

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7699424号
(P7699424)

(45)発行日 令和7年6月27日(2025.6.27)

(24)登録日 令和7年6月19日(2025.6.19)

(51)国際特許分類

F I

H 0 5 K 1/03 (2006.01)

H 0 5 K 1/03 6 1 0 N

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 J

H 0 5 K 1/03 6 7 0

請求項の数 7 (全27頁)

(21)出願番号	特願2019-196803(P2019-196803)	(73)特許権者	000004455
(22)出願日	令和1年10月29日(2019.10.29)		株式会社レゾナック
(65)公開番号	特開2021-72324(P2021-72324A)		東京都港区東新橋一丁目9番1号
(43)公開日	令和3年5月6日(2021.5.6)	(74)代理人	110002620
審査請求日	令和4年9月5日(2022.9.5)		弁理士法人大谷特許事務所
審判番号	不服2024-13087(P2024-13087/J	(72)発明者	鈴木 喬之
	1)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
審判請求日	令和6年8月13日(2024.8.13)		日立化成株式会社内
		合議体	
		審判長	土居 仁士
		審判官	松原 徳久
		審判官	丸山 高政

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法及びフレキシブルプリント配線板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1)ポリイミドフィルムと、(2)銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムとを、熱硬化性樹脂フィルムがポリイミドフィルムと向かい合うように200以下で熱圧着することによって、前記熱硬化性樹脂フィルムをポリイミドフィルムへ溶着させる工程[1]を有する、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法であって、
前記(1)ポリイミドフィルムは、ユーピレックス(登録商標)シリーズの厚み15～100μmのポリイミドフィルムであって、

前記(2)銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムが、熱硬化性樹脂組成物及び有機溶剤を含む樹脂ワニスを厚み10～40μmの銅箔上に塗工して160～210で乾燥させること
によって得られたものであり、前記銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの熱硬化性樹脂フィルムは、(A)エポキシ樹脂、(B)エポキシ樹脂硬化剤及び(C)硬化促進剤を含有し、
前記(C)硬化促進剤が強塩基性化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物から形成されてなる熱硬化性樹脂フィルムであり、かつ、前記(A)成分はナフタレン型エポキシ樹脂を含み、前記(B)成分はフェノール系硬化剤を含み、前記(A)成分の含有量は、前記熱硬化性樹脂組成物の固形分に対して30～80質量%であり、前記(B)成分の含有量は、前記(A)エポキシ樹脂100質量部に対して20～85質量部であり、前記強塩基性化合物以外の前記(C)成分の含有量は、前記(A)エポキシ樹脂100質量部に対して0.1～5質量部であり、前記強塩基性化合物の含有量は、前記(A)エポキシ樹脂100質量部に対して0.6～2.8質量部であり、また、前記熱硬化性樹脂フィルムの厚みは

0.5 ~ 6 μ mであって、

前記工程 [1] の後、115 ~ 155 で15 ~ 70分間熱硬化させる第一キュア工程 (i) と、前記第一キュア工程 (i) の後に、180 ~ 190 で40 ~ 80分間さらに熱硬化させる第二キュア工程 (ii) とを含むステップキュア工程 [2] を有する、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

【請求項 2】

前記第一キュア工程 (i) 及び前記第二キュア工程 (ii) における熱硬化が、いずれも常圧下に行われる、請求項 1 に記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記工程 [1] において、熱圧着がロールラミネート法によって行われる、請求項 1 又は 2 に記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記強塩基性化合物の p K a が10以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記強塩基性化合物が、1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7 (D B U)、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノネン - 5 (D B N)、テトラメチルグアニジン (T M G)、1, 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン (D A B C O)、1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デセン - 5 (T B D) 及び 7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デセン - 5 (M T B D) からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって得られるフレキシブルプリント配線板用積層フィルムについて、ビアホールを形成する工程、及び、酸化性粗化液を用いて処理を経た後、回路形成を行うことによる、フレキシブルプリント配線板の製造方法。

【請求項 7】

回路幅 (L) / 回路間隔 (S) が15 μ m以下 / 15 μ m以下の回路を設ける、請求項 6 に記載のフレキシブルプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法及びフレキシブルプリント配線板に関する。

【背景技術】

【0002】

ユビキタスコンピューティングにおいて、ウェアラブルコンピュータはエンドユーザーが直接接する端末として大きな意味をもつ。例えば特許文献 1 には、メガネ型のフレームに、カメラ、ディスプレイ、マイク等を備えたウェアラブルデバイスが開示されている。このようなウェアラブルデバイスをユーザーの体へ装着するためには、ウェアラブルデバイスに柔軟性が求められる。このため、ウェアラブルデバイスの内部基板としてフレキシブルプリント配線板が用いられることが多い。

【0003】

リジッドプリント配線板では、セミアディティブ (S A P) 法又はモディファイドセミアディティブ (M S A P) 法等の回路形成方法の利用によって回路の微細化が進んでおり、近年では回路幅 (L) / 回路間隔 (S) [以下、単に L / S と記載する。] が10 μ m以下 / 10 μ m以下の回路形成も達成されている。その一方で、前記フレキシブルプリント配線板の回路形成の主流であるサブトラクティブ法では、回路幅の厳密な制御及び微細な回路形成に限界があるため、フレキシブルプリント配線板の回路の微細化は進んでおら

10

20

30

40

50

ず、現在、 $L/S = 30 \mu m / 30 \mu m$ 程度の回路の形成がなされるに留まっており、一部、微細化も検討されているものの、 $L/S = 15 \mu m$ 以下/ $15 \mu m$ 以下の微細回路の形成には至っていないのが実情である。これは、サブトラクティブ法における回路形成は銅のエッチングによってなされるが、該エッチングが銅の厚さ方向のみならず幅方向にも進行するため、回路の断面形状が矩形にならずに台形となること等が起因している。

【0004】

そこで、フレキシブルプリント配線板においても、選択的にめっき膜を成長させて回路形成するSAP法又はMSAP法等の回路形成方法を利用することも検討されている（例えば、特許文献2参照）。フレキシブルプリント配線板においてSAP法又はMSAP法等の回路形成方法を利用すれば、サブトラクティブ法を利用する場合よりも回路の微細化が期待できる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2015-149552号公報

【文献】特開2017-204538号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献2には、透明絶縁樹脂フィルム上に樹脂層を介して金属薄膜を積層することが記載されており、当該構成にすることで透明絶縁樹脂フィルムと金属薄膜との接着性を高めている。

20

そこで本発明者は、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムと絶縁樹脂フィルムとを、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの熱硬化性樹脂フィルムが絶縁樹脂フィルムと接するように積層することによって絶縁樹脂フィルムと銅箔との接着性を確保し、こうして得られる積層フィルムを用いてSAP法又はMSAP法等の回路形成方法によって微細回路を形成することについて検討を始めた。そうしたところ、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの熱硬化性樹脂フィルムは既に硬化しているため、絶縁樹脂フィルムに容易にはラミネートできず、例えばポリイミドフィルムに熱硬化性樹脂フィルムをラミネートするには所定温度以上に加熱する必要があることが判明した。

30

本発明者はさらに検討を進めたところ、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを所定温度以上にまで加熱した場合、得られる積層フィルム中のポリイミドフィルムに皺が発生し易いことが判明した。目視にて確認すると、必ずしも大きな皺ではなく、単なる模様に見える程度の皺であることもある。しかし、たとえそのような皺であっても、積層フィルム中のポリイミドフィルムに存在しているだけで、 $L/S = 15 \mu m$ 以下/ $15 \mu m$ 以下の微細回路の形成を困難にさせる傾向にあることが判明した（参考例1参照）。

【0007】

そこで、本発明者は鋭意検討した結果、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを200以下でポリイミドフィルムへ溶着させることができた場合には、得られる積層フィルム中のポリイミドフィルムに皺が発生し難いことを突きとめた。しかし、さらに検討を進めていくと次のことが分かった。溶着させて得られた積層フィルムはまだ密着性があまり高くないため、その後、ポリイミドフィルムと熱硬化性樹脂フィルムとの密着性を向上させるために熱硬化工程（以下、キュア工程と称する。）を経るが、溶着させて得られた前記積層フィルムを直接185で60分熱硬化させると、積層フィルムにボイドが発生して外観が悪化したり、ポリイミドフィルムと熱硬化性樹脂フィルムとの密着性が不十分になったりすることがわかった。つまり、皺の発生を抑制するために銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを200以下でポリイミドフィルムへ溶着させる手法を採ると、そうして得られた積層フィルムは、その後、ボイドの発生を抑制しながら密着性を向上させることが困難であることが判明した。

40

【0008】

50

本発明は、こうした事情に鑑み、皺の発生が抑制され、且つボイドの発生も抑制され、密着性が高く、 $L/S = 15 \mu m$ 以下/ $15 \mu m$ 以下の微細回路の形成を可能にするフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法、及び該製造方法によって得られるフレキシブルプリント配線板用積層フィルムを含有してなるフレキシブルプリント配線板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】

【0009】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを200以下でポリイミドフィルムへ溶着させた後のキュア工程を多段階にし、各キュア工程の熱硬化温度を所定範囲に設定することによって、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、係る知見に基づいて完成したものである。

【0010】

本発明は下記〔1〕～〔13〕に関する。

〔1〕(1)ポリイミドフィルムと、(2)銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムとを、熱硬化性樹脂フィルムがポリイミドフィルムと向かい合うように200以下で熱圧着することによって、前記熱硬化性樹脂フィルムをポリイミドフィルムへ溶着させる工程〔1〕を有する、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法であって、

前記工程〔1〕の後、115～155で熱硬化させる第一キュア工程(i)と、前記第一キュア工程(i)の後に、170以上でさらに熱硬化させる第二キュア工程(ii)とを含むステップキュア工程〔2〕を有する、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔2〕前記第一キュア工程(i)における熱硬化時間が10～100分である、上記〔1〕に記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔3〕前記第二キュア工程(ii)における熱硬化温度が170～200である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔4〕前記第二キュア工程(ii)における熱硬化時間が20～100分である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔5〕前記第一キュア工程(i)及び前記第二キュア工程(ii)における熱硬化が、いずれも常圧下に行われる、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔6〕前記工程〔1〕において、熱圧着がロールラミネート法によって行われる、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔7〕前記(2)銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの熱硬化性樹脂フィルムが、(A)エポキシ樹脂、(B)エポキシ樹脂硬化剤及び(C)硬化促進剤を含有し、前記(C)硬化促進剤が強塩基性化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物から形成されてなる、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔8〕前記強塩基性化合物の pK_a が10以上である、上記〔7〕に記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔9〕前記強塩基性化合物が、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、テトラメチルグアニジン(TMG)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デセン-5(TBD)及び7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デセン-5(MTBD)からなる群から選択される少なくとも1種である、上記〔7〕又は〔8〕に記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔10〕前記強塩基性化合物の含有量が、前記(A)エポキシ樹脂100質量部に対して0.6質量部以上である、上記〔7〕～〔9〕のいずれかに記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

〔11〕前記(B)エポキシ樹脂硬化剤がフェノール系硬化剤を含有する、上記〔7〕～〔10〕のいずれかに記載のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法。

【 1 2 】 上記【 1 】～【 1 1 】のいずれかに記載の製造方法によって得られるフレキシブルプリント配線板用積層フィルムを含有してなる、フレキシブルプリント配線板。

【 1 3 】 回路幅（ L ）／回路間隔（ S ）が $15\ \mu\text{m}$ 以下／ $15\ \mu\text{m}$ 以下の回路を有する、上記【 1 2 】に記載のフレキシブルプリント配線板。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明により、皺の発生が抑制され、且つボイドの発生も抑制され、密着性が高く、 $L/S = 15\ \mu\text{m}$ 以下／ $15\ \mu\text{m}$ 以下の微細回路の形成を可能にするフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法を提供することができる。また、 $L/S = 15\ \mu\text{m}$ 以下／ $15\ \mu\text{m}$ 以下の微細回路を有するフレキシブルプリント配線板を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】本発明のフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法の一態様の概略図である。

【図 2】本発明で得られるフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの一態様を示す概略図である。

【図 3】本発明で得られるフレキシブルプリント配線板用積層フィルムの別の態様を示す概略図である。

【図 4】本発明で定義する溶着温度の測定方法を説明するための概略図である。

【図 5】実施例 1 で作製したフレキシブルプリント配線板用積層フィルム A 中のポリイミドフィルムの様子（ボイドが抑制されている様子）を示す写真である。

20

【図 6】比較例 1 で作製したフレキシブルプリント配線板用積層フィルム G 中のポリイミドフィルムの様子（ボイドが発生している様子）を示す写真である。

【図 7】実施例 1 で作製したフレキシブルプリント配線板用積層フィルム A 中のポリイミドフィルムの様子（皺なし）を示す写真である。

【図 8】実施例 1 で作製したフレキシブルプリント配線板 A の $L/S = 8\ \mu\text{m}/8\ \mu\text{m}$ の回路の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。右下の線は 1 目盛り分が $20\ \mu\text{m}$ であり、10 目盛り分で $200\ \mu\text{m}$ となっている。

【図 9】参考例 1 で作製したフレキシブルプリント配線板用積層フィルム X 中のポリイミドフィルムの様子（皺あり）を示す写真である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、数値範囲の下限値及び上限値は、それぞれ他の数値範囲の下限値又は上限値と任意に組み合わせられる。

さらに、本明細書において、熱硬化性樹脂組成物中の各成分の含有量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、熱硬化性樹脂組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有量を意味する。また、固形分とは、熱硬化性樹脂組成物中の揮発性の成分を除いた残分を意味する。

本明細書における記載事項を任意に組み合わせた態様も本発明に含まれる。

40

なお、本明細書において、常温とは $5 \sim 35$ を指し、好ましくは $15 \sim 25$ である。また、本明細書において、平均一次粒子径とは、凝集した粒子のいわゆる二次粒子径ではなく、凝集していない単体での平均粒子径を指す。平均一次粒子径は、レーザー回折式粒度分布計で測定した値である。

【 0 0 1 4 】

〔フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法〕

本発明の製造方法では、後述する銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの熱硬化性樹脂フィルムが 200 以下でポリイミドフィルムへ溶着するという特性を利用する。

具体的には、（１）ポリイミドフィルムと、（２）銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムとを、熱硬化性樹脂フィルムがポリイミドフィルムと向かい合うように 200 以下（熱源の

50

設定温度であり、好ましくは140～200、より好ましくは140～195、さらに好ましくは140～190であり、前記温度範囲の下限値は150であってもよく、160であってもよく、165であってもよい。)で熱圧着することによって、前記熱硬化性樹脂フィルムをポリイミドフィルムへ溶着させる工程[1]を有する、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法であって、

前記工程[1]の後、115～155で熱硬化させる第一キュア工程(i)と、前記第一キュア工程(i)の後に、170以上でさらに熱硬化させる第二キュア工程(ii)とを含むステップキュア工程[2]を有する、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムの製造方法である。

以下、「フレキシブルプリント配線板用積層フィルム」を「積層フィルム」と略称することがある。

10

【0015】

本発明の製造方法により得られる積層フィルムは、ポリイミドフィルムにおける皺の発生が抑制されたものであり、該積層フィルムを用いてSAP法又はMSAP法等の回路形成方法を利用することによって、微細回路、特に $L/S = 15\mu m$ 以下/ $15\mu m$ 以下(好ましくは $10\mu m$ 以下/ $10\mu m$ 以下)の回路を有するフレキシブルプリント配線板の製造が可能となる。

さらに、本発明の製造方法により得られる積層フィルムは、ボイドの発生を抑制しながら密着性を高めたものであり、外観に優れている。

以下、各工程について順に説明する。

20

【0016】

(工程[1])

まず、工程[1]について詳述する。

工程[1]で使用する前記(1)ポリイミドフィルムとしては、適度な強度を有し、破れ等を引き起こさないものが好ましい。例えば、芳香族化合物が直接イミド結合で連結された、いわゆる芳香族ポリイミドが、フィルム強度の観点から好ましい。該ポリイミドフィルムは、表面処理がなされて接着性を高めたものであってもよい。

【0017】

(1)ポリイミドフィルムは、特に制限されるものではないが、例えば、公知の酸無水物と公知のジアミン化合物とを反応(重縮合)させてポリアミック酸を形成し、次いで脱水及び環化反応をさせてフィルム化することによって製造できる。ポリイミドフィルムのイミド化率は、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上である。該イミド化率は、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR法)によって測定したものである。

30

前記酸無水物としては、特に制限されるものではないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらの中でも、酸無水物としては、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

前記ジアミン化合物としては、特に制限されるものではないが、例えば、オキシジアニン、p-フェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン等の芳香族ジアミン化合物が挙げられる。

40

【0018】

(1)ポリイミドフィルムとしては市販品を使用することができる。ポリイミドフィルムの市販品としては、例えば、ユーピレックスR、ユーピレックスS、ユーピレックスSGA(以上、宇部興産株式会社製、「ユーピレックス」は登録商標)、カプトンH、カプトンV、カプトンE、カプトンEN、カプトンENZT(以上、東レ・デュポン株式会社製、「カプトン」は登録商標)、アピカルAH、アピカルNPI(以上、株式会社カネカ製、「アピカル」は登録商標)等が挙げられる。

前記(1)ポリイミドフィルムの厚みは、フィルム取り扱い性の観点から、5～250 μm が好ましく、10～175 μm がより好ましく、15～100 μm がさらに好ましく

50

、20～50 μmが特に好ましい。

【0019】

工程[1]で使用する前記(2)銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの詳細については後述する。銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムとしては、「熱硬化性樹脂フィルム/銅箔」という態様(A)、「熱硬化性樹脂フィルム/極薄銅箔/剥離層/キャリア銅箔」という態様(B)等が挙げられる。

【0020】

ところで、本発明の積層フィルムの製造方法としては、特に制限されるものではないが、工業的に実施するという観点からは、ロールツーロール法によって製造する方法が好ましい。また、工程[1]は、特に制限されるものではないが、ボイドが入り込むことを抑制する観点及び簡便性の観点から、ロールラミネート法を利用することが好ましい。

図1に、ロールツーロール法及びロールラミネート法を利用した本発明の積層フィルムの製造方法の一態様の概略図を示す。図1は、ポリイミドフィルムの両面に銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを熱圧着する図になっているが、片面にのみ銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを熱圧着する態様であってもよい。ポリイミドフィルムの送出装置8からポリイミドフィルム1を送り出し、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの送出装置9から銅箔付き熱硬化性樹脂フィルム4を送り出す。このとき、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルム4は、熱硬化性樹脂フィルム3がポリイミドフィルム1側に位置する状態で送り出される。それぞれのフィルムがフリーロール10を経た後、200以下(好ましくは前述の温度範囲)のラミネートロール11にて、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの熱硬化性樹脂フィルム3が溶着しながらポリイミドフィルム1へラミネートされ、積層フィルム7が形成される。

なお、各フィルムを送出する際の線速は、それぞれ、好ましくは0.05～5m/分、より好ましくは0.1～4.5m/分、さらに好ましくは0.1～4m/分、特に好ましくは0.3～3.5m/分、最も好ましくは0.3～3m/分である。

また、ラミネートロール11による面圧は、好ましくは0.3～1.2MPa、より好ましくは0.5～1.0MPaである。

【0021】

(工程[2])

次に、工程[2]について詳述する。

本発明の積層フィルムの製造方法では、前記工程[1]の後、115～155で熱硬化させる第一キュア工程(i)と、前記第一キュア工程(i)の後に、170以上でさらに熱硬化させる第二キュア工程(ii)とを含むステップキュア工程[2]を経る。該ステップキュア工程[2]によって、熱硬化時にボイドの発生が抑制され、熱硬化性樹脂フィルムとポリイミドフィルムとの密着性の高い積層フィルムとすることができる。

ステップキュア工程[2]は、第一キュア工程(i)と第二キュア工程(ii)の2つの工程からなるものであってもよいし、さらに別のキュア工程を有していてもよいが、第一キュア工程(i)と第二キュア工程(ii)の2つの工程からなるものであることが好ましい。なお、さらに別のキュア工程を有している場合、別のキュア工程は、1つの工程からなるものであってもよいし、2つ以上の工程からなるものであってもよい。また、別のキュア工程は、本発明の効果を十分に発現するという観点から、第一キュア工程(i)と第二キュア工程(ii)の間に有するか、又は、第二キュア工程(ii)の後に有することが好ましい。

ステップキュア工程[2]における各工程で積層フィルムを熱硬化するために使用する加熱装置としては、特に制限されるものではないが、例えば、石英チューブ炉等の炉；ホットプレート、ラピッドサーマルアニール(RTA)装置等の加熱処理装置；乾燥機などが挙げられる。加熱装置及び乾燥機はいずれも、バッチ式であってもよいし、連続式であってもよい。例えば、バッチ式の乾燥機を用いてステップキュア工程[2]を実施する態様も好ましい態様の1つである。

【0022】

<第一キュア工程(i)>

第一キュア工程 (i) では、工程 [1] で得られた積層フィルムを 115 ~ 155 で熱硬化させる。工程 [1] で得られた積層フィルムが、第二キュア工程 (ii) の前に該第一キュア工程 (i) を経ることによって、熱硬化時にボイドの発生が抑制され、熱硬化性樹脂フィルムとポリイミドフィルムとの密着性の高い積層フィルムとすることができる。なお、本明細書において、ステップキュア工程 [2] における熱硬化時の温度を「熱硬化温度」と称することがある。

第一キュア工程 (i) における熱硬化温度が 115 未満であっても、155 超であっても、積層フィルムにボイドが発生する。また、第一キュア工程 (i) における熱硬化温度が 115 未満の場合には、さらに、密着性も不十分となり易い。

第一キュア工程 (i) における熱硬化温度は、ボイドの抑制及び密着性向上の観点から、好ましくは 120 ~ 150 、より好ましくは 130 ~ 145 、さらに好ましくは 135 ~ 145 である。

第一キュア工程 (i) における熱硬化時間は、ボイドの抑制及び密着性向上の観点から、好ましくは 10 ~ 100 分、より好ましくは 10 ~ 80 分、さらに好ましくは 15 ~ 70 分、特に好ましくは 30 ~ 70 分、最も好ましくは 50 ~ 70 分である。

第一キュア工程 (i) は、特に制限されるものではないが、加圧することによってムラが生じるのを避けるため、常圧下を実施することが好ましい。

【 0023 】

< 第二キュア工程 (ii) >

第二キュア工程 (ii) では、前記第一キュア工程 (i) で得られた積層フィルムを、170 以上でさらに熱硬化させる。第二キュア工程 (ii) における熱硬化温度としては、密着性向上の観点から、好ましくは 170 ~ 200 、より好ましくは 175 ~ 190 、さらに好ましくは 180 ~ 190 である。

第二キュア工程 (ii) における熱硬化時間は、密着性向上の観点から、好ましくは 20 ~ 100 分、より好ましくは 30 ~ 90 分、さらに好ましくは 40 ~ 80 分、特に好ましくは 50 ~ 70 分である。

第二キュア工程 (ii) は、特に制限されるものではないが、加圧することによってムラが生じるのを避けるため、常圧下を実施することが好ましい。そのため、第一キュア工程 (i) 及び第二キュア工程 (ii) 共に常圧下を実施することが好ましく、さらには、ステップキュア工程 [2] 全体を通して常圧下を実施することが好ましい。

【 0024 】

こうして得られる積層フィルムとしては、例えば、図 2 及び図 3 に示す様な構成を有する積層フィルム等が挙げられる。図 2 は、「ポリイミドフィルム 1 / 熱硬化性樹脂フィルム 3 / 銅箔 2」という構成からなり、図 3 は、「ポリイミドフィルム 1 / 熱硬化性樹脂フィルム 3 / 極薄銅箔 12 / 剥離層 13 / キャリア銅箔 14」という構成からなる。

【 0025 】

以下、前記工程 [1] で使用する (2) 銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの熱硬化性樹脂フィルムについて詳述する。

(熱硬化性樹脂フィルム)

前記工程 [1] で使用する (2) 銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの熱硬化性樹脂フィルムは、ポリイミドフィルムに対する下記定義の溶着温度が 200 以下の熱硬化性樹脂フィルムであることが好ましい。溶着温度の定義について、適宜、図 4 を参照しながら以下に説明する。

(溶着温度の定義)

まず、厚み 25 μ m のポリイミドフィルム 1 上に、銅箔 2 と熱硬化性樹脂フィルム 3 を有する銅箔付き熱硬化性樹脂フィルム 4 を、熱硬化性樹脂フィルム 3 と前記ポリイミドフィルム 1 とが接するように重ね合わせ、前記ポリイミドフィルム 1 が熱板 5 側になるように熱板 5 上に載せる。次いで、前記銅箔付き熱硬化性樹脂フィルム 4 の上に 50 g の重り 6 を載せて所定温度にて 60 秒静置して積層フィルム 7 を形成する。その後、熱板 5 及び重り 6 を取り外し、形成された積層フィルム 7 を常温まで放冷する。得られた積層フィル

10

20

30

40

50

ム 7 について、前記ポリイミドフィルム 1 と前記熱硬化性樹脂フィルム 3 とを引き剥がしたときに、前記ポリイミドフィルム 1 の表面の 80 % 以上に前記熱硬化性樹脂フィルム 3 が付着している場合に、ポリイミドフィルム 1 に対して熱硬化性樹脂フィルム 3 が溶着したとみなし、溶着した最低温度を溶着温度とする。

80 % というのは、ポリイミドフィルム 1 の表面を目視したときに、ポリイミドフィルム 1 の表面が見えない部分の面積が 80 % 以上ということである。

【0026】

前記熱硬化性樹脂フィルムにおいて、ポリイミドフィルムに対する溶着温度は 200 以下である。溶着温度が 200 以下であることによって、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムとポリイミドフィルムとの熱圧着を 200 以下で実施することができるため、得られる積層フィルム中のポリイミドフィルムに皺が発生することを効果的に抑制できる。前述の通り、その皺は必ずしも大きな皺というわけではなく、目視にて確認すると、単なる模様に見える程度の皺であることもある。しかし、たとえそのような皺であっても、積層フィルム中のポリイミドフィルムに存在しているだけで、フレキシブルプリント配線板において $L/S = 15 \mu m$ 以下 / $15 \mu m$ 以下の微細回路の形成が困難になる。そのため、フレキシブルプリント配線板用の微細回路の形成のためには、皺の発生を抑制しながら積層フィルムを形成することが重要である。

例えば、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムとポリイミドフィルムとの熱圧着を 230 以上で実施すると、積層フィルム中のポリイミドフィルムに前記皺が発生する傾向にある。特に 250 以上であるとそれが顕著になる。このようになる原因としては、200 以下であればほぼ同等の熱膨張係数を有する銅箔とポリイミドフィルムとが、230 以上という高温域においては熱膨張係数に大きく差が開くことが考えられる。例えば、銅箔の熱膨張係数は 0 から 300 まで $15 ppm /$ 程度であって大きく変わらないが、ポリイミドフィルムの熱膨張係数は、0 から 200 までは $15 ppm /$ 程度であるが、250 では $28 ppm /$ 程度にまで増大するため、両者の熱膨張係数の差が大きくなり、熱膨張時及び熱収縮時に膨張及び収縮の程度に差が開き、皺が発生し易くなることが原因であろうと推察する。

【0027】

熱硬化性樹脂フィルムの溶着温度の下限值に特に制限はないが、ポリイミドフィルムへ低温で溶着させるのは現実的には困難であるため、通常、140 以上となる。

以上の観点から、前記熱硬化性樹脂フィルムの溶着温度は、好ましくは 140 ~ 200 、より好ましくは 140 ~ 195 、さらに好ましくは 140 ~ 190 であり、前記溶着温度の下限值は 150 であってもよく、160 であってもよく、165 であってもよい。

【0028】

前記熱硬化性樹脂フィルムは、前記溶着温度を有するものであれば特に制限されるものではないが、ポリイミドフィルムに対する溶着温度を 200 以下とする観点から、(A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ樹脂硬化剤及び (C) 硬化促進剤を含有し、前記 (C) 硬化促進剤が強塩基性化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物から形成されてなる熱硬化性樹脂フィルムであることが好ましい。

以下、前記熱硬化性樹脂組成物が含有し得る各成分について詳述する。

【0029】

< (A) エポキシ樹脂 >

(A) エポキシ樹脂は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂である。ここで、(A) エポキシ樹脂は、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等に分類される。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

(A) エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても種々のエポキシ樹脂に分類され、上記それぞれのタイプのエポキシ樹脂において、さらに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂等のビスフェノール

10

20

30

40

50

型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；脂肪族鎖状エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂；ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂などに分類される。

これらの中でも、耐熱性の観点からは、芳香族系エポキシ樹脂が好ましく、ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂がより好ましく、低熱膨張性、耐デスミア性等の観点から、ナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂がさらに好ましい。また、銅箔及び無電解めっきとの接着強度の観点からは、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が好ましい。

(A) エポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、絶縁信頼性及び耐熱性の観点から、2種以上を併用してもよい。

【0030】

(A) エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは50～3,000g/eq、より好ましくは80～2,000g/eq、さらに好ましくは100～1,000g/eq、特に好ましくは200～400g/eqである。ここで、エポキシ当量は、1当量のエポキシ基あたりの樹脂の質量(g/eq)であり、JIS K 7236に規定された方法に従って測定することができる。具体的には、自動滴定装置「GT-200型」(株式会社三菱ケミカルアナリテック製)を用いて、200mlビーカーにエポキシ樹脂2gを秤量し、メチルエチルケトン90mlを滴下し、超音波洗浄器溶解後、氷酢酸10ml及び臭化セチルトリメチルアンモニウム1.5gを添加し、0.1mol/Lの過塩素酸/酢酸溶液で滴定することにより求められる。

【0031】

(A) エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である「jER1001」、「jER828EL」、「YL980」(三菱ケミカル株式会社製、「jER」は登録商標)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂である、「jER806H」、「YL983U」(以上、三菱ケミカル株式会社製)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂である「N770」(DIC株式会社製)、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂である「NC-3000H」(日本化薬株式会社製)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂である「EPICLON N-660」(DIC株式会社製、「EPICLON」は登録商標)、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂である「HP-9900」(DIC株式会社製)等が挙げられる。

【0032】

ここで、(A) エポキシ樹脂としては、柔軟性の観点から、1分子中に2個以上のエポキシ基を有すると共に、炭素数3以上のアルキレングリコールに由来する構造単位を有するエポキシ樹脂であってもよい。該炭素数3以上のアルキレングリコールに由来する構造単位は、エポキシ樹脂の主鎖に有していることが好ましい。

なお、「炭素数3以上のアルキレングリコールに由来する構造単位を有する」とは、炭素数3以上のアルキレングリコールをモノマとして用いて得られたものであってもよいし、炭素数3以上のアルキレングリコール骨格を有する化合物を用いて得られたものであってもよい。

【0033】

炭素数3以上のアルキレングリコールとしては、炭素数4以上のアルキレングリコールが好ましい。炭素数の上限は、限定されないが、15以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下がさらに好ましい。(A) エポキシ樹脂としては、例えば、ヘキサジオールに由来する構造単位を主鎖中に有するビスフェノールA型エポキシ樹脂であってもよい。

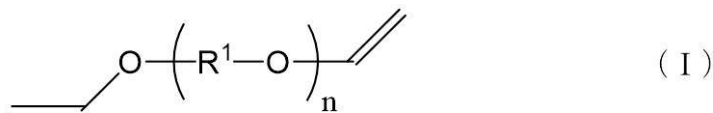
い。

炭素数 3 以上のアルキレングリコールに由来する構造単位を主鎖に有するエポキシ樹脂の具体例として、例えば、下記一般式 (I) で示されるビニルエーテル化合物と下記一般式 (II) で示される 2 官能性フェノール化合物とを反応させた後にエポキシ化して得られるエポキシ樹脂が挙げられる。より詳細には、下記一般式 (I) で示されるビニルエーテル化合物と下記一般式 (II) で示される 2 官能性フェノール化合物とを反応させた後、エピクロロヒドリン等のエピハロヒドリンによって末端をエポキシ化することによって製造できる。当該エポキシ樹脂は、 $\text{HO}[-\text{R}^1-\text{O}]_n-\text{H}$ (R^1 及び n は、一般式 (I) 中のものと同じである。) で表されるアルキレンジオールに由来する構造と、下記一般式 (II) で示される 2 官能性フェノール化合物に由来する構造とを有するとも言える。

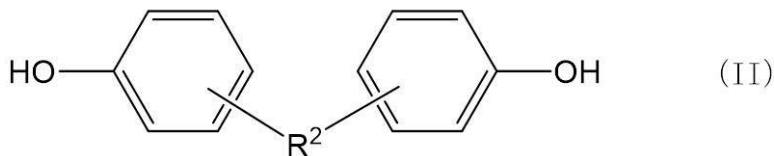
10

【0034】

【化 1】



(I)



(II)

20

【0035】

一般式 (I) 中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基である。一般式 (II) 中、 R^2 は、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 の脂肪族炭化水素基である。また、 n は 1 ~ 15 の整数を表し、好ましくは 1 ~ 10 の整数、より好ましくは 1 ~ 5 の整数、さらに好ましくは 1 ~ 3 の整数、特に好ましくは 1 である。

R^1 が示す炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、1, 2 - ジメチレン基、1, 2 - トリメチレン基、1, 3 - トリメチレン基、1, 4 - テトラメチレン基、1, 5 - ペンタメチレン基、1, 6 - ヘキサメチレン基、1, 9 - ノナメチレン基等の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基などが挙げられる。該炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基、より好ましくは炭素数 2 ~ 7 のアルキレン基であり、さらに好ましくは 1, 6 - ヘキサメチレン基である。

30

R^2 が示す炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、1, 2 - ジメチレン基、1, 3 - トリメチレン基、1, 4 - テトラメチレン基、1, 5 - ペンタメチレン基等の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等の炭素数 2 ~ 10 のアルキリデン基などが挙げられる。該炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基である。該炭素数 2 ~ 10 のアルキリデン基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基、より好ましくは炭素数 2 ~ 3 のアルキリデン基、さらに好ましくはイソプロピリデン基である。

40

R^2 は、フェノールの 4 位で結合していることが好ましい。

【0036】

前記熱硬化性樹脂組成物が (A) エポキシ樹脂を含有する場合、その含有量は、銅箔及び無電解めっきとの接着強度及び耐熱性等の諸特性とのバランスの観点から、熱硬化性樹脂組成物の固形分に対して、10 ~ 85 質量% が好ましく、30 ~ 80 質量% がより好ましく、45 ~ 75 質量% がさらに好ましい。

50

【 0 0 3 7 】

< (B) エポキシ樹脂硬化剤 >

(B) エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、フェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。これらの中でも、ポリイミドフィルムに対する溶着温度低下の観点から、(B) エポキシ樹脂硬化剤はフェノール系硬化剤を含有することが好ましい。(B) エポキシ樹脂硬化剤は、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 8 】

前記フェノール系硬化剤としては、特に制限されないが、例えば、クレゾールノボラック型硬化剤、ピフェニル型硬化剤、フェノールノボラック型硬化剤、ナフチレンエーテル型硬化剤、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤等が好ましく挙げられる。これらの中でも、クレゾールノボラック型硬化剤、ピフェニル型硬化剤、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤がより好ましい。

フェノール系硬化剤の市販品としては、例えば、フェノライト K A - 1 1 6 0、フェノライト K A - 1 1 6 3、フェノライト K A - 1 1 6 5、E X B - 9 8 2 9 (以上、D I C 株式会社製、「フェノライト」は登録商標) 等のクレゾールノボラック型硬化剤 ; M E H - 7 7 0 0、M E H - 7 8 1 0、M E H C - 7 8 5 1 (以上、明和化成株式会社製) 等のピフェニル型硬化剤 ; フェノライト T D 2 0 9 0 (D I C 株式会社製) 等のフェノールノボラック型硬化剤 ; E X B - 6 0 0 0 (D I C 株式会社製) 等のナフチレンエーテル型硬化剤 ; L A 3 0 1 8、L A 7 0 5 2、L A 7 0 5 4、L A 1 3 5 6 (以上、D I C 株式会社製) 等のトリアジン骨格含有フェノール系硬化剤などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

前記シアネートエステル系硬化剤としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノール A ジシアネート、ポリフェノールシアネート [オリゴ (3 - メチレン - 1 , 5 - フェニレンシアネート)]、4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジメチルフェニルシアネート)、4 , 4 ' - エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノール A ジシアネート、2 , 2 - ビス (4 - シアネート) フェニルプロパン、1 , 1 - ビス (4 - シアネートフェニルメタン)、ビス (4 - シアネート - 3 , 5 - ジメチルフェニル) メタン、1 , 3 - ビス (4 - シアネートフェニル - 1 - (メチルエチリデン)) ベンゼン、ビス (4 - シアネートフェニル) チオエーテル、ビス (4 - シアネートフェニル) エーテル等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

前記酸無水物系硬化剤としては、特に制限はないが、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、5 - (2 , 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

前記熱硬化性樹脂組成物が (B) エポキシ樹脂硬化剤を含有する場合、その含有量は、銅箔及び無電解めっきとの接着強度及び耐熱性の観点から、(A) エポキシ樹脂 1 0 0 質量部に対して、1 0 ~ 1 0 0 質量部が好ましく、2 0 ~ 8 5 質量部がより好ましく、4 0 ~ 7 0 質量部がさらに好ましい。

【 0 0 4 2 】

< (C) 硬化促進剤 >

ポリイミドフィルムに対する溶着温度を 2 0 0 とする観点から、(C) 硬化促進剤は強塩基性化合物を含有することが好ましく、また、該強塩基性化合物を後述する様に所定量含有させることが好ましい。

強塩基性化合物としては、p K a が 1 0 以上の強塩基性化合物が好ましく、p K a が 1 1 以上の強塩基性化合物がより好ましく、p K a が 1 1 ~ 1 6 の強塩基性化合物がさらに

10

20

30

40

50

好ましく、 pK_a が11～14の強塩基性化合物が特に好ましい。なお、本発明において、 pK_a は水中での pK_a である。強塩基性化合物としては、前記 pK_a を有する含窒素環状化合物が好ましく、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、テトラメチルグアニジン(TMG)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デセン-5(TBD)及び7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デセン-5(MTBD)からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、DBU及びDBNからなる群から選択される少なくとも1種であることがさらに好ましい。

【0043】

(C)硬化促進剤として強塩基性化合物を含有する場合、その含有量は、(A)エポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは0.6質量部以上であり、0.8質量部以上であってもよい。(A)エポキシ樹脂100質量部に対して強塩基性化合物を0.6質量部以上含有することによって、ポリイミドフィルムに対する溶着温度が200以下で熱硬化性樹脂フィルムを得ることができる。但し、これはあくまで前記溶着温度に調整する方法の一例であって、特にこの方法に制限されるものではない。

なお、一般的には、強塩基性化合物等の硬化促進剤の含有量を増やすことで熱硬化性組成物のゲル化速度が大きくなるため、強塩基性化合物の含有量を(A)エポキシ樹脂100質量部に対して0.6質量部以上にすることは避けるものであるが、本発明では敢えて増やしてみたところ、ポリイミドフィルムに対する溶着温度の低下という効果が得られた。

【0044】

(A)エポキシ樹脂100質量部に対して強塩基性化合物を0.6質量部以上含有することによって、得られる熱硬化性樹脂フィルムが200以下でポリイミドフィルムに溶着するようになる理由は明らかにはなっていないが、次の可能性があると推測する。例えば、(1)強塩基性化合物を前記所定量含有することによって、形成される熱硬化性樹脂フィルム中のポリマー成分の分子鎖長が小さくなったり、低分子化合物が含まれたりすることによって、それらがポリイミドフィルムに対する接着成分として機能した可能性、及び、(2)前記(B)エポキシ樹脂硬化剤としてフェノール系硬化剤を使用した場合には、フェノール系硬化剤と強塩基性化合物とが塩を形成し、該塩がポリイミドフィルムとの接着性を向上させた可能性等が考えられる。

強塩基性化合物の含有量の上限值に特に制限はないが、熱硬化性樹脂組成物のゲル化速度を低く保つ観点から、好ましくは2.8質量部以下、より好ましくは2.5質量部以下、さらに好ましくは2.0質量部以下、特に好ましくは1.7質量部以下、最も好ましくは1.5質量部以下であり、いずれの場合も、下限を0.6質量部以上として考えることができるし、0.8質量部以上として考えることもできる。

【0045】

(C)硬化促進剤としては、前記強塩基性化合物以外の硬化促進剤を含有していてもよい。そのような硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール類及びその誘導体；ホスフィン類及びホスホニウム塩、第三級ホスフィンとキノン類との付加物等の有機リン系化合物；第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩など(但し、ここでは前記強塩基性化合物を除く。)が挙げられる。(C)硬化促進剤としては、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよいが、前述の通り、少なくとも強塩基性化合物を使用することが好ましい。

【0046】

前記強塩基性化合物以外の硬化促進剤としては、例えば、銅箔及び無電解めっきとの接着強度並びに難燃性の観点から、イミダゾール化合物及びその誘導体が好ましい。つまり、(C)硬化促進剤として、前記強塩基性化合物と、イミダゾール化合物又はその誘導体と、を併用することも、好ましい一態様と言える。

イミダゾール化合物及びその誘導体の具体例としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール

10

20

30

40

50

ール、2 - フェニルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、2 - エチル - 1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジエチルイミダゾール、1 - エチル - 2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、4 - エチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4, 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3 - ジヒドロ - 1H - ピロロ[1, 2 - a]ベンズイミダゾール、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2' - メチルイミダゾリル - (1')]エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2' - ウンデシルイミダゾリル - (1')]エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2' - エチル - 4' - メチルイミダゾリル - (1')]エチル - s - トリアジン等のイミダゾール化合物；2 - メチルイミダゾリン、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾリン、2 - ウンデシルイミダゾリン、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾリン等のイミダゾリン化合物；前記イミダゾール化合物（好ましくは1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール）とトリメリト酸との付加反応物；前記イミダゾール化合物とイソシアヌル酸との付加反応物；前記イミダゾール化合物（好ましくは2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール）とジイソシアネート化合物（好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネート）との付加反応物；前記イミダゾール化合物と臭化水素酸との付加反応物などが挙げられる。イミダゾール化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0047】

前記熱硬化性樹脂組成物が前記強塩基性化合物以外の硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、耐熱性及び保存安定性等の観点から、(A)エポキシ樹脂100質量部に対して、0.1～5質量部が好ましく、0.1～3質量部がより好ましく、0.1～1質量部がさらに好ましく、0.1～0.5質量部が特に好ましい。また、前記強塩基性化合物以外の硬化促進剤を含有していなくてもよい。

【0048】

<(D)高分子成分>

前記熱硬化性樹脂組成物は、さらに、(D)高分子成分を含有していてもよい。但し、該(D)高分子成分にはエポキシ樹脂は含まれない。(D)高分子成分は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

(D)高分子成分としては、例えば、(D1)架橋ゴム粒子、(D2)ポリビニルアセタール樹脂及びカルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂からなる群から選択される少なくとも1種、などが挙げられる。銅箔及び無電解めっきとの接着強度の観点から、該(D1)成分と(D2)成分とを併用することが好ましい。

【0049】

((D1)架橋ゴム粒子)

(D1)架橋ゴム粒子としては、(A)エポキシ樹脂との親和性に優れたものが好ましく、特に制限されるものではないが、アクリロニトリルブタジエン架橋ゴム粒子及びカルボン酸変性アクリロニトリルブタジエン架橋ゴム粒子、並びにコアシェル型の架橋ゴム粒子等が挙げられる。(D1)成分を使用することによって、銅箔及び無電解めっきとの接着強度が高くなる傾向にある。

(D1)架橋ゴム粒子は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0050】

前記アクリロニトリルブタジエン架橋ゴム粒子は、アクリロニトリルとブタジエンを共重合させるにあたり、部分的に架橋させて粒子状にしたものである。また、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸を併せて共重合することにより、カルボン酸変性アクリロニトリルブタジエン架橋ゴム粒子を得ることができる。

前記コアシェル型の架橋ゴム粒子は、コア層とシェル層とを有する架橋ゴム粒子である

。例えば、外層のシェル層がガラス状ポリマーで構成され、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される２層構造；外層のシェル層がガラス状ポリマーで構成され、中間層がゴム状ポリマーで構成され、コア層がガラス状ポリマーで構成される３層構造、のもの等が挙げられる。前記ガラス層は、例えば、メタクリル酸メチルの重合体等で構成され、前記ゴム状ポリマー層は、例えば、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴム等で構成される。

(D1) 架橋ゴム粒子の大きさは、平均一次粒子径で、50 nm ~ 1 μmにすることができる。

【0051】

(D1) 架橋ゴム粒子としては、市販品を使用してもよい。該市販品としては、「架橋ゴム粒子を含有するエポキシ樹脂」という形態であってもよい。

アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)粒子の市販品としては、XER-91シリーズ(JSR株式会社製)等が挙げられる。

コアシェル型ゴム粒子の市販品としては、スタフィロイドAC3832、AC3816N(以上、アイカ工業株式会社製、「スタフィロイド」は登録商標)、メタブレンKW-4426、W300A、W450A(三菱ケミカル株式会社製、「メタブレン」は登録商標)、EXL-2655(ダウ・ケミカル日本株式会社製)、ブタジエン-メタクリル酸アルキル-スチレン共重合体である、パラロイドEXL-2655(株式会社クレハ製、「パラロイド」は登録商標)、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体である、スタフィロイドAC-3355、TR-2122(アイカ工業株式会社製、「スタフィロイド」は登録商標)、アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル共重合体である、カネエースMXシリーズ(株式会社カネカ製、「カネエース」は登録商標)等が挙げられる。

【0052】

前記熱硬化性樹脂組成物が(D1)成分を含有する場合、その含有量は、銅箔及び無電解めっきとの接着強度の観点から、(A)エポキシ樹脂100質量部に対して、0.5 ~ 25質量部が好ましく、1 ~ 20質量部がより好ましく、1 ~ 10質量部がさらに好ましく、3 ~ 8質量部が特に好ましい。

【0053】

((D2) ポリビニルアセタール樹脂、カルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂)

ポリビニルアセタール樹脂の種類、水酸基量及びアセチル基量に特に制限はないが、重合度は1000 ~ 2500が好ましい。重合度が前記範囲であれば、耐熱性に優れる傾向にある。ここでポリビニルアセタール樹脂の重合度は、その原料であるポリ酢酸ビニルの数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる標準ポリスチレンの検量線を用いて測定する)から求めることができる。また、ポリビニルアセタール樹脂をカルボン酸で変性することにより、カルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂として用いることもできる。(D2)成分を使用することによって、熱硬化性樹脂組成物の塗工性が良好となり、また、銅箔及び無電解めっきとの接着強度が高くなる傾向にある。

(D2)成分は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0054】

(D2)成分としては市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、エスレックBX-1、BX-2、BX-5、BX-55、BX-7、BH-3、BH-S、KS-3Z、KS-5、KS-5Z、KS-8、KS-23Z等(以上、積水化学工業株式会社製)、電化ブチラール4000-2、5000A、6000C、6000EP(以上、デンカ株式会社製)等を使用することができる。

【0055】

前記熱硬化性樹脂組成物が(D2)成分を含有する場合、その含有量は、銅箔及び無電解めっきとの接着強度の観点から、(A)エポキシ樹脂100質量部に対して、0.5 ~ 25質量部が好ましく、1 ~ 20質量部がより好ましく、1 ~ 10質量部がさらに好ましく、3 ~ 8質量部が特に好ましい。

【0056】

<(E) 難燃剤>

10

20

30

40

50

前記熱硬化性樹脂組成物は、さらに、(E)難燃剤を含有していてもよい。

(E)難燃剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、塩素系難燃剤、臭素系難燃剤、リン系難燃剤、水和金属化合物系難燃剤等が挙げられる。環境への適合性の観点からは、リン系難燃剤、水和金属化合物系難燃剤が好ましい。

該(E)難燃剤としては、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0057】

前記塩素系難燃剤としては、例えば、塩素化パラフィン等が挙げられる。

前記臭素系難燃剤としては、例えば、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂；トリプロモフェニルマレイミド、トリプロモフェニルアクリレート、トリプロモフェニルメタクリレート、テトラプロモビスフェノールA型ジメタクリレート、ペンタプロモベンジルアクリレート、臭素化スチレン等の不飽和二重結合基含有臭素化難燃剤；ヘキサプロモベンゼン、ペンタプロモトルエン、エチレンビス(ペンタプロモフェニル)、エチレンビステトラプロモフタルイミド、1,2-ジプロモ-4-(1,2-ジプロモエチル)シクロヘキサン、テトラプロモシクロオクタン、ヘキサプロモシクロドデカン、ビス(トリプロモフェノキシ)エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン、2,4,6-トリス(トリプロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。

【0058】

前記リン系難燃剤としては、一般的に難燃剤として使用されるもののうち、リン原子を含有するものであれば特に制限はなく、無機系のリン系難燃剤であってもよいし、有機系のリン系難燃剤であってもよい。なお、環境への適合性の観点から、ハロゲン原子を含有しないものを選択できる。銅箔及び無電解めっきとの接着強度、耐熱性、ガラス転移温度、熱膨張係数及び難燃性の観点から、有機系のリン系難燃剤であってもよい。

無機系のリン系難燃剤としては、例えば、赤リン；リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム；リン酸アミド等の無機系含窒素リン化合物；リン酸；ホスフィンオキシドなどが挙げられる。

有機系のリン系難燃剤としては、例えば、芳香族リン酸エステル、1置換ホスホン酸ジエステル、2置換ホスフィン酸エステル、2置換ホスフィン酸の金属塩、有機系含窒素リン化合物、環状有機リン化合物等が挙げられる。ここで、金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、チタン塩、亜鉛塩等が挙げられ、アルミニウム塩であってもよい。また、有機系のリン系難燃剤の中では、芳香族リン酸エステルを選択できる。

【0059】

前記水和金属化合物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。該水和金属化合物は後述の(F)無機充填材にも該当し得るが、難燃性を付与し得る材料は難燃剤に分類することとする。

【0060】

前記熱硬化性樹脂組成物が(E)難燃剤を含有する場合、その含有量は、難燃性の観点から、熱硬化性樹脂組成物の固形分に対して、0.5~5質量%が好ましく、1~3質量%がより好ましく、1.5~2.5質量%がさらに好ましい。

【0061】

<(F)無機充填材>

前記熱硬化性樹脂組成物は、さらに、(F)無機充填材を含有していてもよい。

(F)無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、マイカ、カオリン、ペーナイト、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、炭化ケ

10

20

30

40

50

イ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー（焼成クレー）、並びに、ガラス短繊維、ガラス粉及び中空ガラスビーズ等のガラスなどが挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも１種が好ましく使用される。ガラスとしては、Ｅガラス、Ｔガラス、Ｄガラス等が好ましく挙げられる。これらの中でも、樹脂層の熱膨張率低減の観点から、シリカ、アルミナが好ましく、シリカがより好ましい。

前記シリカとしては、例えば、湿式法で製造され含水率の高い沈降シリカと、乾式法で製造され結合水等をほとんど含まない乾式法シリカが挙げられる。乾式法シリカとしては、さらに、製造法の違いにより破碎シリカ、フュームドシリカ、溶融シリカ（溶融球状シリカ）が挙げられ、これらの中でも、フュームドシリカ、溶融シリカ（溶融球状シリカ）が好ましい。

10

無機充填材は、耐湿性を向上させるためにシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理されていてもよく、分散性を向上させるために疎水性化処理されていてもよい。

【００６２】

（Ｆ）無機充填材は、目的に応じて適宜選択できる。微細回路を形成する観点から、例えば、比表面積は、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $30\sim250\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $50\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $70\sim160\text{ m}^2/\text{g}$ である。無機充填材の比表面積は、当業者が通常行う測定方法で求めることができ、例えば、ＢＥＴ法により測定することができる。ＢＥＴ法は、粉体粒子表面に、吸着占有面積の分かった分子を液体窒素の温度で吸着させ、その量から試料の比表面積を求める方法である。比表面積分析で、最もよく利用されているのが、窒素等の不活性気体によるＢＥＴ法である。

20

【００６３】

めっきプロセスにおける粗化処理後の表面形状を小さくする観点から、例えば、無機充填材の平均一次粒子径は 100 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは $1\sim80\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $1\sim50\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5\sim30\text{ nm}$ である。

平均一次粒子径が 100 nm 以下の無機充填材の市販品としては、例えば、ＡＥＲＯＳＩＬ Ｒ９７２（比表面積＝ $110\pm20\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒子径＝約 16 nm ）、ＡＥＲＯＳＩＬ Ｒ２０２（比表面積＝ $100\pm20\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒子径＝約 14 nm ）〔以上、日本アエロジル株式会社製、「ＡＥＲＯＳＩＬ」は登録商標〕；ＰＬ－１（比表面積＝ $181\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒子径＝ 15 nm ）、ＰＬ－７（比表面積＝ $36\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒子径＝ 75 nm ）〔以上、扶桑化学工業株式会社製〕；ＡＬ－Ａ０６（比表面積＝ $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒子径＝ 31 nm ）〔ＣＩＫナノテック株式会社製〕等がある。

30

【００６４】

前記熱硬化性樹脂組成物が（Ｆ）無機充填材を含有する場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物の固形分に対して、 20 質量％以下が好ましく、 15 質量％以下がより好ましく、 10 質量％以下がさらに好ましく、 5 質量％以下が特に好ましい。無機充填材の含有量が 20 質量％以下であれば、熱硬化性樹脂フィルムが良好な表面形状を維持することができる傾向にあり、且つ、めっき特性及び絶縁信頼性の低下を防ぎ易い傾向にある。

なお、熱硬化性樹脂組成物は、（Ｆ）無機充填材を含有していない態様も好ましい。

40

【００６５】

<その他の成分>

前記熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、さらに、レベリング剤、酸化防止剤、揺変性付与剤、増粘剤、流動調整剤等の添加剤をさらに含有することができる。

前記熱硬化性樹脂組成物がその他の成分を含有する場合、その含有量は、（Ａ）エポキシ樹脂 100 質量部に対して、それぞれ、 20 質量部以下が好ましく、 10 質量部以下であってもよく、 $0.1\sim5$ 質量部であってもよく、 $0.1\sim3$ 質量部であってもよい。

【００６６】

<有機溶剤>

熱硬化性樹脂組成物は、有機溶剤を含有させて樹脂ワニスにしてから熱硬化性樹脂フィ

50

ルムを形成することができる。該有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート等の酢酸エステル類；セロソルブ、メチルカルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（以下、「DMAc」ともいう）、N-メチルピロリドン（以下、「NMP」ともいう）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。有機溶剤は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

前記樹脂ワニスの固形分濃度としては、熱硬化性樹脂組成物の溶解性、混合状態、塗布及び乾燥の作業性の観点から、１０～５０質量％が好ましく、２０～４５質量％がより好ましい。

【００６７】

（銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの製造方法）

前記樹脂ワニスを銅箔上に塗工して乾燥させることにより、熱硬化性樹脂フィルム上に銅箔を有する、いわゆる銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを形成することができる。前記乾燥温度は、好ましくは９０～２１０、より好ましくは１２０～２００、さらに好ましくは１６０～１９０である。乾燥時間は、好ましくは１～６０分、より好ましくは１～３０分、さらに好ましくは１～１０分である。

【００６８】

銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムにおける熱硬化性樹脂フィルムは、ポリイミドフィルムと銅箔又は無電解めっきとの接着強度を高め、且つ微細回路の形成を可能とするためのプライマー層として機能するものである。よって、熱硬化性樹脂フィルムによって形成される層をプライマー層と称することもできる。

【００６９】

銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムにおける熱硬化性樹脂フィルムの厚みは、特に制限されるものではないが、好ましくは０．５～６μm、より好ましくは１～３μm、さらに好ましくは１．５～２．５μmである。

また、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムにおける銅箔の厚みは、特に制限されるものではないが、好ましくは１０～４０μm、より好ましくは１５～３０μm、さらに好ましくは１５～２５μmである。

【００７０】

なお、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムとしては、「熱硬化性樹脂フィルム／銅箔」という態様（Ａ）、「熱硬化性樹脂フィルム／極薄銅箔／剥離層／キャリア銅箔」という態様（Ｂ）等が挙げられる。本明細書では、態様（Ｂ）における極薄銅箔／剥離層／キャリア銅箔をまとめて銅箔と称することがある。

前記態様（Ａ）は主にＳＡＰ法に利用することができ、前記態様（Ｂ）は、極薄銅箔が熱硬化性樹脂フィルム上に残ってそのままシード層として機能するため、主にＭＳＡＰ法に利用することができるし、ＳＡＰ法に利用してもよい。態様Ｂにおける極薄銅箔の厚みは、通常、０．５～３μmである。なお、前記態様（Ｂ）の剥離層は、キャリア銅箔を剥離する際に、剥離層と極薄銅箔との界面にて円滑に剥がすことを可能とするものである。該剥離層は、剥離層と極薄銅箔との界面にて円滑に剥がし得るものであれば特に制限はなく、公知のものを採用することができる。該剥離層は、無機系剥離層であってもよいし、有機系剥離層であってもよい。

【００７１】

〔フレキシブルプリント配線板〕

本発明は、本発明の製造方法によって得られるフレキシブルプリント配線板用積層フィルムを含有してなるフレキシブルプリント配線板も提供する。本発明のフレキシブルプリント配線板は、微細回路、特に $L/S = 15\mu m$ 以下/ $15\mu m$ 以下（好ましくは $10\mu m$ 以下/ $10\mu m$ 以下）の回路を有するものとすることができる。 L/S は微細となるほ

10

20

30

40

50

ど好ましいが、現状における微細化の限度を考慮すると、本発明のフレキシブルプリント配線板の回路においては、 $L / S = 3 \mu m$ 以上/ $3 \mu m$ 以上であってもよく、 $5 \mu m$ 以上/ $5 \mu m$ 以上であってもよく、 $7 \mu m$ 以上/ $7 \mu m$ 以上であってもよい。

【0072】

微細回路を有するフレキシブルプリント配線板を製造するにあたり、前記製造方法によって得られた積層フィルムについて、必要に応じて、ビアホールを形成する工程、及び、酸化性粗化液を用いて処理（以下、該工程をデスミア処理と称する）を経た後、セミアディティブ（SAP）法又はモディファイドセミアディティブ（MSAP）法等の回路形成方法によって、微細回路を形成することができる。

【0073】

以下に、SAP法を利用する具体的な方法について簡単に説明する。

まず、積層フィルムが有する銅箔（極薄銅箔を有する場合には該極薄銅箔も）を除去してから、無電解めっきによりめっきシード層を形成し、その上に、所望の回路パターンに対応してめっきシード層の一部を露出させるマスクパターンを形成する。露出しためっきシード層上に、電解めっきにより金属層を形成した後、マスクパターンを除去する。その後、不要なめっきシード層をエッチング等により除去することにより、本発明のフレキシブルプリント配線板が得られる。

【0074】

次に、MSAP法を利用する具体的な方法について簡単に説明する。

まず、MSAP法においては、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムとして、前記態様（B）、つまり「熱硬化性樹脂フィルム／極薄銅箔／剥離層／キャリア銅箔」という構成の銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを用い、該構成を有する積層フィルムを利用する。

積層フィルムが有する最外層のキャリア銅箔を剥離層と共に剥離除去し、極薄銅箔は熱硬化性樹脂フィルム上に残し、該極薄銅箔をシード層として利用する。SAP法にて作製しためっきシード層を前記方法によって作製したシード層とすること以外は、SPA法と同様にしてフレキシブルプリント配線板を製造することができる。

【実施例】

【0075】

次に、下記の実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は本発明をいかなる意味においても制限するものではない。

各例で製造した銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを用いて、下記方法に従ってポリイミドフィルムに溶着する温度を調査した。

さらに、各例で製造したフレキシブルプリント配線板用積層フィルムを用い、下記方法に従って、皺の発生有無、ボイドの発生有無及び密着性について評価又は測定した。また、各例における微細回路の形成可否について、下記基準に従って評価した。

【0076】

[評価方法]

（１．溶着温度の調査方法）

厚み $25 \mu m$ のポリイミドフィルム「ユービレックス（登録商標）-SGA」（宇部興産株式会社製）上に、各例で得た銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムを熱硬化性樹脂フィルムと前記ポリイミドフィルムとが接するように重ね合わせ、前記ポリイミドフィルムが熱板側になるように熱板上に載せた。次いで、前記銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの上に $50 g$ の重りを載せて熱板温度 $160 \sim 300$ の範囲にて 60 秒静置して積層フィルムを形成した。

その後、熱板及び重りを取り外し、形成された積層フィルムを常温まで放冷した。得られた積層フィルムについて、前記ポリイミドフィルムと前記熱硬化性樹脂フィルムとを引き剥がしたときに、前記ポリイミドフィルムの表面の 80% 以上に前記熱硬化性樹脂フィルムが付着していた場合に、ポリイミドフィルムに対して熱硬化性樹脂フィルムが溶着したとみなし、溶着した最低温度を溶着温度とした。なお、前記熱板温度を 10 ずつ上昇させながら複数回同様の操作を実施することによって、溶着温度を調査した。

10

20

30

40

50

結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

(2 . 皺の発生有無の評価方法)

各例で作製した積層フィルムについて、ポリイミドフィルム側から目視で観察し、下記評価基準に従って評価した。結果を表 1 に示す。

A : 何も観察されない。

C : 縞々の模様が観察される。

【 0 0 7 8 】

(3 . ボイドの発生有無の評価方法)

第一キュア工程 (i) 後の積層フィルムと、第二キュア工程 (ii) 後の積層フィルムとを、ポリイミドフィルム側から目視で観察し、下記評価基準に従って評価した。なお、ボイドの発生有無の状況を分かり易くするため、実施例 1 及び比較例 1 において、デジタルカメラによって第二キュア工程 (ii) 後の積層フィルムのポリイミドフィルム側を撮影し、その結果を図 5 及び図 6 に示した。図 5 であれば下記評価 A に相当し、図 6 であれば下記評価 C に相当する。

A : ボイドの発生が抑制されており、外観が良好である。

C : ボイドの発生が多数確認され、外観が悪い。

【 0 0 7 9 】

(4 . 密着性の評価方法)

第一キュア工程 (i) 後の積層フィルムと、第二キュア工程 (i i) 後の積層フィルムとについて、キャリア銅箔を剥離した後、残された極薄銅箔上にめっきアップし、厚み 1 5 ~ 2 0 μ m の導体層 (極薄銅箔及びめっき) を形成した。こうして得られた積層フィルムのポリイミドフィルムを接着剤「エポキシ系接着剤アラルダイトラピッド」(ニチバン株式会社製) で支持板「M C L - 7 0 0 G (R) エッチング品」(厚み 0 . 6 m m 、日立化成株式会社製) に接着した。次いで、前記導体層に 5 m m 幅の引き剥がし用の評価ラインを形成し、引き剥がし方向の角度を 9 0 ° に保持し、引張り試験機を用いて 5 0 m m / m i n の速さで引きはがす際のポリイミドフィルムと熱硬化性樹脂フィルムとのピール強度 (k N / m) を測定し、ポリイミドフィルムと熱硬化性樹脂フィルムの密着性の指標とした。

第一キュア工程 (i) 後の積層フィルムにおいては、0 . 5 0 k N / m 以上であることが好ましく、第二キュア工程 (ii) 後の積層フィルムにおいては、1 . 0 k N / m 以上であることが好ましい。

【 0 0 8 0 】

(5 . 微細回路の形成可否)

各例において、微細回路の形成可否について下記評価基準に従って評価した。

A : $L / S = 8 \mu m / 8 \mu m$ の回路を形成できた。

C : $L / S = 8 \mu m / 8 \mu m$ の回路を形成できなかった。

【 0 0 8 1 】

[実施例 1]

(1) 熱硬化性樹脂組成物 A (樹脂ワニス A) の調製

下記成分を配合することにより、熱硬化性樹脂組成物 A (樹脂ワニス A) を調製した。

- ・ナフタレン型エポキシ樹脂「N C 7 0 0 0 L」(日本化薬株式会社製) 1 0 0 質量部
- ・クレゾールノボラック型フェノール樹脂「P H E N O L I T E (登録商標) K A 1 1 6 5」(D I C 株式会社製) 4 1 質量部
- ・アミノトリアジン骨格含有フェノール樹脂「P H E N O L I T E (登録商標) L A 7 0 5 4」(D I C 株式会社製) 1 8 質量部
- ・1 , 8 - ジアザビスクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7 (D B U) 0 . 7 質量部
- ・2 - フェニルイミダゾール 0 . 3 質量部
- ・カルボン酸変性ポリビニルアセタール樹脂「エスレック (登録商標) K S - 2 3 Z」(積水化学工業株式会社製) 4 . 7 質量部

10

20

30

40

50

- ・流動調整剤「モダフロー」(C B C 株式会社製) 0.6 質量部
- ・メチルエチルケトン(有機溶剤) 231 質量部

【0082】

(2) 銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムAの作製

極薄銅箔/剥離層/キャリア銅箔[極薄銅箔の厚み: 1.5 μm 、キャリア銅箔の厚み: 18 μm]の構成を有する銅箔「Micro Thin MT18EX」(三井金属工業株式会社製)上に、ダイコクターを用いて樹脂ワニスAを塗布し、180 で2分間乾燥させ、前記銅箔上に厚み2 μm の熱硬化性樹脂層を形成した。

【0083】

(3) フレキシブルプリント配線板用積層フィルムAの作製

図1が示す様に、ロールツーロール法によってフレキシブルプリント配線板用積層フィルムAを作製した。

具体的には、ポリイミドフィルムの送出装置から厚み25 μm のポリイミドフィルム「ユーピレックス(登録商標)-SGA」(宇部興産株式会社製)を送り出し、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの送出装置から銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムAを送り出した。このとき、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムAは、熱硬化性樹脂フィルムがポリイミドフィルム側に位置する状態で送り出した。

(工程[1])

前記調査によって判明した熱硬化性樹脂フィルムの溶着温度に予め設定したラミネートロールにて、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムAの熱硬化性樹脂フィルムをポリイミドフィルムへ熱圧着させた。

(ステップキュア工程[2])

次いで、バッチ式乾燥機によって、140 で60分熱硬化させ(第一キュア工程(i))、さらに185 で60分熱硬化させる(第二キュア工程(ii))ことにより熱硬化性樹脂フィルムとポリイミドフィルムの密着性を十分に高め、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムAを作製した。

作製したフレキシブルプリント配線板用積層フィルムAについて、ポリイミドフィルム側からデジタルカメラによって写真撮影を行った。その結果を図7に示す。図7から、皺が発生していないことが分かる。

【0084】

(4) フレキシブルプリント配線板Aの作製

(4-1. ピアホールを形成する工程)

フレキシブルプリント配線板用積層フィルムAの熱硬化性樹脂フィルム上に、レーザー法を用いて、ピアホールを形成した。レーザーには、UVレーザー装置(イー・エス・アイ・ジャパン株式会社製、商品名: 5335esi)を使用した。

(4-2. デスマ処理工程)

試料全体をデスマ処理液に浸漬することによって、レーザー穴あけによって生じたスミアを除去した。

該デスマ処理は、まず、コンディショナー[ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製、商品名: MLBコンディショナー211]を用いた膨潤液に60 で5分間浸漬し、続いてプロモータ[ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製: 商品名: MLBプロモータ213]を用いたデスマ液に70 で1分間浸漬し、最後に、表面に残ったマンガンを除去するために、中和液[ダウ・ケミカル日本株式会社製、商品名: MLBニュートライザ216-2]に40 で5分間浸漬し、還元、除去した。

(4-3. SAP法による微細回路の形成)

キャリア銅箔を剥離層と共に剥離した後、熱硬化性樹脂フィルム上に残った極薄銅箔を塩化第二鉄溶液によってエッチング除去し、以下の手順に従ってSAP法にて回路形成を行った。

まず、無電解めっきの前処理として、コンディショナー液「コンディショナーネオガントMV」(アトテックジャパン株式会社製)に、上記手順で得られた積層フィルムを60

10

20

30

40

50

で4分間浸漬した後、水洗し、プリディップ液「プリディップネオガントMV」(アトテックジャパン株式会社製)に室温にて1分間浸漬した。次に、アクチベータ液である「アクチベータネオガントMV」(アトテックジャパン株式会社製)に、40℃で4分間浸漬処理した後、リデューサ液である「リデューサネオガントMV」(アトテックジャパン株式会社製)に、30℃で3分間浸漬処理した後、水洗し、無電解銅めっき液である「プリントガントMV TP1」(アトテックジャパン株式会社製)に34℃で20分間浸漬し、無電解めっき処理を行い、熱硬化性樹脂フィルムの表面上厚さ0.5μmのシード層を形成した。この際、ビアホールにもシード層が形成されている。

次に、該シード層の表面にめっきレジストをパターンニングした後、電解めっきを行った。その後、めっきレジストと不要部のシード層を除去することによって、 $L/S = 8\mu m / 8\mu m$ の回路を有するフレキシブルプリント配線板Aを作製した。該フレキシブルプリント配線板Aの $L/S = 8\mu m / 8\mu m$ の回路の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図8に示す。

【0085】

[参考例1]

実施例1の熱硬化性樹脂組成物A(樹脂ワニスA)の調製において、DBUの配合量を0.7質量部から0.15質量部に変更したこと以外は同様に操作を行うことによって、熱硬化性樹脂組成物X(樹脂ワニスX)を調製した。

それ以外は実施例1と同様に操作を行うことによって銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムX及びフレキシブルプリント配線板用積層フィルムXを作製した。作製したフレキシブルプリント配線板用積層フィルムXについて、ポリイミドフィルム側から写真撮影を行った。その結果を図9に示す。図9から、皺が発生していることが分かる。表1に示す様に、熱硬化性樹脂フィルムのポリイミドフィルムに対する溶着温度が高かったため、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムXの作製の際に高温が必要となり、その結果、銅箔とポリイミドフィルムとの熱膨張率に差が出たことに起因して、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムX中のポリイミドフィルムに皺が発生したものとする。このフレキシブルプリント配線板用積層フィルムXを用いて実施例1と同様にフレキシブルプリント配線板の作製を試みたところ、 $L/S = 8\mu m / 8\mu m$ の回路はパターン倒れしており、SAP法を利用した微細回路の形成はできなかった。

【0086】

[実施例2~6]

実施例1のステップキュア工程[2]において、第一キュア工程(i)の条件を表1に示す通りに変更したこと以外は同様に操作を行い、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムB~Fを作製した。

【0087】

[比較例1]

実施例1のステップキュア工程[2]において、第一キュア工程(i)を実施せずに第二キュア工程(ii)を実施したこと以外は同様に操作を行い、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムGを作製した。

【0088】

[比較例2~5]

実施例1のステップキュア工程[2]において、第一キュア工程(i)の条件を表1に示す通りに変更したこと以外は同様に操作を行い、フレキシブルプリント配線板用積層フィルムH~Kを作製した。

【0089】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

				実施例						参考例	比較例				
				1	2	3	4	5	6		1	1	2	3	4
樹脂ワニス	(A)	ナフテン型エポキシ樹脂	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)	クレゾールノック型フェノール樹脂	質量部	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41
		アミノリアソノ骨格含有フェノール樹脂	質量部	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	(C)	DBU (強塩基性化合物)	質量部	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.15	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		2-フェニルイミダゾール	質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(D)	カルボン酸変性ポリビニルエーテル樹脂	質量部	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
	その他の成分	流動調整剤	質量部	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	有機溶剤	メチルエチルケトン	質量部	231	231	231	231	231	231	231	231	231	231	231	231
熱硬化性樹脂組成物(樹脂ワニス)、銅箔付き熱硬化性樹脂フィルム、フレキシブルプリント配線板用積層フィルム及びフレキシブルプリント配線板の種類				A	B	C	D	E	F	X	G	H	I	J	K
キュア条件	第一キュア工程(i)	温度	°C	140	140	150	150	120	120	140	<div></div>	110	110	160	160
		時間	分	60	20	60	20	60	20	60		60	20	60	20
	第二キュア工程(ii)	温度	°C	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185
		時間	分	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
評価結果	1. 溶着温度	°C	190	190	190	190	190	190	260	190	190	190	190	190	
	2. 皺の発生の有無	—	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	
	3. ボイドの発生の有無	第一キュア工程(i)後	—	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C
		第二キュア工程(ii)後	—	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C
	4. 密着性	第一キュア工程(i)後	kN/m	0.76	0.69	0.79	0.75	0.55	0.52	<div></div>	— ¹⁾	0.20	0.20	— ¹⁾	— ¹⁾
		第二キュア工程(ii)後	kN/m	1.25	1.21	1.24	1.22	1.21	1.19		— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
	5. 微細回路の形成可否	—	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C

1) 積層フィルムの表面にボイドが複数箇所発生したため、50mm程度の引き剥がし距離を確保することができず、測定不可。

【0090】

表1から、ポリイミドフィルムに対する熱硬化性樹脂フィルムの溶着温度が200を超えた参考例1では、積層フィルム中のポリイミドフィルムに皺が発生し、SAP法を利用したところで $L/S = 8\mu m / 8\mu m$ の回路を有するフレキシブルプリント配線板を製造することができなかった。一方、実施例では、ポリイミドフィルムに対する熱硬化性樹脂フィルムの溶着温度が200以下であり、その温度にて溶着させることができたために、積層フィルム中のポリイミドフィルムに皺が発生するのを抑制できている。

さらに、第一キュア工程(i)を経た後に第二キュア工程(ii)を経た実施例では、ボイドの発生を抑制できていて外観が良好であり、且つ、十分な密着性が得られている。しかし、第一キュア工程(i)を経なかった比較例1、及び第一キュア工程(i)の温度が115～155の範囲内ではなかった比較例2～5では、ボイドが顕著に発生していて外観が悪くなっており、さらに密着性も不十分となる傾向にあった。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の製造方法によって得られる積層フィルムを用いることにより、フレキシブルプリント配線板においても微細回路の形成が可能となるため、例えば、腕時計型、眼鏡型、指輪型、靴型、懐中型又はペンダント型等のフレームに、カメラ、ディスプレイ又はマイク等を備えたウェアラブルデバイス等の内部基板(フレキシブルプリント配線板)などとして有用である。

【符号の説明】

【0092】

- 1 ポリイミドフィルム
- 2 銅箔
- 3 熱硬化性樹脂フィルム
- 4 銅箔付き熱硬化性樹脂フィルム

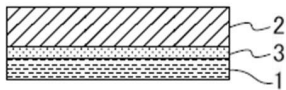
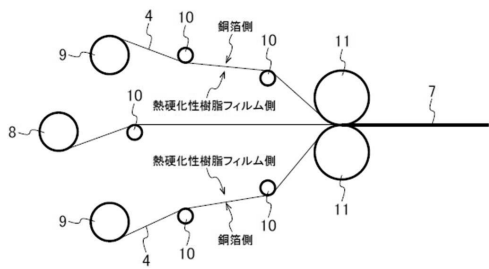
- 5 熱板
- 6 重り
- 7 積層フィルム
- 8 ポリイミドフィルムの送出装置
- 9 銅箔付き熱硬化性樹脂フィルムの送出装置
- 10 フリーロール
- 11 ラミネートロール
- 12 極薄銅箔
- 13 剥離層
- 14 キャリア銅箔

10

【図面】

【図 1】

【図 2】



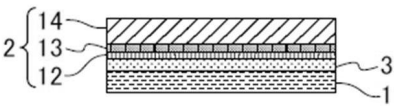
20

30

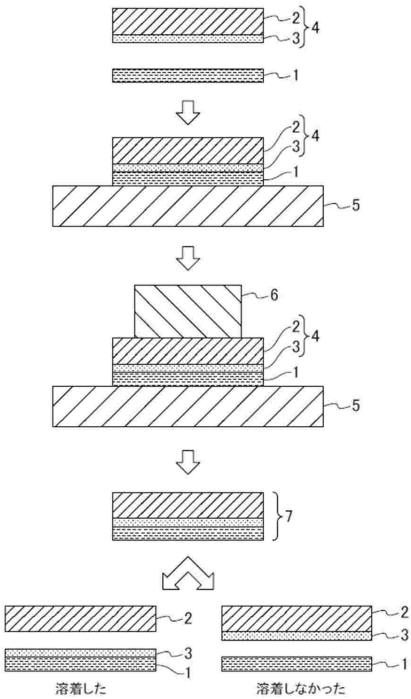
40

50

【図 3】



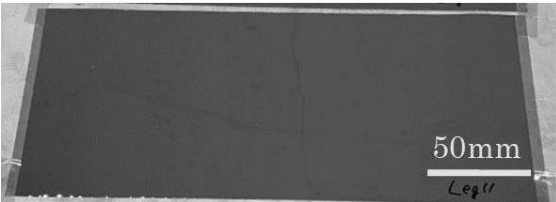
【図 4】



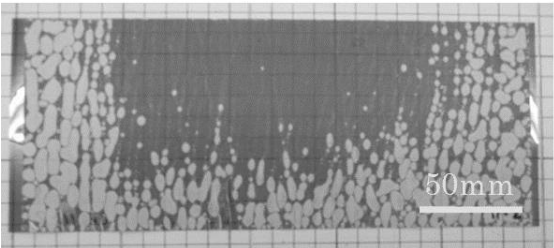
10

20

【図 5】



【図 6】

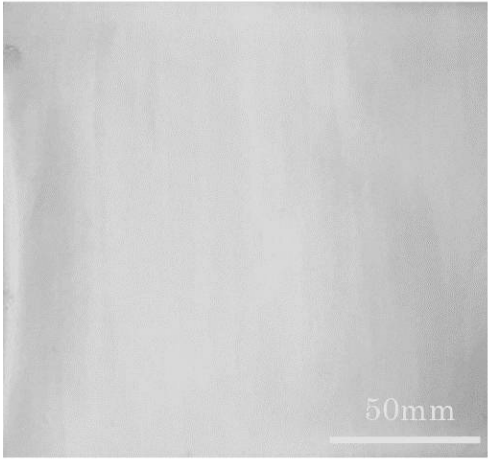


30

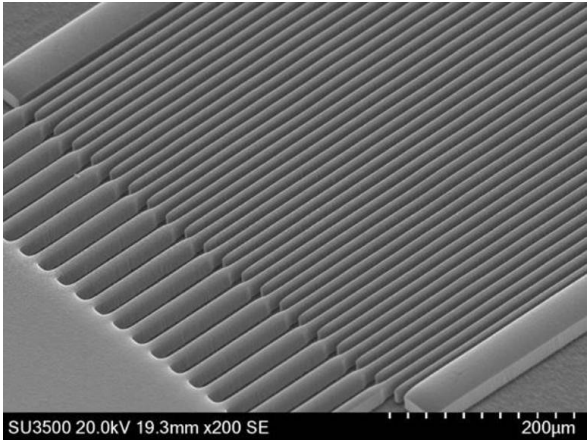
40

50

【 図 7 】

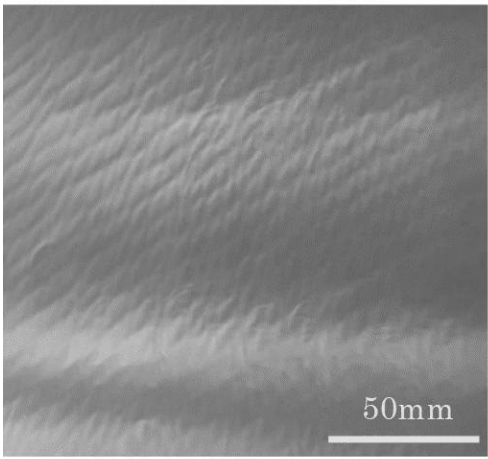


【 図 8 】



10

【 図 9 】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 1 5 1 7 1 6 (J P , A)
特開平 7 - 1 5 4 0 4 2 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H05K
B32B