

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3265364号  
(P3265364)

(45)発行日 平成14年3月11日(2002.3.11)

(24)登録日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
C 2 3 C 28/02		C 2 3 C 28/02
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08 R
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03 6 1 0 N

請求項の数7(全 7 頁)

(21)出願番号	特願2000-192815(P2000-192815)	(73)特許権者	391012246 静岡大学長 静岡県静岡市大谷836
(22)出願日	平成12年6月27日(2000.6.27)	(72)発明者	稲垣 訓宏 静岡県浜松市鳴江1丁目37番7号
(65)公開番号	特開2002-4067(P2002-4067A)	(72)発明者	田坂 茂 静岡県静岡市中田2丁目3番28号 フジ パレス中田403号
(43)公開日	平成14年1月9日(2002.1.9)	(74)代理人	100058479 弁理士 鈴木 武彦 (外5名)
審査請求日	平成12年6月27日(2000.6.27)	審査官	鈴木 正紀
		(56)参考文献	特開 平9-39152 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 - Si ( R - CN ) n (ただし、Rは炭素数1～6のアルキル基、nは1から3の正数を示す)にて表されるシアノ基を有する有機シラン化合物が表面の炭素原子に結合されて改質されたポリイミドフィルムと、このポリイミドフィルムの改質表面に直接結合された銅薄膜とからなることを特徴とする銅薄膜直接接合ポリイミドフィルム。

【請求項2】 前記銅薄膜は、銅の真空蒸着またはスパッタリングにより前記ポリイミドフィルム表面に堆積された銅薄膜と、この銅薄膜上に電気銅めっきにより堆積された電気銅めっき薄膜との二層構造を有することを特徴とする請求項1記載の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルム。

【請求項3】 ポリイミドフィルムにプラズマ処理を施

して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入する工程と、前記ポリイミドフィルムの酸素官能基と一般式 ( R ' O ) ( 4 - n ) - Si ( R - CN ) n (ただし、R , R ' は炭素数1～6のアルキル基、nは1から3の正数を示す)にて表されるシランカップリング剤とをカップリング反応させて前記ポリイミドフィルム表面の炭素原子に一般式 - Si ( R - CN ) n (ただし、Rは炭素数1～6のアルキル基、nは1から3の正数を示す)にて表されるシアノ基を有する有機シラン化合物を導入して表面改質する工程と、前記表面改質されたポリイミドフィルム表面に銅の真空蒸着またはスパッタリングにより銅薄膜を堆積する工程とを具備することを特徴とする銅薄膜直接接合ポリイミ

ドフィルムの製造方法。

【請求項4】 前記プラズマ処理は、アルゴンプラズマによりなされることを特徴とする請求項3記載の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項5】 前記酸素官能基の導入量は、前記ポリイミドフィルムの表面においてそのポリイミドの構成原子である炭素とこの炭素に部分的に結合される酸素との原子比 ( $Q_0/Q_C$ 、ここで  $Q_C$  はポリイミドフィルム表面の全炭素量、 $Q_0$  はこの炭素に部分的に結合される酸素の量) で  $0.23 \sim 0.60$  であることを特徴とする請求項3記載の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項6】 前記カップリング反応は、前記シランカップリング剤のアルコール溶液に前記酸素官能基が導入されたポリイミドフィルムを浸漬し、加熱することによりなされることを特徴とする請求項3記載の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項7】 さらに前記銅薄膜表面に電気銅めっきにより電気銅めっき薄膜を堆積することを特徴とする請求項3記載の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フレキシブル印刷配線板の素材等に用いられる銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミドフィルムは、優れた機械的強度、耐熱性、絶縁性を有するため、このフィルムに銅を複合化したものはフレキシブル印刷配線板 (FPC) の素材として利用されている。

【0003】 前記ポリイミドフィルムは、銅との密着性が乏しい。このため、従来、ポリイミドフィルムに銅を複合化する場合はポリイミドフィルムに銅薄膜 (例えば銅箔) を接着剤を介して接着している。しかしながら、接着剤によるポリイミドフィルムと銅箔との複合化はその接着剤層の介在により最終製品であるフレキシブル印刷配線板の薄膜化の妨げになる。また、接着剤層の耐熱性によりフレキシブル印刷配線板の耐熱性が制約され、用途が制限される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ポリイミドフィルムに銅薄膜が直接的かつ強固に接合された銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムおよびその製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムは、一般式  $-Si(R-CN)_n$  (ただし、R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、n は 1 から 3 の正数を示す) にて表されるシアノ基を有する有機

シラン化合物が表面の炭素原子に結合されて改質されたポリイミドフィルムと、このポリイミドフィルムの改質表面に直接結合された銅薄膜とからなることを特徴とするものである。

【0006】 本発明に係る銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造方法は、ポリイミドフィルムにプラズマ処理を施して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入する工程と、前記ポリイミドフィルムの酸素官能基と一般式  $(R'O)(4-n)-Si(R-CN)_n$  (ただし、R, R' は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、n は 1 から 3 の正数を示す) にて表されるシランカップリング剤とをカップリング反応させて前記ポリイミドフィルム表面の炭素原子に一般式  $-Si(R-CN)_n$  (ただし、R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、n は 1 から 3 の正数を示す) にて表されるシアノ基を有する有機シラン化合物を導入して表面改質する工程と、前記表面改質されたポリイミドフィルム表面に銅の真空蒸着またはスパッタリングにより銅薄膜を堆積する工程とを具備することを特徴とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】 銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムは、一般式  $-Si(R-CN)_n$  (ただし、R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、n は 1 から 3 の正数を示す) にて表されるシアノ基を有する有機シラン化合物が表面の炭素原子に結合されて改質されたポリイミドフィルムと、このポリイミドフィルムの改質表面に直接結合された銅薄膜とから構成されている。

【0009】 ここで、改質されるポリイミドフィルムの表面とは片面もしくは両面を意味する。

【0010】 前記ポリイミドフィルムとしては、例えば東レデュボン社製商品名のカプトン等を用いることができる。

【0011】 前記ポリイミドフィルムは、 $10 \sim 100 \mu m$  の厚さを有することが好ましい。

【0012】 前記シアノ基を有する有機シラン化合物がポリイミドフィルム表面の炭素原子に結合されているとは、例えば前記一般式の  $-Si(R-CN)_n$  においてその Si が酸素 ( $-O-$ ) を介して前記ポリイミドの炭素原子に結合された形態を挙げることができる。なお、前記 Si は他の有機シラン化合物の Si と酸素 ( $-O-$ ) を介して相互に結合されていることを許容する。

【0013】 前記銅薄膜としては、例えば銅の真空蒸着またはスパッタリングにより堆積された銅薄膜単独、またはこの銅薄膜の表面にさらに電気銅めっき薄膜を堆積した二層構造の銅薄膜を挙げることができる。後者の銅薄膜の場合、真空蒸着により形成された銅薄膜の厚さを  $20 \sim 200 nm$ 、電気銅めっき薄膜の厚さを  $20 \sim 40 \mu m$  にすることが好ましい。

【0014】本発明に係る銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを素材としてフレキシブル印刷配線板を製造するには、前記ポリイミドフィルム上の銅薄膜に所望のパターンを有するマスクを形成し、このマスクから露出する銅薄膜部分を銅エッチング液により選択的にエッチング除去して銅回路パターンを形成する方法が採用される。

【0015】次に、本発明に係る銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造方法を説明する。

【0016】(第1工程)まず、ポリイミドフィルムにプラズマ処理を施して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入する。このような酸素官能基の導入は、XPSスペクトル分析計により検出することが可能である。

【0017】前記ポリイミドフィルムとしては、例えばデュボン社製商品名のカプトン等を用いることができる。このポリイミドフィルムは、10~100 $\mu$ mの厚さを有することが好ましい。

【0018】前記プラズマ処理は、アルゴンプラズマ(アルゴン雰囲気)で行うことが好ましい。なお、比較的多量の酸素を含むガス雰囲気中で前記ポリイミドフィルムをプラズマ処理すると、ポリイミドの酸化反応が激しく起こってポリイミドフィルム表面に多大なダメージが与えられてポリイミドフィルム本来の特性が低下する虞がある。

【0019】前記プラズマ処理は、直流または高周波(24GHz程度まで)の電源を用い、出力25~500W、チャンバ内圧力を0.03~3Torr、ガス流量1~10cc/min、処理時間5秒~3分間の条件で行うことが好ましい。

【0020】前記酸素官能基は、例えばポリイミドフィルムの炭素原子にC-O-Hの形態で導入されている。この酸素官能基の導入量は、前記ポリイミドフィルムの表面においてそのポリイミドの構成原子である炭素とこの炭素に部分的に結合される酸素との原子比(Q<sub>0</sub>/Q<sub>C</sub>、ここでQ<sub>C</sub>はポリイミドフィルム表面の全炭素量、Q<sub>0</sub>はこの炭素に部分的に結合される酸素の量)にて0.23~0.60の範囲にすることが好ましい。前記O/Cの原子比を0.23未満にすると、前記ポリイミドフィルム表面への酸素官能基の導入量が少なくなると前記ポリイミドフィルムに対するシランカップリング剤のカップリング反応度を十分に高めることが困難になる虞がある。一方、前記O/Cの原子比が0.60を越えると前記ポリイミドフィルム表面への酸素官能基の導入量が多くなりすぎて前記ポリイミドフィルム本来の特性(例えば機械強度等)が低下する虞がある。より好ましい酸素官能基の導入量(Q<sub>0</sub>/Q<sub>C</sub>)は、0.24~0.50である。

【0021】(第2工程)次いで、前記ポリイミドフィルムの酸素官能基と一般式(R' O)(4-n)-Si(R

-CN)<sub>n</sub>(ただし、R、R'は炭素数1~6のアルキル基、nは1から3の正数を示す)にて表されるシランカップリング剤とをカップリング反応させて前記ポリイミドフィルム表面の炭素原子に一般式-Si(R-CN)<sub>n</sub>(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、nは1から3の正数を示す)にて表されるシアノ基を有する有機シラン化合物を例えば酸素(-O-)を介して導入することにより表面改質する。

【0022】前記シランカップリング剤としては、例えば2-シアノエチルトリメトキシシラン[CES;(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CN]、3-シアノプロピルトリメトキシシラン[CPs;(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CN]等を挙げることができる。

【0023】前記カップリング反応は、前記シランカップリング剤のアルコール溶解液に前記酸素官能基が導入されたポリイミドフィルムを浸漬し、加熱することにより行うことが好ましい。

【0024】前記カップリング反応に用いられるアルコールとしては、特に限定されないが、蒸気圧の高いメタノール、エタノールが好ましい。

【0025】前記カップリング反応に用いられるシランカップリング剤のアルコール溶解液の濃度は、0.1~10重量%にすることが好ましい。このアルコール溶解液の濃度を0.1重量%未満にすると、カップリング反応を十分に行うことが困難になる。一方、アルコール溶解液の濃度が10重量%を超えると、前記ポリイミドフィルム表面に導入された酸素官能基とカップリングする他に、シランカップリング剤同士が縮合反応して、不要なものがポリイミドフィルム表面に生成される虞がある。

【0026】前記カップリング反応における加熱温度は、50~80にすることが好ましい。

【0027】(第3工程)次いで、前記表面改質されたポリイミドフィルム表面に銅の真空蒸着またはスパッタリングにより銅薄膜を成膜する。この後、必要に応じて銅の電気めっきにより前記銅薄膜上に電気めっき薄膜を堆積させて銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを製造する。

【0028】前記成膜される銅薄膜の厚さは、20~200nm、前記電気めっき薄膜の厚さを20~40 $\mu$ mにすることが好ましい。

【0029】以上説明したように本発明によれば、ポリイミドフィルムとこのポリイミドフィルムの表面に銅薄膜が直接接触した構造を有し、前記銅薄膜が接触される前記ポリイミドフィルムの表面の炭素原子に一般式-Si(R-CN)<sub>n</sub>(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、nは1から3の正数を示す)にて表されるシアノ基を有する有機シラン化合物を結合して前記ポリイミドフィルムの表面改質がなされているため、前記ポリイミドフィルムに対して前記銅薄膜を直接かつ強固に結合し

た銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを得ることができる。ポリイミドフィルムに対する銅薄膜の結合性の向上は、前記ポリイミドフィルムの表面改質をなす前記一般式の有機シラン化合物が末端に銅との結合性を高めるシアノ基を有するためである。

【0030】したがって、本発明に係る銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムは、接着剤を中間に介在せずにポリイミドフィルムと銅薄膜とが直接かつ強固に結合されているため、これを素材として前述した方法で銅薄膜を選択的にエッチングしてパターンングすることにより、接着剤層の厚さに相当する分、薄膜化され、かつ接着剤の耐熱性に影響されないポリイミド自体の優れた耐熱性を有するフレキシブル印刷配線板を得ることができる。

【0031】また、本発明に係る銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造方法はポリイミドフィルムにプラズマ処理を施して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入する工程と、前記ポリイミドフィルムの酸素官能基と一般式 $(R' - O)_{(4-n)} - Si(R - CN)_n$ （ただし、 $R, R'$ は炭素数1～6のアルキル基、 $n$ は1から3の正数を示す）にて表されるシランカップリング剤とをカップリング反応させて前記ポリイミドフィルム表面の炭素原子に一般式 $- Si(R - CN)_n$ （ただし、 $R$ は炭素数1～6のアルキル基、 $n$ は1から3の正数を示す）にて表されるシアノ基を有する有機シラン化合物を例えば酸素 $(-O-)$ を介して導入して表面改質する工程と、前記表面改質されたポリイミドフィルム表面に銅の真空蒸着またはスパッタリングにより銅薄膜を堆積する工程とを具備する。

【0032】このような本発明によれば、接着剤を中間に介在せずにポリイミドフィルムと銅薄膜とが直接かつ強固に結合された銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造することができる。

【0033】特に、酸素官能基の導入量を前記ポリイミドフィルムの表面においてそのポリイミドの構成原子である炭素とこの炭素に部分的に結合される酸素との原子比 $(Q_0/Q_C)$ 、ここで $Q_C$ はポリイミドフィルム表面の全炭素量、 $Q_0$ はこの炭素に部分的に結合される酸素の量）にて $0.23 \sim 0.60$ 、より好ましくは $0.24 \sim 0.50$ の範囲に規定することによって、前記ポリイミドフィルムの改質表面に対する銅薄膜の密着強度をより一層向上することができる。

【0034】また、表面改質されたポリイミドフィルムに銅の真空蒸着またはスパッタリングによる銅薄膜の堆積後、さらに電気銅めっきにより前記銅薄膜上に電気銅めっき薄膜を堆積することによって、低抵抗等の電気特性の優れた銅薄膜をポリイミドフィルムに形成することができる。

【0035】したがって、本発明によれば接着剤を中間

に介在せずにポリイミドフィルムと銅薄膜とが直接かつ強固に結合され、接着剤層の厚さに相当する分、薄膜化され、かつ接着剤の耐熱性に影響されないポリイミド自体の優れた耐熱性を有するフレキシブル印刷配線板を製造する際の素材等に有用な銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムの製造方法を提供できる。

【0036】

【実施例】以下、好ましい実施例を詳細に説明する。

【0037】図1は、本実施例で用いたプラズマ処理装置を示す斜視図である。

【0038】図1の1は、底部に遮蔽板2を有する直径500mm、高さ590mmのベルジャー型反応チャンパである。例えばステンレス鋼から作られた直径380mmの円板状電極（上部電極）3および例えばステンレス鋼から作られた幅50mm、長さ400mmの矩形状電極（下部電極）4は、前記チャンパ1内に互いに60mmのギャップをあけて上下に配置されている。前記電極3、4間のギャップ長さはとした。前記円板状電極3は、接地され、かつ前記矩形状電極4はマッチングボックス5を通して例えば高周波電源（RF電源）6に接続されている。

【0039】長尺のポリイミドフィルム7が捲回された供給ロール8およびこの供給ロール6からの処理済みの長尺ポリイミドフィルムを巻き取るための巻取りロール9は、前記チャンパ1内に配置されている。前記供給ロール8からの長尺ポリイミドフィルム7を前記電極3、4間を経由して前記巻取りロール9に送るための例えば2つの送りロール10、11は、前記チャンパ1内に配置されている。

【0040】アルゴンボンベ12は、配管13を通してマスフローコントローラ14に接続されている。バルブ15は、前記配管13に介装されている。前記マスフローコントローラ14に供給された酸素またはアルゴンは、先端を前記電極3、4間に位置させたガス供給管16を通して前記チャンパ1内に供給される。

【0041】他端が図示しないロータリーポンプ（排気量； $320L/min$ ）および拡散ポンプ（排気量； $550L/sec$ ）からなる排気系に接続された排気管17は、前記チャンパ1底部の遮蔽板2に連結されている。

【0042】（実施例1）まず、予めアセトンで表面が洗浄された厚さ $50\mu m$ 、幅300mmの長尺ポリイミドフィルム（東レデュボン社製商品名；カプトン200H）を供給ロールに捲回し、これを図1に示すチャンパ1内にセットし、そのフィルム先端を送りロール10、11で電極3、4間を通過するようにガイドさせながら、巻取りロール9に捲回した。つづいて、配管13に介装したバルブ15を開いてアルゴンボンベ12からアルゴンをマスフローコントローラ14に供給し、このマスフローコントローラ14から所定量のアルゴンをガス

供給管16を通して前記チャンバ1内の電極3,4間に供給した。同時に、図示しないロータリーポンプおよび拡散ポンプからなる排気系を作動して排気管17を通して前記チャンバ1内のガスを排気してチャンバ1内の圧力を33.9Paとした。次いで、RF電源6からマッチングボックス5を通して周波数13.56MHz、出力60Wの高周波電力を矩形電極(下部電極)4に供給することにより前記電極3,4間のチャンバ1領域に放電電流75mAのアルゴンプラズマを発生させた。

【0043】このような操作において、前記電極3,4間で発生するアルゴンプラズマが安定した後、前記巻取りロール9を回転させて供給ロール8のポリイミドフィルム7を送りロール10,11でガイドさせながら前記電極3,4間のアルゴンプラズマ領域をそのアルゴンプラズマに暴される時間が30秒間となるように走行させてポリイミドフィルム7表面をアルゴンプラズマ処理した。つづいて、供給ローラに巻回されたポリイミドフィルムを全て処理した後、前記チャンバ1から巻取りロール9を取り出した。前記アルゴンプラズマ処理ポリイミドフィルムは、大気に取り出された時にその表面の活性炭素が大気中の酸素および水分と反応して例えばC-OHの形態で酸素官能基を導入された。この時、ポリイミドフィルム表面の炭素に導入(結合)される酸素官能基の量はXPSスペクトル分析計(島津社製商品名; ESCA-K1)により原子比( $Q_0/Q_C$ 、ここで $Q_C$ はポリイミドフィルム表面の全炭素量、 $Q_0$ はこの炭素に部分的に結合される酸素の量)にて0.29であった。

【0044】次いで、メタノールに2-シアノエチルトリメトキシシラン(CES)を1重量%の濃度になるように溶解した後、このCESのメタノール溶解液中に前記巻取りロールのプラズマ処理ポリイミドフィルムを室温で浸漬させながら別の巻取りロールで巻取った。この時のポリイミドフィルムの前記溶解液への浸漬時間は、10分間とした。ひきつづき、前記CESのメタノール溶解液から取り出したポリイミドフィルムを110℃に制御されたオープン内で90分間加熱して、前記ポリイミドフィルムの酸素官能基とCESとのカップリング反応を完結させ、表面改質を行った。このカップリング反応後に前記ポリイミドフィルムを高周波洗浄機によりメタノール洗浄することにより、未反応のCESをポリイミドフィルム表面から除去し、さらに50℃の真空下で乾燥した。

【0045】次いで、前記ポリイミドフィルムの改質された表面に銅を真空蒸着して厚さ0.2μmの銅薄膜を堆積した。つづいて、このポリイミドフィルムを0.5Mの硫酸銅、50ppmの塩化水素および5mLの光沢試薬(日本リロナル社製商品名; CLX-A)を含む温度24℃の硫酸水溶液(90g/L)に浸漬し、 $3 \times 10^4$ A/m<sup>2</sup>の電流密度で電気銅めっき処理を施すことにより、前記銅薄膜上に厚さ約40μmの電気銅めっき薄

膜を堆積して銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを製造した。

【0046】(実施例2)1重量%濃度の3-シアノプロピルトリメトキシシラン(CPS)のメタノール溶解液を用いてポリイミドフィルムの表面に導入された酸素官能基とシランカップリング反応させた以外、実施例1と同様な方法により銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを製造した。

【0047】得られた実施例1,2の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムは、Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CNおよびSi-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CNのSiがそれぞれ酸素(-O-)を介して表面の炭素(C)に導入されたポリイミドフィルムに銅薄膜が直接結合した構造を有するものであった。

【0048】(比較例1)アセトンで表面を洗浄したポリイミドフィルムにアルゴンプラズマ処理およびシランカップリング反応を施さずに、実施例1と同様に銅の真空蒸着により厚さ0.2μmの銅薄膜を堆積し、さらに厚さ約40μmの電気銅めっき薄膜を堆積することにより銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを製造した。

【0049】(比較例2)アセトンで表面を洗浄したポリイミドフィルムにアルゴンプラズマ処理を施した後、シランカップリング反応を施さずに、実施例1と同様に銅の真空蒸着により厚さ0.2μmの銅薄膜を堆積し、さらに厚さ約40μmの電気銅めっき薄膜を堆積することにより銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを製造した。

【0050】(参照例1)1重量%濃度の3-アミノプロピルトリメトキシシラン[APS-1;(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]のメタノール溶解液を用いてポリイミドフィルムの表面に導入された酸素官能基とシランカップリング反応させた以外、実施例1と同様な方法により銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを製造した。

【0051】(参照例2)1重量%濃度の3-アミノプロピルトリエトキシシラン[APS-2;(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]のメタノール溶解液を用いてポリイミドフィルムの表面に導入された酸素官能基とシランカップリング反応させた以外、実施例1と同様な方法により銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを製造した。

【0052】得られた実施例1,2、比較例1,2および参照例1,2の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムについて、インストロン型引張り強度試験器(島津製作所社製商品名; AGS100-A)を用いて10mm/分のピール速度で堆積した銅薄膜とポリイミドフィルム間のピール強度(N/5mm)を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0053】

【表1】

	プラズマ処理	シランカップリング処理	ピール強度 (N/5mm)
比較例1	なし	なし	0.94
比較例2	あり	なし	1.50
参照例1	あり	あり(APS-1)	0.98
参照例2	あり	あり(APS-2)	0.90
実施例1	あり	あり(CES)	2.20
実施例2	あり	あり(CPS)	2.30

【0054】前記表1から明らかなようにプラズマ処理を施し、シランカップリング処理を施さないポリイミドフィルム表面に銅薄膜を真空蒸着、電気めっきにより堆積した比較例2の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムは、ピール強度が1.50N/5mmとプラズマ処理およびシランカップリング処理をいずれも施さないポリイミドフィルム表面に銅薄膜を真空蒸着、電気めっきにより堆積した比較例1の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムに比べて銅薄膜がポリイミドフィルムに強固に結合されていることがわかる。

【0055】これに対し、プラズマ処理とCESおよびCPSでシランカップリング処理とを施したポリイミドフィルムに銅薄膜を真空蒸着、電気めっきにより堆積した実施例1,2の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムはそれぞれピール強度が2.20N/5mm、2.30N/5mmと比較例2の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルム(ピール強度:1.50N/5mm)に比べて銅薄膜がポリイミドフィルムに強固に結合されていることがわかる。

【0056】なお、シアノ基の代わりにアミノ基を導入したAPS-1およびAPS-2でプラズマ処理後のポリイミドフィルムにシランカップリング処理を施し、この表面処理されたポリイミドフィルムに銅薄膜を真空蒸着、電気めっきにより堆積した参照例1,2の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムは、プラズマ処理のみを施したポリイミドフィルムを有する比較例2の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムに比べてピール強度が低く、プラズマ処理、シランカップリング処理をいずれも施さないポリイミドフィルムを有する比較例1の銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムと同様なピール強度になる。

【0057】このような実施例1,2および参照例1,2の結果から、カップリング処理する際の有機シランカップリング剤において、末端にNを有する官能基を持つものであれば全てピール強度の向上効果を有するのではなく、実施例1,2のように末端にCN基を持つ特定の有機シランカップリング剤でプラズマ処理後のポリイミドフィルムとシランカップリング処理することによりピール強度の高い優位な銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムを得ることができることがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、ポリイミドフィルムに銅薄膜が直接的かつ強固に接合され、接着剤層の厚さに相当する分、薄膜化され、かつ接着剤の耐熱性に影響されないポリイミド自体の優れた耐熱性を有するフレキシブル印刷配線板を製造する際の素材等に有用な銅薄膜直接接合ポリイミドフィルムおよびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いたプラズマ処理装置を示す斜視図。

【符号の説明】

- 1...反応チャンバ、
- 3,4...電極、
- 6...RF電源、
- 7...ポリイミドフィルム、
- 8...送りローラ、
- 9...巻取りローラ、
- 12...アルゴンボンベ、
- 14...マスコントローラ。

