(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3577986号

(P3577986)

(45)発行日　平成16年10月20日(2004.10.20)　(24)登録日　平成16年7月23日(2004.7.23)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | |
|---|---|---|---|
| C09J 7/02 | C09J | 7/02 | Z |
| B32B 27/00 | B32B | 27/00 | M |
| H01L 23/14 | H05K | 1/03 | 670Z |
| H05K 1/03 | H05K | 3/28 | G |
| H05K 3/28 | H01L | 23/14 | R |

請求項の数 3　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平11-101193
(22)出願日　平成11年4月8日(1999.4.8)
(65)公開番号　特開2000-290611(P2000-290611A)
(43)公開日　平成12年10月17日(2000.10.17)
審査請求日　平成13年7月23日(2001.7.23)

(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　井上　浩
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
(72)発明者　高林　誠一郎
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
(72)発明者　園山　研二
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　山田　泰之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カバーレイ用接着シートおよび回路基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

(a)６０モル％以上が２，３，３’，４’－又は３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸類である芳香族テトラカルボン酸成分と、ジアミノポリシロキサンおよび芳香族ジアミンからなるジアミン成分から得られた可溶性ポリイミドシロキサン、(b)エポキシ樹脂、(c)フェノール性ＯＨ基を有する樹脂硬化剤、及び(d)シランカップリング剤からなる未硬化状態の耐熱性樹脂接着剤からなる接着剤層を耐熱性フィルムに設けてなり、２５０℃未満の温度で圧着することができ、硬化後の体積抵抗率が$10^{14}$Ω・ｃｍ以上の絶縁抵抗、２４０℃以上の半田耐熱性、耐湿性試験（１２１℃、湿度１００％で６０時間保持後）後の剥離強度保持率が１０％以上の耐湿性、電気信頼性試験（櫛型電極使用、１３０℃、湿度８５％、圧力２．３気圧、印加電圧１００Ｖ、時間１００００分）後に電極にデントライトが生成しない電気信頼性を有し、厚み１２μｍの銅箔を使用した回路板と厚み１０μｍの接着剤層を設けたカバーレイ用接着シートとを用いた埋め込み試験（１８０℃、圧力５０ｋｇ／ｃｍ$^2$、１０分間）で１００％の埋め込み性を有する接着剤からなる、厚みが３～１２μｍの接着剤層を持った、回路パターンの厚みが５～２０μｍからなる回路基板用のカバーレイ用接着シート。

【請求項２】

請求項１に記載のカバーレイ用接着シートを使用して得られた回路パターンの厚みが５～２０μｍからなる回路基板。

【請求項３】

(a)芳香族テトラカルボン酸成分と、ジアミノポリシロキサンおよび芳香族ジアミンからなるジアミン成分から得られた可溶性ポリイミドシロキサン、(b)エポキシ樹脂、(c)フェノール性ＯＨ基を有する樹脂硬化剤、及び(d)シランカップリング剤からなる未硬化状態の耐熱性樹脂接着剤からなる接着剤層を耐熱性フィルムに設けてなり、２５０℃未満の温度で圧着することができ、硬化後の体積抵抗率が$10^{14}$Ω・ｃｍ以上の絶縁抵抗、２４０℃以上の半田耐熱性、耐湿性試験（１２１℃、湿度１００％で６０時間保持後）後の剥離強度保持率が１０％以上の耐湿性、電気信頼性試験（櫛型電極使用、１３０℃、湿度８５％、圧力２．３気圧、印加電圧１００Ｖ、時間１００００分）後に電極にデントライトが生成しない電気信頼性、埋め込み試験（１８０℃、圧力５０ｋｇ／ｃｍ$^2$、１０分間）で１００％の埋め込み性を有するカバーレイ用接着シートを使用して得られた回路パターンの厚みが５～２０μｍとなる回路基板。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

この発明は、プリント回路板のカバーレイシート用として用いることができる比較的低い温度での接着性、充分な剥離強度、半田耐熱性、耐湿性、埋め込み性などを満足するカバーレイ用接着シート、およびそれを使用して得られた回路基板に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、カバーレイ用接着シートはリジッドフレキシブルプリント回路板用あるいは多層フレキシブルプリント回路板用のカバーレイフィルムとして、電子機器の小型軽量化に伴い信頼性が求められる用途に用いられるようになっている。

しかし、従来のカバーレイ用接着シートでは、接着性、電気信頼性、耐湿性、埋め込み性、半田耐熱性等のいずれかが不十分であり必ずしも満足いくものではなかった。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、比較的低い温度での張り合わせ、良好な接着性、半田耐熱性、耐湿性、埋め込み性を満足するカバーレイ用接着シート及びそれを使用した回路基板を提供することを目的とするものである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

この発明は、接着剤層を耐熱性フィルムに設けてなり、２５０℃未満、好適には２００℃以下の温度で圧着することができ、硬化後の体積抵抗率が１０１４Ω・ｃｍ以上の絶縁抵抗、２４０℃以上の半田耐熱性、耐湿性試験（１２１℃、湿度１００％で６０時間保持後）後の剥離強度保持率（耐湿性試験後の剥離強度／常態での剥離強度、％表示）が１０％以上、好適には２０％以上、特に５０％以上の耐湿性、電気信頼性試験（櫛型電極使用、１３０℃、湿度８５％、圧力２．３気圧、印加電圧１００Ｖ、時間１００００分）後に電極にデントライトが生成しない電気信頼性、埋め込み試験（１８０℃、圧力５０ｋｇ／ｃｍ２、１０分間）で良品率が１００％の埋め込み性を有するカバーレイ用接着シート、及びそれを使用して得られた回路基板に関する。

【０００５】

この発明においては、カバーレイ用接着シートの各要件が前記の範囲内であることが必要であり、これによって信頼性の高いカバーレイ用接着シートおよび回路基板を得ることができる。いずれかの要件が前記の範囲外であると、発明の目的を達成することができない。

【０００６】

この発明における接着剤としては、好適には、（ａ）芳香族テトラカルボン酸二無水物と、ジアミノポリシロキサンおよび芳香族ジアミンからなるジアミン成分から得られた、フィルムに成形した場合に弾性率が２５０ｋｇ／ｍｍ２以下である可溶性ポリイミドシロキサン、（ｂ）エポキシ樹脂、（ｃ）エポキシ硬化剤、特にフェノール性ＯＨ基を有する樹

脂硬化剤、及び（ｄ）シランカップリング剤を可溶性樹脂成分として含有する溶液組成物を、樹脂製フィルムに塗布乾燥して薄膜とした溶媒が除去された未硬化状態の耐熱性樹脂接着剤を挙げることができる。

【０００７】

【発明の実施の形態】

前記の可溶性樹脂成分のポリイミドシロキサンは、例えば２，３，３’，４’－又は３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸類（特に２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物、或いはその酸エステル化物）などのビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする（６０モル％以上、特に８０－１００モル％）芳香族テトラカルボン酸成分と、下記一般式

Ｈ２Ｎ－Ｒ１－［－Ｓｉ（Ｒ２）２－Ｏ－］ｎ－Ｓｉ－（Ｒ２）２－Ｒ１－ＮＨ２

（ただし、式中のＲ１は２価の炭化水素残基を示し、Ｒ２は独立に炭素数１－５のアルキル基又はフェニル基を示し、ｎは３－６０、特に５－５０の整数を示す。）で示されるジアミノポリシロキサン１０－８０モル％（特に１５－７０モル％、更に好ましくは２０－６０モル％）、及び芳香族ジアミン９０－２０モル％（特に８５－３０モル％、更に好ましくは８０－４０モル％）からなるジアミン成分とを、重合及びイミド化することにより得られる。

【０００８】

また、前記の可溶性のポリイミドシロキサンは、ジアミノポリシロキサン系ポリイミドのブロックと芳香族ジアミン系ポリイミドのブロックとを有するブロック共重合体であってもよく、または芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサンと芳香族ジアミンとのランダムコポリマーであってもよい。

特に、接着剤の耐水性、耐溶剤性の点からは、ランダム共重合体が好ましい。また、前記の可溶性のポリイミドシロキサンは、対数粘度（測定濃度；０．５ｇ／１００ｍｌ溶媒、溶媒；Ｎ－メチル－２－ピロリドン：ＮＭＰ、測定温度；３０℃）が０．０５－７、特に０．０７－４、さらに０．１－３程度である重合体であり、さらに、有機極性溶媒のいずれかに（特にアミド系溶媒）少なくとも１０重量％、特に５－４０重量％程度の濃度で均一に溶解させることができるものが好ましい。

【０００９】

また、前記のポリイミドシロキサンは、赤外線吸収スペクトル分析法で測定したイミド化率が９０％以上、特に９５％以上であるか、赤外線吸収スペクトル分析においてポリマーのアミド－酸結合に係わる吸収ピークが実質的に見出されず、イミド環結合に係わる吸収ピークのみが見られるような高いイミド化率であることが好ましい。

前記の可溶性のポリイミドシロキサンは、フィルムに成形した場合に弾性率が２５０ｋｇ／ｍｍ２以下、さらに好ましくは０．５－２００ｋｇ／ｍｍ２であり、さらに熱分解開始温度が２５０℃以上、特に３００℃以上であり、二次転位温度が－１０℃以上、特に１０－２５０℃程度であることが好ましい。

【００１０】

前記ポリイミドシロキサンの製法としては、例えば、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、単にａ－ＢＰＤＡと表記することもある。）と、ジアミノポリシロキサン５０－８０モル％、好適には５５－８０モル％、ジアミノ安息香酸５－３０モル％及びベンゼン環を２個以上有する芳香族ジアミンの残部からなるジアミン成分とを使用して、フェノール系溶媒、アミド系溶媒、硫黄原子を有する化合物の溶媒、グリコール系溶媒、アルキル尿素系溶媒などの有機溶媒中で、高温下（特に好ましくは１４０℃以上の温度下）に、両モノマー成分を重合及びイミド化するという製法を挙げることができる。

【００１１】

また、前記のポリイミドシロキサンの製法としては、前記の芳香族テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを有機溶媒中で０－８０℃の低温下に重合して、対数粘度が０．０５以上であるポリアミック酸を製造し、そのポリアミック酸を何らかの公知の方法でイミド化

して可溶性のポリイミドシロキサンを製造する方法であってもよい。

【００１２】

さらに、前記のポリイミドシロキサンの製法においては、前述の芳香族テトラカルボン酸成分の過剰量とジアミノポリシロキサンのみからなるジアミン成分とを重合して得られたイミドシロキサンオリゴマー（Ａ成分：平均重合度が１－１０程度であり、末端に酸又は酸無水基を有する。）、および、前記の芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノ安息香酸と芳香族ジアミンとの芳香族ジアミン成分の過剰量とを重合して得られた芳香族ジアミン系イミドオリゴマー（Ｂ成分：重合度が１－１０程度であり、末端にアミノ基を有する。）を準備して、次いで、前記Ｘ成分及びＹ成分を、両者の全酸成分と全ジアミン成分との比が略等モル付近となるように混合し反応させて、ブロックポリイミドシロキサンを製造する方法も好適に挙げることができる。

【００１３】

前記のポリイミドシロキサンの製造に使用される芳香族テトラカルボン酸成分として、ａ－ＢＰＤＡの一部、好適には７５モル％以下、特に５０モル％以下を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’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物などで置き換えてもよい。

【００１４】

前記のポリイミドシロキサンの製造し使用される前記一般式で示されるジアミノポリシロキサンとしては、一般式中のＲ１が炭素数２－６個、特に３－５個の「複数のメチレン基」またはフェニレン基からなる２価の炭化水素残基であり、Ｒ２は独立にメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数１－５のアルキル基又はフェニル基であることが好ましく、さらに、ｎが５－２０、特に５－１５程度であるジアミノポリシロキサンが好ましい。

【００１５】

前記のポリイミドシロキサンの製造に使用されるる芳香族ジアミンとしては、例えば、

（１）　ビフェニル系ジアミン化合物、ジフェニルエーテル系ジアミン化合物、ベンゾフェノン系ジアミン化合物、ジフェニルスルホン系ジアミン化合物、ジフェニルメタン系ジアミン化合物、２，２－ビス（アミノフェニル）プロパンなどのジフェニルアルカン系ジアミン化合物、２，２－ビス（アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン系ジアミン系化合物、ジ（アミノフェニレン）スルホン系ジアミン化合物、

【００１６】

（２）　ジ（アミノフェノキシ）ベンゼン系ジアミン化合物、ジ（アミノフェニル）ベンゼン系ジアミン化合物、

（３）　ジ（アミノフェノキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン系ジアミン系化合物、ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン系ジアミン系化合物、ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホン系ジアミン化合物などのベンゼン環を２－５個有する芳香族ジアミン化合物を挙げることができ、それらを単独、あるいは、混合物として使用することができる。

前記芳香族ジアミンとしては、１，３－ジ（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、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンおよび２，２－ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、特に２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンを好適に挙げることができる。

【００１７】

前記ポリイミドシロキサンの製造で使用される有機溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなどの硫黄原子を含有する溶媒、クレゾール、フェノール、キシレ

ノールなどのフェノール系溶媒、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの酸素原子を分子内に有する溶媒、ピリジン、テトラメチル尿素などのその他の溶媒を挙げることができ、さらに、必要であれば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系の溶媒、ソルベントナフサ、ベンゾニトリルのような他の種類の有機溶媒を併用することも可能である。

【００１８】

前記の（ｂ）エポキシ樹脂としては、１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であればよく、具体的種類としては、例えば、ビスフェノールＡ又はビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（例えば、油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート８０７、８２８、８２８ＥＬ）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノール型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、ＲＥ７０１、ＲＥ５５０Ｓなど）、多官能型エポキシ樹脂（住友化学工業株式会社製、ＥＬＭ－１００など）、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂（例えば、三菱ガス化学株式会社製、商品名：テトラッドＸ）などやエポキシ変性ポリシロキサン化合物（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製、ＢＹ－１６－８４５等）を挙げることができる。これらのエポキシ樹脂は１種のみを使用してもよく複数併用することもできる。

【００１９】

前記エポキシ化合物の融点が高すぎると未硬化状態の樹脂組成物の軟化点が高くなるので、融点が９０℃以下、特に０－８０℃程度であるもの、あるいは、３０℃以下の温度で液状であるものであってもよい。

【００２０】

前記のエポキシ化合物の使用割合は、（ａ）ポリイミドシロキサン１００重量部に対して（ｂ）２０－２５０重量部、特に３０－２００重量部であることが好ましい。

エポキシ化合物の量が多すぎたり少なすぎたりすると、未硬化状態の樹脂組成物がべたついて硬化後の柔軟性に欠けたり、未硬化状態の樹脂組成物の軟化点が高すぎたりして硬化後の積層特性が悪くなったりするので前記範囲することが望ましい。

【００２１】

また、前記の（ｃ）エポキシ硬化剤としては、それ自体公知の硬化剤、例えば、イミダゾール類［２－アルキル－４－メチルイミダゾール、２－アルキル－４－エチルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－アルキルイミダール、２－フェニルイミダゾール等］、ジシアンジアミド類、ヒドラジン類、芳香族ジアミン類、水酸基を有するフェノールノボラック型硬化剤（明和化成株式会社製、フェノールノボラック：Ｈ－１、Ｈ－５等）などの重付加型硬化剤、有機過酸化物等を挙げることができる。硬化剤は適宜公知の硬化促進剤とともに使用してもよい。

【００２２】

エポキシ硬化剤の使用量は、前記のエポキシ化合物１００重量部に対して０．０１－９０重量部、特に０．０３－８０重量部であることが好ましい。

【００２３】

前記の（ｄ）シランカップリング剤としては、アミノシランカップリング剤、グリシドキシシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤、メルカプトンカップリング剤、メタクリロキシシランカップリング剤等が挙げられる。このうち、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製、ＺＳ６０２３）、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製、ＳＨ６０４０）等が好適である。

前記のシランカップリング剤の使用量は、ポリイミドシロキサン１００重量部に対して０－１５重量部であることが好ましい。

【００２４】

前記の接着剤は、前記の（ａ）ポリイミドシロキサン、（ｂ）エポキシ化合物、（ｃ）エポキシ硬化剤、および（ｄ）シランカップリング剤の好適量を適当な有機極性溶媒に均一に分散させ、攪拌・混合し溶液組成物とした後有機溶媒を乾燥除去することによって容易

に得ることができる。有機溶媒としては、前述のポリイミドシロキサンの製造に使用される有機溶媒、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの酸素原子を分子内に有する溶媒やＮ－メチル－２－ピロリドン等のアミド系溶剤を好適に使用することがでる。
前記接着剤の溶液組成物は、前記の各成分が、適当な有機溶媒中に、特に３－５０重量％、さらに好ましくは５－４０重量％の濃度で均一に溶解されている接着剤の溶液組成物（ワニス）として使用され、その溶液粘度（３０℃）が、０．１－１０００ポイズ程度であることが好ましい。

【００２５】

前記の接着剤は（ａ）、（ｂ）、（ｃ）および（ｄ））からなる成分が、主成分として（特に９０重量％以上、さらに好ましくは９５－１００重量％程度）含有されている接着剤であればよいが、前記の各成分に、さらに少量の硬化性樹脂成分、例えばビスマレイミド樹脂等を少量含有させてもよい。

【００２６】

この発明における接着剤は、未硬化の樹脂成分のみの組成物の軟化温度（熱板上で軟化が開始する温度）が、１５０℃以下、特に１４０℃以下、さらに好ましくは０－１３０℃であることが好ましい。

【００２７】

また、前記の溶液組成物には、日本アエロジル社製の二酸化ケイ素（例えば、商品名：アエロジル２００、アエロジル３００、アエロジルＲ２０２、アエロジルＲ９７２等）、シオノギ製薬株式会社製の酸化ケイ素（商品名：カープレックス８０等）、キャボット社製の酸化ケイ素（商品名：キャボシールＴＳ－７２０等）、タルクなどの微細な無機フィラーが配合されていてもよい。無機フィラーの量は（ａ）ポリイミドシロキサン１００重量部に対して１０重量部以下、特に５－１０重量部が好ましい。

【００２８】

前記の接着剤は、柔軟性を有しており、紙管などの巻き付けたり、又は打ち抜きやレーザーや、プラズマによる穴あけ加工することができる。これらの加工後実装することができる。
さらに前記の接着剤は、カバーレイ用接着シートの接着剤側と回路基板の回路側とを重ね、２５０℃未満、好適には２００℃以下、さらに好適には約５０－２００℃、特に８０－２００℃、その中でも特に８０－１８０℃程度の温度で０．５－６０分間圧着し、さらに必要であれば圧力開放下に１００－２００℃の温度で、１０分－３０時間程度加熱することによって熱硬化－接着することができるものが好ましい。

【００２９】

この発明のカバーレイ用接着シートは、前述の各（ａ）－（ｄ）成分を含む接着剤を耐熱性フィルム、例えば、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトン、ＰＥＥＫフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、好適には厚さ１０－５０μｍ程度の耐熱性フィルム上に、溶媒が１重量％以下にまで除去された（好ましくは溶媒残存割合が０．５重量％以下である）未硬化状態の接着剤の厚さが約３－１２μｍ、好適には４－１２μｍ、特に４－１０μｍ程度の薄層として形成したものが好ましい。
前記の接着剤層の上に耐熱性又は熱可塑性樹脂フィルムのフィルムを保護フィルムとして圧着して積層してもよい。

【００３０】

前記耐熱性フィルムの一例であるポリイミドフィルムとしては、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物－パラフェニレンジアミン系の芳香族ポリイミドフィルム（例えば、宇部興産株式会社製、ＵＰＩＬＥＸ－Ｓタイプポリイミドフィルム）、各種カプトンフィルム（カプトン、デュポン社あるいは東レ・デュポン株式会社製）や各種アピカル（鐘淵化学工業社製）を好適に使用することができる。
特に、耐熱性フィルムとして、線膨張係数（ＪＩＳ　Ｋ７１９７に従って測定）が５－２５ｐｐｍで引張弾性率が４５０－１１００ｋｇ／ｍｍ２であるものが好適である。

【００３１】

耐熱性フィルム上に未硬化の接着剤の薄層を積層する方法としては、例えば、前記の耐熱性フィルム又は熱可塑性フィルム上に前記接着剤の溶液組成物を所定厚みに塗布・乾燥して未硬化の接着剤の薄層を形成した後、加熱された一対のロール（ラミネートロール）間を通すことによって転写先用の耐熱性フィルムに転写する方法、あるいは、耐熱性フィルム上に前記接着剤の溶液組成物を所定厚みに塗布・乾燥して未硬化の接着剤の薄層を形成する方法のいずれの方法によっても行うことができる。

【００３２】

前記の接着剤の溶液組成物の乾燥は、前述の各（ａ）－（ｃ）成分が有機溶媒に均一に溶解されている接着剤の溶液組成物を、フィルム上に塗布し、その塗布層を８０－２００℃の温度で２０秒－１００分程度乾燥して、溶媒が前記のように実質的に除去された薄層として形成することが好ましい。

【００３３】

この発明のカバーレイ用接着シートを使用した回路基板は、例えば厚み５－２０μｍの金属箔（好適には銅箔）を使用して回路パターンを形成したＦＰＣなどの基板に適用する場合、フレキシブルプリント基板フィルム上に形成された回路にカバーレイフィルムの未硬化の接着剤面を重ね合わせ、２５０℃未満、好適には２００℃以下、さらに好適には５０－２００℃、特に８０－２００℃、その中でも特に８０－１８０℃程度の温度、５０ｋｇ／ｃｍ２以下の圧力で０．５－６０分間程度圧着し、ＦＰＣのラインスペースを接着剤で埋めて、さらに必要であれば圧力開放下に１００－２００℃の温度で、１０分－３０時間程度加熱することによって、硬化させて積層一体化して得ることができる。

【００３４】

【実施例】

以下、実施例を示し、この発明をさらに詳しく説明する。

以下の実施例においては、分子量の目安としての対数粘度（ηｉｎｈ）は、樹脂成分濃度が０．５ｇ／１００ｍｌ溶媒となるように、ポリイミドシロキサンを、Ｎ－メチル－２－ピロリドンに均一に溶解して樹脂溶液を調製し、その溶液の溶液粘度および溶媒のみの溶媒粘度をキャノンフェンスケ型粘度計を用いて３０℃で測定し常法により求めた。

【００３５】

ポリイミドシロキサンフィルムの軟化温度は、厚み５０μｍのフィルムを作製して粘弾性試験における粘弾性ピークのＴａｎδ（高温側）をレオメトリック社製のメカニカルスペクトロメーターＲＤＳ－２を用いて求めた値である。

ポリイミドシロキサンの弾性率については、インテスコ社製の引張試験機を用いて、引張速度５ｍｍ／分の条件で測定した。

接着剤の軟化温度は、９０℃で乾燥して厚み１００μｍの接着剤シートを作製し前記と同様にして求めた値である。

【００３６】

剥離強度については、ポリイミドフィルム（１２．５μｍ）に厚み１０μｍの接着剤を設けその上に厚み１２μｍの銅箔（３ＥＣ－ＶＬＰ）を積層して得た試料をインテスコ社製の引張試験機を用いて、剥離速度５０ｍｍ／分で、測定温度２５℃で９０°剥離試験を行って測定して求めた。

耐湿性（ＰＣＴ）については、前記試料を１２１℃、湿度１００％の条件で６０時間保持した後の剥離強度、接着剤の色の変化を調べて評価した。

半田耐熱性は、２６０℃の溶融半田浴に３０秒浸漬し、冷却後、ふくれの有無を観察した。

膨れが生じていない場合を○、膨れが生じている場合を×で表示した。

埋め込み性については、厚み１２μｍの銅箔（３ＥＣ－ＶＬＰ）を使用した回路板と、耐熱性フィルムの片面に乾燥厚み１０μｍの接着剤を設けたカバーレイ用接着シートを１８０℃、圧力５０ｋｇ／ｃｍ２で１０分間加熱加圧して硬化させたものについて、接着剤の回路間への埋め込み性を観察し、評価した。

サンプル５個についていずれも完全に埋まっている場合を○、１つでも空隙がある場合を

×と評価した。
【００３７】
絶縁抵抗は、接着剤シートを９０℃で１０分、１８０℃で６０分硬化させて作製した厚み５０μｍの試料を使用してＡＳＴＭ　Ｄ１４９－６４に従って体積抵抗率を測定した。
誘電率は、上記と同様にして作製した試料を使用してＡＳＴＭ　Ｄ１５０－６４Ｔに従って、２５℃、１ＫＨｚにて測定した。
電気信頼性については、積層板の銅箔（厚み１２μｍ）をエッチングして櫛型（導体巾０．２ｍｍ、電極間隔０．０５ｍｍ、電極重なり部分１０ｍｍの電極を３本有する）を作製しその上に１μｍの錫メッキした櫛型電極を使用し、１３０℃、湿度８５％、圧力２．３気圧、印加電圧１００Ｖ、時間１００００分にて測定し次のように評価した。
○：電極にデントライトの生成なし　×：デントライトが生成し腐食も激しい
柔軟性は、積層体について０°の折り曲げにおける亀裂などの生成を観察し、
○：異常のない場合を良好、×：異常のある場合を不良と評価した。
【００３８】
参考例１
温度計、仕込み・留出口及び攪拌機を備えた容量５００ミリリットルのガラス製フラスコに、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ａ－ＢＰＤＡ）０．０４５モル、ω，ω’－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（ＤＡＰＳｉ）（信越シリコン株式会社製、Ｘ－２２－１６１ＡＳ、ｎ：９）０．０３０モル、および、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１６０ｇを入れ、窒素気流中で５０℃まで昇温し、この温度で２時間攪拌して、アミック酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を２００℃に昇温して、その温度で３時間攪拌して末端に無水基を有するイミドシロキサンオリゴマー（Ａ－１成分、平均重合度：２）を製造した。
【００３９】
参考例２
芳香族テトラカルボン酸成分としてａ－ＢＰＤＡ０．０４６モルとジアミン成分として２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン（ＢＡＰＰ）０．０６６モルとを使用した他は参考例１と同様にして、末端にアミノ基を有するイミドシロキサンオリゴマー（Ｂ－１成分、平均重合度：２）を製造した。
【００４０】
参考例３
芳香族テトラカルボン酸成分としてａ－ＢＰＤＡ０．０５４モルとジアミン成分として２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン（ＢＡＰＰ）０．０６３モルとを使用した他は参考例１と同様にして、末端にアミノ基を有するイミドシロキサンオリゴマー（Ｂ－２成分、平均重合度：５）を製造した。
【００４１】
参考例４
参考例１で製造したイミドシロキサンオリゴマー（Ａ－１成分）１４．１４ｇ（０．００５５モル）の２０重量％ＮＭＰ溶液及び参考例３で製造したイミドオリゴマー（Ｂ－２成分）２４．３３ｇ（０．００５５モル）の２０重量％のＮＭＰ溶液を容量５００ミリリットルのガラス製フラスコに仕込み、参考例１と同様にして窒素気流中、昇温して５０℃で１時間攪拌し、次いで昇温して２００℃で３時間攪拌してポリイミドシロキサン（ブロックポリマー）を生成させた。このポリイミドシロキサンは、シロキサン単位含有率が２２．２モル％、イミド化率が９５％以上であり、対数粘度が０．４９であった。
このポリイミドシロキサンの厚み２５μｍのフィルムについて測定した物性を次に示す。

**弾性率：１２５ｋｇ／mm2**

**軟化温度：２３５℃**

**誘電率　５０ＭＨｚ　：２．７**

**１２．５ＧＨｚ：２．７**

**誘電正率５０ＭＨｚ　：０．００３**

**１２．５ＧＨｚ：０．００７**

【００４２】

参考例５

各成分の種類及び割合を、参考例１で製造したイミドシロキサンオリゴマー（Ａ－１成分）０．０１００及び参考例２で製造したイミドオリゴマー（Ｂ－２成分）０．０１００モルした他は参考例４と同様にして、ポリイミドシロキサン（ブロックポリマー）を生成させた。このポリイミドシロキサンは、シロキサン単位含有率が４０．０モル％、イミド化率が９５％以上であり、対数粘度が０．４８であった。

このポリイミドシロキサンの厚み２５μｍのフィルムについて測定した物性を次に示す。

**弾性率：６０ｋｇ／mm2**

**軟化温度：１８５℃**

**誘電率　５０ＭＨｚ　：２．７**

**１２．５ＧＨｚ：２．８**

**誘電正率５０ＭＨｚ　：０．００４**

**１２．５ＧＨｚ：０．００７**

【００４３】

参考例６

温度計、仕込み・留出口及び攪拌機を備えた容量５００ミリリットルのガラス製フラスコに、ａ－ＢＰＤＡ０．０５４モル、ＤＡＰＳｉ０．０１２モル、ＢＡＰＰ０．０４２モルおよび、ＮＭＰ１７５ｇを入れ、窒素気流中で５０℃まで昇温し、この温度で３時間攪拌して、アミック酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を２００℃に昇温して、その温度で３時間攪拌してポリイミドシロキサン（ランダムコポリマー）を生成させた。このポリイミドシロキサンは、シロキサン単位含有率が２２．２モル％、イミド化率が９５％以上であり、対数粘度が０．５９であった。

このポリイミドシロキサンの厚み２５μｍのフィルムについて測定した物性を次に示す。

**弾性率：１３０ｋｇ／mm2**

**軟化温度：２０５℃**

**誘電率　５０ＭＨｚ　：２．７**

**１２．５ＧＨｚ：２．８**

**誘電正率５０ＭＨｚ　：０．００４**

**１２．５ＧＨｚ：０．００７**

【００４４】

実施例１

容量５００ミリリットルのガラス製フラスコに、前記の参考例６で製造されたポリイミドシロキサン５０重量部、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート８２８ＥＬ）１９重量部、多官能エポキシ樹脂（住友化学工業株式会社製、ＥＬＭ－１００）８重量

部、フェノールノボラック樹脂（明和化成株式会社製、Ｈ－５）１９重量部、２－フェニルイミダゾール（四国化成工業株式会社、２ＰＺ）０．１重量部、及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）２００重量部を仕込み、室温（２５℃）で約６時間攪拌して均一な接着剤溶液組成物（接着剤ワニス）を調製した。
この接着剤ワニスを芳香族ポリイミドフィルム（ユーピレックスＳ、宇部興産株式会社製、厚み２５μｍ、線膨張係数１０ｐｐｍ、引張弾性率９００ｋｇ／ｍｍ２）上に５０μｍの厚さで塗布し、塗布層を５０℃で１分、１００℃で２分乾燥して、ポリイミドフィルム上に厚さ約１０μｍの接着剤層（未硬化の乾燥された層、溶媒残存率：０．１重量％以下、軟化点：９０℃）を形成し、カバーレイ用接着シートを得た。

【００４５】

一方、この接着剤ワニスを乾燥後の厚みが１２μｍになるように芳香族ポリイミドフィルム（宇部興産株式会社製、厚み１２．５μｍ、ユーピレックスＳ）上にバーコーターで塗布し、前記と同様に加熱乾燥した。
この接着剤面に、電解銅箔（三井金属鉱業株式会社製、３ＥＣ－ＶＬＰ箔、厚み１２μｍ）の処理面を重ね、１６０℃、３ｋｇ／ｃｍ２でホットプレスして積層体を製造した。
この積層体の銅箔の上に定法により回路を形成した。
形成された回路面に上記カバーレイ用接着シートの接着剤層側を重ねてホットプレスで１８０℃、５０ｋｇ／ｃｍ２で１時間加熱した。
得られた回路基板であるカバーレイ付き積層体について評価した結果を次に示す。
回路基板としての総合評価は、作業性、色調、物性から評価した。

【００４６】

剥離強度
常態（２５℃）　：０．６ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後　：０．４ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後の変化　：なし
半田耐熱性（２６０℃、３０秒）　：○
埋め込み性　：○
電気特性
絶縁抵抗（×１０１６Ω・ｃｍ）　：２
誘電率　：２．９
電気信頼性　：○
柔軟性　：○
回路基板としての総合評価：良好

【００４７】

実施例２
各成分の種類と量とを、参考例６で製造されたポリイミドシロキサン５０重量部、エポキシ樹脂（エピコート８２８ＥＬ）１８重量部、多官能エポキシ樹脂（ＥＬＭ－１００）７重量部、フェノールノボラック樹脂（Ｈ－５）１８重量部、２－フェニルイミダゾール（２ＰＺ）０．１重量部及びシランカップリング剤（ＳＨ－６０４０）２重量部を使用した他は実施例１と同様にして、カバーレイ用接着シート（接着剤層の溶媒残存率：０．１重量％以下、軟化点：９０℃）及び積層体を得た。
得られた回路基板であるカバーレイ付き積層体について評価した結果を次に示す。

【００４８】

剥離強度
常態（２５℃）　：０．５ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後　：０．３ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後の変化　：なし
半田耐熱性（２６０℃、３０秒）　：○
埋め込み性　：○
電気特性

絶縁抵抗（×１０１６Ω・ｃｍ）　：２
誘電率　：２．９
電気信頼性　：○
柔軟性　：○
回路基板としての総合評価：良好

【００４９】

実施例３

各成分の種類と量とを、参考例６で製造されたポリイミドシロキサン５０重量部、エポキシ樹脂（エピコート８２８ＥＬ）１７重量部、多官能エポキシ樹脂（ＥＬＭ－１００）７重量部、フェノールノボラック樹脂（Ｈ－５）１８重量部、２－フェニルイミダゾール（２ＰＺ）０．１重量部及びシランカップリング剤（ＳＺ－６０２３）３重量部を使用した他は実施例１と同様にして、カバーレイ用接着シート（接着剤層の溶媒残存率：０．１重量％以下、軟化点：９０℃）及び積層体を得た。

得られた回路基板であるカバーレイ付き積層体について評価した結果を次に示す。

【００５０】

剥離強度
常態（２５℃）　：０．５ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後　：０．４ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後の変化　：なし
半田耐熱性（２６０℃、３０秒）　：○
埋め込み性　：○
電気特性
絶縁抵抗（×１０１６Ω・ｃｍ）　：４
誘電率　：２．９
電気信頼性　：○
柔軟性　：○
回路基板としての総合評価：良好

【００５１】

実施例４

各成分の種類と量とを、参考例６で製造されたポリイミドシロキサン５０重量部、エポキシ樹脂（エピコート８２８ＥＬ）１８重量部、多官能エポキシ樹脂（ＥＬＭ－１００）８重量部、フェノールノボラック（Ｈ－１）１４重量部、フェノールノボラック樹脂（Ｈ－５）４重量部、２－フェニルイミダゾール（２ＰＺ）０．１重量部、シランカップリング剤（ＳＨ－６０４０）２重量部及びシランカップリング剤（商品名：ＳＺ－６０２３）２重量部を使用した他は実施例１と同様にして、カバーレイ用接着シート（接着剤層の溶媒残存率：０．１重量％以下、軟化点：９５℃）及び積層体を得た。

得られた回路基板であるカバーレイ付き積層体について評価した結果を次に示す。

【００５２】

剥離強度
常態（２５℃）　：０．５ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後　：０．３ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後の変化　：なし
半田耐熱性（２６０℃、３０秒）　：○
埋め込み性　：○
電気特性
絶縁抵抗（×１０１６Ω・ｃｍ）　：３
誘電率　：３
電気信頼性　：○
柔軟性　：○
回路基板としての総合評価：良好

【００５３】
実施例５
各成分の種類と量とを、参考例４で製造されたポリイミドシロキサン４０重量部、エポキシ樹脂（エピコート８２８ＥＬ）１５重量部、多官能エポキシ樹脂（ＥＬＭ－１００）１５重量部、エポキシ変性ポリシロキサン化合物（ＢＹ－１６－８４５）５重量部、フェノールノボラック樹脂（Ｈ－５）２１重量部、２－フェニルイミダゾール（２ＰＺ）０．１重量部、シランカップリング剤（ＳＨ－６０４０）２重量部及びシランカップリング剤（ＳＺ－６０２３）２重量部を使用した他は実施例１と同様にして、カバーレイ用接着シート（接着剤層の溶媒残存率：０．１重量％以下、軟化点：９５℃）及び積層体を得た。
得られた回路基板であるカバーレイ付き積層体について評価した結果を次に示す。
【００５４】
剥離強度
常態（２５℃）　：０．５ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後　：０．３ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後の変化　：なし
半田耐熱性（２６０℃、３０秒）　：○
埋め込み性　：○
電気特性
絶縁抵抗（×１０１６Ω・ｃｍ）　：３
誘電率　：３
電気信頼性　：○
柔軟性　：○
回路基板としての総合評価：良好
【００５５】
実施例６
各成分の種類と量とを、参考例５で製造されたポリイミドシロキサン５０重量部、エポキシ樹脂（エピコート８２８ＥＬ）１９重量部、多官能エポキシ樹脂（ＥＬＭ－１００）８重量部、フェノールノボラック樹脂（Ｈ－５）１８重量部、２－フェニルイミダゾール（２ＰＺ）０．１重量部、シランカップリング剤（ＳＨ－６０４０）２重量部及びシランカップリング剤（ＳＺ－６０２３）２重量部を使用した他は実施例１と同様にして、カバーレイ用接着シート（接着剤層の溶媒残存率：０．０５重量％以下、軟化点：８０℃）及び積層体を得た。
得られた回路基板であるカバーレイ付き積層体について評価した結果を次に示す。
【００５６】
剥離強度
常態（２５℃）　：０．６ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後　：０．３ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後の変化　：僅かに白化
半田耐熱性（２６０℃、３０秒）　：○
埋め込み性　：○
電気特性
絶縁抵抗（×１０１６Ω・ｃｍ）　：２
誘電率　：３
電気信頼性　：○
柔軟性　：○
回路基板としての総合評価：良好
【００５７】
比較例１
参考例６で得られたポリイミドシロキサン溶液を単独で接着剤ワニスとした他は実施例１と同様に実施し、評価した。

常態（２５℃）　　：０．３ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後　　：０．０ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後の変化　　：なし
半田耐熱性（２６０℃、３０秒）　：×
埋め込み性　　：×
回路基板で体としての総合評価：不良
【００５８】
実施例７
カバーレイ用接着シートの張り合わせを真空プレスで行った他は実施例１と同様にして、カバーレイ付き積層体を得た。
得られた回路基板であるカバーレイ付き積層体について評価した結果を次に示す。
【００５９】
剥離強度
常態（２５℃）　　：０．７ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後　　：０．４ｋｇ／ｃｍ
ＰＣＴ（６０時間）後の変化　　：なし
半田耐熱性（２６０℃、３０秒）　：○
埋め込み性　　：○
電気特性
絶縁抵抗（×１０１６Ω・ｃｍ）　：２
誘電率　　：２．９
電気信頼性　　：○
柔軟性　　：○
回路基板としての総合評価：良好
【００６０】
【発明の効果】
【００６１】
この発明のカバーレイ用接着シートは、比較的低い温度のプレスで回路基板との十分な接着性が得られ、実用上充分な特性を有している。
また、回路基板は、良好な特性を有している。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－０２５４５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１９７００７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２４２５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09J 7/02
B32B 27/00
H01L 23/14
H05K 1/03 670
H05K 3/28