

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5056553号  
(P5056553)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl.

F 1

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 15/08

105A

B32B 15/088 (2006.01)

B32B 15/08

R

H05K 1/03 (2006.01)

H05K 1/03

630D

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2008-100486 (P2008-100486)  
 (22) 出願日 平成20年4月8日 (2008.4.8)  
 (65) 公開番号 特開2009-190387 (P2009-190387A)  
 (43) 公開日 平成21年8月27日 (2009.8.27)  
 審査請求日 平成23年2月15日 (2011.2.15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2007-103784 (P2007-103784)  
 (32) 優先日 平成19年4月11日 (2007.4.11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-6101 (P2008-6101)  
 (32) 優先日 平成20年1月15日 (2008.1.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004455  
 日立化成工業株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100140578  
 弁理士 沖田 英樹  
 (72) 発明者 竹内 一雅  
 茨城県筑西市小川1500番地 日立化成  
 工業株式会社内  
 (72) 発明者 山口 真樹  
 茨城県筑西市小川1500番地 日立化成  
 工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属箔張り積層板およびプリント配線板

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

纖維基材に樹脂組成物を含浸した複合樹脂層を二層以上積層してなる基板と、該基板の両面に接して設けられた金属箔とを備える金属箔張り積層板において、

対向する少なくとも二層の前記複合樹脂層が樹脂組成物からなる接着層により互いに接着され、前記複合樹脂層及び前記接着層中の樹脂組成物が硬化されており、かつ

当該接着層により互いに接着された二層の前記複合樹脂層がそれぞれ有する前記纖維基材同士の面間隔6の合計と、

一方の金属箔と当該金属箔に最も近い纖維基材との面間隔5と、

他方の金属箔と当該金属箔に最も近い纖維基材との面間隔7と、が

(面間隔6の合計) (面間隔5) + (面間隔7)

で表される関係を満たす金属箔張り積層板。

10

## 【請求項2】

前記纖維基材が、厚み50μm以下のガラスクロスである、請求項1に記載の金属箔張り積層板。

## 【請求項3】

前記樹脂組成物が熱硬化性樹脂を含有する、請求項1又は2に記載の金属箔張り積層板。

## 【請求項4】

前記熱硬化性樹脂が、グリシジル基を含有する、請求項3に記載の金属箔張り積層板。

20

**【請求項 5】**

前記熱硬化性樹脂が、アミド基を含有する、請求項3又は4に記載の金属箔張り積層板。

**【請求項 6】**

前記熱硬化性樹脂が、シロキサン結合を有するポリアミドイミド樹脂を含む、請求項3～5のいずれか一項に記載の金属箔張り積層板。

**【請求項 7】**

前記熱硬化性樹脂が、アクリル樹脂を含む、請求項3に記載の金属箔張り積層板。

**【請求項 8】**

請求項1～7のいずれか一項に記載の金属箔張り積層板を備えるプリント配線板。 10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は金属箔張り積層板およびプリント配線板に関する。

**【背景技術】****【0002】**

プリント配線板に用いられる基板である積層板は、電気絶縁性樹脂組成物を纖維基材に含浸したプリプレグを所定枚数重ね、加熱及び加圧して一体化したものである。プリント回路をサブトラクティブ法により形成する場合には、金属箔張り積層板が用いられる。この金属箔張り積層板は、プリプレグの表面（片面又は両面）に銅箔などの金属箔を重ねて加熱及び加圧する方法により製造される。 20

**【0003】**

電気絶縁性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂などのような熱硬化性樹脂が汎用される。フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などのような熱可塑性樹脂が用いられることがある。

**【0004】**

パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器が普及しており、これらに搭載されるプリント配線板は小型化、高密度化が進んでいる。その実装形態はピン插入型から表面実装型へ、さらにはプラスチック基板を使用したBGA（ボールグリッドアレイ）に代表されるエリアアレイ型へと進んでいる。BGAのように、ペアチップを直接実装する実装形態の場合、ペアチップと基板との接続は、熱超音波圧着によるワイヤボンディングで行われるのが一般的である。このため、ペアチップを実装する基板は150℃以上の高温にさらされることになり、基板を構成する電気絶縁性樹脂にはある程度の耐熱性が必要とされる。 30

**【0005】**

プリント配線板の基板には、一度実装したチップを外す、リペアに対する耐性（リペア性）も要求される場合がある。リペアのためにチップを外す際にはチップ実装時と同程度の熱が加えられ、さらに、再度チップ実装が施される際にも熱が加えられる。このため、リペア性の要求される基板では高温でのサイクル的な熱履歴に対する耐性、すなわち耐熱衝撃性も要求される。耐熱衝撃性が不足すると纖維基材と樹脂との間で剥離が生じる場合がある。 40

**【0006】**

耐熱性に優れ、平滑な金属箔と接着可能で、かつ金属箔とプリプレグとの接着性に優れたプリプレグを得ることを目的として、ポリアミドイミドを必須成分とする樹脂組成物を纖維基材に含浸したプリプレグが提案されている（例えば特許文献1参照）。また、シリコーン変性ポリイミド樹脂のような直鎖型のポリイミド樹脂と、熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物を纖維基材に含浸したプリプレグが提案されている（例えば特許文献2参照）。

**【0007】**

配線板の薄型化に伴い、纖維基材もより薄い基材が開発されガラスクロスの中には厚みが10μmレベルのものが供給されつつある。このような薄い纖維基材へ樹脂組成物を含 50

浸することでより薄いプリプレグや金属箔張り積層板が開発されてきている。また、纖維基材に可とう性の樹脂を含浸することで折り曲げることを可能としたプリント配線板なども提案されている。

#### 【0008】

電子機器の小型化、高性能化に伴い、限られた空間に部品実装を施されたプリント配線板を収納することが必要となってきた。この要求に対応する方法として、複数のプリント配線板を多段に配し、ワイヤーハーネスやフレキシブル配線板によってこれらを相互に接続する方法がある。また、ポリイミドをベースとするフレキシブル基板と従来のリジッド基板を多層化したリジッド・フレックス基板が用いられる場合もある。

【特許文献1】特開2003-55486号公報

10

【特許文献2】特開平8-193139号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

電子機器の小型化、高性能化には任意に折り曲げることが可能なプリント配線板が重要な役割を果たしている。このようなプリント配線板を構成する金属箔張り積層板は、通常、纖維基材に低弾性の樹脂を含浸させたプリプレグと金属箔とを積層することにより製造される。纖維基材に低弾性の樹脂を含浸したプリプレグを用いた金属箔張り積層板は、落下などの耐衝撃性に優れており、一般的には、纖維基材に含浸させる樹脂の量を増やすべく耐衝撃性が増す。一方で、纖維基材に含浸させる樹脂の量を増やすと、金属箔張り積層板の表面硬度は低下する。また、この場合、特に、含浸させた樹脂のTgを超える温度、すなわち高温での表面硬度の低下は著しい。

20

#### 【0010】

通常、金ワイヤと配線金属の間の金属接合は、超音波を利用するワイヤボンディングにより行われる。しかしながら、金属箔張り積層板の高温での表面硬度が低いと、ワイヤボンディングで接合を行う場合に、超音波のエネルギーが吸収され、良好な金属接合を得るのに通常よりも多大なエネルギーを要したり、ワイヤボンドそのものが困難になったりするという問題がある。

#### 【0011】

本発明は、金属箔張り積層板中の樹脂の量を多く保ったまま、高温での表面硬度をワイヤボンディングが可能な程度に高く保つことができる金属箔張り積層板を提供することを目的とする。

30

##### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明は、纖維基材に樹脂組成物を含浸した複合樹脂層を二層以上積層してなる基板と、該基板に接して設けられた金属箔とを備える金属箔張り積層板において、対向する少なくとも二層の複合樹脂層が樹脂組成物からなる接着層により互いに接着され、複合樹脂層及び接着層中の樹脂組成物が硬化されている金属箔張り積層板を提供する。本発明において、纖維基材と共に樹脂組成物を含浸したプリプレグが硬化した層を複合樹脂層と呼ぶ。

40

#### 【0013】

本発明は、対向する少なくとも二層の複合樹脂層が樹脂組成物を含む接着層により互いに接着され、複合樹脂層及び接着層中の樹脂組成物が硬化されていることを特徴とする。本発明の金属箔張り積層板は、このような構成を有することで、金属箔張り積層板中の樹脂の量を多く保ったまま、高温での表面硬度を実用上十分に高いものとすることができます。すなわち、本発明の金属箔張り積層板は、金属箔張り積層板中の樹脂の量を多く保つことができるだけでなく、熱超音波を利用したワイヤボンディングで金ワイヤとチップ端子を接合する場合、超音波の吸収されることによるエネルギー損失が少なくワイヤボンディング性が良好なものとなる。

#### 【0014】

50

折り曲げやすさの観点からは、金属箔張り積層板の弾性率（貯蔵弾性率）は低いことが好ましい。従来のように、プリプレグを互いに接するように重ねて加熱及び加圧して一体化した積層板は、繊維基材に含浸した状態で樹脂組成物を硬化し積層板の剛性が高まるため、積層板の弾性率を低くするには繊維基材に含浸させる樹脂の量を増加するしかなかった。一方、本発明によると複合樹脂層間に樹脂組成物を含む接着層が挟まれることにより、この接着層が緩衝層のように作用して、積層板全体の弾性率を低くすることができる。

#### 【0015】

本発明は、繊維基材に樹脂組成物を含浸した複合樹脂層を二層以上積層してなる基板と、該基板の両面に接して設けられた金属箔とを備える金属箔張り積層板において、対向する少なくとも二層の複合樹脂層が樹脂組成物からなる接着層により互いに接着され、複合樹脂層及び接着層中の樹脂組成物が硬化されており、かつ、当該接着層により互いに接着された二層の前記複合樹脂層がそれぞれ有する繊維基材同士の面間隔6の合計と、一方の金属箔と当該金属箔に最も近い繊維基材との面間隔5と、他方の金属箔と当該金属箔に最も近い繊維基材との面間隔7と、が

(面間隔6の合計) (面間隔5) + (面間隔7)  
で表される関係を満たす金属箔張り積層板を提供する。

10

#### 【0016】

このように金属箔の表層部分近傍に繊維基材を含む金属箔張り積層板は、表面硬度が高くなるため、ワイヤボンディング性が良好なものとなる。また、接着層により互いに接着された二層の複合樹脂層の繊維基材間に十分に樹脂を有するため、耐衝撃性の優れたものになる。さらに、接着層が緩衝層のように作用することで、積層板全体の弾性率を低くすることができる。

#### 【0017】

本発明の金属箔張り積層板において、金属箔と複合樹脂層は互いに直接接触していることが好ましい。すなわち、金属箔と複合樹脂層の間には接着層を有しないことが好ましい。このような積層板は絶縁層の最表面部分が複合樹脂層に含浸した樹脂組成物の硬化物となることで、その部分の表面硬度が高まり、ワイヤボンディング性が良好なものとなる。

30

#### 【0018】

繊維基材は、厚み50μm以下のガラスクロスであることが好ましい。このような繊維基材を用いることで、金属箔張り積層板の弾性率を効果的に下げることができる。したがって、プリント配線板を任意の部分で任意の状態に折り曲げることが更に容易となる。つまり、筐体に搭載する際に、高密度に収納することが容易となる。また、このような繊維機材を有することで、製造プロセス上での温度、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることも可能となる。

#### 【0019】

樹脂組成物は、熱硬化性樹脂を含有することが好ましい。また、熱硬化性樹脂は、グリシジル基を含有してもよく、アミド基を含有してもよい。さらに、熱硬化性樹脂は、シロキサン結合を有するポリアミドイミド樹脂を含んでもよく、アクリル樹脂を含んでもよい。

40

#### 【0020】

このような樹脂組成物を用いると、複合樹脂層の耐熱性、耐発塵性、耐衝撃性を向上することができる。

#### 【0021】

本発明はまた、上述の金属箔張り積層板を備えるプリント配線板を提供する。このようなプリント配線板は、耐熱性、耐発塵性、耐衝撃性に優れ、かつ、任意に折り曲げ可能である。また、このようなプリント配線板は高温での表面硬度が高く、ワイヤボンディング性にも優れる。

50

**【発明の効果】****【0022】**

本発明によれば、金属箔張り積層板中の樹脂の量を多く保ったまま、高温での表面硬度をワイヤボンディングが可能な程度に高く保つことができる金属箔張り積層板を提供することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0023】**

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、図面の説明において、同一又は同等の要素には同一符号を用い、重複する説明は省略する。

10

**【0024】**

図1は、本発明の金属箔張り積層板の一実施形態を示す模式断面図である。図1に示す金属箔張り積層板100は、金属箔4及び金属箔1に挟持された基板50を備える。基板50は、複合樹脂層20と、複合樹脂層30と、接着層40とを備え、対向する複合樹脂層20及び複合樹脂層30は接着層40により互いに接着されている。複合樹脂層20は、纖維基材2及び纖維基材3に含浸した状態で配された樹脂組成物の硬化物層（以下、単に「樹脂組成物層」という。）20aを備える。複合樹脂層30も複合樹脂層20と同様に、纖維基材3及び纖維基材3の両面に配された樹脂組成物層30aを備える。

**【0025】**

ここで、接着層40により互いに接着された複合樹脂層20と複合樹脂層30がそれぞれ有する纖維基材同士の面間隔6、すなわち、纖維基材2と纖維基材3との面間隔6と、金属箔1と金属箔1に最も近い纖維基材2との面間隔5と、金属箔4と金属箔4に最も近い纖維基材3との面間隔7と、が下記式（I）で表される関係を満たすことが好ましい。

20

$$( \text{面間隔 } 6 ) + ( \text{面間隔 } 5 ) + ( \text{面間隔 } 7 ) \dots (I)$$

**【0026】**

より詳細には、面間隔6は、纖維基材2の正面のうち纖維基材3に近い側の面と、纖維基材3の正面のうち纖維基材2に近い側の面の平均線間の距離を示し、面間隔5は、纖維基材2の正面のうち金属箔1に近い側の面と、金属箔1の正面のうち纖維基材2に近い側の面の平均線間の距離を示す。また、面間隔7は、纖維基材3の正面のうち金属箔4に近い側の面と、金属箔4の正面のうち纖維基材3に近い側の面の平均線間の距離を示す。

30

**【0027】**

図1に示す基板50においては、二枚（二層）の複合樹脂層を使用しているが、対向する少なくとも二層の複合樹脂層が樹脂組成物を含む接着層により互いに接着され、複合樹脂層及び接着層中の樹脂組成物が硬化されている構造を有する限りにおいて、複合樹脂層を三層以上積層してもよい。なお、接着層により互いに接着された二層の前記複合樹脂層が複数組存在する場合には、それぞれの組における面間隔6の合計と、面間隔5と、面間隔7と、が

30

$$( \text{面間隔 } 6 \text{ の合計} ) + ( \text{面間隔 } 5 ) + ( \text{面間隔 } 7 )$$

を満たしていればよい。

**【0028】**

40

金属箔張り積層板100は、金属箔4、複合樹脂層30、接着層40を形成する樹脂フィルム、複合樹脂層20、金属箔1の順に順次積層した積層体を加熱及び加圧することにより製造することができる。金属箔4、1としては、通常のプリント配線板で用いられる回路形成法が適用できる点から、銅箔を用いることが好ましい。加熱温度は、通常150～280、好ましくは180～250の範囲に調整される。加圧圧力は、通常0.5～20MPa、好ましくは1～8MPaの範囲に調整される。

**【0029】**

接着層40を形成する樹脂フィルムは、1枚または複数枚を積層して使用することも可能である。ただし、1枚の樹脂フィルムで、より確実に式（I）で表される条件を満たすためには、複合樹脂層と同じ厚みの樹脂フィルムを用いることが好ましい。

50

## 【0030】

接着層40を形成する樹脂フィルムは、例えば、樹脂組成物を溶剤に溶解させることによって得られるワニスを、離型基材に塗布し、乾燥させた後、離型基材上に形成した樹脂フィルムを剥離する方法により製造される。樹脂フィルムに用いられる樹脂組成物は、後述するような、樹脂組成物層20a及び30aとして用いることが可能な樹脂組成物であればいかなるものも使用できる。ただし、接着性や製造のしやすさの観点からは、樹脂組成物層20a及び30aと同一の樹脂組成物を用いることが好ましい。

## 【0031】

ワニスを塗布する離型基材は、乾燥の際に曝される温度に耐えうるものであれば制限はなく、公知の材料が用いられる。公知の離型基材としては、例えば、離型剤付きのポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム及びアラミドフィルム、並びに離型剤付きの金属箔などが挙げられる。金属箔としては、アルミニウム箔などが挙げられる。10

## 【0032】

ワニスを所定の厚みに塗布する方法としては、公知の方法が用いられる。公知の方法としては、例えば、ギャップの間に被塗工物を通過させることにより樹脂を塗布するコンマコーダーや、ノズルから流量を調整したワニスを流すことにより塗布するダイコーダーがある。ワニス状態の塗膜厚みを50～500μmとする場合には、ダイコーダーを使用することが好ましい。また、ワニスの塗布量は、乾燥後の樹脂の厚みが20～80μmになるように調整することが好ましい。

## 【0033】

乾燥条件等に特に制限はないが、ワニスに使用した溶剤の80質量%以上が揮発していることが好ましい。経験的には、乾燥時の温度は80～180に調整し、乾燥時間はワニスがゲル化しない程度の時間に調整することが好ましい。20

## 【0034】

複合樹脂層20は、例えば、樹脂組成物を溶剤に溶解させることによって得られるワニスを、纖維基材2に含浸させ、乾燥させる方法により製造される。これにより纖維基材2に含浸した状態で配された樹脂組成物層20aを形成することができる。複合樹脂層30についても同様に、纖維基材3にワニスを含浸させる手法によって得ることができる。このとき、ワニスの含浸量は、ワニス固形分及び纖維基材の総質量に対して、ワニス固形分が30～80質量%の範囲となるように調整することが好ましい。30

## 【0035】

乾燥条件等に特に制限はないが、ワニスに使用した溶剤の80質量%以上が揮発していることが好ましい。経験的には、乾燥時の温度は80～180に調整し、乾燥時間はワニスがゲル化しない程度の時間に調整することが好ましい。

## 【0036】

纖維基材2、3は、金属箔張り積層板や多層プリント配線板としての機能を損なわないものであれば特に制限されないが、複合樹脂層に用いられる纖維基材としては、厚み50μm以下のものが好適である。纖維基材2、3としては、織布や不織布等が用いられる。纖維基材2、3を構成する纖維としては、無機纖維、有機纖維及びこれらの混抄系が用いられる。無機纖維としては、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等が挙げられる。有機纖維としては、アラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルファン、カーボン、セルロース等が挙げられる。耐燃性の観点などから、特にガラス纖維の織布が好ましく用いられる。また、本発明において、纖維基材2、3としては、厚みが50μm以下のガラスクロスを用いることが特に好ましい。厚みが50μm以下のガラスクロスを用いることで金属箔張り積層板に柔軟性を付与することができるため、プリント配線板としたときに容易に折り曲げることが可能となる。これと同時に、製造プロセス上の温度、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることも可能となる。40

## 【0037】

樹脂組成物層20a、30aは、配線板分野で一般に用いられる絶縁性樹脂組成物から

50

なる層である。樹脂組成物層 20a、30a の形成に用いられる絶縁性樹脂組成物は、金属箔張り積層板や多層プリント配線板としての機能を損なわないのであれば任意に選択できるが、熱硬化性樹脂を含むことが好ましい。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジン・ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂が挙げられる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

#### 【0038】

熱硬化性樹脂は、グリシジル基を含有することが好ましく、エポキシ樹脂を含むことが更に好ましい。エポキシ樹脂を用いることにより、熱硬化性樹脂組成物を 180 以下の温度で硬化することが可能であり、形成される硬化物の熱的、機械的、電気的特性が特に優れたものとなる。10

#### 【0039】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A、ノボラック型フェノール樹脂、オルトクレゾールノボラック型フェノール樹脂等の多価フェノール又は 1,4-ブタンジオール等の多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、アミン、アミド又は複素環式窒素塩基を有する化合物の N-グリシジル誘導体、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

#### 【0040】

エポキシ樹脂は 2 個以上のグリシジル基を有することが好ましい。グリシジル基は多いほどよく、3 個以上であればさらに好ましい。20

#### 【0041】

エポキシ樹脂を用いる場合、その硬化剤を合わせて用いることが好ましい。また、硬化促進剤を用いてもよい。エポキシ樹脂が有するグリシジル基の数が多いほど、硬化剤及び硬化促進剤の配合量を少なくすることができる。

#### 【0042】

エポキシ樹脂の硬化剤、硬化促進剤は、エポキシ樹脂と反応するもの、又は、硬化を促進させるものであれば制限なく用いることができる。例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アミン類としては、例えばジシアジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が挙げられる。多官能フェノール類としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノール A 及びこれらのハロゲン化合物、さらに、ホルムアルデヒドとの縮合物であるノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などが挙げられる。酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が挙げられる。硬化促進剤としては、イミダゾール類としてアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が使用できる。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。30

#### 【0043】

樹脂組成物における硬化剤又は硬化促進剤の配合量は、樹脂がエポキシ樹脂であって硬化剤がアミン類の場合、アミンの活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量がほぼ等しくなる量であることが好ましい。樹脂がエポキシ樹脂であって硬化促進剤としてイミダゾールを採用する場合、単純に活性水素との当量比とならず、経験的にエポキシ樹脂 1.0 質量部に対して、0.001 ~ 1.0 質量部が好ましい。樹脂がエポキシ樹脂であって硬化剤が多官能フェノール類や酸無水物類の場合、エポキシ樹脂 1 当量に対して、フェノール性水酸基やカルボキシル基 0.6 ~ 1.2 当量が好ましい。硬化剤又は硬化促進剤の配合量は、少なければ未硬化のエポキシ樹脂が残り、Tg (ガラス転移温度) が低くなり、多すぎると、未反応の硬化剤及び硬化促進剤が残り、絶縁性が低下する傾向にある。40

#### 【0044】

樹脂組成物層 20a、30a を形成する絶縁性樹脂組成物は、金属箔張り積層板の可とう性や耐熱性を向上することを目的に高分子量の樹脂成分を含むことができる。この目的のための樹脂としては、ポリアミドイミド樹脂やアクリル樹脂が挙げられる。50

## 【0045】

ポリアミドイミド樹脂は、一分子中にアミド基を10個以上含むポリアミドイミド分子を70モル%以上含むことが好ましい。

## 【0046】

ポリアミドイミド樹脂中の、一分子中にアミド基を10個以上含むポリアミドイミド分子の量は、(A)ポリアミドイミド樹脂の質量[g]、(B)ポリアミドイミド樹脂1g中のアミド基のmol数、及び(C)ポリアミドイミド樹脂の数平均分子量のクロマトグラムより計算される値である。以下、その計算方法について説明する。なお、(B)ポリアミドイミド樹脂1g中のアミド基のmol数は、NMR、IR、ヒドロキサム酸・鉄呈色反応法、N-プロモアミド法などにより測定できる。また、(C)ポリアミドイミド樹脂の数平均分子量はGPCを用いて計測する。このときの測定条件は、カラムGL-S300MDT-5(日立化成工業株式会社製)を2本直結して使用し、溶離液として0.60MのH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>及び0.30MのLiBrを含むDMF/THF混合液[DMF/THF=1/1(体積比)]を用いて測定することが出来る。10

## 【0047】

(D)一分子中にアミド基を10個含むポリアミドイミドの分子量は、下記式(II)により計算できる。

$$(D) = (A) / ((B) / 10) \quad \dots (II)$$

## 【0048】

ポリアミドイミド樹脂中の、一分子中にアミド基を10個以上含むポリアミドイミド分子の量は、(C)ポリアミドイミド樹脂の数平均分子量のクロマトグラムにおいて、その数平均分子量が(D)以上となる領域の面積により計算できる。20

## 【0049】

ポリアミドイミド樹脂としては、シロキサン構造を樹脂中に有するシロキサン変性ポリアミドイミドが好ましい。シロキサン変性ポリアミドイミドは、例えば、芳香族環を2個以上有する芳香族ジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸とを反応させてジイミドジカルボン酸を生成させるステップと、そのジイミドジカルボン酸を含む混合物とジイソシアネートとを反応させるステップにより得ることができる。この場合、芳香族環を2個以上有する芳香族ジアミンaとシロキサンジアミンbの混合比率(モル比)は、a/b=99.9/0.1~0/100の範囲内であることが好ましく、a/b=95/5~30/70の範囲内であることがより好ましく、a/b=90/10~40/60の範囲内であることが更に好ましい。シロキサンジアミンbの混合比率が高くなるとTgが低下する傾向にある。また、シロキサンジアミンbの混合比率が低くなると金属箔張り積層板の樹脂組成物層20a、30a中へ、ワニスに使用した溶剤が多く残存する傾向がある。30

## 【0050】

芳香族ジアミンとしては、例えば、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、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、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-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]ケトン、1,3-ビス(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'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジアミン、2,6,2',6'-テトラメチル-4,4'-ジアミン、5,5'-ジメチル-2,2'-スルフオニル-ビフェニル-4,4'-ジアミン、3,3'-ジヒドロキシビフェニル-4,4'-ジアミン、(4,4'-ジアミノ)ジフェニルエーテル、(4,4'-ジアミノ)ジフェニルスルホン、(4,4'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(3,3'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(4,4'-ジアミノ)ジフェニルメタン、(4,4'-ジアミノ)ジフ40  
50

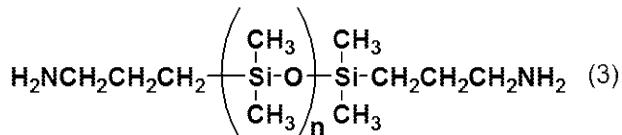
エニルエーテル、(3,3'-ジアミノ)ジフェニルエーテルが挙げられる。

【0051】

シロキサンジアミンとしては、例えば、以下のものが挙げられる。なお、下記式(3)、(4)、(5)、(6)において、n、mはそれぞれ1~40の整数を示す。

【0052】

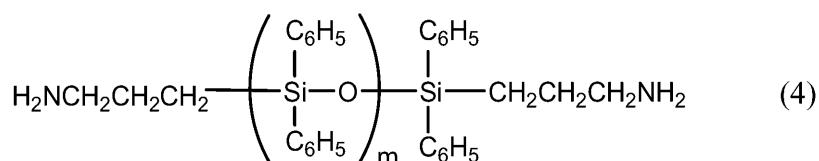
【化1】



10

【0053】

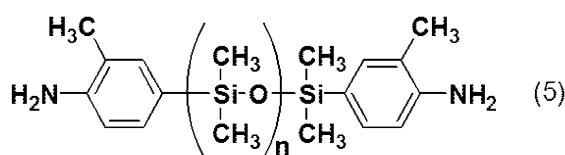
【化2】



【0054】

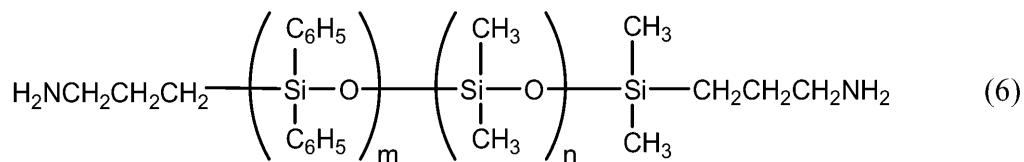
20

【化3】



【0055】

【化4】



30

【0056】

なお、上記一般式(3)で表されるシロキサンジアミンとしては、KF-8010(アミン当量450)、X-22-161A(アミン当量840)、X-22-161B(アミン当量1500)(以上、信越化学工業株式会社製)、BY16-853(アミン当量650)、BY16-853B(アミン当量2200)(以上、東レダウコーニングシリコーン株式会社製)等が例示できる。上記一般式(6)で表されるシロキサンジアミンとしては、X-22-9409(アミン当量700)、X-22-1660B-3(アミン当量2200)(以上、信越化学工業株式会社製)等が例示できる。

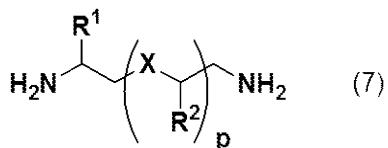
40

【0057】

無水トリメリット酸と反応させるジアミンには、脂肪族ジアミンを含んでいてもよく、脂肪族ジアミンとしては、下記一般式(7)で表される化合物が挙げられる。

【0058】

## 【化5】



## 【0059】

式(7)中、Xはメチレン基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フェニル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、pは1～50の整数を示す。

10

## 【0060】

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としてのアルキル基は、炭素数が1～3のアルキル基が好ましい。フェニル基が有する置換基としては、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子等が例示できる。低弾性率及び高Tgの両立の観点から、式(7)におけるXはエーテル基であることが好ましい。このような脂肪族ジアミンの具体例としては、ジェファーミンD-400(アミン当量400)、ジェファーミンD-2000(アミン当量1000)等が例示できる。

## 【0061】

ジイミドジカルボン酸と反応させるジイソシアネートは、例えば下記一般式(8)で表される。

20

## 【0062】

## 【化6】



## 【0063】

式(8)中、Dは少なくとも1つの芳香環を有する2価の有機基、又は、2価の脂肪族炭化水素基を示す。芳香環を有する2価の有機基(以下、芳香族ジイソシアネートという。)としては、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-で表される基、トリレン基及びナフチレン基が好ましく、2価の脂肪族炭化水素基(以下、脂肪族ジイソシアネートという。)としては、ヘキサメチレン基、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン基及びイソホロン基が好ましい。

30

## 【0064】

ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネートを用いることが好ましい。この場合、芳香族ジイソシアネートと脂肪族ジイソシアネートを併用することがより好ましい。

## 【0065】

芳香族ジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、2,4-トリレンダイマー等が例示できる。これらの中でもMDIが特に好ましい。MDIを用いることにより、得られるポリアミドイミドの可撓性をより向上させることができる。

40

## 【0066】

脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が例示できる。

## 【0067】

芳香族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートを併用する場合は、脂肪族ジイソシアネートを芳香族ジイソシアネートに対して5～10モル%程度添加することが好ましい。これにより、得られるポリアミドイミドの耐熱性を更に向上させることができる。

## 【0068】

50

アクリル樹脂としては、例えば、アクリル酸モノマー、メタクリル酸モノマー、アクリロニトリル、グリシジル基を有するアクリルモノマーなどを、単独で重合した重合物又はこれらを複数共重合した共重合物を使用することができる。アクリル樹脂の分子量に特に制限はないが、G P C 測定における標準ポリスチレン換算の重量平均分子量で好ましくは30万～100万、より好ましくは40万～80万のものが用いられる。なお、G P C 測定時におけるカラムとしてはG M H X L（東ソー株式会社製）を3本直結して用い、溶離液としてT H F を用いて測定することができる。これらのアクリル樹脂は、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤と併用することが好ましい。

#### 【0069】

樹脂組成物層20a、30aは、難燃性の向上を目的に添加型の難燃剤を含んでいてよい。添加型の難燃剤としてはリンを含有するフィラーが好ましい。リンを含有するフィラーとしてはO P 9 3 0（クラリアント社製商品名、リン含有量23.5重量%）、H C A - H Q（三光株式会社製商品名、リン含有量9.6重量%）、ポリリン酸メラミンP M P - 1 0 0（リン含有量13.8重量%）P M P - 2 0 0（リン含有量9.3重量%）P M P - 3 0 0（リン含有量9.8重量%）以上日産化学株式会社製商品名等が挙げられる。

#### 【0070】

また、本発明のプリント配線板は、例えば、金属箔張り積層板100に回路加工をすることで得ることができる。

#### 【0071】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

#### 【実施例】

#### 【0072】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0073】

プリプレグの作製、及び接着層を形成する樹脂フィルムの作製に用いられるワニスとして、4種類のワニス（ワニス1～4）を準備した。

#### 【0074】

##### (ワニス1)

ポリアミドイミド樹脂（日立化成工業株式会社製、商品名「K S 9 9 0 0 B」）22.44kg（樹脂固形分31.2重量%）と、エポキシ樹脂としてE P P N 5 0 2 H（日本化薬株式会社製商品名）2.0kg（樹脂固形分50重量%のメチルエチルケトン溶液）、H P 4 0 3 2 D（大日本インキ化学工業株式会社製商品名）3.0kg、N C 3 0 0 0（日本化薬株式会社製商品名）1.0kg（樹脂固形分50重量%のメチルエチルケトン溶液）と、1-シアノエチル-2-エチル-1-メチルイミダゾール8.0gとを配合し、樹脂を十分に混合するように約1時間攪拌した後、脱泡のため室温（25）で24時間静置してワニス1を得た。

#### 【0075】

##### (ワニス2)

ポリアミドイミド樹脂（日立化成工業株式会社製、商品名「K S 9 9 0 0 B」）22.44kg（樹脂固形分31.2重量%）と、エポキシ樹脂としてE P P N 5 0 2 H（日本化薬株式会社製商品名）2.0kg（樹脂固形分50重量%のメチルエチルケトン溶液）、H P 4 0 3 2 D（大日本インキ化学工業株式会社製商品名）3.0kg、N C 3 0 0 0（日本化薬株式会社製商品名）1.0kg（樹脂固形分50重量%のメチルエチルケトン溶液）と、1-シアノエチル-2-エチル-1-メチルイミダゾール8.0gとを配合し、さらにO P 9 3 0（クラリアント製商品名）1.0kg、H P 3 6 0（昭和電工株式会社製商品名）1.5kgを加えて、樹脂を十分に混合するように約3時間攪拌した後、脱泡のため室温（25）で24時間静置してワニス2を得た。

#### 【0076】

10

20

30

40

50

## (ワニス3)

エポキシ樹脂としてE P I C L O N 1 5 3（大日本インキ株式会社製商品名）3.4 k g、硬化剤としてF G - 2 0 0 0（帝人化成株式会社製商品名）1.81 k g、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール10.0 gをメチルイソブチルケトン6.0 k gに溶解した後、アクリル樹脂としてH T R - 8 6 0 - P 3（ナガセケムテックス株式会社製商品名：15%メチルエチルケトン溶液）2.87 k gを加えてさらに1時間攪拌してワニス3を得た。

## 【0077】

## (ワニス4)

エポキシ樹脂としてB R E N - S（日本化薬株式会社製商品名）3.0 k g、硬化剤としてF G - 2 0 0 0（帝人化成株式会社製商品名）1.81 k g、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-エチル-1-メチルイミダゾール10.0 gをメチルイソブチルケトン6.0 k gに溶解した後、アクリル樹脂としてH T R - 8 6 0 - P 3（ナガセケムテックス株式会社製商品名：15%メチルエチルケトン溶液）2.87 k gを加えてさらに1時間攪拌してワニス4を得た。

## 【0078】

## (プリプレグの作製)

繊維基材として、ガラスクロスW E X - 1 0 2 7（旭シユエーベル株式会社製商品名、厚み19 μm）を準備した。その後、準備したワニス1～4をそれぞれ繊維基材に縦型塗工機で塗布し、乾燥させることで、4種類のプリプレグを作製した。ワニス1を含浸させたプリプレグをプリプレグ1とし、同様にワニス2～4を含浸させたプリプレグをそれぞれプリプレグ2～4とした。繊維基材へのワニスの塗布量は、乾燥後のプリプレグの厚みが55 μmになる量とした。また、乾燥には乾燥炉を用い、乾燥温度を100～140に調整し、10分間乾燥した。得られたプリプレグにおいて、プリプレグ全質量に対する樹脂組成物の割合は、プリプレグ1及び2で73質量%、プリプレグ3で71質量%、プリプレグ4で74質量%であった。さらに、上述のガラスクロスに、乾燥後の厚みが78 μmとなるようにワニス1を塗布し、乾燥させることで、プリプレグ5を作製した。また、プリプレグ5におけるプリプレグ全質量に対する樹脂組成物の割合は、80質量%であった。

## 【0079】

## (接着層を形成する樹脂フィルムの作製)

ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルムであるピューレックス31（帝人株式会社製商品名）の主面上にワニス1～4を乾燥後の厚みが50 μmになるようにダイコータで塗布し、100～140の乾燥炉で5分加熱乾燥して4種類の樹脂フィルムを得た。ワニス1から作製した樹脂フィルムを樹脂フィルム1とし、同様にワニス2～4から作製した樹脂フィルムをそれぞれ樹脂フィルム2～4とした。

## 【0080】

## (実施例1～4)

銅箔／プリプレグ／樹脂フィルム／プリプレグ／銅箔の順に積層し昇温速度5 / 分、成形温度230、成形圧力4 M P a、成形時間70分、真空度40 h P aの条件で積層方向にプレスを行い金属箔（銅箔）張り積層板を作製した。銅箔としてF 3 - W S - 1 2（古河サーキットフォイル（株）社製商品名）を用いた。また、使用したプリプレグ及び樹脂フィルムの種類を表1に示す。

## 【0081】

## (実施例5、6)

樹脂フィルムを2枚用い、銅箔／プリプレグ／樹脂フィルム／樹脂フィルム／プリプレグ／銅箔の順に積層し昇温速度5 / 分、成形温度230、成形圧力4 M P a、成形時間70分、真空度40 h P aの条件で積層方向にプレスを行い金属箔張り積層板を作製した。銅箔は上述と同様のものを用いた。使用したプリプレグ及び樹脂フィルムの種類を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【0082】

(実施例7)

銅箔 / プリプレグ / 樹脂フィルム / プリプレグ / 樹脂フィルム / プリプレグ / 銅箔の順に積層し昇温速度5 / 分、成形温度230 、成形圧力4 MPa、成形時間70分、真空度40 hPaの条件で積層方向にプレスを行い金属箔張り積層板を作製した。銅箔は上述と同様のものを用いた。使用したプリプレグ及び樹脂フィルムの種類を表2に示す。また、実施例7で得られた金属箔張り積層板の模式断面図を図3に示す。なお、図中の複合樹脂層80は、複合樹脂層20と同様に、纖維基材8及び纖維基材8の両面に配された樹脂組成物層80aを備える。

## 【0083】

10

(実施例8)

銅箔 / プリプレグ / プリプレグ / 樹脂フィルム / プリプレグ / プリプレグ / 銅箔の順に積層し昇温速度5 / 分、成形温度230 、成形圧力4 MPa、成形時間70分、真空度40 hPaの条件で積層方向にプレスを行い金属箔張り積層板を作製した。銅箔は上述と同様のものを用いた。使用したプリプレグ及び樹脂フィルムの種類を表2に示す。また、実施例8で得られた金属箔張り積層板の模式断面図を図4に示す。

## 【0084】

(比較例1及び3)

銅箔 / プリプレグ / プリプレグ / 銅箔の順に積層し昇温速度5 / 分、成形温度230 、成形圧力4 MPa、成形時間70分、真空度40 hPaの条件で積層方向にプレスを行い金属箔張り積層板を作製した。銅箔は上述と同様のものを用いた。使用したプリプレグの種類を表2に示す。

20

## 【0085】

(比較例2)

銅箔 / 樹脂フィルム / 樹脂フィルム / 銅箔の順に積層し昇温速度5 / 分、成形温度230 、成形圧力4 MPa、成形時間70分、真空度40 hPaの条件で積層方向にプレスを行い金属箔張り積層板を作製した。銅箔は上述と同様のものを用いた。使用した樹脂フィルムの種類を表2に示す。

## 【0086】

30

(断面観察)

実施例1～8及び比較例1～3の金属箔張り積層板の断面を顕微鏡観察した。そして、実施例1～6及び比較例1、3については、それぞれ、図1に示す面間隔6、面間隔5、面間隔7を計測した。比較例2については、纖維基材が存在しないため2枚の銅箔間の接着層の平均厚みを面間隔6とし、面間隔5及び7を0とした。また、実施例7については、図3に示す面間隔6、面間隔5、面間隔7を、実施例8については、図4に示す面間隔6、面間隔5、面間隔7を計測した。

## 【0087】

(弾性率の測定)

金属箔張り積層板の銅をエッチングして得られた樹脂板を幅5 mm、長さ30 mmに切り出し試料とした。レオロジー株式会社製動的粘弾性測定装置Reogel 4000(商品名)を用い30 ~ 300 の貯蔵弾性率の変化を測定した。実施例1と比較例1の貯蔵弾性率の変化を図2に示す。また、実施例1～8及び比較例1～3について、30 と200 における貯蔵弾性率を表1及び2に示す。貯蔵弾性率は折り曲げ易さの指標であり、貯蔵弾性率が低いほど折り曲げやすいといえる。

40

## 【0088】

(200 の表面硬度(ビッカース硬度)の測定)

金属箔張り積層板を10 mm角に切り出し微小硬度計付き顕微鏡で200 の表面硬度を測定した。詳細には、20 g、10秒押圧時の銅箔痕跡から200 の表面硬度を算出した。測定結果を表1及び2に示す。

## 【0089】

50

## (ワイヤボンディング性の評価)

実施例1～8および比較例1～3の金属箔張り積層板の片面の銅箔を所定の回路パターンに成形し、さらにそのパターン表面に無電解Ni、Pd、Auめっきを施した。アルミニウム表面を有するダミーシリコンチップを使用して、ワイヤーボンダーによりステージ温度200℃でAuワイヤをボンディングし、ワイヤボンディング性の評価を行った。

## 【0090】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
プリプレグの種類	プリプレグ1	プリプレグ2	プリプレグ3	プリプレグ4	プリプレグ1	プリプレグ3
樹脂フィルムの種類	樹脂フィルム1	樹脂フィルム2	樹脂フィルム3	樹脂フィルム4	樹脂フィルム1	樹脂フィルム3
面間隔6の合計 [μm]	86	88	84	86	136	138
面間隔5 [μm]	18	19	17	18	18	19
面間隔7 [μm]	18	19	17	18	18	19
面間隔5+面間隔7 [μm]	36	38	34	36	36	38
弾性率 [MPa、30°C]	3000	2900	2900	2800	2900	2800
弾性率 [MPa、200°C]	1200	1100	900	800	1100	1050
表面硬度 [200°C]	85	82	80	83	82	80
ワイヤボンディング性	良好	良好	良好	良好	良好	良好

10

## 【0091】

【表2】

項目	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
プリプレグの種類	プリプレグ1	プリプレグ1	プリプレグ1	なし	プリプレグ5
樹脂フィルムの種類	樹脂フィルム1	樹脂フィルム1	なし	樹脂フィルム1	なし
面間隔6の合計 [μm]	172	86	34	105	60
面間隔5 [μm]	18	18	18	0	30
面間隔7 [μm]	18	18	18	0	30
面間隔5+面間隔7 [μm]	36	36	36	0	60
弾性率 [MPa、30°C]	2900	3200	3200	1100	3000
弾性率 [MPa、200°C]	1000	1500	2200	600	1200
表面硬度 [200°C]	85	85	95	45	50
ワイヤボンディング性	良好	良好	良好	不良	不良

30

## 【0092】

実施例1～7の金属箔張り積層板は複合樹脂層を2層積層した比較例1に比べて弾性率が低く特に高温で低弾性を示す。つまり、実施例1～7と比較し比較例1は折り曲げにくいといえる。一方、実施例1～8、比較例1のいずれも、200℃での表面硬度については80以上の値を示し、ワイヤボンディングが可能であった。樹脂フィルムのみから作製された比較例2の金属箔張り積層板は、基材の弾性率は低いが表面硬度も低くワイヤボンディングが困難であった。また、樹脂の含浸量を増やした複合樹脂層を2層積層した比較例3については、表面硬度が低くワイヤボンディングが困難であった。すなわち、実施例1～8の金属箔張り積層板は、金属箔張り積層板中の樹脂の量は多く保ったまま、高温での表面硬度もワイヤボンディングが可能な程度に高く保つことができた。

40

## 【0093】

以上のように、本発明の金属箔張り積層板及びこれを使用したプリント配線板は、金属箔張り積層板中の樹脂の量を多く保ったまま、高温での表面硬度もワイヤボンディングが可能な程度に高く保つことができる。

## 【産業上の利用可能性】

50

## 【0094】

本発明の金属箔張り積層板およびプリント配線板は、パソコン用コンピュータや携帯電話等の情報端末機器などに使用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0095】

【図1】本発明の金属箔張り積層板の一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】実施例1と比較例1の動的粘弾性の測定結果を示すグラフである。

【図3】実施例7で得られた金属箔張り積層板の模式断面図である。

【図4】実施例8で得られた金属箔張り積層板の模式断面図である。

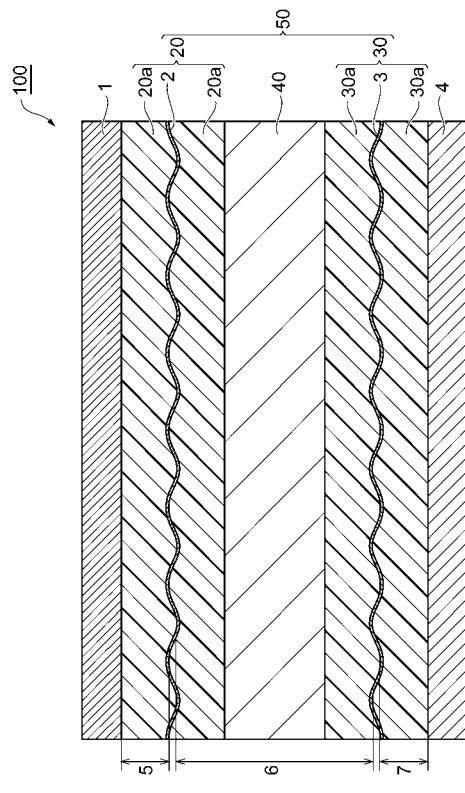
## 【符号の説明】

## 【0096】

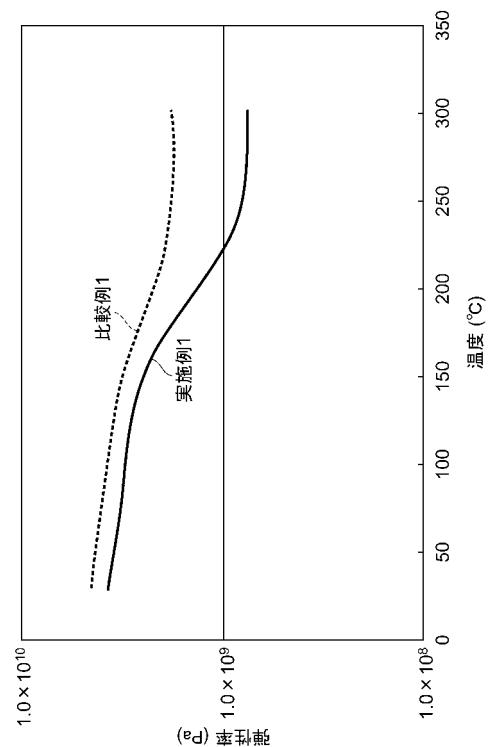
1、4...金属箔、2、3、8...纖維基材、20a、30a、80a...樹脂組成物層、20、30、80...複合樹脂層、40...接着層、50...基板、100...金属箔張り積層板。

10

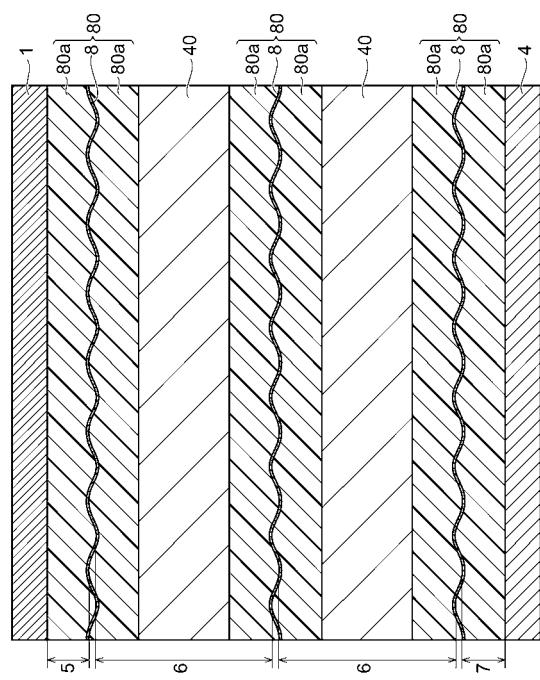
【図1】



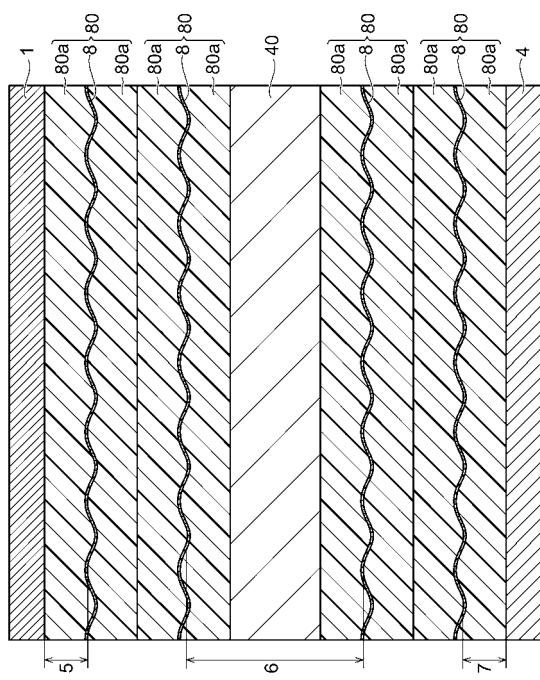
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

審査官 岸 進

(56)参考文献 特表平06-507758(JP,A)

特開昭60-190347(JP,A)

特開2005-329694(JP,A)

特開2005-325326(JP,A)

特開2005-281661(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00

H05K 1/03

C08J 5/24