

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/000562 A1

(51) 国際特許分類: **B29C 65/48**, B32B 15/08, H01L 21/60

1 番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008788

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 16 日 (16.06.2004)

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-181236 2003 年 6 月 25 日 (25.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 薄 雅浩 (USUKI, Masahiro) [JP/JP]; 〒3140102 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 Ibaraki (JP). 相澤 道生 (AIZAWA, Michio) [JP/JP]; 〒3140102 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 Ibaraki (JP). 星田 繁宏 (HOSHIDA, Shigehiro) [JP/JP]; 〒3140102 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 Ibaraki (JP). 天野 正 (AMANO, Tadashi) [JP/JP]; 〒3140102 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLEXIBLE METAL FOIL-POLYIMIDE LAMINATE

(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) Abstract: A method for producing a flexible metal foil-polyimide laminate is characterized in that after bonding a metal foil and a polyimide film via a heat-resistant adhesive by hot roll pressing, the remaining solvent in the adhesive layer is removed and the adhesive is heat-cured by a heat treatment.

(57) 要約: 耐熱性接着剤を介して、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、加熱処理により接着剤層の残溶剤を除去し、熱硬化す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を提供する。



WO 2005/000562 A1

明 細 書

フレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法

技術分野

- 5 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。

背景技術

- 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、例えば、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、例えば、特開平2-180682号、特開平2-180679号、特開平1-245586号、特開平2-122697号公報に開示されて
- 15 いる。

- 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て硬化
- 20 する必要があるので、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。

- そこで、導体上に熱可塑性ポリイミドを形成してから貼り合わせる方法が、例えば、特開平1-244841号、特開平6-190967号公報に開示されている。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
- 25

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貼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。

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、
5 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。

発明の開示

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
10 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。

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
15 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。

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。

20 （１）耐熱性接着剤を介して、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、加熱処理により接着剤層の残溶剤を除去し、熱硬化す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。

（２）耐熱性接着剤が、ラミネートの時点において、イミド化率5%未満であるポリアミック酸からなる上記金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

25 （３）耐熱性接着剤が、ラミネートの時点において、溶剤含量3～50質量%のポリアミック酸である上記フレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

（４）ラミネートの時点において、溶剤を3～50質量%含有した耐熱性接着剤の軟化点が150℃以下である上記フレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

(5) 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である上記フレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

- 5 (6) 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以下である上記フレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。

- (7) 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フレキシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。
- 10

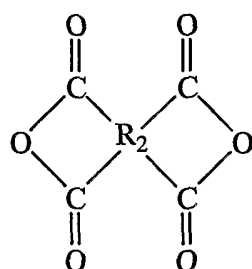
発明を実施するための最良の形態

- 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、
- 15

- 鐘淵化学工業(株)製 商品名: アピカル
20 東レ・デュポン社製 商品名: カプトン
等が使用し得る。

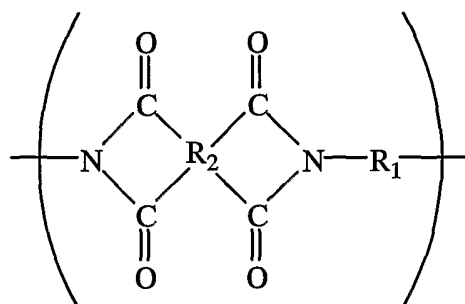


- (式中、R₁は脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族が直接又は架橋員により連結された非縮合環式芳香族基からなる群より選ばれる2価の基を示す。)
- 25



(II)

(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。)



(III)

5

(式中、 R_1 、 R_2 は上記の通り。)

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、
 10 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,
 15 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'-
 20 -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
 5 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
 10 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- (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-
 15 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
 20 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
 エノキシ) 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
 25 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- α , α -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- α , α -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) - α , α -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) - α , α -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。

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
 10 おいて、例えば、 R_2 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、 R_2 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、 R_2 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、 R_2 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
 15 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、 R_2 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
 20 ニルテトラカルボン酸二無水物、 R_2 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
 25 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。

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 、特には12~25 μm である。

5 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
10 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。

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10~3
15 5 μm 、特には18~35 μm である。

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。

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
20 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。

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',
25 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]プロパン、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。

10 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-
15 - (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、
20 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)ジフェニル、ジアミノアントラキノン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニル、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
25 オロプロパン、2, 2-ビス[4-(p-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

- ーアミノフェノキシ) - 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
5 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,
10 3'-ジ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。
- 15 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。
- 20 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
25 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10～4

0℃、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。

- 5 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
- 10 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。

- 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5μm以下、より好ましくは2~5μm、更に好ましくは2~4μm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
- 15 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。

- 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
- 25 接着剤に用いることができる。

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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\sim35\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $18\sim35\text{ }\mu\text{m}$ の圧延銅箔が好ましく、ポリイミドフィルムは $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $12\sim75\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $12\sim25\text{ }\mu\text{m}$ のカプトンタイプが好ましく、ポリアミック酸を塗布する厚さは、イミド化後の厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるようにワニス塗布するのが好ましい。圧延銅箔の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 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。

また、ポリイミドフィルムは、上述したように、特性上 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上のカプトン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 $5\text{ }\mu\text{m}$ 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。

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 $3\sim50$ 質量%、好ましくは $3\sim10$ 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°C 以下、より好ましくは $80\sim120^{\circ}\text{C}$ で適宜乾燥すればよい。

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°C 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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

25 [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℃を超えないように除々に添加した。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0.8 dl/gであった（ウベローデ粘度管使用、0.5 g/dl濃度、30℃での粘度）。

5 積層板の作成

30 cm×25 cmにカットした35 μm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を、液の厚さで60 μmとなるようにアプリケーションにより塗工し、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30 cm×25 cmにカットした厚さ25 μmアピカルNP I（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℃×15 kg/cm×4 m/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℃×4 hr、250℃×1 hr、350℃×1 hr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35 μm、ポリイミド層30 μmであった。

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。

$$(\text{塗工したワニス重量} - \text{乾燥後の減量}) \times 100 / \text{塗工したワニス重量}$$

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（セイコー電子工業（株）製）を用い、DSC測定の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C=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 C6471に準拠して、1 mm巾の回路を作成したサンプルを、引張速度50 mm/分で引き剥がし、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。

[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、
 5 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。

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 (℃)	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℃×30s)	○	○	×	○

10

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
 15 できる。

請 求 の 範 囲

1. 耐熱性接着剤を介して、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、加熱処理により接着剤層の残溶剤を除去し、熱硬化すること
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。
- 5 2. 耐熱性接着剤が、ラミネートの時点において、イミド化率5%未満であるポリアミック酸からなる請求項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。
3. 耐熱性接着剤が、ラミネートの時点において、溶剤含量3～50質量%のポリアミック酸である請求項1又は2記載のフレキシブル金属箔ポリイミド積層板
10 の製造方法。
4. ラミネートの時点において、溶剤を3～50質量%含有した耐熱性接着剤の軟化点が150℃以下である請求項3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。
5. 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
15 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である請求項1乃至4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。
6. 金属箔が10 μ m以上の圧延銅箔、ポリイミドフィルムが12 μ m以上でかつ耐熱性接着剤層が5 μ m以下である請求項1乃至5のいずれか1項記載のフレ
20 キシブル金属箔ポリイミド積層板の製造方法。
7. 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乃至6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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B29C65/48, B32B15/08, H01L21/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B29C65/48, B32B15/08, H01L21/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 10-335768 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 December, 1998 (18.12.98), Par. Nos. [0012] to [0016] (Family: none)	1, 4, 6-7 3, 5 2
Y	JP 5-74242 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Claims; Par. Nos. [0006] to [0007], [0011] (Family: none)	3, 5
A	JP 7-193349 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 28 July, 1995 (28.07.95), Claims; Par. No. [0071] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2004 (16.09.04)Date of mailing of the international search report
05 October, 2004 (05.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008788

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-99282 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 April, 1988 (30.04.88), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 11-300887 A (Ube Industries, Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2001-191467 A (Kaneka Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2000-22288 A (Sony Chemicals Corp.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C65/48, B32B15/08, H01L21/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C65/48, B32B15/08, H01L21/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-335768 A (信越化学工業株式会社)	1, 4, 6-7
Y	1998. 12. 18, 段落【0012】～【0016】	3, 5
A	(ファミリーなし)	2
Y	JP 5-74242 A (住友ベークライト株式会社)	3, 5
	1993. 03. 26, 特許請求の範囲, 段落【0006】～【0007】, 段落【0011】 (ファミリーなし)	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 09. 2004

国際調査報告の発送日

05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉江 渉

4F

9441

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-193349 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 07. 28, 特許請求の範囲, 段落【0071】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 63-99282 A (日立化成工業株式会社) 1988. 04. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-300887 A (宇部興産株式会社) 1999. 11. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-191467 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001. 07. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-22288 A (ソニーケミカル株式会社) 2000. 01. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7