

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4777471号
(P4777471)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int.Cl.		F I			
H05K	1/03	(2006.01)	H05K	1/03	670
C08J	5/18	(2006.01)	H05K	1/03	610N
B32B	27/34	(2006.01)	C08J	5/18	CFG
B32B	15/08	(2006.01)	B32B	27/34	
			B32B	15/08	J

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-180128 (P2010-180128)	(73) 特許権者	000219266
(22) 出願日	平成22年8月11日(2010.8.11)		東レ・デュポン株式会社
(62) 分割の表示	特願2005-88334 (P2005-88334) の分割		東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号
原出願日	平成17年3月25日(2005.3.25)	(74) 代理人	100077012
(65) 公開番号	特開2011-12270 (P2011-12270A)		弁理士 岩谷 龍
(43) 公開日	平成23年1月20日(2011.1.20)	(72) 発明者	沢崎 孔一
審査請求日	平成22年9月2日(2010.9.2)		愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュポン株式会社東海事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2004-97907 (P2004-97907)	(72) 発明者	小國 昌宏
(32) 優先日	平成16年3月30日(2004.3.30)		愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュポン株式会社東海事業場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	手柴 敏博
早期審査対象出願			愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュポン株式会社東海事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムおよびそれを基材とした銅張積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび3,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる1以上の芳香族ジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物および3,3'-4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる1以上の酸無水物成分とを使用して製造されるポリイミドフィルムであって、該ポリイミドフィルムが、粒子径が0.07~2.0μmである微細シリカを含み、島津製作所製TMA-50を使用し、測定温度範囲：50~200、昇温速度：10/minの条件で測定したフィルムの機械搬送方向(MD)の熱膨張係数 α_{MD} が10ppm/以上20ppm/以下の範囲にあり、前記条件で測定した幅方向(TD)の熱膨張係数 α_{TD} が3ppm/以上7ppm/以下の範囲にあり、前記微細シリカがフィルムに均一に分散されているポリイミドフィルムを基材とし、この上に厚みが1~10μmの銅を形成させた銅張積層体を有することを特徴とするCOF用基板。

【請求項2】

島津製作所製TMA-50を使用し、測定温度範囲：50~200、昇温速度：10/minの条件で測定したフィルムの機械搬送方向(MD)の熱膨張係数 α_{MD} が14ppm/以上18ppm/以下、前記条件で測定した幅方向(TD)の熱膨張係数 α_{TD} が3ppm/以上7ppm/以下の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のCOF用基板。

【請求項3】

微細シリカがフィルム樹脂重量当たり 0.03 ~ 0.30 重量%の割合でフィルムに均一に分散され、かつ表面には微細な突起が形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の COF 用基板。

【請求項 4】

微細シリカの平均粒子径が、0.10 μm 以上 0.90 μm 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の COF 用基板。

【請求項 5】

微細シリカの平均粒子径が、0.10 μm 以上 0.30 μm 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の COF 用基板。

【請求項 6】

微細シリカにより形成される突起数が 1mm^2 当たり $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ 個存在することを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の COF 用基板。

【請求項 7】

パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび 3,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる 1 以上の芳香族ジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物および 3,3'-4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる 1 以上の酸無水物成分とを使用して製造されるポリイミドフィルムであって、該ポリイミドフィルムが、粒子径が 0.07 ~ 2.0 μm である微細シリカを含み、島津製作所製 TMA-50 を使用し、測定温度範囲：50 ~ 200、昇温速度：10 /min の条件で測定したフィルムの機械搬送方向 (MD) の熱膨張係数 α_{MD} が 10 ppm/ 以上 20 ppm/ 以下の範囲にあり、前記条件で測定した幅方向 (TD) の熱膨張係数 α_{TD} が 3 ppm/ 以上 7 ppm/ 以下の範囲にあり、前記微細シリカがフィルムに均一に分散されているポリイミドフィルムを基材とし、この上に厚みが 1 ~ 10 μm の銅を形成させたことを特徴とする銅張積層体。

【請求項 8】

島津製作所製 TMA-50 を使用し、測定温度範囲：50 ~ 200、昇温速度：10 /min の条件で測定したフィルムの機械搬送方向 (MD) の熱膨張係数 α_{MD} が 14 ppm/ 以上 18 ppm/ 以下、前記条件で測定した幅方向 (TD) の熱膨張係数 α_{TD} が 3 ppm/ 以上 7 ppm/ 以下の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の銅張積層体。

【請求項 9】

パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび 3,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる 1 以上の芳香族ジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物および 3,3'-4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる 1 以上の酸無水物成分とを使用して製造されるポリイミドフィルムであって、該ポリイミドフィルムが、粒子径が 0.07 ~ 2.0 μm である微細シリカを含み、島津製作所製 TMA-50 を使用し、測定温度範囲：50 ~ 200、昇温速度：10 /min の条件で測定したフィルムの機械搬送方向 (MD) の熱膨張係数 α_{MD} が 10 ppm/ 以上 20 ppm/ 以下の範囲にあり、前記条件で測定した幅方向 (TD) の熱膨張係数 α_{TD} が 3 ppm/ 以上 7 ppm/ 以下の範囲にあり、前記微細シリカがフィルムに均一に分散されているポリイミドフィルム。

【請求項 10】

パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび 3,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる 1 以上の芳香族ジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物および 3,3'-4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる 1 以上の酸無水物成分とを使用して得られるフィルムを、140 以下の温度で 1.05 ~ 1.6 倍の延伸倍率 (MDX) で機械搬送方向に延伸し、機械搬送方向の延伸倍率の 1.1 ~ 1.5 倍の延伸倍率 (TDX) で幅方向に延伸処理する工程を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載された COF 用基板の製造方法

10

20

30

40

50

【請求項 11】

パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび3,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれる1以上の芳香族ジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物および3,3'-4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選ばれる1以上の酸無水物成分とを使用して得られるフィルムを、140以下の温度で1.05~1.6倍の延伸倍率(MDX)で機械搬送方向に延伸し、機械搬送方向の延伸倍率の1.1~1.5倍の延伸倍率(TDX)で幅方向に延伸処理する工程を含むことを特徴とする、請求項9に記載されたポリイミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、寸法安定性に優れ、ファインピッチ回路用基板、特にフィルム幅方向に狭ピッチに配線されるCOF(Chip on Film)用に好適なポリイミドフィルム及びそれを基材とした銅張積層体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

フレキシブルプリント基板や半導体パッケージの高繊細化に伴い、それらに用いられるポリイミドフィルムへの要求事項も多くなっており、例えば金属との張り合わせによる寸法変化やカールを小さくすること、およびハンドリング性の高いことなどが挙げられ、ポリイミドフィルムの物性として金属並の熱膨張係数を有すること及び高弾性率であること、さらには吸水による寸法変化の小さいフィルムが要求され、それに応じたポリイミドフィルムが開発されてきた。

20

【0003】

例えば弾性率を高めるためパラフェニレンジアミンを使用したポリイミドフィルムの例が知られている(特許文献1,2,3)。また高弾性を保持しつつ吸水による寸法変化を低減させるためパラフェニレンジアミンに加えピフェニルテトラカルボン酸二無水物を使用したポリイミドフィルムの例が知られている(特許文献4,5)。

【0004】

さらには金属との貼り合わせ工程での寸法変化を抑えるため、フィルムの機械搬送方向(以下MDという)の熱膨張係数をフィルムの幅方向(以下TDという)の熱膨張係数よりも小さく設定し異方性を持たせたポリイミドフィルムの例が記載されている。これは通常FPC工程では金属との貼り合わせをロールトゥロールで加熱して行うラミネーション方式が採用されており、この工程でのフィルムのMDにテンションがかかって伸びが生じ、一方TDには縮みが生じる現象を相殺させることを目的としている(特許文献6)。

30

【0005】

ところで近年、配線の微細化への対応で、銅貼り積層体は接着剤を用いない2層タイプ(ポリイミドフィルム上に銅層が直接形成)が採用されている。これはフィルム上へのめっき法により銅層を形成させる方法、銅箔上にポリアミック酸をキャストした後イミド化させる方法があるが、いずれもラミネーション方式のような熱圧着工程ではなく、したがってフィルムのMDの熱膨張係数をTDより小さくする必要は無くなり、さらには2層タイプで主流をしめるCOF用途では、フィルムのTDに狭ピッチで配線されるパターンが一般的で、逆にTDの熱膨張係数が大きいとチップ実装ボンディング時等で配線間の寸法変化が大きくなり、ファインピッチ化要求への対応が困難であった。これに対応するにはフィルムの熱膨張係数をシリコンに近似させるほどに小さくさせるのが理想であるが、銅との熱膨張差異が生じるのでチップ実装のボンディング時をはじめとする加熱される工程によりひずみが生じるという問題がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭60-210629号公報

50

- 【特許文献2】特開昭64-16832号公報
 【特許文献3】特開平1-131241号公報
 【特許文献4】特開昭59-164328号公報
 【特許文献5】特開昭61-111359号公報
 【特許文献6】特開平4-25434号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果なされたものであり、金属に近似した熱膨張係数を保持しつつ、フィルムTDの寸法変化を低減させることができるCOF用などのファインピッチ回路用基板に好適なポリイミドフィルムおよびそれを基材とした銅張り積層体の提供を目的とするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目標を達成するために、本発明のポリイミドフィルムは、フィルムの機械搬送方向(MD)の熱膨張係数 α_{MD} が $10 \sim 20 \text{ ppm/}$ 、幅方向(TD)の熱膨張係数 α_{TD} が $3 \sim 10 \text{ ppm/}$ であり、好ましくは α_{MD} が $14 \sim 18 \text{ ppm/}$ 、 α_{TD} が $3 \sim 7 \text{ ppm/}$ であることを特徴とする。

【0009】

- さらに、本発明ポリイミドフィルムは下記(1)～(5)を併せ持つことが好ましい。
- (1)フィルムの機械搬送方向(MD)と幅方向(TD)の引っ張り弾性率が共に 4.0 GPa 以上であること。
- (2)フィルムの機械搬送方向(MD)と幅方向(TD)の 200 加熱収縮率が共に 0.05% 以下であること。
- (3)粒子径が $0.07 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である無機粒子を主体とする粒子がフィルム樹脂重量当たり $0.03 \sim 0.30$ 重量%の割合でフィルムに均一に分散され、かつ表面には微細な突起が形成されていること。
- (4)無機粒子を主体とする粒子の平均粒子径が、 $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $0.90 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $0.30 \mu\text{m}$ 以下であること。
- (5)無機粒子を主体とする粒子により形成される突起数が 1 mm^2 当たり $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ 個存在すること。

20

30

【0010】

また、本発明銅張り積層体は、上記いずれかを特徴とするポリイミドフィルムを基材とし、この上に厚みが $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の銅を形成させることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明のポリイミドフィルムは、フィルムのTDへの配向を進ませることで、この方向の熱膨張係数を低く抑えることができ、かつMDの熱膨張係数は金属に近似した値を持ち、さらに加熱収縮率も低く、また高い引っ張り弾性率を保持している。

【発明を実施するための形態】

40

【0012】

本発明のポリイミドフィルムを製造するに際しては、まず芳香族ジアミン成分と酸無水物成分とを有機溶媒中で重合させることにより、ポリアミック酸溶液を得る。

【0013】

上記芳香族ジアミン類の具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ベンジジン、パラキシリレンジアミン、 $4,4'$ -ジアミノジフェニルエーテル、 $3,4'$ -ジアミノジフェニルエーテル、 $4,4'$ -ジアミノジフェニルメタン、 $4,4'$ -ジアミノジフェニルスルホン、 $3,3'$ -ジメチル- $4,4'$ -ジアミノジフェニルメタン、 $1,5$ -ジアミノナフタレン、 $3,3'$ -ジメトキシベンチジン、 $1,4$ -ビス(3メチル-5アミノフェニル)ベンゼンおよびこれらのアミド形成性誘導体が挙げら

50

れる。この中でフィルムの引っ張り弾性率を高くする効果のあるパラフェニレンジアミン、ベンジジン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミンの量を調整し、最終的に得られるポリイミドフィルムの引っ張り弾性率が4.0 GPa以上にすることが、ファインピッチ基板用として好ましい。

【0014】

上記酸無水物成分の具体例としては、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンジカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ピリジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸およびこれらのアミド形成性誘導体などの酸無水物が挙げられる。

10

【0015】

また、本発明において、ポリアミック酸溶液の形成に使用される有機溶媒の具体例としては、例えば、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系溶媒、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のホルムアミド系溶媒、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のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、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、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、-ブチロラクトンなどの非プロトン性極性溶媒を挙げることができ、これらを単独又は混合物として用いるのが望ましいが、さらにはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の使用も可能である。

20

【0016】

重合方法は公知のいずれの方法で行ってもよく、例えば

(1) 先に芳香族ジアミン成分全量を溶媒中に入れ、その後芳香族テトラカルボン酸類成分を芳香族ジアミン成分全量と当量になるよう加えて重合する方法。

【0017】

(2) 先に芳香族テトラカルボン酸類成分全量を溶媒中に入れ、その後芳香族ジアミン成分を芳香族テトラカルボン酸類成分と等量になるよう加えて重合する方法。

【0018】

(3) 一方の芳香族ジアミン化合物を溶媒中に入れた後、反応成分に対して芳香族テトラカルボン酸類化合物が95~105モル%となる比率で反応に必要な時間混合した後、もう一方の芳香族ジアミン化合物を添加し、続いて芳香族テトラカルボン酸類化合物を全芳香族ジアミン成分と全芳香族テトラカルボン酸類成分とがほぼ等量になるよう添加して重合する方法。

30

【0019】

(4) 芳香族テトラカルボン酸類化合物を溶媒中に入れた後、反応成分に対して一方の芳香族ジアミン化合物が95~105モル%となる比率で反応に必要な時間混合した後、芳香族テトラカルボン酸類化合物を添加し、続いてもう一方の芳香族ジアミン化合物を全芳香族ジアミン成分と全芳香族テトラカルボン酸類成分とがほぼ等量になるよう添加して重合する方法。

40

【0020】

(5) 溶媒中で一方の芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸類をどちらかが過剰になるよう反応させてポリアミド酸溶液(A)を調整し、別の溶媒中でもう一方の芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸類をどちらかが過剰になるよう反応させポリアミド酸溶液(B)を調整する。こうして得られた各ポリアミド酸溶液(A)と(B)を混合し、重合を完結する方法。この時ポリアミド酸溶液(A)を調整するに際し芳香族ジアミン成分が過剰の場合、ポリアミド酸溶液(B)では芳香族テトラカルボン酸成分を過剰に、またポリアミド酸溶液(A)で芳香族テトラカルボン酸成分が過剰の場合、ポリアミド酸溶液(B)では芳香族ジアミン成分を過剰にし、ポリアミド酸溶液(A)と(B)を混ぜ合わせこれら反応に使用される全芳香族ジアミン成分と全芳香族テトラカルボン酸類

50

成分とがほぼ等量になるよう調整する。

【0021】

なお、重合方法はこれらに限定されることはなく、その他公知の方法を用いてもよい。

【0022】

こうして得られるポリアミック酸溶液は、固形分を5～40重量%、好ましくは10～30重量%を含有しており、またその粘度はブルックフィールド粘度計による測定値で10～2000 Pa・s、好ましくは、100～1000 Pa・sのものが、安定した送液のために好ましく使用される。また、有機溶媒溶液中のポリアミック酸は部分的にイミド化されていてもよい。

【0023】

次に、本発明のポリイミドフィルムの製造方法について説明する。

【0024】

ポリイミドフィルムを製膜する方法としては、ポリアミック酸溶液をフィルム状にキャストし熱的に脱環化脱溶媒させてポリイミドフィルムを得る方法、およびポリアミック酸溶液に環化触媒及び脱水剤を混合し化学的に脱環化させてゲルフィルムを作成しこれを加熱脱溶媒することによりポリイミドフィルムを得る方法が挙げられるが、後者の方が得られるポリイミドフィルムの熱膨張係数を低く抑えることができるので好ましい。

【0025】

なお、このポリアミック酸溶液は、フィルムの易滑性を得るため必要に応じて、酸化チタン、微細シリカ、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウムおよびポリイミドフィラーなどの化学的に不活性な有機フィラーや無機フィラーを、含有することができる。この中では特に粒子径0.07～2.0 μmである微細シリカをフィルム樹脂重量当たり0.03～0.30重量%の割合でフィルムに均一に分散されることによって微細な突起を形成させるのが好ましい。粒子径0.07～2.0 μmの範囲であれば該ポリイミドフィルムの自動工学検査システムでの検査が問題なく適応できるので好ましい。添加量については、0.30重量%を越えると機械的強度の低下が見られ、また0.03重量%以下では、十分な易滑性効果が見られず好ましくない。また平均粒子径については、0.10 μm以上0.90 μm以下が好ましく、0.10 μm以上0.30 μm以下がより好ましい。平均粒子径が0.10 μm以下になると、フィルムの易滑性効果が低下するので好ましくなく、0.90 μm以上になると局所的に大きな粒子となって存在するので好ましくない。

【0026】

上記ポリアミック酸溶液は、環化触媒（イミド化触媒）、脱水剤およびゲル化遅延剤などを含有することができる。

【0027】

本発明で使用される環化触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族第3級アミン、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン、およびイソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどの複素環第3級アミンなどが挙げられるが、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種類のアミンを使用するのが好ましい。

【0028】

本発明で使用される脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などの脂肪族カルボン酸無水物、および無水安息香酸などの芳香族カルボン酸無水物などが挙げられるが、無水酢酸および/または無水安息香酸が好ましい。

【0029】

ポリアミック酸溶液からポリイミドフィルムを製造する方法としては、環化触媒および脱水剤を含有せしめたポリアミック酸溶液をスリット付き口金から支持体上に流延してフィルム状に成形し、支持体上でイミド化を一部進行させて自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体より剥離し、加熱乾燥/イミド化し、熱処理を行う。

【0030】

上記ポリアミック酸溶液は、スリット状口金を通してフィルム状に成型され、加熱され

10

20

30

40

50

た支持体上に流延され、支持体上で熱閉環反応をし、自己支持性を有するゲルフィルムと
なって支持体から剥離される。

【0031】

上記支持体とは、金属製の回転ドラムやエンドレスベルトであり、その温度は液体または
気体の熱媒によりおよび/または電気ヒーターなどの輻射熱により液体または気体の熱
媒によりおよび/または電気ヒーターなどの輻射熱により制御される。

【0032】

上記ゲルフィルムは、支持体からの受熱および/または熱風や電気ヒータなどの熱源か
らの受熱により30~200、好ましくは40~150に加熱されて閉環反応し、遊
離した有機溶媒などの揮発分を乾燥させることにより自己支持性を有するようになり、支
持体から剥離される。

10

【0033】

上記支持体から剥離されたゲルフィルムは、通常回転ロールにより走行速度を規制しな
がら走行方向に延伸される。機械搬送方向への延伸倍率(MDX)は、140以下の温
度で1.01~1.9倍、好ましくは1.05~1.6倍、さらに好ましくは1.05~
1.4倍で実施される。搬送方向に延伸されたゲルフィルムは、テンター装置に導入され
、テンタークリップに幅方向両端部を把持されて、テンタークリップと共に走行しなが
ら、幅方向へ延伸される。この時フィルムの機械搬送方向(MD)の延伸倍率に比べ幅方向
(TD)の延伸倍率を高く設定すること、具体的には幅方向の延伸倍率を機械搬送方向の
延伸倍率の1.1~1.5倍に設定することによってフィルムTDに配向勝ったフィルム
すなわちフィルムMDには金属に近似した熱膨張係数を保持しつつ、フィルムTDの熱膨
張係数を低く抑えたフィルムを得ることができる。これら範囲内にて両者の延伸倍率の調
整を行い、フィルムのTDの熱膨張係数 α_{TD} が3~10ppm/、フィルムのMDの
熱膨張係数 α_{MD} が10~20ppm/の範囲にするのが好ましく、 α_{TD} が3~7ppm/、 α_{MD} が14~18ppm/の範囲がより好ましい。

20

【0034】

上記の乾燥ゾーンで乾燥したフィルムは、熱風、赤外ヒーターなどで15秒から10分
加熱される。次いで、熱風および/または電気ヒーターなどにより、250~500の温
度で15秒から20分熱処理を行う。

【0035】

また走行速度を調整しポリイミドフィルムの厚みを調整するが、ポリイミドフィルムの
厚みとしては3~250 μ mが好ましい。これより薄くても厚くてもフィルムの製膜性が
著しく悪化するので好ましくない。

30

【0036】

このようにして得られたポリイミドフィルムをさらに200~500の温度でアニール
処理を行うことが好ましい。そうすることによってフィルムの熱リラックスが起こり加
熱収縮率を小さく抑えることができる。本発明ポリイミドフィルムの製法ではフィルムTD
への配向が強いため、その分この方向での加熱収縮率が高くなってしまいがちであるが
、アニール処理からの熱リラックスにより200での加熱収縮率をフィルムのMD、TD
共に0.05%以下に抑えることができるのでより一層高寸法精度が高くなり好ましい
。具体的には200~500の炉の中を、低張力下にてフィルムを走行させ、アニール
処理を行う。炉の中でフィルムが滞留する時間が処理時間となるが、走行速度を変えるこ
とでコントロールすることになり、30秒~5分の処理時間であることが好ましい。これ
より短いとフィルムに充分熱が伝わらず、また長いと過熱気味になり平面性を損なうので
好ましくない。また走行時のフィルム張力は10~50N/mが好ましく、さらには20
~30N/mが好ましい。この範囲よりも張力が低いとフィルムの走行性が悪くなり、ま
た張力が高いと得られたフィルムの走行方向の熱収縮率が高くなるので好ましくない。

40

【0037】

また、得られたポリイミドフィルムに接着性を持たせるため、フィルム表面にコロナ処
理やプラズマ処理のような電気処理あるいはブラスト処理のような物理的処理を行っても

50

よい。

【 0 0 3 8 】

銅の形成方法については、ポリイミドフィルム上にスパッタやメッキによって直接銅を形成する方法、ポリイミドフィルム上に接着剤を介して銅箔を張り合わせる方法があるが前者の方が銅厚みを制御でき、また寸法安定面でも有利で、電気特性面でも信頼性が高いので好ましい。

【 0 0 3 9 】

このようにして得られるポリイミドフィルム及びそれを基材とした銅張積層体は、フィルムのTDへの配向を進ませることで、この方向の熱膨張係数を低く抑えることができ、かつMDの熱膨張係数は金属に近似した値を持ち、さらに加熱収縮率も低く、また高い引っ張り弾性率を保持しているため、ファインピッチ回路用基板、特にフィルムのTDに狭ピッチに配線されるCOF (Chip on Film) 用に好適である。

10

【実施例】

【 0 0 4 0 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【 0 0 4 1 】

なお、実施例中PPDはパラフェニレンジアミン、4,4'-ODAは4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ODAは3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、PMDAはピロメリット酸二無水物、BPDAは3,3'-4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、DMAcはN,N-ジメチルアセトアミドをそれぞれ表す。

20

【 0 0 4 2 】

また、実施例中の各特性は次の方法で評価した。

【 0 0 4 3 】

(1) 熱膨張係数

島津製作所製TMA-50を使用し、測定温度範囲：50～200、昇温速度：10/minの条件で測定した。

【 0 0 4 4 】

(2) 加熱収縮率

20cm×20cmのフィルムを用意し、25、60%RHに調整された部屋に2日間放置した後のフィルム寸法(L1)を測定し、続いて200～60分間加熱した後再び25、60%RHに調整された部屋に2日間放置した後フィルム寸法(L2)を測定し、下記式計算により評価した。

30

$$\text{加熱収縮率} = - (L2 - L1) / L1 \times 100$$

【 0 0 4 5 】

(3) 引っ張り弾性率

エー・アンド・デイ製RTM-250を使用し、引張速度：100mm/minの条件で測定した。

【 0 0 4 6 】

(4) 粒度分布

島津製作所製SALD-2000Jを用い、極性溶媒に分散させた試料を測定した。

40

【 0 0 4 7 】

(5) 突起数

日立製作所製超高分解能電界放射型走査電子顕微鏡(UHR-FE-SEM)S-5000を使用し、フィルム表面を1万倍SEM写真を取り、突起をカウントした。尚SEM前処理としてPtをコートした。

【 0 0 4 8 】

(6) 摩擦係数(静摩擦係数)

JIS K-7125に準じて測定した。すなわち、スベリ係数測定装置SlipTester(株式会社テクノニーズ製)を使用し、フィルム処理面同士を重ね合わせて、その上に200gのおもりを載せ、フィルム的一方を固定、もう一方を100mm/分で引

50

っ張り、摩擦係数を測定した。

【0049】

(7) 銅配線形成したフィルムの、半田浴処理前後の寸法変化率、及びカール

(i) 銅層形成

35 mm幅(TD) × 120 mm幅(MD)のフィルム上に、ニッケル/クロム合金(ニッケル/クロム = 95/5)をスパッタリングし、0.03 μm厚のニッケル/クロム層を形成した。次に、このニッケル/クロム合金層の上に銅をスパッタリングし、0.1 μm厚の銅層を形成した。形成した銅層を電極に用い、硫酸銅鍍金液(硫酸銅五水和物200 g、硫酸100 g、塩酸0.10 ml、日本リーロナール製硫酸銅鍍金用添加剤17 ml、水1000 l)を用いて電解鍍金を施し、最終的に8 μm厚の銅層を形成した。

10

【0050】

(ii) フォトレジストパターン形成

得られた8 μm厚の銅層の上に、クラリアントジャパン製フォトレジストAZP4620をスピコート(ミカサ製1H-360S)にて1000 rpm × 5秒 + 1600 rpm × 30秒で塗布した。そして105 × 20分、オープン内で乾燥し、フォトレジスト中の溶媒を除去した。形成したフォトレジスト層は9 μm厚であった。

【0051】

次に、形成したフォトレジスト層を、フォトマスクを用いて露光した。フォトマスクにはTD方向に100 μmピッチ(配線幅55 μm/配線間隔45 μm)の配線が50本並んで形成されているものを用いた。露光量は400 mJ/cm²とした。

20

【0052】

露光後、クラリアントジャパン製フォトレジスト現像液AZ400Kを用い、AZ400K/水 = 90/10(重量比)水溶液を調合し、この調合液を現像液として25 × 4分浸漬 + 揺動現像し、目的とする100 μmピッチ配線状にフォトレジストを形成した。

【0053】

(iii) 銅エッチング

配線状にフォトレジストを形成した後、銅エッチング液として35重量%塩化鉄水溶液を用い、40 × 2分、銅エッチング液をスプレーノズルからシャワーしながらエッチング処理し、銅層を100 μmピッチ(配線幅50 μm/配線間隔50 μm)にパターンニングした。銅エッチング後、25 × 5分 × 2回浸漬 + 揺動水洗し、その後自然乾燥した。

30

【0054】

(iv) フォトレジスト除去

銅配線形成後、水酸化ナトリウム2.5重量%水溶液を用い、25 × 3分で浸漬 + 揺動剥離を行い、フォトレジストを溶解除去した。フォトレジスト除去後、25 × 5分 × 2回浸漬 + 揺動水洗し、その後自然乾燥した。

【0055】

(v) 錫鍍金

フォトレジスト除去後、シブレイファーイースト製無電解錫鍍金液LT34を用い、25 × 2分浸漬することで無電解錫鍍金を施した。無電解錫鍍金後、25 × 5分 × 2回浸漬 + 揺動水洗し、その後自然乾燥した。

40

【0056】

(vi) 寸法変化率、及びカール測定

錫鍍金後、TD方向の寸法を測定(L3)した。次に、250 の半田浴に30秒浸漬し、浸漬後に再びTD方向の寸法を測定(L4)した。半田浴による処理前後の寸法変化率を下記式により求めた。

$$\text{寸法変化率(\%)} = (L4 - L3) / L3 \times 100$$

【0057】

また、カールについては、半田浴による処理後に平坦な場所にサンプルを静置し、サンプルの端部の床からの反り上がり量を「カール」として評価した。

【0058】

50

【実施例 1】

500mlのセパブルプラスチックにDMAc 239.1gを入れ、ここにPPD 4.53g (0.042モル)、4,4'-ODA 21.53g (0.108モル)、BPDA 8.79g (0.030モル)、PMDA 26.06g (0.119モル)を投入し、常温常圧中で1時間反応させ、均一になるまで攪拌してポリアミック酸溶液を得た。

【0059】

続いて粒径0.08 μ m未満及び2 μ m以上が排除された平均径0.30 μ mのシリカのN,N-ジメチルアセトアミドスラリーを前記ポリアミド酸溶液に樹脂重量当たり0.03重量%添加し、十分攪拌、分散させた。

【0060】

その後このポリアミック酸溶液をマイナス5 $^{\circ}$ Cで冷却した後、ポリアミック酸溶液100重量%に対して無水酢酸15重量%と ϵ -ピコリン15重量%を混合した。

【0061】

この混合液を、90 $^{\circ}$ Cの回転ドラムに30秒流延させた後、得られたゲルフィルムを100 $^{\circ}$ Cで5分間加熱しながら、走行方向に1.1倍延伸した。次いで幅方向両端部を把持して、270 $^{\circ}$ Cで2分間加熱しながら幅方向に1.5倍延伸した後、380 $^{\circ}$ Cにて5分間加熱し、38 μ m厚のポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムを220 $^{\circ}$ Cに設定された炉の中で20N/mの張力をかけて1分間アニール処理を行った後、各特性を評価した。

フィルムMDの熱膨張係数 M_D : 15.8 ppm / 20

フィルムTDの熱膨張係数 T_D : 4.8 ppm /

200 $^{\circ}$ C 加熱収縮率 (MD) : 0.02%

200 $^{\circ}$ C 加熱収縮率 (TD) : 0.02%

引っ張り弾性率 (MD) : 6.0 GPa

引っ張り弾性率 (TD) : 6.6 GPa

シリカ添加量 : 0.03重量%

粒度分布 : 0.08 ~ 2.0 μ m

平均粒径 : 0.30 μ m

突起数 : 3.2×10^5 個 / mm²

寸法変化率 : 0.02% 30

カール : 2.5 mm

摩擦係数 : 0.90

【0062】

【実施例 2 ~ 15】

実施例 1 と同様の手順で、芳香族ジアミン成分および芳香族テトラカルボン酸成分の原料及び比率、シリカの添加量、平均粒子径を表 1、2、3 に示すように反応させ、それぞれポリアミック酸溶液を得た後、横方向・縦方向の延伸倍率を表 1、2、3 のように行い実施例 1 と同じ操作で得られたポリイミドフィルムの各特性評価を行い、表 1、2、3 にその結果を示した。

【0063】

10

20

30

40

【表 1】

実施例		1	2	3	4	5
各原料の比率 (モル比*)		PPD 28 4,4'-ODA 72 BPDA 20 PMDA 80				
延伸倍率(MDX) (TDX)		1.1 1.5	1.1 1.5	1.1 1.5	1.1 1.5	1.1 1.5
熱膨張係数(MD) (TD)	ppm/°C	15.8 4.8	15.8 4.8	15.8 4.8	15.8 4.8	15.8 4.8
加熱収縮率(MD) (TD)	%	0.02 0.02	0.02 0.02	0.02 0.02	0.02 0.02	0.02 0.02
引張弾性率(MD) (TD)	GPa	6.0 6.6	6.0 6.6	6.0 6.6	6.0 6.6	6.0 6.6
シリカ添加量	重量%	0.03	0.10	0.10	0.15	0.10
流度分布	μm	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0
平均粒径	μm	0.30	0.30	0.50	0.50	0.70
突起数	個/mm ²	3.2×10 ⁵	9.3×10 ⁵	7.7×10 ⁵	1.2×10 ⁶	5.8×10 ⁵
寸法変化率	%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
カール	mm	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
摩擦係数		0.90	0.72	0.75	0.42	0.51

【 0 0 6 4 】

10

20

【表 2】

実施例		6	7	8	9	10
各原料の比率 (モル比*)		PPD 25 4,4'-ODA 75 BPDA 20 PMDA 80				
延伸倍率(MDX) (TDX)		1.1 1.5	1.1 1.5	1.1 1.5	1.1 1.5	1.1 1.5
熱膨張係数(MD) (TD)	ppm/°C	16.4 6.0	16.4 6.0	16.4 6.0	16.4 6.0	16.4 6.0
加熱収縮率(MD) (TD)	%	0.01 0.01	0.01 0.01	0.01 0.01	0.01 0.01	0.01 0.01
引張弾性率(MD) (TD)	GPa	5.9 6.4	5.9 6.4	5.9 6.4	5.9 6.4	5.9 6.4
シリカ添加量	重量%	0.03	0.10	0.10	0.15	0.10
流度分布	μm	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0
平均粒径	μm	0.30	0.30	0.50	0.50	0.70
突起数	個/mm ²	4.1×10 ⁵	1.2×10 ⁶	7.3×10 ⁵	1.3×10 ⁶	6.4×10 ⁵
寸法変化率	%	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
カール	mm	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
摩擦係数		0.95	0.75	0.71	0.39	0.49

【 0 0 6 5 】

10

20

【表 3】

実施例		11	12	13	14	15
各原料の比率 (モル比*)		PPD 20 3,4'-ODA 80 BPDA 20 PMDA 80				
延伸倍率(MDX) (TDX)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱膨張係数(MD) (TD)	ppm/°C	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1
		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
加熱収縮率(MD) (TD)	%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
引張弾性率(MD) (TD)	GPa	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
シリカ添加量	重量%	0.03	0.10	0.10	0.15	0.10
流度分布	μm	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0	0.08~2.0
平均粒径	μm	0.30	0.30	0.50	0.50	0.70
突起数	個/mm ²	5.5×10 ⁵	1.2×10 ⁶	8.2×10 ⁵	1.4×10 ⁶	7.6×10 ⁵
寸法変化率	%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
カール	mm	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
摩擦係数		0.88	0.71	0.72	0.35	0.54

【0066】

*表中のモル比は、全芳香族ジアミン成分中におけるモル%及び全芳香族テトラカルボン酸類成分中におけるモル%をそれぞれ示す。

【0067】

[比較例1~4]

実施例1と同様の手順で、芳香族ジアミン成分および芳香族テトラカルボン酸成分、シリカの添加量、平均粒子径を表4に示す割合でそれぞれポリアミック酸溶液を得た後、横方向・縦方向の延伸倍率を表4のように行い実施例1と同じ操作で得られたポリイミドフィルムの各特性評価を行い、表4にその結果を示した。

【0068】

10

20

30

【表 4】

比較例		1	2	3	4
各原料の比率 (モル比*)		PPD 70 4,4'-ODA 30 BPDA 25 PMDA 75	PPD 25 4,4'-ODA 75 BPDA 20 PMDA 80		PPD 28 4,4'-ODA 72 BPDA 20 PMDA 80
延伸倍率(MDX) (TDX)		1.2 1.3	1.2 1.3	1.1 1.5	1.1 1.5
熱膨張係数(MD) (TD)	ppm/°C	7.5 6.0	12.3 13.2	16.4 6.0	15.8 4.8
加熱収縮率(MD) (TD)	%	0.03 0.02	0.02 0.01	0.01 0.01	0.02 0.02
引張弾性率(MD) (TD)	GPa	7.7 8.0	6.2 6.3	5.9 6.4	6.0 6.6
シリカ添加量	重量%	0.03	0.03	無し	無し
流度分布	μm	0.08~2.0	0.08~2.0	—	—
平均粒径	μm	0.30	0.30	—	—
突起数	個/mm ²	2.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	0	0
寸法変化率	%	0.02	0.06	0.02	0.02
カール	mm	9.7	4.7	3.3	2.5
摩擦係数		0.85	0.80	2.24	2.08

10

20

30

【0069】

*表中のモル比は、全芳香族ジアミン成分中におけるモル%及び全芳香族テトラカルボン酸類成分中におけるモル%をそれぞれ示す。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明のポリイミドフィルムは、ファインピッチ回路用基板、特にフィルムのTDに狭ピッチに配線されるCOF(Chip on Film)用に好適に用いることができる。

フロントページの続き

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2001-072781(JP,A)
特開昭61-264028(JP,A)
特開2003-335874(JP,A)
特開平05-237928(JP,A)
特開平05-025295(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K	1/00 - 1/18
B32B	15/00 - 15/20 27/00 - 27/42
C08J	5/18