

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-255141

(P2008-255141A)

(43) 公開日 平成20年10月23日(2008.10.23)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|------------|-------------|
| C08J 5/18 (2006.01) | C08J 5/18 | 4F071 |
| B32B 15/088 (2006.01) | B32B 15/08 | 4F100 |
| B32B 15/08 (2006.01) | B32B 15/08 | J |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-95824 (P2007-95824)
 (22) 出願日 平成19年3月31日 (2007.3.31)

(71) 出願人 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (74) 代理人 100129610
 弁理士 小野 暁子
 (72) 発明者 山口 裕章
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 宇部興産株式会社高分子研究所内
 (72) 発明者 藪中 津介
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 宇部興産株式会社高分子研究所内
 Fターム(参考) 4F071 AA60 AG11 AH13 BB02 BC01
 4F100 AB17B AK49A EC18B EH66B GB43
 JK06 JL11 YY00A

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造方法およびポリイミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 得られるポリイミドフィルムの接着性のバラツキを低減させ、接着性を改良したポリイミドフィルムを安定に製造する方法を提供する。

【解決手段】 ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの片面または両面に、Si原子に結合するアルコキシ基の5%以上が加水分解されているシランカップリング剤を含み、実質的に水を含まない溶液を塗布し、これを加熱、イミド化してポリイミドフィルムを製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの片面または両面に、Si 原子に結合する加水分解性のアルコキシ基を含むシランカップリング剤を含む溶液を塗布し、これを加熱、イミド化する工程を有する、製造されるポリイミドフィルムの膜厚が7 μm以上30 μm以下のポリイミドフィルムの製造方法であって、

前記シランカップリング剤を含む溶液が実質的に水を含まず、

この溶液中のシランカップリング剤が、Si 原子に結合するアルコキシ基の5%以上が加水分解されたものであることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記溶液中のシランカップリング剤が、Si 原子に結合するアルコキシ基の5%~95%が加水分解されたものである請求項1に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記シランカップリング剤を含む溶液が、シランカップリング剤またはシランカップリング剤の有機溶媒溶液にアルコキシ基総量に対して5~100モル%の範囲で水を加えて、Si 原子に結合するアルコキシ基を加水分解させ、これに必要に応じて有機溶媒を加えたものである請求項1または2に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記シランカップリング剤が、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤及びメルカプト系シランカップリング剤より選ばれる少なくとも1成分を含む請求項1~3のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記シランカップリング剤を含む溶液が、酸触媒を含むことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 6】

請求項1~5のいずれかに記載の方法により製造されるポリイミドフィルム。

【請求項 7】

請求項6に記載のポリイミドフィルムの、製造時にシランカップリング剤を含む溶液を塗布した面に銅層を積層してなる銅張りポリイミドフィルム。

【請求項 8】

接着剤によりポリイミドフィルムに銅箔を接着してなる請求項7に記載の銅張りポリイミドフィルム。

【請求項 9】

スパッタリングまたは蒸着によりポリイミドフィルムに銅層を形成してなる請求項7に記載の銅張りポリイミドフィルム。

【請求項 10】

ポリイミドフィルムの膜厚が7 μm以上30 μm以下であり、90度剥離強度が0.7 N/mm以上である請求項8または9に記載の銅張りポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着性が改良されたポリイミドフィルムの製造方法に関する。また本発明は、ポリイミドフィルムおよび銅張りポリイミドフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度、電気特性、寸法安定性などに優れていることから、電気・電子デバイス分野、半導体分野などの分野で広く使用されている。例えば、フレキシブルプリント配線板(FPC)としては、ポリイミドフィルムの片面または両面に銅箔を積層してなる銅張り積層基板が使用されている。

【0003】

しかしながら、ポリイミドフィルムは接着性に問題があり、エポキシ樹脂系接着剤などの耐熱性接着剤を介して銅箔などの金属箔と接合する際に両者の接着を十分に高くすることができないことがあった。また、ポリイミドフィルムに金属蒸着やスパッタリングにより金属層を設けても、十分に剥離強度の大きな積層体を得られないことがあった。

【0004】

ポリイミドフィルムの接着性を改良する方法として、特許文献1には、ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルム（固化フィルム）の表面に、アミノシラン系、エポキシシラン系などの耐熱性表面処理剤（カップリング剤）の少なくとも一種を0.5重量%以上含有し、かつ水分含有率が20重量%以下である表面処理液を均一に塗布し、その後、前記表面処理液の塗布された固化フィルムを100～600の温度に加熱して、固化フィルムを形成しているポリアミック酸をイミド化すると共にフィルムを乾燥し熱処理するポリイミドフィルムの製造法が提案されている。また、特許文献2には、ポリアミド酸ワニスを流延、乾燥して得たポリアミド酸フィルムをシランカップリング剤溶液中に浸漬した後、加熱閉環（イミド化）するポリイミドフィルムの製造方法が提案されている。

10

【特許文献1】特公平6-2828号公報

【特許文献2】特開昭63-99281号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来、ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムは、ポリイミド前駆体溶液をステンレス基板、ステンレスベルトなどの支持体上に流延塗布し、自己支持性となる程度（通常のキュア工程前の段階を意味する）、例えば100～180で2～60分間程度加熱して製造されているが、自己支持性フィルムの両面にカップリング剤溶液を塗布する上記の方法では、フィルムの支持体と接する側の面（B面）とフィルムの支持体と接しない反対側の面（A面）とで接着性が異なってくることがある。

20

【0006】

また、近年、電子機器類の小型化、薄型軽量化が進み、それに伴って内部部品の小型化が求められている。フレキシブルプリント配線板（FPC）等として使用される銅張りポリイミドフィルムも更なる薄膜化が求められており、より薄いポリイミドフィルム、具体的には厚さ20μm以下、さらには15μm以下のポリイミドフィルムが使用されるようになってきている。このような薄いポリイミドフィルムの場合、ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの表面にカップリング剤溶液を塗布した後、この自己支持性フィルムを加熱、イミド化する上記の方法では、ポリイミドフィルムの接着性向上の効果にバラツキが生じることがあり、十分にポリイミドフィルムの接着性を向上させることができないこともある。

30

【0007】

このような比較的薄いポリイミドフィルムにおける接着性向上効果のバラツキの発生、A面とB面とでの接着性の差の発生は次の理由による。

【0008】

シランカップリング剤はSi原子に結合するアルコキシ基を含んでおり、このアルコキシ基が活性水素を有する化合物、例えば水と脱アルコール反応を経由して反応する。ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムにシランカップリング剤を含む溶液を塗布し、熱処理・イミド化して表面特性を変性させようとした場合、イミド化に伴って生成する水とカップリング剤とが反応することで表面変性が行われる。しかし、シランカップリング剤溶液の自己支持性フィルムへの染み込みの程度によっては、シランカップリング剤が反応することなく気化してしまい、その結果、所望の表面特性、接着性が得られなくなることがある。そして、このシランカップリング剤溶液の自己支持性フィルムへの染み込みは、自己支持性フィルム中の溶媒の残存量、乾燥温度や乾燥時間などによって微妙に異なってくる。つまり、このような製造工程条件の微妙な変化によって、得られるポリイミドフィルムの表面特性、接着性にバラツキを生じることになる。

40

50

【0009】

また、シランカップリング剤溶液の自己支持性フィルムへの染み込みは、フィルムの表面状態、自己支持性フィルムの製造時にフィルムの支持体と接する側の面（B面）であったか、フィルムの支持体と接しない反対側の面（A面）であったかによっても異なってくることもある。そのために、A面とB面とで接着性に差が生じることがある。

【0010】

膜厚が40 μ m程度の比較的厚いポリイミドフィルムであれば、このような接着性のバラツキが生じることが少ない。しかし、ポリイミドフィルムが薄い場合、このような問題が起こりやすい傾向がある。

【0011】

本発明の目的は、得られるポリイミドフィルムの接着性のバラツキを低減させ、接着性を改良したポリイミドフィルムを安定に製造する方法を提供することである。また、ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの製造時にフィルムの支持体と接する側の面（B面）とフィルムの支持体と接しない反対側の面（A面）とで接着性に差が殆どないポリイミドフィルムを製造する方法を提供することである。さらには、この方法により得られるポリイミドフィルムを用いた、剥離強度の大きな銅張りポリイミドフィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は以下の事項に関する。

【0013】

1. ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの片面または両面に、Si原子に結合する加水分解性のアルコキシ基を含むシランカップリング剤を含む溶液を塗布し、これを加熱、イミド化する工程を有する、製造されるポリイミドフィルムの膜厚が7 μ m以上30 μ m以下のポリイミドフィルムの製造方法であって、

前記シランカップリング剤を含む溶液が実質的に水を含まず、

この溶液中のシランカップリング剤が、Si原子に結合するアルコキシ基の5%以上が加水分解されたものであることを特徴とする方法。

【0014】

2. 前記溶液中のシランカップリング剤が、Si原子に結合するアルコキシ基の5%~95%が加水分解されたものである上記1に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【0015】

3. 前記シランカップリング剤を含む溶液が、シランカップリング剤またはシランカップリング剤の有機溶媒溶液にアルコキシ基総量に対して5~100モル%の範囲で水を加えて、Si原子に結合するアルコキシ基を加水分解させ、これに必要に応じて有機溶媒を加えたものである上記1または2に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【0016】

4. 前記シランカップリング剤が、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤及びメルカプト系シランカップリング剤より選ばれる少なくとも1成分を含む上記1~3のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【0017】

5. 前記シランカップリング剤を含む溶液が、酸触媒を含むことを特徴とする上記1~4のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【0018】

6. 上記1~5のいずれかに記載の方法により製造されるポリイミドフィルム。

【0019】

7. 上記6に記載のポリイミドフィルムの、製造時にシランカップリング剤を含む溶液を塗布した面に銅層を積層してなる銅張りポリイミドフィルム。

【0020】

8. 接着剤によりポリイミドフィルムに銅箔を接着してなる上記7に記載の銅張りポ

10

20

30

40

50

リイミドフィルム。

【0021】

9. スパッタリングまたは蒸着によりポリイミドフィルムに銅層を形成してなる上記7に記載の銅張りポリイミドフィルム。

【0022】

10. ポリイミドフィルムの膜厚が7 μ m以上30 μ m以下であり、90度剥離強度が0.7N/mm以上である上記8または9に記載の銅張りポリイミドフィルム。

【0023】

ここで、90度剥離強度は、銅張りポリイミドフィルムについて、引張速度50mm/分で90度剥離試験を行い、測定したものである。

【発明の効果】

【0024】

本発明では、ポリイミドフィルムの接着性を改良するために、Si原子に結合するアルコキシ基の5%以上、好ましくは5~95%を加水分解させ、シランール化したシランカップリング剤の溶液をポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの表面に塗布し、これを加熱、イミド化する。このシランカップリング剤の溶液は、シランカップリング剤またはシランカップリング剤の有機溶媒溶液に水を加えて、Si原子に結合するアルコキシ基の5%以上を加水分解させ、これに必要に応じて有機溶媒を加えて調製する。加える水の量はアルコキシ基の加水分解に必要な量であって、加水分解後、自己支持性フィルムの表面に塗布する時に溶液は実質的に水を含まないようにする。

【0025】

このようなシランカップリング剤の溶液を塗布することにより、例えば膜厚が7 μ m以上30 μ m以下、さらには8 μ m以上25 μ m以下、さらには10 μ m程度の薄いポリイミドフィルムであっても、製造工程条件の微妙な変化に影響されることなく、塗布量に見合う量、例えば理論残存率の90%以上の量のシランカップリング剤由来の化合物を確実に熱処理後のポリイミドフィルムに残存させることができるので、シランカップリング剤の優れた接着性改良効果を安定的に得ることができる。また、従来の方法とは違って、自己支持性フィルムの製造時にフィルムの支持体と接する側の面(B面)であっても、フィルムの支持体と接しない反対側の面(A面)であっても同じように、塗布量に見合う量のシランカップリング剤由来の化合物が熱処理後のポリイミドフィルムに残存するので、A面とB面とで接着性に差が生じることもない。

【0026】

したがって、本発明によれば、得られるポリイミドフィルムの接着性のバラツキが低減され、接着性を改良したポリイミドフィルムを安定に製造することができる。また、ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの製造時にフィルムの支持体と接する側の面(B面)とフィルムの支持体と接しない反対側の面(A面)とで接着性に差があまりない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】

【0027】

本発明においては、ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの片面または両面に、Si原子に結合するアルコキシ基の5%以上が加水分解されたシランカップリング剤を含み、実質的に水を含まない溶液を塗布した後、加熱、イミド化してポリイミドフィルムを製造する。

【0028】

ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムは、ポリイミドを与えるポリイミド前駆体の有機溶媒溶液に必要であればイミド化触媒、有機リン化合物や無機微粒子を加えた後、支持体上に流延塗布し、自己支持性となる程度(通常のキュア工程前の段階を意味する)にまで加熱して製造される。

【0029】

ポリイミド前駆体としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとから

10

20

30

40

50

製造されるものが好ましい。

【0030】

中でも、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下単にBPDAと略記することもある。）とパラフェニレンジアミン（以下単にPPDと略記することもある。）と場合によりさらに4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル（以下単にDADEと略記することもある。）とから製造されるポリイミド前駆体が好ましい。この場合、PPD/DADE（モル比）は100/0～85/15であることが好ましい。

【0031】

また、ピロメリット酸二無水物（以下単にPMDAと略記することもある。）あるいは3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物との組み合わせである芳香族テトラカルボン酸二無水物と、ベンゼンジアミンあるいはビフェニルジアミンなどの芳香族ジアミンとから製造されるポリイミド前駆体も好ましい。芳香族ジアミンとしては、パラフェニレンジアミン、あるいはPPD/DADEが90/10～10/90である芳香族ジアミン、あるいはトリジン（オルト体、メタ体）が好ましい。この場合、BPDA/PMDAは0/100～90/10であることが好ましい。

10

【0032】

また、ピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとから製造されるポリイミド前駆体も好ましい。この場合、DADE/PPDは90/10～10/90であることが好ましい。

20

【0033】

ポリイミド前駆体の合成は、有機溶媒中で、略等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとをランダム重合またはブロック重合することによって達成される。また、予めどちらかの成分が過剰である2種類以上のポリイミド前駆体を合成しておき、各ポリイミド前駆体溶液を一緒にした後反応条件下で混合してもよい。このようにして得られたポリイミド前駆体溶液はそのまま、あるいは必要であれば溶媒を除去または加えて、自己支持性フィルムの製造に使用することができる。

【0034】

ポリイミド前駆体溶液の有機溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、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が挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0035】

ポリイミド前駆体溶液には、必要に応じてイミド化触媒、有機リン含有化合物、無機微粒子などを加えてもよい。

【0036】

イミド化触媒としては、置換もしくは非置換の含窒素複素環化合物、該含窒素複素環化合物のN - オキシド化合物、置換もしくは非置換のアミノ酸化合物、ヒドロキシル基を有する芳香族炭化水素化合物または芳香族複素環状化合物が挙げられ、特に1, 2 - ジメチルイミダゾール、N - メチルイミダゾール、N - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - イミダゾール、5 - メチルベンズイミダゾールなどの低級アルキルイミダゾール、N - ベンジル - 2 - メチルイミダゾールなどのベンズイミダゾール、イソキノリン、3, 5 - ジメチルピリジン、3, 4 - ジメチルピリジン、2, 5 - ジメチルピリジン、2, 4 - ジメチルピリジン、4 - n - プロピルピリジンなどの置換ピリジンなどを好適に使用することができる。イミド化触媒の使用量は、ポリアミド酸のアミド酸単位に対して0.01 - 2倍当量、特に0.02 - 1倍当量程度であることが好ましい。イミド化触媒を使用することによって、得られるポリイミドフィルムの物性、特に伸びや端裂抵抗が向上するので好ましい。

40

【0037】

有機リン含有化合物としては、例えば、モノカプロイルリン酸エステル、モノオクチルリン酸エステル、モノラウリルリン酸エステル、モノミスチルリン酸エステル、モノセチルリン酸エステル、モノステアリルリン酸エステル、トリエチレングリコールモノトリ

50

デシルエーテルのモノリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノラウリルエーテルのモノリン酸エステル、ジエチレングリコールモノステアリルエーテルのモノリン酸エステル、ジカプロイルリン酸エステル、ジオクチルリン酸エステル、ジカプリルリン酸エステル、ジラウリルリン酸エステル、ジミリスチルリン酸エステル、ジセチルリン酸エステル、ジステアリルリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノネオペンチルエーテルのジリン酸エステル、トリエチレングリコールモノトリデシルエーテルのジリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノラウリルエーテルのジリン酸エステル、ジエチレングリコールモノステアリルエーテルのジリン酸エステル等のリン酸エステルや、これらリン酸エステルのアミン塩が挙げられる。アミンとしてはアンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0038】

無機微粒子としては、微粒子状の二酸化チタン粉末、二酸化ケイ素（シリカ）粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化アルミニウム（アルミナ）粉末、酸化亜鉛粉末などの無機酸化物粉末、微粒子状の窒化ケイ素粉末、窒化チタン粉末などの無機窒化物粉末、炭化ケイ素粉末などの無機炭化物粉末、および微粒子状の炭酸カルシウム粉末、硫酸カルシウム粉末、硫酸バリウム粉末などの無機塩粉末を挙げることができる。これらの無機微粒子は二種以上を組合せて使用してもよい。これらの無機微粒子を均一に分散させるために、それ自体公知の手段を適用することができる。

【0039】

ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムは、上記のようなポリイミド前駆体の有機溶媒溶液、あるいはこれにイミド化触媒、有機リン含有化合物、無機微粒子などを加えたポリイミド前駆体溶液組成物を支持体上に流延塗布し、自己支持性となる程度（通常のキュア工程前の段階を意味する）、例えば支持体上より剥離することができる程度であり、温度100～180 で2～60分間程度加熱して製造される。ポリイミド前駆体溶液は、ポリイミド前駆体を10～30質量%程度含むものが好ましい。また、ポリイミド前駆体溶液としては、ポリマー濃度が8～25質量%程度であるものが好ましい。支持体としては、例えばステンレス基板、ステンレスベルトなどが使用される。

【0040】

本発明では、剥離された自己支持性フィルムの片面または両面にシランカップリング剤の溶液をほぼ均一に、好ましくは均一にきれいに塗布する必要がある。そのため自己支持性フィルムは、フィルムの片面または両面にシランカップリング剤の溶液をほぼ均一に、好ましくは均一にきれいに塗布できるフィルムであり、このような状態のフィルムが得られるように加熱温度や加熱時間などの加熱条件を適宜選択する必要がある。このようなフィルムを得るために自己支持性フィルム中に含まれる溶媒やポリイミド前駆体のイミド化をコントロールする必要がある。

【0041】

その加熱減量が20～40質量%の範囲にあること、さらに加熱減量が20～40質量%の範囲で且つイミド化率が8～40%の範囲にあることが、自己支持性フィルムの力学的性質が十分となり、自己支持性フィルムの上面にシランカップリング剤の溶液をきれいに塗布しやすくなり、イミド化後に得られるポリイミドフィルムに発泡、亀裂、クレーズ、クラック、ひびワレなどの発生が観察されないために好ましい。

【0042】

なお、上記の自己支持性フィルムの加熱減量とは、測定対象のフィルムを420 で20分間乾燥し、乾燥前の重量W1と乾燥後の重量W2とから次式によって求めた値である。

【0043】

$$\text{加熱減量 (質量\%)} = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

また、上記の自己支持性フィルムのイミド化率は、特開平 9 - 3 1 6 1 9 9 記載のカールフィッシャー水分計を用いる手法で求めることができ、例えば、IR (ATR) で測定し、フィルムとフルキュア品との振動帯ピーク面積の比を利用して、イミド化率を算出することができる。振動帯ピークとしては、イミドカルボニル基の対称伸縮振動帯やベンゼン環骨格伸縮振動帯などを利用できる。

【0044】

本発明においては、このようにして得られた自己支持性フィルムの片面または両面に、Si 原子に結合するアルコキシ基の 5 % 以上が加水分解されたシランカップリング剤を含み、実質的に水を含まない溶液を塗布する。アルコキシ基の加水分解率 (加水分解されたアルコキシ基の割合) は 5 % ~ 9 5 % が好ましく、1 0 % ~ 7 0 % がより好ましく、1 5 % ~ 6 0 % がさらに好ましく、3 0 ~ 6 0 % が特に好ましい。アルコキシ基の加水分解率が 1 0 0 % のシランカップリング剤を得ようとする、溶液中に未反応の水が残りやすくなるので、加水分解率は 9 5 % 以下であることが好ましい。

10

【0045】

この塗布液は、シランカップリング剤またはシランカップリング剤の有機溶媒溶液にアルコキシ基を加水分解するのに必要な量の水を加えて、Si 原子に結合するアルコキシ基の 5 % 以上を加水分解させ、これに必要に応じて有機溶媒を加えて調製する。アルコキシ基を加水分解すると、ヒドロキシシランと対応するアルコールが生成する。

【0046】

シランカップリング剤としては、特に限定されないが、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤などより選ばれる少なくとも 1 成分を用いることができる。

20

【0047】

シランカップリング剤としては、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤；
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 N - (アミノカルボニル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 N - [(フェニルアミノ) - エチル] - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤；
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤が好ましい。また、加水分解しやすいので、アルコキシ基としてメトキシ基を含むシランカップリング剤が好ましい。カップリング剤としては、特に N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。

30

【0048】

シランカップリング剤溶液の有機溶媒としては、ポリイミド前駆体溶液の有機溶媒 (自己支持性フィルムに含有されている溶媒) と同じものを挙げることができる。有機溶媒は、ポリイミド前駆体溶液と相溶する溶媒であることが好ましく、ポリイミド前駆体溶液の有機溶媒と同じものが好ましい。有機溶媒は 2 種以上の混合物であってもよい。

40

【0049】

加水分解のために加える水の量は、シランカップリング剤のアルコキシ基総量に対して 5 ~ 1 0 0 モル %、好ましくは 5 ~ 9 5 モル %、より好ましくは 1 0 ~ 7 0 モル %、さらに好ましくは 1 5 ~ 6 0 モル %、特に好ましくは 3 0 ~ 6 0 モル % の範囲が好ましい。水の量がアルコキシ基総量に対して 5 モル % 未満では、十分な効果を得ることができない。一方、1 0 0 モル % を超えると、塗布液中に未反応の水が残ることになり、塗布液の表面張力が上がってはじき等が見られたり、ポリアミック酸のイミド化反応が阻害されたりすることがあり、得られるポリイミドフィルムの特性が低下することがある。加える水の量

50

は、アルコキシ基総量に対して30～60モル%、特に40～50モル%程度であることが好ましい。

【0050】

また、加水分解反応を促進するために、酸触媒を加えることもできる。使用する酸触媒は弱酸であれば特に限定されないが、酢酸、シュウ酸、テトラカルボン酸、トリカルボン酸などのカルボン酸などの有機酸などの酸性分を挙げることができる。酸触媒の添加量は、水の量に対して0.01～1モル%程度が好ましい。

【0051】

加水分解反応は、シランカップリング剤の濃度を塗布液と同じに調整して行うこともできるが、濃度が低いので反応に時間がかかる傾向がある。そのため、シランカップリング剤の濃度が10～100重量%の溶液、好ましくは15～50重量%の溶液を出発反応液として加水分解反応を行い、反応後、これに有機溶媒を加えてシランカップリング剤の濃度を調整し、塗布液とすることが好ましい。加水分解反応は、反応温度40～100、好ましくは50～70の範囲で、1～10時間程度行えばよい。

10

【0052】

塗布液のシランカップリング剤の濃度としては、加水分解前の濃度に換算して0.1～10重量%が好ましく、0.5～5重量%が特に好ましい。0.1重量%未満では、十分な効果を得ることが難しくなる。一方、シランカップリング剤の濃度が高くなりすぎると、フィルム表面にシランカップリング剤由来の変性層が堆積したり、得られるポリイミドフィルムに好ましくない着色が見られたりすることがある。

20

【0053】

本発明において自己支持性フィルムに塗布するシランカップリング剤の溶液は、実質的に水を含まないものである。塗布液が水を多く含むと、塗工する際に問題が起こることがあり、また、得られるポリイミドフィルムの特性が低下することもある。

【0054】

カップリング剤の有機溶媒溶液の回転粘度(測定温度25で回転粘度計によって測定した溶液粘度)は0.5～50000センチポイズであることが好ましい。

【0055】

また、シランカップリング剤を含む溶液には、塗工時の弾きや掠れを防止するために、界面活性剤を加えることができる。界面活性剤としては、シリコン系、フッ素系、炭化水素系などの界面活性剤が挙げられる。特に、高温で揮発性のある界面活性剤が好ましい。また、必要に応じて他の添加成分を加えてもよい。

30

【0056】

塗布液は酸触媒を含むことが好ましい。酸触媒を含むことにより、さらに接着性に優れるものを得ることが出来る。

【0057】

加水分解されたシランカップリング剤を含む溶液の塗布量は適宜決めることができ、例えば、自己支持性フィルムの支持体と接していた側の面、その反対側の面ともに、1～50g/m²が好ましく、2～30g/m²がさらに好ましく、3～20g/m²が特に好ましい。塗布量は、両方の面が同じであってもよいし、異なってもよい。

40

【0058】

加水分解されたシランカップリング剤を含む溶液の塗布は、公知の方法を用いることができ、例えば、グラビアコート法、スピンコート法、シルクスクリーン法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法などの公知の塗布方法を挙げることができる。

【0059】

本発明においては、次いで、シランカップリング剤の溶液を塗布した自己支持性フィルムを加熱処理してポリイミドフィルムを得る。

【0060】

加熱処理は、最初に約100～400の温度においてポリマーのイミド化および溶媒

50

の蒸発・除去を約 0.05 ~ 5 時間、特に 0.1 ~ 3 時間で徐々に行うことが適当である。特に、この加熱処理は段階的に、約 100 ~ 170 の比較的低い温度で約 0.5 ~ 30 分間第一次加熱処理し、次いで 170 ~ 220 の温度で約 0.5 ~ 30 分間第二次加熱処理して、その後、220 ~ 400 の高温で約 0.5 ~ 30 分間第三次加熱処理することが好ましい。必要であれば、400 ~ 550 の高い温度で第四次高温加熱処理してもよい。また、250 以上の連続加熱処理においては、ピンテンタ、クリップ、枠などで、少なくとも長尺の固化フィルムの長手方向に直角の方向の両端縁を固定して加熱処理を行うことが好ましい。特に薄い厚みのフィルムを製造する場合には、加熱処理時間は短くてもよい。

【0061】

本発明により得られるポリイミドフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、厚さが好ましくは 7 μm 以上 30 μm 以下、より好ましくは 8 μm 以上 25 μm 以下、さらに好ましくは 9 μm 以上 20 μm 以下、特に好ましくは 10 μm 以上 18 μm 以下のポリイミドフィルムの製造に本発明を適用した場合、より顕著に本発明の効果を得ることができる。

【0062】

本発明により得られるポリイミドフィルム表面の Si 表面原子濃度は、0.0025 ~ 0.025 モル/ m^2 、好ましくは 0.005 ~ 0.02 モル/ m^2 とすることができる。また、理論残存率（溶液中のシランカップリング剤が全て気化しなかったときの残存率）の 90% 以上の量のシランカップリング剤由来の化合物をポリイミドフィルムに残存させることができる。

【0063】

本発明により得られるポリイミドフィルムは接着性、スパッタリング性や金属蒸着性が良好であり、シランカップリング剤を塗布した面に接着剤を使用して銅箔などの金属箔を接着する、あるいは金属蒸着やスパッタリングにより銅層などの金属層を設けることにより、密着性に優れ、十分な剥離強度を有する銅張りポリイミドフィルムなどの金属張りポリイミドフィルムを得ることができる。金属層の積層は公知の方法に従って行うことができる。

【0064】

本発明によれば、例えば、ポリイミドフィルムの厚みが 7 μm 以上 30 μm 以下、より好ましくは 8 μm 以上 25 μm 以下、さらに好ましくは 9 μm 以上 20 μm 以下、特に好ましくは 10 μm 以上 18 μm 以下であり、90 度剥離強度が 0.5 N/mm 以上、さらには 0.6 N/mm 以上、さらには 0.7 N/mm 以上である銅張りポリイミドフィルムを得ることができる。また、銅層の厚さは、使用する目的に応じて適宜選択することができるが、好ましくは 1 μm ~ 20 μm 程度である。

【実施例】

【0065】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0066】

〔参考例 1〕

N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシランに、このシランカップリング剤のアルコキシ基総量に対して 50 モル% の量の水と、酸触媒を加えて 60 で 5 時間反応させ、Si 原子に結合するアルコキシ基の 50% を加水分解させた。そして、得られたシランカップリング剤の部分加水分解溶液に N,N-ジメチルアセトアミドを加え、加水分解前の濃度に換算して 20 重量% の濃度のシランカップリング剤溶液を調製した。

【0067】

この酸触媒を含む溶液を 450 で 3 分間熱処理したところ、4.4 重量% の SiO₂ が残存した (SiO₂ の理論残存率: 4.7 重量%)。

【0068】

10

20

30

40

50

これに対して、シランカップリング剤である N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシランを部分加水分解せずに調製した 20 重量%の濃度のシランカップリング剤溶液を同様に 450 で 3 分間熱処理したところ、SiO₂ は少量残存した。また、200 で 3 分間熱処理した場合も、SiO₂ は少量残存した。

【0069】

〔実施例 1〕

重合槽に所定量の N, N - ジメチルアセトアミドを加え、次いでパラフェニレンジアミン、次いで 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を加え、30 で 10 時間重合反応させて、ポリマーの対数粘度 (測定温度: 30、濃度: 0.5 g / 100 ml 溶媒、溶媒: N, N - ジメチルアセトアミド) が 1.60、ポリマー濃度が 18 質量%であるポリイミド前駆体溶液を得た。このポリイミド前駆体溶液に、ポリイミド前駆体 100 質量部に対して 2.4 質量部の割合で 1, 2 - ジメチルイミダゾールを添加し、均一に混合してポリイミド前駆体溶液組成物を得た。このポリイミド前駆体溶液組成物の回転粘度は 3000 ポイズであった。

10

【0070】

得られたポリイミド前駆体溶液組成物を支持体であるガラス板上に塗布し、支持体上に薄膜を形成した。この薄膜を 130 で 3 分間加熱後、支持体から剥離して自己支持性フィルムを得た。

【0071】

この自己支持性フィルムの A 面または B 面上に、参考例 1 と同様にして調製した、加水分解率 50% のシランカップリング剤 (N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン) を加水分解前の濃度に換算して 3.5 質量%の濃度で含有する、酸触媒を含む N, N - ジメチルアセトアミド溶液をパーコーターで塗布 (5 g / m² の塗布量に相当) した。そして、このフィルムをホットプレート上で乾燥させた。次いで、この乾燥フィルムの幅方向の両端部を把持して連続加熱炉へ挿入し、炉内における最高加熱温度が 440 程度となる条件で当該フィルムを加熱、イミド化して、平均膜厚が 25 μm のポリイミドフィルムを製造した。

20

【0072】

得られたポリイミドフィルムと、接着剤シート (デュボン株式会社製、パイラックス LF) と、圧延銅箔 (日鉱マテリアルズ製、BHY - 13H - T、18 μm) とを重ね合わせ、これを 180 で 1 分間ホットプレスし、さらに 180 で 1 時間熱処理して銅張りポリイミドフィルムを得た。この銅張りポリイミドフィルムについて 90 度剥離強度を測定したところ、A 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 1.1 N / mm、B 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 1.0 N / mm であった。

30

【0073】

〔参考例 2〕

シランカップリング剤である N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシランを部分加水分解せずに用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリイミドフィルムを製造し、銅張りポリイミドフィルムを得た。この銅張りポリイミドフィルムについて 90 度剥離強度を測定したところ、A 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 0.9 N / mm、B 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 0.7 N / mm であった。

40

【0074】

〔参考例 3〕

加水分解していないシランカップリング剤 (N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン) を 3.5 質量%の濃度で含有するエタノール溶液を塗布液として用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリイミドフィルムを製造し、銅張りポリイミドフィルムを得た。この銅張りポリイミドフィルムについて 90 度剥離強度を測定したところ、A 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 0.9 N / mm、B 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 0.6 N / mm であった。

【0075】

50

〔実施例 2〕

ポリイミドフィルムの出来上がり平均膜厚を 15 μm とした以外は実施例 1 を繰り返した。得られた銅張りポリイミドフィルムについて 90 度剥離強度を測定したところ、A 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 0.9 N/mm、B 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 0.9 N/mm であった。

【0076】

〔参考例 4〕

ポリイミドフィルムの出来上がり平均膜厚を 15 μm とした以外は参考例 2 を繰り返した。得られた銅張りポリイミドフィルムについて 90 度剥離強度を測定したところ、A 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 0.7 N/mm、B 面側に銅箔を接着した銅張りポリイミドフィルムでは 0.6 N/mm であった。

10

【産業上の利用可能性】

【0077】

以上のように、本発明によれば、特に薄いポリイミドフィルムを製造する場合において、得られるポリイミドフィルムの接着性のバラツキを低減させ、接着性を改良したポリイミドフィルムを安定に製造することができる。また、ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルムの製造時にフィルムの支持体と接する側の面 (B 面) とフィルムの支持体と接しない反対側の面 (A 面) とで接着性に差があまりないポリイミドフィルムを製造することができる。