

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第3675805号
(P3675805)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

R

H 0 5 K 3/00

B 3 2 B 15/08

J

H 0 5 K 3/00

R

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-9530 (P2004-9530)
 (22) 出願日 平成16年1月16日(2004.1.16)
 審査請求日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(73) 特許権者 000006644
 新日鐵化学株式会社
 東京都品川区西五反田七丁目2番11号
 (74) 代理人 100112335
 弁理士 藤本 英介
 (74) 代理人 100101144
 弁理士 神田 正義
 (74) 代理人 100101694
 弁理士 宮尾 明茂
 (72) 発明者 宮本 和弥
 千葉県君津市八重原172-33
 (72) 発明者 徳光 明
 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
 式会社 電子材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性金属箔 (M_1) の片面上にポリイミド系樹脂からなる絶縁体層を接着剤なしに加熱硬化して積層させた片面導体積層体と導電性金属箔 (M_2) とからなる基材を連続的に一対のプレスロール間に導入し、上記絶縁体層のトップ層に導電性金属箔 (M_2) を加熱圧着により積層一体化させる両面導体ポリイミド積層体の製造方法において、上記一対のプレスロールは熱媒体による表面温度均一化手段と中央帯域部及び両側帯域部に異なる熱膨張を生じさせる内部からの加熱制御手段を備えており、前記基材を連続的にプレスロール間を通過させる際に、上記加熱制御手段によって中央帯域部の内壁面を両側帯域部の内壁面より5～20 高温に加熱することによってプレスロールのギャップ調整時の微妙な傾きによる加圧力の不均一化を中央帯域部の熱膨張によって自動的に修正させつつ加熱圧着し積層一体化させることを特徴とする両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法。

10

【請求項2】

上記の表面温度均一化手段は、プレスロールの表面付近に埋め込まれた熱媒体を充填されたジャケット又はヒートパイプによるものであり、ロール内部からの加熱制御手段は、ロール中空内部の少なくとも3箇所に設けた誘電加熱コイル等の輻射熱によるものであり、該3箇所の加熱手段へ流す電流の割合を変えることで照射する輻射熱を制御するものである請求項1記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法。

【請求項3】

上記の一対のプレスロールは窒素雰囲気下において、中心軸を水平にして上下に配置さ

20

れ少なくとも片方のプレスロールが所定の位置まで加圧手段で移動されて両者のギャップ調整が行われ、内部からの加熱制御手段によって少なくとも中央帯域部にクラウン状態の熱膨張を生じさせ、且つ、ロール表面温度 $340 \sim 390$ 、プレスロール間の線圧 $50 \text{ Kg/cm} \sim 500 \text{ Kg/cm}$ 、通過時間 $2 \sim 5$ 秒間の条件下で加熱圧着する請求項 1 又は 2 に記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法。

【請求項 4】

絶縁体層は熱可塑性ポリイミド系樹脂からなるベース層と低熱膨張性ポリイミド系樹脂からなる中間メイン層及び熱可塑性ポリイミド系樹脂からなるトップ層の少なくとも三層のポリイミド系樹脂層からなる請求項 1 ～ 3 に記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法。

10

【請求項 5】

加熱プレスロールの表面粗さ (R_a) を $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の粗面化状態にて使用する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法。

【請求項 6】

ロール表面にセラミック皮膜が溶射されて表面粗さ (R_a) が形成されている請求項 5 に記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、電子機器類の小型化、軽量化の要請に対応した配線材料としてのフレキシブルプリント基板等に好適な両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法に関し、特に加熱プレスロールを利用したシワの発生のない、しかも品質バラツキもないロール巻き製品として安定生産が可能な両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高機能化する携帯電話やデジタルカメラ、ナビゲーター、その他各種電子機器類の小型化、軽量化の進展に伴って、これらに使用される電子配線材料としてのフレキシブルプリント基板（配線基板）の小型高密度化、多層化、ファイン化、低誘電化等の要請が高まっている。このフレキシブルプリント配線基板については、以前はポリイミドフィルムと金属箔とを低温硬化可能な接着剤で張り合わせて製造されていたが、接着剤層が配線基板としての特性の低下、特にポリイミドベースフィルムの優れた耐熱性、難燃性等を損ねるといった問題がある。さらに接着剤層を有する他の問題として配線の回路加工性が悪くなるという問題もある。

30

【0003】

具体的には、スルーホール加工時のドリリングによる樹脂スミアの発生や、導体スルーホール加工時の寸法変化率大きい等の問題が挙げられる。特に両面スルーホール構造の場合、絶縁体層であるベースフィルムを中心にその両面に接着剤を介して導体の銅箔等を貼り合わせて形成されたものは、片面構造のフレキシブルプリント基板と比較して一般的にその柔軟性が低いという問題がある。一方、IC の高密度化、プリント配線の微細化や高密度化に伴い、発熱が大きくなり、良熱伝導体を貼り合わせることが必要になる場合がある。また、よりコンパクトにするため、ハウジングと配線を一体化する方法もある。さらには、電気容量の異なった配線を必要としたり、より高温に耐える配線材を必要とすることもある。そこで、接着剤を使用しないで硬化前のポリアミック酸溶液を銅箔等の導体に直接塗布し、加熱して硬化させるフレキシブルプリント基板の製造方法が種々提案されている。

40

【0004】

例えば、硬化物の線膨張係数が 3.0×10^{-5} 以下のジアミンとテトラカルボン酸無水物で合成されるポリアミック酸を金属箔に塗布し加熱硬化させるもの（例えば特許文献 1 参照）や、特定構造単位を有するポリアミドイミド前駆体化合物を含有する樹脂溶液を導

50

体上に塗布してイミド化するもの（例えば特許文献2参照）、ジアミノベンズアニリド又はその誘導体を含むジアミン類と芳香族テトラカルボン酸との反応で得られる構造単位を有する絶縁材の前駆体溶液を導体上に直接塗布して硬化させるもの（例えば特許文献3参照）等が挙げられる。さらに金属箔との密着性を高めるために導体上に複数のポリイミド前駆体樹脂溶液を用いて、複数回塗布と乾燥を行うことによって複数のポリイミド樹脂層を有するフレキシブルプリント配線用基板を製造する方法（例えば特許文献4参照）も提案されている。

【0005】

これらのフレキシブルプリント配線基板は、導電性金属箔の片面側のみに接着剤なしで絶縁体層を加熱硬化にて接着させた片面構造に関するものである。一方、電子機器類の小型化、軽量化に対応して本発明者等は、先に導電性金属箔（ M_1 ）の片面に少なくとも三層のポリイミド層を有する片面導体積層体を使用し、そのポリイミド層に導電性金属箔（ M_2 ）を加熱加圧下に積層する両面導体ポリイミド積層体の製造方法（例えば特許文献5参照）を提案している。かかる両面導体積層体は特に基板の両面に配線回路を形成することが可能であり、高密度実装のために既に実用化されて近年では種々の分野で多く採用されている。

【特許文献1】特開昭62-212140号公報

【特許文献2】特開昭63-84188号公報

【特許文献3】特開昭63-245988号公報

【特許文献4】特公平6-49185号公報

【特許文献5】特開平10-323935号公報

【0006】

上記の特許文献5における両面導体ポリイミド積層体の製造方法では、熱プレス装置等を利用したバッチ方式の具体例を開示している。このバッチ方式の熱プレス装置等では熱板と呼ばれる台座の上に、片面導体積層体と導電性金属箔の組み合わせを複数層同時に載せ加熱圧着するものである。通常の加熱は、熱板内に配置した電気ヒーターによって行われ、圧力は油圧により台座が押し上げられシートを通じて上部台座に圧力を伝達させて所定圧力を維持する。かかる熱板ではヒーターの温度ばらつきが大きいことから、種々の補正を行っても加熱不足や加熱過剰により部分的に不良箇所が発生する場合がある。

【0007】

また複数層同時に処理する場合、長時間の加熱により積層樹脂層の劣化が促進され、品番毎の最適条件が狭い非常に不安定なプロセスであった。さらに積層基材は常温から加熱加圧して一定温度に達した後冷却するバッチ方式のサイクルを繰返して生産されるために生産効率が低だけでなく、積層基材の裁断作業が必要であり、この時点で異物を巻き込みやすく、異物が付着した場合、積層したもの全てに異物の形状が転写する外観不良を起こすことが多かった。そこで連続方式による品質の安定した両面導体ポリイミド積層体の製造方法が強く要請されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者等は、先に提案した特許文献5における両面導体ポリイミド積層体の製造方法における熱プレス装置等を利用したバッチ方式に代えて、一対の加熱プレスロールによる加熱圧着により両面導体ポリイミド積層体を連続製造する方法について検討を進めた結果、最大の課題は、通常の均一加熱方式のプレスロールを使用した場合であっても、上下に配置された一対のプレスロールを移動させて両者のギャップを狭める際に、該プレスロールロールの軸心の水平度が機械精度の限界を超えた数ミクロン単位で傾いているだけで基材との接触面の一部に微妙な隙間が生じて圧力が不均一となりロール間を通過時に積層体の表面に多数の縦すじのシワが発生して外観不良だけでなく部分的に電気的特性の不良箇所の発生に繋がること、またロール面があまりに平滑度が高い状態では基材とロール面との密着度が強くなって走行中に巻き付きによる複雑なシワ（以下、トラレと称する）や不

10

20

30

40

50

純物に起因するピット（製品表面に数十ミクロンの打痕）等が多数発生しやすいこと等の種々の解決すべき課題のあることがわかった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、一対の加熱プレスロールとして表面温度均一化手段と中央帯域部及び両側帯域部に異なる熱膨張を生じさせる加熱制御手段を備えたものを使用し、中央帯域部にクラウン状態の熱膨張を生じさせてプレスロールのギャップ調整時の微妙な傾きによる加圧力の不均一化を自動的に修正させつつ加熱圧着にて積層一体化させること、またロール表面を特定の粗面化状態とすることにより、上記の目的が達成されることを見出し本発明を完成した。

10

【0010】

すなわち本発明は、

（１）導電性金属箔（ M_1 ）の片面上にポリイミド系樹脂からなる絶縁体層を接着剤なしに加熱硬化して積層させた片面導体積層体と導電性金属箔（ M_2 ）とからなる基材を連続的に一対のプレスロール間に導入し、上記絶縁体層のトップ層に導電性金属箔（ M_2 ）を加熱圧着により積層一体化させる両面導体ポリイミド積層体の製造方法において、上記一対のプレスロールは熱媒体による表面温度均一化手段と中央帯域部及び両側帯域部に異なる熱膨張を生じさせる内部からの加熱制御手段を備えており、前記基材を連続的にプレスロール間を通過させる際に、上記加熱制御手段によって中央帯域部の内壁面を両側帯域部の内壁面より5～20 高温に加熱することによってプレスロールのギャップ調整時の微妙な傾きによる加圧力の不均一化を中央帯域部の熱膨張によって自動的に修正させつつ加熱圧着し積層一体化させることを特徴とする両面導体ポリイミド積層体の製造方法である。

20

【0011】

（２）上記の表面温度均一化手段は、プレスロールの表面付近に埋め込まれた熱媒体を充填されたジャケット又はヒートパイプによるものであり、ロール内部からの加熱制御手段は、ロール中空内部の少なくとも3箇所に設けた誘電加熱コイル等の輻射熱によるものであり、該3箇所の加熱手段へ流す電流の割合を変えることで照射する輻射熱を制御するものである（１）に記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法である。

【0012】

30

（３）上記一対のプレスロールは窒素雰囲気下において、中心軸を水平にして上下に配置され少なくとも片方のプレスロールが所定の位置まで加圧手段で移動されて両者のギャップ調整が行われ、内部からの加熱制御手段によって少なくとも中央帯域部にクラウン状態の熱膨張を生じさせ、且つ、ロール表面温度340～390 、プレスロール間の線圧50Kg/cm～500Kg/cm（490N/cm～4900N/cm）、通過時間2～5秒間の条件下で加熱圧着する（１）又は（２）に記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法である。

【0013】

（４）絶縁体層は熱可塑性ポリイミド系樹脂からなるベース層と低熱膨張性ポリイミド系樹脂からなる中間メイン層及び熱可塑性ポリイミド系樹脂からなるトップ層の少なくとも三層のポリイミド系樹脂層からなる（１）～（３）に記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法である。

40

【0014】

（５）加熱プレスロールの表面粗さ（ R_a ）を0.01～5 μm の粗面化状態にて使用する（１）～（４）のいずれかに記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法である。

【0015】

（６）ロール表面にセラミック皮膜が溶射されて表面粗さ（ R_a ）が形成されている（５）に記載の両面導体ポリイミド積層体の連続製造方法である。

【発明の効果】

【0016】

50

かかる本発明によれば、プレスロールの中央帯域部を内部から高温加熱に保持することで、プレスロールが数ミクロン単位で微妙に傾くことがあっても基材との接触面での隙間は中央帯域部の熱膨張により吸収されて理想的な接触状態が保持されることから、加熱圧着時の積層体の表面への縦すじ等の外観不良が防止される。また加熱プレスロールの表面粗さを特定条件に保持することで基材とロール面との密着度が減少することで走行中に巻き付きによる複雑なシワ（以下、トラレと称する）やピット（製品表面に数十ミクロンの打痕）等の発生も防止される。

【 0 0 1 7 】

以下に本発明を詳細に説明する。先ず本発明において使用される導電性金属箔（ M_1 と M_2 ）としては、厚みが5～150 μm である銅、アルミニウム、鉄、銀、パラジウム、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、亜鉛及びそれらの合金等を挙げることができ、好ましくは銅である。特に、剛性が低く加熱圧着による圧力制御が困難として使用が敬遠されていた圧延銅箔品も好適に使用できる。なお接着力の向上を目的として、その表面にサイディング、ニッケルメッキ、銅・亜鉛合金メッキ、あるいはアルミニウムアルコラート、アルミニウムキレート、シランカップリング剤等による化学的又は機械的な表面処理を施してもよい。

【 0 0 1 8 】

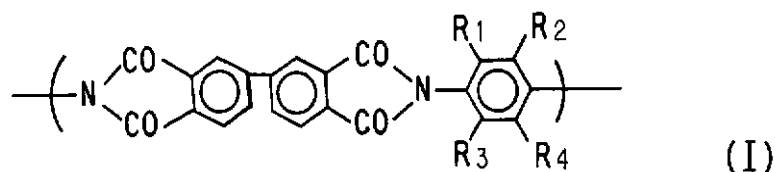
ここにかかる導電性金属箔（ M_1 ）の片面に絶縁体層としてポリイミド系樹脂が接着剤なしに加熱硬化して接着させた片面導体積層体としては、前記特許文献1～4や5で開示された公知のものを利用することができる。絶縁体層として使用されるポリイミド系樹脂とは、イミド環構造を有する樹脂の総称であり、例えばポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミドなどが挙げられる。そして、ポリイミド系樹脂層としては、前記特許文献1～4に記載したような低熱膨張性のものや、加熱すると熔融若しくは軟化する熱可塑性ポリイミド等が利用でき特に限定されない。しかし特に好ましい絶縁体層は、特許文献5に記載されたポリイミド前駆体樹脂溶液の加熱硬化で得られた熱可塑性ポリイミド系樹脂からなるベース層と低熱膨張性ポリイミド系樹脂からなる中間メイン層及び熱可塑性ポリイミド系樹脂からなるトップ層の少なくとも三層のポリイミド系樹脂層からなるものが望ましい。

【 0 0 1 9 】

ここで中間メイン層を形成する低熱膨張ポリイミド系樹脂としては、その線膨張係数が 30×10^{-6} （1/）以下が好ましく、フィルムの耐熱性、可撓性において優れた性能を有するものがよい。ここで線膨張係数は、イミド化反応が十分に終了した試料を用い、サーモメカニカルアナライザー（TMA）を用いて250℃に昇温後、10℃/分の速度で冷却し、240～100℃の範囲における平均の線膨張係数を求めたものである。このような性質を有する低熱膨張ポリイミド系樹脂の具体例としては、前記特許文献5に記載された下記一般式（I）で表される単位構造を有するポリイミド系樹脂が望ましい。

【 0 0 2 0 】

【化1】



（但し、式中 $R_1 \sim R_4$ は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン基又は水素を示す）

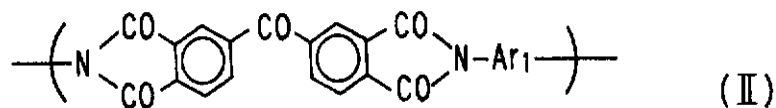
【 0 0 2 1 】

また、ベース層やトップ層に使用される熱可塑性ポリイミド系樹脂としては、そのガラス転移点温度が350℃以下のものであればいかなる構造のものであってもよいが、好ましくは加熱加圧下で圧着した際にその界面の接着強度が十分であるものがよい。ここでい

う熱可塑性ポリイミド系樹脂とは、ガラス転移点以上の通常の状態ですらも十分な流動性を示さなくてもよく、加圧によって接着可能なものも含まれる。このような性質を有する熱可塑性ポリイミド系樹脂の具体例としては、前記特許文献 5 に記載された下記一般式 (II) や一般式 (III) で表される単位構造を有するものである。

【0022】

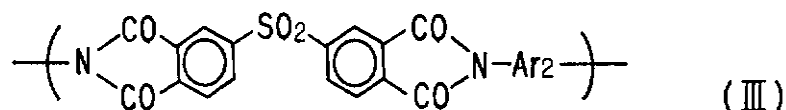
【化 2】



10

(但し、式中 Ar_1 は 2 価の芳香族基であってその炭素数が 12 以上である。)

【化 3】

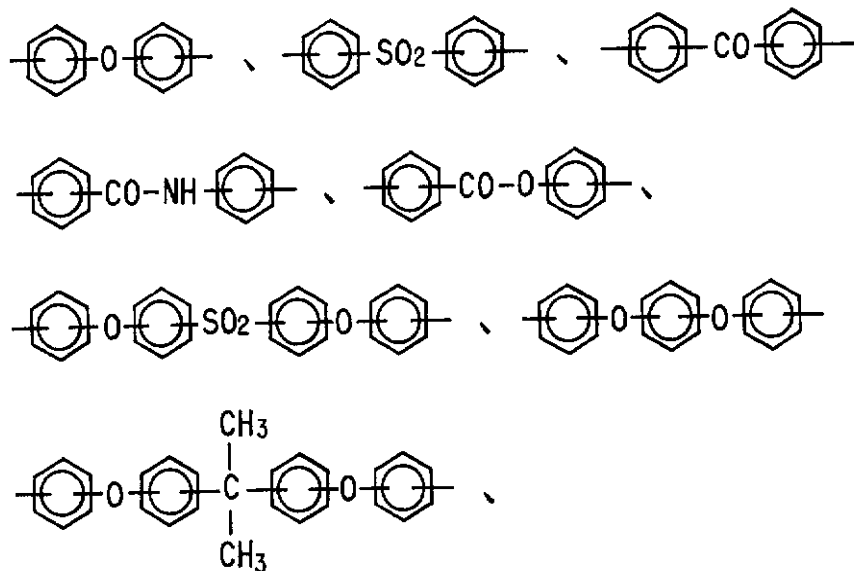


(但し、式中 Ar_2 は 2 価の芳香族基であってその炭素数が 12 以上である。)

【0023】

ここで、2 価の芳香族基 Ar_1 又 Ar_2 の具体例としては例えば

【化 4】

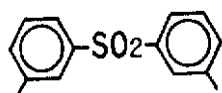


20

30

等を挙げることができ好ましくは、

【化 5】



40

である。

【0024】

また片面導体積層体の製造方法としては、前記特許文献 4 や 5 に記載されているようにポリイミド前駆体溶液又はポリイミド溶液に、公知の酸無水物系やアミン系硬化剤等の硬化剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、エポキシ化合物等の接着性付与剤、ゴム等の可撓性付与剤等の各種の添加剤や触媒を加えて導電性金属箔 (M_1) へ塗工し、次いで熱処理により熱硬化して片面導体積層体を得ることができる。なお片面導体積層体は、導電性金属箔 (M_1) にベース層として熱可塑性ポリイミド系樹脂層を、中間

50

のメイン層に低熱膨張性ポリイミド系樹脂層を、さらにトップ層（最表面層）として熱可塑性ポリイミド系樹脂層が積層されていることが好ましい。ここで、中間のメイン層に低熱膨張性ポリイミド系樹脂層を含まない場合は、加熱硬化工程で得られる片面導体積層体の反りやカールが大きくなり、以後の工程での作業性が著しく低下する。また、トップ層（最表面層）に熱可塑性ポリイミド系樹脂層を含まないと、加熱圧着ロール工程での導電性金属箔との熱圧着による接着力が十分に発揮されないのが好ましくない。

【0025】

その際、低熱膨張性ポリイミド系樹脂層の厚み t_1 と熱可塑性ポリイミド系樹脂層の厚み t_2 の厚さの比 (t_1 / t_2) は $2 \sim 100$ の範囲、好ましくは $5 \sim 20$ の範囲がよい。この厚さの比 (t_1 / t_2) が 2 より小さいと、ポリイミド系樹脂層全体の熱膨張係数が金属箔のそれに比べて高くなりすぎ、この第一の工程で得られる片面導体積層体の反りやカールが大きくなり、次の第二の工程での作業性が著しく低下する。また、熱可塑性ポリイミド系樹脂層の厚み t_2 が小さすぎ、厚さの比 (t_1 / t_2) が 100 を超えるほどに大きくなると、第二の工程の熱圧着による接着力が十分に、発揮されなくなる場合が生じる。

【0026】

導電性金属箔 (M_1) 上へのこれら複数のポリイミド系樹脂の塗工は、その樹脂溶液の形で行うことができるが、好ましくは前記特許文献 4 や 5 に記載されているようにその前駆体溶液の形で、複数の前駆体溶液の一括又は逐次の塗工あるいはイミド閉環温度以下での脱溶剤処理の後、前駆体のポリイミドへの加熱変換を一括して行うのが好ましい。完全にポリイミドに変換された層の上にさらに別のポリイミド系前駆体溶液を塗工し、熱処理してイミド閉環させると、各ポリイミド系樹脂層間の接着力が十分に発揮されないことがあり、製品の両面積層体の品質を低下させる原因になる。

【0027】

導電性金属箔 (M_1) 上にポリイミド系樹脂溶液あるいはその前駆体溶液（ポリアミック酸溶液）の塗工の方法としては、例えばナイフコーター、ダイコーター、ロールコーター、カーテンコーター等を使用して公知の方法により行うことができ、特に厚塗りを行う場合にはダイコーターやナイフコーターが適している。また、塗工に使用するポリイミド系前駆体溶液のポリマー濃度は、ポリマーの重合度にもよるが、通常 $5 \sim 30$ 重量%、好ましくは $10 \sim 20$ 重量%である。ポリマー濃度が 5 重量%より低いと一回のコーティングで十分な膜厚が得られず、また、30 重量%より高くなると溶液粘度が高くなりすぎて塗工しずらくなる。

【0028】

導電性金属箔に均一な厚みに塗工されたポリアミック酸溶液は、次に熱処理によって溶剤が除去されさらにイミド閉環される。この場合、急激に高温で熱処理すると、樹脂表面にスキン層が生成して溶剤が蒸発しずらくなったり、発泡したりするので低温から徐々に高温まで上昇させながら熱処理していくのが望ましい。この際の最終的な熱処理温度としては、通常 $300 \sim 400$ が好ましく、 400 以上ではポリイミドの熱分解が徐々に起こり始め、また、 300 以下ではポリイミド皮膜が導電性金属箔上に十分に配向せず、平面性の良い片面導体積層体を得られない。このようにして形成された絶縁体としてのポリイミド系樹脂層の全体の厚みは通常 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明を実施するための最良の形態を添付した図面に従って詳細に説明する。図 1 は、本発明の片面導体積層体と導電性金属箔 (M_2) を一対のプレスロール間に導入し、加熱圧着により積層一体化させる両面導体ポリイミド積層体の製造方法を示す概略フローである。図 2 の (a) はプレスロールに基材が理想的に接触した状態、(b) はプレスロールが傾斜して接触不良で圧力の不均一が生じた状態を示す説明図である。図 3 (a) ~ (d) はプレスロールの中央帯域部にクラウン形状を生じさせてプレスロール間の加圧力を変化させた場合の基材との接触状態を示す説明図である。図 4 はプレスロールの一例を示す概略の縦断面図である。

10

20

30

40

50

【0030】

図1において、前述した導電性金属箔 (M_1) の片面にポリイミド系樹脂からなる絶縁体層を加熱硬化して接着させた片面導体積層体1と導電性金属箔 (M_2) 2とは、共にロール巻き状態から連続的に引き出されて複数のガイドロール3、3'、4、4'等を経て平面性を高めた状態で予備加熱された後で、一对の加熱プレスロール5、6間に導入され、上記絶縁体層のトップ層に導電性金属箔 (M_2) を加熱圧着により積層一体化させた両面導体ポリイミド積層体7とし、適宜冷却用の不活性ガス吹き付け等の冷却手段cによって予備冷却し、複数のガイドロール8、8'を経て、外気中にてさらに冷却されつつロール巻き製品9とされる。

【0031】

10

なお平面性を高めた状態で予備加熱する手段としては、加熱プレスロール5、6の直前のガイドロール3' (4') を加熱手段内蔵タイプとするか、又は加熱プレスロール直前に加熱ランプ又は輻射エネルギーを放出するヒーター h_1 や h_2 等を設置して予備加熱してもよく、或いは両方の予備加熱手段を併用してもよい。ここで、複数のガイドロール3、3'、4、4'等や、一对の加熱プレスロール5、6は導電性金属箔の酸化を防ぐため大気圧以上の窒素ガス雰囲気処理室10内に配置され、且つ基材導入口及び積層体の排出口には窒素シール機構 (ラビリンスシール) 11を設けることが望ましい。

【0032】

ここで一对の加熱プレスロール5、6は、図示されていないが中心軸を水平にして上下に配置された少なくとも片方のプレスロールを軸心部の両側で保持して所定の位置まで油圧又はギャによる加圧手段で他方へ移動させて両者のギャップ調整を行わせることで、導入される基材1、2に対して相互にプレスロールから最適な加圧力が伝達される。ここで通常の加熱方式のプレスロールを使用するに際し、両者のギャップを狭めたときのギャップ調整が理想的に行われた場合の一方のプレスロールと基材は図2(a)の理想的な接触状態 (但し他方のプレスロールは省略してある) となる。しかし現実には移動させるロールは両端保持によるたわみ発生と機械精度の限界からギャップ調整作業時の両端高さ位置が不均衡状態で保持されること等により、ロール中心軸が数ミクロン程度不均衡に傾くことが避けられない。

20

【0033】

この結果、基材との接触面の一部に図2(b)のように隙間s (但し他方のプレスロールは省略してある) が生じ易い。この隙間部分が存在すると加圧力が不均一となり、特に厚みが極めて薄い金属箔がロール間を通過時に積層体の表面で多数の縦すじ、横シワや集束じわ等が発生することで外観不良に繋がる。数ミクロン程度の傾きは加圧手段や周辺接触部品同士の機械精度の限界を超えており、これを作業者が一定のギャップ状態に保つのは不可能である。これを解決するために、本発明では図3(a)~(d)に示すようにロール中央帯域部に熱膨張によるクラウン状態を生じさせる事でロールの中心軸が微小の数ミクロン単位で傾くことによる隙間を吸収させるものである。

30

【0034】

図3(a)~(d)は、縦軸にプレスロール間のギャップ調整時の加圧 (プレス圧) を取り、加圧が変化した場合の基材のロール面への接触状態を片方のロールだけで示す説明図である。図3(a)は加圧が低い状態で、熱膨張によるクラウン状態のために基材の両端に隙間が生じる接触初期段階を示す。(b)と(c)はプレスロール間の加圧が適切でクラウン状態で相互に押し付けあって平坦化された最適な接触状態を保持した段階を示し、(d)はプレスロール間の加圧が過剰となった場合であって、プレスロールの中心部に基材との間に空隙が生じる状態を示す。従ってプレスロール間で最適な接触状態を保持するための基材に掛かる加圧力には好ましい範囲が存在することがわかる。

40

【0035】

ここでプレスロールの中央帯域部に熱膨張によるクラウン状態を生じさせるのに好適なプレスロールの一例を示す図4で説明する。プレスロール5(6)は内部が空洞の外周部とその両端から突出した固定された中心軸12とがロール外周部の両端内部に配置された

50

ベアリング等の回転支持部材 13 を介して一体化されたものである。ここで、プレスロール 5 (6) は図示されていない回転駆動源から適宜のギヤ等の伝達手段を介して中心軸 12 の回りをベアリング等の回転支持部材 13 を利用して強制回転される。また中心軸 12 には両端と中央の三箇所に分れた誘電加熱による加熱コイル、赤外線ヒータ、抵抗加熱コイルその他等から選ばれる輻射熱による加熱制御手段 14、15、16 が固定されており、これら加熱制御手段へ流す電流の割合 (全体では一定の電流値) を変えることでプレスロールの内壁面へ照射する輻射熱エネルギーを制御する。

【0036】

この場合、中央帯域部の内壁面を両側帯域部の内壁面より 5 ~ 20 、好ましくは 7 ~ 15 高温に加熱することによって中央帯域部が大きく熱膨張し、プレスロールのギャップ調整時の微妙な傾きによる加圧力の不均一化を自動的に修正させることができる。この温度差が 5 以下では熱膨張があまりにも僅かであり、20 以上ではロール表面温度の均一化が困難になり好ましくない。また、ロール外表面付近には、熱伝導性の良好な有機熱媒体が充填されているジャケット又はヒートパイプ 17 と呼ばれる表面温度を均一化する熱伝導素子が埋め込まれている。かかるヒートパイプは上記の中心軸 12 の加熱手段 14、15、16 からの熱伝達でロール外表面全体に瞬時に伝達されるので表面温度精度が高く、軸方向の温度差が殆ど生じない。ロール外表面温度は、熱可塑性ポリイミド系樹脂のガラス転移点以上であることが望ましく、より好ましくは 350 ~ 390 に加熱温度を制御する。

【0037】

ロール外表面温度はロール表面に埋め込まれた温度センサーにて制御することが望ましい。また、上記一对の加熱プレスロールは窒素雰囲気下において、中心軸を水平にして上下に配置された一对のプレスロールの少なくとも片方のプレスロールを所定の位置まで移動させて両者の上下に配置された一对のプレスロール間の線圧は、少なくとも片方のプレスロールを所定の位置まで移動させて両者のギャップを狭め、導入された基材を通じてプレスロール間に加圧力が伝達される。この場合のプレスロール間の線圧は前記した図 3 で説明したようにプレスロール間で最適な接触状態を保持するための基材に掛かる加圧力には好ましい範囲が存在し、50 ~ 500 Kg / cm (490 N / cm ~ 4900 N / cm)、好ましくは 100 ~ 300 Kg / cm (980 N / cm ~ 2940 N / cm)、通過時間 2 ~ 5 秒間の条件下で加熱圧着することが望ましい。

【0038】

さらに使用される一对の加熱プレスロールは、プレスロールの表面粗さ (Ra) を 0.01 ~ 5 μm、好ましくは 0.1 ~ 3 μm の粗面化状態にて使用することが望ましい。プレスロールの表面粗さ (Ra) が 0.01 μm 以下では加熱ロール間から出てくる両面導体ポリイミド積層体のロール密着によるトラレが発生して走行中にシワが発生する。5 μm 以上ではロール表面の凹凸が積層体表面に転写されるので好ましくない。ロール表面を上記範囲内の粗面とするにはセラミック皮膜を溶射することで調整することができる。なお、表面粗さ (Ra) はダイヤ針による触針式表面粗さ計にて求める。

【0039】

なお図 1 で加熱プレスロール 5、6 にて片面導体積層体 1 のトップ層に導電性金属箔 (M₂) 2 を加熱圧着により積層一体化させた両面導体ポリイミド積層体 7 を形成した後は、冷却用の不活性ガス吹き付け等の冷却手段 c によって予備冷却するのが望ましいが、冷却手段 c による冷却温度は、あまりに急激に冷却した場合、積層体 7 に反りが発生し走行の妨げになり好ましくないので、200 以上でトップ層樹脂である熱可塑性ポリイミド系樹脂のガラス転移点以下の温度、好ましくは 200 ~ 300 が望ましい。

【0040】

本発明で得られる両面導体型ポリイミド積層体は、絶縁体としてのポリイミド系樹脂層の両面に導体としての導電性金属層を有し、外観が良好でシワの発生がないしかも品質バラツキもないロール巻き製品であり、高機能化する携帯電話やデジタルカメラ、ナビゲーター、その他の各種電子機器類の小型化、軽量化の進展に伴って、使用される電子配線材

10

20

30

40

50

料として好適である。

【実施例】

【0041】

以下、実施例に基づいて、本発明の実施の形態を具体的に説明する。なお、以下の実施例において、線膨張係数、片面銅張品のカール及び接着力は以下の方法で測定した。

【0042】

すなわち、線膨張係数はセイコー電子工業株式会社製サーモメカニカルアナライザー（TMA100）を用いて、250 に昇温後に10 /分の速度で冷却し、240 ~ 100 の間における平均の線膨張係数を算出して求めた。片面銅張品のカールとしては、熱処理してイミド化した後における100mm×100mmの寸法の銅張品の極率半径を測定した。

10

【0043】

片面銅張品の接着力は、JIS C5016：7.1項に順じ、導体幅3mmのパターンを使用し、銅箔を180°の方向に50mm/分の速度で引き剥がした時の値として求めた。

【0044】

また、実施例及び比較例中では以下の略号を使用した。

PMDA：無水ピロメリット酸

BTDA：3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

DDE：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

MABA：2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド。

20

【0045】

（合成例1）

ガラス製反応器に窒素を通じながらN,N-ジメチルアセトアミド2532gを仕込み、続いて攪拌下に0.5モルのDDEと0.5モルのMABAとを仕込み、その後完全に溶解させた。この溶液を10 に冷却し、反応液が30 以下の温度に保たれるように1モルのPMDAを少量ずつ添加し、添加終了後引き続いて室温で2時間攪拌を行い、重合反応を完結させた。得られたポリイミド前駆体溶液はポリマー濃度15重量%及びB型粘度計による25 でのみかけ粘度1000mPa・sであった。

【0046】

30

（合成例2）

ジアミン成分としてDDEの1モルを使用し、酸無水物成分としてBTDAの1モルを使用した以外は、合成例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調整した。得られたポリイミド前駆体溶液はポリマー濃度15重量%及びB型粘度計による25 でのみかけ粘度300mPa・sであった。

【0047】

（片面導体積層体の作製）

35μmロール状の電解銅箔（日鉱グールド社製）の粗化面にダイコーターを用いて合成例2で調整したポリイミド前駆体溶液2を12μmの厚みで均一に塗工した後、120 の熱風乾燥炉で連続的に処理し溶剤を除去した。次にこのポリイミド前駆体層の上からリバース式ロールコーターを用いて合成例1で調整したポリイミド前駆体溶液1を200μmの厚みで均一に塗工し、120 の熱風乾燥炉で連続的に処理し溶剤を除去した後、さらに合成例2で調整したポリイミド前駆体溶液2を15μmの厚みで均一に塗布し、次いで熱風乾燥炉で30分間かけて120 から360 まで昇温させて熱処理しイミド化させ、ポリイミド樹脂層の厚みが25μmで反りやカールのない平面性の良好な片面導体積層体（片面銅張品）aを得た。この片面導体積層体aの銅箔層とポリイミド樹脂層との間の180°引き剥がし強さ（JIS C-5016）を測定した結果は0.8Kg/cmであり、エッチング後のフィルムの線膨張係数は 23.5×10^{-6} （1/）であった。

40

【0048】

50

実施例 1

合成例で調整した片面導体積層体の銅張品の横幅 500 mm のロール巻きシートの樹脂面と同じ横幅寸法の 35 μ m のロール巻きシートである圧延銅箔の粗化面とを、それぞれ窒素雰囲気下のガイドロールを経由して一対の加熱プレスロール間に導入し、ロール表面温度 360 ~ 390 、プレスロール間の線圧 150 ~ 170 Kg / cm の範囲内、通過時間 2 ~ 5 秒間の範囲内に調整可能な条件下で両基材を加熱圧着可能に構成した。このとき、加熱プレスロールの外径は 300 mm、幅 800 mm で、表面付近には均一加熱手段としてナフタリンを封入したジャケット式のヒートパイプが埋め込まれ、内部の中心軸には両端と中央の三箇所に誘電加熱コイル（中央に幅 400 mm のメインコイル、その両側に幅 200 mm のサブコイル）を配置して内蔵させた構造とした。

10

【0049】

なおメインコイルとサブコイルに対し流れる電流値の配分を調整し、輻射加熱温度を調整した。なお回転速度は 4 m / min 一定とした。ここでロール表面の設定温度 360 、プレスロール間の線圧 150 Kg / cm、通過時間 3 秒間で一定に設定し、且つプレスロール内部からの中央帯域部の加熱温度を両側帯域部より種々変更することによって中央帯域部の内壁面と両側帯域部の内壁面の温度差を 0 、 10 、 14 、 20 の 4 段間に変化させた場合に得られた両面銅張品の表面状態を目視にて調査した結果を表 1 に示す。

【0050】

【表 1】

20

温度差 (°C)	両面銅張品の表面状態
0	不良（縦すじのシワ発生）
10	外観良好（シワ発生なし）
14	外観良好（シワ発生なし）
20	若干のシワ発生

30

【0051】

実施例 2

上記の実施例 1 において、ロール表面の設定温度 360 、プレスロール間の線圧 150 kg / cm、通過時間 3 秒間、且つ中央帯域部の内壁面と両側帯域部の内壁面の温度差が無い場合（0）と 10 及び 20 の場合において、それぞれセラミック皮膜を溶射させてプレスロール表面粗さ（Ra）を 0.01 以下、0.05、0.20、10.0 μ m の 4 段間に変化させた場合に得られた両面銅張品の表面状態を調査した結果を表 2 に示す。

【0052】

40

【表 2】

温度差 (°C)	Ra (μm)	両面銅張品の表面状態
0	0.01以下	不良 (複雑なシワ (トラレ) とピット発生)
	0.05	不良 (シワ発生)
	0.20	不良 (シワ発生)
	10.0	不良 (凹凸の発生)
10	0.01以下	不良 (シワ (トラレ) とピット発生)
	0.05	外観良好 (シワとピットなし)
	0.20	外観良好 (シワとピットなし) (良好)
	10.0	不良 (凹凸の発生)
20	0.01以下	不良 (シワ (トラレ) とピット発生)
	0.05	外観良好 (但し若干のシワ発生)
	0.20	外観良好 (シワとピットなし)
	10.0	不良 (凹凸の発生)

【0053】

実施例 3

上記の実施例 1 において、ロール表面の設定温度 360、中央帯域部とその両側帯域部の温度差を 10 に設定し、且つプレスロール表面粗さ (Ra) を 0.2 μm に設定した条件下でプレスロール間の線圧を 10 ~ 500 Kg/cm の範囲で変更した場合の両基材のプレスロールとの接触状態と、得られた両面銅張品の表面状態を調査した。その結果、線圧 50 ~ 300 Kg/cm の条件下でのプレスロールとの接触状態は最適であり、且つ得られた積層一体化品の表面にはシワの発生のない、しかも品質バラツキもないロール巻き製品として安定生産が可能であることが確認できた。一方線圧 10 kg/cm 以下の場合には、プレスロールがクラウン状態のため両基材とプレスロールとの接触状態は若干の隙間が認められ、且つ得られた積層一体化品の表面には多数のシワの発生が認められた。また線圧 500 Kg/cm 以上の場合には、圧力過剰のため両プレスロールとの中央部に空洞が発生し、且つ得られた積層一体化品の表面には多数の縦シワの発生が認められた。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】本発明の両面導体ポリイミド積層体の製造方法を示す概略フローである。

【図 2】a) はロールと基材の理想的な接触状態、(b) はロールが傾斜してロールと基材の接触不良状態を示す説明図である。

【図 3】(a) ~ (d) はロールの中央帯域部のクラウン形状とロール間の加圧力を変化させた場合の基材との接触状態を示す説明図である。

【図 4】プレスロールの一例を示す概略の縦断面図である。

【符号の説明】

【0055】

- 1 片面導体積層体
- 2 導電性金属箔
- 3 ガイドロール
- 4 ガイドロール
- 5 加熱プレスロール
- 6 加熱プレスロール
- 7 両面導体ポリイミド積層体
- 8 ガイドロール
- 9 ロール巻き製品
- 10 窒素ガス雰囲気の処理室
- 11 窒素シール機構
- 12 中心軸
- 13 回転支持部材（ベアリング）
- 14 片側加熱手段
- 15 中央部加熱手段
- 16 片側加熱手段
- 17 ヒートパイプ

10

【要約】

20

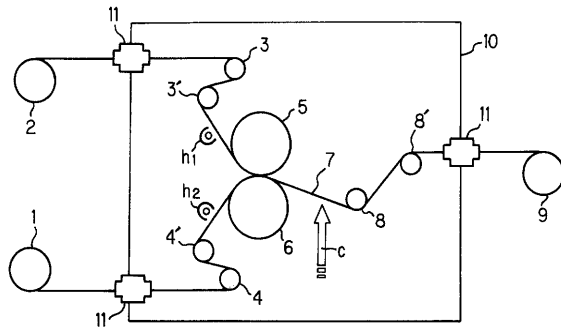
【課題】 縦じわ等の外観不良のない品質の安定した両面導体ポリイミド系積層体をロール巻き状態にて連続製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリイミド系絶縁体層を接着剤なしに加熱硬化して積層させた片面導体積層体と導電性金属箔とからなる基材を連続的にプレスロール間に導入し、導電性金属箔を加熱圧着により積層一体化させる両面導体ポリイミド積層体の製造方法において、上記プレスロールは表面温度均一化手段と中央帯域部及び両側帯域部に異なる熱膨張を生じさせる内部からの加熱制御手段を備えており、上記加熱制御手段によって中央帯域部の内壁面を両側帯域部の内壁面より5～20℃高温に加熱することによってプレスロールのギャップ調整時の微妙な傾きによる加圧力の不均一化を中央帯域部の熱膨張によって自動的に修正させつつ加熱圧着し積層一体化させることを特徴とする連続製造方法。

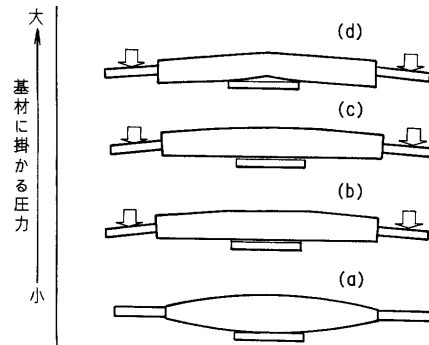
30

【選択図】 図1

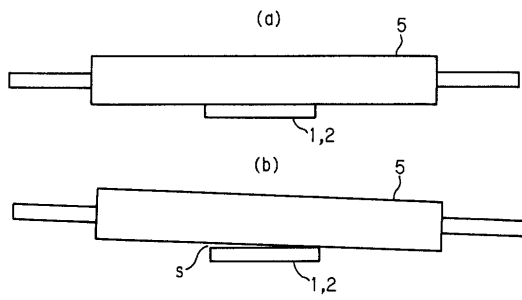
【図 1】



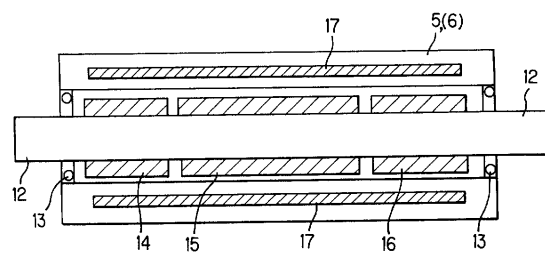
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 井伊 正一
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社 電子材料事業部内
- (72)発明者 重松 義浩
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社 木更津製造所内
- (72)発明者 日笠山 伊知郎
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社 木更津製造所内
- (72)発明者 菅野 勝浩
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社 木更津製造所内
- (72)発明者 中川 雄次郎
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社 木更津製造所内

審査官 川端 康之

- (56)参考文献 特開2003-200496(JP,A)
特開2004-358678(JP,A)
特開2001-239585(JP,A)
特開平11-300887(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B32B1/00-35/00
B29C63/00-65/82
H05K3/00