

(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2007-137933

(P2007-137933A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 79/08 (2006.01)</b>	CO8L 79/08 Z	4F100
<b>CO8L 63/00 (2006.01)</b>	CO8L 63/00 A	4J002
<b>CO8G 73/10 (2006.01)</b>	CO8G 73/10	4J043
<b>B32B 15/088 (2006.01)</b>	B32B 15/08 R	
<b>H05K 1/03 (2006.01)</b>	H05K 1/03 610N	
審査請求 未請求 請求項の数 13 OL (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-329834 (P2005-329834)

(22) 出願日 平成17年11月15日 (2005.11.15)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 渡邊 拓生

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 未永 昌弘

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 松本 悠

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、これを用いた耐熱性樹脂積層フィルム、及び金属層付き積層フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機溶剤への可溶性が高く、耐熱性に優れた新規な樹脂組成物を提供すること。また、該樹脂組成物を用いて、はんだ耐熱性の高い耐熱性樹脂積層フィルム及び金属層付き積層フィルムを提供すること、該金属層付き積層フィルムを用いた信頼性の高い配線基板及び半導体装置を提供すること。

【解決手段】(A)少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を含み、ジアミン残基がフルオレン系ジアミンの残基を含むポリイミド系樹脂、(B)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、(C)エポキシ基と反応可能な活性水素を有する化合物を含む樹脂組成物からなり、液晶配向膜、封止剤、保護膜、多層基板用接着剤、フレキシブルプリント配線基板(FPC)用接着剤などの電子工業分野で広く使用可能である。

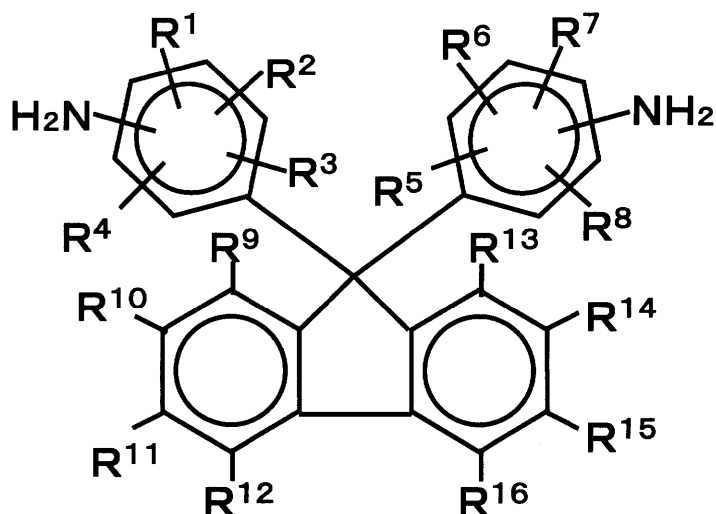
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を含み、ジアミン残基が一般式(1)で表されるフルオレン系ジアミンの残基を含むポリイミド系樹脂、(B) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、(C) エポキシ基と反応可能な活性水素を有する化合物を含むことを特徴とする樹脂組成物。

## 【化 1】



(1)

10

20

(R<sup>1</sup> ~ R<sup>16</sup> は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。)

## 【請求項 2】

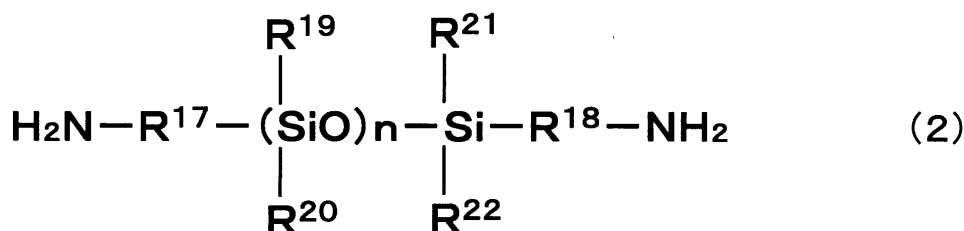
(A) ポリイミド系樹脂が、一般式(1)で表されるフルオレン系ジアミンの残基を全ジアミン残基中 5 ~ 60 モル% 含むことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

## 【請求項 3】

(A) ポリイミド系樹脂が、ジアミン残基としてさらに一般式(2)で表されるシロキサン系ジアミンの残基を全ジアミン残基中 2 ~ 40 モル% 含むことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

30

## 【化 2】



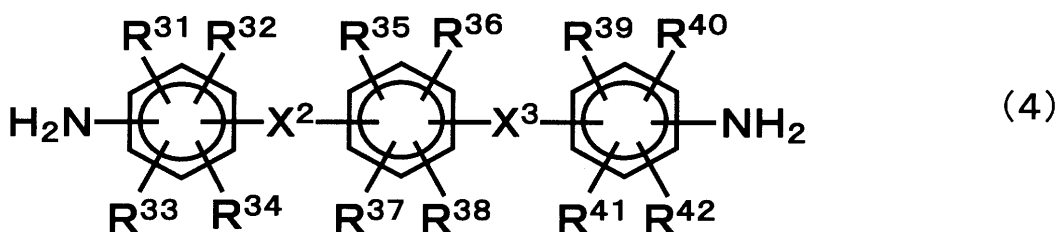
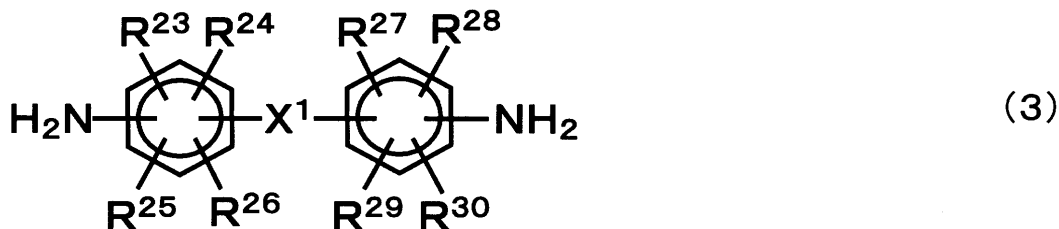
40

(n は 1 ~ 30 の範囲を示す。また、R<sup>17</sup> および R<sup>18</sup> は、それぞれ同一または異なっていてよく、炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R<sup>19</sup> ~ R<sup>22</sup> は、それぞれ同一または異なっていてよく、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

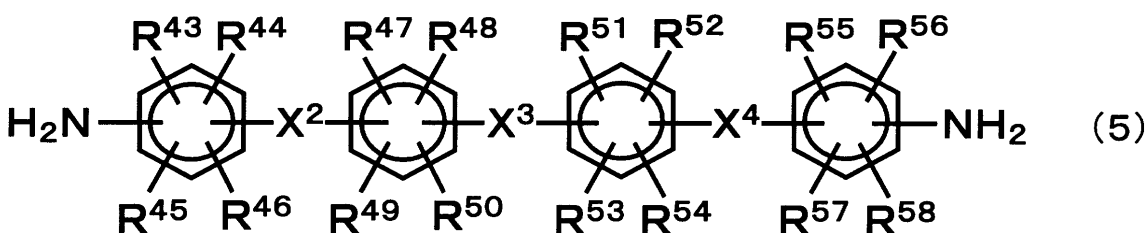
## 【請求項 4】

(A) ポリイミド系樹脂が、ジアミン残基としてさらに一般式(3) ~ (5)のいずれかで表される芳香族ジアミンから選ばれる 1 種以上の芳香族ジアミンの残基を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の樹脂組成物。

【化 3】



10



20

( $X^1$  は、O、CO、S、SO、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、および $C(CF_3)_2$  から選ばれる。 $X^2 \sim X^4$  は同じでも異なっても良く、単結合、O、CO、S、SO、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、および $C(CF_3)_2$  から選ばれる。ただし、一般式(4)において $X^2$  および $X^3$  がともに単結合となることはなく、一般式(5)において $X^2 \sim X^4$  がすべて単結合になることはない。 $R^{2,3} \sim R^{5,8}$  は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ニトロ基、およびシアノ基から選ばれる。)

30

【請求項 5】

(A) ポリイミド系樹脂のガラス転移温度が200~320 の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) ポリイミド系樹脂100重量部に対して、(B) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を0.5~15重量部、(C) エポキシ基と反応可能な活性水素を有する化合物を0.1~10重量部含むことを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

(A) ポリイミド系樹脂が、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、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,N,N-テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸エチルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒に対し可溶であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

40

【請求項 8】

(B) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が、1分子中に3~4個のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を有する耐熱性積層フィルムであって、耐熱性樹脂層が請求項1~8いずれかに記載の樹脂組成物を含有することを特徴とする耐熱性樹脂積層フィルム。

50

## 【請求項 10】

耐熱性樹脂層のガラス転移温度が 200 ~ 320 の範囲であることを特徴とする請求項 9 記載の耐熱性樹脂積層フィルム。

## 【請求項 11】

請求項 9 または 10 記載の耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属層を有する金属層付き積層フィルム。

## 【請求項 12】

請求項 11 記載の金属層付き積層フィルムの金属層をパターン形成してなる配線基板。

## 【請求項 13】

請求項 12 の配線基板を用いた半導体装置。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、有機溶剤に可溶で耐熱性に優れ、液晶配向膜、封止剤、保護膜、多層基板用の接着剤、フレキシブルプリント配線基板 (FPC) 用の接着剤などの電子工業分野で広く使用される樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応から得られるポリイミド樹脂は優れた耐熱性、耐溶剤性を有するため、電子工業分野で広く用いられている。しかし、多くの芳香族ポリイミド樹脂は、一般に有機溶剤への溶解性が悪いので、通常は前駆体であるポリアミド酸溶液を塗布し、高温加熱により脱水閉環させることでポリイミドとしている。そのため、加工性の点で必ずしも優れているとは言えず、例えば、長尺状のフィルムにポリイミド樹脂を積層する場合、その前駆体であるポリアミド酸溶液を塗布、乾燥後、高温で連続的に加熱処理してポリアミド酸をポリイミド樹脂に変換する必要があり、生産性の点で用途が限定されたり、コスト高になる。

20

## 【0003】

一方、FPC用基材には、ポリイミドフィルムなどの可撓性を有する耐熱性絶縁フィルムにエポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂などからなる接着剤層を介して銅箔を張り合わせた「3層型ラミネート」品が広く用いられている。しかしながら、接着剤層に用いる樹脂がポリイミドフィルムに比べて耐熱性に劣るため、ICのボンディングに300~400の熱がかかるCOF用や、高温でプレスする工程のある多層フレキシブル基板用に用いると、接着剤層の熱分解などが起こって配線が接着剤層中に大きく沈み込み、断線するなどの問題がおこる。また、上記樹脂中には不純物イオンが含まれるため、絶縁信頼性が低下する問題もあり、接着剤層にポリイミド系樹脂を用いたものが望まれている。

30

## 【0004】

近年、剛直な構造を有するポリイミドフィルムの表面に接着剤層として熱可塑性ポリイミド樹脂を積層した多層フィルムに、銅箔などの金属箔を300以上の高温で加熱圧着して積層したFPC用基板が提案されている(例えば特許文献1参照)。これらFPC用基板は高い耐熱性を有するので、COF用途、多層フレキ用途に用いることができるが、ポリイミドフィルムに熱可塑性ポリイミド樹脂を積層する際、熱可塑性ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸溶液を塗工し、加熱処理してポリアミド酸をポリイミドに変換するため、銅箔を張り合わせる前に連続的に高温で加熱処理する工程が必要であり、生産コスト的に問題がある。

40

## 【0005】

接着剤層に有機溶媒に可溶な可溶性ポリイミド樹脂を用いることで、接着剤層積層後の加熱処理の工程を省くことができ、テトラカルボン酸成分にジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物および/またはエチレングルコールビストリメリット酸二無水物を用い、ジアミン成分に芳香族ジアミンとシロキサン系ジアミンを用いた可溶性ポリイミドが提

50

案されている（例えば特許文献2参照）。また、有機溶媒に可溶な可溶性ポリイミド樹脂に、エポキシ樹脂、およびその硬化剤を含む樹脂組成物または接着フィルムが提案されている（例えば特許文献3、4参照）。しかし、FPC用途において近年求められている高い耐熱性を満足するものは得られていない。

【特許文献1】特開2002-114848号公報（第6-8頁）

【特許文献2】特開平9-67559号公報（第3-19頁）

【特許文献3】特開平7-242820号公報（第2-7頁）

【特許文献4】特開2003-27014号公報（第3-7頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

かかる状況に鑑み、本発明の目的は、有機溶剤への可溶性が高く、耐熱性に優れた新規な樹脂組成物を提供することである。また、該樹脂組成物を用いて、高い耐熱性の高い耐熱性樹脂積層フィルム及び金属層付き積層フィルムを提供すること、該金属層付き積層フィルムを用いた信頼性の高い配線基板及び半導体装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

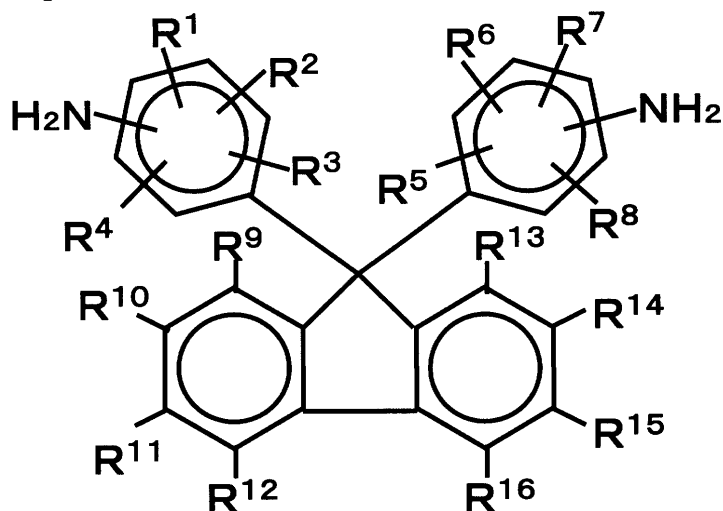
【0007】

すなわち本発明は、(A)少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を含み、ジアミン残基が一般式(1)で表されるフルオレン系ジアミンの残基を含むポリイミド系樹脂、(B)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、(C)エポキシ基と反応可能な活性水素を有する化合物を含むことを特徴とする樹脂組成物である。

20

【0008】

【化1】



(1)

30

【0009】

(R<sup>1</sup> ~ R<sup>16</sup> は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。)

40

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、有機溶媒に対し十分な可溶性を有し、耐熱性に優れた新規な樹脂組成物を得ることができる。また、耐熱性絶縁フィルムと、該樹脂組成物を含む耐熱性樹脂層を有する耐熱性樹脂積層フィルム、さらに金属層を有する金属層付き積層フィルムにおいて、高い耐熱性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の樹脂組成物は、有機溶媒に可溶なポリイミド系樹脂を含むものである。以下、

50

可溶性とは有機溶媒に可溶であることを指す。本発明において有機溶媒に可溶であるということは、5重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上の固形分濃度でポリイミド系樹脂が有機溶媒に溶解するということである。

## 【0012】

本発明の樹脂組成物は、液晶配向膜、封止剤、保護膜、多層基板用の接着剤、FPC用の接着剤などの電子工業分野をはじめ、あらゆる分野に用いることができ、特にFPC用の接着剤として好適に用いられる。FPC用の接着剤として用いる場合は、耐熱性絶縁フィルムの片面または両面に、本発明の樹脂組成物を含む、接着剤層として機能する耐熱性樹脂層を形成した耐熱性樹脂積層フィルム、あるいは、該耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属層を有する金属層付き積層フィルムとして使用される。

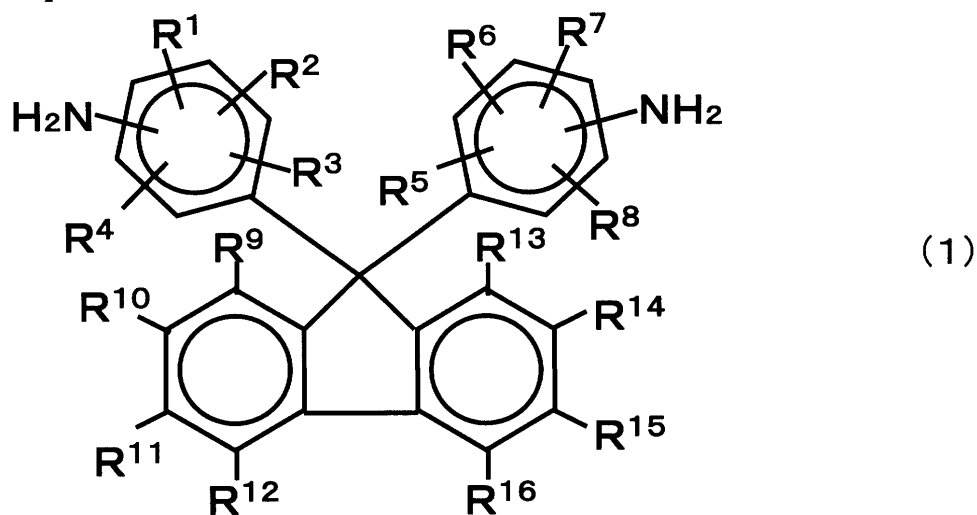
10

## 【0013】

本発明において、FPC用接着剤として樹脂組成物を鋭意検討したところ、  
 (A) 少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を含み、ジアミン残基が一般式(1)で表されるフルオレン系ジアミンの残基を含むポリイミド系樹脂、  
 (B) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、  
 (C) エポキシ基と反応可能な活性水素を有する化合物、  
 を含むことを特徴とする樹脂組成物とすることにより、はんだ耐熱性に優れた耐熱性樹脂積層フィルム、金属層付き積層フィルムが見出された。

## 【0014】

## 【化2】



20

30

## 【0015】

上記式中、 $R^1 \sim R^{16}$  は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。

## 【0016】

本発明で言うところのポリイミド系樹脂とは、ポリイミド、ポリイソイミド、及び、ポリアミド酸などのポリイミド前駆体を指す。本発明のポリイミド系樹脂としては、ポリアミド酸を閉環(イミド化)したポリイミド樹脂が好ましく用いられ、さらに後述する有機溶媒に可溶であるポリイミド樹脂が好ましい。

40

## 【0017】

本発明において、(A)成分であるポリイミド系樹脂は、少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を含み、ジアミン残基として、一般式(1)で表されるフルオレン系ジアミンの残基を含むものである。一般式(1)で表されるフルオレン系ジアミンの残基は、全ジアミン残基中5~60モル%含まれることが好ましく、より好ましくは10~50モル%である。フルオレン系ジアミンの残基を5~60モル%の範囲で含有させることにより、有機溶媒に対して十分な可溶性を示し、FPC用接着剤として用いた場合において、高

50

いはんだ耐熱性が得られる。

【0018】

一般式(1)で表されるフルオレン系ジアミンの具体例としては、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メトキシ-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-カルボン酸、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-メチル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-メトキシ、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-エチル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-スルホン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-3-カルボン酸、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-3-メチルなどが挙げられる。上記フルオレン系ジアミンは単独でも良く、2種以上を混合して使用しても良い。

10

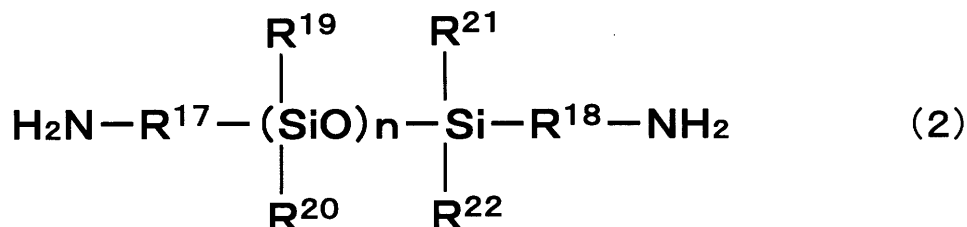
【0019】

本発明において、(A)成分であるポリイミド系樹脂は、一般式(1)で表されるフルオレン系ジアミンの残基に、さらに一般式(2)で表されるシロキサン系ジアミンの残基を共重合させることが好ましい。一般式(2)で表されるシロキサン系ジアミンの残基を全ジアミン残基中2~40モル%、より好ましくは5~30モル%含有させることにより、はんだ耐熱性を低下させることなく、接着性を向上させることができる。また、有機溶媒に対する可溶性も向上する。

20

【0020】

【化3】



30

【0021】

上記式中、nは1~30の範囲を示す。また、R<sup>17</sup>およびR<sup>18</sup>は、それぞれ同一または異なってよく、炭素数1~30のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R<sup>19</sup>~R<sup>22</sup>は、それぞれ同一または異なってよく、炭素数1~30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。

【0022】

一般式(2)で表されるシロキサン系ジアミンは長鎖のものをを用いると反応性が悪くなる。一般式(2)中のnは1~30であり、好ましくは1~15、さらに好ましくは1~5の範囲である。nをこの範囲とすることにより、適正なポリマーの重合度が得られる。

【0023】

一般式(2)で表されるシロキサン系ジアミンの具体例としては、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェノキシ-1,3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチル-1,5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1,1,5,5-テトラフェニル-3,3-ジメチル-1,5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1,1,5,5-テトラフェニル-3,3-ジメトキシ-1,5-ビス(4-アミノプロピル)トリシロキサン、1,1,5,5-テトラフェニル-3,3-ジメトキシ-1,5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1

40

50

、3 - ビス ( 2 - アミノエチル ) ジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) ジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ビス ( 4 - アミノブチル ) ジシロキサン、1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジメトキシ - 1, 3 - ビス ( 4 - アミノブチル ) ジシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス ( 2 - アミノエチル ) トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス ( 4 - アミノブチル ) トリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス ( 5 - アミノペンチル ) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 5 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサエチル - 1, 5 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサプロピル - 1, 5 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) トリシロキサンなどが挙げられる。上記シロキサン系ジアミンは単独でも良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

10

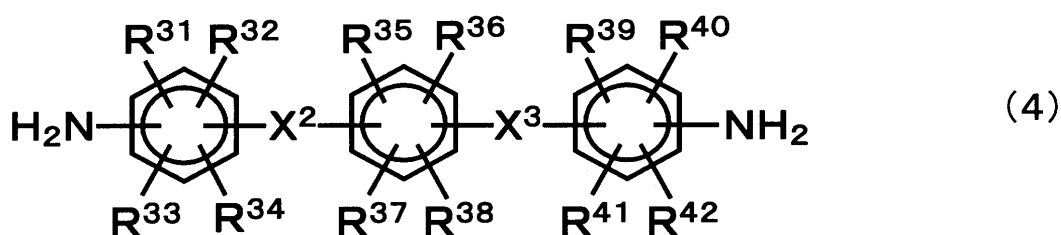
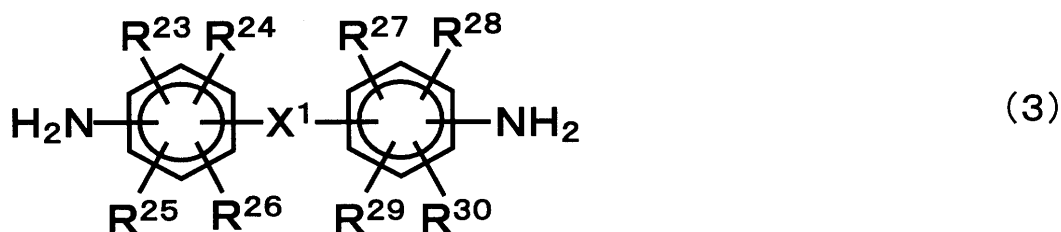
## 【0024】

本発明において、(A)成分であるポリイミド樹脂には、シロキサン系ジアミンとフルオレン系ジアミンの他に、一般式(3)~(5)のいずれかで表される芳香族ジアミンから選ばれた1以上の芳香族ジアミンの残基を含むことが好ましい。かかる芳香族ジアミンの残基を含むことにより、ポリイミド系樹脂のガラス転移温度を適正な範囲に調整することが容易となる。さらに、FPC用接着剤として用いた場合、はんだ耐熱性を低下させることなく、接着性を向上させることができる。

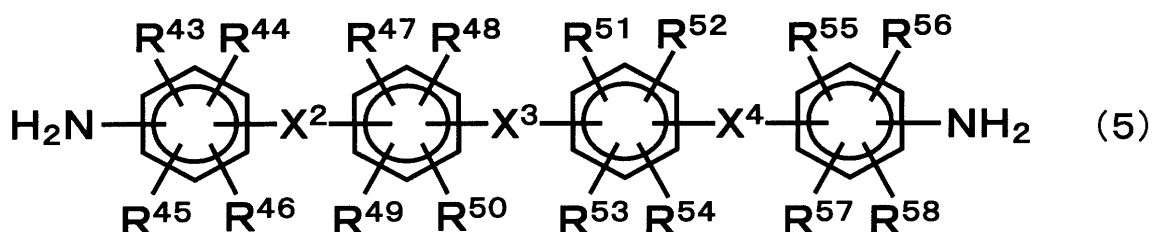
20

## 【0025】

## 【化4】



30



40

## 【0026】

上記式中、 $X^1$  は、O、CO、S、SO、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、および  $C(CF_3)_2$  から選ばれる。 $X^2 \sim X^4$  は同じでも異なっても良く、単結合、O、CO、S、SO、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、および  $C(CF_3)_2$  から選ばれる。ただし、一般式(4)において  $X^2$  および  $X^3$  がともに単結合となることはなく、一般式(5)において  $X^2 \sim X^4$  がすべて単結合になることはない。 $R^{23} \sim R^{58}$  は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ニトロ基、およびシアノ基から選ば

50

れる。

【0027】

一般式(3)~(5)で表される芳香族ジアミンの残基の含有量は全ジアミン残基中、好ましくは1~90モル%、より好ましくは10~70モル%である。含有量が1~90モル%の範囲にあると、有機溶媒への可溶性が良好で、FPC用接着剤として用いた場合、はんだ耐熱性を低下させることなく、接着性を向上させることができる。

【0028】

一般式(3)~(5)のいずれかで表される芳香族ジアミンの具体例としては、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スルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-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、4,4'-ジアミノジフェニルサルファイド、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'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,3-ビス(4-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、1,4-ビス(3-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)ビフェニル、2,2'-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-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、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]スルホン、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-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられ、これら芳香族ジアミンは単独でも良く、2種以上を混合して使用しても良い。

【0029】

上記の芳香族ジアミンの中でも、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スルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,3-ビス(4-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)ベンゼンが好ましく用いられる。

【0030】

本発明においては、上記ジアミン以外にも、その有機溶剤可溶性、耐熱性などの特性を損なわない程度にその他の脂肪族ジアミン、環状炭化水素を含む脂環式ジアミン、芳香族ジアミンを含有させることができる。

【0031】

脂肪族ジアミンの具体例としては、1,2-エチレンジアミン、1,3-プロパングジアミン、1,4-ブタングジアミン、1,5-ペンタングジアミン、1,6-ヘキサングジアミン、1,7-ヘプタングジアミン、1,8-オクタングジアミン、1,9-ノナングジアミン、1,10-デカングジアミン、1,12-ドデカングジアミンなどが挙げられる。

【0032】

環状炭化水素を含む脂環式ジアミンの具体例としては、1,3-ジアミノシクロヘキサンの、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、3,3'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルなどが挙げられる。

【0033】

芳香族ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,6-ジアミノ安息香酸、2-メトキシ-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノベンズアニリド、3,3'-ジアミノベンズア

ニリド、3,3 -ジメチル-4,4 -ジアミノベンズアニリド、ベンジジン、2,2 -ジメチルベンジジン、3,3 -ジメチルベンジジン、3,3 -ジメトキシベンジジン、2,4 -ジアミノピリジン、2,6 -ジアミノピリジン、1,5 -ジアミノナフタレン、2,7 -ジアミノフルオレン、p -アミノベンジルアミン、m -アミノベンジルアミン、1,3 -ビス[3 - (4 -アミノフェノキシ)フェノキシ]ベンゼン、1,3 -ビス[3 - (3 -アミノフェノキシ)フェノキシ]ベンゼンなどが挙げられる。

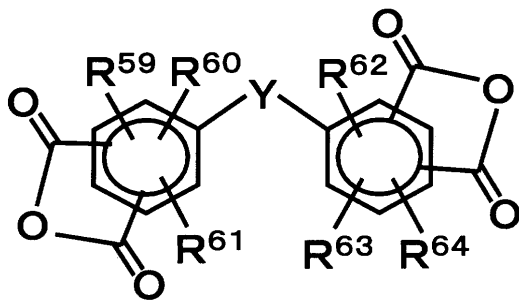
## 【0034】

本発明において、(A)成分であるポリイミド系樹脂には、一般式(6)で表されるような屈曲構造を分子内に有するテトラカルボン酸二無水物の残基を少なくとも1種含むことが好ましい。その含有量は全テトラカルボン酸二無水物残基中好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上である。

10

## 【0035】

## 【化5】



(6)

20

## 【0036】

上記式中、Yは、O、CO、S、SO、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>から選ばれる。R<sup>59</sup> ~ R<sup>64</sup>は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。

## 【0037】

一般式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物の残基を含有すると、ポリイミド系樹脂の有機溶媒可溶性が良好であるとともに、FPC用接着剤として用いた場合に、高い接着性が得られる。

30

## 【0038】

一般式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、3,3,4,4 -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3,4 -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2,3,3 -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4 -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2,3,3 -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3,4 -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4 -ジフェニルスルホキシドテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4 -ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、3,3,4,4 -ジフェニルメチレンテトラカルボン酸二無水物、4,4 -イソプロピリデンジフタル酸無水物、4,4 - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物などが挙げられる。上記テトラカルボン酸二無水物は単独でも良く、2種以上を混合して使用しても良い。

40

## 【0039】

上記、一般式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物の中でも、3,3,4,4 -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3,4 -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2,3,3 -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物などの、XがOであるテトラカルボン酸二無水物が好ましく用いられる。

## 【0040】

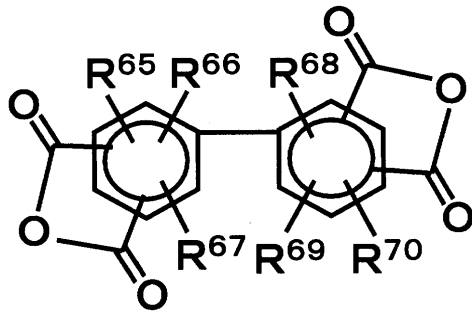
また、本発明において、(A)成分であるポリイミド系樹脂には、さらに一般式(7)で表されるビフェニル骨格を有するテトラカルボン酸二無水物の残基を少なくとも1種含

50

むことが好ましい。その含有量は全テトラカルボン酸二無水物残基中30モル%以上が好ましく、より好ましくは50モル%以上である。

【0041】

【化6】



(7)

10

【0042】

上記式中、 $R^{65} \sim R^{70}$  は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシ基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。

【0043】

一般式(7)で表されるテトラカルボン酸二無水物の残基を含有することにより、ポリイミド樹脂の有機溶媒可溶性が良好であるとともに、FPC用接着剤として用いた場合に、はんだ耐熱性を向上させることができる。

20

【0044】

一般式(7)で表されるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ジメチル-3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ジメチル-3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。上記テトラカルボン酸二無水物は単独でも良く、2種以上を混合して使用しても良い。

【0045】

本発明においては、一般式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物と一般式(7)で表されるテトラカルボン酸二無水物を共重合して用いると、接着性およびはんだ耐熱性の両者を向上させることができるのでさらに好ましい。この場合の共重合比は9:1~1:9、好ましくは4:1~1:4、さらに好ましくは7:3~3:7である。この場合、一般式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物の残基と一般式(7)で表されるテトラカルボン酸二無水物の残基の合計含有量が、全テトラカルボン酸二無水物残基中40モル%以上が好ましく、より好ましくは60モル%以上である。

30

【0046】

本発明の可溶性ポリイミド樹脂には、上記テトラカルボン酸二無水物の他に、その有機溶剤可溶性、耐熱性などの特性を損なわない程度にその他のテトラカルボン酸二無水物を含有させることができる。その具体例は、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ビスクロヘキセンテトラカルボン酸二無水

40

50

物、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオンなどが挙げられる。

【0047】

本発明において、ポリイミド系樹脂の分子量の調節は、テトラカルボン酸成分またはジアミン成分を等モルにする、または、いずれかを過剰にすることにより行うことができる。テトラカルボン酸成分またはジアミン成分のどちらかを過剰とし、ポリマー鎖末端を酸成分またはアミン成分などの末端封止剤で封止することもできる。酸成分の末端封止剤としてはジカルボン酸またはその無水物が好ましく用いられ、アミン成分の末端封止剤としてはモノアミンが好ましく用いられる。このとき、酸成分またはアミン成分の末端封止剤を含めたテトラカルボン酸成分の酸当量とジアミン成分のアミン当量を等モルにすることが好ましい。

10

【0048】

テトラカルボン酸成分が過剰、あるいはジアミン成分が過剰になるようにモル比を調整した場合は、安息香酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、アニリンなどのジカルボン酸またはその無水物、モノアミンを末端封止剤として用いても良い。

【0049】

本発明において、ポリイミド系樹脂のテトラカルボン酸成分/ジアミン成分のモル比は、通常100/100とするが、樹脂溶液の粘度が高くなりすぎる場合は100/100~95、あるいは100~95/100の範囲でテトラカルボン酸成分/ジアミン成分のモルバランスを崩して調整し、樹脂溶液の粘度が塗工性などに問題の出ない範囲に入るようにするのが好ましい。ただし、モルバランスを崩していくと、樹脂の分子量が低下して形成した膜あるいは成形体の機械的強度が低くなり、例えば金属層付き積層フィルムの接着剤層として用いた場合、金属層あるいは耐熱性絶縁フィルムとの接着力が弱くなる傾向にあるので、接着力が弱くならない範囲でモル比を調整するのが好ましい。

20

【0050】

ポリイミド系樹脂を合成する方法には特に制限は無い。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを有機溶剤中で重合し、加熱脱水、イミド化する熱イミド化法、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを縮合触媒存在下の有機溶媒中で化学閉環、イミド化する化学イミド化法、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンの代わりにジイソシアナートを有機溶媒中で反応させ、一段階でイミド環を形成させるジイソシアナート法などの公知の方法を用いることができる。ポリイミドの濃度は、一般的に5~60重量%、好ましくは10~40重量%である。

30

【0051】

ポリイミド系樹脂を合成する際に用いられる溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、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-メチルカプロラクタムなどのアミド系極性溶媒、 $\gamma$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン系極性溶媒、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、乳酸エチル、乳酸ブチル、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは2種以上を混合して用いても良い。

40

【0052】

熱イミド化法では、まず室温~100℃で1~100時間攪拌してポリアミド酸を形成する。その後、温度を120~300℃に上げて1~100時間攪拌し、ポリイミドに変換する。この時、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンなどを反応溶液中に添加し、イミド化反応で出る水をこれら溶媒と共沸させて除去しても良い。化学イミド化法では、室温~200℃で、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、p-ヒドロキシフ

50

エニル酢酸などのイミド化触媒とピリジン、ピコリン、イミダゾール、キノリン、トリエチルアミンを添加して反応させる。イミド化触媒を単独で使用しても良い。イソシアナート法では、80～300 で加熱し、反応させると二酸化炭素の脱離を伴ってポリイミドが形成される。

【0053】

上記方法で得られたポリイミド溶液はそのまま使用しても良く、あるいは水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、トルエン、キシレンなどの貧溶媒中に注入してポリイミドを析出させる。これら貧溶媒の使用量に制限は無いが、一般的には合成に使用した溶媒の5～100倍、好ましくは10～50倍を使用する。析出したポリイミド粉末は、濾過、洗浄し、乾燥する。

10

【0054】

本発明においては、得られたポリイミド粉末を再度有機溶媒に溶解させて使用することができる。この時用いる有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、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-メチルカプロラクタムなどのアミド系極性溶媒、 $\gamma$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン系極性溶媒、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、乳酸エチル、乳酸ブチル、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテートなどが挙げられ、これらの溶媒は単独あるいは2種以上を混合して用いても良い。

20

【0055】

本発明においては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、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,N',N'-テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸エチルが好ましく用いられる。

【0056】

本発明において、(A)成分であるポリイミド系樹脂のガラス転移温度は、200～320 の範囲にあることが好ましい。より好ましくは220～300 の範囲である。FPC用接着剤として用いる場合、ガラス転移温度が200～320 の範囲にあることで、ICのボンディング、あるいは、高温でのプレスにおいて、配線が接着剤層に沈み込まないなど、機械的耐熱性が良好となる。

30

【0057】

本発明において、ポリイミド系樹脂のガラス転移温度を上記範囲に調整するには、例えば、一般式(1)のフルオレン系ジアミンの残基、および、一般式(2)のシロキサン系ジアミンの残基の含有量をそれぞれ先に挙げた好ましいモル比の範囲で調整すれば良い。さらに一般式(3)～(5)の芳香族ジアミンの残基を含有させることにより、ガラス転移温度をより容易に調整することが可能となる。

40

【0058】

(A)成分であるポリイミド系樹脂のガラス転移温度の測定には種々の測定方法を用いることができる。例えば、示差走査熱量分析装置を用いた測定法(DSC法)、熱機械的分析装置を用いた測定法(TMA法)、動的熱機械測定装置を用いた動的粘弾性測定法(DMA法)が挙げられる。DMA法では、 $\tan \delta$  の極大値がガラス転移温度として表される。ガラス転移温度はこれら測定方法または測定条件によって測定値が変化することがあるが、本発明のガラス転移温度は、DSC法で昇温速度20 /分の条件で測定したものを言う。

【0059】

本発明の樹脂組成物に用いられる(B)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポ

50

キシ化合物としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものであれば特に限定されるものではないが、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、チオジフェノール、フェノール、ナフトール類のキシリレン結合によるアラルキル樹脂のエポキシ化合物、フェノール-ジシクロペンタジエン樹脂のエポキシ化合物、環式脂肪族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、フタル酸、ダイマー酸などの多塩基酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエステル型エポキシ化合物、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソシアヌル酸などのポリアミンとエピクロロヒドリンの反応によって得られるグリシジルアミン型エポキシ化合物、臭素化エポキシ化合物、  
 10  
 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 , 4 - エポキシシクロヘキサカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 , 4 - エポキシシクロヘキサカルボキシレート、  
 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 , 4 - エポキシシクロヘキサカルボキシレートなどのシクロヘキセンオキサイドを有するエポキシ化合物などを挙げることができる。さらにグリシジル基を有するオルガノポリシロキサンや上述のエポキシ化合物とカルボキシル基含有オルガノシロキサンとを反応させて得られるシリコン変性エポキシ化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0060】

本発明の樹脂組成物は、1分子中に3~4個のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含有することが好ましい。かかるエポキシ化合物を含有することにより、架橋密度が向上するため、FPC用接着剤として用いた場合に、接着性及びはんだ耐熱性が向上する。1分子中に3~4個のエポキシ基を有するエポキシ化合物として、具体的には、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、4官能ナフタレン型エポキシ化合物、イソシアヌル酸とエピクロロヒドリンから誘導されるトリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート(TEPIC)などが挙げられる。  
 20

#### 【0061】

本発明の樹脂組成物に用いられる(C)エポキシ基と反応可能な活性水素基を有する化合物は、主にエポキシ化合物の硬化剤として作用するものであり、活性水素基を有する化合物としては、アミノ基、フェノール基、カルボキシル基、チオール基、スルホン酸基などを有する化合物が挙げられる。本発明においては、これら活性水素基を1分子中に2個以上有する化合物を含有することが好ましい。  
 30

#### 【0062】

具体的な例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、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、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、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サルファイド、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、m-キシレンジアミン、1,2-エチレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミンなどのアミン類、無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノントトラカルボン酸二無水物などの酸無水物、フェノールノボラック、フェノールアラルキル、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのフェノール類、その他、3-アミノフェノール、レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、3-ヒドロキシ安息香酸、3-シアノフェノール、2,3-ジアミノフェノール、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアミノジフェニルジ(トリフルオロメチル)メタン、3,4'-ジアミノ安息香酸、2-アミノ-3-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシフェニルアセトアミド、3-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、3-フェノールスルホン酸などが挙げられる。  
 40  
 50

## 【0063】

本発明の樹脂組成物は、ポリイミド系樹脂100重量部に対し、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を0.5～15重量部、より好ましくは1～10重量部、エポキシ基と反応可能な活性水素基を有する化合物を0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部含有することが好ましい。1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物及びエポキシ基と反応可能な活性水素基を有する化合物を上記範囲で含有させることにより、本発明の樹脂組成物をFPC用接着剤として用いた場合に、より高い接着性及びはんだ耐熱性を得ることができる。

## 【0064】

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲でその他の樹脂や充填材を含有することができる。その他の樹脂としては、アクリル系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、フェノール系樹脂などの耐熱性高分子樹脂が挙げられる。充填材は、有機あるいは無機からなる微粒子、フィラーなどが挙げられる。微粒子、フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、石英粉、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、硫酸バリウム、マイカ、タルクなどが挙げられる。

## 【0065】

本発明の耐熱性樹脂積層フィルムは、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に、上記した本発明の樹脂組成物を含む耐熱性樹脂層を有する。また、本発明の金属層付き積層フィルムは、該耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属層を有する。耐熱性絶縁フィルムは耐熱性高分子が使用され、例えば、芳香族ポリイミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂などが挙げられる。具体的な製品は、東レ・デュポン(株)製“カプトン”(登録商標)、宇部興産(株)製“ユーピレックス”(登録商標)、(株)カネカ製“アピカル”(登録商標)、東レ(株)製“ミクトロン”(登録商標)、(株)クラレ製“ベクスター”(登録商標)などが挙げられる。これらの中でも、芳香族ポリイミド系樹脂からなる、東レ・デュポン(株)製“カプトン”(登録商標)、宇部興産(株)製“ユーピレックス”(登録商標)、(株)カネカ製“アピカル”(登録商標)などのポリイミドフィルムが特に好ましく用いられる。

## 【0066】

耐熱性絶縁フィルムとして、一般式(8)で表される構造単位、及び一般式(9)で表される構造単位を有するポリイミドフィルムを用いることにより、本発明の耐熱性樹脂積層フィルムあるいは金属層付き積層フィルムにおいて、より高い接着性を得ることができるので好ましい。

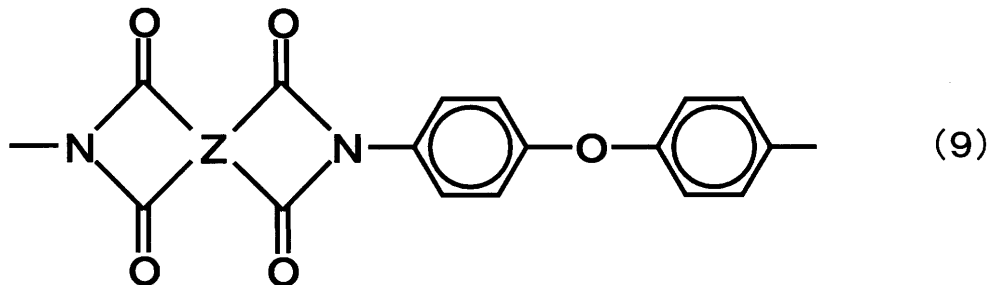
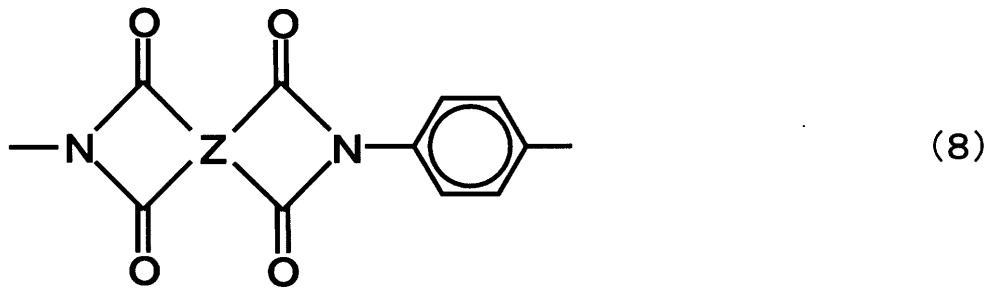
## 【0067】

10

20

30

【化 7】



10

【0068】

式中、Zは4価の有機基を表す。

20

【0069】

さらに、一般式(8)および/または一般式(9)のZは、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および/またはピロメリット酸二無水物の残基であることがより好ましい。

【0070】

一般式(8)で表される構造単位を有するポリイミドフィルムとしては、宇部興産(株)製“ユープレックス”(登録商標)Sが挙げられ、一般式(9)で表される構造単位を有するポリイミドフィルムとしては、東レ・デュポン(株)製“カプトン”(登録商標)Vが挙げられる。一般式(8)で表される構造単位、及び一般式(9)で表される構造単位を有するポリイミドフィルムとしては、東レ・デュポン(株)製“カプトン”(登録商標)EN、(株)カネカ製“アピカル”(登録商標)NPIが挙げられる。

30

【0071】

耐熱性絶縁フィルムの厚みは特に限定されないが、好ましくは3~150 $\mu$ m、より好ましくは5~75 $\mu$ mである。3~150 $\mu$ mの範囲であれば、支持体としての強度が十分であり、さらに、柔軟性が高く、折り曲げ性が良好となる。

【0072】

本発明において、耐熱性絶縁フィルムの片面あるいは両面は、目的に応じて接着性改良処理が施されていることが好ましい。

【0073】

接着性改良処理としては、サンドブラストや水などにガラスビーズなどの微粒子を分散させた液を高速でフィルムに噴射するウエットブラストなどで物理的にフィルムの表面に凹凸を形成する処理、過マンガン酸溶液またはアルカリ溶液などで化学的にフィルム表面に凹凸を形成する処理、常圧プラズマ処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの放電処理がある。本発明においては、常圧プラズマ処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの放電処理、特に低温プラズマ処理を施すことで接着性改良処理を行うことが好ましい。

40

【0074】

常圧プラズマ処理とは、Ar、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、空気、水蒸気などの雰囲気中で放電処理する方法をいう。処理の条件は、処理装置、処理ガスの種類、流量、電源の周波数などによって異なるが、適宜最適条件を選択することができる。

50

## 【0075】

低温プラズマ処理は、減圧下で行うことができ、その方法としては、特に限定されないが、例えば、ドラム状電極と複数の棒状電極からなる対極電極を有する内部電極型の放電処理装置内に被処理基材をセットし、処理ガスを1～1000Pa、好ましくは5～100Paに調整した状態で電極間に直流あるいは交流の高電圧を印加して放電を行い、前記処理ガスのプラズマを発生させ、該プラズマに基材表面をさらして処理する方法などが好ましく使用される。低温プラズマ処理の条件としては、処理装置、処理ガスの種類、圧力、電源の周波数などによって異なるが、適宜最適条件を選択することができる。処理ガスの種類としては、例えば、Ar、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、空気、水蒸気、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>などを単独であるいは混合して用いることができる。

10

## 【0076】

コロナ放電処理も使用できるが、コロナ放電処理を使用する場合は、低温プラズマ処理と比較して接着性向上の効果が小さいことがあるので、積層する耐熱性樹脂層が接着しやすいものを選択することが好ましい。

## 【0077】

本発明の金属層付き積層フィルムの金属層は、金属箔のラミネート、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、無電解メッキ、電解メッキなどの方法を単独あるいは2種以上を組み合わせることで形成される。本発明においては、生産性、コスト面から、耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を張り合わせて、加熱圧着することにより金属層を形成し、金属層付き積層フィルムを製造するラミネート法で金属層を形成することが好ましい。

20

## 【0078】

本発明の金属層は銅箔、アルミ箔、SUS箔など金属箔から形成されるもので、通常銅箔が用いられる。銅箔には電解銅箔と圧延銅箔があり、どちらでも用いることができる。

## 【0079】

銅箔などの金属箔は樹脂などとの接着性を向上させるために、接着面側を粗化処理することがある。銅箔の両面は一般的にそれぞれS面（光沢面）、M面（粗化面）と言いつけられ、樹脂などを形成する場合、通常M面側に樹脂などを接着させる。したがって、粗化処理は通常M面側に施されることが多い。銅箔の両面に樹脂などを接着させる場合は、S面、M面両方とも粗化処理することもある。粗化処理とは、例えば銅箔の場合、電解メッキで製膜した原箔の片面または両面に1～5μmの銅の微細粒子を電着などで析出させて表面に凹凸を形成する工程である。

30

## 【0080】

FPCの配線パターンが微細化されていくに伴い、銅箔表面の凹凸はS面はもちろんのこと、M面もできるだけ小さい方が好ましく、銅箔表面を粗化処理していない両面平滑面の銅箔がより好ましい。銅箔表面の粗さは、S面でRa（中心線平均粗さ）が0.5μm以下、好ましくは0.4μm以下であり、Rz（十点平均粗さ）が2.0μm以下、好ましくは1.8μm以下である。また、M面でRaが0.7μm以下、好ましくは0.5μm以下、さらに好ましくは0.4μm以下であり、Rzが3.0μm以下、好ましくは2.0μm以下、さらに好ましくは1.8μm以下である。

40

## 【0081】

銅箔の膜厚は1～150μmの範囲のもので、用途にあわせて適宜用いることができるが、FPCの配線パターンが微細化されていくに伴い、銅箔の膜厚もより薄い方が好ましい。しかし、銅箔が薄くなると単体で取り扱うのが困難になり、3μmや5μm厚の銅箔は20～50μm程度厚みの樹脂または金属箔などの支持体（キャリア）に付着したキャリア付き銅箔として取り扱われ、樹脂などに加熱圧着した後で支持体を剥離して用いられる。本発明での銅箔の厚みは、20μm以下、好ましくは15μm以下、さらに好ましくは10μm以下である。また、1μm以上、好ましくは3μm以上、さらに好ましくは5μm以上である。

## 【0082】

50

銅箔は変色防止などのために表面が防錆処理されていても良い。防錆処理は一般的にニッケル、亜鉛、クロム化合物などの薄膜層を銅箔表面に積層することにより施される。また、樹脂などとの接着性改良のために、さらに銅箔表面がシランカップリング処理してあっても良い。

【0083】

本発明の耐熱性樹脂積層フィルム、あるいは、金属層付き積層フィルムの耐熱性樹脂層のガラス転移温度は200～320の範囲が好ましく、より好ましくは220～300の範囲にあるものである。FPC用接着剤として用いる場合、ガラス転移温度が200～320の範囲にあることで、ICのボンディング、あるいは、高温でのプレスにおいて、配線が接着剤層に沈み込まないなど、機械的耐熱性が良好となる。

10

【0084】

本発明において耐熱性樹脂層のガラス転移温度とは、DSC法で昇温速度20 /分の条件で測定したものを言う。

【0085】

本発明の耐熱性樹脂積層フィルムおよび金属層付き積層フィルムの製造方法について下記に例を挙げて説明する。

【0086】

ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムの片面または両面に本発明の樹脂組成物をバーコーター、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リバースコーター、ドクターブレードフロートコーター、グラビアコーター、スリットダイコーターなどを用いて塗布し、樹脂組成物に含まれる溶媒を60～250程度の温度で連続的または断続的に1～60分間で加熱除去し、耐熱性樹脂積層フィルムを得る。耐熱性樹脂層の乾燥後の膜厚は好ましくは0.2～12 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.5～10 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1～7 $\mu\text{m}$ である。また、耐熱性樹脂層中に含まれる残溶媒の量は好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下である。残溶媒の量が多いと、耐熱性樹脂積層フィルムを巻き取った後に固着してしまい、次の巻き出しができなくなったり、金属層を積層する際に発泡の原因になる。

20

【0087】

次に、上記で得られた耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層に銅箔などの金属箔を張り合わせて加熱圧着し、金属層付き積層フィルムを得る。

30

【0088】

加熱圧着は、熱プレス、加熱ロールラミネーターなどを用いて行うことができる。加熱ロールラミネーターは長尺状のフィルム、金属箔を連続で加熱圧着できるので、生産性の点から好ましく用いることができる。図1～2に加熱ロールラミネーターを用いた金属層付き積層フィルムの加熱圧着方法の一態様を示す。1対以上の加熱ロール1、2に金属箔8、耐熱性樹脂層積層フィルム9を加熱ロール部分に通して加熱圧着する。ここで、図1は片面金属層付き積層フィルム、図2は両面金属層付き積層フィルムの加熱圧着方法である。

【0089】

加熱ロールラミネーターのロールは金属ロール-金属ロール、金属ロール-ゴムロール、ゴムロール-ゴムロールなど種々の組み合わせで使用することができる。通常、片面銅層付き積層フィルムの場合は金属ロール-ゴムロールの組み合わせが用いられ、金属ロール側に銅箔、ゴムロール側に耐熱性絶縁フィルムが接するように加熱圧着される。ただし、ロール温度が200以上では金属ロール-金属ロールの組み合わせが好ましい。また、両面銅層付き積層フィルムの場合は金属ロール-金属ロールの組み合わせが用いられる。

40

【0090】

加熱ロールラミネーターのロール温度、ロールニップ圧、搬送速度などの条件は、用いる耐熱性樹脂層の種類、組成、製造方法などにより適宜選択されるものである。一般的にロール温度は50～500、好ましくは100～450、さらに好ましくは150～

50

400 の範囲で設定される。ロールの加熱は片方のロールのみが加熱できるものでも良いが、両ロールとも加熱できるものが好ましい。より好ましくは両ロールとも加熱できるもので、それぞれ独立して温度制御できるものである。加熱ロールラミネーターのロールニップ圧は、線圧で一般的に0.5~200 N/mm、好ましくは2~150 N/mm、さらに好ましくは5~100 N/mmの範囲で設定される。搬送速度は一般的に0.1~50 m/分、好ましくは0.4~30 m/分、さらに好ましくは1~10 m/分の範囲で設定される。

#### 【0091】

ロール温度を300 以上にしてラミネートする場合は、銅箔などの金属箔が酸化するのを防止するために、窒素雰囲気中または真空中で行っても良い。また、図3~4に示すように、ポリイミドフィルムなどの耐熱性樹脂フィルム、SUS、アルミなどの金属箔を保護フィルム10として加熱ロール表面と金属箔8または耐熱性樹脂層積層フィルム9の間に介在させて加熱圧着しても良い。ここで、図3は片面金属層付き積層フィルム、図4は両面金属層付き積層フィルムの加熱圧着方法である。

10

#### 【0092】

本発明においては、加熱圧着した後、さらに加熱処理をしても良く、このときの熱処理方法は、金属層付き積層フィルムをロール巻きにしてのバッチ方式処理、ロールtoロール方式での連続処理、カットシートでの枚葉処理のいずれを用いても良い。熱処理は好ましくは200~400、より好ましくは240~350、さらに好ましくは260~320の温度範囲で、1~48時間熱処理を行い、目標温度まで段階的に上げてても良い。

20

#### 【0093】

本発明の金属層付き積層フィルムを用いて、金属層に配線パターンを形成することにより配線基板を製造することができる。配線パターンのピッチは特に限定されないが、好ましくは10~200 μm、より好ましくは15~150 μm、さらに好ましくは20~80 μmの範囲である。

#### 【0094】

半導体チップ(IC)を実装して半導体装置を作製する方法の一例として、フリップチップ技術を用いたCOF方式による作製例を説明する。

30

#### 【0095】

本発明の金属層付き積層フィルムを目的の幅にスリットする。次に金属層上にフォトリソ膜を塗布し、マスク露光で配線パターンを形成した後、金属層をウエットエッチング処理し、残ったフォトリソ膜を除去して金属配線パターンを形成する。形成した金属配線パターン上に錫または金を0.2~0.8 μmメッキした後、配線パターン上にソルダーレジストを塗布してCOFテープが得られる。

#### 【0096】

上記方法で得られたCOFテープのインナーリードに金バンプを形成したICをフリップチップ実装で接合し、樹脂で封止することにより本発明の半導体装置を得ることができる。

40

#### 【0097】

ICの実装方法は、配線とICのバンプをギャングボンディングする金属接合方式、ワイヤーボンンドでICの接合部とCOFテープのインナーリードを接合するワイヤーボンディング方式、接着剤層中に導電性フィラーを含有させた接着フィルムを介在させて接合するACF方式、非導電性接着剤を用いて接合するNCP方式がある。ACF、NCP方式は比較的低温で接合することができるが、接続信頼性などの点から金属接合方式、特に金-錫共晶による接合方式が一般的に広く用いられている。

#### 【0098】

金-錫共晶による接合は、IC側のバンプと配線側の配線の高さばらつきを吸収するために、1バンプあたり20~30gの荷重をかける。また、金と錫が共晶を形成し、信頼

50

性高く接合するためには280以上の温度が必要であるので、一般的に接合面の温度が300～400になるように設定される。

#### 【実施例】

##### 【0099】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。有機溶媒への可溶性、ガラス転移温度、接着力、はんだ耐熱性、ボンディング耐性の評価方法について述べる。

##### 【0100】

###### (1) 有機溶媒への可溶性

DMAc (N,N-ジメチルアセトアミド) またはNMP (N-メチル-2-ピロリドン) にポリイミド粉末を10重量%、15重量%、20重量%の固形分濃度になるように添加して室温で1時間攪拌した後、3時間静置して、目視で状態を観察した。不溶のポリイミド樹脂が確認できなかったものを溶解し、表1には○とした。また溶解後ゲル化したものを△、不溶のポリイミド樹脂が確認されたものを×とした。

##### 【0101】

###### (2) ガラス転移温度の測定

耐熱性樹脂溶液を厚さ18μmの電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、150℃で10分乾燥し、さらに窒素雰囲気下280℃で1時間加熱処理を行った。次に銅層付き積層フィルムの電解銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

##### 【0102】

得られた耐熱性樹脂の単膜約10mgをアルミ製標準容器に詰め、示差走査熱量計DSC-50 (島津製作所(株)製)を用いて測定し(DSC法)、得られたDSC曲線の変曲点からガラス転移温度を計算した。80℃×1時間で予備乾燥した後、昇温速度20℃/分で測定を行った。

##### 【0103】

###### (3) 接着力の測定

各実施例で得られた銅層付き積層フィルムを塩化第2鉄溶液で2mm幅にエッチングし、2mm幅の銅層をTOYO BOLDWIN社製"テンシロン"UTM-4-100にて引っ張り速度50mm/分、90°剥離で測定した。

##### 【0104】

###### (4) はんだ耐熱性

各実施例で得られた銅層付き積層フィルムを20×40mmに切り出してサンプルとした。該サンプルを高温高湿オープン中40℃、90%RHの条件で24時間放置後、サンプルをはんだ浴槽に1分間浮かべ、銅層の膨れなどの外観変化があるかどうかを目視観察し、外観変化の無かった場合はんだ浴槽の最高温度をそのサンプルのはんだ耐熱性の温度とした。

##### 【0105】

###### (5) ボンディング耐性

各実施例で得られた銅層付き積層フィルムの銅層表面上に東京応化(株)製ポジ型レジスト300RHを、乾燥後の膜厚が4μmになるように塗工した後、ボンディング用パターンが形成されたマスクを介して露光し、東京応化(株)製現像液PME-RP-1Sを用いてレジスト膜にボンディング用配線パターンを形成した。これをマスクとして、塩化第2鉄溶液で銅層をエッチングし、アルカリ水溶液でレジスト膜を除去することにより、配線ピッチ160μm(配線幅80μm/スペース80μm)、ボンディング部分が200本の銅配線パターンを形成した。

##### 【0106】

東レエンジニアリング(株)製フリップチップボンダーFC2000を用い、ステージ温度80℃、荷重40N、押し込み時間1秒、ツール側の温度を接合界面の温度が300℃になるように設定し、200ピンの金バンプを持つICチップをアライメントして配線

10

20

30

40

50

パターンを形成した銅層付き積層フィルムにボンディングした。ICチップを取り除いた後、接合部分の配線の耐熱性樹脂層への沈込みの状態と接合部分周囲の配線の剥がれをSEMを用いて観察した。

#### 【0107】

以下の製造例に示してある酸二無水物、ジアミンの略記号の名称は下記の通りである。

OPDA	: 3, 3, 4, 4	- ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物	
BPDA	: 3, 3, 4, 4	- ビフェニルテトラカルボン酸二無水物	
DSDA	: 3, 3, 4, 4	- ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物	
SiDA	: 1, 1, 3, 3	- テトラメチル - 1, 3 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) ジシロキサン	10
FDA	: 9, 9	- ビス ( 4 - アミノフェニル ) フルオレン	
44DAE	: 4, 4	- ジアミノジフェニルエーテル	
34DAE	: 3, 4	- ジアミノジフェニルエーテル	
BAB	: 1, 3	- ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン	
APB	: 1, 3	- ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン	
BAPS	: ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン		
BAPB	: 1, 3	- ビス [ 3 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェノキシ ] ベンゼン	
m-TB	: 2, 2	- ジメチルベンジジン	
PDA	: p - フェニレンジアミン		
DABA	: 4, 4	- ジアミノベンズアニリド	20
NMP	: N - メチル - 2 - ピロリドン		
DMAc	: N, N - ジメチルアセトアミド。		

#### 【0108】

##### 製造例 1

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、FDA 139.4 g ( 0.4 mol )、APB 175.4 g ( 0.6 mol ) を NMP 2475 g と共に仕込み、溶解させた後、OPDA 304 g ( 0.98 mol ) を添加し、70 で4時間反応させてポリアミド酸を重合し、20重量%のポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液にトルエン500 g を添加し、200 で加熱して、反応の進行に伴ってトルエンと共沸してきた水分を分離しながら3時間イミド化反応を行った。その後、トルエンを留去し、得られたポリイミドワニスを水中に注いで、得られた沈殿物を分離、粉碎、洗浄および乾燥することにより、ポリイミド粉末 ( P1 ) を得た。得られたポリイミド粉末 ( P1 ) のDMAcまたはNMPに対する溶媒可溶性、及びガラス転移温度 ( Tg ) を表1に示す。

#### 【0109】

##### 製造例 2 ~ 22

酸二無水物、ジアミンの種類と仕込量を表1のように変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、ポリイミド粉末 ( P2 ~ P22 ) を得た。得られたポリイミド粉末 ( P2 ~ P22 ) のDMAcまたはNMPに対する溶媒可溶性、及びガラス転移温度 ( Tg ) を表1に示す。

#### 【0110】

10

20

30

40

【表 1】

上段:モル数(mol) / 下段:仕込み量(g)

製造例	ポリイミド組成														Tg (°C)	有機溶媒への可溶性				
	酸成分							ジアミン成分								DMAC	NMP			
	OPDA	BPDA	DSDA	SIDA	FDA	44DAE	34DAE	BAB	APB	BAPS	IBAPB	m-TB	PDA	DABA				NMP		
P1	0.98				0.4											225	○	○	○	○
	304				139.4											2475	○	○	○	○
P2	0.99			0.3	0.7											250	○	○	○	○
	307.1			74.6	244											2503	○	○	○	○
P3	0.98			0.15	0.4			0.45								253	○	○	○	○
	304			37.3	139.4			90.1								2283	○	○	○	○
P4	0.58	0.4		0.15	0.4			0.45								269	○	○	○	○
	179.9	117.7		37.3	139.4			90.1								2258	○	○	○	○
P5	0.2	0.78		0.15	0.4			0.45								288	○	○	○	○
	62	229.5		37.3	139.4			90.1								2233	○	○	○	○
P6		0.98		0.1	0.5				0.4							273	○	○	○	○
		288.3		24.9	174.3				116.9							2418	○	○	○	○
P7			0.99	0.15	0.15			0.7								254	○	○	○	○
			354.7	37.3	52.3			140.1								2338	○	○	○	○
P8	0.98			0.15	0.05			0.8								215	○	○	○	○
	304			37.3	17.4			160.2								2076	○	○	○	○
P9	0.98			0.15	0.15			0.7								228	○	○	○	○
	304			37.3	52.3			140.1								2135	○	○	○	○
P10	0.98			0.15	0.55			0.3								266	○	○	○	○
	304			37.3	191.7			60.1								2372	○	○	○	○
P11	0.99			0.05	0.4			0.55								285	○	○	○	○
	307.1			12.4	139.4			110.1								2276	○	○	○	○
P12	0.99			0.25	0.4			0.35								221	○	○	○	○
	307.1			62.1	139.4			70.1								2315	○	○	○	○
P13	0.99			0.35	0.4			0.25								194	○	○	○	○
	307.1			87	139.4			50.1								2334	○	○	○	○
P14	0.99			0.45	0.4			0.15								172	○	○	○	○
	307.1			111.8	139.4			30								2353	○	○	○	○
P15	0.58	0.4		0.15	0.4	0.45										266	○	○	○	○
	179.9	117.7		37.3	139.4	90.1										2258	○	○	○	○
P16	0.58	0.4		0.15	0.4			0.45								264	○	○	○	○
	179.9	117.7		37.3	139.4			131.5								2423	○	○	○	○
P17	0.58	0.4		0.15	0.4				0.45							237	○	○	○	○
	179.9	117.7		37.3	139.4				194.6							2676	○	○	○	○
P18	0.58	0.4		0.15	0.4					0.45						203	○	○	○	○
	179.9	117.7		37.3	139.4					214.4						2755	○	○	○	○
P19	0.58	0.4		0.15	0.4						0.45					289	○	○	○	○
	179.9	117.7		37.3	139.4						95.5					2279	○	○	○	○
P20	0.58	0.4		0.25	0.55							0.2				287	○	○	○	○
	179.9	117.7		62.1	191.7							21.6				2292	○	○	○	○
P21	0.58	0.4		0.25	0.55								0.2			293	○	○	○	○
	179.9	117.7		62.1	191.7								45.5			2388	○	○	○	○
P22	0.58			0.1					90							229	○	○	○	○
	179.9			24.9					263.1							1872	○	○	○	○

有機溶媒への可溶性 ○:溶解、△:溶解後ゲル化、×:不溶

【 0 1 1 1 】

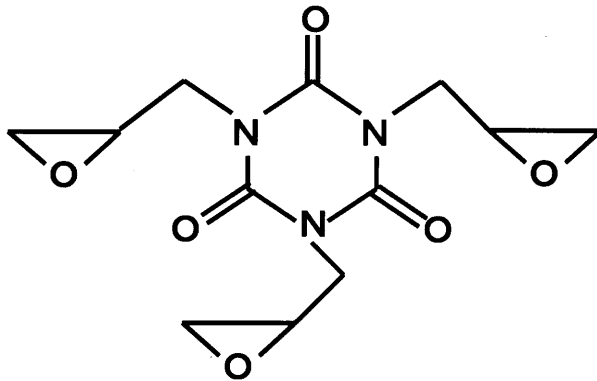
製造例 2 3

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、製造例 1 で得られたポリイミド樹脂 ( P 1 ) 1 0 0 g 、一般式 ( 1 0 ) で

表される3官能エポキシ化合物TEPIC-S(日産化学工業(株)製)4g、34DAE 2gをDMAc 600gと共に仕込み、40℃で2時間攪拌して完全に溶解させ、15重量%の樹脂溶液(AP-1)を得た。

【0112】

【化8】



(10)

10

【0113】

製造例24~75

ポリイミド樹脂、エポキシ化合物、エポキシ基と反応可能な活性水素を有する化合物、溶媒を表2または表3のように変えた以外は、製造例23と同様の操作を行い、樹脂溶液(AP-2~53)を得た。

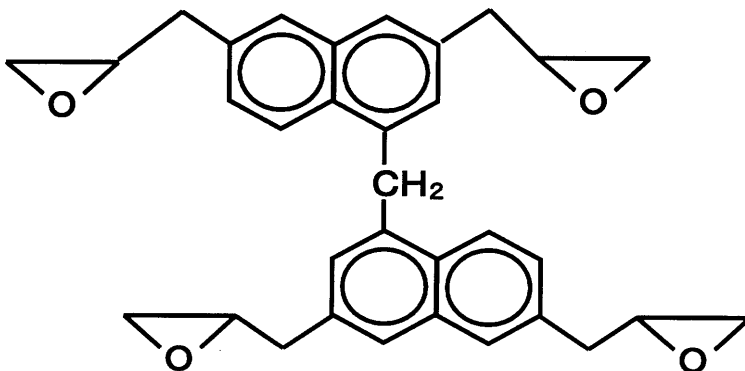
20

【0114】

ここで、ビスA型エポキシは、ジャパンエポキシ(株)製のビスフェノールA型エポキシ樹脂"エピコート"828、ナフタレン系EPは、一般式(11)で表される4官能エポキシ化合物であり、BAHFは、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアミノジフェニルジ(トリフルオロメチル)メタン、ビスAは、ビスフェノールAを表す。

【0115】

【化9】



(11)

30

【0116】

40

【表 2】

	(A)ポリアミド樹脂			(B)エポキシ化合物			(C)活性水素を有する化合物			溶媒	
	種類	仕込量(g)		種類	添加量	仕込量(g)	種類	添加量	仕込量(g)	種類	仕込量(g)
製造例23	AP-1	P1	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例24	AP-2	P2	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例25	AP-3	P3	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例26	AP-4	P4	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例27	AP-5	P5	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例28	AP-6	P6	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例29	AP-7	P7	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例30	AP-8	P8	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例31	AP-9	P9	100	TEPIC-S	4wt%	4	44DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例32	AP-10	P10	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例33	AP-11	P11	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例34	AP-12	P12	100	TEPIC-S	4wt%	4	44DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例35	AP-13	P13	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例36	AP-14	P14	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例37	AP-15	P15	100	TEPIC-S	4wt%	4	PDA	2wt%	2	DMAc	600
製造例38	AP-16	P16	100	TEPIC-S	4wt%	4	44DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例39	AP-17	P17	100	TEPIC-S	4wt%	4	PDA	2wt%	2	DMAc	600
製造例40	AP-18	P18	100	TEPIC-S	4wt%	4	44DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例41	AP-19	P19	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例42	AP-20	P20	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	NMP	600
製造例43	AP-21	P21	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	NMP	600
製造例44	AP-22	P1	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例45	AP-23	P2	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例46	AP-24	P3	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例47	AP-25	P4	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例48	AP-26	P5	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例49	AP-27	P6	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例50	AP-28	P7	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例51	AP-29	P8	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例52	AP-30	P9	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例53	AP-31	P10	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例54	AP-32	P11	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例55	AP-33	P12	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例56	AP-34	P13	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例57	AP-35	P14	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例58	AP-36	P15	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例59	AP-37	P16	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例60	AP-38	P17	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例61	AP-39	P18	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例62	AP-40	P19	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例63	AP-41	P20	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例64	AP-42	P21	100	—	—	—	—	—	—	DMAc	567
製造例65	AP-43	P22	100	TEPIC-S	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	NMP	600
製造例66	AP-44	P3	100	TEPIC-S	4wt%	4	—	—	—	NMP	589

10

20

30

【0117】

【表 3】

	(A)ポリアミド樹脂			(B)エポキシ化合物			(C)活性水素を有する化合物			溶媒	
	種類	仕込量(g)		種類	添加量	仕込量(g)	種類	添加量	仕込量(g)	種類	仕込量(g)
製造例67	AP-45	P3	100	ビスA型エポキシ	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例68	AP-46	P3	100	ナフレン系EP	4wt%	4	34DAE	2wt%	2	DMAc	600
製造例69	AP-47	P3	100	TEPIC-S	4wt%	4	ビスA	2wt%	2	DMAc	600
製造例70	AP-48	P3	100	TEPIC-S	4wt%	4	BAHF	2wt%	2	DMAc	600
製造例71	AP-49	P3	100	TEPIC-S	0.7wt%	0.7	44DAE	0.5wt%	0.5	DMAc	573
製造例72	AP-50	P3	100	TEPIC-S	2wt%	2	44DAE	2wt%	2	DMAc	589
製造例73	AP-51	P3	100	TEPIC-S	7wt%	7	44DAE	3wt%	3	DMAc	623
製造例74	AP-52	P3	100	TEPIC-S	12wt%	12	44DAE	7wt%	7	DMAc	678
製造例75	AP-53	P3	100	TEPIC-S	17wt%	17	44DAE	12wt%	12	DMAc	731

40

【0118】

## 実施例 1

製造例23で得られた樹脂溶液(AP-1)を、あらかじめ二酸化炭素雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ25 $\mu$ mのポリアミドフィルム(“カプトン”100EN 東レ・デュボン(株)製)に乾燥後の膜厚が3 $\mu$ mになるようにコンマコーターで塗工し

50

、150 で2分、180 で5分乾燥した後、さらに230 で3分乾燥して、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体を得た。

【0119】

上記作製のポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体の耐熱性樹脂層に、接着面側を粗化处理した厚さ18 $\mu$ mの圧延銅箔(BHY (株)日鉱マテリアルズ製)を張り合わせ、ロールの表面温度を360 に加熱したロールラミネーターで、図3のように保護フィルムとして厚さ125 $\mu$ mのポリイミドフィルム("カプトン"500H 東レ・デュポン(株)製)を両ロールとポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体、銅箔の間にそれぞれ介在させ、線圧70N/mm、速度1m/分で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。

10

【0120】

得られた片面銅層付き積層フィルムの接着力を測定したところ、9N/cm、はんだ耐熱性は280 であった。接着力測定時の剥離界面は、ポリイミドフィルムと耐熱性樹脂層の界面であった。また、耐熱性樹脂層のガラス転移温度は214 であった。ボンディング耐性においては、配線の耐熱性樹脂層中への沈込みは少しあったが、配線の剥がれは無かった。

【0121】

実施例2~21

樹脂溶液、ポリイミドフィルム、銅箔を表4のように変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。ここで用いたポリイミドフィルムは、東レ・デュポン(株)製の"カプトン"100EN(厚み25 $\mu$ m)、(株)カネカ製"アピカル"25NPI(厚み25 $\mu$ m)である。また、銅箔は接着面側を粗化处理した(株)日鉱マテリアルズ製の圧延銅箔BHY(厚み18 $\mu$ m)、古河サーキットフォイル(株)製の電解銅箔F2-WS(厚み12 $\mu$ m)、日本電解(株)製の電解銅箔USLP(厚み12 $\mu$ m)である。得られた片面銅層付き積層フィルムの接着力、はんだ耐熱性、耐熱性樹脂層のガラス転移温度、ボンディング耐性の結果を表4に示した。接着力測定時の剥離界面は、全てポリイミドフィルムと耐熱性樹脂層の界面であった。

20

【0122】

比較例1~23

樹脂溶液、ポリイミドフィルム、銅箔を表4のように変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの接着力、はんだ耐熱性、耐熱性樹脂層のガラス転移温度、ボンディング耐性の結果を表4に示した。接着力測定時の剥離界面は、全てポリイミドフィルムと耐熱性樹脂層の界面であった。

30

【0123】

【表 4】

	ポリイミド フィルム	銅箔		耐熱性樹脂層			接着力 (N/cm)	はんだ耐 熱性(°C)	ボンディング耐性	
		種類	厚み	樹脂溶液	ポリイミド樹脂	Tg(°C)			沈込み	断線
実施例1	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-1	P1	214	9	280	有(小)	無
実施例2	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-2	P2	240	9	260	無	無
実施例3	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-3	P3	243	13	290	無	無
実施例4	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-4	P4	260	12	300	無	無
実施例5	アビカル25NPI	USLP	12μm	AP-5	P5	276	11	310	無	無
実施例6	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-6	P6	263	11	310	無	無
実施例7	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-7	P7	245	10	270	無	無
実施例8	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-8	P8	205	11	270	有(小)	無
実施例9	カプトン100EN	F2-WS	12μm	AP-9	P9	218	12	280	有(小)	無
実施例10	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-10	P10	255	11	300	無	無
実施例11	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-11	P11	275	11	300	無	無
実施例12	カプトン100EN	F2-WS	12μm	AP-12	P12	213	13	280	有(小)	無
実施例13	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-13	P13	186	13	270	有(大)	有(多)
実施例14	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-14	P14	163	13	260	有(大)	有(多)
実施例15	アビカル25NPI	F2-WS	12μm	AP-15	P15	256	13	290	無	無
実施例16	アビカル25NPI	USLP	12μm	AP-16	P16	254	12	280	無	無
実施例17	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-17	P17	228	12	280	無	無
実施例18	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-18	P18	195	12	280	有(大)	有(多)
実施例19	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-19	P19	279	10	290	無	無
実施例20	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-20	P20	276	10	290	無	無
実施例21	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-21	P21	280	10	290	無	無
比較例1	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-22	P1	225	7	240	有(小)	無
比較例2	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-23	P2	250	7	230	無	無
比較例3	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-24	P3	253	8	250	無	無
比較例4	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-25	P4	269	8	260	無	無
比較例5	アビカル25NPI	USLP	12μm	AP-26	P5	288	7	260	無	無
比較例6	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-27	P6	273	7	260	無	無
比較例7	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-28	P7	254	7	230	無	無
比較例8	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-29	P8	215	7	230	有(小)	無
比較例9	カプトン100EN	F2-WS	12μm	AP-30	P9	228	8	240	有(小)	無
比較例10	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-31	P10	266	7	260	無	無
比較例11	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-32	P11	285	7	260	無	無
比較例12	カプトン100EN	F2-WS	12μm	AP-33	P12	221	8	250	有(小)	無
比較例13	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-34	P13	194	8	240	有(大)	有(多)
比較例14	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-35	P14	172	8	230	有(大)	有(多)
比較例15	アビカル25NPI	F2-WS	12μm	AP-36	P15	266	8	250	無	無
比較例16	アビカル25NPI	USLP	12μm	AP-37	P16	264	7	240	無	無
比較例17	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-38	P17	237	7	240	無	無
比較例18	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-39	P18	203	8	240	有(中)	有(少)
比較例19	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-40	P19	289	7	260	無	無
比較例20	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-41	P20	287	7	260	無	無
比較例21	アビカル25NPI	BHY	18μm	AP-42	P21	293	7	260	無	無
比較例22	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-43	P22	218	10	230	有(小)	無
比較例23	カプトン100EN	BHY	18μm	AP-44	P3	241	9	240	無	無

## 【0124】

実施例22～31

樹脂溶液、ポリイミドフィルム、銅箔を表5のように変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの接着力、はんだ耐熱性、耐熱性樹脂層のガラス転移温度、ボンディング耐性の結果を表5に示した。接着力測定時の剥離界面は、全てポリイミドフィルムと耐熱性樹脂層の界面であった。

## 【0125】

10

20

30

40

【表5】

	ポリイミド フィルム	銅箔		耐熱性樹脂層			接着力 (N/cm)	はんだ耐 熱性(°C)	ボンディング耐性	
		種類	厚み	樹脂溶液	ポリイミド樹脂	T <sub>g</sub> (°C)			沈込み	断線
実施例22	カプトン100EN	BHY	18 μm	AP-45	P3	239	11	280	無	無
実施例23	カプトン100EN	BHY	18 μm	AP-46	P3	245	12	290	無	無
実施例24	カプトン100EN	BHY	18 μm	AP-47	P3	243	11	280	無	無
実施例25	カプトン100EN	BHY	18 μm	AP-48	P3	243	12	290	無	無
実施例26	アビカル25NPI	USLP	12 μm	AP-3	P3	243	13	290	無	無
実施例27	アビカル25NPI	USLP	12 μm	AP-49	P3	252	12	280	無	無
実施例28	アビカル25NPI	USLP	12 μm	AP-50	P3	250	13	290	無	無
実施例29	アビカル25NPI	USLP	12 μm	AP-51	P3	240	13	290	無	無
実施例30	アビカル25NPI	USLP	12 μm	AP-52	P3	236	13	280	無	無
実施例31	アビカル25NPI	USLP	12 μm	AP-53	P3	233	12	270	無	無

10

## 【0126】

## 実施例32

製造例26で得られた樹脂溶液(A P - 4)を、表面処理を施していない未処理の、厚さ25 μmのポリイミドフィルム("カプトン"100EN 東レ・デュポン(株)製)に乾燥後の膜厚が3 μmになるようにコンマコーターで塗工し、150 で2分、180 で5分乾燥した後、さらに230 で3分乾燥して、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体を得た。

## 【0127】

上記作製のポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体の耐熱性樹脂層に、接着面側を粗化処理した厚さ12 μmの電解銅箔(F2-WS 古河サーキットフォイル(株)製)を張り合わせ、ロールの表面温度を360 に加熱したロールラミネーターで、図3のように保護フィルムとして厚さ125 μmのポリイミドフィルム("カプトン"500H 東レ・デュポン(株)製)を両ロールとポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体、銅箔の間にそれぞれ介在させ、線圧70 N/mm、速度1 m/分で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。

20

## 【0128】

得られた片面銅層付き積層フィルムの接着力、はんだ耐熱性、耐熱性樹脂層のガラス転移温度、ボンディング耐性の結果を表6に示した。接着力測定時の剥離界面は、ポリイミドフィルムと耐熱性樹脂層の界面であった。

30

## 【0129】

## 実施例33~37

ポリイミドフィルムの種類と表面処理を表6のように変えた以外は実施例32と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。ここで用いたポリイミドフィルムは、東レ・デュポン(株)製の"カプトン"100EN(厚み25 μm)、東レ・デュポン(株)製の"カプトン"100V(厚み25 μm)、宇部興産(株)製"ユープレックス"25S(厚み25 μm)である。表面処理は、真空チャンバー内で連続的に処理できる装置を用い、二酸化炭素雰囲気下でプラズマ処理を行った。

## 【0130】

得られた片面銅層付き積層フィルムの接着力、はんだ耐熱性、耐熱性樹脂層のガラス転移温度、ボンディング耐性の結果を表6に示した。接着力測定時の剥離界面は、全てポリイミドフィルムと耐熱性樹脂層の界面であった。

40

## 【0131】

【表 6】

	ポリイミドフィルム		銅箔		耐熱性樹脂層			接着力 (N/cm)	はんだ耐 熱性(°C)	ボンディング耐性	
	種類	表面処理	種類	厚み	樹脂溶液	ポリイミド樹脂	Tg(°C)			沈込み	断線
実施例32	カプトン100EN	未処理	F2-WS	12μm	AP-4	P4	260	10	300	無	無
実施例33	カプトン100EN	プラズマ処理	F2-WS	12μm	AP-4	P4	260	12	300	無	無
実施例34	カプトン100V	未処理	F2-WS	12μm	AP-4	P4	260	8	300	無	無
実施例35	カプトン100V	プラズマ処理	F2-WS	12μm	AP-4	P4	260	10	300	無	無
実施例36	ユービレックス25S	未処理	F2-WS	12μm	AP-4	P4	260	8	300	無	無
実施例37	ユービレックス25S	プラズマ処理	F2-WS	12μm	AP-4	P4	260	9	300	無	無

## 【0132】

上記のように、本発明の実施例に記載した樹脂組成物は、NMPはもとより、DMAC 10  
 に対しても優れた可溶性を示し、銅層付き積層フィルムにおいては優れたはんだ耐熱性を  
 示す。さらに、シロキサン系ジアミンの残基を含有する樹脂組成物を用いた場合には、高  
 い接着性を示す。また、耐熱性樹脂層のガラス転移温度が適切な範囲にあると、高温高压  
 がかかるボンディング工程においても配線の沈込み、剥がれがほとんど無い。

## 【0133】

これに対し比較例は、銅層付き積層フィルムにおいて、はんだ耐熱性が不十分であった  
 。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0134】

【図1】片面金属層付き積層フィルムの加熱圧着方法の一態様を示す概略図 20

【図2】両面金属層付き積層フィルムの加熱圧着方法の一態様を示す概略図

【図3】片面金属層付き積層フィルムの加熱圧着方法の他の態様を示す概略図

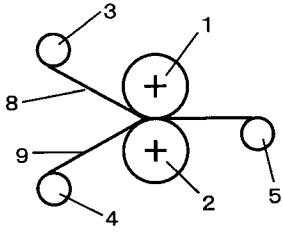
【図4】両面金属層付き積層フィルムの加熱圧着方法の他の態様を示す概略図

## 【符号の説明】

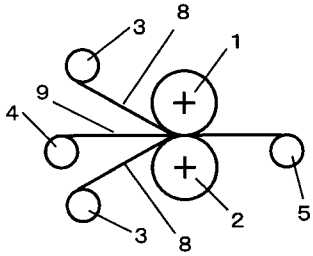
## 【0135】

- 1 加熱ロール(上)
- 2 加熱ロール(下)
- 3 金属箔巻出し
- 4 耐熱性樹脂積層フィルム巻出し
- 5 製品巻取り
- 6 保護フィルム巻出し
- 7 保護フィルム巻取り
- 8 金属箔
- 9 耐熱性樹脂積層フィルム
- 10 保護フィルム

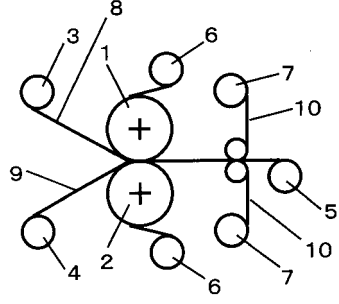
【 図 1 】



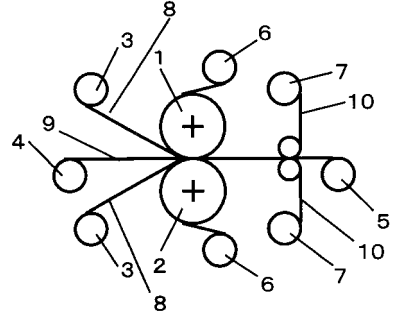
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 K 1/03 6 5 0

H 0 5 K 1/03 6 1 0 L

Fターム(参考) 4F100 AB01D AB17 AB33 AH10A AK01A AK01B AK01C AK49A AK53A AL05A  
BA02 BA03 BA04 BA06 BA07 BA10B BA10C BA10D EC01 EC012  
EH46 EH462 EJ18 EJ182 EJ42 EJ422 EJ86 EJ862 GB43 JA05A  
JG04A JJ03 JJ03A JJ03B JJ03C YY00A  
4J002 CD042 CD052 CD062 CD112 CM041 GF00 GQ00  
4J043 PA04 QB26 RA06 SA06 SA85 SB03 SB04 TA22 TB01 TB03  
UA121 UA131 UA132 UA141 UA321 UA331 UB121 UB122 UB301 XA19  
ZA12 ZB11 ZB50