

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成19年9月20日(2007.9.20)

【公開番号】特開2002-361790(P2002-361790A)

【公開日】平成14年12月18日(2002.12.18)

【出願番号】特願2001-174065(P2001-174065)

【国際特許分類】

B 3 2 B	15/08	(2006.01)
C 0 9 J	7/02	(2006.01)
H 0 5 K	1/09	(2006.01)
H 0 5 K	3/00	(2006.01)
H 0 5 K	3/38	(2006.01)

【F I】

B 3 2 B	15/08	J
C 0 9 J	7/02	Z
H 0 5 K	1/09	C
H 0 5 K	3/00	R
H 0 5 K	3/38	D

【手続補正書】

【提出日】平成19年8月2日(2007.8.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】積層体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

めっき(A)と湿式電気めっき(B)とを組み合わせてポリイミドフィルム上に直接銅層を形成する積層体の製造方法において、めっき(A)層に防錆処理を施した後に湿式電気めっき(B)を行うことを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】

前記ポリイミドフィルムの一方の面に銅を、他方の面に接着剤層を設けることを特徴とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【請求項3】

ポリイミドフィルム上に、第1の銅層があり、次いで防錆処理剤層がありさらに第2の銅層を有することを特徴とする積層体。

【請求項4】

ポリイミドフィルムの一方の面に、第1の銅層があり、次いで防錆処理剤層、さらに第2の銅層を設け、他方の面に接着剤層を設けていることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリイミドフィルムと導体層の積層体に関するものであり、更に詳しくは、ポリイミドフィルムに接着剤層や異種金属による中間層を設けることなく銅を直接積層した配線パターンの電気伝導度が高く、かつポリイミドフィルムと銅との接着強度が高く、高温高湿下に長時間晒しても接着強度が高いプリント配線板用に好適な積層体の製造方法に

関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来からポリイミドフィルム等の絶縁フィルムに接着剤を介して銅箔を張り合わせるいわゆる3層銅張り積層板や絶縁フィルムに接着剤を介すことなく乾式めっきなどの方法で導体層を形成するいわゆる2層銅張り積層体がプリント配線板用途に用いられてきた。近年、電子機器の小型化、高性能化、高機能化が進む中で、プリント配線板は高密度化すなわち細線化、伝送速度の高速化、低消費電力化、温度、湿度に対する信頼性、等が求められている。これらの要求に対して、従来の3層銅張り積層体は銅箔の厚みの制限から細線化が困難、銅箔の凹凸による電気伝導度の低下、接着剤の耐熱性の不足等の課題があり、2層銅張り積層体の要求が高まっている。しかし、2層銅張り積層体においても絶縁フィルムと銅との密着力が十分ではなく、特に高温高湿下にさらした後の密着力が低いことが実用上問題である。このため絶縁フィルムに、ニッケルやクロムなど銅以外の電気伝導度の低い金属を中間層に入れるのが一般的である。しかし、このような抵抗の大きい金属を用いることは伝送速度の高速化、信号の高周波化にとって好ましくない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の2層銅張り積層板の上記の課題を解決し、ポリイミドフィルムと銅とを直接積層しあつその密着力、特に高温、高湿下にさらした後でも密着力の高いプリント配線板用に好適な絶縁フィルムと銅との積層体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、めっき(A)と湿式電気めっき(B)とを組み合わせてポリイミドフィルム上に直接銅層を形成する積層体の製造方法において、めっき(A)層に防錆処理を施した後に湿式電気めっき(B)を行うことを特徴とする積層体の製造方法である。

【0005】

本発明の第2は、前期積層体において、前記ポリイミドフィルムの一方の面に銅を、他方の面に接着剤層を設けることを特徴とする請求項1記載の積層体の製造方法である。

【0006】

本発明の第3は、ポリイミドフィルム上に、第1の銅層があり、次いで防錆処理剤層がありさらに第2の銅層を有することを特徴とする積層体である。

【0007】

本発明の第4は、ポリイミドフィルムの一方の面に、第1の銅層があり、次いで防錆処理剤層、さらに第2の銅層を設け、他方の面に接着剤層を設けていることを特徴とする積層体である。本発明の製造方法によれば、ポリイミドフィルムと銅との密着の高い積層体を製造できる。また、ポリイミドフィルムと銅との密着力の高い、多層プリント配線板製造に用いる接着剤層／ポリイミドフィルム層／銅からなる積層体を製造できる。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について説明する。本発明のポリイミドフィルムは公知のポリイミドフィルムが使用できる。以下にポリイミドフィルムについて具体的に説明する。本発明のポリイミドフィルムは公知の製造方法が適用可能である。すなわち、1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物成分と1種または2種以上のジアミン成分とを実質的に等モル使用し、有機極性溶媒中で重合して得られたポリアミド酸重合体溶液をガラス板やステンレスベルトなどの支持体上に流延塗布し、自己支持性を持つ程度に部分的にイミド化または部分的に乾燥したポリアミド酸フィルム（以下ゲルフィルムという）を支持体より引き剥がし、端部をピン、クリップなどの方法で固定してさらに加熱してポリアミド酸を完全にイミド化することで得られる。ポリアミド酸重合体の製造に用いられるテトラカルボン酸二無水物成分としてはピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、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、1, 4, 5, 8-ナフタ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、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、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、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等が例示される。本発明のポリイミドフィルムを得るためにには、強度、寸法安定性、低吸水性という点から、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)(以下、TMHQという)とピロメリット酸二無水物(以下、PMDAという)とを任意の割合で混合したものが好ましい。一方、ポリアミド酸重合体の製造に用いられるジアミン成分としては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、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、ビスアミノフェノキシケトン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル等の芳香族ジアミン、あるいはその他の脂肪族ジアミンが例示される。本発明のポリイミドフィルムを得るためにには、強度、寸法安定性、低吸水性という点から、4, 4'-ジアミノベンズアニリド(以下、DABAという)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、ODAという)、パラフェニレンジアミン(以下p-PDAという)をそれぞれ単独あるいは任意の割合で混合したものが好ましい。ここに記載したテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分との組み合わせは、本発明のポリイミドフィルムを得るための一具体例を示すものであり、これらの組み合わせに限らず、用いるテトラカルボン酸二無水物成分及びジアミン成分の組み合わせおよび使用比率を変えて、ポリイミドフィルムの特性を調整することが可能である。

【0009】

ポリアミド酸共重合体の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の一部使用も可能である。

【0010】

これらの原料を用いてポリアミド酸重合体溶液を作製するには公知の方法を適用できる。具体的には、溶媒にジアミン成分を溶解した後テトラカルボン酸二無水物成分を徐々に添加する方法、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分を同時に溶媒に溶解する方法、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを交互に溶解していく方法等が例示される。

【0011】

3種類以上のモノマー原料を用いてポリアミド酸重合体溶液を共重合する場合には、各原料の添加順序をコントロールして高分子内の分子の配列を制御することが可能であり、ランダム共重合、ロック共重合、パーシャルロック共重合、シーケンシャル共重合などの方法が提案されている。本発明のポリイミドフィルムの前駆体であるポリアミド酸の平均分子量は、10,000~1,000,000であることが望ましい。平均分子量が10,000未満ではできあがったフィルムが脆くなる場合がある。一方、1,000,000を越えるとポリイミド前駆体であるポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ、取扱いが難しくなるおそれがある。また、ポリアミド酸重合体溶液の重合においては重合前、重合中、重合後の任意の段階でポリアミド酸重合体溶液内の異物や高分子量物などを除去する目的でろ過等の工程を加えることも可能である。さらに、重合工程に要する時間を短縮する為に重合度の低いいわゆるプレポリマーを得る第1の重合工程と、より重合度を上げて高分子のポリアミド酸重合体溶液を得る第2の重合工程とを分けることも可能である。特に第1の重合工程後のプレポリマー段階でろ過等の工程を経た後に第2の重合工程を行うことは、重合効率やろ過効率の点から好ましい。また、このポリアミド酸共重合体は、前記の有機極性溶媒中に5~40重量%、好ましくは10~30重量%溶解されていると、取扱いの面から望ましい。上記の方法で得られたポリアミド酸重合体溶液をポリイミドフィルムに成形する方法については公知の方法が適用可能である。即ち、ポリアミド酸重合体溶液をガラス、ステンレス等の支持体上に流延、塗布し、自己支持性を持つ程度に部分的にイミド化または部分的に乾燥したポリアミド酸フィルム（以下ゲルフィルムという）を支持体より引き剥がし、端部をピン、クリップなどの方法で固定してさらに加熱してポリアミド酸を完全にイミド化することを得られる。この際、ポリアミド酸を流延塗布する前にポリアミド酸のイミド化反応を促進する脱水剤及び触媒と溶媒とを混合した硬化剤（以下ケミカルキュア剤という）を、ポリアミド酸溶液に添加し、混合、攪拌するいわゆるケミカルキュア法、熱的にイミド化する熱キュア法、両者を併用する方法等が適用できる。フィルムの生産性や得られるフィルムの物性などの観点からケミカルキュア法、あるいはケミカルキュア法と熱キュア法との併用が好ましい。また、上記方法で得られるポリイミドフィルムは公知の表面処理や後処理を適用することができる。具体的には、エンボス処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、電子線照射処理、UV処理、加熱処理、火炎処理、溶剤洗浄処理、プライマー処理、ケミカルエッティング処理などが適用できる。また、ゲルフィルムに対してこれらを単独あるいは複数の処理を組み合わせて処理を施した後にポリイミドフィルムを得ることも可能である。特に、部分的にイミド化または部分的に乾燥したポリアミド酸フィルム（ゲルフィルム）をAl、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、Bi、Pdからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含む化合物の溶液に浸漬あるいは該ゲルフィルムに該溶液を塗布した後にゲルフィルムを完全に乾燥しかつイミド化する方法が接着性の向上に有効である。ゲルフィルムは乾燥の途中段階にあり、溶剤を含んでいる。この溶剤含有量（揮発成分含量）は、式1から算出される。

【0012】

$$(A - B) \times 100 / B \dots \text{式1}$$

式1中、A、Bは、以下のものを表す。

Aは、ゲルフィルムの重量

Bは、ゲルフィルムを450で20分間加熱した後の重量

揮発成分含量は、5~300重量%の範囲、好ましくは、5~100重量%の範囲、より好ましくは5~50重量%の範囲が好適である。また、ゲルフィルムはポリアミド酸からポリイミドへの反応の途中段階にありその反応の進行度合を示すイミド化率は、赤外線吸光分析法を用いて、式2から算出される。

【0013】

$$(C / D) \times 100 / (E / F) \dots \text{式2}$$

式2中、C、D、E、Fは以下のものを表す。

C：ゲルフィルムの1370cm⁻¹の吸収ピーク高さ

D : ゲルフィルムの 1500 cm^{-1} の吸収ピーク高さ

E : ポリイミドフィルムの 1370 cm^{-1} の吸収ピーク高さ

F : ポリイミドフィルムの 1500 cm^{-1} の吸収ピーク高さ

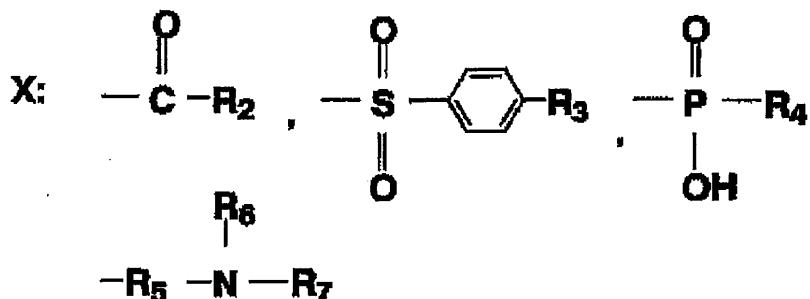
イミド化率は 50 % 以上の範囲、好ましくは 70 % 以上、より好ましくは 80 % 以上、最も好ましくは 85 % 以上の範囲が好適である。A1、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、Bi、Pd からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含む化合物としては、上記元素を含む有機または無機化合物の形のものが好ましく用いられる。具体的には、無機化合物としては、例えば塩化物、臭化物等のハロゲン化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、縮合リン酸塩等が挙げられる。また、有機化合物としては、たとえば、アルコキシド、アシレート、キレートやジアミン、ジホスフィン等の中性分子やアセチルアセトナートイオン、カルボン酸イオン、ジチオカルバミン酸イオン等を有する有機化合物、またポリフィリン等の環状配位子等が挙げられる。この中で、接着性の点から好ましい元素は Si、Ti である。これらの元素を含む化合物はアルコキシド、アシレート、キレート、あるいは金属塩の形で与えられる。珪素化合物では、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、- - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン系の化合物や、- (3, 4 エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、- - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、- - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のエポキシシラン系の化合物が挙げられる。チタン化合物は一般式 (化 1) で示されるものが好ましく、具体的にはトリ - n - プトキシチタンモノステアレート、ジイソプロポキシチタンビス (トリエタノールアミネート)、ブチルチタネートダイマー、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ (2-エチルヘキシル) チタネート、チタンオクチレングリコレートなどが例示される他、ジヒドロキシビス (アンモニウムラクテート) チタニウム、ジヒドロキシチタンビスラクテート等も使用可能である。最も好ましいのはトリ - n - プトキシチタンモノステアレートあるいはジヒドロキシチタンビスラクテートである。

【0014】

【化 1】



ただし m は 0 ~ 4 の整数



C8からC18の炭化水素残基

または、C3からC18のカルボン酸及びそのアンモニウム塩の残基

R1: -H、またはC3からC18の炭化水素残基

R2, R3: C3からC18の炭化水素残基

R4: C3からC18の炭化水素残基 または $-O-P(=O)(OR_7)_2$

R5, R6: C3からC18の炭化水素残基

R7: C2からC18の炭化水素残基

【 0 0 1 5 】

該溶液に使用される溶媒は、上記化合物を溶解するものであれば良い。例示すると、水、トルエン、テトラヒドロフラン、2-プロパノール、1-ブタノール、酢酸エチル、N,N-ジメチルフォルムアミド、アセチルアセトンなどが使用可能である。これらの溶剤を2種類以上混合して使用しても良い。本発明において、N,N-ジメチルフォルムアミド、1-ブタノール、2-プロパノールおよび水が特に好ましく用いられる。溶液の濃度は、好ましくは0.01% ~ 10%、さらに好ましくは0.1% ~ 5%が好適である。即ち溶液中の前記元素の濃度は1 ppmから100,000 ppmが好ましく、10 ppm ~ 50,000 ppmがより好ましい。ゲルフィルムに該溶液を塗布または浸漬の後、表面の余分な液滴を除去することにより、フィルム表面にムラのない外観の優れたポリイミドフィルムを得ることができるので好ましい。液滴の除去は、ニップロール、エアナイフ、ドクターブレードなどの公知の方法が利用可能であり、フィルムの外観、液切り性、作業性等の観点より、ニップロールが好ましく用いられる。また、ポリイミドフィルムを製造する任意の段階で各種の有機添加剤、無機のフィラー類、あるいは各種の強化材を添加し、複合化されたポリイミドフィルムとすることも可能である。本発明におけるポリイミドフィルムは、厚みの制限は無いが5 μm ~ 225 μmが好ましく、10 ~ 125 μmがより好ましい。特に多層プリント配線板用途としてはポリイミドフィルムの厚みは10 ~ 75 μm、好ましくは10 ~ 50 μm、引張り弾性率は4 GPa以上、好ましくは6 GPa以上、より好ましくは10 GPa以上、線膨張係数は17 ppm以下、好ましくは12 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下、吸水率は2%以下、好ましくは1.5%以下、より好ましくは1%以下のものが取り扱い性、強度、柔軟性、寸法安定性などの点で好適である。

【0016】

次にポリイミドフィルムに乾式めっきによって銅を積層する方法について説明する。ポリイミドフィルムに銅を積層する乾式めっきとしては、公知の方法を適用できる。即ち、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などよりポリイミドフィルムに直接導体層形成することができる。乾式めっきによって積層する銅の厚みは50～10μmが好ましく、生産性や処理の安定性から100～10000がより好ましい。本発明の、乾式めっき層の銅の防錆処理は、公知の方法を適用できる、具体的には、テトラゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の防錆処理剤、ポリオキシアルキレン型ノニオン系やリン酸エステル型アニオン性の界面活性剤等により乾式めっき銅の層を処理する。これらの処理をした後に電気めっきにより導体層をプリント配線板として使用可能な厚みまで厚くする。全体の銅厚みは3～35μmが好ましく、細線化の目的には3～18μmがより好ましく、さらに3～9μmが好ましい。電気めっきは、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき、青化銅めっきなど公知の方法が適用できる。めっき被膜の安定性、生産性などから硫酸銅めっきが好ましい。また、ポリイミドフィルムの一方の面に銅を、他方の面に接着剤層を設ける積層体に用いる接着剤について説明する。この接着剤は、特に種類を制限されるものでなく、公知の多くの樹脂を適用でき、大きくは(A)熱可塑性樹脂を用いた熱融着性の接着剤、(B)熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に分けることができる。これらについて以下に説明する。(A)接着剤に熱融着性を与える熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー樹脂等が挙げられ、これらの1種または2種以上を適宜組合させて本発明の積層体の接着層として用いることができる。中でも優れた耐熱性、電気信頼性等の観点より熱可塑性ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。ここで熱可塑性ポリイミド樹脂の製造方法について説明する。ポリイミド樹脂はその前駆体であるポリアミド酸重合体溶液から得られるが、このポリアミド酸重合体溶液は、前述のごとき公知の方法で製造することができる。すなわち、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを実質等モル使用し、有機極性溶媒中で重合して得られる。この熱可塑性ポリイミド樹脂に用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されない。酸二無水物成分の例としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタ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、3,5,6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルアル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、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、1,4,5,8-ナフタ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、4,4'-オキシフタル酸無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフイド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルブロパン二無水物、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピデンジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリ

フェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4,4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,3-トリメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,4-テトラメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,5-ペンタメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,6-ヘキサメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、などが好ましく、これらの1種を、または2種以上を組み合わせて酸二無水物成分の一部または全部として用いることができる。優れた熱融着性の発現のためには、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、1,2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、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、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を用いるのが好ましい。また、ジアミン成分としては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、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[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、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、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、ビスアミノフェノキシケトン、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4,4'-(1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン等を挙げることができ、これらを単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。本発明の積層体に用いる熱可塑性ポリイミド樹脂の材料としては、加工性、接着性、溶解性などの点から、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォンをそれぞれ単独または任意の割合で混合して用いることが好ましい。ポリアミド酸重合体溶液を得る反応の代表的な手順として、1種以上のジアミン成分を有機極性溶剤に溶解または拡散させ、その後1種以上の酸二無水物成分を添加しポリアミド酸溶液を得る方法が挙げられる。各モノマーの添加順序は特に限定されず、酸二無水物成分を有機極性溶媒に先に加えておき、ジアミン成分を添加し、ポリアミド酸重合体の溶液としても良いし、ジアミン成分を有機極性溶媒中に先に適量加えて、次に過剰の酸二無水物成分を加え、過剰量に相当するジアミン成分を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としても良い。この他にも、当業者に公知の様々な添加方法がある。なお、ここでいう「溶解」とは、溶媒が溶質を完全に溶解する場合の他に、溶質が溶媒中に均一に分散または拡散されて実質的に溶解しているのと同様の状態になる場合を含む。ポリアミド酸溶液の生成反応に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒、フェノール、o-,m-,またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、-ブチロラクトンなどを挙げることができる。更に必要に応じて、これらの有機極性溶媒とはキシレン、トルエ

ンのような芳香族炭化水素とを組み合わせて用いることもできる。次に、ポリアミド酸をイミド化する方法について説明する。

【0017】

ポリアミド酸のイミド化反応はポリアミド酸の脱水閉環反応であり、反応によって水を生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解し分子量の低下を引き起す。この水を除去しながらイミド化する方法として、通常1)トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、2)無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン・ピリジン・ピコリン・イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法、3)減圧下で加熱してイミド化する方法がある。

【0018】

本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂のイミド化の方法は、減圧下で加熱してイミド化する方法が好ましい。このイミド化の方法によれば、イミド化によって生成する水を積極的に系外に除去できるので、ポリアミド酸の加水分解を抑えることが可能で高分子量のポリイミドが得られる。またこの方法によれば、原料の酸二無水物中に不純物として存在する片側または両側開環物が再閉環するので、より一層の分子量の向上効果が期待できる。

【0019】

減圧下で加熱イミド化する方法の加熱条件は80~400が好ましいが、イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる100以上がより好ましく、更に好ましくは120以上である。最高温度は目的とするポリイミドの熱分解温度以下が好ましく、通常のイミド化の完結温度すなわち250~350程度が通常適用される。

【0020】

減圧する圧力の条件は、小さいほうが好ましいが、具体的には900hPa以下、好ましくは800hPa以下、より好ましくは700hPa以下である。また、熱可塑性ポリイミド樹脂を得るための別の方法として、上記の熱的または化学的に脱水閉環する方法において溶媒の蒸発を行わない方法もある。具体的には、熱的イミド化処理または脱水剤による化学的イミド化処理を行って得られるポリイミド樹脂溶液を貧溶媒中に投入して、ポリイミド樹脂を析出させ、未反応モノマーを取り除いて精製、乾燥させ固形のポリイミド樹脂を得る方法である。貧溶媒としては、溶媒とは良好に混合するがポリイミドは溶解しにくい性質を有するものを選択し、例示すると、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン等が挙げられるがこれに限定されない。これらの方法により熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることができ、本発明の積層体の接着層として用いることができる。次に(B)熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に関して説明する。熱硬化型樹脂としてはビスマレイミド樹脂、ビスマリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、シアナート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、トリアジン樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができ、これらを単独または適宜組み合わせて用いることができる。また、上記熱硬化性樹脂以外に高分子鎖の側鎖または末端にエポキシ基、アリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、水酸基等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子を熱硬化成分として使用することも可能である。以下に側鎖反応性基型熱硬化性ポリイミド樹脂について説明する。具体的製法例としては、(1)既に述べた熱可塑性ポリイミド樹脂に準じた方法で製造され、この際にエポキシ基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、アクリル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基等の官能基有するジアミン成分、酸二無水物成分をモノマー成分として用い熱硬化型ポリイミドを得る方法、また、(2)水酸基、カルボキシ基、芳香族ハロゲン基等を有する溶媒可溶性ポリイミドを既に述べた熱可塑性ポリイミド樹脂の製法に準じて製造した後、エポキシ基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、アクリル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基等の官能基を化学反応により付与する方法等により、熱硬化性ポリイミド樹脂を得ることも可能である。熱硬化性樹脂に対し、さらに有機過酸化物等のラジカル反応開始剤、反応促進剤、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の架橋助剤、耐熱性、接着性等の向

上のため、必要に応じて、酸二無水物系、アミン系、イミダゾール系等の一般に用いられるエポキシ硬化剤、種々のカップリング剤等を適宜添加することも可能である。

【0021】

加熱接着時の接着剤の流れ性を制御する目的で、前記熱可塑性樹脂に熱硬化性樹脂を混合することも可能である。このためには、熱可塑性樹脂100重量部に対して、熱硬化性樹脂を1~10000重量部、好ましくは5~2000重量部加えるのが望ましい。熱硬化性樹脂が多すぎると接着層が脆くなるおそれがあり、逆に少なすぎると接着剤のはみ出しが生じたり、接着性が低下するおそれがある。本発明の積層体に用いる接着剤として、熱可塑性ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂を混合したものが接着性、加工性、耐熱性などのバランスがよく好適である。

【0022】

また、ポリイミドフィルムの片面に導体層を、他方の面に接着剤層を形成した積層体を設けた上記積層体を用い、公知の方法で多層プリント配線板を作製できる。即ちピンラミネーション法、マスラミネーション法、逐次積層法、ビルトアップ法などの方法が適用できる。

【0023】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中、ODAは4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-PDAはパラフェニレンジアミン、APBは1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、HABは3,3'-ジヒドロキシベンジジン、DABAは、4,4'-ジアミノベンズアニリド、PMDAはピロメリット酸二無水物、TMHQはp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、ESDAは2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、DMFはN,N-ジメチルホルムアミド、TBSTAはトリ-n-ブトキシチタンモノステアレートを表す。

【0024】

また、接着強度はJIS C 6471(引き剥がし強さ:B法)に準拠し測定した。

【0025】

(実施例1)

セパラブルフラスコにDMFとDABA3当量とをとり、DABAが完全に溶解するまでよく攪拌する。その後TMHQ4当量を加え30分間攪拌した。その後、ポリアミド酸重合体溶液の粘度上昇に注意しながらODA1当量を徐々に添加してポリアミド酸のDMF溶液を得た。なおDMFの使用量はジアミン成分およびテトラカルボン酸二無水物成分のモノマー仕込濃度が、15重量%となるようにした。また、重合は40で行った。上記ポリアミド酸溶液100gに対して、無水酢酸10gとイソキノリン10gとを添加し均一に攪拌した後、脱泡を行い、ガラス板上に流延塗布し、約110に約5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥し、自己支持性を持つゲルフィルムを得た。このゲルフィルムをチタン濃度100ppmに調整したTBSTAの1-ブタノール溶液に1分間浸漬し、フィルム表面の液滴をニップルで除去した後フレームに固定して、その後約200で約1分間、約300で約1分間、約400で約1分間、約500で約1分間加熱し、脱水閉環乾燥し、厚み約12μmのポリイミドフィルムを得た。

【0026】

得られたポリイミドフィルムの一方の面にスパッタリング法により銅を2000積層した。この銅スパッタ膜にベンゾトリアゾール系の防錆剤(エンテックCU-56、メルテックス株式会社製)で防錆処理した後と電気硫酸銅めっき法によって厚み12μmの銅による導体層を形成した。このポリイミドフィルムと銅との接着強度は8N/cmであった。また、この積層体を121~100%RHに96時間暴露した後の接着強度は7N/cmであった。また、測定後の銅パターンのポリイミドと接触していた面は変色していなかった。

【0027】

(比較例 1)

銅スパッタ膜に防錆処理しないこと以外は実施例 1 と同様にしてポリイミドフィルムと銅との積層体を作製した。銅とポリイミドフィルムとの接着機強度は 8 N / cm であった。また、この積層体を 121 100% RH に 96 時間暴露した後の接着強度は 5 N / cm であった。また、測定後の銅パターンのポリイミドと接触していた面は赤紫色に変色していた。

【0028】

(実施例 2)

セバラブルフラスコに DMF と APB を 9 当量、 HAB 1 当量をとり、これらが完全に溶解するまで室温でよく攪拌しその後、氷で冷却した。次に、 ESDA 10 当量を加え、1 時間冷却攪拌し、ポリアミド酸の DMF 溶液を得た。なお DMF の使用量はジアミノ化合物および芳香族テトラカルボン酸化合物のモノマー仕込濃度が、30 重量% となるようにした。このポリアミド酸溶液を 200 で 2 時間真空乾燥し、イミド化させた。この熱可塑性ポリイミド樹脂 9 当量に対してエポキシ樹脂（エピコート 1032H60：油化シェル製）を 1 当量、硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルスルfonyl 0.3 当量をジオキソランに溶解混合し、固体分濃度 10 重量% の接着剤溶液を得た。

【0029】

実施例 1 で得られたポリイミドフィルムの一方の面にスパッタリング法により銅層を形成した後、エンテック CU-56（メルテックス株式会社製）で防錆処理を施し、その後電気メッキ法によって厚み 5 μm の銅による導体層を形成した。また他方の面に上記接着剤溶液を塗布して、170 で 2 分間乾燥し、接着剤を半硬化状態した。このときの接着剤厚みが 5 μm になるように接着剤溶液の塗布厚みを調整した。このように得られた導体層 / ポリイミドフィルム層 / 接着剤層からなる積層体を、回路をパターンングしたプリント配線板に、200 3 MPa 1 時間の条件で熱プレス法により積層し、線幅 / 線間 = 100 μm / 100 μm のパターンニングして多層プリント配線板を作製した。得られた多層プリント配線板を 121 100% RH に 96 時間暴露したところ、銅はポリイミドフィルムと十分密着しており、多層プリント配線板の耐熱耐湿性は良好であった。

【0030】

【発明の効果】

以上、本発明の積層体の製造方法は、ポリイミドフィルムと銅との密着力の耐熱耐湿性が向上し、多層プリント板用材料として好適であり、この積層体を用いて作製した多層プリント配線板は高温高湿による密着力の低下を起こさず基板の信頼性が向上する。