

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5430563号  
(P5430563)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8L 63/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 63/00	A
<b>HO5K 3/46</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5K 3/46	B
<b>CO8G 59/20</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5K 3/46	G
<b>CO8L 79/08</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5K 3/46	T
		CO8G 59/20	

請求項の数 9 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-514487 (P2010-514487)	(73) 特許権者	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(86) (22) 出願日	平成21年5月26日(2009.5.26)	(74) 代理人	100124327 弁理士 吉村 勝博
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/059591	(72) 発明者	佐藤 哲朗 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属 鉱業株式会社 総合研究所内
(87) 国際公開番号	W02009/145179	(72) 発明者	松島 敏文 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属 鉱業株式会社 総合研究所内
(87) 国際公開日	平成21年12月3日(2009.12.3)	(72) 発明者	白井 武志 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属 鉱業株式会社 総合研究所内
審査請求日	平成24年2月27日(2012.2.27)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-136844 (P2008-136844)		
(32) 優先日	平成20年5月26日(2008.5.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内層フレキシブルプリント配線板の表面に外層用プリント配線板を張り合わせるための接着層を形成するために用いる樹脂組成物において、

以下のA成分～E成分の各成分を含み、以下のF成分を任意の成分として含む得ることを特徴とした多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物。

A成分： エポキシ当量が200以下で、室温で液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂の群から選ばれる1種又は2種以上からなるエポキシ樹脂。

B成分： 高耐熱性エポキシ樹脂。

C成分： リン含有した難燃性エポキシ樹脂。

D成分： 沸点が50～200の範囲にある溶剤に可溶性を備える液状ゴム成分で変成したゴム変成ポリアミドイミド樹脂。

E成分： ビフェニル型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂の1種又は2種以上からなる樹脂硬化剤。

F成分： エポキシ樹脂との反応性を有さないリン含有難燃剤。

【請求項2】

樹脂組成物重量を100重量部としたとき、

A成分が3重量部～20重量部、B成分が3重量部～30重量部、C成分が5重量部～50重量部、D成分が10重量部～40重量部、E成分が20重量部～35重量部、F成

分が0重量部～7重量部であり、

樹脂組成物重量を100重量%としたとき、C成分由来のリン原子を0.5重量%～3.0重量%の範囲含有するものである請求項1に記載の多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂組成物。

【請求項3】

前記D成分は、沸点が50～200の範囲にあるメチルエチルケトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドの群から選ばれる1種の単独溶剤又は2種以上の混合溶剤に可溶性性質を備える液状ゴム成分で変成したゴム変成ポリアミドイミド樹脂である請求項1又は請求項2に記載の多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物。

10

【請求項4】

前記D成分であるゴム変成ポリアミドイミド樹脂は、ポリアミドイミドとゴム性樹脂とを反応させることで得られるものである請求項1～請求項3のいずれかに記載の多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1～請求項4のいずれかに記載の樹脂組成物に溶剤を加えて、樹脂固形分量が30重量%～70重量%の範囲に調製し、

MIL規格におけるMIL-P-13949Gに準拠して測定したときのレジンフローが1%～30%の範囲にある半硬化樹脂膜の形成が可能なることを特徴とする樹脂ワニス。

【請求項6】

銅箔の表面に樹脂層を備えた樹脂付銅箔において、

当該樹脂層は、請求項1～請求項4のいずれかに記載の多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物を用いて形成したことを特徴とした多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔。

20

【請求項7】

前記銅箔の樹脂層を形成する表面は、シランカップリング剤処理層を備えるものである請求項6に記載の多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔。

【請求項8】

請求項6又は請求項7に記載の多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔の製造方法であって、

30

以下の工程a、工程bの手順で樹脂層の形成に用いる樹脂ワニスを調製し、当該樹脂ワニスを銅箔の表面に塗布し、乾燥させることで10 $\mu$ m～50 $\mu$ mの厚さの半硬化樹脂膜として樹脂付銅箔とすることを特徴とする多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔の製造方法。

工程a： A成分が3重量部～20重量部、B成分が3重量部～30重量部、C成分が5重量部～50重量部、D成分が10重量部～40重量部、E成分が20重量部～35重量部、F成分が0重量部～7重量部の範囲において、各成分を混合して、C成分由来のリン原子を0.5重量%～3.0重量%の範囲含有する樹脂組成物とする。

工程b： 前記樹脂組成物を、有機溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分量が30重量%～70重量%の樹脂ワニスとする。

40

【請求項9】

請求項1～請求項4のいずれかに記載の多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物を用いて得られることを特徴とする多層フレキシブルプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本件出願に係る発明は、多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物、この樹脂組成物から得られる樹脂ワニス、当該樹脂ワニスで樹脂層を形成した樹脂付銅箔、当該樹脂付銅箔の製造方法及び多層フレキシブルプリント配線板に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

近年は、電子機器類の高機能化、コンパクト化の要求が顕著であり、電子信号の供給に用いるプリント配線板にも小型化が望まれている。プリント配線板には、板状の硬質のリジッド基板と、折り曲げ性を備えるフレキシブルプリント配線板とに大別される。このリジッド配線板に関しては、その多層化が容易であり、早くから多層化して基板サイズの小小型化が図られてきた。しかし、近年では、フレキシブルプリント配線板にも小型化が要求されるため、特許文献 1 に記載されているように、リジッドプリント配線板と同様の多層化が求められる。

## 【 0 0 0 3 】

この特許文献 1 に開示の多層フレキシブルプリント配線板は、回路パターンを形成した内層基板と、他の内層基板又は金属箔とをボンディングシートを介して張り合わせることで、積層した境界面に位置する内層回路パターンによる凹凸を平坦化する緩衝層としての樹脂層を形成させる目的でボンディングシートを用いている。このボンディングシートは、エポキシ樹脂あるいはアクリル樹脂を主成分とする樹脂からなるものが知られていた。ところが、このボンディングシートを用いて形成した樹脂層は、剛性がなく機械的強度が小さく脆いという問題があった。

## 【 0 0 0 4 】

また、特許文献 2 では、加工時に接着樹脂の粉落ちが少なく、また成形が容易なフレキシブルプリント配線板用熱硬化性接着シート (= ボンディングシート) を開示している。このフレキシブルプリント配線板用熱硬化性接着シートは、織布または不織布である基材と接着樹脂組成物とからなり、前記接着樹脂組成物が、( A ) 一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、( B ) 前記 ( A ) のエポキシ樹脂と共通の溶媒に可溶なポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、フェノキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂、及び ( C ) エポキシ樹脂硬化剤 (ただし、前記 ( A ) のエポキシ樹脂と前記 ( B ) の熱可塑性樹脂の重量比は 2 0 : 8 0 ~ 7 0 : 3 0 である) を含有することを特徴とするものである。

## 【 0 0 0 5 】

特許文献 3 には、コア材として第 1 のフレキシブル基板を用い、該コア材にカバーレイを介してリジッド基板が積層されてなる多層リジッドフレキシブル配線板において、前記カバーレイの代わりに、接着機能を有する屈曲性絶縁材料が使用されてなることを特徴とする多層リジッドフレキシブル配線板が開示されており、前記屈曲性絶縁材料に接着剤付き樹脂フィルムを用いることが開示されている。

## 【 0 0 0 6 】

特許文献 3 に開示の多層リジッドフレキシブル配線板は、リジッドプリント配線板を製造する原料とフレキシブルプリント配線板とを製造する原料とを組み合わせ製造し、フレキシブルプリント配線板をコア材として、リジッド基板を一体化して、フレキシブル部分とリジッド部分とが形成されたものである。例えば、特許文献 3 の図 7 にも一例が示されている。このときコア材に用いるフレキシブルプリント配線板の両面に形成した導体回路の保護が必要になる。係る場合、通常は、カバーレイフィルムでコア材表面を覆うが、特許文献 3 に開示の発明では、上述の樹脂層で被覆することで、カバーレイフィルムの省略ができるとしている。

## 【 0 0 0 7 】

そして、この接着剤付き樹脂フィルムの樹脂層の形成には、屈曲性を有する柔軟な樹脂として、特許文献 4 に開示されているような、ハロゲンフリーのエポキシ樹脂組成物等を用いることが開示されている。このときのエポキシ樹脂組成物には、リン含有化合物により難燃性が付与され、架橋ゴムやポリビニルアセタール樹脂等を添加することにより、柔軟性を付与している。そして、より柔軟性を得るためには、エラストマー成分であるアクリロニトリルブタジエンゴム ( N B R )、S B R、B R、I R、E P M、E P D M、C R、ブチルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、多硫化ゴム、水素化ニトリルゴム、ポリエーテル系特殊ゴム、フッ素ゴム、4 フッ化エチレンプロピレンゴム、アクリルゴム、エ

10

20

30

40

50

ピクロヒドリソグム、プロピレンオキサソドグム、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレンアクリルソグム等を用いることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平05 - 037153号公報

【特許文献2】特開2005 - 336287号公報

【特許文献3】特開2006 - 93647号公報

【特許文献4】特許第3320670号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献1に開示のボンディングシートは、エポキシ樹脂あるいはアクリル樹脂を主成分とするものであり、このボンディングシートを用いて形成した樹脂層は、剛性がなく機械的強度が小さく脆いという問題があり、繰り返しの屈曲動作が要求される多層フレキシブルプリント配線板での使用が困難であった。また、ボンディングシートを用いると、一旦樹脂シートを形成する必要があるため、その厚さを薄くすることに限界があった。その結果、ボンディングシートを用いる限り、多層フレキシブルプリント配線板の厚さを薄くすることにも限界があった。

【0010】

20

また、上記特許文献2に開示の樹脂組成を、織布または不織布等の骨格材を含んでない樹脂層の形成に転用しようとしても、エポキシ樹脂と組み合わせてフェノキシ樹脂等の熱可塑性樹脂を用いると、硬化後の樹脂層としての柔軟性に欠け、多層化する際の他の絶縁層構成材料との膨張収縮挙動に追従できず、硬化後の樹脂層にクラックが生じる等の不具合が発生する。

【0011】

更に、特許文献3に開示の接着剤付き樹脂フィルム及び特許文献4に開示のハロゲンフリーのエポキシ樹脂組成物を、特許文献1及び特許文献2に記載されている如き、通常が多層フレキシブルプリント配線板の樹脂層の形成材料に転用することを考えても、その硬化した後の接着剤層は、硬く脆くなるためフレキシビリティに欠け、多層化する際の他の絶縁層構成材料との膨張収縮挙動に追従できず、硬化後の樹脂層にクラックが生じる等の不具合が発生する。

30

【0012】

以上のことから、多層フレキシブルプリント配線板の厚さを薄くすることが容易で、且つ、多層化のプロセスで不具合の生じないフレキシビリティに富んだ樹脂層を形成することが望まれてきた。

【課題を解決するための手段】

【0013】

そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、樹脂付銅箔の樹脂層を、以下に述べる樹脂組成物で構成し、この樹脂付銅箔を多層フレキシブルプリント配線板の製造に用いることで、上記課題を解決できることに想到したのである。以下、本件発明に関して説明する。

40

【0014】

多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物：本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物は、内層フレキシブルプリント配線板の表面に外層用プリント配線板を張り合わせるための接着層を形成するために用いる樹脂組成物であり、以下のA成分～E成分の各成分を含み、以下のF成分を任意の成分として含み得ることを特徴としたものである。

【0015】

A成分：エポキシ当量が200以下で、室温で液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂

50

、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂の群から選ばれる1種又は2種以上からなるエポキシ樹脂。

B成分：高耐熱性エポキシ樹脂。

C成分：リンを含有した難燃性エポキシ樹脂。

D成分：沸点が50～200の範囲にある溶剤に可溶性を備える液状ゴム成分で変成したゴム変成ポリアミドイミド樹脂。

E成分：ビフェニル型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂の1種又は2種以上からなる樹脂硬化剤。

F成分：エポキシ樹脂との反応性を有さないリン含有難燃剤。

【0016】

本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂ワニス：本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂ワニスは、上述の樹脂組成物に溶剤を加えて、樹脂固形分量が30重量%～70重量%の範囲に調製し、MIL規格におけるMIL-P-13949Gに準拠して測定したときのレジンフローが1%～30%の範囲にある半硬化樹脂膜の形成が可能なることを特徴とするものである。

10

【0017】

本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔：本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔は、銅箔の表面に半硬化の樹脂層を備えた樹脂付銅箔であり、当該樹脂層は、上述の多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物を用いて形成したことを特徴とするものである。

20

【0018】

なお、本件発明に係る樹脂付銅箔は、銅箔と半硬化の樹脂層との間に、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、フェノキシ樹脂、アラミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂の1種又は2種以上の混合樹脂からなる補助樹脂層を、半硬化の樹脂層を形成する前に形成して、可撓性の改善を図ることも可能である。

【0019】

本件発明に係る樹脂付銅箔の製造方法：本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔の製造方法は、以下の工程a、工程bの手順で樹脂層の形成に用いる樹脂ワニスを調製し、当該樹脂ワニスを銅箔の表面に塗布し、乾燥させることで10μm～50μmの厚さの半硬化樹脂膜として樹脂付銅箔とすることを特徴とするものである。

30

【0020】

工程a：A成分が3重量部～20重量部、B成分が3重量部～30重量部、C成分が5重量部～50重量部、D成分が10重量部～40重量部、E成分が20重量部～35重量部、F成分が0重量部～7重量部の範囲において、各成分を混合して、C成分由来のリン原子を0.5重量%～3.0重量%の範囲含有する樹脂組成物とする。

工程b：前記樹脂組成物を、有機溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分量が30重量%～70重量%の樹脂ワニスとする。

【0021】

本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板：本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板は、上述の多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物を用いて得られることを特徴としたものである。

40

【発明の効果】

【0022】

本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物は、樹脂ワニスに加工して、多層フレキシブルプリント配線板の製造プロセスで絶縁層を構成する樹脂層として用いても、硬化後に十分なフレキシビリティに富んだものになるため、高品質の多層フレキシブルプリント配線板の提供を可能とする。また、本件発明に係る樹脂付銅箔は、前記樹脂組成物及び樹脂ワニスを用いるものである。そして、ボンディングシート等の樹脂シートを使用する場合に比べ、この樹脂付銅箔の形態で用いることで樹脂層を

50

薄くでき、且つ、多層化プロセスにおいて硬化した樹脂層のフレキシビリティが無いが為に生じる不具合も抑制できる。従って、多層フレキシブルプリント配線板を製造する際の層間絶縁層の厚さを薄くすることができ、高品質の多層フレキシブルプリント配線板の提供が可能になる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本件発明に係る実施の形態に関して、各項目毎に説明する。

【0024】

<多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物の形態>

本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物は、内層コア材となる内層フレキシブルプリント配線板の表面に外層用プリント配線板を張り合わせるための接着層を形成するために用いる樹脂組成物である。例えば、内層フレキシブルプリント配線板として、ポリイミド樹脂フィルムを基材として用い、この両面に回路を設け、且つ、必要に応じて両面の回路間の導通をビアホール等の手段で確保したものをを用いる。そして、この内層フレキシブルプリント配線板の両面若しくは片面側に、絶縁層を介して新たな外層導体層を設ける。その後、外層に位置する外層導体層をエッチング加工して外層回路を形成する。この場合において、外層導体層の形成には、内層フレキシブルプリント配線板の両面若しくは片面に、接着剤層を設け、その上にプリプレグを載置して、その上に銅箔等の金属箔を配して、熱間プレス加工することで、所謂4層銅張積層板の状態とし、外層導体層をエッチング加工して多層フレキシブルプリント配線板となる。また、内層フレキシブルプリント配線板の両面若しくは片面に、樹脂付銅箔を配して、熱間プレス加工することで、所謂4層銅張積層板の状態とし、外層導体層をエッチング加工して多層フレキシブルプリント配線板となる。前者を「多層リジッドフレキシブルプリント配線板」、後者を「多層フレキシブルプリント配線板」と区分して表現する場合もあるが、一般的には両者が混在している場合があり、本件発明で言う多層フレキシブルプリント配線板は、後者の概念のものであることを明記しておく。また、ここで例示した、4層以上のプリント配線板も含む概念であることを、念のために記載しておく。

【0025】

従って、樹脂付銅箔の樹脂層を、以下に述べるA成分～E成分の各成分を基本構成成分として含むことを特徴とした樹脂組成物で構成するのである。以下、各成分毎に説明する。

【0026】

A成分は、エポキシ当量が200以下で、室温で液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂の群から選ばれる1種又は2種以上からなるエポキシ樹脂である。ここで、ビスフェノール系エポキシ樹脂を選択使用しているのは、後述するD成分(ゴム変成ポリアミドイミド樹脂)との相性が良く、半硬化状態での樹脂膜に適度なフレキシビリティの付与が容易だからである。そして、エポキシ当量が200を超えると、樹脂が室温で半固形となり、半硬化状態でのフレキシビリティが減少するので好ましくない。更に、上述のビスフェノール系エポキシ樹脂であれば、1種を単独で用いても、2種以上を混合で用いても構わない。しかも、2種以上を混合して用いる場合には、その混合比に関しても特段の限定はない。

【0027】

このエポキシ樹脂は、樹脂組成物を100重量部としたとき、3重量部～20重量部の配合割合で用いることが好ましい。当該エポキシ樹脂が3重量部未満の場合には、熱硬化性を十分に発揮せず内層フレキシブルプリント配線板とのバインダーとしての機能も、樹脂付銅箔としての銅箔との密着性も十分に果たし難くなる。一方、20重量部を超えると、他の樹脂成分とのバランスから樹脂ワニスとしたときの粘度が高くなり、樹脂付銅箔を製造するとき、銅箔表面へ均一な厚さでの樹脂膜の形成が困難となる。しかも、後述するD成分(ゴム変成ポリアミドイミド樹脂)との添加量を考慮すると、硬化後の樹脂層として十分な靱性が得られなくなる。

10

20

30

40

50

## 【0028】

B成分は、所謂ガラス転移点の高い「高耐熱性エポキシ樹脂」である。ここで言う「高耐熱性エポキシ樹脂」は、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂であることが好ましい。そして、このB成分は、樹脂組成物を100重量部としたとき、3重量部～30重量部の範囲で用いることが好ましい。B成分が3重量部未満の場合には、樹脂組成物の高Tg化が全く図れない。一方、B成分が30重量部を超える場合には、硬化後の樹脂が脆くなり、フレキシビリティが完全に損なわれるためフレキシブルプリント配線板用途として好ましくない。より好ましくは、B成分は、10重量部～20重量部の範囲で用いることで、樹脂組成物の高Tg化と硬化後の樹脂の良好なフレキシビリティとを安定して両立できる。

10

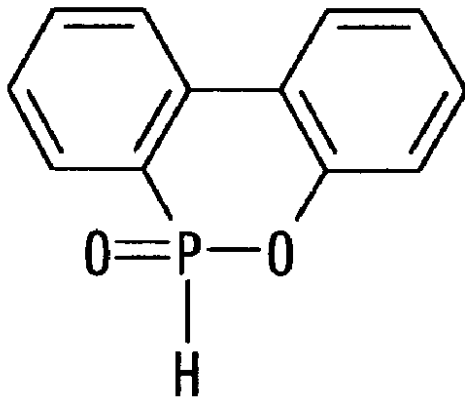
## 【0029】

C成分としては、所謂ハロゲンフリー系の難燃性エポキシ樹脂であり、リン含有難燃性エポキシ樹脂を用いる。リン含有難燃性エポキシ樹脂とは、エポキシ骨格の中にリンを含んだエポキシ樹脂の総称である。そして、本件出願に係る樹脂組成物のリン原子含有量を、樹脂組成物重量を100重量%としたとき、C成分由来のリン原子を0.5重量%～3.0重量%の範囲とできるリン含有難燃性エポキシ樹脂であれば、いずれの使用も可能である。しかしながら、分子内に2以上のエポキシ基を備える9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド誘導体であるリン含有難燃性エポキシ樹脂を用いることが、半硬化状態での樹脂品質の安定性に優れ、同時に難燃性効果が高いため好ましい。参考のために、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドの構造式を化1に示す。

20

## 【0030】

## 【化1】



30

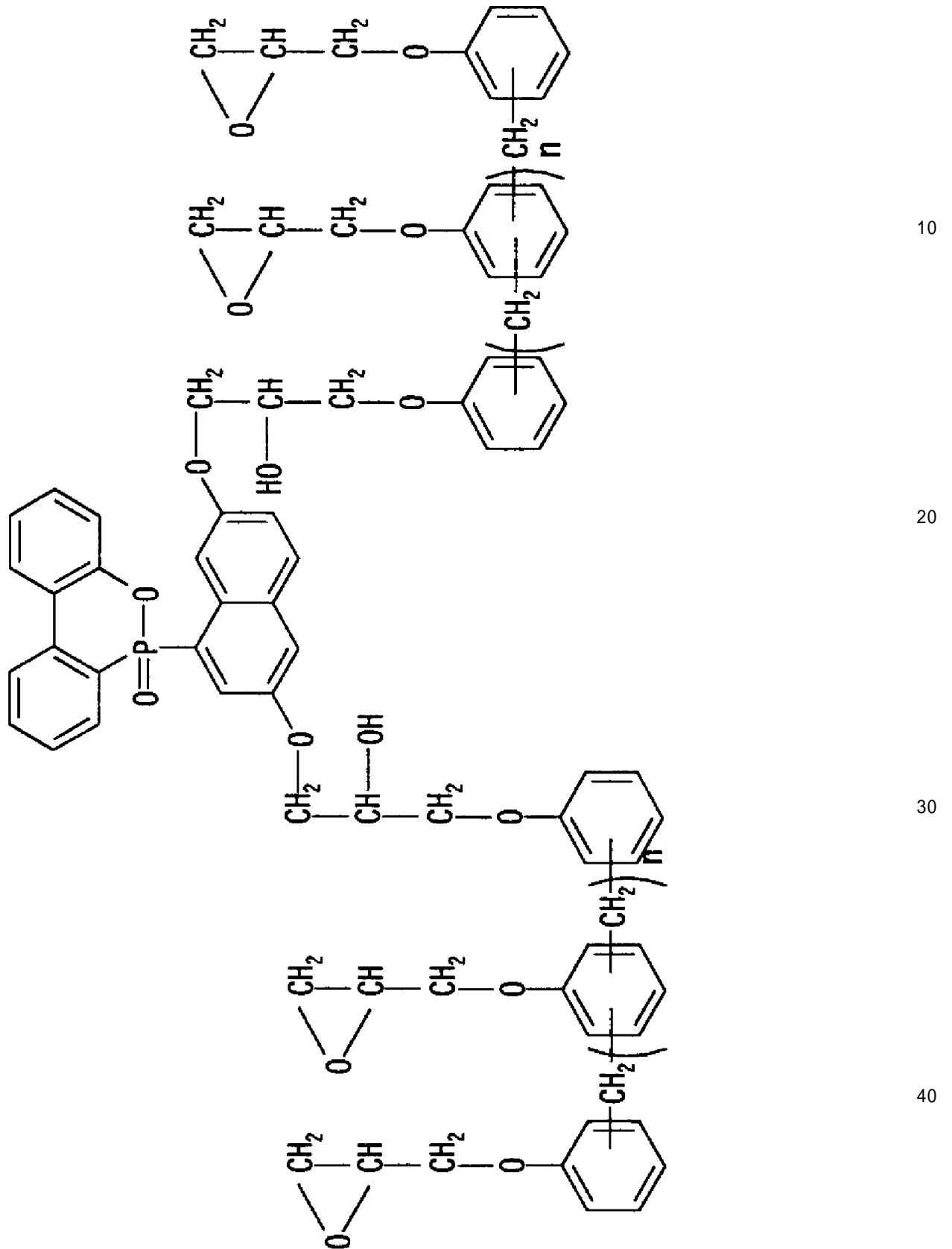
## 【0031】

そして、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド誘導体であるリン含有難燃性エポキシ樹脂を具体的に例示すると、化2に示す構造式を備える化合物の使用が好ましい。半硬化状態での樹脂品質の安定性に優れ、同時に難燃性効果が高いため好ましい。

40

## 【0032】

【化2】



【0033】

また、C成分のリン含有難燃性エポキシ樹脂として、以下に示す化3に示す構造式を備える化合物も好ましい。化2に示すリン含有難燃性エポキシ樹脂と同様に、半硬化状態での樹脂品質の安定性に優れ、同時に高い難燃性の付与が可能であるため好ましい。

50

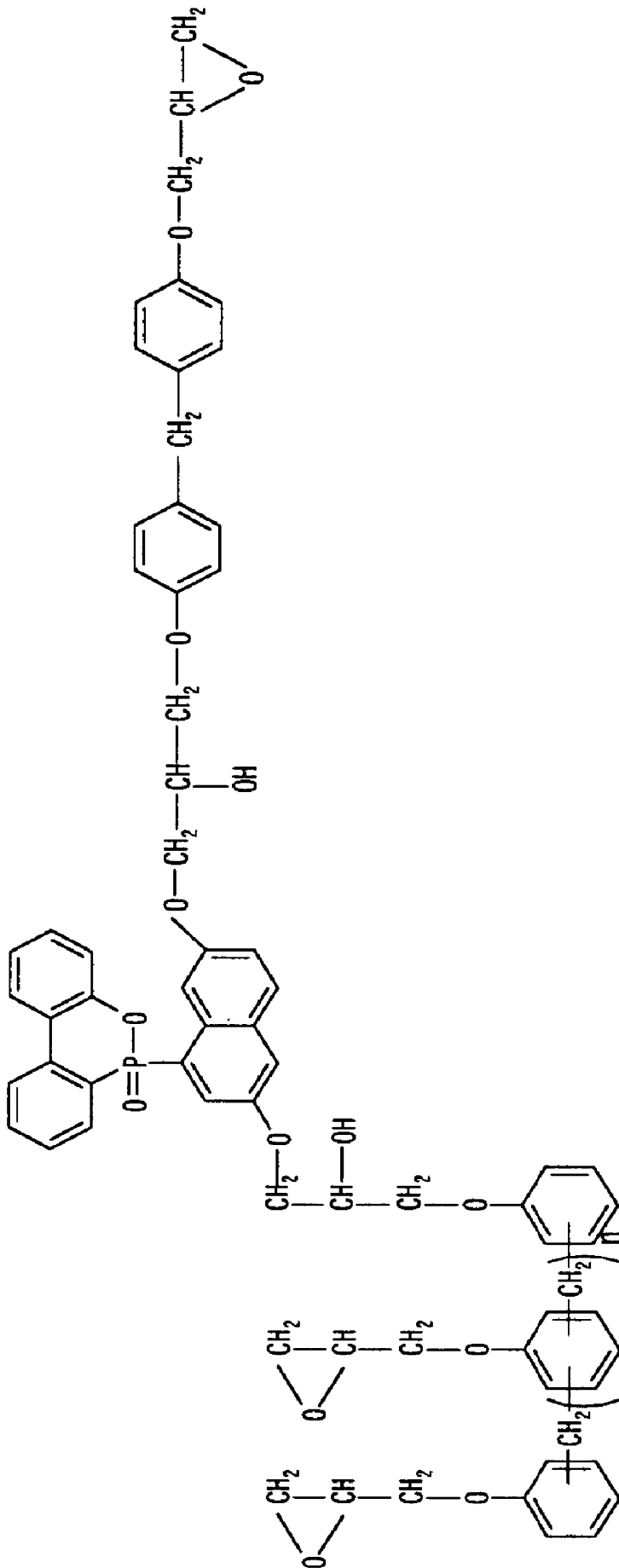


## 【 0 0 3 5 】

更に、C成分のリン含有難燃性エポキシ樹脂として、以下に示す化4に示す構造式を備える化合物も好ましい。化2及び化3に示すリン含有難燃性エポキシ樹脂と同様に、半硬化状態での樹脂品質の安定性に優れ、同時に高い難燃性の付与が可能であるため好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

【化 4】



10

20

30

40

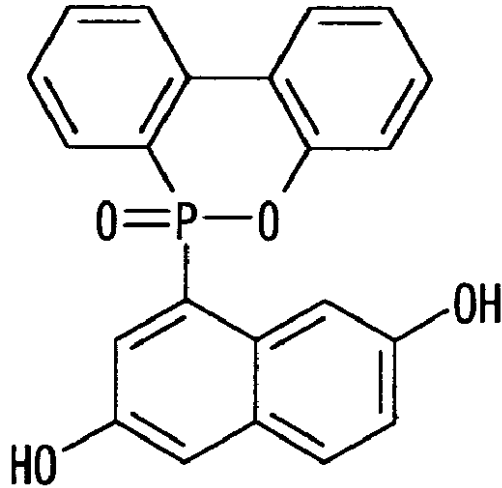
【 0 0 3 7 】

50

この9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドからの誘導体として得られるエポキシ樹脂は、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドにナフトキノンやヒドロキノンと反応させて、以下の化5(HCA-NQ)又は化6(HCA-HQ)に示す化合物とした後に、そのOH基の部分にエポキシ樹脂を反応させてリン含有難燃性エポキシ樹脂としたものが挙げられる。

【0038】

【化5】

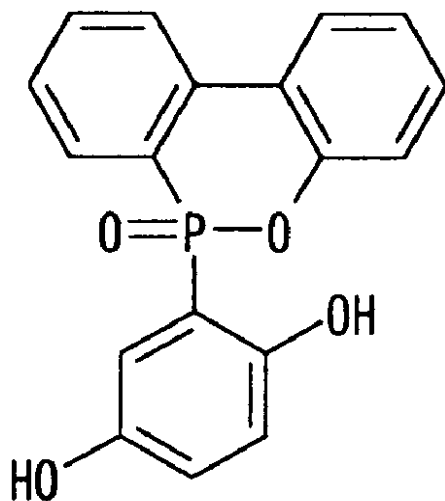


10

20

【0039】

【化6】



30

40

【0040】

ここでリン含有難燃性エポキシ樹脂を用いる場合の樹脂組成物は、C成分としてのリン含有難燃性エポキシ樹脂の1種類を単独で用いても、2種類以上のリン含有難燃性エポキシ樹脂を混合して用いても構わない。但し、C成分としてのリン含有難燃性エポキシ樹脂の総量を考慮して、樹脂組成物重量を100重量%としたとき、C成分由来のリン原子を0.5重量%~3.0重量%の範囲となるように添加することが好ましい。リン含有難燃性エポキシ樹脂は、その種類によりエポキシ骨格内に含有するリン原子量が異なる。そこで、上述のようにリン原子の含有量を規定して、C成分の添加量に代える事が可能である。但し、C成分は、通常、樹脂組成物を100重量部としたとき、5重量部~50重量部の範囲で用いられる。C成分が5重量部未満の場合には、他の樹脂成分の配合割合を考慮

50

すると、C成分由来のリン原子を0.5重量%以上とすることが困難になり、難燃性を得ることが出来ない。一方、C成分が50重量部を超えるようにしても、難燃性向上効果も飽和すると同時に、硬化後の樹脂層が脆くなるため好ましくない。

#### 【0041】

上述の硬化樹脂の「高Tg化」と「フレキシビリティ」とは、一般的に反比例する特性である。このときリン含有難燃性エポキシ樹脂は、硬化後の樹脂のフレキシビリティの向上に寄与するもの、高Tg化に寄与するものが存在する。従って、1種類のリン含有難燃性エポキシ樹脂を用いるよりは、「高Tg化に寄与するリン含有難燃性エポキシ樹脂」と「フレキシビリティの向上に寄与するリン含有難燃性エポキシ樹脂」とをバランス良く配合して用いることで、フレキシブルプリント配線板用途で好適な樹脂組成とすることが可能である。

10

#### 【0042】

D成分は、沸点が50 ~ 200 の範囲にある溶剤に可溶で、液状ゴム成分で変成されたゴム変成ポリアミドイミド樹脂である。このゴム変成ポリアミドイミド樹脂は、ポリアミドイミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させて得られるものである。ここで言う、ゴム変成ポリアミドイミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させて用いるのは、ポリアミドイミド樹脂そのものの柔軟性を向上させる目的で行う。即ち、ポリアミドイミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させ、ポリアミドイミド樹脂の酸成分(シクロヘキサンジカルボン酸等)の一部をゴム成分に置換するのである。ゴム成分としては、天然ゴム及び合成ゴムを含む概念として記載しており、後者の合成ゴムにはスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム等がある。更に、耐熱性を確保する観点からは、ニトリルゴム、クロロプレネンゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等の耐熱性を備えた合成ゴムを選択使用することも有用である。これらのゴム性樹脂に関しては、ポリアミドイミド樹脂と反応して共重合体を製造するようになるため、両末端に種々の官能基を備えるものであることが望ましい。特に、カルボキシル基を有するCTBN(カルボキシ基末端ブタジエンニトリル)を用いることが有用である。なお、上記ゴム成分は、1種のみを共重合させても、2種以上を共重合させても構わない。更に、ゴム成分を用いる場合には、そのゴム成分の数平均分子量が1000以上のものを用いることが、当該フレキシビリティの安定化の観点から好ましい。

20

#### 【0043】

ゴム変成ポリアミドイミド樹脂を重合させる際に、ポリアミドイミド樹脂とゴム性樹脂との溶解に使用する溶剤には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、ニトロエタン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を、1種又は2種以上を混合して用いることが好ましい。そして、重合反応を起こさせるには、80 ~ 200 の範囲の重合温度を採用することが好ましい。これらの重合に沸点が200 を超える溶剤を用いた場合には、その後、用途に応じて沸点が50 ~ 200 の範囲にある溶剤に溶媒置換することが好ましい。

30

#### 【0044】

ここで、前記沸点が50 ~ 200 の範囲にある溶剤としては、メチルエチルケトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の群から選ばれる1種の単独溶剤又は2種以上の混合溶剤が挙げられる。沸点が50 未満の場合には、加熱による溶剤の気散が著しくなり、樹脂ワニスの状態から半硬化樹脂とする場合に、良好な半硬化状態が得られにくくなる。一方、沸点が200 を超える場合には、樹脂ワニスの状態から半硬化樹脂とする場合に、バブリングが起こりやすくなるため、良好な半硬化樹脂膜が得られ難くなる。

40

#### 【0045】

本件発明に係る樹脂組成物で用いるゴム変成ポリアミドイミド樹脂の中で、ゴム変成ポリアミドイミド樹脂の重量を100重量%としたとき、ゴム成分の共重合量は0.8重量%以上であることが好ましい。当該共重合量が0.8重量%未満の場合には、ゴム変成ポ

50

リアミドイミド樹脂としても、本件発明に言う樹脂組成物を用いて形成した樹脂層を硬化させたときのフレキシビリティが欠如し、銅箔との密着性も低下するため好ましくない。なお、より好ましくは、当該ゴム成分の共重合量は3重量%以上、更に好ましくは5重量%以上がより好ましい。経験的に40重量%を超えてゴム成分の添加量を向上させても、特段の問題はない。しかし、当該硬化後の樹脂層のフレキシビリティの向上効果は飽和するために資源の無駄となり好ましくない。

【0046】

以上に述べてきたゴム変成ポリアミドイミド樹脂には、溶剤に可溶であるという性質が求められる。溶剤に可溶でなければ、樹脂ワニスとしての調製が困難だからである。このゴム変成ポリアミドイミド樹脂は、樹脂組成物の重量を100重量部としたとき、10重量部～40重量部の配合割合で用いる。ゴム変成ポリアミドイミド樹脂が10重量部未満の場合には、硬化後の樹脂層のフレキシビリティは向上させ難く、また脆くなり、樹脂層へのマイクロクラックを生じやすくなる。一方、40重量部を超えてゴム変成ポリアミドイミド樹脂を添加しても特に支障はないが、それ以上に硬化後の樹脂層のフレキシビリティは向上せず、硬化後の樹脂の高Tg化が図れない。従って、経済性を考慮すれば、40重量部が上限値であると言える。

【0047】

E成分の樹脂硬化剤に関して述べる。ここで言う樹脂硬化剤は、ビフェニル型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂の1種又は2種以上を用いる。一般的に、この樹脂硬化剤の添加量は、硬化させる樹脂に対する反応当量から自ずと導き出されるものであり、特段の量的な限定を要するものではない。しかしながら、本件発明に係る樹脂組成物の場合のE成分は、樹脂組成物を100重量部としたとき、20重量部～35重量部の範囲で用いることが好ましい。このE成分が20重量部未満の場合には、上記樹脂組成を考慮すると、十分な硬化状態を得ることが出来なくなり、硬化後の樹脂としてフレキシビリティを得ることが出来なくなる。一方、E成分が35重量部を超える場合には、硬化した後の樹脂層の耐吸湿特性が劣化する傾向にあり、好ましくない。

【0048】

F成分のリン含有難燃剤に関して述べる。このリン含有難燃剤は、任意の添加成分であり、樹脂の硬化反応に寄与する必要はなく、単に難燃性を大幅に向上させるために用いる。このようなリン含有難燃剤としては、ホスファゼン化合物のハロゲンフリー難燃剤を用いることが好ましい。従って、このF成分は、0重量部～7重量部の範囲で用いられる。ここで、「0重量部」と記載しているのは、F成分を用いる必要のない場合があり、任意の添加成分であることを明確にするためである。一方、F成分が7重量部を超えるようにしても、難燃性の顕著な向上は望めなくなる。

【0049】

<本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂ワニスの形態>  
本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂ワニス：本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂ワニスは、上述の樹脂組成物に溶剤を加えて、樹脂固形分量が30重量%～70重量%の範囲に調製し、MIL規格におけるMIL-P-13949Gに準拠して測定したときのレジンフローが1%～30%の範囲にある半硬化樹脂膜の形成が可能なることを特徴とするものである。ここで言う溶剤には、上述の沸点が50～200の範囲にある溶剤であるメチルエチルケトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の群から選ばれる1種の単独溶剤又は2種以上の混合溶剤を用いることが好ましい。上述のように良好な半硬化樹脂膜を得るためである。そして、ここに示した樹脂固形分量の範囲が、銅箔の表面に塗布したときに、最も膜厚を精度の良いものに制御できる範囲である。樹脂固形分が30重量%未満の場合には、粘度が低すぎて、銅箔表面への塗布直後に流れて膜厚均一性を確保しにくい。これに対して、樹脂固形分が70重量%を超えると、粘度が高くなり、銅箔表面への薄膜形成が困難となる。

【0050】

更に、当該樹脂ワニスは、これを用いて形成した半硬化樹脂膜を形成したとき、M I L規格におけるM I L - P - 1 3 9 4 9 Gに準拠して測定したときのレジンフローが1%～30%の範囲にあることが好ましい。当該レジンフローが、1%未満の場合には、内層コア材の表面にある内層回路の凹凸部等にエアーの噛み込み等を起こすため好ましくない。一方、当該レジンフローが、30%を超える場合には、レジンフローが大きく成りすぎて、樹脂付銅箔の樹脂層を用いて形成する絶縁層の厚さが不均一になる。なお、本件明細書において、樹脂付銅箔から10cm角試料を4枚サンプリングし、この4枚の試料を重ねた状態（積層体）でプレス温度171、プレス圧14kgf/cm<sup>2</sup>、プレス時間10分の条件で張り合わせ、そのときのレジンフローを数1に基づいて算出した値である。

【0051】

【数1】

10

$$\text{レジンフロー (\%)} = \frac{\text{流出樹脂重量}}{\text{(積層体重量) - (銅箔重量)}} \times 100$$

【0052】

< 本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔の形態 >

本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板製造用の樹脂付銅箔は、銅箔の表面に樹脂層を備えたものである。そして、当該樹脂層は、上述の多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物を用いたことを特徴とする。

【0053】

ここで、銅箔とは、電解法又は圧延法等の、その製造方法には拘泥せず、あらゆる製造方法の使用が可能である。そして、その厚さに関しても、特段の限定はない。また、この銅箔の樹脂層を形成する面には、粗化处理を施しても、施さなくとも良い。粗化处理があれば、銅箔と樹脂層との密着性は向上する。そして、粗化处理を施さなければ、平坦な表面となるため、ファインピッチ回路の形成能が向上する。更に、当該銅箔の表面には、防錆処理を施しても構わない。防錆処理に関しては、公知の亜鉛、亜鉛系合金等を用いた無機防錆、又は、ベンゾイミダゾール、トリアゾール等の有機単分子被膜による有機防錆等を採用することが可能である。更に、当該銅箔の樹脂層を形成する面には、シランカップリング剤処理層を備えることが好ましい。

【0054】

シランカップリング剤層は、特に粗化处理していない銅箔表面と樹脂層との濡れ性を改善し、基材樹脂にプレス加工したときの密着性を向上させるための助剤としての役割を果たす。例えば、銅箔の粗化を行わずに、防錆処理を施し、シランカップリング剤処理に、エポキシ官能性シランカップリング剤、オレフィン官能性シラン、アクリル官能性シラン、アミノ官能性シランカップリング剤又はメルカプト官能性シランカップリング剤等種々のものを用いることが可能であり、用途に応じて好適なシランカップリング剤を選択使用することで、引き剥がし強度が0.8kgf/cmを超えるものになる。

【0055】

ここで用いることの出来るシランカップリング剤を、より具体的に明示しておくことにする。プリント配線板用にプリプレグのガラスクロスに用いられると同様のカップリング剤を中心にビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシジルブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-(4-(3-アミノプロポキシ)プロピル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、イミダゾ

20

30

40

50

ールシラン、トリアジンシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を用いることが可能である。

【0056】

このシランカップリング剤層の形成は、一般的に用いられる浸漬法、シャワーリング法、噴霧法等、特に方法は限定されない。工程設計に合わせて、最も均一に銅箔とシランカップリング剤を含んだ溶液とを接触させ吸着させることのできる方法を任意に採用すれば良いのである。これらのシランカップリング剤は、溶媒としての水に0.5~10g/l溶解させて、室温レベルの温度で用いる。シランカップリング剤は、銅箔の表面に突き出したOH基と縮合結合することにより、被膜を形成するのであり、いたずらに濃い濃度の溶液を用いても、その効果が著しく増大することはない。従って、本来は、工程の処理速度等に応じて決められるべきものである。但し、0.5g/lを下回る場合は、シランカップリング剤の吸着速度が遅く、一般的な商業ベースの採算に合わず、吸着も不均一なものとなる。また、10g/lを超える濃度であっても、特に吸着速度が速くなることもなく不経済となる。

10

【0057】

以上に述べてきた樹脂付銅箔は、使用する銅箔と半硬化の樹脂層との間に、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、フェノキシ樹脂、アラミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂の1種又は2種以上の混合樹脂からなる補助樹脂層を形成することも可能である。この補助樹脂層は、当該半硬化樹脂層を形成する前に形成するものである。このような補助樹脂層と半硬化樹脂層との2層の層構成を採用することにより、樹脂付銅箔としての柔軟性を更に向上させ、フレキシブルプリント配線板用途に好適なものとするができる。これらの補助樹脂層は、一般的にキャスト法と称される方法で形成することが可能である。より具体的には、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、又はこれら2種類の混合樹脂のいずれかを形成するための樹脂ワニスに銅箔面に塗布し、乾燥工程により溶剤分を一部除去し、更に高温の乾燥工程で溶剤の除去、および脱水縮合反応により形成できる。このときの補助樹脂層の厚さは、10μm以下であることが望ましい。10μmを超えると、本発明で言う半硬化樹脂層と組み合わせた場合に、全体の厚さが増加することになるため、フレキシブルプリント配線板に加工したときの全体の厚さを薄くすることが困難になると同時に、半硬化樹脂層を形成する際の加熱で、樹脂付銅箔にカールと呼ばれる反り現象が発生しやすくなるため好ましくない。

20

30

【0058】

<本件発明に係る樹脂付銅箔の製造方法の形態>

本件発明に係る樹脂付銅箔の製造方法は、最初に以下の工程aで樹脂ワニスを調製する。そして、この樹脂ワニスを銅箔の表面に塗布し、乾燥させることで10μm~50μmの厚さの半硬化樹脂膜として樹脂付銅箔とすることを特徴とする。ここで、半硬化樹脂膜の厚さが10μm未満の場合には、銅箔の表面を均一に被覆することが出来ず、プリント配線板の同一面内における場所による基材との密着性にバラツキが生じやすくなる。一方、半硬化樹脂膜の厚さが50μmを超える場合には、樹脂層が厚くなりすぎて、フレキシブルプリント配線板の可撓性が低下すると同時に、プリント配線板の同一面内における場所による基材との密着性にバラツキが生じやすくなる。

40

【0059】

工程a： 上述のA成分が3重量部~20重量部、B成分が3重量部~30重量部、C成分が5重量部~50重量部、D成分が10重量部~40重量部、E成分が20重量部~35重量部、F成分が0重量部~7重量部の範囲において、各成分を混合して、C成分由来のリン原子を0.5重量%~3.0重量%の範囲含有する樹脂組成物とする。ここに記載した各成分及び配合割合についてのそれぞれの説明は、上述のとおりであるので、ここでの説明は省略する。なお、これらの成分の混合の順序、混合温度、混合手順、混合装置等に関し、特段の限定はない。

【0060】

工程b： 前記樹脂組成物を、有機溶剤を用いて溶解して樹脂ワニスを得る。このときの

50

有機溶剤には、上述のように沸点が50 ~ 200 の範囲にある溶剤であり、メチルエチルケトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の群から選ばれる1種の単独溶剤又は2種以上の混合溶剤を用いることが好ましい。上述したと同様の理由からである。そして、ここで樹脂固形分量を30重量% ~ 70重量%の樹脂ワニスとする。この樹脂固形分量の範囲を定めた理由に関するも上述したと同様である。なお、ここに具体的に挙げた溶剤以外でも、本件発明で用いるすべての樹脂成分を溶解することの出来るものであれば、その使用が不可能というわけではない。

#### 【0061】

以上のようにして得られる樹脂ワニスを、銅箔の片面に塗布する場合には、特に塗布方法に関しては限定されない。しかし、目的とする厚さを精度良く塗布しなければならないことを考えれば、形成する膜厚に応じた塗布方法、塗布装置を適宜選択使用すればよい。また、銅箔の表面に樹脂皮膜を形成した後の乾燥は、樹脂溶液の性質に応じて半硬化状態とすることのできる加熱条件を適宜採用すればよいのである。

10

#### 【0062】

本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板： 本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板は、上述の多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物を用いて得られることを特徴としたものである。即ち、本件発明に係る樹脂組成物を樹脂ワニスとして、この樹脂ワニスをを用いて樹脂付銅箔を製造する。そして、この樹脂付銅箔を用いて多層フレキシブルプリント配線板としたものである。このとき、樹脂付銅箔を用いて多層フレキシブルプリント配線板とするまでの製造プロセスに関して、特段の限定はない。公知のあらゆる製造手法が使用できる。なお、本件発明に言う多層フレキシブルプリント配線板とは、3層以上の回路形状を含む導体層を備えるものを言う。以下、実施例に関して説明する。

20

#### 【実施例1】

#### 【0063】

実施例に関して説明するにあたり、実施例で用いる2種類のリン含有エポキシ樹脂の合成例に関して述べる。

#### 【0064】

リン含有エポキシ樹脂Aの合成例： 攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに、10 - (2, 5 - ジヒドロキシフェニル) - 10H - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド (HCA - HQ 三光株式会社製) 324重量部とエチルセロソルブ 300重量部を仕込み、加熱して溶解した。YDF - 170 (東都化成社製ビスフェノールF型エポキシ樹脂) 680重量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、120 まで加熱を行って混合した。トリフェニルホスフィン試薬を0.3重量部添加して160 で4時間反応した。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は501 g / eq、リン含有率は3.1重量%であった。

30

#### 【0065】

リン含有エポキシ樹脂Bの合成例： 攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに、10 - (2, 5 - ジヒドロキシフェニル) - 10H - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド (HCA - HQ 三光株式会社製) 324重量部とエチルセロソルブ 300重量部を仕込み、加熱して溶解した。YDPN - 638 (東都化成社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂) 1080重量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、120 まで加熱を行って溶解した。トリフェニルホスフィン試薬を0.3重量部添加して160 で4時間反応した。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は350 g / eq、リン含有率は2.2重量%であった。

40

#### 【0066】

ゴム変成ポリアミドイミド樹脂の調製： ここでは、特開2004 - 152675号公報に記載の方法を採用し、温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた4つ口フラスコにトリ

50

メリット酸無水物（TMA）0.9モル、ジカルボキシポリ（アクリロニトリル - ブタジエン）ゴム（宇部興産製ハイカーCTBN1300×13：分子量3500）を0.1モル、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）1モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20%となるようにN - メチル - 2 - ピロリドンと共に仕込み、120で1.5時間攪拌した後180に昇温して更に約3時間攪拌を行いゴム変成量9重量%のポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.65 dl / g、ガラス転移温度は203であった。

【0067】

以上に述べた合成方法で得られたリン含有エポキシ樹脂、ゴム変成ポリアミドイミド樹脂等を用いて、以下の表1に記載の樹脂成分を用いて、表2に掲載した配合割合の樹脂組成物とし、更に溶剤としてジメチルアセトアミド：メチルエチルケトン = 3：2（重量比）の割合で混合した混合溶媒を用いて、以下の樹脂ワニスを調製した。

【0068】

【表1】

名称	製品名	メーカー名
液状エポキシ樹脂（BisF型）	YDF-170	東都化成株式会社
高耐熱性エポキシ樹脂	YDCN-703	東都化成株式会社
リン含有エポキシ樹脂A	合成調製	—
リン含有エポキシ樹脂B	合成調製	—
硬化剤（ビフェニル型フェノール樹脂）	MEH-7851M	明和化成株式会社
ゴム変成ポリアミドイミド樹脂	合成調製	—
リン含有難燃剤	SPB-100	大塚化学株式会社

【0069】

【表2】

	成分	単位	実施例1
A成分	液状エポキシ樹脂（BisF型）	重量部	5.0
B成分	高耐熱性エポキシ樹脂		15.0
C成分	リン含有エポキシ樹脂A		31.0
	リン含有エポキシ樹脂B		—
D成分	ゴム変性ポリアミドイミド樹脂		20.0
E成分	硬化剤（ビフェニル型フェノール樹脂）		29.0
F成分	リン含有難燃剤		—
	合計	100.0	
	リン含有量	重量%	0.97
	樹脂ワニスの樹脂固形分	重量%	45

【0070】

上記樹脂ワニスを、エッジコーターを用いて、市販の電解銅箔（18μm厚さ）の張り合わせ面に、乾燥後の厚さが50μmとなるように塗布し、150×5分間の加熱条件で乾燥させ、溶剤を気散して、樹脂付銅箔とした。

【0071】

[多層プリント配線板を用いた評価]

引き剥がし強さ及び常態半田耐熱性試験：市販の0.4mm厚さのFR-4（ガラス-

10

20

30

40

50

エポキシ基材)の両面に、 $18\ \mu\text{m}$ 厚さの電解銅箔を張り合わせた銅張積層板の両面に、内層回路の形成を行い、黒化処理を行うことで内層コア材を作成した。この内層コア材の両面に、前記樹脂付銅箔を、加熱温度 $190^\circ\text{C}$ 、プレス時間90分、プレス圧 $40\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の真空プレス条件で積層成形し、4層の多層フレキシブルプリント配線板を得た。この多層フレキシブルプリント配線板を用いて、 $10\ \text{mm}$ 幅の引き剥がし試験用の直線回路を形成し、これを基板面に対して $90^\circ$ 方向で引き剥がして「引き剥がし強さ」を測定した。また、 $260^\circ\text{C}$ の半田浴を用いて、 $50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ のサイズに切り出した半田耐熱測定用試料を、この半田浴に浮かべ、ふくれが発生するまでの時間として「常態半田耐熱性」を測定した。引き剥がし強さは、 $1.0\ \text{kgf}/\text{cm}$ を超える場合が○、 $0.8\ \text{kgf}/\text{cm} \sim 1.0\ \text{kgf}/\text{cm}$ の範囲が△、 $0.8\ \text{kgf}/\text{cm}$ 未満が×として表示することとした。また、常態半田耐熱性は、300秒以上の場合が○、240秒 $\sim$ 300秒の場合が△、240秒未満の場合が×として表示することとした。これらの評価結果は、以下の表7に、比較例との対比が可能のように示す。

10

#### 【0072】

煮沸はんだ耐熱性試験： 上述の $50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ のサイズに切り出した半田耐熱測定用試料の外層の銅箔層をエッチング除去した後、沸騰させたイオン交換水に浸漬して、3時間の煮沸処理を行なう。そして、煮沸処理の終了した試料から、直ちに水分を十分に除去して、 $260^\circ\text{C}$ の半田浴に20秒間浸漬して、ふくれ発生の有無を確認した。ふくれ無しを○、目視で僅かなふくれがあるように感じるものを△、目視で明確にふくれが確認できるものを×として評価した。その結果を、比較例との対比が可能のように表7に示す。

20

#### 【0073】

吸湿はんだ耐熱性試験： 上述の4層の多層フレキシブルプリント配線板の製造において、当該樹脂付銅箔を、温度 $30^\circ\text{C}$ 、相対湿度65%の恒温恒湿槽内に、15時間保持して吸湿させたものを用いた。その他の、4層の多層フレキシブルプリント配線板の製造条件は、上述のとおりである。そして、この4層の多層フレキシブルプリント配線板から切り出した、 $50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ のサイズに切り出した半田耐熱測定用試料を、 $260^\circ\text{C}$ に加熱したはんだバスに浮かべ、ふくれが発生するまでの時間を計測した。その結果を、比較例との対比が可能のように表7に示す。ふくれが発生するまでの時間が300秒以上を○、240秒 $\sim$ 300秒未満を△、240秒未満を×として評価した。

30

#### 【0074】

##### [ガラス転移点(Tg)の評価]

上述のようにして作製した樹脂付銅箔を、圧力 $40\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 $190^\circ\text{C}$ にて90分間プレスし、さらに銅箔をエッチングによって除去することにより、厚さ $46\ \mu\text{m}$ の単一樹脂層を作成した。そして、この単一樹脂層を $30\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ に切り出し、ガラス転移温度(Tg)を測定した。ガラス転移温度(Tg)の測定は、動的粘弾性測定装置(DMA)として、セイコー電子工業株式会社製の動的粘弾性測定装置(品番:SDM5600)を用い測定した。このガラス転移温度(Tg)は、 $150^\circ\text{C}$ を超える場合に○、 $140^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の場合が△、 $140^\circ\text{C}$ 未満の場合が×として表示することとした。これらの評価結果は、以下の表7に、比較例との対比が可能のように示す。

40

#### 【0075】

##### [樹脂層の硬化後のフレキシビリティ評価]

ここでは、樹脂付銅箔をフッ素系の耐熱フィルムで挟み込み、加熱温度 $190^\circ\text{C}$ 、プレス圧 $40\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ にて真空プレスを用いて、樹脂層を硬化させた。次に、硬化処理の終了した樹脂付銅箔の銅箔層のみをエッチングにより除去して、硬化した厚さ $46\ \mu\text{m}$ の樹脂層を、 $15\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$ に切り出して耐屈曲性試験フィルムとした。そして、この耐屈曲性試験フィルムを用いて、MIT法による耐屈曲性試験を行った。MIT法による耐屈曲性試験は、MIT耐折装置として東洋精機製作所製の槽付フィルム耐折疲労試験機(品番:549)を用い、屈曲半径 $0.8\ \text{mm}$ 、荷重 $0.5\ \text{kgf}$ とし、上記作成の耐屈曲性試験フィルムの繰り返し、曲げ試験を実施した。その結果を示す表7では、2000回以上の繰り返し曲げ回数の測定が出来た耐屈曲性試験フィルムを合格(○)とし、

50

その他を不合格とした。但し、不合格の中でも2000回に近い繰り返し曲げ回数を得られた場合を と表示して、その他を×と表示している。なお、繰り返し曲げ回数は、MIT耐折装置の駆動ヘッドの一往復を1回(1サイクル)として測定している。これらの評価結果は、以下の表7に、比較例との対比が可能のように示す。

【実施例2】

【0076】

この実施例2では、実施例1の樹脂組成物に代えて、上述の表1に記載の樹脂成分を用いて、表3に掲載した配合割合の樹脂組成物とし、更に溶剤としてジメチルアセトアミドを用いて、以下の樹脂ワニスを調製した。その他、実施例1と同様である。

【0077】

【表3】

	成 分	単 位	実施例2
A成分	液状エポキシ樹脂 (B i s F型)	重量部	5.0
B成分	高耐熱性エポキシ樹脂		5.0
C成分	リン含有エポキシ樹脂A		6.0
	リン含有エポキシ樹脂B		31.0
D成分	ゴム変性ポリアミドイミド樹脂		27.0
E成分	硬化剤(ビフェニル型フェノール樹脂)		26.0
F成分	リン含有難燃剤		—
合 計			100.0
リン含有量		重量%	0.87
樹脂ワニスの樹脂固形分		重量%	45

【0078】

以下、実施例1と同様にして、樹脂付銅箔を製造し、実施例1と同様の多層プリント配線板評価及び樹脂層の硬化後のフレキシビリティ評価を行った。これらの評価結果は、以下の表5に、比較例との対比が可能のように示す。

【実施例3】

【0079】

この実施例3では、実施例1の樹脂組成物に代えて、上述の表1に記載の樹脂成分を用いて、表4に掲載した配合割合の樹脂組成物とし、更に溶剤としてジメチルアセトアミドを用いて、以下の樹脂ワニスを調製した。その他、実施例1と同様である。

【0080】

10

20

30

【表 4】

	成 分	単 位	実施例 3
A成分	液状エポキシ樹脂 (B i s F型)	重量部	5.0
B成分	高耐熱性エポキシ樹脂		14.0
C成分	リン含有エポキシ樹脂A		—
	リン含有エポキシ樹脂B		12.0
D成分	ゴム変性ポリアミドイミド樹脂		37.0
E成分	硬化剤(ビフェニル型フェノール樹脂)		27.0
F成分	リン含有難燃剤		5.0
合 計			100.0
リン含有量		重量%	1.03
樹脂ワニスの樹脂固形分		重量%	43

10

## 【0081】

以下、実施例 1 と同様にして、樹脂付銅箔を製造し、実施例 1 と同様の多層プリント配線板評価及び樹脂層の硬化後のフレキシビリティ評価を行った。これらの評価結果は、以下の表 7 に、比較例との対比が可能のように示す。

20

## 【比較例】

## 【0082】

## [比較例 1]

この比較例 1 では、実施例で用いた樹脂組成物の硬化剤をフェノールノボラック樹脂に変更して樹脂付銅箔を製造し、上記特性を実施例と比較した。ここで用いる樹脂付銅箔は、実施例 1 で用いた銅箔の張り合わせ面に、以下の表 5 に示した樹脂組成物及び樹脂ワニスを用いて、樹脂層を形成し、比較用の樹脂付銅箔とした。

## 【0083】

【表 5】

30

	成 分	単 位	比較例 1
A成分	液状エポキシ樹脂 (B i s F型)	重量部	6.0
B成分	高耐熱性エポキシ樹脂		18.0
C成分	リン含有エポキシ樹脂A		36.0
	リン含有エポキシ樹脂B		—
D成分	ゴム変性ポリアミドイミド樹脂		20.0
E成分(代用)	硬化剤(フェノールノボラック樹脂)		20.0
F成分	リン含有難燃剤		—
合 計			100.0
リン含有量		重量%	1.11
樹脂ワニスの樹脂固形分		重量%	45

40

## 【0084】

## [比較例 2]

この比較例 2 では、実施例で用いた樹脂組成物の「CTBN等のゴム変成ポリアミドイミド樹脂」を、ポリビニルアセタール樹脂(電気化学工業株式会社製 5000A)及びウレタン樹脂(日本ポリウレタン工業株式会社製 コロネートAP)に変更して樹脂付銅

50

箔を製造し、上記特性を実施例と比較した。ここで用いる樹脂付銅箔は、実施例1で用いた銅箔の張り合わせ面に、以下の表6に示した樹脂組成物及び樹脂ワニスを用いて、樹脂層を形成し、比較用の樹脂付銅箔とした。

【0085】

【表6】

	成分	単位	比較例2	
A成分	液状エポキシ樹脂 (BisF型)	重量部	5.0	
B成分	高耐熱性エポキシ樹脂		14.0	
C成分	リン含有エポキシ樹脂A		29.0	
	リン含有エポキシ樹脂B		—	
D成分 (代用)	ポリビニルアセタール樹脂		18.0	
	ウレタン樹脂		7.0	
E成分	硬化剤(ビフェニル型フェノール樹脂)		27.0	
F成分	リン含有難燃剤		—	
合計			100.0	
リン含有量			重量%	0.97
樹脂ワニスの樹脂固形分		重量%	35	

10

20

【0086】

実施例と比較例との対比：以下の表7に、上記実施例と比較例との対比が可能なように、測定した各特性を掲載する。

【0087】

【表7】

評価項目	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
耐屈曲性	○	○	○	×	○
レジフロー	16.7%	8.3%	3.7%	12.4%	8.5%
引き剥がし強さ (常態)	○	○	○	△	△
常態半田耐熱性 260℃	○	○	○	○	○
煮沸半田耐熱性 260℃	○	○	○	○	×
吸湿半田耐熱性 260℃ 吸湿後	○	○	○	○	×
ガラス転移温度 (Tg)	○	○	○	△	×

○：合格／△：不合格（合格に近い）／×：不合格

30

【0088】

この表7を参照して実施例と比較例とを対比する。まず、引き剥がし強さをみると、実施例が比較例に比べ高い値が得られており、内層コア基材との良好な密着性を示すことが理解できる。

【0089】

次に、常態半田耐熱性に関しては、実施例と比較例との差異は見られず、双方共に良好である。しかし、吸水による品質劣化レベルを推定するための煮沸半田耐熱性及び吸湿半田耐熱性を見ると、実施例と比較例1とでは大差無いが、実施例と比較例2とでは、実施例の方が優れていることが明らかである。即ち、樹脂組成物の含有成分として「CTBN等のゴム変成ポリアミドイミド樹脂」を含むことが、半田耐熱特性の吸湿劣化を防止するという観点から重要であることが理解できる。

40

50

## 【 0 0 9 0 】

また、ガラス転位温度をみると、実施例が比較例に比べ高い値を示しており、高温雰囲気内でも安定した性能を示す可能性が高いことが分かる。

## 【 0 0 9 1 】

そして、耐屈曲性をみると、比較例 2 の場合には、MIT 法で 2 0 0 0 回以上の折り曲げが可能であった。これに対し、比較例 1 の場合には、1 0 0 回の折り曲げで破断しており、2 0 0 0 回以上の折り曲げには遙かに及ばない。これに対し、実施例の場合には、2 0 0 0 回以上の折り曲げが可能であった。即ち、実施例の方が比較例に比べ、明らかに顕著に高い屈曲性を示し、且つ、他の諸特性においても良好な性能を備えることが明らかである。

10

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 9 2 】

本件発明に係る多層フレキシブルプリント配線板の接着層形成用の樹脂組成物は、樹脂ワニスに加工して、多層フレキシブルプリント配線板の製造プロセスで絶縁層を構成する樹脂層として用いることができる。この樹脂組成物を用いた樹脂層は、硬化後においても十分なフレキシビリティを備える。そして、本件発明に係る樹脂付銅箔は、前記樹脂組成物を樹脂ワニスとして、これを銅箔の表面に塗布して、半硬化状態の樹脂層を形成して得られるものであり、特別な装置を用いて製造するものではない。従って、既存設備の有効活用が図られる。また、この樹脂付銅箔を使用することで、種々の方法で多層フレキシブルプリント配線板の製造が可能で、しかも得られる多層フレキシブルプリント配線板の厚さを薄くして、全体的に基板重量の軽減化が図れる。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 L 79/08

審査官 大光 太郎

(56)参考文献 特開2006-265304(JP,A)  
特開2006-169481(JP,A)  
特開2006-070176(JP,A)  
特開2005-105182(JP,A)  
特開2003-027028(JP,A)  
特開2002-226818(JP,A)  
特開2002-161205(JP,A)  
特開2001-011421(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 6 3 / 0 0  
C 0 8 G 5 9 / 2 0  
C 0 8 L 7 9 / 0 8  
H 0 5 K 3 / 4 6