

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4692139号
(P4692139)

(45) 発行日 平成23年6月1日(2011.6.1)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

(51) Int. Cl.

F 1

B 3 2 B	15/088	(2006.01)	B 3 2 B	15/08	R
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 7 0 A
H 0 5 K	3/00	(2006.01)	H 0 5 K	3/00	R
			H 0 5 K	1/03	6 3 0 E
			H 0 5 K	1/03	6 1 0 N

請求項の数 11 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2005-232006 (P2005-232006)
 (22) 出願日 平成17年8月10日 (2005.8.10)
 (65) 公開番号 特開2007-45008 (P2007-45008A)
 (43) 公開日 平成19年2月22日 (2007.2.22)
 審査請求日 平成20年5月19日 (2008.5.19)

(73) 特許権者 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (72) 発明者 鳴井 耕治
 山口県宇部市大字小串1978番地の10
 宇部興産株式会
 社 宇部ケミカル工場内

審査官 加賀 直人

(56) 参考文献 特開2001-270038 (JP, A)
)
 特開2004-230670 (JP, A)
)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルム及びこれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

厚さが55～150 μ mの長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法であり、

長尺状の金属箔と、複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状のポリイミドフィルムBの順に4枚以上、又は長尺状の金属箔と、1枚又は複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状のポリイミドフィルムBの順に3枚以上を重ねて、少なくとも一対の加圧部材で連続的に、加圧部の温度が熱圧着性ポリイミド(S3)のガラス転移温度より20以上で400以下の温度で加熱下に熱圧着することを特徴とする長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

・ポリイミドフィルムAの特徴

1) ポリイミドフィルムAの厚みは、7～50 μ mである。

2) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層(S3層)を有する。

3) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の厚みは、4～45 μ mである。4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3～14 μ mである。

・ポリイミドフィルムBの特徴

1) ポリイミドフィルムBの熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層(S2層)を除く厚みは、7～50 μ mである。

10

20

2) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層 (S3層) を有し、片方の熱圧着性ポリイミド層 (S3層) に熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2層) を有する4層構造である。

3) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の厚みは、4 ~ 45 μm である。

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3 ~ 14 μm である。

5) 熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2層) の厚みは、0.1 ~ 2 μm である。

【請求項2】

長尺状の金属箔と、150 ~ 250 で予熱した複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状のポリイミドフィルムBの順に4枚以上、又は長尺状の金属箔と、150 ~ 250 で予熱した1枚又は複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、150 ~ 250 で予熱した長尺状のポリイミドフィルムBの順に3枚以上を重ねることを特徴とする請求項1に記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

10

【請求項3】

ポリイミドフィルムAの特徴の

1) ポリイミドフィルムAの厚みは、20 ~ 50 μm で、

3) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の厚みは、17 ~ 45 μm であり、

ポリイミドフィルムBの特徴の

1) ポリイミドフィルムBの熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2層) を除く厚みは、20 ~ 50 μm で、

3) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の厚みは、17 ~ 45 μm である、

ことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

20

【請求項4】

両面金属箔積層ポリイミドフィルムの場合、複数のポリイミドフィルムAは2 ~ 3枚のポリイミドフィルムAであり、

片面金属箔積層ポリイミドフィルムの場合、1枚又は複数のポリイミドフィルムAとポリイミドフィルムBは、1 ~ 2枚のポリイミドフィルムA及び1枚のポリイミドフィルムBであることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれかに記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

30

【請求項5】

一对の加圧部材は、一对の圧着ロールまたはダブルベルトプレスであることを特徴とする請求項1 ~ 4のいずれかに記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項6】

熱圧着性ポリイミド層 (S3層) のポリイミド (S3) は、

(1) 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2 - ビス(3, 4 - ベンゼンジカルボン酸)ヘキサフルオロプロパン、ピロメリット酸、1, 4 - ビス(3, 4 - ベンゼンジカルボン酸)ベンゼン、2, 2 - ビス[4 - (3, 4 - フェノキシジカルボン酸)フェニル]プロパン、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸および1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタンから選ばれる芳香族テトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物と、シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸および3 - メチル - 4 - シクロヘキセン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸から選ばれる脂環族系テトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物

40

50

などのテトラカルボン酸成分と、

(2) ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン類、ビス(アミノフェノキシ)ビフェニル類、ビス[(アミノフェノキシ)フェニル]アルカン類、ビス[(アミノフェノキシ)フェニル]スルホン類、m-トリジンおよびo-トリジンから選ばれるジアミン成分とを反応させて得られるポリイミド或いはポリアミック酸から得られるポリイミドであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項7】

耐熱性ポリイミド層(S1層)のポリイミド(S1)または熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層(S2層)のポリイミド(S2)は、

1) 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンと場合によりさらに4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造され、PPD/DADDE(モル比)は100/0~85/15である成分より得られるポリイミド、

2) 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造され、BPDA/PMDAは15/85~85/15で、PPD/DADDEは90/10~10/90である成分より得られるポリイミド、

3) ピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造され、DADDE/PPDは90/10~10/90である成分より得られるポリイミド、または

4) 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物およびピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造され、酸二無水物中BTDA/PMDAが20/80~90/10、ジアミン中PPD/DADDEが30/70~90/10である成分より得られるポリイミドであることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項8】

長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムは、全ポリイミドフィルム厚み100%中S3層の厚みが10~33%であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項9】

金属箔の厚みは、1~35μmであることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項10】

金属箔とポリイミド層とのピール強度が0.7N/mm以上で、150で168時間加熱処理後でもピール強度の保持率が90%以上であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項11】

長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムは、高周波電子回路モジュールの配線基板用であることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、片面或いは両面に金属箔を有するポリイミドフィルムおよびこれらの製造法に関するものである。

特に本発明は、高周波用の配線基板として用いることができる高厚みの片面或いは両面に金属箔を積層したポリイミドフィルムおよびこれらの製造法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として金属配線を設けた芳香族ポリイミドフィルムは広く使用されている。

【0003】

金属配線を設けた芳香族ポリイミドフィルムの製造方法は多数報告されている。多層構造の熱圧着性ポリイミドフィルムに金属箔を積層して得られる金属箔積層ポリイミドフィルムとしては、特許文献1には、ダブルベルトプレスによって3層構造の熱圧着性ポリイミドフィルムの両面に金属箔を積層した寸法安定性の良好なフレキシブル金属箔積層体が開示され、特許文献2には、厚みが4～45 μm の耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層を有し、片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3～10 μm であり、該熱圧着性ポリイミド層の片面に厚みが0.1～2 μm の熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層(S2層)が積層されてなる片面のみに熱圧着性を有するポリイミドフィルム及びその製造法が開示されている。

10

【0004】

高周波等による電氣的干渉を防止することを目的とした銅張積層板としては、特許文献3には、電氣的絶縁性能、電氣的干渉防止性能及び機械的強度とを安価に兼ね備え、資源を石油以外にも求めることで環境適合性を高める目的で、電氣的絶縁性能を有する材料からなる絶縁性ベース材と、前記絶縁性ベース材の一方の面に張り付けられた回路パターン形成用の金属箔と、前記絶縁性ベース材を、前記絶縁性ベース材の他方の面側から保持する回路基材と、前記絶縁性ベース材と前記回路基材との間に形成された電気シールド用の金属層とから構成されてなることを特徴とする銅張積層板が開示されている。

20

【0005】

【特許文献1】特開2000-103010号公報

【特許文献2】特開2004-230670号公報

【特許文献3】特開2003-168862号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、情報の膨大化に伴って、使用する電波や電気信号の周波数帯の高周波化が進み、プリント配線板へのインピーダンス制御への要求が厳しくなっている。銅配線の特性インピーダンスは、同じ材料系では銅配線幅、銅配線厚さ、絶縁層厚さなどの寸法で決まる。絶縁層としてポリイミド層を用いる場合、ポリイミド厚みが50 μm 以下の場合、インピーダンス制御のためには銅配線寸法の許容差を小さく設計する必要があるが、この場合、銅配線加工技術の高精度化が要求され、製品歩留まりの低下が問題となる。そこで、銅配線寸法許容差を維持したまま高周波用電子回路のモジュールを設計するために、ポリイミド層が50 μm を超えるポリイミド基材が切望されている。

30

ポリイミドを絶縁層とするプリント基板には、金属箔/接着剤/ポリイミドからなる(3層CCL)と金属箔/ポリイミドからなる接着剤を使用しない(2層CCL)があり、種々の方法で製造されている。3層CCLにおいて、金属箔とポリイミドとを接着剤を介して積層した2層或いは3層CCLでは、用いる接着剤中に臭素や塩素などのハロゲン化合物が難燃剤として含まれている場合がほとんどであり、燃焼廃棄時にダイオキシン等の有毒ガスを発生することが考えられる。一部でハロゲンを含まない接着剤が用いられているが耐熱性の低下は避けられないと考える。

40

また、2層CCLの製造方法としては、ラミネート法、キャスト法、スパッタ・めっき法が挙げられる。ラミネート法とキャスト法では、ポリイミド層の厚みが50 μm を超える場合は製品の歩留まりの低下、生産性の低下が考えられ、工業的には生産されにくい。また、キャスト法及びスパッタ・めっき法では、両面に銅箔を張り合わせるためには、工程が増えるために製造コストが高くなる。加えて、スパッタ・めっき法では、150～168時間加熱後の銅箔ピール強度が大きく低下するため、銅箔密着性の信頼性が十分ではないと考えられる。

50

【 0 0 0 7 】

本発明は、ポリイミド厚みが工業的に量産化が容易な厚みである50 μ m以下の片面又は両面に熱圧着性を有するポリイミドフィルム、例えば既存の熱圧着性を有するポリイミドフィルムを使用し、使用目的に応じて種々のポリイミド厚みを有する150で168時間加熱後の金属箔ピール強度が低下しない片面或いは両面に金属箔を積層した、ポリイミドフィルム及びこれらの工業的な製造方法の提供を目的とする。

さらに、本発明は、高周波用電子回路のモジュールの配線用基板として用いることができる、片面或いは両面に金属箔を積層した、150で168時間加熱後の銅箔ピール強度が低下しない高厚みのポリイミドフィルム及びこれらの連続性生産性に優れた製造方法の提供を目的とする。

10

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の第一は、金属箔と、複数(2枚以上)の下記特徴のポリイミドフィルムAと、金属箔の順に4枚以上重ねて、加圧下に熱圧着して積層されている、両面金属箔積層ポリイミドフィルムである。

・ポリイミドフィルムAの特徴

1) ポリイミドフィルムAの厚みは、7~50 μ mである。

2) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層(S3層)を有する。

3) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の厚みは、4~45 μ mである。

20

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3~14 μ mである。

【 0 0 0 9 】

本発明の第二は、金属箔と、複数(2枚以上)の下記特徴のポリイミドフィルムAと、金属箔の順に4枚以上重ねて、加圧下に、熱圧着性のポリイミド(S3)のガラス転移温度以上で400以下の温度で熱圧着して積層することを特徴とする両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法である。

・ポリイミドフィルムAの特徴

1) ポリイミドフィルムAの厚みは、7~50 μ mである。

2) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層(S3層)を有する。

30

3) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の厚みは、4~45 μ mである。

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3~14 μ mである。

【 0 0 1 0 】

本発明の第三は、金属箔と、1枚又は複数(2枚以上)の下記特徴のポリイミドフィルムAと、下記特徴のポリイミドフィルムBの順に3枚以上重ねて、加圧下に熱圧着して積層されている、片面金属箔積層ポリイミドフィルムである。

・ポリイミドフィルムAの特徴

1) ポリイミドフィルムAの厚みは、7~50 μ mである。

40

2) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層(S3層)を有する。

3) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の厚みは、4~45 μ mである。

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3~10 μ mである。

・ポリイミドフィルムBの特徴

1) ポリイミドフィルムBの熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層(S2層)を除く厚みは、7~50 μ mである。

2) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層(S3層)を有し、片方の熱圧着性ポリイミド層(S3層)に熱圧着性を有しない耐熱性ポリイ

50

ミド層 (S2層) を有する4層構造である。

3) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の厚みは、4 ~ 45 μm である。

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3 ~ 14 μm である。

5) 熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2層) の厚みは、0.1 ~ 2 μm である。

【0011】

本発明の第四は、金属箔と、1枚又は複数(2枚以上)の下記特徴のポリイミドフィルムAと、下記特徴のポリイミドフィルムBの順に3枚以上重ねて、加圧下に熱圧着性のポリイミド (S3) のガラス転移温度以上で400 以下の温度で熱圧着して積層することを特徴とする片面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造方法である。

・ポリイミドフィルムAの特徴

1) ポリイミドフィルムAの厚みは、7 ~ 50 μm である。

2) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層 (S3層) を有する。

3) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の厚みは、4 ~ 45 μm である。

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3 ~ 10 μm である。

・ポリイミドフィルムBの特徴

1) ポリイミドフィルムBの熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2層) を除く厚みは、7 ~ 50 μm である。

2) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層 (S3層) を有し、片方の熱圧着性ポリイミド層 (S3層) に熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2層) を有する4層構造である。

3) 耐熱性ポリイミド層 (S1層) の厚みは、4 ~ 45 μm である。

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3 ~ 14 μm である。

5) 熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2層) の厚みは、0.1 ~ 2 μm である。

【0012】

本発明の第一から第四までの好ましい態様を示し、これらは複数組み合わせることが出来る。

1) 片面金属箔積層ポリイミドフィルムのポリイミド層の厚み (S1層、S2層及びS3層の総厚み) が、55 ~ 150 μm であること。

2) 両面金属箔積層ポリイミドフィルムのポリイミド層の厚み (S1層及びS3層の総厚み) が、55 ~ 150 μm であること。

3) 金属箔の厚みは、1 ~ 35 μm であること。

4) 金属箔とポリイミド層とのピール強度が0.7 N/mm以上で、150 で168時間加熱処理後でもピール強度の保持率が90%以上であること。

5) 片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムは、高周波電子回路モジュールの配線基板用であること。

6) 熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2層) が、耐熱性ポリイミド層 (S1層) と同一モノマー組成のポリイミドであること。

7) ポリイミドフィルムA及びポリイミドフィルムBの線膨張係数 (50 ~ 200) (MD、TD) は、13 ppm/ ~ 30 ppm/ であること。

8) 片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの体積抵抗は、 1.0×10^{16} $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であること。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、既存の熱圧着性を有するポリイミドフィルム、例えばポリイミド厚みが50

10

20

30

40

50

μm 以下の既存の熱圧着性を有するポリイミドフィルムを使用して、高周波用電子回路のモジュール用などの使用目的に応じて種々のポリイミド厚みを有する150で168時間加熱後の金属箔ピール強度が低下しない片面或いは両面に金属箔を積層した、ポリイミドフィルム及びこれらの連続生産性に優れ、工業的な製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

両面金属箔積層ポリイミドフィルムの複数のポリイミドフィルムAにおいて、用いる全てのポリイミドフィルムAの耐熱性ポリイミドは、酸無水物とアミン化合物或いはイソシアネート化合物が同じ組成か、又は同じ組成に近似しているものを用いることが、熱膨張率の制御、カールの抑制を行いやすいために好ましい。

10

両面金属箔積層ポリイミドフィルムの複数のポリイミドフィルムAにおいて、用いる全てのポリイミドフィルムAの熱圧着性ポリイミドは、酸無水物とアミン化合物或いはイソシアネート化合物が同じ組成か、又は同じ組成に近似しているものを用いることが、熱圧着条件が制御しやすいために好ましい。

【0015】

片面金属箔積層ポリイミドフィルムの複数のポリイミドフィルムA及びポリイミドフィルムBにおいて、用いる全てのポリイミドフィルムA及びポリイミドフィルムBの耐熱性ポリイミドは、酸無水物とアミン化合物或いはイソシアネート化合物が同じ組成か、又は同じ組成に近似しているものを用いることが、熱膨張率の制御、カールの抑制を行いやすいために好ましい。

20

片面金属箔積層ポリイミドフィルムの複数のポリイミドフィルムA及びポリイミドフィルムBにおいて、用いる全てのポリイミドフィルムA及びポリイミドフィルムBの熱圧着性ポリイミドは、酸無水物とアミン化合物或いはイソシアネート化合物が同じ組成か、又は同じ組成に近似しているものを用いることが、熱圧着条件が制御しやすいために好ましい。

【0016】

ポリイミドフィルムAは、熱圧着性ポリイミド層(S3層)、耐熱性ポリイミド層(S1層)及び熱圧着性ポリイミド層(S3層)の順に直接積層された少なくとも3層構造のポリイミドフィルムである。

30

ポリイミドフィルムAは、以下の特徴を有する。

1) ポリイミドフィルムAの厚みは、7~50 μm であり、好ましくは10~50 μm 、より好ましくは15~50 μm 、さらに好ましくは20~50 μm であり、特に好ましくは25~50 μm である。

2) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層(S3層)を有する3層構造である。

3) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の厚みは、4~45 μm であり、好ましくは7~45 μm であり、より好ましくは12~45 μm であり、さらに好ましくは17~45 μm であり、特に好ましくは22~45 μm である。

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3~14 μm であり、好ましくは5~12 μm 、さらに好ましくは6~12 μm である。

40

5) 線膨張係数(50~200)(MD、TD)は、13ppm/~30ppm/~、さらに好ましくは15ppm/~25ppm/~である。

【0017】

ポリイミドフィルムBは、熱圧着性ポリイミド層(S3層)、耐熱性ポリイミド層(S1層)、熱圧着性ポリイミド層(S3層)、熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層(S2層)の順に直接積層された少なくとも4層構造のポリイミドフィルムである。

ポリイミドフィルムBは、以下の特徴を有する。

1) ポリイミドフィルムBの熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層(S2層)を除く厚みは、7~50 μm であり、好ましくは10~50 μm であり、より好ましくは15~5

50

0 μm 、さらに好ましくは20 ~ 50 μm であり、特に好ましくは25 ~ 50 μm である。

2) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層(S3層)を有する3層構造である。

3) 耐熱性ポリイミド層(S1層)の厚みは、4 ~ 45 μm であり、好ましくは7 ~ 45 μm であり、より好ましくは12 ~ 45 μm であり、さらに好ましくは17 ~ 45 μm であり、特に好ましくは22 ~ 45 μm である。

4) 片面の熱圧着性ポリイミド層の厚みと他面の熱圧着性ポリイミド層の厚みとの合計が3 ~ 14 μm であり、好ましくは5 ~ 12 μm 、さらに好ましくは6 ~ 12 μm である。

5) 熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層(S2層)の厚みは、0.1 ~ 2 μm である。

6) 線膨張係数(50 ~ 200) (MD、TD)は、13 ppm/ ~ 30 ppm/、さらに好ましくは15 ppm/ ~ 25 ppm/ である。

【0018】

ポリイミドフィルムA及びポリイミドフィルムBの厚みは、既存製品として使用され、工業的に量産化が容易な厚みである10 ~ 50 μm の範囲が好ましく、7 μm 未満では作成したフィルムの取り扱いが難しく、50 μm より厚くなるとフィルムの生産性が低下するので不利であると考える。

【0019】

ポリイミドフィルムA及びポリイミドフィルムBにおいて、全ポリイミドフィルム厚み100%中、S3層の厚みは、好ましくは10 ~ 33%、さらに好ましくは15 ~ 33%、特に好ましくは20 ~ 33%であることが、生産性、取扱性、得られる金属箔積層ポリイミドフィルムの特性に優れるために好ましい。

【0020】

耐熱性ポリイミド層(S1層)のポリイミド(S1)は、単独のポリイミドフィルムの場合にガラス転移温度が300以上か確認不可能であるものが好ましく、特に線膨張係数(50 ~ 200) (MD、TD)が、5 ppm/ ~ 20 ppm/ であるものが好ましい。また、引張弾性率(MD、TD)は3 GPa以上であるものが好ましい。

耐熱性ポリイミド層(S1層)は、ポリイミド(S1)を2層以上積層した多層構造のポリイミドを用いることができる。

【0021】

耐熱性ポリイミド層(S1層)のポリイミド(S1)は、公知の酸無水物とアミン化合物或いはイソシアネート化合物とを反応させて得ることができ、好適には以下の酸成分とアミン成分より得ることができ。

1) 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下単にs-BPDAと略記することもある。)とパラフェニレンジアミン(以下単にPPDと略記することもある。)と場合によりさらに4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル(以下単にDADEと略記することもある。)とから製造される。この場合PPD/DADE(モル比)は100/0 ~ 85/15であることが好ましい。

2) 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンと4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合BPDA/PMDAは15/85 ~ 85/15で、PPD/DADEは90/10 ~ 10/90であることが好ましい。

3) ピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合DADE/PPDは90/10 ~ 10/90であることが好ましい。

4) 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)およびピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合、酸二無水物中BTDA/PMDAが20/80 ~ 90/10、ジアミン中PPD/DADEが30/70 ~ 90/10であることが好まし

10

20

30

40

50

い。

上記 1) ~ 4) において、ポリイミド (S1) の物性を損なわない範囲で、他のテトラカルボン酸成分やジアミン成分を使用することができる。

【0022】

ポリイミド (S1) の合成は、酸成分と、ジアミン成分或いはジイソシアネート成分とを略等モル使用して、ランダム重合、ブロック重合、あるいはあらかじめ 2 種類のポリアミック酸を合成しておき両ポリアミック酸溶液を混合後反応条件下で混合して均一溶液とする、いずれの方法によっても達成される。

ポリイミド (S1) は、酸成分と、ジアミン成分とを略等モル量を、有機溶媒中で反応させてポリアミック酸の溶液 (均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい) として用いることができる。

10

【0023】

熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2 層) のポリイミド (S2) は、金属箔と熱圧着性を有しないポリイミドであり、好ましくはポリイミド (S2) のガラス転移温度以上で 400 以下の温度で金属箔と熱圧着性を有しないポリイミドであり、単独のポリイミドフィルムの場合にガラス転移温度が 300 以上が確認不可能であるものが好ましく、特に線膨張係数 (50 ~ 200) (MD, TD) が、特に線膨張係数 (50 ~ 200) (MD, TD) が、5 ppm / ~ 20 ppm / であるものが好ましい。また、引張弾性率 (MD, TD) は 3 GPa 以上であるものが好ましい。

熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層 (S2 層) のポリイミド (S2) は、耐熱性ポリイミド層 (S1 層) のポリイミド (S1) を用いることができ、ポリイミド (S2) とポリイミド (S1) は、異なったポリイミド組成のものでよいが、同一のポリイミド組成のもので好ましい。ポリイミド (S2) は、ポリイミド (S1) と同様の合成法により製造することができる。

20

【0024】

熱圧着性ポリイミド層 (S3 層) のポリイミド (S3) は、金属箔と熱圧着性を有するポリイミドであり、好ましくはポリイミド (S3) のガラス転移温度以上で 400 以下の温度で金属箔と積層して熱圧着性を有するポリイミドである。

ポリイミド (S3) は、金属箔とポリイミド (S3) とのピール強度が 0.7 N/mm 以上で、150 で 168 時間加熱処理後でもピール強度の保持率が 90% 以上、さらに 95% 以上、特に 100% 以上であるポリイミドであることが好ましい。

30

【0025】

熱圧着性ポリイミド層 (S3 層) のポリイミド (S3) は、種々の公知の熱可塑性ポリイミドから選択することができる、

(1) 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2 - ビス (3, 4 - ベンゼンジカルボン酸) ヘキサフルオロプロパン、ピロメリット酸、1, 4 - ビス (3, 4 - ベンゼンジカルボン酸) ベンゼン、2, 2 - ビス [4 - (3, 4 - フェノキシカルボン酸) フェニル] プロパン、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 1 - ビス (2, 3 - ジカルボキシフェニル) エタンなどの芳香族テトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物、及び、シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸、3 - メチル - 4 - シクロヘキセン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸などの脂環族系テトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物などのテトラカルボン酸成分と、

40

(2) 1, 3 - ビス (4 - 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) ベンゼンなどのビス (アミノ

50

フェノキシ)ベンゼン類、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2,2-ジメチルプロパン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル等のビス(アミノフェノキシ)ビフェニル類、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどのビス[(アミノフェノキシ)フェニル]アルカン類、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどのビス[(アミノフェノキシ)フェニル]スルホン類、m-トリジン、o-トリジンなどのジアミン成分を反応させて得られるポリイミド或いはポリアミック酸から得られるポリイミドを挙げることができる。

【0026】

ポリイミド(S3)は、好適には以下の組み合わせより得られるポリイミドが好ましい。

1) 1,3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)(以下、TPERと略記することもある)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、a-BPDAと略記することもある。)とから製造され、s-BPDA/a-BPDAは100/0~5/95であることが好ましい。

2) 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2,2-ジメチルプロパン(DANPG)と4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)およびa-BPDAとから製造される。

3) 4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)およびピロメリット酸二無水物と1,3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)とから製造される。

上記1)~3)において、ポリイミド(S3)の物性を損なわない範囲で、他のテトラカルボン酸成分やジアミン成分を使用することができる。

【0027】

ポリイミド(S3)の好適な組み合わせである上記1)~3)において、例えば3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物あるいは2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物など、好適には3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物で置き換えられてもよい。

ポリイミド(S3)の好適な組み合わせである上記1)~3)において、例えば4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2,2-ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどのジアミノジシロキサンによって置き換えられてもよい。他の芳香族ジアミンの使用割合は全ジアミンに対して20モル%以下、特に10モル%以下であることが好ましい。また、脂肪族ジアミンおよびジアミノジシロキサンの使用割合は全ジアミンに対して20モル%以下であることが好ましい。この割合を越すと熱圧着性ポリイミドの耐熱性が低下する。

【0028】

ポリイミド(S3)は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、有機溶媒中、約100以下、特に20~60の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドーブ液として使用し、そのドーブ液の薄膜を形成し、その薄膜から溶媒を蒸発させ除去すると共にポリアミック酸をイミド環化することにより製造することができる。

また、前述のようにして製造したポリアミック酸の溶液を150~250に加熱する

10

20

30

40

50

か、またはイミド化剤を添加して150以下、特に15～50の温度で反応させて、イミド環化した後溶媒を蒸発させる、もしくは貧溶媒中に析出させて粉末とした後、該粉末を有機溶液に溶解して熱圧着性ポリイミドの有機溶媒溶液を得ることができる。

【0029】

ポリイミド(S1, S2, S3)において、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分(ポリマー)濃度に対して0.01～1%の範囲で添加することができる。また、イミド化促進の目的で、ポリアミック酸ドープ液中に塩基性有機化合物を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、イソキノリン、置換ピリジンなどをポリアミック酸に対して0.05～10重量%、特に0.1～2重量%の割合で使用することができ、これらは比較的低温でポリイミドフィルムを形成するため、イミド化が不十分となることを避けるために使用することができる。

10

また、接着強度の安定化の目的で、ポリイミド(S3)のポリアミック酸溶液に有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物または有機錫化合物を添加してもよい。例えば水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナトなどをポリアミック酸に対してアルミニウム金属として1ppm以上、特に1～1000ppmの割合で添加することができる。

【0030】

酸成分及びジアミン成分よりポリアミック酸製造に使用する有機溶媒は、耐熱性ポリイミドおよび熱圧着性ポリイミドのいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0031】

ポリイミド(S1, S2, S3)は、アミン末端を封止するためにジカルボン酸無水物、例えば、無水フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびその置換体、無水コハク酸およびその置換体など、特に、無水フタル酸を使用することができる。

【0032】

ポリイミドフィルムA及びポリイミドBは、耐熱性ポリイミド層(S1層)及び熱圧着性ポリイミド層(S3層)、さらに熱圧着性を有しない耐熱性ポリイミド層(S2層)の好適な組み合わせは、下記(1)のポリイミド(S1)と下記(2)のポリイミド(S3)、さらに下記のポリイミド(S2)であり、下記a1)～a4)より選ばれたポリイミド(S1)又はポリイミド(S2)と、b1)～b3)から選ばれたポリイミド(S3)とを自由に組み合わせることができる。

30

(1)ポリイミド(S1)、ポリイミド(S2)：

a1)3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下単にs-BPDAと略記することもある。)とパラフェニレンジアミン(以下単にPPDと略記することもある。)と場合によりさらに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下単にDADEと略記することもある。)とから製造される。この場合PPD/DADE(モル比)は100/0～85/15であることが好ましい。

40

a2)3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合BPDA/PMDAは15/85～85/15で、PPD/DADEは90/10～10/90であることが好ましい。

a3)ピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合DADE/PPDは90/10～10/90であることが好ましい。

a4)3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)およ

50

びピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合、酸二無水物中BTDA/PMDAが20/80~90/10、ジアミン中PPD/DADEが30/70~90/10であることが好ましい。

上記a1)~a4)において、ポリイミド(S1)の物性を損なわない範囲で、他のテトラカルボン酸成分やジアミン成分を使用することができる。

(2)ポリイミド(S3):

b1)1,3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)(以下、TPERと略記することもある)と3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物および2,3,3',4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、a-BPDAと略記することもある。)とから製造され、s-BPDA/a-BPDAは100/0~5/95であることが好ましい。

10

b2)1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2,2-ジメチルプロパン(DANPG)と4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)およびa-BPDAとから製造される。

b3)4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)およびピロメリット酸二無水物と1,3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)とから製造される。

上記b1)~b3)において、ポリイミド(S3)の物性を損なわない範囲で、他のテトラカルボン酸成分やジアミン成分を使用することができる。

【0033】

20

金属箔は、銅、アルミニウム、金、ステンレスなどの合金、など各種金属箔を用いることができるが、好適には圧延銅、電解銅などの銅箔が好ましい。

信号周波数が増大すると、表皮効果により導体表面付近に電流が集中するため、導体表面の粗さが伝送損失に影響する。導体表面の粗さが大きいと損失は大きくなる。このため、金属箔のポリイミド張り合わせ面の表面粗さは、Rzが5μm以下、特にRzが2μm以下であるものが好ましい。金属箔の厚さは特に制限はないが、1~35μm、さらに2~35μm、さらに2~18μm、特に5~18μmのものを好適に用いることができる。

金属箔は、キャリア付き金属箔を用いることができ、金属箔の厚みが5μm以下のものに適用することができ、キャリア付き金属箔としては、例えばアルミニウム箔キャリア付き銅箔、銅箔キャリア付き銅箔などを用いることができる。キャリア箔は、回路形成前にキャリア箔のみを連続的に剥離して使用される。

30

【0034】

ポリイミドフィルムAは、好適には共押出し-流延製膜法(単に、多層押出法ともいう。)によって、ポリイミド(S1)のドープ液とポリイミド(S3)のドープ液とを積層、乾燥、イミド化して多層ポリイミドフィルムを得る方法、

或いはポリイミド(S1)のドープ液を支持体上に流延塗布し、乾燥した自己支持性フィルム(ゲルフィルム)の片面或いは両面にポリイミド(S3)のドープ液を塗布し、乾燥、イミド化して多層ポリイミドフィルムを得る方法によって得ることができる。

共押出法は、特開平3-180343号公報(特公平7-102661号公報)に記載されている方法を用いることができる。

40

【0035】

ポリイミドフィルムAの製造の一例を示す。

ポリイミド(S1)のポリアミック酸溶液とポリイミド(S3)のポリアミック酸溶液とを三層共押出法によって、耐熱性ポリイミド層(S1層)の厚みが4~45μmで両側の熱圧着性ポリイミド層(S3層)の厚みの合計が3~10μmとなるように三層押出し成形用ダイスに供給し、支持体上にキャストしてこれをステンレス鏡面、ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100~200で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とする自己支持性フィルムのポリイミドフィルムAを得ることができる。

自己支持性フィルムのポリイミドフィルムAは、200を越えた高い温度で流延フィ

50

フィルムを処理すると、熱圧着性を有するポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す傾向にある。この半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および/または化学イミド化によって自己支持性の状態にあることを意味する。

【 0 0 3 6 】

得られた自己支持性フィルムのポリイミドフィルム A は、ポリイミド (S 3) のガラス転移温度 (T g) 以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には 2 5 0 ~ 4 2 0 の温度 (表面温度計で測定した表面温度) まで加熱して (好適にはこの温度で 0 . 1 ~ 6 0 分間加熱して) 、乾燥及びイミド化して、耐熱性ポリイミド層 (S 1 層) の両面に熱圧着性ポリイミド層 (S 3 層) を有する多層押し出しポリイミドフィルム A 、好適には両面に熱圧着性を有する多層押し出しポリイミドフィルム A を製造することができる。

10

【 0 0 3 7 】

ポリイミド (S 3) において、前記の酸成分とジアミン成分とを使用することによって、好適にはガラス転移温度が 1 9 0 ~ 2 8 0 、特に 2 0 0 ~ 2 7 5 であって、好適には前記の条件で乾燥・イミド化して薄層 (好適には熱圧着性の) ポリイミドのゲル化を実質的に起こさせないことによって達成される、ガラス転移温度以上で 3 0 0 以下の範囲内の温度で溶融せず、かつ弾性率 (通常、 2 7 5 での弾性率が 5 0 での弾性率の 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 倍程度) を保持しているものが好ましい。

【 0 0 3 8 】

得られた自己支持性フィルムのポリイミドフィルム A は、溶媒及び生成水分が好ましくは約 2 5 ~ 6 0 質量 % 、特に好ましくは 3 0 ~ 5 0 質量 % 残存しており、この自己支持性フィルムを乾燥温度に昇温する際には、比較的短時間内に昇温することが好ましく、例えば、 1 0 / 分以上の昇温速度であることが好適である。乾燥する際に自己支持性フィルムに対して加えられる張力を増大することによって、最終的に得られるポリイミドフィルム A の線膨張係数を小さくすることができる。

20

そして、前述の乾燥工程に続いて、連続的または断続的に前記自己支持性フィルムの少なくとも一対の両端縁を連続的または断続的に前記自己支持性フィルムと共に移動可能な固定装置などで固定した状態で、前記の乾燥温度より高く、しかも好ましくは 2 0 0 ~ 5 5 0 の範囲内、特に好ましくは 3 0 0 ~ 5 0 0 の範囲内の高温度で、好ましくは 1 ~ 1 0 0 分間、特に 1 ~ 1 0 分間、前記自己支持性フィルムを乾燥および熱処理して、好ましくは最終的に得られるポリイミドフィルム中の有機溶媒および生成水等からなる揮発物の含有量が 1 重量 % 以下になるように、自己支持性フィルムから溶媒などを十分に除去するとともに前記フィルムを構成しているポリマーのイミド化を充分に行って、両面に熱圧着性を有するポリイミドフィルム A を形成することができる。

30

【 0 0 3 9 】

前記の自己支持性フィルムの固定装置としては、例えば、多数のピンまたは把持具などを等間隔で備えたベルト状またはチェーン状のものを、連続的または断続的に供給される前記固化フィルムの長手方向の両側縁に沿って一対設置し、そのフィルムの移動と共に連続的または断続的に移動させながら前記フィルムを固定できる装置が好適である。また、前記の固化フィルムの固定装置は、熱処理中のフィルムを幅方向または長手方向に適当な伸び率または収縮率 (特に好ましくは 0 . 5 ~ 5 % 程度の伸縮倍率) で伸縮することができる装置であってもよい。

40

【 0 0 4 0 】

なお、前記の工程において製造されたポリイミドフィルム A を、再び好ましくは 4 N 以下、特に好ましくは 3 N 以下の低張力下あるいは無張力下に、 1 0 0 ~ 4 0 0 の温度で、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 分間熱処理すると、特に寸法安定性が優れた両面に熱圧着性を有するポリイミドフィルム A とすることができる。また、製造された長尺のポリイミドフィルム A は、適当な公知の方法でロール状に巻き取ることができる。

【 0 0 4 1 】

ポリイミドフィルム B の製造の一例を示す。

上記自己支持性フィルムのポリイミドフィルム A の片面に、ポリイミド (S 2) のポリ

50

アミック酸溶液をポリイミド層（S2層）の厚みが0.1～2μmとなるように、ダイコート法、グラビアコート法、スクリーン法、浸漬法などの塗布法で均一に塗布して均一に分布させ、その塗布フィルムを好ましくは50～180℃、特に好ましくは60～160℃、さらに好ましくは70～150℃の乾燥温度で好ましくは0.1～20分間、特に好ましくは0.2～15分間乾燥して固化フィルムを形成し、次いで、好ましくは（1）1N以下、特に好ましくは0.8N以下である実質的にフリ-の状態ないしは低張力下、及び好ましくは（2）約80～250℃、特に好ましくは100～230℃の乾燥温度で、好ましくは約1～200分間、特に好ましくは2～100分間乾燥して、前記有機溶媒および生成水分が約5～25質量%、特に10～23質量%の割合で含有されている固化フィルムを形成することが望ましい。

10

【0042】

片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの製造例の一例を示すと、

・長尺状の金属箔と、複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状のポリイミドフィルムBの順に4枚以上、又は・長尺状の金属箔と、1枚又は複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状のポリイミドフィルムBの順に3枚以上を重ねて、少なくとも一対の加圧部材で連続的に、加圧部の温度が熱圧着性ポリイミド（S3）のガラス転移温度より30℃以上で400℃以下の温度で加熱下に熱圧着して、長尺状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムを連続して製造することができる。

加圧部材としては、一対の圧着ロール（圧着部は金属製、セラミック溶射金属製のいずれでもよい、）またはダブルベルトプレスが挙げられ、特に加圧下に熱圧着および冷却できるものであって、そのなかでも特に液圧式のダブルベルトプレスを好適に挙げる事ができる。

20

【0043】

本発明の製造方法では、前記の加圧部材、例えば金属ロール、好適にはダブルベルトプレスを使用し、

1) 長尺状の金属箔と、1枚又は複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状のポリイミドフィルムBの順に3枚以上、

2) 長尺状の金属箔と、複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状の金属箔の順に4枚以上、

3) 補強材、長尺状の金属箔と、1枚又は複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状のポリイミドフィルムB、補強材の順に5枚以上、

30

或いは

4) 補強材、長尺状の金属箔と、複数の長尺状のポリイミドフィルムAと、長尺状の金属箔、補強材の順に6枚以上を重ね合わせて、

好ましくは導入する直前のインラインで150～250℃程度、特に150℃より高く250℃以下の温度で2～120秒間程度予熱できるように熱風供給装置や赤外線加熱機などの予熱器を用いて予熱して、

一対の圧着ロール又はダブルベルトプレスを用いて、一対の圧着ロール又はダブルベルトプレスの加熱圧着ゾーンの温度がポリイミド（S3）のガラス転移温度より20℃以上高い温度から400℃の温度範囲で、特にガラス転移温度より30℃以上高い温度から400℃の温度範囲で、加圧下に熱圧着し、特にダブルベルトプレスの場合には引き続いて冷却ゾーンで加圧下に冷却して、好適にはポリイミド（S3）のガラス転移温度より20℃以上低い温度、特に30℃以上低い温度まで冷却して、積層させ、ロール状に巻き取ることにより、ロール状の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムを製造することができる。

40

【0044】

本発明の製造方法では、熱圧着前に予熱することにより、ポリイミドに含有されている水分等による、熱圧着後の積層体の発泡による外観不良の発生を防止したり、電子回路形成時の半田浴浸漬時の発泡を防止したりすることにより、製品収率の悪化を防ぐことができる。また、熱圧着装置全体を炉の中に設置する方法も考えられるが、熱圧着装置がコン

50

パクトなものに実質限定され、片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムの形状に制限を受け実用的ではなく、或いは、アウトラインで予熱処理しても、積層するまでに再度吸湿してしまい前記の発泡による外観不良や半田耐熱性の低下は避けることが困難となる。

【0045】

ダブルベルトプレスは、加圧下に高温加熱 - 冷却を行うことができるものであって、熱媒を用いた液圧式のもの好ましい。

片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムは、ダブルベルトプレスを用いて加圧下に熱圧着 - 冷却して積層することによって、好適には引き取り速度1m/分以上とすることができ、得られる片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムは、長尺で幅が約400mm以上、特に約500mm以上の幅広の、接着強度が大きく（金属箔とポリイミド層とのピール強度が0.7N/mm以上で、150で168時間加熱処理後でもピール強度の保持率が90%以上である）、金属箔表面に皺が実質的に認められないほど外観が良好な片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0046】

本発明では、製品外観の良好な片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムを量産するために、熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔との組み合わせを1組以上供給するとともに、最外層の両側とベルトとの間に保護材（つまり保護材2枚）を介在させ、加圧下に熱圧着 - 冷却して張り合わせて積層される。保護材としては、非熱圧着性で表面平滑性が良いものであれば、特に材質を問わず使用でき、例えば金属箔、特に銅箔、ステンレス箔、アルミニウム箔や、高耐熱性ポリイミドフィルム（宇部興産社製、ユ・ピレックスS、東レ・デュポン社製のカプトンH）などの厚み5～125μm程度のものが好適に挙げられる。

【0047】

本発明では、片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムのポリイミド層の厚み（片面：S1層、S2層及びS3層の総厚み、両面：S1層及びS3層の総厚み）は、特に制限されるものではないが、ポリイミドフィルムAを2～3枚、或いはポリイミドフィルムAを1～2枚及びポリイミドフィルムBとを積層して得られる、好ましくは55～150μmの範囲、さらに好ましくは75～150μmの範囲が製造しやすい。

【0048】

片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムは、以下の特性を有することが好ましい。

1) 金属箔とポリイミドとのピール強度が0.7N/mm以上、好ましくは0.9N/mm以上で、さらに好ましくは1.2N/mm以上で、特に好ましくは1.5N/mm以上である。

2) 150で168時間加熱処理後のピール強度の保持率が90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは100%以上である。

3) 半田耐熱性は、105で1時間加熱後、表面温度が300の半田浴に浮かべた後でも、著しい収縮、銅箔とフィルムの剥がれおよび膨れの異常がないことである。

4) 寸法安定性は、150で30分間加熱後の累積寸法変化率(%)が、±0.10%以下、好ましくは、±0.05%以下である。

5) 絶縁破壊電圧はポリイミド層の厚みが75μmでは7kV以上、100μmでは9kV以上、150μmでは13kV以上である。

6) 線間絶縁抵抗は 1.0×10^{11} 以上である。

7) 体積抵抗は、 1.0×10^{12} ・cm以上である。

【0049】

片面金属箔積層ポリイミドの層構成の一例を示すと、金属箔/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムB、金属箔/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムB、金属箔/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムBなどである。

両面金属箔積層ポリイミドの層構成の一例を示すと、金属箔/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムA/金属箔、金属箔/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムA/ポリイミドフィルムA/金属箔などである。

【0050】

特に長尺の片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムは、ロール巻き、エッチング、必要に応じてカール戻しなど各処理を行った後、所定の大きさに切断して、FPC、TAB、多層FPC、フレックスリジッド基板などの電子部品用基板、特に高周波電子回路モジュールの配線基板用として使用できる。

【実施例】

【0051】

以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例により制限されるものでない。

【0052】

以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

物性評価は以下の方法に従って行った。

1) ポリイミドフィルムのガラス転移温度(Tg)：動的粘弾性法により、tanδのピーク値から求めた(引張り法、周波数6.28rad/秒、昇温速度10/分)。

2) ポリイミドフィルムの線膨張係数：TMA法により、20~200平均線膨張係数を測定した(引張り法、昇温速度5/分)。

3) 金属箔積層ポリイミドフィルムのピール強度(常態)：JIS・C6471に準拠し、同試験方法で規定された3mm幅リードを作製し、巻内側と、巻外側の金属それぞれ9点の試験片について、クロスヘッド速度50mm/分にて90°ピール強度を測定した。9点の平均値をピール強度とした。金属箔の厚さが5μmよりも薄い場合は、電気めっきにより20μmの厚さまでめっきアップした。

(但し、巻内とは、金属箔積層ポリイミドフィルム巻き取った内側のピール強度を意味し、巻外とは金属箔積層ポリイミドフィルム巻き取った外側のピール強度を、を意味する。)

4) 金属箔積層ポリイミドフィルムのピール強度(150×168時間加熱後)：JIS・C6471に準拠し、同試験方法で規定された3mm幅リードを作製し、3点の試験片について、150の空気循環式恒温槽内に168時間置いた後、クロスヘッド速度50mm/分にて、90°ピール強度を測定した。3点の平均値をピール強度とした。金属箔の厚さが5μmよりも薄い場合は、電気めっきにより20μmの厚さまでめっきアップした。

150で168時間加熱処理後のピール強度の保持率は、以下の数式(1)に従い算出した。

(但し、巻内とは、金属箔積層ポリイミドフィルム巻き取った内側のピール強度をを意味し、巻外とは金属箔積層ポリイミドフィルム巻き取った外側のピール強度を、を意味する。)

【数1】

$$X(\%) = Z/Y \times 100 \quad (1)$$

(但し、Xは150℃で168時間加熱処理後のピール強度の保持率であり、

Yは加熱処理前のピール強度であり、

Zは150℃で168時間加熱処理後のピール強度である。)

5) 金属箔積層ポリイミドフィルムの半田耐熱性

JIS・C6471に準拠し、105で1時間乾燥後、表面温度が300の半田浴に、試験片を1分間浮かべ、試験片表面の異常を目視で観察した。

：異常なし、×：著しい収縮、銅箔とフィルムの剥がれおよび膨れが発生

10

20

30

40

50

6) 金属箔積層ポリイミドフィルムの寸法安定性：JIS・C6471に準拠し、初期寸法(X)と、銅箔をエッチングし、150で30分間加熱処理した後の寸法(Y)を測定した。寸法変化率(%)は、以下の数式(2)に従い算出した。

【数2】

$$\text{寸法変化率}(\%) = (X - Y) / X \times 100 \quad (2)$$

(但し、Xは金属箔積層ポリイミドフィルムの初期寸法であり、

Yは金属箔をエッチングし、150℃で30分間加熱した後の寸法である。

10

【0053】

7) ポリイミドフィルムの絶縁破壊電圧：ASTM・D149に準拠(電圧を1000V/秒の速度で上昇させ、絶縁破壊が起こった電圧を測定した)。ポリイミドの厚さが50μmまでは空中、50μmよりも厚い場合は油中で測定した。

8) 金属箔積層ポリイミドフィルムの線間絶縁抵抗・体積抵抗：JIS・C6471に準拠して測定した。

9) ポリイミドフィルムの誘電率・誘電正接(1GHz)： $2.2 \pm 1 / 6.0 \pm 5\% R H / 90$ 時間以上常態調整し、 $2.3 / 6.0\% R H$ の環境で、トリプレート線路共振器法にて測定した。

20

10) ポリイミドフィルムの機械的特性

・引張強度：ASTM・D882に準拠して測定した(クロスヘッド速度50mm/分)

・伸び率：ASTM・D882に準拠して測定した(クロスヘッド速度50mm/分)。

・引張弾性率：ASTM・D882に準拠して測定した(クロスヘッド速度5mm/分)

【0054】

(参考例1：ポリイミドS1の製造)

N-メチル-2-ピロリドン中でパラフェニレンジアミン(PPD)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)とを1000:998のモル比でモノマ-濃度が18%(重量%、以下同じ)になるように加え、50で3時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液の25における溶液粘度は、約1680ポイズであった。

30

【0055】

(参考例2：ポリイミドS3の製造)

N-メチル-2-ピロリドン中で1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)と2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)および3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)とを1000:200:800のモル比で加え、モノマ-濃度が18%になるように、またトリフェニルホスフェ-トをモノマ-重量に対して0.5重量%加え、40で3時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液の25における溶液粘度は、約1680ポイズであった。

40

【0056】

(参考例3：ポリイミドS2の製造)

N-メチル-2-ピロリドン中で、パラフェニレンジアミン(PPD)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)とを100:96のモル比でモノマ-濃度が18%(重量%、以下同じ)になるように加えてポリアミック酸溶液を得た後、酸/ジアミンが等モルとなるように3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸を添加して原液を調合し、NMPで希釈し、モノマ-濃度が5%のポリアミック

50

酸溶液を得た。

【 0 0 5 7 】

(参考例 4 : ポリイミドフィルム A 1 の製造)

三層押し成形用ダイス (マルチマニホ - ルド型ダイス) を設けた製膜装置を使用し、参考例 1 及び参考例 2 で得たポリアミック酸溶液を三層押しダイスの厚みを変えて金属製支持体上に流延し、140 の熱風で連続的に乾燥した後、剥離して自己支持性フィルムを形成した。この自己支持性フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で150 から450 まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行って、長尺状の三層ポリイミドフィルムを口 - ルに巻き取った。

得られた三層ポリイミドフィルム (層構成 : S 3 / S 1 / S 3) の特性を評価した。 10

- ・ 厚み構成 : 4 μ m / 17 μ m / 4 μ m (合計 25 μ m)
- ・ S 3 層のガラス転移温度 : 240
- ・ S 1 層のガラス転移温度 : 340 以上
- ・ 熱線膨張係数 (50 ~ 200) : MD 19 ppm / , TD 17 ppm /

・ 機械的特性

- 1) 引張強度 : MD , TD 520 MPa
- 2) 伸び率 : MD , TD 100 %
- 3) 引張弾性率 : MD , TD 7100 MPa

・ 電気的特性

- 1) 絶縁破壊電圧 : 7 . 2 kV
- 2) 誘電率 (1 GHz) : 3 . 20
- 3) 誘電正接 (1 GHz) : 0 . 0047

20

【 0 0 5 8 】

(参考例 5 : ポリイミドフィルム A 2 の製造)

三層押し成形用ダイス (マルチマニホ - ルド型ダイス) を設けた製膜装置を使用し、参考例 1 及び参考例 2 で得たポリアミック酸溶液を三層押しダイスの厚みを変えて金属製支持体上に流延し、140 の熱風で連続的に乾燥し、剥離して自己支持性フィルムを形成した。この自己支持性フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で150 から450 まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行って、長尺状の三層ポリイミドフィルムを口 - ルに巻き取った。 30

得られた三層ポリイミドフィルム (層構成 : S 3 / S 1 / S 3) の特性を評価した。

- ・ 厚み構成 : 6 μ m / 39 μ m / 5 μ m (合計 50 μ m)
- ・ S 3 層のガラス転移温度 : 240
- ・ S 1 層のガラス転移温度 : 340 以上
- ・ 熱線膨張係数 (50 ~ 200) : MD , TD 18 ppm /

・ 機械的特性

- 1) 引張強度 : MD , TD 510 MPa
- 2) 伸び率 : MD , TD 100 %
- 3) 引張弾性率 : MD , TD 7400 MPa

・ 電気的特性

- 1) 絶縁破壊電圧 : 11 . 0 kV
- 2) 誘電率 (1 GHz) : 3 . 20
- 3) 誘電正接 (1 GHz) : 0 . 0044

40

【 0 0 5 9 】

(参考例 6 : ポリイミドフィルム B 1 の製造)

三層押し成形用ダイス (マルチマニホ - ルド型ダイス) を設けた製膜装置を使用し、参考例 1 及び参考例 2 で得たポリアミック酸溶液を三層押しダイスの厚みを変えて金属製支持体上に流延し、130 の熱風で連続的に乾燥した後、剥離して自己支持性フィルムを形成し、この自己支持性フィルムの片面に参考例 3 で得たポリアミック酸溶液をグラビアコ - タ - にて塗工し、加熱炉で150 から450 まで徐々に昇温して溶媒の除去、 50

イミド化を行い、長尺状の片面に厚みが1 μm の熱融着性を有しない耐熱性ポリイミド層が積層された片面のみに熱融着性を有するポリイミドフィルムを巻き取りロールに巻き取った。

得られた四層ポリイミドフィルム（層構成：S3 / S1 / S3 / S2）の特性を評価した。

・厚み構成：3.3 μm / 17.2 μm / 3.5 μm / 1 μm （合計25 μm ）

・S3層のガラス転移温度：240

・S1層及びS2層のガラス転移温度：340 以上

・熱線膨張係数（50 ~ 200）：MD, TD 17 ppm /

・S3層のガラス転移温度：240

・S1層のガラス転移温度：340 以上

・機械的特性

1) 引張強度：MD, TD 510 MPa

2) 伸び率：MD, TD 100%

3) 引張弾性率：MD, TD 7000 MPa

・電気的特性

1) 絶縁破壊電圧：7.0 kV

2) 誘電率（1 GHz）：3.20

3) 誘電正接（1 GHz）：0.0047

【0060】

（実施例1）

ロール巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μm 、張り合わせ面粗さRz 1.6 μm ）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200の熱風で30秒間加熱して予熱した参考例4で製造のポリイミドフィルムA1と参考例5で製造したポリイミドフィルムA2、ロール巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μm ）とを積層し、加熱ゾーンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾーンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9 MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着 - 冷却して積層して、ロール巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅：540 mm、長さ：1000 m）を巻き取りロールに巻き取った。

ポリイミドは、S3 / S1 / S3 / S3 / S1 / S3の6層構造である。

得られたロール巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

・厚み構成（銅箔 / ポリイミド / 銅箔）：9 μm / 75 μm / 9 μm 。

・ピール強度（常態）：巻内1.5 N / mm、巻外2.1 N / mm

・ピール強度（150 × 168時間加熱後）：巻内1.6 N / mm（ピール強度の保持率107%）、巻外2.1 N / mm（ピール強度の保持率100%）

・半田耐熱性：異常なし。

・寸法変化率：（MD方向：-0.03%、TD方向：0.00%）。

・絶縁破壊電圧：12.0 kV。

・線間絶縁抵抗：3.3 × 10¹³ $\cdot\text{cm}$ 。

・体積抵抗：3.6 × 10¹⁶ $\cdot\text{cm}$ 。

【0061】

（実施例2）

ロール巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μm 、張り合わせ面粗さRz 1.6 μm ）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200の熱風で30秒間加熱して予熱した参考例5で製造のポリイミドフィルムA2と参考例5で製造したポリイミドフィルムA2、ロール巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μm ）とを積層し、加熱ゾーンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾーンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9 MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着 - 冷却して積層して、ロール巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅：540 mm、長さ：1000 m）を巻き取りロールに巻き取った。

ポリイミドは、S3/S1/S3/S3/S1/S3の6層構造である。

得られた口-ル巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

- ・厚み構成（銅箔/ポリイミド/銅箔）：9 μm / 100 μm / 9 μm。
- ・ピール強度（常態）：巻内2.2 N/mm、巻外2.1 N/mm
- ・ピール強度（150 × 168時間加熱後）：巻内2.2 N/mm（ピール強度の保持率100%）、巻外2.2 N/mm（ピール強度の保持率105%）。
- ・半田耐熱性：異常なし。
- ・寸法変化率：（MD方向：-0.01%、TD方向：0.00%）。
- ・絶縁破壊電圧：15.6 kV。
- ・線間絶縁抵抗：3.2 × 10¹³ ・cm。
- ・体積抵抗：4.5 × 10¹⁶ ・cm。

【0062】

（実施例3）

口-ル巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み18 μm、張り合わせ面粗さRz1.8 μm）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200 の熱風で30秒間加熱して予熱した参考例5で製造のポリイミドフィルムA2と参考例5で製造したポリイミドフィルムA2、口-ル巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μm、張り合わせ面粗さRz1.6 μm）とを積層し、加熱ゾ-ンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾ-ンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9 MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着-冷却して積層して、口-ル巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅

：540mm、長さ：1000m）を巻き取り口-ルに巻き取った。

ポリイミドは、S3/S1/S3/S3/S1/S3の6層構造である。

得られた口-ル巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

- ・厚み構成（銅箔/ポリイミド/銅箔）：18 μm / 100 μm / 18 μm。
- ・ピール強度（常態）：巻内2.2 N/mm、巻外2.2 N/mm
- ・ピール強度（150 × 168時間加熱後）：巻内2.3 N/mm（ピール強度の保持率：105%）、巻外2.2 N/mm（ピール強度の保持率：100%）
- ・半田耐熱性：異常なし。
- ・寸法変化率：（MD方向：-0.01%、TD方向：0.00%）。
- ・絶縁破壊電圧：15.6 kV。
- ・線間絶縁抵抗：3.4 × 10¹³ ・cm。
- ・体積抵抗：3.5 × 10¹⁶ ・cm。

【0063】

（実施例4）

口-ル巻きした圧延銅箔（日鉱マテリアルズ製、BHY-13H-T、厚み18 μm、張り合わせ面粗さRz0.8 μm）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200 の熱風で30秒間加熱して予熱した参考例5で製造のポリイミドフィルムA2と参考例5で製造したポリイミドフィルムA2、口-ル巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μm）とを積層し、加熱ゾ-ンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾ-ンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9 MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着-冷却して積層して、口-ル巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅：540mm、長さ：1000m）を巻き取り口-ルに巻き取った。

ポリイミドは、S3/S1/S3/S3/S1/S3の6層構造である。

得られた口-ル巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

- ・厚み構成（銅箔/ポリイミド/銅箔）：18 μm / 100 μm / 18 μm。
- ・ピール強度（常態）：巻内2.0 N/mm、巻外1.8 N/mm
- ・ピール強度（150 × 168時間加熱後）：巻内2.2 N/mm（ピール強度の保持率：110%）、巻外2.0 N/mm（ピール強度の保持率：111%）
- ・半田耐熱性：異常なし。
- ・寸法変化率：（MD方向：-0.01%、TD方向：0.00%）。

10

20

30

40

50

- ・絶縁破壊電圧：15.6 kV。
- ・線間絶縁抵抗： 3.4×10^{13} ・cm。
- ・体積抵抗： 3.5×10^{16} ・cm。

【0064】

(実施例5)

口 - ル巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μ m、張り合わせ面粗さRz1.6 μ m）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200の熱風で30秒間加熱して予熱した参考例5で製造のポリイミドフィルムA2、口 - ル巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μ m）とを積層し、加熱ゾ - ンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾ - ンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着 - 冷却して積層して、口 - ル巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅：540mm、長さ：500m）を巻き取り口 - ルに巻き取った。

10

ポリイミドは、S3/S1/S3/S3/S1/S3/S3/S1/S3の9層構造である。

得られた口 - ル巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

- ・厚み構成（銅箔/ポリイミド/銅箔）：9 μ m/150 μ m/9 μ m。
- ・ピール強度（常態）：巻内2.2N/mm、巻外2.2N/mm
- ・ピール強度（150 \times 168時間加熱後）：巻内2.2N/mm（ピール強度の保持率100%）、巻外2.3N/mm（ピール強度の保持率105%）
- ・半田耐熱性：異常なし。
- ・寸法変化率：（MD方向：-0.01%、TD方向：0.00%）。
- ・絶縁破壊電圧：21.0kV。
- ・線間絶縁抵抗： 3.2×10^{13} ・cm。
- ・体積抵抗： 3.7×10^{16} ・cm。

20

【0065】

(実施例6)

口 - ル巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μ m、張り合わせ面粗さRz1.6 μ m）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200の熱風で30秒間加熱して予熱した参考例5で製造のポリイミドフィルムA2と参考例6で製造したポリイミドフィルムB1とを積層し、加熱ゾ - ンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾ - ンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着 - 冷却して積層して、口 - ル巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅：540mm、長さ：1000m）を巻き取り口 - ルに巻き取った。

30

ポリイミドは、S3/S1/S3/S3/S1/S3/S2の7層構造である。

得られた口 - ル巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

- ・厚み構成（銅箔/ポリイミド）：9 μ m/75 μ m。
- ・ピール強度（常態）：巻外1.6N/mm。
- ・ピール強度（150 \times 168時間加熱後）：巻外1.6N/mm（ピール強度の保持率：100%）。
- ・半田耐熱性：異常なし。
- ・寸法変化率：（MD方向：-0.01%、TD方向：0.00%）。
- ・絶縁破壊電圧：15.6kV。
- ・線間絶縁抵抗： 3.2×10^{13} ・cm。
- ・体積抵抗： 3.7×10^{16} ・cm。

40

【0066】

(実施例7)

口 - ル巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μ m、張り合わせ面粗さRz1.6 μ m）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200の熱風で30秒間加熱して予熱したユープレックス25VT（宇部興産社製）とユープレックス50VT（宇部興産社製）、口 - ル巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μ m）とを積層し、

50

加熱ゾーンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾーンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着 - 冷却して積層して、ロール巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅：540mm、長さ：1000m）を巻き取りロールに巻き取った。

ユープレックス25VT及びユープレックス50VTは、耐熱性ポリイミド層の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層を有する3層構造である。

得られたロール巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

- ・厚み構成（銅箔/ポリイミド/銅箔）：9 μ m/75 μ m/9 μ m。
- ・ピール強度（常態）：巻内1.5N/mm、巻外2.3N/mm。
- ・ピール強度（150×168時間加熱後）：巻内1.5N/mm（ピール強度の保持率：100%）、巻外2.3N/mm（ピール強度の保持率：100%）。
- ・半田耐熱性：異常なし。
- ・寸法変化率：（MD方向：0.00%、TD方向：0.03%）。
- ・絶縁破壊電圧：12.4kV。
- ・線間絶縁抵抗：3.5×10¹³・cm。
- ・体積抵抗：4.0×10¹⁶・cm。

【0067】

（実施例8）

ロール巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μ m、張り合わせ面粗さRz1.6 μ m）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200の熱風で30秒間加熱して予熱したユープレックス50VT（宇部興産社製）とユープレックス50VT、ロール巻きした電解銅箔（日本電解製、USLP、厚み9 μ m）とを積層し、加熱ゾーンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾーンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着 - 冷却して積層して、ロール巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅：540mm、長さ：1000m）を巻き取りロールに巻き取った。

ユープレックス50VTは、耐熱性ポリイミド層の両面に厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層を有する3層構造である。

得られたロール巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

- ・厚み構成（銅箔/ポリイミド/銅箔）：9 μ m/100 μ m/9 μ m。
- ・ピール強度（常態）：巻内2.2N/mm、巻外2.2N/mm。
- ・ピール強度（150×168時間加熱後）：巻内2.3N/mm（ピール強度の保持率：105%）、巻外2.3N/mm（ピール強度の保持率：105%）。
- ・半田耐熱性：異常なし。
- ・寸法変化率：（MD方向：-0.01%、TD方向：0.03%）。
- ・絶縁破壊電圧：15.8kV。
- ・線間絶縁抵抗：3.5×10¹³・cm。
- ・体積抵抗：4.2×10¹⁶・cm。

【0068】

（実施例9）

ロール巻きしたキャリア付き電解銅箔（日本電解製、YSNAP-3B、厚み3 μ m、キャリア銅箔厚み18 μ m、張り合わせ面粗さRz1.1 μ m）、ダブルベルトプレス直前のインラインで200の熱風で30秒間加熱して予熱したユープレックス25VT（宇部興産社製）とユープレックス50VT（宇部興産社製）、ロール巻きしたキャリア付き電解銅箔（日本電解製、YSNAP-3B、厚み3 μ m、キャリア銅箔厚み18 μ m）とを積層し、加熱ゾーンの温度（最高加熱温度：330、冷却ゾーンの温度（最低冷却温度：180）、連続的に圧着圧力：3.9MPa、圧着時間2分で、連続的に熱圧着 - 冷却して積層して、ロール巻状両面銅箔の銅張積層基板（幅：540mm、長さ：1000m）を巻き取りロールに巻き取った。

ユープレックス25VT及びユープレックス50VTは、耐熱性ポリイミド層の両面に

厚みが略等しい熱圧着性ポリイミド層を有する3層構造である。

得られた口-ル巻状両面銅箔の銅張積層基板の特性を評価した。

- ・厚み構成（銅箔／ポリイミド／銅箔）：3 μm / 75 μm / 3 μm。
- ・ピール強度（常態）：巻内1.3 N/mm、巻外2.1 N/mm。
- ・ピール強度（150 × 168時間加熱後）：巻内1.4 N/mm（ピール強度の保持率108%）、巻外2.5 N/mm（ピール強度の保持率119%）
- ・半田耐熱性：異常なし。
- ・寸法変化率：（MD方向：-0.01%、TD方向：0.00%）。
- ・絶縁破壊電圧：15.6 kV。
- ・線間絶縁抵抗：3.0 × 10¹³ ・cm。
- ・体積抵抗：4.5 × 10¹⁶ ・cm。

10

【0069】

（参考例5）

ポリイミドフィルム（宇部興産製、ユープレックス75S）を使用し、Ar/He/H₂/O₂ガス流通下、放電密度6.2 kW・min/m²の条件で低温プラズマ放電処理を施した後、スパッタ・めっき法により、20%Cr-Ni合金層3Nm厚みの上に銅箔を20 μm形成させた銅張積層体を作製した。得られた銅張積層体の接着強度（常態）は1.2 N/mmであり、150 × 168時間加熱後の接着強度は0.4 N/mmにまで低下した。

【0070】

20

以上示したように、得られた銅張り積層板は、銅箔ピール強度、半田耐熱性、寸法安定性および電気的特性に優れた特性を示しており、プリント配線板、特に高周波用プリント配線板として使用可能な性能である。

【0071】

得られた片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムについて、マイクロストリップライン、特性インピーダンスが75 ± 5%の場合の銅配線幅許容範囲を表1に示す。

得られた片面或いは両面金属箔積層ポリイミドフィルムは、市販のポリイミド層の厚みが25 μm及び50 μmの場合と比べ、銅配線幅の許容幅が広く設計でき、高周波用電子回路のモジュールの製品歩留まりが向上すると考える。

【0072】

30

【表1】

PI厚み	Cu厚み	線幅 μm	許容 μm	許容 μm
μm	μm	w	-w	+w
25.0	9.0	23.0	-2.5	3.0
	18.0	19.5	-2.5	3.0
50.0	9.0	49.0	-5.0	5.5
	18.0	46.0	-5.0	6.0
75.0	9.0	80.0	-8.0	9.0
	18.0	74.0	-8.0	9.0
100.0	9.0	109.0	-10.5	12.0
	18.0	102.5	-10.5	12.0
150.0	9.0	167.0	-16.0	18.0
	18.0	160.0	-16.0	18.0

40

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0