

(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2004-315601
(P2004-315601A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 7/04	C08J 7/04 C F G F	4 F 0 0 6
B29C 41/24	B29C 41/24	4 F 1 0 0
B32B 27/34	B32B 27/34	4 F 2 0 5
// B29K 79:00	B29K 79:00	
B29L 7:00	B29L 7:00	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-109034 (P2003-109034)	(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
(22) 出願日	平成15年4月14日 (2003.4.14)	(72) 発明者	橋本 雅文 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72) 発明者	上木戸 健 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72) 発明者	西野 敏之 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72) 発明者	内田 多栄 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性の改良されたポリイミドフィルム、その製造法および積層体

(57) 【要約】

【課題】 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミドフィルムの優れた特性を維持したままで、接着剤との接着性の良好なポリイミドフィルムの製造法、を提供する。

【解決手段】 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミド前駆体 (A) の極性有機溶媒溶液に場合によりイミド化触媒を添加した溶液を支持体に流延した後、乾燥して得られる自己支持性フィルムの片面または両面に、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとから得られるポリイミド前駆体 (B) の有機極性溶媒溶液を、加熱乾燥イミド化後の塗布層の厚みが 0.01 ~ 0.5 μm となるように塗布した後、加熱処理することを特徴とする接着性の改良されたポリイミドフィルムの製造法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミド前駆体 (A) の極性有機溶媒溶液に場合によりイミド化触媒を添加した溶液を支持体に流延した後、乾燥して得られる自己支持性フィルムの片面または両面に、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとから得られるポリイミド前駆体 (B) の有機極性溶媒溶液を、加熱乾燥イミド化後の塗布層の厚みが 0.01 ~ 0.5 μm となるように塗布した後、加熱処理することを特徴とする接着性の改良されたポリイミドフィルムの製造法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の製造法によって得られる接着性の改良されたポリイミドフィルム。

10

【請求項 3】

流延および塗布の工程を組合せることによって得られる、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとを主成分とする流延法による単層のポリイミドフィルムと比較して線膨張係数が大きくなり引張弾性率および引張強さを 70% 以上保持したポリイミドフィルム。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルムに直接あるいは接着剤を介して他の基材が積層されてなる積層体。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミドフィルムの接着性を改良したポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドフィルムは、熱的性質及び電気的性質が優れているため、電子機器類への用途に広く使用されている。

特に、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミドフィルムは、寸法安定性、熱的性質及び電気的性質が優れているため、液晶ディスプレイなどの用途に広く使用されている。

30

【0003】

ポリイミドフィルムの中には、通常使用される接着剤では大きな接着強度が得られないとか、スパッタリングや金属蒸着して銅などの金属層を設けようとしても剥離強度の大きい積層体が得られないという問題がある。このため、プラズマ放電処理によるポリイミドフィルムの表面改質法が提案されている (特許文献 1、特許文献 2)。

【0004】

しかし、この方法によって得られる改質ポリイミドフィルムは、芳香族ポリイミド成形体の熱的性質及び電気・電子的性質は低下しないものの、接着性の改良が不十分でありまた複雑な後処理工程を必要とし生産性が低いため、一般に使用する接着剤が使用できない場合があったり、低コスト化、高生産性や高精度化の二 - ズに対応できにくくなっている。

40

【0005】

さらに、結晶性ポリイミド物品の表面を湿式法 (塩基の水溶液で処理後、酸の水溶液で処理) によってポリアミド酸に変換し、このようにして生成したポリアミド酸を低温 (150 - 250) でイミド化して非晶質ポリイミドを形成し、他の基材を積層した後 400 以上に高温加熱処理して非晶質ポリイミドを結晶性ポリイミドに再結晶させる方法が提案されている (特許文献 3)。

【0006】

しかし、この方法は上記公報に具体的に開示されているピロメリット酸二無水物と 1, 4

50

- ジアミノジフェニルエ - テルとのポリイミド (PMDA - ODA) については適用可能としても、他のポリイミドについて適用可能か不明である。

そこで、高温加熱処理によって得られる成形体であって、X線回折法によって結晶化度が測定される結晶性ポリイミド成形体の少なくとも一部に非晶性ポリイミドが薄く積層してなる多層ポリイミド成形体が提案された (特許文献4)。

【0007】

上記の多層ポリイミド成形体の1例である多層ポリイミドフィルムは、非晶性ポリイミドとして具体的に開示された2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と1, 3 - (4 - アミノフェノキシベンゼン) とから得られるポリイミド、あるいは2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ジフェニルスルホンとから得られるポリイミドを使用したのでは、熱的性質が低下し(特に線膨張係数が大きくなる)、接着性は改良されるが不十分である場合がある。

10

【0008】

【特許文献1】

特開昭59 - 86634号

【特許文献2】

特開平2 - 134241号各公報

【特許文献3】

特公平7 - 68391号公報

【特許文献4】

特開平10 - 58628号公報

20

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分とp - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミドフィルムの優れた特性を維持したままで、接着剤との接着性の良好なポリイミドフィルムの製造法、該製造法によって得られるポリイミドフィルムおよびそれを用いた積層体を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、この発明は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分とp - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミド前駆体(A)の極性有機溶媒溶液に場合によりイミド化触媒を添加した溶液を支持体に流延した後、乾燥して得られる自己支持性フィルムの片面または両面に、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分とp - フェニレンジアミンとから得られるポリイミド前駆体(B)の有機極性溶媒溶液を、加熱乾燥イミド化後の塗布層の厚みが0.01 ~ 0.5 μmとなるように塗布した後、加熱処理することを特徴とする接着性の改良されたポリイミドフィルムの製造法に関するものである。

30

【0011】

また、この発明は、前記の製造法によって得られる接着性の改良されたポリイミドフィルムに関する。

40

また、この発明は、流延および塗布の工程を組合せることによって得られる、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分とp - フェニレンジアミンとを主成分とする流延法による単層のポリイミドフィルムと比較して線膨張係数が大きくなり引張弾性率および引張強さを70%以上保持したポリイミドフィルムに関する。

さらに、この発明は、前記の接着性の改良されたポリイミドフィルムに直接あるいは接着剤を介して他の基材が積層されてなる積層体に関する。

【0012】

この発明において、先ず3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分とp - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミド前駆体(A)の極性有機溶媒溶液に場合によりイミド化触媒を添加した溶液を支持体に流延した後、乾燥して得られる自己支持性フ

50

ィルムを形成する。

前記のポリイミド前駆体 (A) の極性有機溶媒溶液は、加熱乾燥イミド化後の厚みが 5 ~ 50 μm となるように塗布することが好ましい。

【 0013 】

前記のポリイミド前駆体 (A) は、好適には 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の割合が 60 モル % 以上、特に 100 モル % である芳香族テトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンジアミンの割合が 50 モル % 以上、特に 100 モル % である芳香族ジアミンとから製造される。共重合あるいはブレンド系のポリイミドにおいて、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物以外の他の芳香族テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物を、p - フェニレンジアミン以外の他の芳香族ジアミンとして 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエ - テルを使用した 3 成分系あるいは 4 成分系のポリイミド前駆体も使用できる。

10

【 0014 】

ポリイミド前駆体 (A) の合成は、有機溶媒中で前記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の略等モルをランダム重合、ブロック重合、あるいは予めどちらかの成分が過剰である 2 種類以上のポリアミック酸を合成しておき各ポリアミック酸溶液を一緒にした後反応条件下で混合する、いずれの方法によっても達成される。

【 0015 】

また、ポリイミド前駆体 (A) の有機極性溶媒溶液には、イミド化促進の目的で、ド - ブ液中にイミド化剤を添加することができる。例えば、イミダゾ - ル、2 - イミダゾ - ル、1 , 2 - ジメチルイミダゾ - ル、2 - フェニルイミダゾ - ル、ベンズイミダゾ - ル、イソキノリン、置換ピリジンなどをアミック酸に対して 0 . 005 ~ 1 モル % の割合で使用することができる。

20

【 0016 】

この発明におけるポリイミド前駆体 (B) は、2 , 3 , 3 ' , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の割合が 90 モル % 以上、特に 100 モル % である芳香族テトラカルボン酸二無水物と p - フェニレンジアミンの割合が 90 モル % 以上、特に 100 モル % である芳香族ジアミンとから製造される。

【 0017 】

前記のポリイミド前駆体 (A) およびポリイミド前駆体 (B) を製造するための極性有機溶媒としては、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。ポリイミド前駆体 (A) 用の極性有機溶媒とポリイミド前駆体 (B) 用の極性有機溶媒とは各々異なっても同一でもよい。

30

【 0018 】

この発明のポリイミドフィルムは、高温加熱処理によって得られるフィルムであって、ポリイミドフィルム (A) の表面 (片面あるいは両面) にポリイミド膜 (B) を 0 . 01 ~ 0 . 5 μm 、特に 0 . 05 ~ 0 . 3 μm の厚みに積層してなる多層ポリイミドフィルムである。この発明の多層ポリイミドフィルムにおいては、ポリイミドフィルム (A) とポリイミド膜 (B) との境界面で物理・化学的結合によって一体化している。多層ポリイミドフィルムは、フィルムの厚みが約 5 ~ 50 μm であるものが好ましい。

40

【 0019 】

この発明の多層ポリイミドフィルムは、基材のポリイミドフィルム (A) にポリイミド膜 (B) を積層するに際して、ポリイミド前駆体 (A) の自己支持性フィルムの片面または両面に、ポリイミド前駆体 (B) の塗布液を薄く塗布した後、熱処理して乾燥およびイミド化することによって製造される。

【 0020 】

前記の方法において、ポリイミド前駆体 (A) の自己支持性フィルムは、例えばポリイミド前駆体 (A) を与える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極性有機

50

溶媒中で重合して得られるポリアミック酸溶液をそのままあるいはそれ自体公知のイミド化触媒を加えた後、支持体（例えばステンレス基板、ステンレスベルト、ガラス板）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）、好ましくは100～180で5～60分間程度加熱して製造される。前記ポリイミド前駆体溶液としては、ポリマ - 濃度が8～25重量%程度であるものが好ましい。このポリイミド前駆体極性有機溶媒溶液には、それ自体公知の添加剤、例えば必要量の有機あるいは無機充填材を加えてもよい。

【0021】

前記の方法において、ポリイミド前駆体（A）の自己支持性フィルムの段階でポリイミド前駆体（B）の極性有機溶媒溶液からなる塗布液を薄く塗布した後、熱処理して乾燥およびイミド化することが必要である。

10

【0022】

前記のポリイミド前駆体（B）の塗布液は、極性有機溶媒溶液のポリマ - 濃度が0.1～5重量%程度であることが好ましい。また、塗布液にはそれ自体公知の添加剤、例えば必要量の無機充填材を加えてもよい。この添加剤の種類と量とは、用途に応じて適宜選択すればよい。前記の塗布液を薄く、ポリイミド（B）膜の厚みが0.01～0.5μm、特に0.1～0.5μmとなるように、浸漬塗布やスクリーン印刷、カテンロール、リバースロール、グラビアコート等によって薄く塗布した後、熱処理して乾燥およびイミド化する。

【0023】

この発明の方法において、前記の熱処理は600以下の温度、特に450～600の最高温度まで加熱して熱処理することが好ましい。

20

この発明の方法によれば、ポリイミド層（A）とポリイミド膜（B）とが一体化した多層ポリイミドフィルムを得ることができるのである。

この発明の多層ポリイミドフィルムは、ポリイミド層（A）の特性を損なうことがほとんどなく接着性が大幅に改善されている。

この発明のポリイミドフィルムは、引張り強さ（MD、TDの平均、以下同じ）が300MPa以上、引張弾性率が6000MPa以上、線膨張係数（50～250）が5～40ppm/である。

特に、前記の方法によって、単層のポリイミドフィルムの引張り強さ（MD、TDの平均）および引張弾性率の70%以上、特に80%以上、その中でも約90%以上を保持するポリイミドフィルムが好適に得られる。

30

【0024】

このため、この発明の方法によって得られるポリイミドフィルムは、ラミネート法金属張り板やスパッタ法金属張り板等のベ - スフィルム用、あるいは金属蒸着フィルムのベ - スフィルム用に好適に使用することができる。前記の金属箔積層体を製造する方法としては、公知の方法、例えば「プリント回路技術便覧」（日刊工業新聞社、1993年）等に記載の方法が好適に適用される。

【0025】

【実施例】

以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

40

【0026】

以下の各例において、フィルムの評価法を以下に示す。

フィルム厚み：

引張り強さ（MD、TDの平均、以下同じ）：ASTM D882

引張弾性率：ASTM D882

線膨張係数（50～250）：微小線膨張計にて測定

【0027】

実施例1

ポリイミド層（A）（ベ - スフィルム）用の原料ド - プ〔3, 3', 4, 4' - ビフェニ

50

ルテトラカルボン酸二無水物 / p - フェニレンジアミン、18質量%のポリアミック酸濃度、有機溶媒：ジメチルアセトアミド (DMAc)、アミック酸1モルに対して0.05モルの1,2-ジメチルイミダゾールを添加したものを加熱乾燥イミド化後の厚みが12.5 μm となるように、ステンレス基板上に流延し、140 $^{\circ}\text{C}$ の熱風で連続的に乾燥を行い、基板から剥離して自己支持性フィルムを得た。

この自己支持性フィルムの基板に接した面に、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンとから得られたポリアミック酸の1.5質量% DMAc 溶液 (塗工液) を加熱乾燥イミド化後の厚みが0.05 μm となるよう塗工し、後加熱炉で200 $^{\circ}\text{C}$ から575 $^{\circ}\text{C}$ に徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行って、厚み12.5 μm 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 (前段) を同じ厚みのベ-スフィルム単独の値 (後段) と比較して以下に示す。

【0028】

引張り強さ (MD、TDの平均、以下同じ) 694MPa / 765MPa

引張弾性率：9085MPa / 9643MPa

線膨張係数 (50~250 $^{\circ}\text{C}$)：8.5ppm / $^{\circ}\text{C}$ / 9.1ppm / $^{\circ}\text{C}$

【0029】

得られたポリイミドフィルム上に接着剤 (デュポン社製、PYRALUX-LF0100) を介して厚み35 μm の電解銅箔 (福田金属箔粉鋳業社製、T-8) を重ね合わせ、180 $^{\circ}\text{C}$ 、20kg/cm²の条件で40分熱圧着を行って、積層体を得た。

この積層体は、ピール強度をT剥離試験 (引張速度5cm/分) により測定したところ600N/mで、剥離界面がCu/接着剤であった。

結果をまとめて表1に示す。

【0030】

実施例2~4

ポリイミド層 (A) (ベ-スフィルム) の厚み、塗工液の濃度、塗工厚み、塗工面を表1に示すように変えた他は、実施例1と同様にして、ポリイミドフィルムを得た。

これらのフィルムは、ベ-スフィルムと同等の物性を示した。

また、このポリイミドフィルムを用いた他は実施例1と同様にして、積層体を得た。

結果をまとめて表1に示す。なお、表中で空気面とは支持体面側と反対の面を意味する。

【0031】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ベ-スフィルム厚み (μm)	12.5	12.5	12.5	25
塗工液濃度 (%)	5.0	3.0	10	1.5
塗工厚み (μm)	0.1	0.18	0.18	0.05
塗工面	空気面	両面	空気面	支持体面
接着強度測定面	空気面	支持体面	空気面	支持体面
接着強度 (N/m)	600	520	439	840
剥離界面	Cu/接着剤	Cu/接着剤	Cu/接着剤	Cu/接着剤

【0032】

実施例5

ポリイミド層 (A) (ベ-スフィルム) の厚み、塗工液の濃度、塗工厚み、塗工面を表2に示すように変えた他は、実施例1と同様にして、ポリイミドフィルムを得た。

また、このポリイミドフィルムを用いた他は実施例1と同様にして、積層体を得た。

結果をまとめて表2に示す。

また、実施例2~5について、引張り強さ、引張弾性率および線膨張係数を測定したところ、実施例1で得られたポリイミドフィルムと同等であった。

【0033】

比較例1~2

10

20

30

40

50

塗工層を有さない厚み 25 μm 、12.5 μm のポリイミドフィルムにを用いた他は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。

結果をまとめて表 2 に示す。

【 0 0 3 4 】

【 表 2 】

表2

	実施例5	比較例1		比較例2	
ベースフィルム厚み(μm)	25	12.5		25	
塗工液濃度(%)	3.0	—		—	
塗工厚み(μm)	0.25	—		—	
塗工面	空気面	—		—	
接着強度測定面	空気面	支持体面	空気面	支持体面	空気面
接着強度(N/m)	1370	100	80	80	60
剥離界面	Cu/接着剤	フィルム/接着剤	フィルム/接着剤	Cu/接着剤	Cu/接着剤

10

【 0 0 3 5 】

【 発明の効果 】

この発明は、以上詳述したような構成を有しているため、以下のような効果を奏する。すなわち、この発明の方法によれば、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミドフィルムの優れた特性を維持したままで、接着性の改良されたポリイミドフィルムを簡単な工程によって製造することができる。

20

また、この発明によって得られるポリイミドフィルムは、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸成分と p - フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミドフィルムの優れた特性を維持したままで、接着性が大幅に改良される。

また、この発明の積層体は、ポリイミドフィルムと金属層との接着力が大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 79:08

F I

C 0 8 L 79:08

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4F006 AA39 AB38 BA01 CA08

4F100 AK49A AK49B AK49K AT00C BA03 BA07 BA10A BA10C CB00 JA02

JK02 JK07

4F205 AA40 AG01 AG03 GA07 GB02 GE21 GF03 GN30 GW21