

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3952196号

(P3952196)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(51) Int. Cl.	F I	
B 2 9 C 65/48 (2006.01)	B 2 9 C 65/48	
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	J
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	R
H 0 5 K 3/00 (2006.01)	H 0 5 K 3/00	R
B 2 9 L 9/00 (2006.01)	B 2 9 L 9/00	

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-181236 (P2003-181236)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成15年6月25日(2003.6.25)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-14353 (P2005-14353A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成17年1月20日(2005.1.20)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成17年2月23日(2005.2.23)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(72) 発明者	薄 雅浩
			茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信
			越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研
			究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐熱性接着剤を金属箔上にキャストし、乾燥後、前記耐熱性接着剤を介して、前記金属箔とポリイミドフィルムとを加熱ロールプレスにてラミネート後、加熱処理により前記耐熱性接着剤層の残溶剤を除去し、熱硬化させるフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法であって、前記耐熱性接着剤の、接着剤成分がピロメリット酸無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの縮合物、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物とp-フェニレンジアミンとの縮合物、又はそれらの混合物から選ばれるポリアミック酸からなっており、前記ラミネートの時点において、イミド化率が3%未満、溶剤含量が3~50質量%で、且つ軟化点が80~150であることを特徴とするフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

【請求項2】

金属箔が10μm以上の圧延銅箔、ポリイミドフィルムが12μm以上でかつ耐熱性接着剤層が5μm以下である請求項1記載のフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

【請求項3】

フレキシブル金属箔ポリイミド積層板が、フレキシブル片面金属箔ポリイミド積層板又はフレキシブル両面金属箔ポリイミド積層板である請求項1又は2のいずれか1項記載のフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、プリント基板などの電子部品に使用されるフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

従来、導体上にポリイミド前駆体樹脂溶液を直接塗付し、乾燥、硬化してフレキシブル基板を製造することは特許公開公報（例えば、特許文献 1 ～ 4：特開昭 59 - 232455 号、特開昭 61 - 275325 号、特開昭 62 - 212140 号、特開平 7 - 57540 号公報参照）に開示されている。また、導体上にポリイミド前駆体樹脂溶液を数回に分けて塗付する方法も特許公開公報（例えば、特許文献 5 ～ 8：特開平 2 - 180682 号、特開平 2 - 180679 号、特開平 1 - 245586 号、特開平 2 - 122697 号公報参照）に開示されている。

10

【 0 0 0 3 】

しかしながら、ポリイミド前駆体樹脂溶液を導体上に塗付する方法は、フレキシブル基板の最終的なポリイミド層の厚さが 20 ミクロン以上ないといわゆる“こし”がなく、取り扱い上困るので、どうしても最終的なポリイミド層が 20 ミクロン以上となるようにポリイミド前駆体樹脂を厚く塗付して導体上に硬化する必要があるため、均一な厚みで塗付することが困難であり、しばしば厚みムラを起して不良品となることが起きていた。このことは、数回に分けて塗付した場合には塗布する回数が多いほど厚みムラが極端に顕在化するという傾向があった。

20

【 0 0 0 4 】

そこで、導体上に熱可塑性ポリイミドを形成してから張り合わせる方法が特許公開公報（例えば、特許文献 9，10：特開平 1 - 244841 号、特開平 6 - 190967 号公報参照）に開示されている。この方法によれば、熱可塑性ポリイミド層が圧着されるため、全体としてのポリイミド層の厚さは均一になることが分かっている。特に、特開平 6 - 190967 号公報（特許文献 10）に示されたように、ポリイミド又はポリアミド酸溶液を塗付、乾燥、硬化して熱可塑性ポリイミド/金属箔積層板を作成し、その熱可塑性ポリイミド側にポリイミドフィルムを加熱、圧着することにより、熱可塑性ポリイミドが加熱により溶融し、厚みが補正されるため、ポリイミドフィルムと張り合わせた後の全体としてのポリイミド層は均一な厚みとなることができる。

30

【 0 0 0 5 】

但し、この方法では硬化したポリイミドを加熱、圧着することが必須のため、ポリイミドのガラス転移点（ T_g ）以上の温度で加熱できる特殊な装置が必要となり、経済的ではない。

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】

特開昭 59 - 232455 号公報

【 特許文献 2 】

特開昭 61 - 275325 号公報

40

【 特許文献 3 】

特開昭 62 - 212140 号公報

【 特許文献 4 】

特開平 7 - 57540 号公報

【 特許文献 5 】

特開平 2 - 180682 号公報

【 特許文献 6 】

特開平 2 - 180679 号公報

【 特許文献 7 】

特開平 1 - 245586 号公報

50

【特許文献 8】

特開平 2 - 1 2 2 6 9 7 号公報

【特許文献 9】

特開平 1 - 2 4 4 8 4 1 号公報

【特許文献 10】

特開平 6 - 1 9 0 9 6 7 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、優れた耐熱性・耐薬品性・難燃性・電気特性等を有する耐熱性ポリイミド樹脂フィルムの特性を十分に生かしたフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法を提供することを目的とするものである。

10

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、金属箔とポリイミドフィルムとを耐熱性接着剤、特にイミド化率が 5 % 未満であり、より好ましくは溶剤含量が 3 ~ 50 質量 % のポリアミック酸を介してラミネートした後、加熱処理によって接着剤中の溶剤を除去し、接着剤を熱硬化することにより接着強度が高いフレキシブル金属箔ポリイミド積層板を低乾燥温度、低ラミネート温度で製造し得ることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】

20

従って、本発明は、下記フレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法を提供する。

(1) 耐熱性接着剤を金属箔上にキャストし、乾燥後、前記耐熱性接着剤を介して、前記金属箔とポリイミドフィルムとを加熱ロールプレスにてラミネート後、加熱処理により前記耐熱性接着剤層の残溶剤を除去し、熱硬化させるフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法であって、前記耐熱性接着剤の、接着剤成分がピロメリット酸無水物と 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとの縮合物、3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸無水物と p - フェニレンジアミンとの縮合物、又はそれらの混合物から選ばれるポリアミック酸からなっており、前記ラミネートの時点において、イミド化率が 3 % 未満、溶剤含量が 3 ~ 50 質量 % で、且つ軟化点が 80 ~ 150 であることを特徴とするフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

30

(2) 金属箔が 10 μm 以上の圧延銅箔、ポリイミドフィルムが 12 μm 以上でかつ耐熱性接着剤層が 5 μm 以下である上記 (1) 記載のフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

(3) フレキシブル金属箔ポリイミド積層板が、フレキシブル片面金属箔ポリイミド積層板又はフレキシブル両面金属箔ポリイミド積層板である上記 (1) 又は (2) のいずれかに記載のフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

【0010】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の形成に用いるポリイミドフィルムとしては、従来からこの種の積層板に使用されているいずれのポリイミドフィルムを用いてもよく、下記一般式 (I) で表されるジアミン化合物と下記一般式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物とから得られる下記一般式 (III) で表されるポリイミド樹脂のフィルムを用いることができ、市販品を使用してもよい。市販品としては、

40

鐘淵化学工業 (株) 製 商品名：アピカル
東レ・デュポン社製 商品名：カプトン
宇部興産 (株) 製 商品名：ユーピレックス
等が使用し得る。

【0011】

$$H_2N - R_1 - NH_2 \quad (I)$$

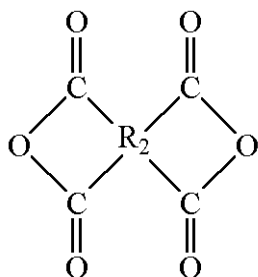
(式中、 R_1 は脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族

50

が直接又は架橋員により連結された非縮合環式芳香族基からなる群より選ばれる 2 価の基を示す。)

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】



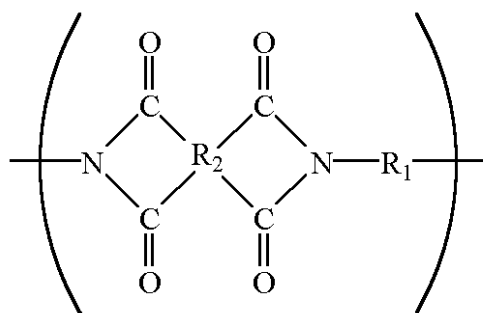
(II)

10

(式中、 R_2 は脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接又は架橋員により連結された非縮合環式芳香族基からなる群より選ばれる 4 価の基を示す。)

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



(III)

20

(式中、 R_1 、 R_2 は上記の通り。)

【 0 0 1 4 】

一般式 (I) で表されるジアミン化合物としては、例えば o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - アミノベンジルアミン、p - アミノベンジルアミン、2 - クロロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、4 - クロロ - 1, 2 - フェニレンジアミン、2, 3 - ジアミノトルエン、2, 4 - ジアミノトルエン、2, 5 - ジアミノトルエン、2, 6 - ジアミノトルエン、3, 4 - ジアミノトルエン、2 - メトキシ - 1, 4 - フェニレンジアミン、4 - メトキシ - 1, 3 - フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3' - ジクロロベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2 - ビス [4

30

40

50

- (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス(3 - 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, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4 - ビス[3 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4 - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4 - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ]フェニル]ケトン、ビス[4 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ]フェニル]スルホン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン等が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上混合して使用される。

【0015】

一般式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、一般式(II)において、例えば、R₂が脂肪族基であるエチレンテトラカルボン酸二無水物等、R₂が環式脂肪族基であるシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等、R₂が単環式芳香族基である1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、R₂が縮合多環式芳香族基である2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8 - フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等、R₂が芳香族基を直接連結した非縮合環式芳香族基である3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、R₂が芳香族基を架橋員により連結した非縮合環式芳香族基である; 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4, 4' - (p - フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4, 4' - (m - フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物等が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上混合して使用される。

【0016】

なお、ポリイミドフィルムの厚さは適宜選定され、特に限定されるものではないが、通常12 ~ 75 μm、特に12 ~ 25 μmである。

【0017】

10

20

30

40

50

一方、本発明に用いられる金属箔の種類には特に限定はなく、通常は銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、ベリリウム銅合金等が使用されることが多く、印刷回路を形成するための金属箔としては銅箔が多く用いられる。銅箔については、圧延銅箔、電解銅箔のいずれも使用できる。また、金属箔に直接接しているポリイミドと金属箔との接着力を高めるために、金属箔上に金属単体やその酸化物や合金、例えば金属箔が銅箔の場合には、銅単体、酸化銅、ニッケル - 銅合金や亜鉛 - 銅合金等の無機物層を形成させてもよく、また、無機物以外にもアミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン等のカップリング剤を金属箔上に塗布してもよい。

【0018】

金属箔の厚さも適宜選定され、特に制限されるものではないが、通常 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、特に $18 \sim 35 \mu\text{m}$ である。

【0019】

本発明においては、まず上記金属箔とポリイミドフィルムとを耐熱性接着剤を介して加熱ロールプレスにてラミネートする。

この場合、耐熱性接着剤としては、ポリアミック酸が好ましい。

【0020】

本発明で接着剤に使用されるポリアミック酸は、芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンとを反応させることにより得ることができる。

【0021】

本発明にて使用される酸無水物としては、テトラカルボン酸無水物並びにその誘導体等が挙げられる。なお、以下ではテトラカルボン酸を具体的に例示するが、これらのエステル化物、酸無水物、酸塩化物も勿論使用できる。即ち、テトラカルボン酸としては、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、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' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、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、3, 3', 4, 4' - ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 4, 9, 10 - テトラカルボキシペリレン、2, 2 - ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等がある。また、トリメリット酸及びその誘導体等も挙げられる。

更に、反応性官能基を有する化合物で変成し、架橋構造やラダー構造を導入することもできる。

【0022】

一方、本発明で使用されるジアミンとしては、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、2' - メトキシ - 4, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノトルエン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2 - ビス(アニリノ)エタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノベンゾエード、ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス(p - アミノフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(p - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 5 - ジアミノナフタレン、ジアミノトルエン、ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 4 - ビス(p - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - (p - アミノフェノキシ)ビフェニル、ジアミノアントラキノン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシフェニル)ジフェニルスルホン、1, 3 - ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビス(アニリノ)オクタフルオロプロパン、1, 5 - ビス(アニリノ)デカフルオロプロパン、1, 7 - ビス(アニリノ)テトラデカフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (p -

10

20

30

40

50

アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (2 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジトリフルオロメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、p - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 5 - トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ベンジジン、3, 3', 5, 5' - テトラメチルベンジジン、オクタフルオロベンジジン、3, 3' - メトキシベンジジン、o - トリジン、m - トリジン、2, 2', 5, 5', 6, 6' - ヘキサフルオロトリジン、4, 4' - ジアミノターフェニル、4, 4' - ジアミノクォーターフェニル等のジアミン類並びにこれらのジアミンとホスゲン等の反応によって得られるジイソシアネート類、更にジアミノシロキサン類等がある。

【0023】

また、ここで使用される溶媒としては、N - メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルフォキサイド(DMSO)、硫酸ジメチル、スルホラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ダイグライム等が挙げられる。

【0024】

なお、ポリイミドフィルムは、通常ピロメリット酸無水物と4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとの縮合物や3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸無水物とp - フェニレンジアミンとの縮合物にて形成されているが、本発明者らは、熱硬化することで、ラミネートに使用するポリイミドフィルムと同じ化学構造及び同等の特性を与えるポリイミド接着層となるポリアミック酸を接着剤に用いる方法を鋭意検討した結果、接着剤としては、特にピロメリット酸無水物と4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとの縮合物又は3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸無水物とp - フェニレンジアミンとの縮合物又はそれらの混合物からなるポリアミック酸が特に好ましく、縮合反応は極性溶媒としてDMAC、NMPそれぞれ単独液中又は混合液中で行い、反応温度10 ~ 40、反応液の濃度30質量%以下、芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンとのモル比が0.95 : 1.00 ~ 1.05 : 1.00の範囲でN₂雰囲気下で反応させたものが好ましいことがわかった。なお、原料の溶解方法及び添加方法に特に限定はない。

【0025】

更に、本発明においては、前記縮合物等を用いて共重合あるいは得られたポリアミック酸をブレンドして使用することも可能である。また、種々の特性改良を目的として、無機質、有機質又は金属等の粉末、繊維等を混合して使用することもできるほか、導体の酸化を防ぐ目的で酸化防止剤等の添加剤あるいは接着性の向上を目的としてシランカップリング剤を加えることも可能である。更には、接着性の向上等を目的として異種のポリマーをブレンドすることも可能である。

【0026】

本発明におけるポリイミド金属箔積層板の製造方法においては、前記ポリアミック酸のイミド化後の膜厚が5 µm以下、より好ましくは2 ~ 5 µm、更に好ましくは2 ~ 4 µmとなるように銅箔等の金属箔上にキャストし、イミド化が進行しない(好ましくはイミド化率5%未満)温度で溶剤含量が3 ~ 50質量%となるまで乾燥後、ポリイミドフィルムを加熱ロールプレスにてラミネートを行い、更にこれを溶剤乾燥及びイミド化を行うことが好ましく、これにより従来問題となった接着剤の耐熱性等の諸特性を低下することなく、かつカールのないオールポリイミドフレキシブル金属箔積層板が効果的に製造できる。

【0027】

即ち、本発明の製造方法で使用される接着剤は、ラミネートの時点においてイミド化率5%未満、より好ましくは3%未満、更に好ましくは1%未満のほぼポリアミック酸といえるものであり、かつ溶剤を含有するため軟化点が150以下、より好ましくは80~150、更に好ましくは80~120となるものである。該ポリアミック酸は芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸無水物とを極性溶媒中で反応させて得られるものであり、反応液をそのままワニスとして接着剤に用いることができる。

【0028】

本発明に使用されるポリアミック酸は、芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンとを縮合反応させて得られるものであり、上述したようにピロメリット酸無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの縮合物、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物とp-フェニレンジアミンとの縮合物又はそれらの混合物から選ばれるものが好ましい。この場合、積層板に使用される金属箔は10μm以上、より好ましくは10~35μm、更に好ましくは18~35μmの圧延銅箔が好ましく、ポリイミドフィルムは12μm以上、より好ましくは12~75μm、更に好ましくは12~25μmのカプトンタイプ又はユーピレックスタイプが好ましく、ポリアミック酸を塗布する厚さは、イミド化後の厚さが5μm以下となるようにワニスを塗布するのが好ましい。圧延銅箔の厚さが10μm未満であると、製造時のシワ、積層工程での強度等に問題が生じる場合があり、保護材を使用する場合が生じる。

【0029】

また、ポリイミドフィルムは、上述したように、特性上12μm以上のカプトンタイプ又はユーピレックスタイプが好適に使用されるが、ポリイミドフィルムはその表面にプラズマ処理やエッチング処理を施してもよい。

なお、接着剤層の厚さが5μmより大きいと、積層板のカールが大きくなるおそれがある。

【0030】

本発明において、好ましくは上記ポリアミック酸ワニスを圧延銅箔等の金属箔の処理面に塗布、乾燥を行うが、装置及び方法に特に限定はなく、塗布はコンマコーター、Tダイ、ロールコーター、ナイフコーター、リバースコーター、リップコーターなどを使用すればよく、乾燥は加熱ロールプレスに通す時点で、溶剤含量が3~50質量%、好ましくは3~10質量%で、かつイミド化が進行しない（イミド化率5%未満）ポリアミック酸のままで、接着に供する120以下、より好ましくは80~120で適宜乾燥すればよい。

【0031】

溶剤含量が50質量%を超えると、ロールプレス時やアフターキュア時に気泡や膨れを生じるおそれがあり、また、溶剤含量が3質量%を下まわるまで熱履歴をかけると、部分的にイミド化が始まり、かつポリアミック酸層の軟化点が150を超えるようになるため、熱ロールプレスにてラミネートする際に高温、高圧が必要となり、設備コストが高くなる場合が生じる。

【0032】

ロールプレスの加熱方法は、ロールを直接オイルやスチーム等で加熱する方法が挙げられる。またロール材質もカーボンスチール等の金属ロールや、耐熱性のフッ素ゴムやシリコンゴムからなるゴムロールが使用される。

【0033】

ロールプレス条件についても特に限定はないが、温度は乾燥後の溶剤含有ポリアミック酸の軟化点以上の範囲で、かつ使用される溶剤の沸点以下である100~150、線圧は5~100kg/cmの範囲で行うことが好ましい。

【0034】

ラミネート後の溶剤乾燥及びイミド化の方法については、溶剤乾燥温度はワニスに使用される溶剤の沸点以下、通常30~200、特に40~150が好ましく、溶剤乾燥時

10

20

30

40

50

間は貼り合わせたポリイミドフィルムを通して溶剤が除去されるため、適宜溶剤がなくなる時間、通常3～30時間行えばよい。

【0035】

また、イミド化は溶剤除去後、引き続き行ってもよく、従来の方法通り、銅箔等の金属箔が酸化しない酸素濃度（2質量%以下）で減圧下又は窒素雰囲気下で、250～350で3～20時間行えばよい。該溶剤除去及びイミド化を行う際の形態は、シート状でもロール状でもよく、ロールの巻き方についても特に限定はなく、銅箔等の金属箔を内側にしても外側にしてもよく、更にはスペーサーを挟んだロール状でもよい。

【0036】

この場合、本発明の方法においては、溶剤除去及びイミド化においてラミネート後の残溶剤やイミド化時の脱水分が発生するため、好ましくはゆる巻きを行うか他の材質のスペーサーを挟んだロール状態で加熱処理を行ってもよい。

10

【0037】

なお、上述した製造方法は、片面金属箔ポリイミド積層板の製造方法についてであるが、本発明は、両面金属箔ポリイミド積層板の製造方法にも好適に適用される。両面金属箔ポリイミド積層板の製造においては、ポリイミドフィルムのラミネートを行った片面品のフィルム面と、別の金属箔上にポリアミック酸層を形成し、溶剤除去を行ったもののポリアミック酸側とを互いに熱ロールラミネートにより接着させ、両面金属箔ポリイミド積層板とする。ラミネート条件及びキュア（イミド化）条件等は片面品の製造方法と同じであってよい。

20

【0038】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により、更に詳しく本発明を説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0039】

〔実施例1〕

ポリアミック酸の合成

ピロメリット酸無水物218.5gをN,N-ジメチルアセトアミド1kgに加え、N₂雰囲気下で攪拌し、10に保っているところへ、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル200.5gをN,N-ジメチルアセトアミド1kgに溶解したものを、内温が15を超えないように徐々に添加した。その後、10～15で2時間反応させた後、更に室温で6時間反応を行った。反応終了後の対数粘度は0.8dl/gであった（ウベローデ粘度管使用、0.5g/dl濃度、30での粘度）。

30

【0040】

積層板の作成

30cm×25cmにカットした35μm圧延銅箔に、上記のように調製したポリアミック酸ワニス、液の厚さで60μmとなるようにアブリケーターにより塗工し、オープンで120×5分乾燥を行った。ポリアミック酸層の残溶剤量5質量%、イミド化率3%、軟化点120であった。これに30cm×25cmにカットした厚さ25μmアピカルNPI（鐘淵化学工業（株）製）を重ねて、テストロールラミ機（西村マシナリー社製）を用い、120×15kg/cm×4m/minでラミネートを行った。これをN₂イナートオープンにて、160×4hr、250×1hr、350×1hrの条件で連続的に加熱処理を行った。得られた積層板は、銅箔35μm、ポリイミド層30μmであった。

40

【0041】

残溶剤量、軟化点、イミド化率の測定

積層板の作成において、塗工後乾燥が終わった時点で測定した。残溶剤量は次式で算出した。

（塗工したワニス重量 - 乾燥後の減量）×100 / 塗工したワニス重量

また、軟化点は、乾燥後のポリアミック酸層を削り取り、DSC-200（セイコー電子

50

工業（株）製）を用い、DSC測定チャートから読みとった。更に、イミド化率は赤外線吸収スペクトル 1511 cm^{-1} のベンゼン環伸縮の吸光度に対する 1775 cm^{-1} のイミドの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮の吸光度との比率から算出した。このサンプルを用いて、以下の条件で剥離強度、半田耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

剥離強度

JIS C 6471に準拠して、1mm巾の回路を作成したサンプルを、引張速度 50 mm/min で引き剥がし、角度 90° で測定した。

半田耐熱性

360° の半田浴に30秒浸漬し、剥がれや膨れの有無を目視で観察した。

【0042】

10

[比較例1～3]

比較例1, 2は表1に示したポリアミック酸となるように乾燥を行った以外は、実施例1と同様にラミネートし、剥離強度、半田耐熱性の評価を行った。また、比較例3は実施例1とは異なり、ポリイミドフィルムに塗工乾燥した後、銅箔とラミネートを行った。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
塗工乾燥後のポリアミック酸層				
残溶剂量 (質量%)	5	1	56	5
イミド化率 (%)	2	6	1	3
軟化点 ($^\circ\text{C}$)	118	163	57	118
イミド化後の特性				
剥離強度 (kg/cm)	1.1	0.5	0.3	0.4
半田耐熱性 ($360^\circ\text{C} \times 30\text{s}$)	○	○	×	○

20

【0044】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、耐熱性ポリイミド接着剤を用いたオールポリイミドのフレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造においても、接着強度が高く、かつ接着層の薄いものをより低い乾燥温度、ラミネート温度の条件で製造することができる。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 相澤 道生
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内
- (72)発明者 星田 繁宏
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内
- (72)発明者 天野 正
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内

審査官 保倉 行雄

- (56)参考文献 特開平 10 - 335768 (JP, A)
特開平 07 - 193349 (JP, A)
特開平 06 - 190967 (JP, A)
特開昭 63 - 099282 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C65/00 ~ 65/82