填材(および他の任意の不連続な領域)が、1000、750、500または400ナノメートル未満の平均表面粗度(Ra)を有する最終フィルムを提供するように、フィルム形成時にフィルムの表面間に十分にあるように、サブミクロン充填材(および他の任意の不連続な領域)はフィルム形成の間に十分に分散する。本明細書に提供される表面粗度は、Veeco Wyco NT 1000 Series機器上、VSIモードで、25.4倍または51.2倍で、Wyco Vision 32を利用して測定するように、Ra値を提供する光学面プロフィロメトリーによって決定することができる。

#### 【0059】

ポリアミド酸(およびキャスト溶液)は、加工助剤(例えばオリゴマー)、酸化防止剤、光安定剤、難燃添加剤、帯電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、充填材または様

々な強化剤などの複数の添加剤のいずれか 1 種をさらに含むことができる。

【0060】

アルコキシシランカップリング剤（または任意の従来、非従来、現在既知、もしくは将来発見されるカップリング剤）を、調合前にサブミクロン充填材を前処理することによって、プロセス間に添加することができる。一般に、カップリング剤が重合反応を妨害しない限り、充填材およびモノマーをアルコキシシランと組み合わせることによって、アルコキシシランカップリング剤を「その場」重合の間に添加することもできる。

【0061】

いくつかの場合、二無水物をサブミクロン充填材と接触させることができる。一切の特定の理論または仮説に拘束されるように意図されないが、二無水物とサブミクロン充填材との間のそのような接触によって、モノマーまたはプレポリマーとのさらなる反応の前に、二無水物によるサブミクロン充填材の官能化が可能である。最後に、充填ポリアミド酸組成物を一般にフィルムにキャストして、これを乾燥および硬化させ（化学および/または熱硬化）、充填ポリイミドフィルムを形成する。充填ポリイミドフィルムを製造するための任意の従来方法または非従来方法を、本開示に従って使用することができる。一般に、充填ポリイミドフィルムの製造は周知であり、本明細書でさらに説明する必要がない。一実施形態において、本開示のフィルムで使用されるポリイミドは、300、310、320、330、340、350、360、370、380、390または400より高いガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有する。T<sub>g</sub>が高いことは、一般に、高温で貯蔵弾性率などの機械特性を維持するために有益である。

10

20

【0062】

いくつかの実施形態において、フィルムの電気特性を変性するために、電気絶縁性充填材を添加してもよい。いくつかの実施形態において、フィルムの電氣的完全性および絶縁耐力に悪影響を及ぼすおそれのある小穴または他の欠陥（外部粒子、ゲル、充填材凝集体または他の汚染）がフィルムにないことは重要であり、これは一般に、濾過によって対処することができる。そのような濾過は、フィルム製造の任意の段階で実施することができる。例えば、溶媒和された充填材を、1種または複数種のモノマーに添加される前または後に濾過し、そして/または特に、ポリアミド酸が低粘度である場合、ポリアミド酸を濾過し、あるいは濾過が可能な製造プロセスの任意の工程で濾過する。一実施形態において、そのような濾過は、最小の適切なフィルタ細孔サイズで、または選択された充填材の最大寸法よりわずかに大きいサイズで行われる。いくつかの実施形態において、フィルムに組み込む（またはポリイミド前駆体に組み込む）時に、攪拌および/または高剪断混合、あるいは媒体粉碎または分散助剤の使用を含む他の分散技術などの激しい分散エネルギーをサブミクロン充填材に与え、所望の最大充填材サイズを上回る望ましくない凝集体形成を抑制するか、または最初にサブミクロン充填材に存在し得る凝集体を分解する。サブミクロン充填材のアスペクト比が増加すると、サブミクロン充填材の長軸が整列するか、他の様式でフィルムの外側表面と平行してそれ自体を配置する傾向も増加する。

30

【0063】

フィルム内の望ましくない（または望ましくなく大きい）不連続相材料によって生じる欠陥の影響を低減させるために、単層フィルムをより厚く製造することができる。あるいは、任意の特定の層の任意の特定の欠陥（所望の特性に損害を及ぼす可能性のあるサイズの望ましくない不連続相材料）の損害を低減するために、ポリイミドの複数層を使用してよい。一般的に、そのような多層は、同じ厚さのポリイミド単層と比較して、性能の欠陥がより少ない。欠陥がそれぞれの個々の層で重複する可能性が非常に小さくなる傾向があるため、ポリイミドフィルムの複数層を使用することによって、フィルムの全体の厚さにわたって生じ得る欠陥の発生を減少させることができるか、または排除することができる。したがって、任意の1層の欠陥が、フィルムの全体的な厚さを通して電氣的または他の種類の不全を生じる可能性は低い。いくつかの実施形態において、フィルムは2層以上のポリイミド層を含んでなる。いくつかの実施形態において、ポリイミド層は同一である。いくつかの実施形態において、ポリイミド層は異なる。いくつかの実施形態において、

40

50

フィルムは、熱的に安定した、無機物、織物、紙、シート、スクримまたはそれらの組み合わせによって強化される。場合により、フィルムの0～55重量%には、任意の特定の応用のために所望であるか、または必要とされる特性を変性するために他の成分が含まれる。

#### 【実施例】

##### 【0064】

本発明を以下の実施例にさらに記載する。これは請求の範囲に記載される発明の範囲を限定するように意図するものではない。

##### 【0065】

全ての実施例において、組成物の重量パーセントを等容積百分率に変換する計算に関して、針状二酸化チタンには4.2 g/cc、タルクには2.75 g/cc、SiCには3.22 g/cc、そしてポリイミドには1.42 g/ccの密度を使用した。

10

##### 【0066】

実施例1～4では、未充填の比較例1と比較した場合、10容積%またはそれより高い本開示のサブミクロン充填材が、破断まで適切な伸び率を維持しながら、貯蔵弾性率を有意に増加させ、CTEを低下させることを実証する。

##### 【0067】

#### 実施例1

PMDA//ODA中15容積%(34.3重量%)針状TiO<sub>2</sub>

25.0グラムの針状TiO<sub>2</sub>(FTL-110、Ishihara Corporation, USA)を、141.11グラムの無水DMACと組み合わせた。このスラリーを、正方形孔、高剪断スクリーンを備えたSilverston Model L4RT高剪断混合機(Silverston Machines, LTD, Chesham Bucks, England)を使用して(約4000rpmのブレード速度で)、高剪断下で約10～15分間混合した。

20

##### 【0068】

丸底フラスコ中、針状TiO<sub>2</sub>含有スラリー74.1グラムを、116.94グラムのPMDA//ODAプレポリマー(無水DMAC中20重量%溶液)と混合し、そして得られた混合物を約24時間攪拌した。この操作の間、丸底フラスコ中で穏やかな窒素気体パージを使用した。

30

##### 【0069】

約24時間攪拌した後、この材料を、45ミクロン濾過材(Millipore、45ミクロンポリプロピレンスクリーン、PP4504700)に通して濾過した。

##### 【0070】

別の容器において、9.00gのPMDA(Aldrich 412287, Allentown, PA)および15mlのDMACを組み合わせて、ピロメリット酸無水物(PMDA)の6重量%溶液を調製した。

##### 【0071】

PMDA溶液をプレポリマースラリーにゆっくり添加し、1090ポアズの最終粘度を達成した。調合物を0で一晩中貯蔵し、脱気した。

40

##### 【0072】

25ミルドクターブレードを使用して、調合物をガラスプレートの表面上にキャストし、3インチ×4インチのフィルムを形成した。次いで、キャストフィルムおよびガラスプレートを、110mlの3-ピコリン(ベータピコリン、Aldrich, 242845)および110mlの無水酢酸(Aldrich, 98%, P42053)を含有する溶液に浸漬する。

##### 【0073】

その後、フィルムをガラス表面から持ち上げ、そして3インチ×4インチのピンフレーム上に取り付けた。取り付けたフィルムを、炉(Thermolyne、F6000箱形炉)に置いた。炉を窒素パージして、以下の温度プロトコルに従って加熱した。

50

40 ~ 125 (4 / 分で昇温)  
 125 ~ 125 (30分浸漬)  
 125 ~ 250 (4 / 分で昇温)  
 250 (30分浸漬)  
 250 ~ 400 (5 / 分で昇温)  
 400 (20分浸漬)

#### 【0074】

熱膨張係数は、熱機械分析 (TMA) によって測定した。T A I n s t r u m e n t モデル 2940 を張力モードで使用した。機器を N<sub>2</sub> 気体によって 30 ~ 50 ml / 分でパージした。加熱サイクルの間に機器の温度を迅速に冷却する機械式クーラーも使用した。このフィルムを幅 2.0 mm および長さ 6 ~ 9 mm (MD またはキャスト方向) に切断された。フィルムを 7.5 ~ 9.0 mm の長さに縦に固定した。プレロード張力は、5 グラムの力に設定された。次いで、フィルムに 10 / 分の速度で 0 ~ 400 の加熱を行い、3 分間 400 で保持し、再び 0 まで冷却した。同様に 400 までの第 2 の加熱サイクルを実行した。60 から 400 までの  $\mu\text{m} / \text{m} \cdot$  (または  $\text{pp} /$  ) の単位の熱膨張係数の計算を、第 2 の加熱サイクルのキャスト方向 (MD) に関して報告した。

10

#### 【0075】

貯蔵弾性率 ( $E'$ ) は、フィルムの機械的挙動を特徴づけるために使用される動的機械分析 (DMA) 機器で測定した。DMA 操作は、温度および時間の関数として小さい振動歪み (例えば、10  $\mu\text{m}$ ) を受けたポリマーの粘弾性応答をベースとした (T A I n s t r u m e n t s , N e w C a s t l e , D E , U S A , D M A 2980)。フィルムを多周波 - 歪みモードで張力下に置いた。長方形の試料の有限サイズを固定ジョーと可動ジョーとの間に固定した。フィルムは、幅 6 ~ 6.4 mm、厚さ 0.03 ~ 0.05 mm、長さ 10 mm であった。MD 方向を使用して、フィルムを 3 in - lb トルク力で固定した。長さ方向の静的力は、125% の自動張力で 0.05 N であった。フィルムを、1 Hz の周波数で、3 / 分の速度で、0 から 500 まで加熱した。25 での貯蔵弾性率は、5757 MPa であると測定された。

20

#### 【0076】

フィルムの引張特性 (破断点伸び率%を含む) は、I n s t r o n モデル 3345 機器で測定した。クロスヘッドギャップ (試料試験長さ) は 1 インチ (2.54 センチメートル) であり、そして幅は 0.5 インチ (1.27 センチメートル) であった。クロスヘッド速度は、1 インチ (2.54 センチメートル) / 分であった。

30

#### 【0077】

結果を表 1 に示す。

#### 【0078】

##### 実施例 2

PMDA / / ODA 中 10 容積% (24.70 重量%) 針状  $\text{TiO}_2$  (FTL - 110)

以下の例外を除き、実施例 1 に記載されたものと同じ手順に従った。針状  $\text{TiO}_2$  含有スラリー (FTL - 110、DMAC 中 15 重量%) 54.24 グラムを、136.15 グラムの PMDA / / ODA プレポリマー (DMAC 中 20 重量%) と混合した。

40

#### 【0079】

この物質は、PMDA 溶液によって 899 ポアズの粘度まで仕上げられた。

#### 【0080】

CTE、 $E'$  および破断点伸び率%を、実施例 1 の場合と同様に測定した。

#### 【0081】

結果を表 1 に示す。

#### 【0082】

##### 実施例 3

PMDA / / ODA 中 20 容積% (42.5 重量%) 針状  $\text{TiO}_2$  (FTL - 110)

50



以下の例外を除き、実施例 1 に記載されたものと同じ手順に従った。針状  $\text{TiO}_2$  含有スラリー (FTL - 110、DMAC 中 15 重量%、高剪断混合された) 57.7 グラムを、63.3 グラムの PMDA / ODA プレポリマー (DMAC 中 20.6 重量%) と組み合わせた。

【0083】

この物質は、PMDA 溶液によって 1380 ポアズの粘度まで仕上げられた。

【0084】

CTE、 $E'$  および破断点伸び率%を、実施例 1 の場合と同様に測定した。

【0085】

結果を表 1 に示す。

10

【0086】

#### 実施例 4

PMDA / ODA 中 10 容積% SiC 繊維 (20.1 重量%)

以下の差異を除き、実施例 1 に記載されたものと同じ手順に従った。24.75 グラムの SiC 繊維 (Silicar (登録商標) Silicon Carbide whiskers、ベータ型、Advanced Composites Materials, Greer, SC, USA) を 140.25 グラムの無水 DMAC と組み合わせた。実施例 1 に記載されるように、スラリーを高剪断条件下で混合した。

【0087】

45.62 グラムのこのスラリーを 144.44 グラムの PMDA / ODA プレポリマー (DMAC 中 20.6 重量%) と組み合わせた。

20

【0088】

CTE、 $E'$  および破断点伸び率%を、実施例 1 の場合と同様に測定した。

【0089】

結果を表 1 に示す。

【0090】

#### 比較例 1

未充填 PMDA / ODA

以下の例外を除き、実施例 1 に記載されたものと同じ手順に従った。無機粒子を含有するスラリーを PMDA / ODA プレポリマーに添加しなかった (プレポリマーは DMAC 中 20 重量%である)。

30

【0091】

この物質は、PMDA 溶液によって 890 ポアズの粘度まで仕上げられた。

【0092】

CTE、 $E'$  および破断点伸び率%を、実施例 1 の場合と同様に測定した。

【0093】

結果を表 1 に示す。

【0094】

比較例 2 ~ 5 は、本開示のサブミクロン充填材が 10 容積%未満で存在する場合、貯蔵弾性率 (特に 500 の貯蔵弾性率) の有意な増加を生じず、または CTE を低下させないこと (貯蔵弾性率および CTE の比較的わずかな改善) を実証する。

40

【0095】

#### 比較例 2

PMDA / ODA 中 2.5 容積% (7 重量%) 針状  $\text{TiO}_2$

以下の差異を除き、実施例 1 に記載されたものと同様の手順を使用した。24.08 グラムの針状  $\text{TiO}_2$  (FTL - 110, Ishihara Corporation, USA) を、135.92 グラムの無水 DMAC と組み合わせ、そしてスラリーを高剪断下で混合した。

【0096】

針状  $\text{TiO}_2$  含有スラリー 10.1 グラムを、109.9 グラムの PMDA / ODA

50

ブレポリマーと混合した。

【0097】

CTE、E'および破断点伸び率%を、実施例1の場合と同様に測定した。

【0098】

結果を表1に示す。

【0099】

比較例3

PMDA//ODA中5容積%(13.5重量%)針状TiO<sub>2</sub>

以下の差異を除き、実施例1に記載されたものと同様の手順を使用した。24.08グラムの針状TiO<sub>2</sub>(FTL-110, Ishihara Corporation, USA)を、135.92グラムの無水DMACと組み合わせ、そしてスラリーを高剪断下で混合した。

【0100】

針状TiO<sub>2</sub>含有スラリー19.1グラムを、100.9グラムのPMDA//ODAブレポリマーと混合した。

【0101】

CTE、E'および破断点伸び率%を、実施例1の場合と同様に測定した。

【0102】

結果を表1に示す。

【0103】

比較例4

PMDA//ODA中6.5容積%(17.1重量%)針状TiO<sub>2</sub>

以下の差異を除き、実施例1に記載されたものと同様の手順を使用した。24.08グラムの針状TiO<sub>2</sub>(FTL-110, Ishihara Corporation, USA)を、135.92グラムの無水DMACと組み合わせ、そしてスラリーを高剪断下で混合した。

【0104】

針状TiO<sub>2</sub>含有スラリー23.96グラムを、96.1グラムのPMDA//ODAブレポリマーと混合した。

【0105】

CTE、E'および破断点伸び率%を、実施例1の場合と同様に測定した。

【0106】

結果を表1に示す。

【0107】

比較例5

PMDA//ODA中8.5容積%(21.6重量%)針状TiO<sub>2</sub>

以下の差異を除き、実施例1に記載されたものと同様の手順を使用した。

【0108】

24.08グラムの針状TiO<sub>2</sub>(FTL-110, Ishihara Corporation, USA)を、135.92グラムの無水DMACと組み合わせ、そしてスラリーを高剪断下で混合した。

【0109】

針状TiO<sub>2</sub>含有スラリー30.0グラムを、90.0グラムのPMDA//ODAブレポリマーと混合した。

【0110】

CTE、E'および破断点伸び率%を、実施例1の場合と同様に測定した。

【0111】

結果を表1に示す。

【0112】

比較例6

10

20

30

40

50

PMDA / ODA 中 15 容積 % ( 34 . 3 重量 % ) のアスペクト比 3 : 1 未満の  $TiO_2$

2

比較例 6 では、3 : 1 未満のアスペクト比を有する充填材が、少なくとも 3 : 1 のアスペクト比を有するサブミクロン充填材を 15 容積 % で有する実施例 1 と比較して、より低い貯蔵弾性率およびより高い CTE を有するフィルムを生じることを実証する。フィルムは端部が脆く、商業的な製造プロセスで実行不可能であった。

【 0 1 1 3 】

以下の例外を除き、実施例 1 に記載されたものと同じ手順に従った。DuPont Light Stabilized Titania, 210 含有スラリー ( DuPont, Wilmington Delaware, DMAC 中 25 重量 %、高剪断混合された ) 33 . 84 グラムを、86 . 2 グラムの PMDA / ODA プレポリマー ( DMAC 中 20 . 6 重量 % ) と組み合わせた。

10

【 0 1 1 4 】

この物質は、PMDA 溶液によって 1100 ポアズの粘度まで仕上げられた。

【 0 1 1 5 】

DuPont Titania 210 は、重量基準で 130 ~ 140 nm の範囲が中央となる粒子分布を有する白色微粉末である。粒子は、ほぼ球状である。

【 0 1 1 6 】

CTE、E' および破断点伸び率 % を、実施例 1 の場合と同様に測定した。

【 0 1 1 7 】

20

結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 8 】

比較例 7

未充填 BPDA / PPD

針状  $TiO_2$  を調合物に添加しなかったことを除き、比較例 8 に関して記載されたものと同じ手順に従った。

【 0 1 1 9 】

CTE、E' および破断点伸び率 % を、実施例 1 の場合と同様に測定した。

【 0 1 2 0 】

結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 2 1 】

比較例 8 ~ 9 は、本開示のサブミクロン充填材が、全てのポリイミドで予測された通りに作用しないことを実証する。BPDA / PPD 系の場合、約 15 容積 % の針状  $TiO_2$  が導入されると、CTE は劇的に増加する ( 2 倍より大きい ) 。

【 0 1 2 2 】

比較例 8

BPDA / PPD 中 14 . 64 容積 % ( 33 . 7 重量 % ) 針状  $TiO_2$  ( FTL - 110 )

針状  $TiO_2$  の導入によって CTE は増加した。

【 0 1 2 3 】

40

BPDA / PPD プレポリマー ( 無水 DMAC 中 17 . 5 重量 % 溶液 69 . 3 g ) を 5 . 62 g の針状  $TiO_2$  ( FTL - 110, Ishihara Corporation, USA ) と組み合わせて、得られたスラリーを 24 時間攪拌した。別の容器で、0 . 9 g の PMDA ( Aldrich 412287, Allentown, PA ) および 15 ml の DMAC を組み合わせることによって、ピロメリット酸無水物 ( PMDA ) の 6 重量 % 溶液を調製した。

【 0 1 2 4 】

PMDA 溶液をプレポリマー スラリーにゆっくり添加して、653 ポアズの最終粘度を達成した。調合物を 0 で一晩貯蔵し、脱気した。

【 0 1 2 5 】

50

25ミルドクターブレードを使用して、調合物をガラスプレートの表面上にキャストし、3インチ×4インチのフィルムを形成した。ガラス表面からのフィルムの除去を促進するために、ガラスを剥離剤で前処理した。フィルムを20分間、80のホットプレート上で乾燥させた。その後、フィルムを表面から持ち上げ、そして3インチ×4インチのピンフレーム上に取り付けした。

【0126】

真空下、室温で、さらに12時間乾燥した後、取り付けしたフィルムを、炉(Thermolyne、F6000箱形炉)に置いた。炉を窒素でパージして、以下の温度プロトコルに従って加熱した。

- ・125 (30分)
- ・125 ~ 350 (4 / 分で昇温)
- ・350 (30分)
- ・350 ~ 450 (5 / 分で昇温)
- ・450 (20分)
- ・450 ~ 40 (8 / 分で冷却)

【0127】

CTE、E'および破断点伸び率%を、実施例1の場合と同様に測定した。

【0128】

結果を表1に示す。

【0129】

比較例9

BPDA//PPD中14.64容積%針状TiO<sub>2</sub>(FTL-110)

破断までの伸び率は非常に低い。フィルムが非常に脆いため、製造は困難である。

【0130】

以下の差異を除き、実施例1に記載されたものと同様の手順を使用した。33.99グラムの針状TiO<sub>2</sub>(FTL-110, Ishihara Corporation, USA)を、191.9グラムの無水DMACと組み合わせた。このスラリーを、正方形孔、高剪断スクリーンを備えたSilverston Model L4RT高剪断混合機(Silverston Machines, LTD, Chesham Bucks, England)を使用して(約4000rpmのブレード速度で)、高剪断下で約10~15分間混合した。

【0131】

129.25gのBPDA//PPDプレポリマー(無水DMAC中17.5重量%溶液)を、針状TiO<sub>2</sub>含有スラリー69.335グラムと組み合わせた。得られたスラリーを24時間攪拌した。別の容器において、0.9gのPMDA(Aldrich 412287, Allentown, PA)および15mlのDMACを組み合わせて、ピロメリット酸無水物(PMDA)の6重量%溶液を調製した。

【0132】

PMDA溶液をプレポリマースラリーにゆっくり添加し、998ポアズの最終粘度を達成した。

【0133】

化学的イミド化の後、フィルムをガラス表面から持ち上げ、そして3インチ×4インチのピンフレーム上に取り付けした。取り付けしたフィルムを、炉(Thermolyne、F6000箱形炉)に置いた。炉を窒素パージして、以下の温度プロトコルに従って加熱した。

【0134】

- 125 (30分)
- 125 ~ 350 (4 / 分で昇温)
- 350 (30分)
- 350 ~ 450 (5 / 分で昇温)

450 (20分)

450 ~ 40 (8 / 分で冷却)

【0135】

C T E、E' および破断点伸び率%を、実施例1の場合と同様に測定した。

【0136】

結果を表1に示す。

【0137】

比較例10

未充填PMDA//ODA

PMDAおよびODAのプレポリマー(DMAC中約20.6%で調製した。粘度約50ポアズ)180g部分3つを、26gのDMACの添加によって、18%ポリマー固体まで希釈し、希釈ポリマー206g部分3つを得た。これらの3つの希釈プレポリマー試料の1つを、強力に混合しながらDMAC中6重量%PMDA溶液を段階的に添加することによって、約2100ポアズの粘度(#LV5スピンドルを備えたBrookfield DV-II+粘度計)まで反応させ(「仕上げ」)、分子量を増加させた(以下、「仕上げポリマー」と呼ぶ)。溶液をポリプロピレンスクリーンフィルターディスク(45ミクロン)を通して加圧濾過した後、溶液を真空下で脱気し、気泡を除去して、次いで、この溶液をレターサイズの透明なポリエステルフィルム(厚さ約3ミル)のシート上にキャストした。その後、ポリエステルシート上のポリアミド酸コーティングを、無水酢酸および3-ピコリンの容積比1/1の混合物を含有する浴に浸漬した。約2分後、部分的にイミド化されたコーティングがポリエステルシートから分離し始めたら、これを浴から取り出し、約8インチ×8インチのピンフレーム上にピンでとめ、そして約10~20分間、研究室フード中、室温で静置した。次に、ピンフレーム上のフィルムを、窒素パージしたオープン中に置き、そして30分間、約40でパージした後、このオープンを70分間かけて320まで昇温させ、この温度で30分間保持し、次いで、約16分間かけて450まで昇温させ、そしてこの温度で4分間保持して、ポリイミドに硬化した。冷却後、得られた2.4ミル(61ミクロン)のフィルムをオープンおよびピンフレームから取り外した。

【0138】

動的機械分析(TA Instruments、DMA-2980、5 / 分)による貯蔵弾性率(E')は、5 / 分で室温から500まで加熱することによって測定した。

【0139】

熱機械分析(TA Instruments、TMA-2940、10 / 分で460まで加熱、次に冷却し、500まで再加熱)による熱膨張係数(CTE)は、再加熱時50~350の間で評価した。

【0140】

引張伸び率%(Instronモデル3345張力試験機)-試料幅0.5インチ、ゲージ長さ1インチ(2.54センチメートル)、クロスヘッド速度1インチ(2.54センチメートル)/分。

【0141】

結果を表1に示す。

【0142】

比較例11

PMDA//ODA中5.4容積%(10重量%)タルク

比較例11は、タルクが約5.5容積%未満である場合、予測通りに作用しないことを実証する。

【0143】

比較例10と同様の方法で、PMDAおよびODAのプレポリマー(DMAC中約20.6%で調製した。粘度約50ポアズ)1部分を、DMACの添加によって、18%ポリ

10

20

30

40

50

マー固体まで希釈した。次いで、プレポリマーを *Thinky ARE-250* 遠心混合機中で数分間、*SF310* タルクとブレンドし、*PAA* 溶液中の充填材の分散体を得、*PI* フィルム中約 10 重量%の充填量を達成した。仕上げ、濾過、キャストリングおよび硬化は、比較例 10 に記載されるものと同様であった。1 ミル (25 ミクロン) のフィルムが製造された。

【0144】

*CTE*、*E'* および破断点伸び率%を、比較例 10 の場合と同様に測定した。

【0145】

結果を表 1 に示す。

【0146】

10

実施例 5 ~ 9 は、タルクが約 5.5 容積%より高い場合、破断まで適切な伸び率を維持しながら、貯蔵弾性率が有意に増加し、*CTE* が低下することを実証する。

【0147】

実施例 5

*PMDA / ODA* 中 14.0 容積% (24 重量%) タルク

以下の例外を除き、実施例 1 に記載されたものと同じ手順に従った。25 グラムのタルク (*Flex talc 610*, *Kish Company, Inc.*, *Mentor, OH*) を、141 グラムの無水 *DMAc* と高剪断下で混合した。

【0148】

55.9 グラムのこのスラリーを、134.7 グラムの *PMDA / ODA* プレポリマーと混合した。

20

【0149】

*CTE*、*E'* および破断点伸び率%を、実施例 1 の場合と同様に測定した。

【0150】

結果を表 1 に示す。

【0151】

実施例 6

*PMDA / ODA* 中 18 容積% (30 重量%) タルク

比較例 11 と同様の方法で、比較例 10 からの希釈プレポリマーの第 2 の 206 g 部分を、14.77 g の *Flex talc 610* (*Lot M1085*, *Kish Co.*, *Mentor, OH*) とブレンドした。仕上げ、濾過、キャストリングおよび硬化は、比較例 10 に記載されるものと同様であった。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約 30 重量%であった。3.2 ミル (81 ミクロン) のフィルムが製造された。

30

【0152】

*CTE*、*E'* および破断点伸び率%を、比較例 10 の場合と同様に測定した。

【0153】

結果を表 1 に示す。

【0154】

実施例 7

*PMDA / ODA* 中 18.1 容積% (30 重量%) タルク

比較例 11 と同様の方法で、比較例 10 からの希釈プレポリマーの第 3 の 206 g 部分を、14.77 g の *SF310* タルク (*Kish Co.*, *Mentor, OH*) とブレンドした。仕上げ、濾過、キャストリングおよび硬化は、比較例 10 に記載されるものと同様であった。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約 30 重量%であった。3.2 ミル (81 ミクロン) のフィルムが製造された。

40

【0155】

*CTE*、*E'* および破断点伸び率%を、比較例 10 の場合と同様に測定した。

【0156】

結果を表 1 に示す。

【0157】

50

## 実施例 8

PMDA / / ODA 中 34 容積 % ( 50 重量 % ) タルク

比較例 11 と同様の方法で、PMDA / / ODA プレポリマーを SF310 タルクとブレンドし、PI フィルム中約 50 重量 % の充填量を達成した。仕上げ、濾過、キャストリングおよび硬化は、比較例 10 に記載されるものと同様であった。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約 50 重量 % であった。1.8 ミル ( 46 ミクロン ) のフィルムが製造された。

【 0158 】

CTE、E' および破断点伸び率 % を、比較例 10 の場合と同様に測定した。

【 0159 】

結果を表 1 に示す。

【 0160 】

## 実施例 9

PMDA / / ODA 中 43.6 容積 % ( 60 重量 % ) タルク

比較例 11 と同様の方法で、PMDA / / ODA プレポリマーを SF310 タルクとブレンドし、PI フィルム中約 60 重量 % の充填量を達成した。仕上げ、濾過、キャストリングおよび硬化は、比較例 10 に記載されるものと同様であった。1.3 ミル ( 33 ミクロン ) のフィルムが製造された。

【 0161 】

CTE、E' および破断点伸び率 % を、比較例 10 の場合と同様に測定した。

【 0162 】

結果を表 1 に示す。

【 0163 】

実施例 10 ~ 11 は、本開示のサブミクロン充填材がポリイミドコポリマー中 10 容積 % より高い場合、比較例 13 の未充填のコポリマーと比較して、貯蔵弾性率が有意に増加し、CTE が低下することを実証する。

【 0164 】

## 実施例 10

PMDA / / ODA / PPD 100 / / 70 / 30 のランダムコポリマー中 18.1 容積 % ( 30 重量 % ) タルク

比較例 11 と同様の方法で、比較例 13 からのプレポリマー 186.87 g 部分を、13.13 g の Flextal c 610 ( Lot M6734、Kish Co., Mentor, OH ) とブレンドした。仕上げ、濾過、キャストリングおよび硬化は、比較例 10 に記載されるものと同様であった。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約 30 重量 % であった。2.2 ミル ( 56 ミクロン ) のフィルムが製造された。

【 0165 】

CTE、E' および破断点伸び率 % を、比較例 10 の場合と同様に測定した。

【 0166 】

結果を表 1 に示す。

【 0167 】

## 実施例 11

PMDA / / ODA / PPD 100 / / 70 / 30 のランダムコポリマー中 12.6 容積 % ( 30 重量 % ) 針状 TiO<sub>2</sub>

比較例 11 と同様の方法で、比較例 13 からのプレポリマー 173 g 部分を、DMAC 中の針状 TiO<sub>2</sub> ( Ishihara Corp. ( USA ) からの FTL - 110 粉末 ) の粉砕 / 分散された 45 重量 % スラリー 27 g とブレンドした。仕上げ、濾過、キャストリングおよび硬化は、比較例 10 に記載されるものと同様であった。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約 30 重量 % であった。1.1 ミル ( 28 ミクロン ) のフィルムが製造された。

【 0168 】

10

20

30

40

50

C T E、E ' および破断点伸び率 % を、比較例 1 0 の場合と同様に測定した。

【 0 1 6 9 】

結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 0 】

比較例 1 2

P M D A / / O D A / P P D 1 0 0 / / 7 0 / 3 0 の未充填ランダムコポリマー

窒素パージされたグローブボックス内で 1 . 5 リットルのビーカー中、1 5 . 1 1 8 g の P P D ( 0 . 1 3 9 8 モル ) および 6 5 . 3 1 8 g ( 0 . 3 2 6 2 モル ) の O D A を、機械攪拌器で十分に攪拌した 7 7 9 . 2 g の D M A C に添加した。室温で簡単に混合した後、温度を 4 0 未満に保持するように、9 9 . 6 1 2 g ( 0 . 4 5 6 7 モル ) の P M D A をゆっくり添加し、続いて、4 1 . 0 g の D M A C を添加して、反応を約 2 時間進行させた。得られたプレポリマー溶液 ( ジアミンに対して 9 8 % の二無水物の全化学量論量、1 8 % ポリマー固体 ) を容器中にデカンテーションし、使用するまでは冷凍庫で貯蔵した。このプレポリマーの一部分を実施例 A の場合と同様に仕上げて、濾過し、次いで、比較例 1 0 と同様にフィルムをキャストし、硬化した。1 . 4 ミル ( 3 6 ミクロン ) のフィルムが製造された。

10

【 0 1 7 1 】

C T E、E ' および破断点伸び率 % を、比較例 1 0 の場合と同様に測定した。

【 0 1 7 2 】

結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 7 3 】

実施例 1 2 および 1 3 は、本開示のサブミクロン充填材の混合物が、比較例 1 0 の未充填のポリイミドと比較した場合、貯蔵弾性率を有意に増加させ、C T E を低下させることを実証する。

【 0 1 7 4 】

実施例 1 2

P M D A / / O D A ポリマー中 1 0 重量 % タルク、2 0 重量 % 針状 T i O <sub>2</sub>

P M D A および O D A のプレポリマー ( D M A C 中約 2 0 . 6 % で調製した。粘度約 5 0 ポアズ ) 1 6 8 . 2 1 g 部分を、4 . 6 0 g の S F 3 1 0 タルクおよび 2 0 . 4 6 g の F T L - 1 1 0 T i O <sub>2</sub> ( 実施例 1 1 に記載の 4 5 % スラリー ) と一緒にブレンドし、P I フィルム中 1 0 重量 % および 2 0 重量 % のそれぞれのサブミクロン充填材の充填量を達成した ( 合計 3 0 重量 % ) 。仕上げ、濾過、キャストイングおよび硬化は、比較例 1 0 に記載されるものと同様であった。1 . 0 ミル ( 2 5 ミクロン ) のフィルムが製造された。

30

【 0 1 7 5 】

C T E、E ' および破断点伸び率 % を、比較例 1 0 の場合と同様に測定した。

【 0 1 7 6 】

結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 7 】

実施例 1 3

40

P M D A / / O D A ポリマー中 2 0 重量 % タルク、1 0 重量 % 針状 T i O <sub>2</sub>

実施例 1 2 と同様に、P M D A / / O D A プレポリマー 1 7 3 . 1 3 g 部分を、9 . 4 5 g の S F 3 1 0 タルクおよび 1 0 . 5 0 g の F T L - 1 1 0 T i O <sub>2</sub> ( 実施例 1 1 に記載の 4 5 % スラリー ) と一緒にブレンドし、P I フィルム中 2 0 重量 % および 1 0 重量 % のそれぞれのサブミクロン充填材の充填量を達成した ( 合計 3 0 重量 % ) 。仕上げ、濾過、キャストイングおよび硬化は、比較例 1 0 に記載されるものと同様であった。2 . 2 ミル ( 5 6 ミクロン ) のフィルムが製造された。

【 0 1 7 8 】

C T E、E ' および破断点伸び率 % を、比較例 1 0 の場合と同様に測定した。

【 0 1 7 9 】

50



結果を表 1 に示す。

# 【 0 1 8 0 】

実施例 1 4 および 1 5 は、本開示の  $TiO_2$  サブミクロン充填材が、CTE に関して、全てのポリイミドで同様に作用しないことを実証する。

# 【 0 1 8 1 】

## 実施例 1 4

MDA / / ODA / PPD 100 / / 80 / 20 のブロックコポリマー中 11.7 容積 % 針状  $TiO_2$  (28.23 重量%)

実施例 1 4 のブロックコポリマー中の高アスペクト比の  $TiO_2$  は、比較例 1 3 の未充填のブロックコポリマーと比較して、CTE をほとんど維持しながら、貯蔵弾性率を有意に増加させる。

10

# 【 0 1 8 2 】

以下の差異を除き、実施例 1 に記載されたものと同様の手順を使用した。プレポリマーを調製するために、1.36 グラムの PPD を 110.0 グラムの無水 DMAc と組み合わせ、40 で約 20 分間、穏やかに加熱しながら攪拌した。次いで、2.71 グラムの PMDA をこの混合物に添加し、第 1 のブロックを生じさせ、これを約 2.5 時間、穏やかに加熱 (35 ~ 40 ) しながら、攪拌した。混合物を室温まで冷却した。

# 【 0 1 8 3 】

この調合物に 10.10 グラムの ODA を添加し、約 5 分間で調合物に溶解させた。次いで、その後の PMDA 添加の間、温度をコントロールするために氷水浴を使用した。この混合物に 10.9 g の PMDA をゆっくり添加した。この調合物に追加的な 15 グラムの DMAc を添加し、そして反応物を約 90 分間、穏やかに加熱 (30 ~ 35 ) しながら、攪拌した。混合物を約 18 時間、室温で攪拌した。

20

# 【 0 1 8 4 】

別の容器で、20.88 グラムの針状  $TiO_2$  (FTL-11) を、25.52 g の無水 DMAc および 0.426 g の Solplus D540 (Lubrizol) と組み合わせ、そして 8 mm の球状粉碎媒体を使用して、ジャーミル中で 24 時間粉碎した。

# 【 0 1 8 5 】

$TiO_2$  含有スラリー 14.2 グラムを、上記のプレポリマー調合物 105.8 グラムと混合した。

30

# 【 0 1 8 6 】

以下に示す修正された加熱手順を使用した。

# 【 0 1 8 7 】

40 ~ 125 (4 / 分で昇温)  
125 (30 分浸漬)  
125 ~ 350 (4 / 分で昇温)  
350 ~ 350 (30 分浸漬)  
350 ~ 450 (5 / 分で昇温)  
450 (20 分浸漬)

# 【 0 1 8 8 】

CTE、E' および破断点伸び率 % を、実施例 1 の場合と同様に測定した。

40

# 【 0 1 8 9 】

結果を表 1 に示す。

# 【 0 1 9 0 】

## 実施例 1 5

PMDA / / ODA / PPD 100 / / 80 / 20 のブロックコポリマー中 17.5 容積 % 針状  $TiO_2$  (38.5 重量%)

1 5 のブロックコポリマー中の高アスペクト比の  $TiO_2$  は、比較例 1 3 の未充填のブロックコポリマーと比較して、移動方向で CTE をわずかに低下させるが、貯蔵弾性率を有意に増加させる。

50

## 【0191】

以下の差異を除き、実施例1に記載されたものと同様の手順を使用した。プレポリマーを調製するために、1.36グラムのPPDを113.0グラムの無水DMACと組み合わせ、40で約20分間、穏やかに加熱しながら攪拌した。次いで、2.71グラムのPMDAをこの混合物に添加し、第1のブロックを生じさせ、これを約2.5時間、穏やかに加熱(35~40)しながら、攪拌した。混合物を室温まで冷却した。

## 【0192】

この調合物に10.10グラムのODAを添加し、約5分間で調合物に溶解させた。次いで、その後のPMDA添加の間、温度をコントロールするために氷水浴を使用した。この混合物に10.9gのPMDAをゆっくり添加した。この調合物に追加的な12グラムのDMACを添加し、そして反応物を約90分間、穏やかに加熱(30~35)しながら、攪拌した。混合物を約18時間、室温で攪拌した。

10

## 【0193】

別の容器で、20.88グラムの針状TiO<sub>2</sub>(FTL-11)を、25.52gの無水DMACおよび0.426gのSolplus D540(Lubrizol)と組み合わせ、そして8mmの球状粉碎媒体を使用し、80rpmで回転させて、4インチ(内径)ナイロンジャーミル中で24時間粉碎した。

## 【0194】

TiO<sub>2</sub>含有スラリー15.34グラムを、上記のプレポリマー調合物72.0グラムと混合した。

20

## 【0195】

以下に示す修正された加熱手順を使用した。

## 【0196】

40 ~ 125 (4 / 分で昇温)  
125 (30分浸漬)  
125 ~ 350 (4 / 分で昇温)  
350 ~ 350 (30分浸漬)  
350 ~ 450 (5 / 分で昇温)  
450 (20分浸漬)

## 【0197】

CTE、E'および破断点伸び率%を、実施例1の場合と同様に測定した。

30

## 【0198】

結果を表1に示す。

## 【0199】

## 比較例13

PMDA / ODA / PPD 100 / 80 / 20の未充填ブロックコポリマー

針状TiO<sub>2</sub>スラリーを調合物に添加しなかったことを除き、実施例15に記載されたものと同様の手順を使用した。調合物の最終粘度は、1000~1200ポアズであった。

## 【0200】

CTE、E'および破断点伸び率%を、実施例1の場合と同様に測定した。

40

## 【0201】

結果を表1に示す。

## 【0202】

## 実施例16

12.6容積%針状TiO<sub>2</sub>(30重量%)充填のPMDA / ODA / PPD 100 / 70 / 30ブロックコポリマー

実施例16は、本開示の針状TiO<sub>2</sub>サブミクロン充填材が、CTEに関して、全てのポリミドで同様に作用しないことを実証する。CTEは、比較例14の未充填のブロックコポリマーと比較して、増加するが、なお望ましい範囲にある。

50

## 【0203】

比較例11と同様の方法で、比較例14からのプレポリマー173g部分を、DMAC中の針状TiO<sub>2</sub>(Ishihara Corp.(USA)からのFTL-110粉末)の粉碎/分散された45重量%スラリー27gとブレンドした。仕上げ、濾過、キャストおよび硬化は、比較例10に記載されるものと同様であった。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約30重量%であった。3.0ミル(76ミクロン)のフィルムが製造された。

## 【0204】

CTE、E'および破断点伸び率%を、比較例10の場合と同様に測定した。

## 【0205】

結果を表1に示す。

## 【0206】

比較例14

PMDA//ODA/PPD 100//70/30の未充填ブロックコポリマー

窒素パージされたグローブボックス内で1.5リットルのビーカー中、15.115gのPPDを、機械攪拌器で十分に攪拌した396.7gのDMACに添加した。室温で簡単に混合した後(全てではないが、いくらかのPPDが溶解した)、温度を40℃未満に保持するように、28.962gのPMDAをゆっくり添加した。モノマーは溶解して、反応し、そしてポリアミド酸(PAA)溶液を1時間攪拌した。その後、溶液を382.3gのDMACで希釈し、次いで、65.304gのODAを添加した。この溶液を30分間攪拌し、そしてODAをPAA溶液に溶解した。その後、70.627gのPMDAをゆっくり添加し、続いて、41.0gのDMACを添加して、反応を約2時間進行させた。得られたプレポリマー溶液(ジアミンに対して98%の二無水物の全化学量論量、18%ポリマー固体)を容器中にデカンテーションし、使用するまでは冷凍庫で貯蔵した。このプレポリマーの180g部分を比較例10の場合と同様に約2200ポアズに仕上げ、濾過し、次いで、比較例10と同様にフィルムをキャストし、硬化した。得られた2.2ミル(56ミクロン)のフィルムの特性

## 【0207】

CTE、E'および破断点伸び率%を、比較例10の場合と同様に測定した。

## 【0208】

結果を表1に示す。

## 【0209】

実施例17~20は、ブロックコポリマーが約5.5容積%より多いタルクを含む場合、破断まで適切な伸び率が維持されながら、貯蔵弾性率が有意に増加し、CTEが維持されることを実証する。

## 【0210】

実施例17

18.1容積%タルク(30重量%)充填のPMDA//ODA/PPD 100//70/30ブロックコポリマー

比較例11と同様の方法で、比較例14で調製したプレポリマー186.87g部分を、13.13gのSF-310タルク(Lot M685, Kish Co., Mentor, OH)とブレンドした。この充填材含有PAA溶液を、比較例10に記載されるものと同様に仕上げ、約2000ポアズの粘度を得た。溶液を45ミクロンポリプロピレンスクリーンに通して加圧濾過し、真空下で脱気し、気泡を除去した。比較例10と同様に、フィルムをキャストおよび硬化した。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約30重量%であった。2.6ミル(66ミクロン)のフィルムが製造された。

## 【0211】

CTE、E'および破断点伸び率%を、比較例10の場合と同様に測定した。

## 【0212】

結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【0213】

## 実施例 18

18.1 容積%タルク(30重量%)充填のPMDA//ODA/PPD 100//70/30ブロックコポリマー

比較例11と同様の方法で、比較例14からのプレポリマー186.87g部分を、13.13gのFlextal 610(LOT M1085、Kish Co., Mentor, OH)とブレンドした。仕上げ、濾過、キャストイングおよび硬化は、比較例10に記載されるものと同様であった。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約30重量%であった。2.9ミル(74ミクロン)のフィルムが製造された。

## 【0214】

CTE、E'および破断点伸び率%を、比較例10の場合と同様に測定した。

## 【0215】

結果を表1に示す。

## 【0216】

## 実施例 19

25.6 容積%タルク(40重量%)充填のPMDA//ODA/PPD 100//70/30ブロックコポリマー

比較例15と同様の方法で、PMDA//ODA/PPD 100//70/30のブロックプレポリマーをSF310タルクとブレンドして、PIフィルム中約40重量%の充填量を達成した。仕上げ、濾過、キャストイングおよび硬化は、比較例10に記載されるものと同様であった。1.8ミル(46ミクロン)のフィルムが製造された。

## 【0217】

CTE、E'および破断点伸び率%を、比較例10の場合と同様に測定した。

## 【0218】

結果を表1に示す。

## 【0219】

## 実施例 20

34 容積%タルク(50重量%)充填のPMDA//ODA/PPD 100//70/30ブロックコポリマー

比較例14と同様の方法で、ブロックプレポリマーを、70/30のODA対PPDの比率で調製した。次いで、比較例11と同様の方法で、このプレポリマーの171.75g部分を、28.255gのSF310とブレンドして、PIフィルム中約50重量%の充填量を達成した。仕上げ、濾過、キャストイングおよび硬化は、比較例10に記載されるものと同様であった。1.5ミル(38ミクロン)のフィルムが製造された。

## 【0220】

CTE、E'および破断点伸び率%を、比較例10の場合と同様に測定した。

## 【0221】

結果を表1に示す。

## 【0222】

## 比較例 15

5.4 容積%タルク(10重量%)充填のPMDA//ODA/PPD 100//70/30ブロックコポリマー

## 【0223】

比較例15は、タルクが約5.5容積%未満である場合、貯蔵弾性率は有意に増加しないことを実証する。

## 【0224】

比較例14と同様の方法で、ブロックプレポリマーを、70/30のODA対PPDの比率で調製した。次いで、比較例11と同様の方法で、このプレポリマーの187.16g部分を、3.48gのSF310とブレンドし、PIフィルム中約10重量%の充填量を達成した。仕上げ、濾過、キャストイングおよび硬化は、比較例10に記載されるもの

10

20

30

40

50

と同様であった。１．７ミル（４３クロン）のフィルムが製造された。

【０２２５】

ＣＴＥ、Ｅ'および破断点伸び率％を、比較例１０の場合と同様に測定した。

【０２２６】

結果を表１に示す。

【０２２７】

実施例２１～２４は、本発明の組成物に追加的なモノマーを含ませても、なお望ましい特性を達成する能力を例示する。

【０２２８】

実施例２１

１８．１容積％（３０重量％）タルク充填のＰＭＤＡ／ＢＰＤＡ／／ＯＤＡ／ＰＰＤ ９５／５／／７０／３０ブロックコポリマー

比較例１４と同様の方法で、３９３．４ｇのＤＭＡＣ中、１４．９８８ｇのＰＰＤおよび２８．７２０ｇのＰＭＤＡからプレポリマーを製造し、続いて、３８６．８ｇのＤＭＡＣによって希釈し、次いで、６４．７５８ｇのＯＤＡ、次いで、６．７９６ｇのＢＰＤＡ（これを溶解／反応させた）、次いで、６４．９９８ｇのＰＭＤＡを添加し、続いて、４１．０ｇのＤＭＡＣを添加した。比較例１１と同様の方法で、このプレポリマーの１８６．８ｇ部分を、１３．１７ｇのＳＦ３１０タルク（Ｌｏｔ Ｍ６８５，Ｋｉｓｈ Ｃｏ．，Ｍｅｎｔｏｒ，ＯＨ）とブレンドし、比較例１０と同様に仕上げ、濾過し、次いで、比較例１０と同様に、フィルムをキャストし、硬化した。２．０ミル（５１ミクロン）のフィルムが製造された。

【０２２９】

ＣＴＥ、Ｅ'および破断点伸び率％を、比較例１０の場合と同様に測定した。

【０２３０】

結果を表１に示す。

【０２３１】

実施例２２

１２．６容積％（３０重量％）針状ＴｉＯ<sub>２</sub>充填のＰＭＤＡ／ＢＰＤＡ／／ＯＤＡ／ＰＰＤ ９５／５／／７０／３０ブロックコポリマー

実施例２１と同様の方法で、実施例２１からのプレポリマーの１７２．７ｇ部分を、実施例１６に記載のＴｉＯ<sub>２</sub>スラリーの２７．３ｇ部分とブレンドした。仕上げ、濾過、キャストおよび硬化は、比較例１０に記載されるものと同様であった。充填材の充填量は、ポリイミドフィルム中約３０重量％であった。２．２ミル（５６ミクロン）のフィルムが製造された。

【０２３２】

ＣＴＥ、Ｅ'および破断点伸び率％を、比較例１０の場合と同様に測定した。

【０２３３】

結果を表１に示す。

【０２３４】

実施例２３

１８．１容積％（３０重量％）タルク充填のＰＭＤＡ／ＢＰＤＡ／／ＯＤＡ／ＰＰＤ ７５／２５／／７０／３０ブロックコポリマー

比較例１４と同様の方法で、３７８．１ｇのＤＭＡＣ中、１４．４０７ｇのＰＰＤおよび２７．６０７ｇのＰＭＤＡからプレポリマーを製造し、続いて、４０１ｇのＤＭＡＣによって希釈し、次いで、６２．２４９ｇのＯＤＡ、次いで、３２．６６６ｇのＢＰＤＡ（これを溶解／反応させた）、次いで、４３．１０６ｇのＰＭＤＡを添加し、続いて、４１．０ｇのＤＭＡＣを添加した。比較例１１と同様の方法で、このプレポリマーの１８６．８ｇ部分を１３．１７ｇのＳＦ３１０タルク（Ｌｏｔ Ｍ６８５，Ｋｉｓｈ Ｃｏ．，Ｍｅｎｔｏｒ，ＯＨ）とブレンドし、比較例１０と同様に仕上げ、キャストし、硬化した。１．７ミル（４３ミクロン）のフィルムが製造された。

## 【0235】

C T E、E' および破断点伸び率%を、比較例10の場合と同様に測定した。

## 【0236】

結果を表1に示す。

## 【0237】

## 実施例24

12.6容積%(30重量%)針状TiO<sub>2</sub>充填のPMDA/BDPA//ODA/PPD 75/25//70/30ブロックコポリマー

実施例23と同様の方法で、実施例23からのプレポリマーの172.7g部分を、実施例16に記載のTiO<sub>2</sub>スラリーの27.3g部分とブレンドした。仕上げ、濾過、キャスト

10

## 【0238】

C T E、E' および破断点伸び率%を、比較例10の場合と同様に測定した。

## 【0239】

結果を表1に示す。

## 【0240】

以下の実施例は、ポリイミドフィルムの特性に及ぼす、高アスペクト比(3:1より高いアスペクト比)のプレートレット充填材に対する(アスペクト比3:1未満の)粒子の特性の影響を実証する。プレートレット充填材では、等重量充填量で、有利により高い弾性率およびより低いC T Eがもたらされる。(ここで留意すべきは、粒径分析(Horiba LA-930粒径分析器)によって、これらの2つの充填材の平均粒径は有意に異なるように見えるが(プレートレットは有意により大きい)、特性に及ぼす影響は、平均粒径の差異によるものよりも、主に充填材の形状によるものであると考えられているということである)。

20

## 【0241】

## 比較例16

PMDA//ODA中(40重量%)アスペクト比3:1未満のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(粒子)

PMDAおよびODAのポリアミド酸プレポリマーの1部分(DMAC中約20.6%で調製した。粘度約50ポアズ)を、Silver son(model L4RT-A)高剪断混合器中、粒子アルミナ充填材(Martoxid MZS-1, Albermarle Corporation)とブレンドした。アルミナの量は、最終的にポリイミド中アルミナ40重量%の充填量で最終ポリイミドフィルムを生じるように選択した。次いで、このポリアミド酸を、高トルク機械混合機/攪拌ブレードによって強力に混合しながら、DMAC中6重量%PMDA溶液を段階的に添加することによって、約537ポアズの粘度(#LV5スピンドルを備えたBrookfield DV-II+粘度計)までさらに反応させた(「仕上げた」)。その後、このポリマーをガラスプレートにキャストし、そして不粘着性フィルムが得られるまで約80℃に加熱した。フィルムを慎重にガラスから剥離し、そしてピンフレーム上に置き、循環式エアオープン中に置き、そして温度を320℃までゆっくり昇温させ、この温度で30分間保持した。次に、フィルムを320℃のオープンから取り出し、そして400℃のエアオープンに約5分間置いた。その後、ピンフレーム上のポリイミドフィルムをオープンから取り出し、室温まで冷却した。次いで、フィルムをピンフレームから分離した。

30

40

## 【0242】

E'を比較例10の場合と同様に測定した。C T Eは、試料を380℃まで加熱し、次いで冷却し、そして380℃まで再加熱し、そして再加熱時50℃~350℃の間で評価したことを除き、比較例10と同じ機器で、そして同じ速度で測定した。

## 【0243】

結果を表1に示す。

## 【0244】

50

## 実施例 25

PMDA / / ODA 中 ( 40 重量 % ) アスペクト比が 3 : 1 より大きい  $Al_2O_3$  ( プレート状 ) 。

## 【 0245 】

比較例 16 と同様の方法で、比較例 16 の粒子アルミナと同じ充填量で、PMDA / / ODA プレポリマーの 1 部分を、プレートレット状アルミナ ( Advanced Nanotechnology Limited , Australia からの「Platyl」) とブレンドし、502 ポアズの Brookfield 粘度まで仕上げた。比較例 16 と同様に、この充填ポリマー溶液をキャストし、熱硬化した。

## 【 0246 】

E' を比較例 10 の場合と同様に測定した。CTE は、比較例 16 と同じ機器で、そして同じ速度で測定した。

## 【 0247 】

結果を表 1 に示す。

## 【 0248 】

ここでは、一般的な記載または実施例において上記の活性の全てが必要とされるのではなく、特定の活性の一部は必要とされなくてもよく、そして記載される活性に加えて、さらなる活性が実行されてもよいという点に留意すべきである。なおさらに、各活性が記載される順番が、必ずしも、それらが実行される順番であるというわけではない。この明細書を読んだ後、当業者は、それらの特定のニーズまたは要求に対して、どの活性を使用することができるかを決定することができるであろう。

## 【 0249 】

上記明細書において、本発明は、特定の実施形態に関して説明された。しかしながら、当業者は、以下の請求の範囲において明かにされる本発明の範囲から逸脱することなく、様々な修正および変更を実行することができることを認識する。したがって、本明細書は、限定的な意味よりもむしろ、実例と見なされるべきであり、そして全てのそのような修正は、本発明の範囲内に含まれるように意図される。

## 【 0250 】

利益、他の利点および課題に対する解決策は、特定の実施形態に関しては上記に記載されている。しかしながら、利益、利点、課題に対する解決策、および利益、利点または解決策を生じさせるか、またはより明白とさせる任意の要素が、請求の範囲のいずれか、または全ての重要な、必要な、もしくは本質的な特徴または要素として解釈されるべきではない。

## 【 0251 】

量、濃度、あるいは他の値またはパラメーターが、範囲、好ましい範囲、または高い値および低い値のリストのいずれかとして記載される場合、これは、範囲が別々に開示されるかどうかにかかわらず、任意の高い範囲限界または好ましい値と、任意の低い範囲限界または好ましい値との任意の組から形成される全ての範囲を具体的に開示するものとして理解されるべきである。数値の範囲が本明細書に列挙される場合、特に明記しない限り、その範囲は、それらの終点と、その範囲内の全ての整数および分数を含むように意図される。範囲が定義される場合、本発明の範囲が、列挙された具体的な値に限定されるように意図されない。

## 【 0252 】

【表 1】

表1

|     | ポリアマー<br>(ODA/PPD比) | 充填材                | 重量%  | ポリアマーに関して<br>1.42 g/cc、針状TiO <sub>2</sub> に<br>関して4.2 g/cc、<br>タルクに関して2.75<br>g/cc、SiCに関して<br>3.22 g/ccの密度を<br>使用した等容積% | (他に明記され<br>ない限り)<br>50 °CでのE'<br>GPa | 300°CでのE',<br>GPa | 480°CでのE'<br>GPa | CTE MD,<br>ppm/C | CTE TD,<br>ppm/C | 破断までの引張<br>伸び率% MD/TD |
|-----|---------------------|--------------------|------|---|--------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| 1   | PMDA/ODA            | 針状TiO <sub>2</sub> | 34.3 | 15.00   | 5.7 (25°C)                           | 3.2               | 0.854 (500°C)    | 24.0             | 26.4             | 35.6 MD               |
| 2   | PMDA/ODA            | 針状TiO <sub>2</sub> | 24.7 | 10.00   | 6.2 (25°C)                           | 3.5               | 0.875 (500°C)    | 24.6             | 32.4             |                       |
| 3   | PMDA/ODA            | 針状TiO <sub>2</sub> | 42.5 | 20.00   | 6.14 (25°C)                          | 3.6               | 1.02 (500°C)     | 27.1             | 17.4             |                       |
| 4   | PMDA/ODA            | SiC繊維              | 20.1 | 10.00   | 5.3 (25°C)                           | 2.7               | 0.27 (500°C)     | 22.0             | 31.2             | 35.8 MD               |
| 比較1 | PMDA/ODA            | なし                 | 0    | 0.00  | 3.5 (25°C)                           | 1.8               | 0.4 (500°C)      | 38.4             | 39.6             |                       |
| 比較2 | PMDA/ODA            | 針状TiO <sub>2</sub> | 7    | 2.50  | 3.9 (25°C)                           | 2.1               | 0.51 (500°C)     | 38.0             | 38.6             |                       |
| 比較3 | PMDA/ODA            | 針状TiO <sub>2</sub> | 13.5 | 5.00  | 4.4 (25°C)                           | 2.3               | 0.55 (500°C)     | 31.0             | 36.8             |                       |
| 比較4 | PMDA/ODA            | 針状TiO <sub>2</sub> | 17.1 | 6.50  | 4.4 (25°C)                           | 2.4               | 0.61 (500°C)     | 30.0             | 33.8             |                       |



【表 2】

|      |                             |                    |      |       |             |     |              |      |      |         |
|------|-----------------------------|--------------------|------|-------|-------------|-----|--------------|------|------|---------|
| 比較5  | PMDA/ODA                    | 針状TiO <sub>2</sub> | 21.6 | 8.50  | 4.3 (25°C)  | 2.2 | 0.51 (500°C) | 32.9 | 34.1 |         |
| 比較6  | PMDA/ODA                    | 球状TiO <sub>2</sub> | 34.3 | 15.00 | 4.42 (25°C) | 2.2 | 0.48 (500°C) | 37.7 | 43.5 |         |
| 比較7  | BPDA/PPD                    | なし                 | 0    | 0.00  |             |     |              | 10.8 |      |         |
| 比較8  | BPDA/PPD                    | 針状TiO <sub>2</sub> | 33.7 | 14.64 |             |     |              | 23.0 |      |         |
| 比較9  | BPDA/PPD<br>全て剛性ロッド         | 針状TiO <sub>2</sub> | 33.7 | 14.64 |             |     |              |      |      | 6       |
| 比較10 | PMDA/ODA                    | なし                 | 0    | 0.00  | 2.9         |     | 0.29         | 43.0 | 42.0 |         |
| 比較11 | PMDA/ODA                    | タルク                | 10   | 5.42  | 3.0         |     | 0.21         | 29.0 | 23.0 | 126/136 |
| 5    | PMDA/ODA                    | タルク                | 24   | 14.02 | 5.7 (25°C)  |     |              | 25.4 |      |         |
| 6    | PMDA/ODA                    | タルク                | 30   | 18.08 | 5.8         |     | 0.78         | 24.0 | 23.0 | 178/181 |
| 7    | PMDA/ODA                    | タルク                | 30   | 18.08 | 5.4         |     | 0.86         | 21.0 | 19.0 | 171/148 |
| 8    | PMDA/ODA                    | タルク                | 50   | 34.00 | 8.9         |     | 1.20         | 11.0 | 13.0 | 56/73   |
| 9    | PMDA/ODA                    | タルク                | 60   | 43.60 | 11.1        |     | 1.96         | 8.0  | 9.0  | 42/56   |
| 10   | PMDA/ODA/PPD<br>ランダム(70/30) | タルク                | 30   | 18.08 | 7.1         |     | 1.17         | 13.0 | 17.0 | 63/41   |
| 11   | PMDA/ODA/PPD<br>ランダム(70/30) | 針状TiO <sub>2</sub> | 30   | 12.64 | 6.3         |     | 0.87         | 18.0 | 25.0 | 27/45   |
| 比較12 | PMDA/ODA/PPD<br>ランダム(70/30) | なし                 | 0    | 0.00  | 4.5         |     | 0.45         | 23.0 | 25.0 | 122/123 |

【 0 2 5 4 】

10

20

30

40

【表 3】

|      |                                  |                                    |       |       |  |             |     |  |              |      |      |         |
|------|----------------------------------|------------------------------------|-------|-------|--|-------------|-----|--|--------------|------|------|---------|
| 12   | PMDA/ODA                         | タルク10重量%<br>TiO <sub>2</sub> 20重量% |       |       |  | 7.3         |     |  | 0.94         | 21.0 | 29.0 | 69/72   |
| 13   | PMDA/ODA                         | タルク20重量%<br>TiO <sub>2</sub> 10重量% |       |       |  | 5.9         |     |  | 0.94         | 19.0 | 21.0 | 76/78   |
| 14   | PMDA/ODA/PPD<br>80/20            | 針状TiO <sub>2</sub>                 | 28.23 | 11.74 |  | 6.8 (25°C)  | 4.0 |  | 1.5 (500°C)  | 23.0 | 21.0 |         |
| 15   | PMDA/ODA/PPD<br>80/20            | 針状TiO <sub>2</sub>                 | 38.5  | 17.50 |  | 7.1 (25°C)  | 4.1 |  | 1.3 (500°C)  | 20.0 | 17.5 |         |
| 比較13 | PMDA/ODA/PPD<br>80/20            | なし                                 | 0     | 0.00  |  | 3.5         | 2.0 |  | 1.2 (500°C)  | 23.0 | 24.0 |         |
| 16   | PMDA/ODA/PPD<br>70/30            | 針状TiO <sub>2</sub>                 | 30    | 12.64 |  | 7.5         |     |  | 1.22         | 15.0 | 14.0 | 41/53   |
| 比較14 | PMDA/ODA/PPD<br>70/30            | なし                                 | 0     | 0.00  |  | 5.2         |     |  | 0.70         | 7.0  | 9.0  | 107/124 |
| 17   | PMDA/ODA/PPD<br>70/30            | タルク                                | 30    | 18.08 |  | 6.9         |     |  | 1.24         | 9.0  | 9.0  | 84/69   |
| 18   | PMDA/ODA/PPD<br>70/30            | タルク                                | 30    | 18.08 |  | 7.4         |     |  | 1.34         | 8.0  | 13.0 | 62/54   |
| 19   | PMDA/ODA/PPD<br>70/30            | タルク                                | 40    | 25.62 |  | 9.5         |     |  | 1.80         | 10.0 | 9.0  | 58/52   |
| 20   | PMDA/ODA/PPD<br>70/30            | タルク                                | 50    | 34.00 |  | 11.1        |     |  | 2.60         | 8.0  | 7.0  | 31/41   |
| 比較15 | PMDA/ODA/PPD<br>70/30            | タルク                                | 10    | 5.42  |  | 5.4         |     |  | 0.72         | 9.0  | 4.0  | 60/66   |
| 21   | PMDA/BPDA/ODA/PPD<br>95/5/70/30  | タルク                                | 30    | 18.08 |  | 9.7 (25°C)  |     |  | 1.42 (498°C) | 6.0  | 10.0 | 60/80   |
| 22   | PMDA/BPDA/ODA/PPD<br>95/5/70/30  | 針状TiO <sub>2</sub>                 | 30    | 12.64 |  | 8.3 (25°C)  |     |  | 1.26 (498°C) | 11.0 | 17.0 | 40/56   |
| 23   | PMDA/BPDA/ODA/PPD<br>75/25/70/30 | タルク                                | 30    | 18.08 |  | 10.9 (25°C) |     |  | 0.88 (498°C) | 8.0  | 11.0 | 51/38   |

【表 4】

|      |                                  |                                     |    |       |          |  |              |      |      |       |
|------|----------------------------------|-------------------------------------|----|-------|----------|--|--------------|------|------|-------|
| 24   | PMDA/BPDA/ODA/PPD<br>75/25/70/30 | 針状TiO <sub>2</sub>                  | 30 | 12.64 | 9 (25°C) |  | 0.61 (498°C) | 11.0 | 20.0 | 32/68 |
| 比較16 | PMDA/ODA                         | 粒状Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 40 |       | 4.1      |  | 0.28         | 52.0 |      |       |
| 25   | PMDA/ODA                         | プレート状Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 40 |       | 6.6      |  | 1.10         | 20.0 |      |       |

10

20

30

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2010/057379

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G73/10 C09D179/08 H01L21/77 H01L23/14 H01L23/29  
H05K1/03

ADD.

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)

C08G C09D H01L H05K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X,P       | WO 2009/142938 A1 (DU PONT [US]; AUMAN BRIAN C [US]; BOUSSAAD SALAH [US]; CARNEY THOMAS E) 26 November 2009 (2009-11-26)<br>claims<br>page 1, line 11<br>page 3, line 30 - line 31<br>----- | 1-15                  |
| X,P       | US 2009/288699 A1 (AUMAN BRIAN C [US] ET AL) 26 November 2009 (2009-11-26)<br>examples<br>-----   | 1-15                  |
| A         | US 6 620 339 B1 (SHIMIZU ITSUO [JP] ET AL) 16 September 2003 (2003-09-16)<br>examples<br>-----  | 1-15                  |
| X         | JP 2004 035825 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 5 February 2004 (2004-02-05)<br>paragraph [0001]; examples 1-2<br>-----   | 1-15                  |

☐ 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 document 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.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2011

Date of mailing of the international search report

19/04/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, Nuki

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/057379

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---------------------|---|--|
| WO 2009142938 A1                          | 26-11-2009          | US 2011056539 A1<br>WO 2009142940 A1<br>WO 2009143034 A1  | 10-03-2011<br>26-11-2009<br>26-11-2009   |
| US 2009288699 A1                          | 26-11-2009          | NONE  |  |
| US 6620339 B1                             | 16-09-2003          | DE 69811542 D1<br>EP 1064319 A1<br>WO 9933902 A1<br>JP 3978754 B2<br>JP 11193345 A<br>TW 457273 B | 27-03-2003<br>03-01-2001<br>08-07-1999<br>19-09-2007<br>21-07-1999<br>01-10-2001 |
| JP 2004035825 A                           | 05-02-2004          | NONE  |  |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 メレディス エル・ダンバー

アメリカ合衆国 4 3 1 1 0 オハイオ州 カナル ウィンチェスター ノース トリーン ストリート 6 9

(72)発明者 タオ ヒー

アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア州 ウィルミントン シュルーズベリー ドライブ 1 0 4

(72)発明者 コスタンティノス コータキス

アメリカ合衆国 1 9 0 6 3 ペンシルベニア州 メディア スプリングローン ドライブ 8 0 4

F ターム(参考) 4F071 AA60 AB20 AF15 AF20 AF62 AG02 AG28 AH12 BA02 BB02

BC01

4J002 CM041 DA016 DA026 DE136 DE146 DJ006 DJ046 FA016 FA046 FA076  
FD016 GQ00

4J043 QB31 RA35 SA06 SB02 TA22 TB02 UA032 UA121 UA122 UA131  
UA132 UA251 UA261 UA262 UA762 UB021 UB022 UB061 UB062 UB121  
UB122 UB151 UB161 UB221 UB241 UB281 UB282 UB292 UB301 UB302  
VA021 VA022 XA16 XA17 XA18 XA32 XB27 ZA32 ZA34 ZA35  
ZB47