

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4807073号
(P4807073)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| B 2 9 C 41/46 (2006.01) | B 2 9 C 41/46 |
| C 0 8 J 5/18 (2006.01) | C 0 8 J 5/18 C F G |
| C 0 8 L 79/04 (2006.01) | C 0 8 L 79/04 Z |
| C 0 8 G 73/06 (2006.01) | C 0 8 G 73/06 |
| B 2 9 C 41/24 (2006.01) | B 2 9 C 41/24 |

請求項の数 3 (全 20 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2005-378314 (P2005-378314) | (73) 特許権者 | 000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号 |
| (22) 出願日 | 平成17年12月28日(2005.12.28) | (72) 発明者 | 堤 正幸 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-176055 (P2007-176055A) | (72) 発明者 | 恵島 明紀 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |
| (43) 公開日 | 平成19年7月12日(2007.7.12) | (72) 発明者 | 尾山 寛子 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |
| 審査請求日 | 平成20年12月24日(2008.12.24) | (72) 発明者 | 高橋 則子 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族テトラカルボン酸類の残基と芳香族ジアミン類の残基とを有するポリイミドフィルムの製造方法において、ポリイミド前駆体フィルムを支持体上で製造する第一乾燥工程と前記フィルムを熱により反応させてイミド化反応させる工程との間に、両面から溶媒を乾燥させる両面乾燥工程を導入し、該両面乾燥工程は、第一乾燥工程後に支持体から剥離したポリイミド前駆体フィルムを乾燥する工程であり、該両面乾燥工程を通過後のポリイミド前駆体フィルムが、一方の面(A面)の残留溶媒量をS_aとし、他一方の面(B面)の残留溶媒量をS_bとするとき、S_a、S_bの両者の差が0.01以上0.25以下であることを特徴とする、厚さ3μm以上125μm以下のポリイミドフィルムの製造方法。 10

ここで、上記残留溶媒量とはATR測定において、1620cm⁻¹付近の吸収と1480cm⁻¹付近の芳香環による吸収との強度比から、下記(1)式で算出されたポリアミド酸量を差し引いた値をさす。

$$[\text{ポリアミド酸量}] = - 3 . 0 9 9 \times [\text{イミド化率}] + 0 . 8 7 4 \cdot \cdot \cdot (1)$$

ここで、上記イミド化率とは1778cm⁻¹付近のイミド結合由来の吸収と1480cm⁻¹付近の芳香環による吸収との強度比をさす。

【請求項 2】

ポリイミドフィルムが、少なくとも芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基、芳香族ジアミン類の残基としてベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン残基とを有するポリイミドフィルムである請求項1記載のポリイミドフィルムの製造方法 20

。

【請求項3】

ポリイミドフィルムのカール度が、5%以下のポリイミドフィルムを製造する請求項1～2いずれかに記載のポリイミドフィルム製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子部品などの基材として好適な耐熱性と剛性に優れ、かつ加熱しながら各種の銅などの機能層を積層してもカールによる不具合が発生しない熱変形安定性に優れたポリイミドフィルム、このポリイミドフィルムを得るためのポリイミドフィルムの製造方法 10

に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムは、耐熱性、耐寒性、耐薬品性、電気絶縁性、機械的強度等において優れた特性を有することから、種々の分野で広く利用されている。特に優れた耐熱性と高い剛性を持つという特性を利用して、フレキシブルプリント配線用銅張基板（FPC）やテープ・オートメーテッド・ボンディング（TAB）用キャリアテープなどの製造に用いる基材フィルムとして広く使用されている。

【0003】

しかし、金属箔（通常は銅箔）とポリイミドフィルムとを接着剤で積層した積層体や金属をスパッタリングや蒸着して積層した積層体において、カールや歪みが生じることによる問題が指摘されている。例えば、TAB用途では寸法精度の要求が厳しいので、基材フィルムであるポリイミドフィルムにカールが発生し、高密度パターン化や半導体実装の際に、前記の位置合わせが困難になり、生産性が低くなるという問題点が指摘されている。 20

【0004】

前記問題を解決するためにポリイミドフィルムの寸法安定性、膨張係数に着目して種々の改良がなされている。例えば、ポリイミドフィルムを低張力下に再熱処理して、寸法安定性の高いポリイミドフィルムを製造する方法が提案されている（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開昭61-264027号公報

【0005】

また、ポリイミドフィルムの製造工程において、ゲルフィルムを二軸延伸することにより、フィルム表裏の配向の比を制御した二軸配向ポリイミドフィルムが提案されている（特許文献2参照）。すなわち、二軸配向ポリイミドフィルムでは二軸延伸により表裏の配向比を制御することにより、フィルム表裏の内部応力を近づけることで、見かけ上のカール発生を抑制していると考えられる。しかしながら、二軸延伸フィルムの場合、内部応力が大きいため、表裏の配向比を制御することのみではカールを完全に無くすことは困難であった。すなわち、二軸配向ポリイミドフィルムは配向性自体が高いため、表裏の配向比を制御したとしても、比較的大きな内部応力がフィルム内に潜在化することになる。そのため、二軸配向ポリイミドフィルムをフィルムの配向性に影響を及ぼすような高温（例えば、300以上）で処理すると内部応力が開放されてカールが発生するために、高温処理が必要なFPCやTABキャリアテープの製造において、生産効率が低下するという問題があった。また、二軸延伸する工程は複雑であり、設備も高価であるという問題もあった。 40

【特許文献2】特開2000-85007号公報

【0006】

一方、ポリイミドフィルムの弾性率を高くしたフィルムとしてベンゾオキサゾール環を主鎖に有したポリイミドからなるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムが提案されている（特許文献3参照）。また、高い剛性、高い強度、低い誘電率を持つポリイミドベンゾオキサゾールフィルムと該フィルムを誘電層とするプリント配線板が提案されている（特許文献4および5参照）。 50

ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは従来のポリイミドフィルムに比べて耐熱性も優れているので、熱加工する時に発生するカールは抑制される傾向にあるが、電子機器の小型化、配線の高密度化が進むに伴い、更なる改良が求められている。

【特許文献 3】特開平 6 - 5 6 9 9 2 号公報

【特許文献 4】特表平 1 1 - 5 0 4 3 6 9 号公報

【特許文献 5】特表平 1 1 - 5 0 5 1 8 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、電子部品の基材フィルムとして好適な耐熱性と剛性に優れ、かつ加熱しながら各種機能層を積層してもカールによる不具合が発生しない、熱変形安定性に優れたポリイミドフィルムを提供すること、およびこのポリイミドフィルムを得るためのポリイミド前駆体フィルムおよびこれらの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

かかる状況に鑑み、本発明者らは、カールの発生がポリイミド前駆体フィルム（以下、ポリイミド前駆体フィルム又は前駆体フィルムともいう）の両面の物性とその物性差に起因することに着目し、特に前駆体フィルム両面の厚さ方向の斑をなくしこの前駆体フィルムをイミド化することによって、従来に無い高温処理後のカール量が少ないポリイミドフィルムが得られることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、以下の構成である。

1. 芳香族テトラカルボン酸類の残基と芳香族ジアミン類の残基とを有するポリイミドフィルムの製造方法において、ポリイミド前駆体フィルムを支持体上で製造する第一乾燥工程と前記フィルムを熱により反応させてイミド化反応させる工程との間に、両面から溶媒を乾燥させる両面乾燥工程を導入し、両面乾燥工程を通過後のポリイミド前駆体フィルムが、一方の面（A面）の残留溶媒量を S_a とし、他一方の面（B面）の残留溶媒量を S_b とするとき、 S_a 、 S_b の両者の差が 0.01 以上 0.25 以下であることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

2. ポリイミドフィルムが、少なくとも芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基、芳香族ジアミン類の残基としてベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン残基とを有するポリイミドフィルムである前記 1 に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

3. 両面乾燥工程が、第一乾燥工程後に支持体から剥離したポリイミド前駆体フィルムを乾燥する工程である前記 1 又は 2 に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

4. ポリイミドフィルムのカール度が、5%以下のポリイミドフィルムを製造する前記 1～3のいずれかに記載のポリイミドフィルム製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の前駆体フィルムを支持体上で製造する第一乾燥工程と前記フィルムを熱により反応させてイミド化反応させる工程との間に、両面から溶媒を乾燥させる両面乾燥工程を導入したポリイミドフィルムの製造方法で得られたポリイミドフィルムにおいては、表裏の残留溶媒量の差を小さくすることができ、また従来にない熱変形安定性の優れた特にカール度が 5%以下であるポリイミドフィルムを得ることができる。また、同時に従来のポリイミドフィルムと同様に、高い剛性、強度、耐熱性も有するので、寸法精度の要求が厳しいフレキシブルプリント配線用銅貼基板（FPC）やテープ・オートメーテッド・ボンディング（TAB）用キャリアテープなどの製造に用いる基材フィルムとして有用である。

さらに、本発明で得られるポリイミドフィルムは、フィルム表裏の残留溶媒量の絶対値差を容易に小さく制御することができる。これにより、残留溶媒量と相関のある、ポリイミドフィルムの面配向の絶対値差をフィルム表裏で小さくすることが可能となる。このイ

10

20

30

40

50

ミド化反応過程で形成される、フィルム表裏の面配向度差の程度は、ポリイミドフィルム内部の残留応力の発生の有無と関係がある。本発明でポリイミドフィルムを作製すれば、この内在する応力は小さくすることが可能となり、表面の面配向性が影響される300を超えるような高温で処理したとしても、カールの発生を最小限に抑制することができるため、FPCやTABキャリアテープの製造に適するという利点を有する。本発明は、特に厚さが大きいポリイミドフィルムにおいて上記効果の得られる製造方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のポリイミドフィルムの製造方法は、芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを重縮合させて得られるポリイミドからなるフィルムの製造方法であり、この製造方法によって得られるポリイミドフィルムは、カール度が5%以下であるという、従来にない優れた熱変形安定性を有する。

10

本発明において、フィルムのカール度とは、所定の熱処理を行った後のフィルムの面方向に対する厚さ方向への変形度合を意味し、具体的には、図1に示すように50mm×50mmの試験片を、400℃で10分間熱風処理した後に、平面上に試験片を静置し、四隅の平面からの距離(h1、h2、h3、h4：単位mm)の平均値をカール量(mm)とし、試験片の各頂点から中心までの距離(35.36mm)に対するカール量の百分率(%)で表される値である。

具体的には、次式によって算出される。

$$\text{カール量 (mm)} = (h1 + h2 + h3 + h4) / 4$$

$$\text{カール度 (\%)} = 100 \times (\text{カール量}) / 35.36$$

20

【0011】

本発明の前駆体フィルムは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を支持体に塗布流延乾燥した自己支持性を有する前駆体フィルムであって、第一乾燥工程および両面乾燥工程を経て得られるポリイミド前駆体フィルムであり、前記ポリイミド前駆体フィルム的一方の面(A面)の残留溶媒量をSaとし、他一方の面(B面)の残留溶媒量をSbとすると、Sa、Sbの両者の差が0.01以上0.25以下であるポリイミド前駆体フィルムである。

【0012】

本発明においてフィルム表面の残留溶媒量とは、フィルム表面から3μm程度の深さまでに残留する溶媒量を意味する。

30

フィルム表裏の残留溶媒量は、次に示すATR測定手順に従って行った。

フィルム表裏の残留溶媒量の評価には、1620cm⁻¹付近のDMAcによる吸収と1480cm⁻¹付近の芳香環による吸収との強度比を用いるが、1620cm⁻¹付近にはポリイミド前駆体であるポリアミド酸由来の吸収も存在する。そのため、ポリイミド前駆体フィルム中の溶媒量を算出するためには、ポリアミド酸の吸収を差し引く必要がある。

ポリイミド前駆体フィルムには、イミド化部分が少量存在する。このイミド化率を指標として、ポリアミド酸量を算出することとした。そのポリアミド酸の吸収を差し引く手順を次に示す。

異なるイミド化率を有するポリイミド前駆体フィルムを数種類準備し、メタノール洗浄で溶媒抽出した。溶媒抽出後のポリイミド前駆体フィルムをATR測定し、イミド化率(1778cm⁻¹付近のイミド結合由来の吸収と1480cm⁻¹付近の芳香環による吸収との強度比)とアミド酸量(1620cm⁻¹付近のポリアミド酸による吸収と1480cm⁻¹付近の芳香環による吸収との強度比)との検量線を作成した。次式に、その検量線を示す。

40

$$[\text{ポリアミド酸量}] = -3.099 \times [\text{イミド化率}] + 0.874 \dots (1)$$

残留溶媒量未知のポリイミド前駆体フィルムのIRスペクトルから、ポリイミド前駆体フィルムのイミド化率を算出したものを(1)式に代入し、ポリアミド酸量を算出した。そのポリアミド酸量を、1620cm⁻¹付近の吸収と1480cm⁻¹付近の芳香環による吸収との強度比から差し引くことで、ポリイミド前駆体フィルムに残留する溶媒量を算出

50

した。

下記に、今回用いた A T R 測定条件を示す。

[測定条件]

装置名 ; F T - I R (測定装置 : D i g i l a b 社製、F T S - 6 0 A / 8 9 6 等)

アタッチメント ; g o l d e n g a t e M k I I (S P E C A C 社製)

I R E ; ゲルマニウム

入射角 ; 4 5 °

分解能 ; 4 c m ⁻¹

積算回数 ; 1 2 8 回

10

前記本発明の製造法で得られる前駆体フィルムをイミド化することで本発明のポリイミドフィルムが得られ、得られたポリイミドフィルムのカール度が 5 % 以下にすることが容易となる。

【 0 0 1 3 】

前駆体フィルム表裏の残留溶媒量の差が大きすぎる場合は、イミド化で得られるポリイミドフィルムの面配向度の差がフィルム表裏で大きくなり、フィルムに内在する応力が大きくなる。このポリイミドフィルムは、加熱処理等した場合にカールが発生しやすくなると考えられる。

本発明においては、特定ポリイミド前駆体フィルムをイミド化することで得られたポリイミドフィルムのカール度が 5 % 以下という、F P C や T A B 用キャリアテープなどに適した熱変形安定性を達成することができることを見出した。

20

【 0 0 1 4 】

本発明における芳香族ジアミン類としては、例えば、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、m - フェニレンジアミン、o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - アミノベンジルアミン、p - アミノベンジルアミン、3, 3' - 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エーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、

30

【 0 0 1 5 】

3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]プロパン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3

40

50

, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、

【0016】

1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(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、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4' - ビス[3 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、

10

20

【0017】

4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4 - {4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - フルオロフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - メチルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - シアノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、

30

【0018】

4, 4' - ジアミノ - 5 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - フェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジピフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジピフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジピフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベン

40

50

ゼン、2,6-ビス[4-(4-アミノ-, -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリル等が挙げられる。

下記のベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類および上記芳香族ジアミン類における芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基又はアルコキシ基、シアノ基、又はアルキル基又はアルコキシ基の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子で置換された炭素数1~3のハロゲン化アルキル基又はアルコキシ基で置換された芳香族ジアミン類等が挙げられる。

該芳香族ジアミン類は、単独であっても二種以上を用いることも可能である。

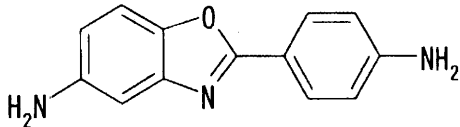
【0019】

なかでも、耐熱性、強度、剛性が優れたポリイミドフィルムが得られることから、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類が好ましく、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、具体的には以下のものが挙げられる。

【0020】

【化1】

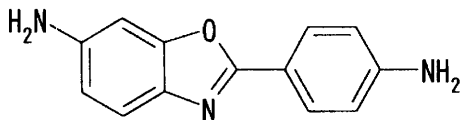
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0021】

【化2】

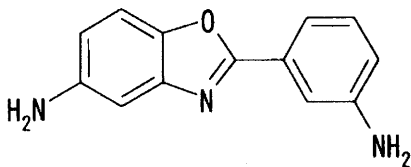
6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0022】

【化3】

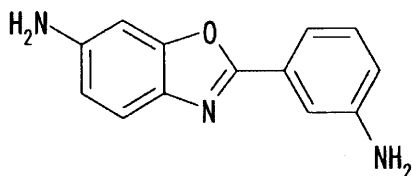
5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0023】

【化4】

6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0024】

10

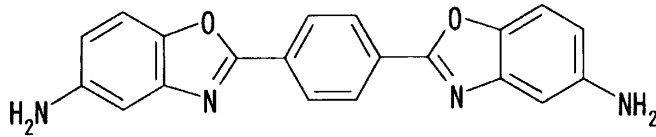
20

30

40

【化5】

2,2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)

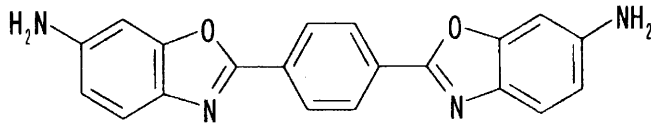


【0025】

【化6】

10

2,2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)

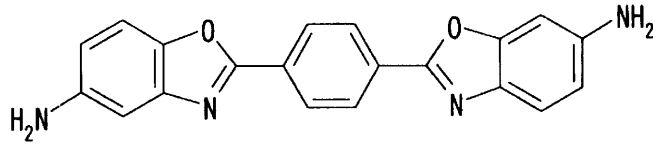


【0026】

【化7】

20

1-(5-アミノベンゾオキサゾロ)-4-(6-アミノベンゾオキサゾロ)ベンゼン

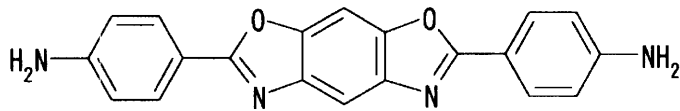


【0027】

【化8】

2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール

30

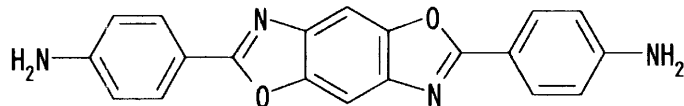


【0028】

【化9】

2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール

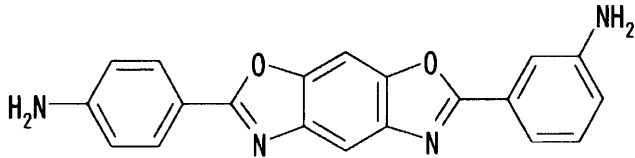
40



【0029】

【化10】

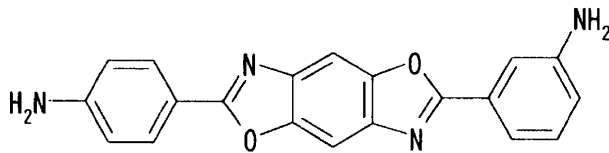
2,6-(3,4'-ジアミノフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



【0030】

【化11】

2,6-(3,4'-ジアミノフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール

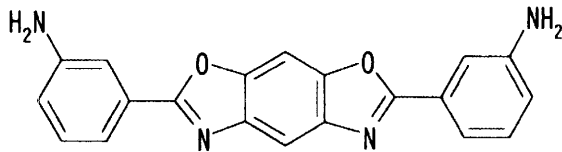


10

【0031】

【化12】

2,6-(3,3'-ジアミノフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール

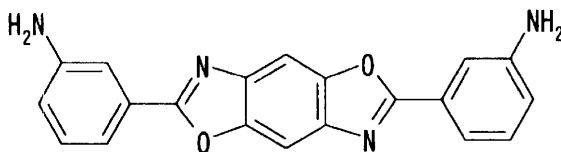


20

【0032】

【化13】

2,6-(3,3'-ジアミノフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



30

【0033】

これらの中でも、合成のし易さの観点から、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールの各異性体が好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールが有する2つアミノ基が配位位置に応じて定められる各異性体である(例;上記「化1」~「化4」に記載の各化合物)。

40

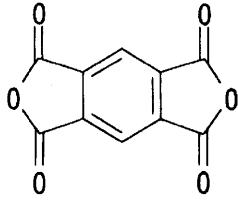
【0034】

本発明において用いられるテトラカルボン酸無水物は芳香族テトラカルボン酸無水物類である。芳香族テトラカルボン酸無水物類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

【0035】

【化14】

ピロメリット酸無水物

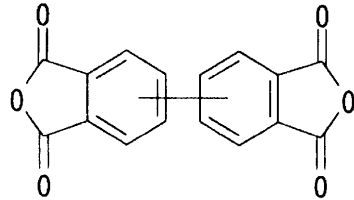


【0036】

10

【化15】

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物

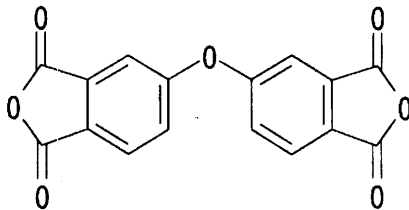


【0037】

20

【化16】

4,4'-オキシジフタル酸無水物

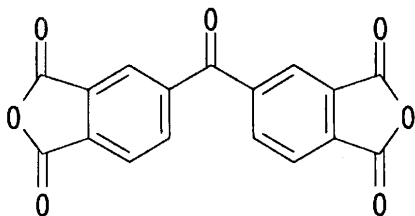


【0038】

30

【化17】

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

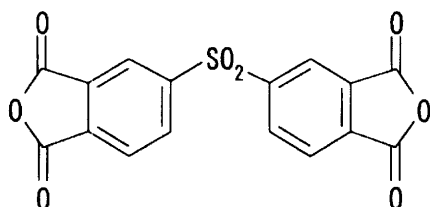


【0039】

40

【化18】

3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物

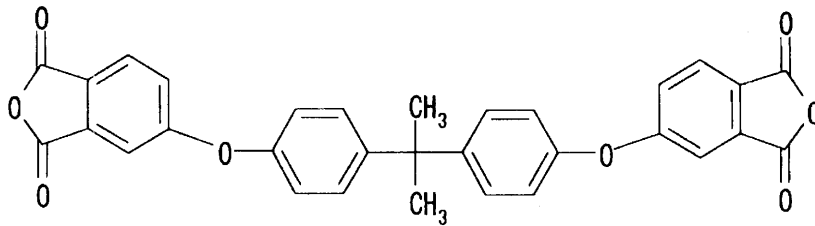


【0040】

50

【化19】

2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物



10

【0041】

これらの芳香族テトラカルボン酸無水物類は単独でも二種以上を用いることも可能である。

本発明においては、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%未満であれば下記に例示される非芳香族のテトラカルボン酸二無水物類を一種又は二種以上を併用しても構わない。用いられる非芳香族テトラカルボン酸二無水物類としては、例えば、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、

20

【0042】

1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサ-1-(1,2),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3-(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサ-1-(2,3),3-(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等である。これらの非芳香族テトラカルボン酸二無水物類は単独でも二種以上を用いることも可能である。

30

【0043】

本発明のポリイミドフィルムは、まず、(a)芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを溶媒中で縮合してポリアミド酸溶液を得て、次いで、(b)ポリアミド酸溶液を支持体上に塗布して自己支持性が得る程度、具体的には乾燥後の全質量に対する残留溶媒量が25~50質量%になる条件で乾燥することによりポリイミド前駆体フィルムを得て、次いで、(c)その支持体から剥離したポリイミド前駆体フィルムを両面乾燥することで、表裏の残留溶媒量が所定の範囲内に制御されたポリイミド前駆体フィルムを得て、次いで、(d)そのポリイミド前駆体フィルムを温度100~500で熱処理して、イミド化反応させることにより製造される。

40

【0044】

上記工程(a)~(d)において、必要によりフィルム(ポリイミド前駆体フィルムも含む)の延伸処理を行ってもよいが、その場合の面積倍率は、好ましくは9以下であり、より好ましくは5以下であり、さらに好ましくは2以下であり、なおさらに好ましくは延伸処理を行わない無延伸フィルムとするのが好ましい。ここで、無延伸フィルムとは、テ

50

ンター延伸、ロール延伸、インフレーション延伸などによって機械的外力を意図的に加える延伸を行わずに得られるフィルムをいう。面積倍率が高すぎる場合には、ポリイミドフィルムの面配向度が高くなりすぎ、表面から薄皮が剥がれるため好ましくない。

【0045】

以下、本発明のポリイミドフィルムの製造方法（以下、単に本発明の製造方法という。）について詳細に説明する。

<工程（a）>

芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを重合してポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。溶媒の使用量は、原料となるモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、具体的な使用量としては、モノマーを溶解した溶液に占めるモノマーの質量が、通常5～40質量%、好ましくは10～30質量%となるような量が挙げられる。

【0046】

ポリアミド酸を得るための重合反応（以下、単に「重合反応」ともいう）の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、0～80の温度範囲で、10分～80時間連続して攪拌および/又は混合することが挙げられる。必要により重合反応を分割したり、加圧したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両モノマー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無水物類を添加するのが好ましい。重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の質量は、好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～30質量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定（25）で、送液の安定性の点から、好ましくは10～2000 Pa・sであり、より好ましくは100～1000 Pa・sである。

【0047】

重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の有機溶媒溶液を製造するのに有効である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封鎖剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。末端封鎖剤としては、無水マレイン酸等といった炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。無水マレイン酸を使用する場合の使用量は、芳香族ジアミン類1モル当たり好ましくは0.001～1.0モルである。

【0048】

<工程（b）>

ポリアミド酸溶液を塗布する支持体は、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形するに足る程度の平滑性、剛性を有していればよく、表面が金属、プラスチック、ガラス、磁器などであるドラム又はベルト状回転体などが挙げられる。支持体の表面は好ましくは金属であり、より好ましくは錆びなくて耐腐食に優れるステンレスである。

適度な剛性と高い平滑性を有する高分子フィルムを利用する方法も好ましい態様である。

支持体の表面にはCr、Ni、Snなどの金属メッキを施してもよい。支持体表面は必要に応じて鏡面にしたり、あるいは梨地状に加工することができる。支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、スキージコーティング、リバーコートコーティング、ダイコーティング、アプリケーションコーティング、ワイヤーコーティング等を含むが、これらに限られず、従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

【0049】

10

20

30

40

50

工程 (b) においてはポリイミド前駆体フィルムを自己支持性が出る程度にまで乾燥する際に、溶媒の揮発する方向が空気に接する面に限られるためにポリイミド前駆体フィルムの空気に接している面の残留溶媒量が、支持体に接する面の残留溶媒量より高くなる傾向にあるが、フィルム表裏の残留溶媒量の差が 0 . 0 1 以上 0 . 2 5 以下であるポリイミド前駆体フィルムを得るためには、第一の乾燥工程を経てポリイミド化処理を施すまでに、両面乾燥工程を導入することが必須であり、この両面乾燥工程を経ることで、表裏の残留溶媒量の差が小さくかつ両面の残留溶媒量が所定値範囲にある前駆体フィルムを得ることができ、このポリイミド前駆体フィルムをイミド化することが必須である。

両面乾燥工程の具体的方法としては、例えば支持体上の第一乾燥工程を終了した前駆体フィルムを支持体から剥離して、支持体に密接していたフィルム面側をフリーとした状態で前駆体フィルムを乾燥せしめる方法が挙げられる。

10

【 0 0 5 0 】

本発明におけるポリイミドフィルムの製造方法によって得られる前駆体フィルムにおいては、その一方の面 (A 面) の面配向度を I_a とし、他一方の面 (B 面) の面配向度を I_b とするとき、 I_a 、 I_b 共に 1 . 0 以上 2 . 0 以下でありかつ I_a 、 I_b の両者の差が 0 . 3 以下である。

前駆体フィルム的一方の面 (A 面) の残留溶媒量を S_a とし、他一方の面 (B 面) の残留溶媒量を S_b とするとき、 S_a 、 S_b の両者の差が 0 . 0 1 以上 0 . 2 5 以下である範囲を超えると、得られるポリイミドフィルムのカール度が 5 % を超え、さらに引張弾性率が 5 G P a に満たない品質的に劣るポリイミドフィルムとなり易い。

20

【 0 0 5 1 】

ポリイミド前駆体フィルムを自己支持性が出る程度に乾燥する第一乾燥工程および両面乾燥工程を実施する際に、乾燥後の全質量に対する残留溶媒量を制御することによっても、表裏面の残留溶媒量の差が所定の範囲のポリイミド前駆体フィルムを得ることができる。

具体的には、乾燥後の全質量に対する残留溶媒量は、好ましくは 2 5 ~ 5 0 質量% であり、より好ましくは 3 5 ~ 4 5 質量% である。当該残留溶媒量が 2 5 質量% より低い場合は、ポリイミド前駆体フィルムの表面の乾燥が進んだ状態となり、表裏面の残留溶媒量差の小さいポリイミド前駆体フィルムを得ることが困難になるばかりか、分子量低下により、ポリイミド前駆体フィルムが脆くなりやすい。また、5 0 質量% を超える場合は、自己支持性が不十分となり、フィルムの搬送が困難になる。

30

【 0 0 5 2 】

第一乾燥工程における乾燥条件としては、例えば、N - メチルピロリドン を溶媒として用いる場合は、乾燥温度は、好ましくは 7 0 ~ 1 3 0 、より好ましくは 7 5 ~ 1 2 5 であり、さらに好ましくは 8 0 ~ 1 2 0 である。

乾燥温度が 1 3 0 より高い場合は、分子量低下がおこり、ポリイミド前駆体フィルムが脆くなりやすい。また、ポリイミド前駆体フィルム製造時にイミド化が一部進行し、イミド化工程時に所望の物性が得られにくくなる。また 7 0 より低い場合は、乾燥時間が長くなり、分子量低下がおこりやすく、また乾燥不十分でハンドリング性が悪くなる傾向がある。また、乾燥時間としては乾燥温度にもよるが、好ましくは 1 0 ~ 9 0 分間であり、より好ましくは 1 5 ~ 8 0 分間である。乾燥時間が 9 0 分間より長い場合は、分子量低下がおこり、フィルムが脆くなりやすく、また 1 0 分間より短い場合は、乾燥不十分でハンドリング性が悪くなる傾向がある。また、乾燥効率の向上又は乾燥時の気泡発生抑制のために、7 0 ~ 1 3 0 の範囲で温度を段階的に昇温して、乾燥してもよい。

40

【 0 0 5 3 】

両面乾燥工程における乾燥条件としては、乾燥温度および乾燥時間が 1 0 0 以上 1 5 0 以下および 1 分以上 1 5 分以内の範囲が好ましい。乾燥温度が 1 5 0 より高い場合は、構造の秩序化が生じることで、支持体側の溶媒乾燥が不十分となり、両面乾燥の効果が得にくい。また 1 0 0 より低い場合は、溶媒除去に時間が多く必要となり、生産性が劣るため不適である。乾燥時間が 1 5 分より長い場合は、生産性が悪く、不適である。乾

50

乾燥時間が1分より短い場合は支持体側の乾燥不十分となり、両面乾燥の効果が得にくい傾向がある。

この製造方法に適用されるポリイミドフィルム厚さは、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $125\ \mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましく、本発明の効果がより発揮されるのは $15\ \mu\text{m}$ 以上 $125\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに効果的に適用されるのは $25\ \mu\text{m}$ 以上 $125\ \mu\text{m}$ 以下である。

乾燥装置は従来公知のものを適用でき、熱風、熱窒素、遠赤外線、高周波誘導加熱などを挙げることができる。

【0054】

<工程(c)>

工程(b)で得られた表裏面の残留溶媒量の差などが所定の範囲のポリイミド前駆体フィルムをイミド化することで表裏面配向度の差の小さいカール度の小さいポリイミドフィルムが得られる。その具体的な方法としては、従来公知のイミド化反応を適宜用いることが可能である。例えば、閉環触媒や脱水剤を含まないポリアミド酸溶液を用いて、加熱処理に供することでイミド化反応を進行させる方法(所謂、熱閉環法)やポリアミド酸溶液に閉環触媒および脱水剤を含有させておいて、上記閉環触媒および脱水剤の作用によってイミド化反応を行わせる、化学閉環法を挙げることができるが、本発明においては熱閉環法が好ましい。

10

【0055】

熱閉環法の加熱最高温度は、 $100\sim 500$ が例示され、好ましくは $200\sim 480$ である。加熱最高温度がこの範囲より低いと十分に閉環されづらくなり、またこの範囲より高いと劣化が進行し、フィルムが脆くなりやすくなる。より好ましい態様としては、 $150\sim 250$ で $3\sim 20$ 分間処理した後に $350\sim 500$ で $3\sim 20$ 分間処理する2段階熱処理が挙げられる。

20

【0056】

ポリイミドフィルムの厚さは特に限定されないが、後述するプリント配線基板用ベース基板に用いることを考慮すると、通常 $3\sim 150\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 125\ \mu\text{m}$ である。この厚さはポリアミド酸溶液を支持体に塗布する際の塗布量や、ポリアミド酸溶液の濃度によって容易に制御し得る。

本発明の製造方法によって得られるポリイミドフィルムは、面配向度が小さい面を巻内にして管状物に巻き取ることで、更にカール度の小さいポリイミドフィルムを得ることができる。面配向度が小さい面を巻内にして管状物に巻き取る場合、その曲率半径は $30\ \text{m}$ から $300\ \text{mm}$ の範囲とすることが好ましい。曲率半径がこの範囲を超えるとポリイミドフィルムのカール度が大きくなる場合がある。

30

【実施例】

【0057】

以下、本発明の有効性を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は前記した方法以外のものは以下の通りである。

1. ポリアミド酸の還元粘度 (sp/c)

ポリマー濃度が $0.2\ \text{g/dl}$ となるようにN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液をウベローデ型の粘度管により 30 で測定した。

40

2. ポリイミドフィルムのフィルム厚さ

フィルムの厚さは、マイクロメーター(ファインリ्यूフ社製、ミルトロン(商品名)1254D)を用いて測定した。

【0058】

3. ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度

乾燥後のフィルムを長手方向(MD方向)および幅方向(TD方向)にそれぞれ長さ $100\ \text{mm}$ 、幅 $10\ \text{mm}$ の短冊状に切り出して試験片とし、引張試験機(島津製作所製オートグラフ(登録商標)機種名AG-5000A)を用い、引張速度 $50\ \text{mm/分}$ 、チャック間距離 $40\ \text{mm}$ で測定し、引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度を求めた。

50

4. ポリイミドフィルムの線膨張係数 (CTE)

下記条件で伸縮率を測定し、30～300 までを15 間隔で分割し、各分割範囲の伸縮率/温度の平均値より求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製TMA4000S
 試料長さ ; 20mm
 試料幅 ; 2mm
 昇温開始温度 ; 25
 昇温終了温度 ; 400
 昇温速度 ; 5 /min
 雰囲気 ; アルゴン

10

【0059】

5. ポリイミドフィルムの融点、ガラス転移温度

試料を下記条件でDSC測定し、融点(融解ピーク温度 T_p)とガラス転移点(T_g)をJISK 7121に準拠して下記測定条件で求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製DSC3100S
 パン ; アルミパン(非気密型)
 試料質量 ; 4mg
 昇温開始温度 ; 30
 昇温速度 ; 20 /min
 雰囲気 ; アルゴン

20

【0060】

6. ポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量の測定方法(フィルム全体の平均残留溶媒量)

TGA装置(MACサイエンス社製TG-DTA2000S)を用い、ポリイミド前駆体フィルムを、窒素気流中にて、室温から10 /分にて400 まで昇温、400 にて30分間保持した後の加熱質量減を測定し、その質量減少率を、質量減少は全て残留溶媒が揮発したものと仮定して、残留溶媒量(質量%)とした。

【0061】

7. ポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量の測定方法(フィルム表面の平均残留溶媒量)

[発明を実施するための最良の形態]において記述したとおりに測定した。

また、本発明におけるポリイミド前駆体フィルム表裏の残留溶媒量の差は、一方の面の残留溶媒量 S_a と他方の面の残留溶媒量 S_b との差($|S_a - S_b|$)である。

30

【0062】

(実施例1)

<重合およびフィルムの製造例1>

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール375質量部を仕込んだ。次いで、N,N-ジメチルアセトアミド5000質量部を加えて完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物375質量部を加え、25 の反応温度で30時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた。このものの η_{sp}/C は4.0dl/gであった。

40

続いてこのポリアミド酸溶液をステンレスベルトにスキージ/ベルト間のギャップを700 μ mとしてコーティングし、第一乾燥工程として3つの熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度で90 \times 10分、90 \times 10分、90 \times 10分間乾燥した。

乾燥後に自己支持性となった前駆体フィルムをステンレスベルトから剥離し厚さ63 μ mのポリイミド前駆体フィルムを得た。

この剥離した前駆体フィルムを、熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度150 で10分間、両面乾燥を行った。

得られたポリイミド前駆体フィルムの S_a と S_b の差は0.22であった。またポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量(バルク)は38.5質量%であった。

50

得られたポリイミド前駆体フィルムを、連続式の乾燥炉に通し、200℃にて3分間熱処理した後、450℃まで、約20秒間にて昇温し、450℃にて7分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、褐色の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の特性値を表1に示す。

【0063】

(実施例2)

実施例1で得られたポリアミド酸溶液をステンレスベルトにスキージ/ベルト間のギャップを700μmとしてコーティングし、第一乾燥工程として3つの熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度で90℃×7.5分、100℃×7.5分、120℃×7.5分間乾燥した。

乾燥後に自己支持性となったポリイミド前駆体フィルムをステンレスベルトから剥離し厚さ60μmのポリイミド前駆体フィルムを得た。この剥離した前駆体フィルムを、熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度150℃で10分間、両面乾燥を行った。

得られたポリイミド前駆体フィルムのSaとSbとの差は0.18であった。またポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量(バルク)は34.5質量%であった。

得られたポリイミド前駆体フィルムを、連続式の乾燥炉に通し、200℃にて3分間熱処理した後、450℃まで、約20秒間にて昇温し、450℃にて7分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、褐色の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の特性値を表1に示す。

【0064】

(実施例3)

実施例1で得られたポリアミド酸溶液をステンレスベルトにスキージ/ベルト間のギャップを700μmとしてコーティングし、第一乾燥工程として3つの熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度で110℃×5分、110℃×5分、110℃×5分間乾燥した。

乾燥後に自己支持性となったポリイミド前駆体フィルムをステンレスベルトから剥離し厚さ59μmのポリイミド前駆体フィルムを得た。この剥離した前駆体フィルムを、熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度150℃で10分間、両面乾燥を行った。

得られたポリイミド前駆体フィルムのSaとSbとの差は0.10であった。またポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量(バルク)は33.5質量%であった。

得られたポリイミド前駆体フィルムを、連続式の乾燥炉に通し、200℃にて3分間熱処理した後、450℃まで、約20秒間にて昇温し、450℃にて7分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、褐色の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の特性値を表1に示す。

【0065】

(比較例1)

実施例1で得られたポリアミド酸溶液をステンレスベルトにスキージ/ベルト間のギャップを700μmとしてコーティングし、第一乾燥工程である、3つの熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度で100℃×10分、120℃×10分、130℃×10分間乾燥した。

乾燥後に自己支持性となったポリイミド前駆体フィルムをステンレスベルトから剥離し厚さ59μmのポリイミド前駆体フィルムを得た。得られたポリイミド前駆体フィルムのSaとSbとの差は0.32であった。またポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量(バルク)は32.5質量%であった。

得られたポリイミド前駆体フィルムを、連続式の乾燥炉に通し、200℃にて3分間熱処理した後、450℃まで、約20秒間にて昇温し、450℃にて7分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、褐色の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の特性値を表2に示す。

【0066】

(比較例2)

実施例1で得られたポリアミド酸溶液をステンレスベルトにスキージ/ベルト間のギャップを700μmとしてコーティングし、第一乾燥工程である、3つの熱風式乾燥ゾーン

10

20

30

40

50

にて雰囲気温度で130 × 10分、130 × 10分、130 × 10分間乾燥した。

乾燥後に自己支持性となったポリイミド前駆体フィルムをステンレスベルトから剥離し厚さ56 μmのポリイミド前駆体フィルムを得た。得られたポリイミド前駆体フィルムのSaとSbとの差は0.39であった。またポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量(バルク)は30.5質量%であった。

得られたポリイミド前駆体フィルムを、連続式の乾燥炉に通し、170にて3分間熱処理した後、450まで、約20秒間にて昇温し、450にて7分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、褐色の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の特性値を表2に示す。

【0067】

(比較例3)

実施例1で得られたポリアミド酸溶液をステンレスベルトにスキージ/ベルト間のギャップを700 μmとしてコーティングし、第一乾燥工程である、3つの熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度で120 × 5分、140 × 5分、150 × 5分間乾燥した。

乾燥後に自己支持性となったポリイミド前駆体フィルムをステンレスベルトから剥離し厚さ53 μmのポリイミド前駆体フィルムを得た。得られたポリイミド前駆体フィルムのSaとSbとの差は0.45であった。またポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量は26.5質量%であった。

得られたポリイミド前駆体フィルムを、連続式の乾燥炉に通し、170にて3分間熱処理した後、450まで、約20秒間にて昇温し、450にて7分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、褐色の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の特性値を表2に示す。

【0068】

(比較例4)

実施例1で得られたポリアミド酸溶液をステンレスベルトにスキージ/ベルト間のギャップを700 μmとしてコーティングし、第一乾燥工程である、3つの熱風式乾燥ゾーンにて雰囲気温度で150 × 3分、150 × 3分、150 × 3分間乾燥した。

乾燥後に自己支持性となったポリイミド前駆体フィルムをステンレスベルトから剥離し厚さ52 μmのポリイミド前駆体フィルムを得た。得られたポリイミド前駆体フィルムのSaとSbとの差は0.48であった。またポリイミド前駆体フィルムの残留溶媒量は24.0質量%であった。

得られたポリイミド前駆体フィルムを、連続式の乾燥炉に通し、150にて3分間熱処理した後、450まで、約20秒間にて昇温し、450にて7分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、褐色の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の特性値を表2に示す。

【0069】

【表1】

| 項目 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|---------|--------|------|------|------|
| 厚さ | μm | 38 | 39 | 39 |
| 引張弾性率 | MPa | 6900 | 6700 | 7300 |
| 引張破断強度 | MPa | 440 | 460 | 480 |
| 引張破断伸度 | % | 32 | 30 | 33 |
| 線膨張係数 | ppm/°C | 4 | 3 | 3 |
| 融点 | °C | 無し | 無し | 無し |
| ガラス転移温度 | °C | 無し | 無し | 無し |
| カール量 | mm | 1.3 | 1.6 | 1.4 |
| カール度 | % | 3.7 | 4.5 | 4.0 |

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

【表 2】

| 項目 | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 厚さ | μm | 38 | 39 | 39 | 39 |
| 引張弾性率 | MPa | 6300 | 5400 | 5600 | 5100 |
| 引張破断強度 | MPa | 400 | 330 | 320 | 300 |
| 引張破断伸度 | % | 25 | 13 | 10 | 7 |
| 線膨張係数 | ppm/°C | 4 | 19 | 23 | 33 |
| 融点 | °C | 無し | 無し | 無し | 無し |
| ガラス転移温度 | °C | 無し | 無し | 無し | 無し |
| カール量 | mm | 5 | >10 | >10 | >10 |
| カール度 | % | 14 | >28 | >28 | >28 |

10

【 0 0 7 1 】

第一乾燥工程に続いて両面乾燥工程を導入し、表裏面における残留溶媒量差を制御することで、所定物性のポリイミド前駆体フィルムを得ることができ、その前駆体フィルムを使用してイミド化することでポリイミドフィルムのカール度を5%以下にすることができる。

20

実施例1～3のポリイミドフィルムは、カール度は5%未満であったが、両面乾燥工程を導入していない比較例での製造方法においては、所定外物性のポリイミド前駆体フィルムとなり、この前駆体フィルムを使用してイミド化したポリイミドフィルムにおいてはカール度が大きく、また、強度や伸度も低いものであった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 2 】

本発明のポリイミドフィルム製造方法は、カール度が5%以下である従来にない熱変形安定性の優れたポリイミドフィルムを容易に得ることができるものであり、かつ得られたポリイミドフィルムは、高い剛性、強度、耐熱性をも有するので、寸法精度の要求が厳しいフレキシブルプリント配線用銅貼基板(FPC)やテープ・オートメーテッド・ボンディング(TAB)用キャリアテープなどの製造に用いる基材フィルムとして好適に使用される。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 3 】

【図1】ポリイミドフィルムのカール度測定方法を示した模式図である。(a)は上面図であり、(b)は熱風処理前の(a)におけるa-aで示される断面図であり、(c)は熱風処理後の(a)におけるa-aで示される断面図である。

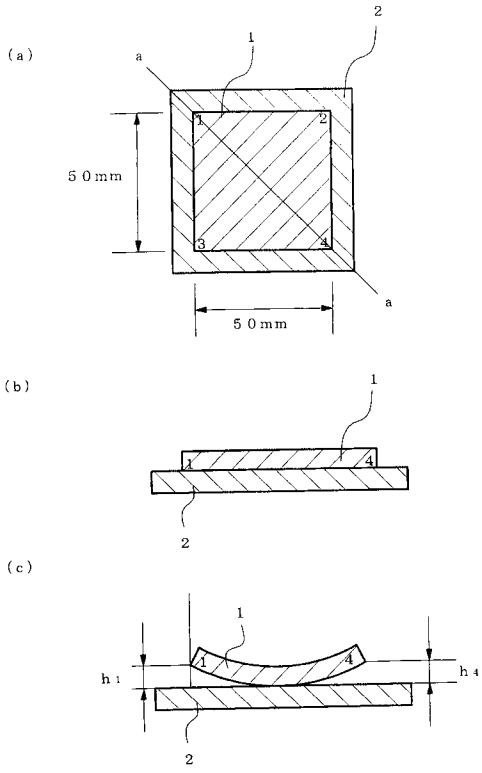
【符号の説明】

【 0 0 7 4 】

- 1 ; ポリイミドフィルムの試験片
- 2 ; アルミナ・セラミック板

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 79/00 (2006.01) B 2 9 K 79:00
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

(72)発明者 前田 郷司
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)発明者 河原 恵造
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

審査官 深谷 陽子

(56)参考文献 特開2005-194318(JP,A)
特開2002-355832(JP,A)
特開平06-056992(JP,A)
特開2004-174743(JP,A)
特開2002-371142(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 9 C 41/00 - 41/52
C 0 8 G 73/00 - 73/26
C 0 8 J 5/18
C 0 8 K 3/00 - 13/08
C 0 8 L 1/00 - 101/14
B 2 9 K 79/00
B 2 9 L 7/00