

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第4974068号
(P4974068)

(45) 発行日 **平成24年7月11日(2012.7.11)**

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012.4.20)

(51) Int.Cl.

F I

C08G 73/10 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

C08G	73/10	
B32B	15/08	R
C08J	5/18	CFG
H05K	1/03	670Z
H05K	1/03	610N

譜求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-224024 (P2005-224024)
(22) 出願日 平成17年8月2日 (2005. 8. 2)
(65) 公開番号 特開2007-39528 (P2007-39528A)
(43) 公開日 平成19年2月15日 (2007. 2. 15)
審査請求日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)

(73) 特許権者 000219266
東レ・デュポン株式会社
東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号

(74) 代理人 100104950
弁理士 岩見 知典

(72) 発明者 石橋 忠司
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

(72) 発明者 横山 博一
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

審査官 井津 健太郎

[最終頁に続く](#)

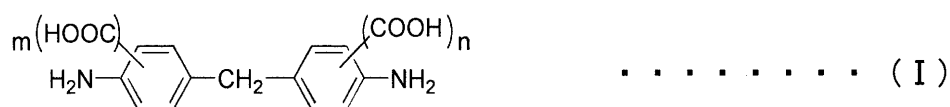
(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム、その製造方法およびフレキシブル回路基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されるカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを0.1~100モル%の割合で含有する芳香族ジアミンと、芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体とから合成されたポリアミック酸を熱的および／または化学的にイミド化することにより得られたポリイミドフィルムであって、下記方法で測定したヤング率が2.5Gpa以上7Gpa以下であり、かつ吸水率が3.4重量%以下、下記方法で測定した線膨張係数が45ppm/°C以下であることを特徴とするポリイミドフィルム。

【化 1】



(ただし、式中の m 、 n は 0 または 4 以下の整数であり、 $(m+n)$ は 1 以上の整数である)

(ヤング率：J I S K 7 1 1 3 に準じ、室温でO R I E N R E C 社製のテンシロン型引張試験器により、引張速度 3 0 0 mm / 分にて得られる張力-歪み曲線において初期立ち上がり部の勾配から求める、

吸水率：ポリイミドフィルムを蒸留水に48時間浸析後、表面の水分をふき取り、加熱重

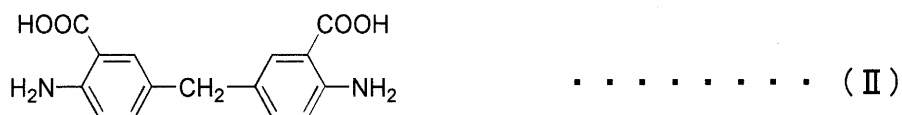
量減分析により室温から200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱された際に、50～200℃までの重量減少を吸水率とする、

線膨張係数：線膨張係数は島津社製TMA-50により、温度範囲50℃から200℃、昇温速度10℃/minの条件で測定する。）

【請求項2】

前記カルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンが下記一般式(II)で表される3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンであることを特徴とする請求項1記載のポリイミドフィルム。

【化2】

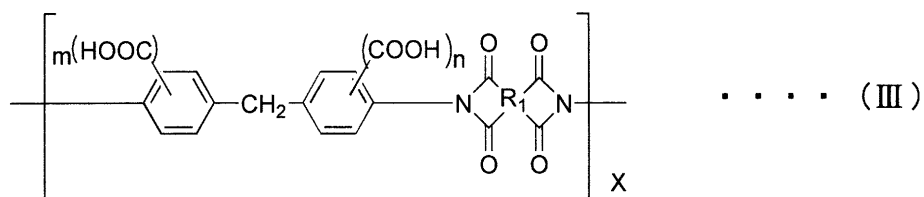


10

【請求項3】

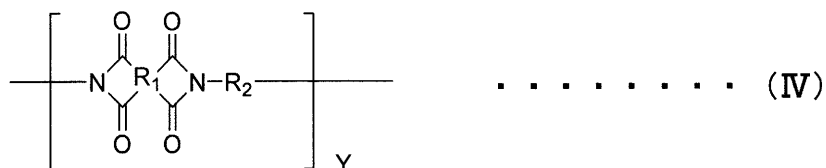
下記一般式(III)および(IV)で示される構造単位を有することを特徴とする請求項1または2記載のポリイミドフィルム。

【化3】



20

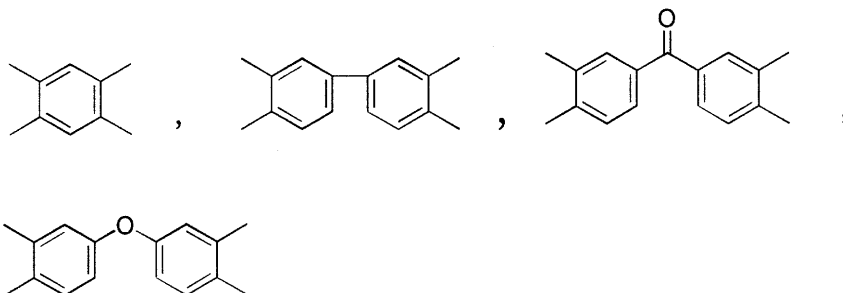
【化4】



30

(ただし、m、nは0または4以下の整数であり、(m+n)は1以上の整数であり、R₁は、下記一般式で示される基のいずれかであり、

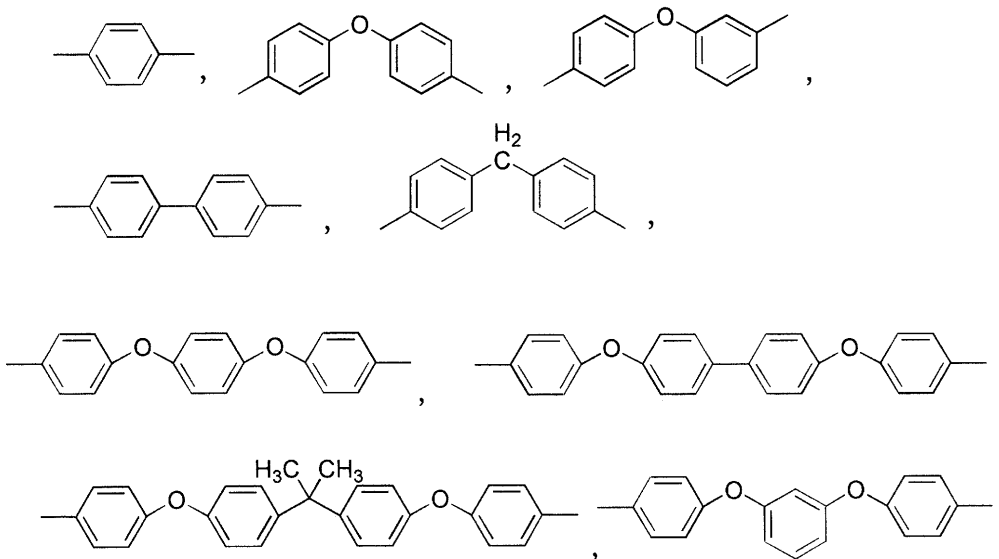
【化5】



40

式中のR₂は下記一般式で示される基のいずれかであり、

【化 6】



10

また、式中の X : Y のモル比は 0.1 : 99.9 ~ 100 : 0 である)

【請求項 4】

20

接着剤を介して銅箔と熱圧着した際に、下記の方法により測定した剥離強度が 15 N/cm 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルム。

(剥離強度：接着剤フィルムであるパイララックス R (デュポン社の登録商標) LF-0100 を用いて、ポリイミドフィルムと銅箔 (厚み 35 μ m、ジャパンエナジー社製 BAC-13-T) とを、180 $^{\circ}$ C、 4.4×10^7 Pa で、60 分間加熱圧着することにより得られた積層体を、JIS C5016-1994 に記載の方法で引き剥がした強さを剥離強度とする。)

【請求項 5】

カルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させ、次ぎにカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン以外の芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応することから得られるポリアミック酸を製膜した後、これを熱的および/または化学的にイミド化することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

30

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルムに接着剤を介して金属箔を圧着してなることを特徴とするフレキシブル回路基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、ハンドリング性、フレキシビリティおよび寸法安定性に優れ、また接着剤を介して金属箔と接着した場合に、極めて大きな剥離強度を得ることのできるポリイミドフィルム、その製造方法およびそれを利用したフレキシブル回路基板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムは、その優れた絶縁性と耐熱性から、例えば銅箔などの金属箔と接着剤を介し積層したフレキシブル回路基板用のベースフィルムなどの用途に幅広く利用されている。

【0003】

ポリイミドフィルムには、これに銅箔などの金属箔と接着剤を介し積層した金属箔との

50

剥離強度も要求される。しかし、剥離強度が十分でないため、長期的に使用された際に剥離することがあり、長期信頼性に欠けるという問題があった。この欠点を改良するために、ポリイミドフィルムに対するさまざまな電気、物理あるいは化学的処理が試みられてきたが、これらの処理はその処理工程に多くの試薬、時間、労力などを要するという問題があった。

【0004】

すなわち、ポリイミドフィルムの接着力を改質する方法としては、例えば、フィルム表面をプラズマ処理する方法（例えば、特許文献1参照）が知られているが、この場合には、プラズマ処理を施すことによって工程数が増えるという問題があった。

【0005】

また、シラン系カップリング剤を塗布したポリイミドフィルムを使用したフレキシブル金属箔張り積層板（例えば、特許文献2参照）も知られているが、この場合には、シラン系カップリング剤を塗布する工程数が増えるばかりか、シラン系カップリング剤がポリアミク酸からポリイミドに閉環する際の熱処理によって分解するため、接着力が低下してしまうという問題があった。

【0006】

ポリイミドフィルムは、上記剥離強度と共にハンドリング性とフレキシビリティのバランスが要求され、このためヤング率が2.5Gpa以上7Gpa以下の範囲にあることが好ましい。しかし、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸無水物からなるポリイミドフィルムのヤング率は2.5Gpa未満である。ヤング率を向上するためにパラフェニレンジアミン等の剛直性の高いモノマーを共重合したポリイミドフィルム（例えば、特許文献3）について知られているが、この場合にはヤング率は向上するものの、十分な剥離強度を得ることができなかった。

【0007】

ポリイミドフィルムは、上記剥離強度およびハンドリング性とフレキシビリティのバランスの他に、電子部品の高機能化に伴う寸法安定性が要求され、このため吸水率が3.4重量%以下、線膨張係数が45ppm/°C以下であることが好ましい。4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸無水物からなるポリイミドフィルムは、吸水率が3.4重量%以下、熱膨張係数が45ppm/°C以下であるが、この場合には十分な剥離強度を得ることができなかった。

【特許文献1】特開平8-41227号公報

【特許文献2】特開平6-336533号公報

【特許文献3】特開昭61-181833号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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、達成されたものである。

【0009】

したがって、本発明の第1の目的は、ハンドリング性、フレキシビリティおよび寸法安定性に優れ、さらには接着剤を介して金属箔と接着した場合の金属箔との剥離強度が高いポリイミドフィルムを得ることにある。

【0010】

また、本発明の第2の目的は、ポリイミドフィルムのヤング率、吸水率および線膨張係数を制御し、金属箔との剥離強度を向上させるための処理に、多くの試薬、時間、労力などを必要とせず、大量生産に適し、低コストでかつ高品質の高剥離強度ポリイミドフィルムを製造する方法を確立することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を達成するために、本発明のポリイミドフィルムは、下記一般式（I）で表

10

20

30

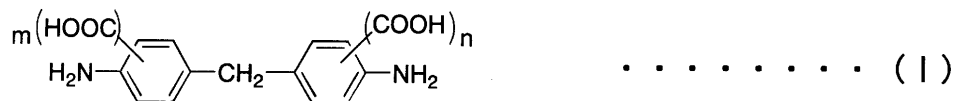
40

50

されるカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを0.1～100モル%の割合で含有する芳香族ジアミンと、芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体とから合成されたポリアミック酸を熱的および／または化学的にイミド化することにより得られたポリイミドフィルムであって、下記方法で測定したヤング率が2.5Gpa以上7Gpa以下であり、かつ吸水率が3.4重量%以下、下記方法で測定した線膨張係数が45ppm/℃以下であることを特徴とする。

【0012】

【化1】



10

【0013】

(ただし、式中のm、nは0または4以下の整数であり、(m+n)は1以上の整数である)

(ヤング率：JISK7113に準じ、室温でORIENREC社製のテンシロン型引張試験器により、引張速度300mm/分にて得られる張力-歪み曲線において初期立ち上がり部の勾配から求める、

吸水率：ポリイミドフィルムを蒸留水に48時間浸析後、表面の水分をふき取り、加熱重量減分析により室温から200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱された際に、50～200℃までの重量減少を吸水率とする

20

線膨張係数：線膨張係数は島津社製TMA-50により、温度範囲50℃から200℃、昇温速度10℃/minの条件で測定する。)

【0015】

さらに、前記カルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンが下記一般式(II)で表される3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンであることも好ましい。

【0016】

【化2】



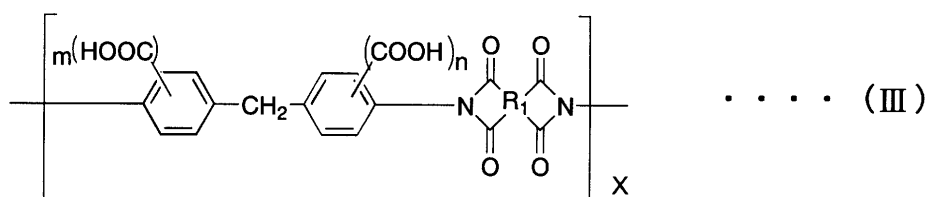
30

【0017】

また、下記一般式(III)および(IV)で示される構造単位を有すポリイミドフィルムであることも好ましい、

【0018】

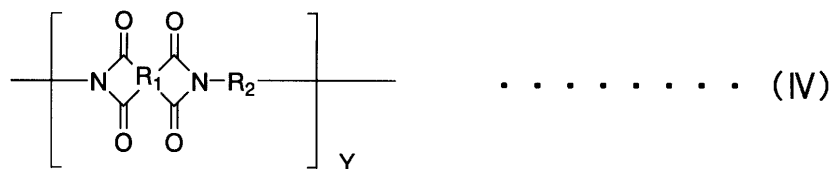
【化3】



40

【0019】

【化 4】



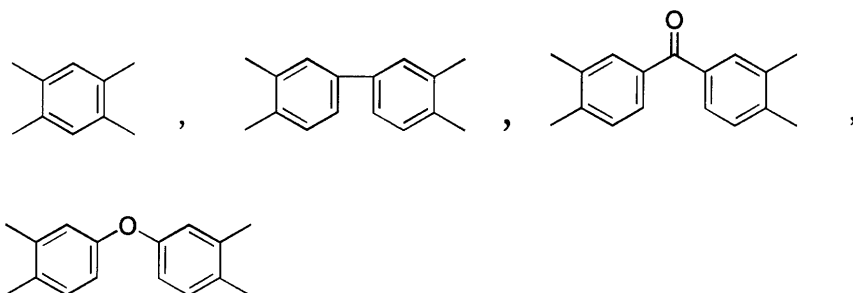
【0020】

(ただし、 m 、 n は0または4以下の整数であり、 $(m+n)$ は1以上の整数であり、 R_1 は、下記一般式で示される基のいずれかであり、

10

【0021】

【化 5】



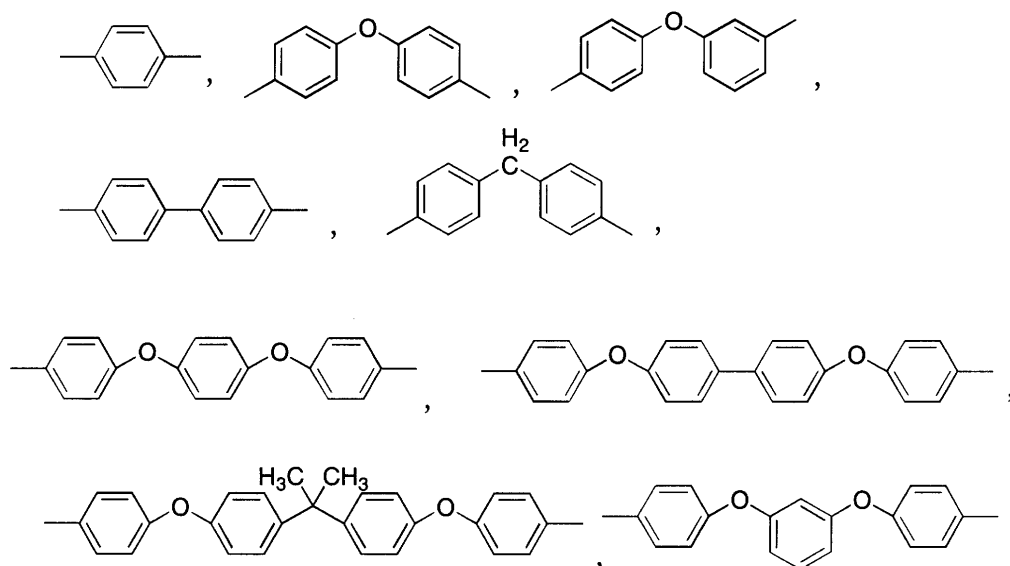
20

【0022】

式中の R_2 は下記一般式で示される基のいずれかであり、

【0023】

【化 6】



30

40

また、式中の $X : Y$ のモル比は $0.1 : 99.9 \sim 100 : 0$ である)

【0024】

さらに、接着剤を介して銅箔と熱圧着した際に、下記の方法により測定した剥離強度が 15 N/cm 以上である上記に記載のポリイミドフィルムも好ましい。

(剥離強度：接着剤フィルムであるパイララックス R (デュポン社の登録商標) LF-0100 を用いて、ポリイミドフィルムと銅箔 (厚み $35 \mu\text{m}$ 、ジャパンエナジー社製 BAC-13-T) とを、 180°C 、 $4.4 \times 10^7 \text{ Pa}$ で、60 分間加熱圧着することに

50

より得られた積層体を、J I S C 5 0 1 6 - 1 9 9 4 に記載の方法で引き剥がした強さを剥離強度とする。)

【0025】

さらに、本発明のポリイミドの製造方法は、カルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させ、次ぎにカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン以外の芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応することから得られるポリアミック酸を製膜した後、これを熱的および／または化学的にイミド化する上記に記載のポリイミドフィルムの製造方法である。

【0026】

また、本発明のフレキシブル回路基板は、上記に記載のポリイミドフィルムに接着剤を介して金属箔を圧着してなるものである。

10

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、ヤング率が2.5Gpa以上7Gpa以下の範囲にあってハンドリング性およびフレキシビリティに優れ、かつ吸水率が3.4重量%以下、線膨張係数が45ppm以下にあり寸法安定性に優れ、さらに接着剤を介して金属箔と接着した場合に、15N/cm以上の剥離強度を発現するポリイミドフィルムを得ることができ、このポリイミドフィルムは、長期信頼性に優れたフレキシブル回路基板用のベースフィルムとして利用することが可能である。

【0028】

20

また、ポリイミドフィルムのヤング率、吸水率および線膨張係数を制御し、金属箔との剥離強度を向上させるための処理に、多くの試薬、時間、労力などを必要とせず、大量生産に適し、低コストでかつ高品質の高剥離強度ポリイミドフィルムを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0030】

まず、本発明における物性の定義について説明する。

【0031】

30

すなわち、本発明でいうヤング率は、J I S K 7 1 1 3 に準じて、室温でO R I E N T E C 社製のテンシロン型引張試験器により、引張速度100mm/分にて得られる張力-歪み曲線において、初期立ち上がり部の勾配から求めた値である。

【0032】

ヤング率は、2.5Gpa以上7Gpa以下であることが必須要件であり、2.5Gpa未満の場合はハンドリング性を、7Gpaより大きい場合はフレキシビリティを、それぞれ損なうので好ましくない。

【0033】

本発明でいう吸水率は、ポリイミドフィルムを蒸留水に48時間浸析後、表面の水分をふき取り、加熱重量減分析により室温から200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱された際に、50～200℃までの重量減少から求めた値である。

40

【0034】

吸水率は3.4重量%以下であることが必須要件であり、3.4重量%より大きい場合には吸水により寸法安定性を損なうので好ましくない。

【0035】

本発明でいう線膨張係数は島津社製TMA-50により、温度範囲50℃から200℃、昇温速度10℃/minの条件で測定した値である。

【0036】

線膨張係数は45ppm以下であることが好ましく、一方、45ppmより大きい場合には寸法安定性を損なうので好ましくない。

50

【0037】

線膨張係数は、ポリアミック酸もしくはポリイミドフィルムに対し必要に応じて延伸を行うことによって、さらに低下させることが可能である。しかしながら、本発明では、延伸処理を施さない状態で、上記方法により測定した値を線膨張係数と定義する。この値はポリイミドフィルムが本質的に有する線膨張係数を的確に再現する。

【0038】

本発明でいう剥離強度とは、接着剤フィルムであるパイララックスR（デュポン社の登録商標）LF-0100を用いて、ポリイミドフィルムと銅箔（厚み35 μ m、ジャパンエナジー社製BAC-13-T）とを、180℃、450kg/cm²で60分間加熱圧着することにより得られた積層体を、JIS C5016-1994に記載の方法で引き剥がした強さである。

10

【0039】

剥離強度は、ポリイミドフィルムに対し必要に応じてプラズマ処理、コロナ処理などの電気処理や、物理、化学処理を行うことによって、さらに向上させることが可能である。しかしながら、本発明では、上記の処理を全く処理を施さない状態で、上記方法により測定した値を剥離強度と定義する。この値はポリイミドフィルムが本質的に有する剥離強度を的確に再現する。

【0040】

本発明のポリイミドフィルムの剥離強度は、好ましくは15N/cm以上である。一方、剥離強度が15N/cm未満の場合は、フレキシブル回路基板としての使用時に金属箔層の剥がれなどを生ずることがあるため好ましくない。

20

【0041】

本発明のポリアミック酸に使用される芳香族ジアミンは、カルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを含有することが必須の条件である。この芳香族ジアミンを含有しない場合は、得られたポリイミドフィルムが、目的とするヤング率および剥離強度を示さないからである。

【0042】

本発明のポリアミック酸に使用されるカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンの添加量は、0.1～100モル%、好ましくは1～10モル%の範囲とすることが重要である。

30

【0043】

すなわち、添加量が上記の範囲未満の場合は、目的とするヤング率および剥離強度が得られず、上記上限を越える場合には、ポリイミドフィルムの線膨張係数および吸水率が増加するため好ましくないからである。

【0044】

次に、本発明のポリイミドフィルムの構成成分について説明する。

【0045】

本発明のポリイミドフィルムにおけるポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とからなるポリアミック酸を前駆体としてなり、上記式(III)および(IV)に示される繰り返し単位で構成されるものである。

40

【0046】

ポリイミドフィルムの前駆体としてのポリアミック酸を形成する芳香族テトラカルボン酸類の具体例としては、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が挙げられる。ポリアミック酸の製造にあたっては、これらの芳香族テトラカルボン酸類の酸無水物が好ましく使用される。

【0047】

同じく前駆体としてのポリアミック酸を形成するカルボキシ-4,4'-ジアミノジフ

50

エニルメタン以外の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、ベンチジン、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れる。

【0048】

なお、上記カルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンのカルボキシル基の置換基数は多置換であってもかまわない。さらに、カルボキシル基の置換位置は任意の位置であり、その具体例としては2, 6'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンおよび2, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンが挙げられる。しかし、合成面での簡便さの観点から3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンであることは好ましい条件である。

10

【0049】

また、本発明において、ポリイミドフィルムの前駆体である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、γ-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

【0050】

本発明で用いるポリアミック酸の有機溶媒溶液（ポリアミック酸溶液）は、固形分として5～40重量%を含有するのが好ましく、10～30重量%を含有するのがより好ましい。またその粘度は、安定した送液のため、ブルックフィールド粘度計による測定値で10～2000 Pa・sの範囲が好ましく、100～1000 Pa・sの範囲がより好ましい。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。

30

【0051】

本発明においてポリアミック酸を構成する芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とは、それぞれのモル数が大略等しくなる割合で重合されるが、その一方が10モル%の範囲内で他方に対して過剰に配合されることが好ましく、5モル%の範囲内で他方に対して過剰に配合されることもより好ましい。

【0052】

重合反応は、有機溶媒中で攪拌そして／または混合しながら、0～80℃の温度の範囲で、10分～30時間連続して進められるのが好ましく、必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。両反応体の添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸類を添加することが好ましい。重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミック酸の有機溶媒溶液を製造するのに有効な方法である。

40

【0053】

また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封止剤を添加することによって、重合反応の制御を行ってもよい。

【0054】

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。

【0055】

50

本発明においては、回転粘度計で測定した25℃における粘度が10 Pa・s以上500 Pa・s以下程度のポリアミック酸溶液を調製する。本発明においてポリアミック酸溶液を得るための反応手順としては、有機極性溶媒中に芳香族ジアミンを添加し溶解したのち、芳香族テトラカルボン酸二無水物を添加する方法、または有機極性溶媒中に芳香族テトラカルボン酸二無水物を添加したのち、芳香族ジアミンを添加する方法などいずれの方法でも可能である。このとき芳香族テトラカルボン酸に無水物と芳香族ジアミンの添加量は、実質的に等モルとすることができる。

【0056】

また、カルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンとそれ以外の芳香族ジアミンを添加の順序は、これらを混合しテトラカルボン酸二無水物を反応させる方法、カルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン以外の芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させ、次ぎにカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させる方法およびカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させ、次ぎにカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン以外の芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応する方法が挙げられる。しかし、吸水率を3.4重量%以下、線膨張係数を45 ppm以下にするためカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させ、次ぎにカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン以外の芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応する方法が好ましい。

【0057】

前記ポリアミック酸溶液を支持体上にキャストして自己支持性のポリアミック酸フィルムを得る。次いで、得られたポリアミック酸フィルムの端部を固定し、200℃以上400℃以下の温度で熱処理を行うことによりポリイミドフィルムを得るのが好ましい。

【0058】

なお、ここでいう支持体とは、ガラス、金属、高分子フィルムなど平面を有し、ポリアミック酸をこの上にキャストした場合に、キャストされたポリアミック酸を支持することができるものを意味する。

【0059】

また、キャストとは、ポリアミック酸を支持体上に展開することを意味する。キャストの一例としては、バーコート、スピンコート、あるいは任意の空洞形状を有するパイプ状物質からポリアミック酸を押し出し、支持体上に展開する方法が挙げられる。

【0060】

得られたポリアミック酸をイミド化閉環環化させて芳香族ポリイミドフィルムにする際には、脱水剤と触媒を用いて脱水する化学閉環法、熱的に脱水する熱閉環法、あるいはその両者を併用した閉環法のいずれで行ってもよい。

【0061】

化学閉環法で使用する脱水剤としては、無水酢酸などの脂肪族酸無水物、フタル酸無水物などの酸無水物などが挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用するのが好ましい。

【0062】

また、触媒としては、ピリジン、ピコリン、キノリンなどの複素環式第3級アミン類、トリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、N,N-ジメチルアニリンなどの第3級アミン類などが挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用するのが好ましい。

【0063】

本発明のポリイミドフィルムの厚みは3~250 μmであることが望ましい。すなわち、厚みが3 μm未満では形状を保持することが困難となり、また250 μmを越えると屈曲性に欠けるため、フレキシブル回路基板用途には不向きである。

【0064】

ポリイミドフィルムは、延伸および未延伸のものをいずれも使用することができる。また、加工性改善などを目的として10重量%以下の無機質または有機質の添加物を含有す

ることも可能である。

【0065】

かくして得られる本発明のポリイミドフィルムは、ヤング率を3.5 Gpa以上7 Gpa以下、の範囲にあってハンドリング性およびフレキシビリティに優れ、かつ吸水率が3.4重量%以下、線膨張係数が45 ppm以下であり寸法安定性に優れ、さらに接着剤を介して金属箔に圧着された際の剥離強度が15 N/cm以上と高く、フレキシブル回路基板用ベースフィルムとして極めて有用である。

【0066】

すなわち、本発明のフレキシブル回路基板は、上記のポリイミドフィルムをベースフィルムとし、これに接着剤を介して金属箔を圧着することによって得られるが、ここで用いられる接着剤としては、アクリル系、ポリイミド系およびエポキシ系接着剤などが挙げられ、特に限定するものではない。

10

【0067】

また、接着剤を介して本発明のポリイミドフィルムと熱圧着される金属箔は銅箔であることが好ましいが、他の金属箔でもかまわない。

【0068】

かくして得られる本発明のフレキシブル回路基板は、長期的に高い剥離強度を維持し、長期信頼性に優れるという性能を発揮する。

【実施例】

【0069】

20

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中のヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度は、以下の方法により測定した値である。

【0070】

[ヤング率]

ヤング率は、JISK7113に準じて、室温でORIENTEC社製のテンシロン型引張試験器により、引張速度100 mm/分にて得られる張力-歪み曲線において、初期立ち上がり部の勾配から求めた。

【0071】

[吸水率]

吸水率は、ポリイミドフィルムを蒸留水に48時間浸析後、表面の水分をふき取り、加熱重量減分析により室温から200℃まで10℃/分の昇温速度で加熱された際に、50～200℃までの重量減少から求めた値である。

30

【0072】

[線膨張係数]

線膨張係数は、島津社製TMA-50により、温度範囲50℃から200℃、昇温速度10℃/minの条件で測定した値である。

【0073】

[剥離強度]

接着剤フィルムであるパイララックスR（デュポン社の登録商標）LF-0100を用いて、ポリイミドフィルムと銅箔（厚み35 μm、ジャパンエナジー社製BAC-13-T）とを、180℃、4.4×10⁷ Paで、60分間加熱圧着することにより得られた積層体を、JISC5016-1994に記載の方法で引き剥がした強さを剥離強度とする。

40

【0074】

[実施例1]

DCスターラーを備えた500 mlセパラブルフラスコ中に、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン3.28 g (11.45 mmol)とN,N'-ジメチルアセトアミド223.48 gとを入れ、ピロメリット酸二無水物2.50 g (11.45 mmol)を数回に分けて投入し窒素雰囲気下、室温で5時間攪拌した。次に、これに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル26.38 g (131.7 mmol)を

50

入れ、さらに30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物27.80g(127.5mmol)を数回に分けて投入した。1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(6wt%)12.56gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。

【0075】

得られたポリアミック酸100.00gを、株式会社キーエンス社製ハイブリットミキサーを用いて5分脱泡した。このポリアミック酸混合物の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成した。これを100℃で30分加熱し、自己保持性のポリアミック酸フィルムを得た。得られたフィルムを、200℃30分、300℃30分、400℃5分で熱処理を行い、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度を測定した結果を表1に示した。

10

【0076】

[実施例2]

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン5.27g(18.43mmol)とN,N'-ジメチルアセトアミド223.64gとを入れ、ピロメリット酸二無水物4.02g(18.43mmol)を数回に分けて投入し窒素雰囲気下、室温で5時間攪拌した。次ぎに、これに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル24.70g(123.3mmol)を入れ、さらに30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物25.98g(119.1mmol)を数回に分けて投入した。1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(6wt%)13.45gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。

20

【0077】

得られたポリアミック酸から、実施例1と同様の方法を用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度を測定した結果を表1に示した。

【0078】

[実施例3]

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン8.00g(27.96mmol)とN,N'-ジメチルアセトアミド223.85gとを入れ、ピロメリット酸二無水物6.99g(27.96mmol)を数回に分けて投入し窒素雰囲気下、室温で5時間攪拌した。次ぎに、これに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル22.40g(111.8mmol)を入れ、さらに30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物23.48g(107.7mmol)を数回に分けて投入した。1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(6wt%)13.82gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。

30

【0079】

得られたポリアミック酸から、実施例1と同様の方法を用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度を測定した結果を表1に示した。

40

【0080】

[比較例1]

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル38.48g(190mmol)、N,N'-ジメチルアセトアミド320.00gを入れ、窒素雰囲気下、室温で攪拌した。さらに30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物40.27g(185mmol)を数回に分けて投入した。1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(6wt%)22.01gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。

50

【0081】

得られたポリアミック酸から、実施例1と同様の方法を用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度を測定した結果を表1に示した。

【0082】

〔比較例2〕

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、パラフェニレンジアミン10.72g(99.1mmol)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル13.23g(66.1mmol)、N,N'-ジメチルアセトアミド223.01gを入れ、窒素雰囲気下、室温で攪拌した。さらに30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物34.96g(160.3mmol)を数回に分けて投入した。1時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(6wt%)6.31gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。

10

【0083】

得られたポリアミック酸から、実施例1と同様の方法を用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度を測定した結果を表1に示した。

【0084】

〔比較例3〕

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル24.70g(123.3mmol)とN,N'-ジメチルアセトアミド223.64gとを入れ、ピロメリット酸二無水物25.98g(119.1mmol)を数回に分けて投入し窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌した。次ぎに、これに3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン5.27g(18.43mmol)を入れ、さらに30分から1時間後にかけてをピロメリット酸二無水物4.02g(18.43mmol)数回に分けて投入した。5時間攪拌した後、ピロメリット酸二無水物のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(6wt%)4.67gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。

20

【0085】

得られたポリアミック酸から、実施例1と同様の方法を用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度を測定した結果を表1に示した。

30

【0086】

〔比較例4〕

DCスターラーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン8.00g(27.96mmol)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル22.40g(111.8mmol)を入れ、さらにN,N'-ジメチルアセトアミド223.85gとを入れた。これに30分から1時間後にかけてピロメリット酸二無水物30.47g(135.66mmol)を数回に分けて投入し窒素雰囲気下、室温で攪拌した。2時間後、ピロメリット酸二無水物のN,N'-ジメチルアセトアミド溶液(6wt%)3.37gを30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。

40

【0087】

得られたポリアミック酸から、実施例1と同様の方法を用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度を測定した結果を表1に示した。

【0088】

得られたポリアミック酸から、実施例1と同様の方法を用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ヤング率、吸水率、線膨張係数および剥離強度を測定した結果を表1に示した。

50

【0089】

【表1】

表1

	共重合比 (モル比)	重合様式	ヤング率 (GPa)	吸水率 (重量%)	線膨張 係数 (ppm)	剥離強度 (N/cm)
実施例1	ODA : MBA A : PMDA = 0.920 : 0.180 : 0.990	ブロック共重合 (MBAA先)	3.0	3.0	42.7	21.2
実施例2	ODA : MBA A : PMDA = 0.870 : 0.130 : 0.991	ブロック共重合 (MBAA先)	3.1	3.1	43.5	23.4
実施例3	ODA : MBA A : PMDA = 0.846 : 0.154 : 0.992	ブロック共重合 (MBAA先)	3.3	3.2	44.8	23.9
比較例1	ODA : MBA A : PMDA = 0.880 : 0.120 : 0.979	単独重合	2.0	3.0	40.0	1.9
比較例2	ODA : PPD : PMDA = 0.400 : 0.600 : 0.978	ランダム共重合	6.3	3.8	12.8	1.7
比較例3	ODA : MBA A : PMDA = 0.870 : 0.130 : 0.978	ブロック共重合 (ODA先)	2.8	3.5	51.8	23.1
比較例4	ODA : MBA A : PMDA = 0.800 : 0. 200 : 0.97 5	ランダム共重合	2.9	3.4	48.8	24.2

ODA : 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

MBAA : 3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

PMDA : ピロメリット酸二無水物

PPD : パラフェニレンジアミン

【0090】

表1の結果から明らかなように、本発明の3、3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを先に添加するブロック共重合から得られるポリイミドフィルム（実施例1～3）は、比較例1および2の、3、3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを共重合していないポリイミドフィルムに比べて、ヤング率が2.5Gpa以上7Gpa以下の範囲に制御され、かつ接着力が15N/cm以上と著しく改質されたものである。

【0091】

また、表1の結果から明らかなように本発明の3、3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを先に添加するブロック共重合から得られるポリイミドフィルム

(実施例 1～3) は、3、3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを後に添加するブロック共重合から得られる比較例 3 のポリイミドフィルムおよび 3、3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンをランダム共重合して得られる比較例 4 のポリイミドフィルムに比べて、吸水率が 3.4 重量% 以下、線膨張係数が 45 ppm 以下に改質されたものである。

【産業上の利用可能性】

【0092】

以上説明したように、本発明によれば、ヤング率が 2.5 Gpa 以上 7 Gpa 以下の範囲にあって、ハンドリング性およびフレキシビリティに優れ、また吸水率が 3.4 重量% 以下、線膨張係数が 45 ppm 以下であり寸法安定性に優れ、かつ接着剤を介して金属箔と接着した場合に、15 N/cm 以上の剥離強度を発現するポリイミドフィルムを得ることができ、このポリイミドフィルムは、長期信頼性に優れたフレキシブル回路基板用のベースフィルムとして利用することが可能である。

10

【0093】

また、本発明によれば、ポリイミドフィルムのヤング率、吸水率および線膨張係数を制御し、金属箔との剥離強度を向上させるための処理に、多くの試薬、時間、労力などを必要とせず、大量生産に適し、低コストでかつ高品質の高剥離強度ポリイミドフィルムを製造することができるため、この分野へ与える貢献度が高い。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭61-264023 (JP, A)

特開2006-176581 (JP, A)

特開2007-039527 (JP, A)

特開平11-080390 (JP, A)

特開2005-054172 (JP, A)

ORANOVA, T.I. et al, Characteristics of the synthesis and properties of copolyimides based on methylenedianthranilic acid, *Plasticheskie Massy*, 2002年, No.8, p.31-32

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/00-73/26

CAPLUS (STN)

REGISTRY (STN)