

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/144992 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/088 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002063
- (22) 国際出願日: 2012年3月26日(26.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本
化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI
KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士
見一丁目1番2号 Tokyo (JP). J X 日鉱日石金
属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS COR-
PORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大
手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡野 朋
樹(OKANO, Tomoki) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立
市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社
技術開発センター内 Ibaraki (JP). 田中 竜太郎
(TANAKA, Ryutarō) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区
志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化
学品研究所内 Tokyo (JP). 内田 誠(UCHIDA,
Makoto) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-
1-1-2 日本化薬株式会社 機能化学研究所
内 Tokyo (JP). 辻 誠(TSUJI, Makoto) [JP/JP]; 〒
1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化
薬株式会社 機能化学研究所内 Tokyo (JP). 林
本 成生(HAYASHIMOTO, Shigeo) [JP/JP]; 〒
1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化

薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 関
根 健二(SEKINE, Kenji) [JP/JP]; 〒1158588 東京
都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社
機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 佐伯 憲生(SAEKI, Norio); 〒1030027 東京
都中央区日本橋三丁目15番8号アミノ酸会館
ビル4階 Tokyo (JP).
- (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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COPPER-CLAD LAMINATE HAVING PRIMER LAYER AND WIRING BOARD USING SAME

(54) 発明の名称: プライマー層を有する銅張積層板及びそれを用いた配線基板

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a copper-clad laminate which has good adhesion between a copper foil and a polyimide resin that serves as the base resin, while having rust prevention effect for the copper foil. The present invention relates to a copper-clad laminate that comprises: a primer resin (B) layer which is formed of a solvent-soluble polyimide and provided on the surface of a coating layer that is provided on a copper foil (A) which has not been subjected to a roughening treatment; and a polyimide layer (D) that is directly bonded onto the primer resin (B) layer. The copper-clad laminate satisfies the conditions (1)-(4) described below. The present invention also relates to a wiring board which uses the copper-clad laminate. (1) The coating layer is configured of an Ni layer and a Cr layer that are sequentially laminated from the copper foil surface. (2) The coating amount of Ni and the coating amount of Cr in the coating layer are respectively 15-440 μg/dm² and 15-210 μg/dm². (3) The maximum thickness of the coating layer is 0.5-5 nm, and the minimum thickness of the coating layer is 80% or more of the maximum thickness. (4) The solvent-soluble polyimide is a specific ring-closed polyimide resin.

(57) 要約: 本発明は、銅箔と基材樹脂であるポリイミド樹脂との良好な接着性を有すると共に、銅箔の防錆効果を有する銅張積層板を提供することを目的とする。本発明は、粗化処理を施していない銅箔(A)上に設けられた被覆層の表面に、溶媒可溶性ポリイミドからなるプライマー樹脂(B)層を有し、更にその上に直接接着したポリイミド層(D)を有し、かつ、下記(1)~(4)の要件を満たす銅張積層板及びそれを用いた配線基板に関する。(1)該被覆層は銅箔表面から順に積層したNi層及びCr層で構成され、(2)該被覆層におけるNi及びCrの被覆量がそれぞれ15~440 μg/dm²及び15~210 μg/dm²であり、(3)該被覆層の厚さの最大値が0.5~5 nm、かつ最小値が最大値の80%以上であり、(4)溶媒可溶性ポリイミドが特定の閉環型ポリイミド樹脂である。

WO 2013/144992 A1

明 細 書

発明の名称：

プライマー層を有する銅張積層板及びそれを用いた配線基板

技術分野

[0001] 本発明は、粗化されていない銅箔基材表面に、Ni層及びCr層からなる被覆層、その上にポリイミド樹脂のプライマー層、更にその上に絶縁用等のポリイミド層を有する、フレキシブルプリント配線板等に用いられる、銅張積層板に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂フィルム一般的な用途としては、銅箔に代表される金属箔を貼り合わせた片面または両面フレキシブル積層板、フレキシブルプリント配線板用カバーレイ並びに多層基板用層間絶縁フィルム等が挙げられる。なかでも、ポリイミド樹脂と金属箔とを接着剤層を介さずに直接張り合わせた2層CCLと呼ばれる積層板は、配線の微細化や基板の耐熱性の点では優れるが、ポリイミド樹脂と金属箔との密着性が不十分なことが問題となっている。2層CCLの製造方法としては、金属箔上に塗布したポリイミド樹脂前駆体を加熱によりイミド化するキャスト法が現在主流となっている。また、接着層としての熱可塑性ポリイミドを介してポリイミドフィルムと金属箔とを加熱圧着するラミネート法や、ポリイミドフィルムの表面に設けられたスパッタ層に金属箔をメッキするスパッタ法等も知られている。

従来これらプリント配線板の製造には、銅箔の片面に微細な銅粒子を付着させる等の粗化処理を施すことにより表面に凹凸を形成した銅箔が用いられてきた。粗化処理銅箔を用いた場合、銅箔表面の凹凸形状に樹脂が埋まり込むことによってアンカー効果が得られるため、銅箔とポリイミド樹脂との密着性を改善することができる。

[0003] しかしながら、粗化処理銅箔の表面には、通常、防錆剤等としてのアミン化合物、鎖状アルキル化合物またはシリコン系化合物等が表面処理剤とし

て塗布されているため、銅箔の表面からこれらを除去せずにキャスト法でポリイミド樹脂前駆体を塗布した場合、得られる2層CCLの銅箔とポリイミド樹脂層との剥離強度が低下してしまう。これら表面処理剤は、脱脂工程やソフトエッチングといった煩雑な工程を経ることにより除去可能ではあるが、表面処理剤を除去した銅箔表面は、大気やポリイミド樹脂前駆体にさらされることにより腐食酸化され易いことが問題であった。

特許文献1には、銅箔と基材樹脂である非熱可塑性ポリイミドフィルムの密着性を向上させる目的で、非熱可塑性のポリイミドフィルムの表面に、熱可塑性ポリイミドのワニス塗布して、熱可塑性ポリイミド層を形成した後、銅箔と熱圧着するラミネート法が開示されている。しかしながら、常温時のピール強度、高温条件に曝された後のピール強度及び湿熱条件に曝された後のピール強度の全てを満足するものは得られていない。また、該ワニスを用いたラミネート法は、寸法安定性が悪くなる傾向にある。更に、非熱可塑性ポリイミドフィルムのガス透過性が低い場合には、ポリイミドフィルムと該ワニスとの界面で残留溶剤や分解物に由来する発泡が起こりやすいため、ガス透過性の高いポリイミドフィルムを基材に用いる必要があった。

また、特許文献2には、ポリイミド系樹脂に対する密着性を向上させるため、粗化处理又は非粗化处理銅箔表面にNi層及び/又はCr層を設ける方法が開示されている。具体的には、銅箔表面にNiメッキによりNi層、又は/及び、メッキ法又はクロメート処理によりCr層を形成し、その上にポリアミック酸ワニスを塗布して、乾燥後イミド化して、ポリイミド層を形成した銅張積層板が開示されている。この方法ではある程度の密着性の向上は認められるが、特異的に密着力が発現するものではなく、また耐熱ピール強度及び耐湿熱後ピール強度の全ての接着強度を満足するものではない。

また、特許文献3には、無粗化处理銅箔とポリイミド樹脂（絶縁樹脂層）間の接着性を向上させる目的で、エポキシ樹脂と特定な閉環型ポリイミドを含むプライマー層用樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2000-52483号公報
特許文献2：特開2006-222185号公報
特許文献3：特開2010-31167号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 粗化処理を施していない銅箔をプリント配線板の製造に用いることができれば、銅箔の粗化処理工程を省略することが可能となり、生産コストの大幅な低減が可能である。また、回路エッチングにおいて粗化処理部分を溶解するためのオーバーエッチングタイムを設ける必要がなくなることで、トータルエッチングコストの削減も可能である。
- [0006] しかも、粗化部分の厚みが無くなることによりプリント配線板の薄型化が可能で、凹凸部分に食い込んだ樹脂がエッチング残渣として残らないため、より微細な配線パターンの形成が可能となる。さらに、配線表面の電気抵抗が小さくなることにより、特に高周波電流を用いる場合には、表皮効果により銅箔表面の電流密度が高くなるため、プリント配線板の特性を向上させることができる。
- [0007] 本発明は、銅箔を粗化処理することなく、キャスト法で得られるフレキシブルプリント配線板用の銅張積層板であって、銅箔と基材樹脂であるポリイミド樹脂との良好な接着性を有すると共に、銅箔の防錆効果を有する銅張積層板を提供することを目的とする。また、本発明は、更に、好ましい態様においては、該銅張積層板を製造する際の残存溶剤等に起因する発泡がなく、エッチング後のカールの発生の低減された銅張積層板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究の結果、銅箔上に極薄かつ厚さが均一なNi層及びCr層（被覆層）を形成し、プライマー樹脂

として特定構造のポリイミド樹脂を用いることにより、上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち本発明は下記 1～9 に記載の発明に関する。

1. 粗化处理を施していない銅箔 (A) 上に設けられた被覆層の表面に、溶媒可溶性ポリイミドからなるプライマー樹脂 (B) 層を有し、更にその上に直接接着したポリイミド層 (D) を有し、かつ、下記の要件を満たす銅張積層板、

(1) 該被覆層は銅箔表面から順に積層した Ni 層及び Cr 層で構成され、

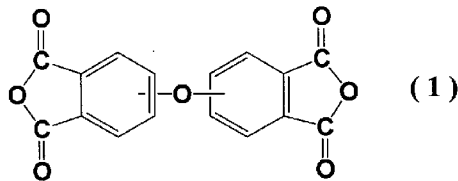
(2) 該被覆層における Ni 及び Cr の被覆量がそれぞれ $15 \sim 440 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 及び $15 \sim 210 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ であり、

(3) 該被覆層の厚さの最大値が $0.5 \sim 5 \text{ nm}$ 、かつ最小値が最大値の 80% 以上であり、

(4) 溶媒可溶性ポリイミドが、下記 (i) 又は (ii) 記載の芳香族四塩基酸二無水物と下記 (iii) 又は (iv) 記載の芳香族ジアミン

(i) 下記式 (1)

[0010]

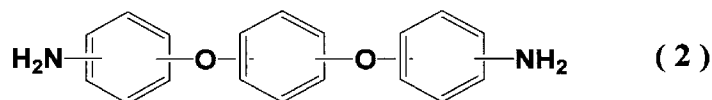


[0011] で表されるオキシジフタル酸二無水物、又は、

(ii) 該オキシジフタル酸二無水物及び、それ以外の芳香族四塩基酸二無水物の少なくとも 1 種の両者と、

(iii) 下記式 (2)

[0012]



[0013] で表されるビス (アミノフェノキシ) ベンゼン、又は、

(iv) 該ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン及び、それ以外の芳香族ジアミンの少なくとも1種の両者、

との反応により得られる、数平均分子量が1,000~50,000であり、かつ重量平均分子量が5,000~500,000である閉環型ポリイミド樹脂である。

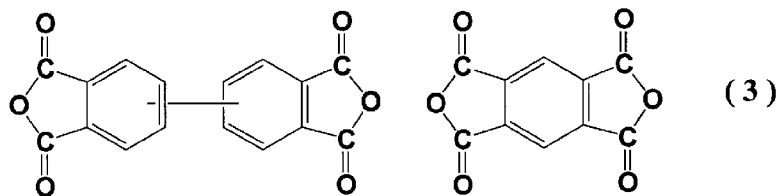
[0014] 2. 式(2)以外の芳香族ジアミンの少なくとも1種が、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン及び9,9'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のジアミノジフェノール類である上記1に記載の銅張積層板。

3. 上記反応に使用される四塩基酸二無水物が、

(i) 式(1)のオキシジフタル酸二無水物単独、又は、

(ii) 式(1)のオキシジフタル酸二無水物と下記式(3)

[0015]



[0016] で表される、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸無水物よりなる群から選択される少なくとも1種の芳香族四塩基酸二無水物との二者併用、又は、

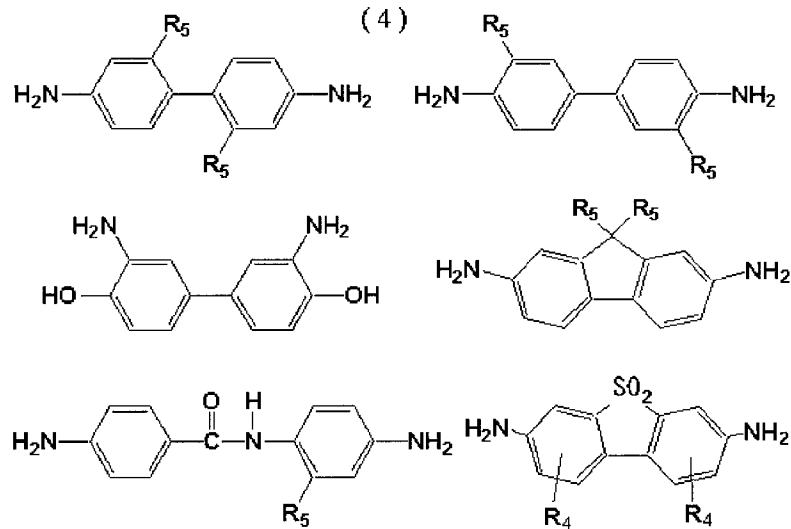
(iii) 上記(i)又は(ii)に、更に、それ以外の芳香族四塩基酸二無水物の少なくとも1種を加えた二者又は三者併用、

であり、

上記の反応に使用されるジアミンが、

(i) 式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと下記式(4)

[0017]



[0018] (式(4)中、 R_4 はメチル基、 R_5 は水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基またはトリフルオロメチル基を表す。)

に記載される芳香族ジアミンよりなる群から選択される少なくとも1種、との二者併用、又は、

(ii) 上記(i)に、更に、上記(i)以外の芳香族ジアミンの少なくとも1種を加えた三者併用、

である上記1に記載の銅張積層板。

4. 粗化処理を施されていない銅箔(A)上に設けられた被覆層がスパッタリング法で形成されたものである上記1~3の何れか一項に記載の銅張積層板。

5. プライマー樹脂(B)層に直接接着するポリイミド層(D)が、対応するポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体(C)層を、加熱によりイミド化させて得られたポリイミド層(D)である上記1~4の何れか一項に記載の銅張積層板。

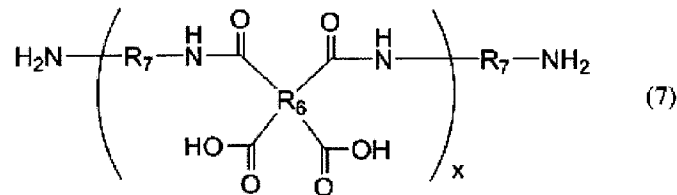
6. プライマー樹脂(B)層が、プライマー樹脂(B)を含む樹脂ワニス

を銅箔（A）上に設けられた被覆層の表面に塗布及び乾燥させて得られたものであり、かつ該プライマー樹脂（B）層の厚さが0.5～20 μmである上記1～5の何れか一項に記載の銅張積層板。

7. プライマー樹脂（B）を含む樹脂ワニスが、溶媒可溶性ポリイミドを、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン及び安息香酸メチルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒に溶解した樹脂ワニスである上記6に記載の銅張積層板。

8. ポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体（C）層が、下記式（7）

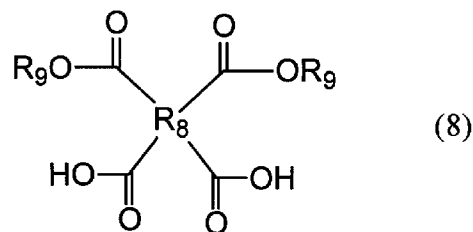
[0019]



[0020]（式（7）中、R₆は4価の芳香族基、R₇は2価の芳香族基を表し、xは平均繰り返し数で1以上の実数を表す。）

で表される末端にアミノ基を有するポリアミック酸及び、下記式（8）

[0021]



（式（8）中、R₈は4価の芳香族基、R₉は水素原子又はC1～C3アルキル基を表す。）

で表されるテトラカルボン酸誘導体を含むものである上記5～7の何れか一項に記載の銅張積層板。

9. 上記1～8のいずれか一項に記載の銅張積層板を用いた配線基板。

発明の効果

[0022] 本発明の銅張積層板は、粗化されていない銅箔とポリイミド層（D）との高い密着性（ピール強度）を有し、更に、過酷な高温、高湿条件下におかれた後も高い密着性が維持されると共にハンダ耐熱性にも優れるという特徴を有する。この効果は、Ni層及びCr層を薄くかつ厚さを均一に形成したこと、及び、特定の成分を含むポリイミドからなるプライマー樹脂（B）層を用いたことにより達成された。該効果は、被覆層を構成するNi層及びCr層の金属原子の配列周期と、プライマー樹脂（B）の有する柔軟なエーテル結合とイミド基の適切な繰り返し長さが適合し、プライマー樹脂（B）層が被覆層に高い密着性を示すことによって得られると思われる。

また、本発明の銅張積層板は、上記のプライマー樹脂（B）層を有することにより、銅箔（A）の防錆処理層としての効果をも有する。

更に、本発明の銅張積層板は、ポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体（C）ワニスの塗布、次いで得られた層（ポリイミド樹脂前駆体（C）層）のイミド化でポリイミド層（D）を形成する際に、残溶剤及び樹脂骨格の分解反応に起因する発泡が少なく、好ましい態様においては、特定の芳香族アミンの併用により、発泡が起きないという特徴を有する。この効果は、特に、プライマー樹脂（B）のポリイミドのジアミン成分として、式（2）のジアミン成分と共にジヒドロキシジアミノビフェニルを併用した時に大きい。

また、従来、密着性を付与する目的でプライマー樹脂にエーテル結合を導入すると、プライマー樹脂の線膨張係数が増加し、最終的に得られた積層板の銅箔をエッチングした際にカールが発生することが問題であった。本発明の好ましい態様においては、プライマー樹脂（B）が、エーテル結合に加え、剛直性及びスタッキング性の高い構造を適度に含むことから、線膨張係数の増加を伴うことなく、エッチング後のカールも抑制される。従って本発明の銅張積層板は、電気電子材料分野において実用的であり、極めて有用であ

る。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明において被覆層の設けられる、粗化処理を施されていない銅箔（A）（以下、単に「銅箔（A）」ともいう）としては、表面粗さ（ R_z ）が $2\mu\text{m}$ 以下であれば、圧延銅箔及び電解銅箔のどちらを用いてもよい。通常は曲げ強度などの点から圧延銅箔が好ましい。該銅箔の、その表面（表面粗さ $R_z=2\mu\text{m}$ 以下）を被覆する被覆層は、銅箔基材から順に、Ni層、Cr層の順で構成される。被覆層の被覆量は、Niが通常 $15\sim 440\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の範囲であり、Crが通常 $15\sim 210\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の範囲である。

また被覆層の厚さの最大値は通常 $0.5\sim 5\text{nm}$ であり、かつ最小値は通常最大値の80%以上である。

被覆量、被覆層の厚さ及び被覆層の厚さの均一性（厚さの最小値が最大値の80%以上）が大きく損なわれると、ポリイミド（B）層との密着性、エッチング性、柔軟性、銅箔の酸化防止効果等の特性が低下する。特に本発明においては被覆層の厚さの均一性は、本発明の特性を得るために重要である。

また、目的によっては、Niの被覆量は $15\sim 300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、好ましくは $20\sim 200\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 程度、より好ましくは $40\sim 180\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 程度が好ましい。

Crの被覆量は $15\sim 180\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、好ましくは $20\sim 150\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 程度、より好ましくは $30\sim 100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 程度が好ましい。

Ni被覆量及びCr被覆量は、それぞれ上記の範囲であれば限定されない。通常Ni被覆量を1質量部とすると、Cr被覆量は、0.5質量部より多く、1質量部以下の割合が好ましく、より好ましくは、0.6～1質量部の割合である。

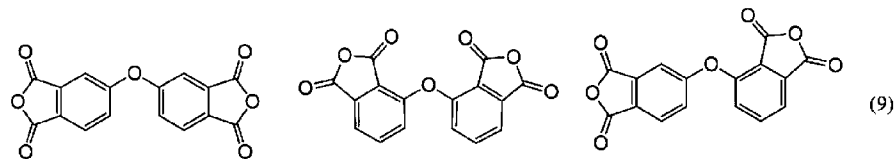
被覆層の厚さ（Ni層及びCr層の合計の厚さ）の最大値は、目的によっては、 $0.5\sim 4\text{nm}$ 程度、より好ましくは $1\sim 4\text{nm}$ 程度が好ましい。場合により、 $1.5\sim 4\text{nm}$ 程度が最も好ましい。

尚、被覆層の厚さは、透過型電子顕微鏡を用いて被覆層の断面を目視で観察することにより測定することができる。Ni層及びCr層からなる被覆層は、スパッタリング法で形成されていることが好ましい。スパッタリング法でのNi層及びCr層の形成には、通常スパッタリング装置が使用される。スパッタリング装置は、上記の被覆層を形成することができるものであれば、市販のもの何れでもよい。特許文献3に具体的に開示されているメッキ法でNi層、メッキ法又はクロメート処理でCr層を形成した場合には均一な厚さ（被覆層の厚さの最小値が最大値の80%以上）の被覆層を形成することが難しく、プライマー樹脂との特異的な密着性が得られない。

[0024] 本発明におけるプライマー樹脂（B）として使用される溶媒可溶性のポリイミドは、少なくとも前記式（1）で表されるオキシジフタル酸二無水物を含む四塩基酸二無水物と、少なくとも前記式（2）で表されるビス（アミノフェノキシ）ベンゼンを含むジアミンとの付加反応により得られるポリアミック酸を、更に脱水閉環させることにより得られる。

前記式（1）で表されるオキシジフタル酸二無水物を具体的に記載すると下記式（9）

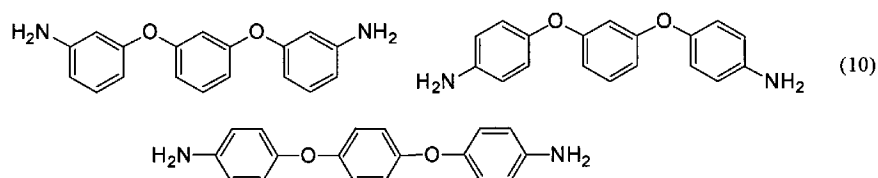
[0025]



[0026] に記載する化合物を挙げるができる。これらの化合物は一種であっても、複数種用いてもよい。通常は一種が使用される。

また、前記式（2）で表されるビス（アミノフェノキシ）ベンゼンとしては下記式（10）

[0027]



[0028] に記載する化合物を挙げることができる。これらの化合物は一種であっても、複数種を用いてもよい。通常は一種が使用される。

上記本発明におけるプライマー樹脂（B）として使用される溶媒可溶性のポリイミドは、数平均分子量が1,000～50,000であり、かつ重量平均分子量が5,000～500,000である溶媒可溶性の閉環型ポリイミドである。

上記の四塩基酸二無水物とジアミンとの付加反応によるポリアミック酸の合成及びそれに続く脱水閉環によるポリイミドの形成の一連の反応は1ポットで行うことが好ましい。

付加反応に用いられるジアミンの使用量は、使用する四塩基酸二無水物の有する酸無水物基1当量に対して、ジアミンの有するアミノ基が、通常0.5～2.0当量、好ましくは0.8～1.2当量、より好ましくは0.9～1.1当量となる量である。

四塩基酸二無水物とジアミンの使用比率を前記の範囲とすることにより、数平均分子量が1,000～50,000、より好ましくは5,000～500,000であり、かつ重量平均分子量が5,000～500,000、より好ましくは10,000～300,000であるポリイミドが得られる。また、付加反応の際にジアミンを過剰に用いた場合には、両末端に使用したジアミンが結合し、末端アミノ基を有するポリイミドが得られ、四塩基酸二無水物を過剰に用いた場合には、両末端に使用した酸無水物が結合し、末端酸無水物基を有するポリイミドが得られる。ジアミンと四塩基酸二無水物を等モル使用した場合は、末端にアミノ基と酸無水物基をランダムに有するポリイミドが得られる。

数平均分子量及び重量平均分子量が小さすぎる場合には、本来ポリイミドのもつ耐熱性と機械強度が発現し難くなるとともに、銅箔（A）上に設けられた被覆層の表面がプライマー樹脂（B）中の末端アミノ基または末端酸無水物基の影響を受けやすくなる。また、数平均分子量及び重量平均分子量が大きすぎる場合には、溶解液とした時の粘度が高くなることでプライマー層の

薄膜を形成することが困難になると共に、被覆層とプライマー層との接着性が低下する。

尚、本発明における「溶媒可溶性ポリイミド」とは、有機溶剤に溶解した際に少なくとも5質量%以上、好ましくは10質量%以上の濃度の溶解液が得られるポリイミドである。また、数及び重量平均分子量とは、ゲルパーミネーションクロマトグラフィーの測定結果を元に、ポリスチレン換算で算出した分子量を示す。

[0029] 本発明でプライマー樹脂(B)として使用する溶媒可溶性ポリイミドは、四塩基酸二無水物成分として、前記式(1)のオキシジフタル酸無水物を単独で使用したものであっても、また、他の芳香族四塩基酸二無水物を併用したものであってもよく、また、ジアミン成分としても、前記式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンを単独で使用したものであっても、また、他の芳香族ジアミンを併用したものであってもよい。

該溶媒可溶性ポリイミドは、そこに含まれる四塩基酸二無水物由来成分の総量に対して、前記式(1)のオキシジフタル酸無水物由来成分が少なくとも30モル%以上含まれるのが好ましく、より好ましくは40~100モル%であり、残部は他の芳香族四塩基酸二無水物である。

また、該溶媒可溶性ポリイミドは、そこに含まれるジアミン由来成分の総量に対して、前記式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼン由来成分が少なくとも3~100モル%含まれるのが好ましく、より好ましくは4~100モル%であり、更に好ましくは5~100モル%であり、最も好ましくは5~60モル%であり、残部は他の芳香族ジアミンである。

[0030] (a) また、プライマー樹脂(B)の好ましい1つの態様として、付加反応の際に、前記式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと共に、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェ

ニル) プロパン、1, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン及び9, 9'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のジアミノジフェノール類、好ましくはモノアミノモノヒドロキシベンゼンの2分子が単結合で結合したジアミノジヒドロキシビフェニル、より好ましくは、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル及び/または3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルを併用して得られるポリイミドが好ましい。

これらジアミノジフェノール類は、プライマー樹脂(B)の水酸基当量の計算値が、通常、3,000g/eq.以下、好ましくは2,000g/eq.以下となる量が用いられる。後述するポリイミド樹脂前駆体(C)の種類により発泡の抑制効果が異なるので、必ずしもこの範囲に限定されるものではない。該水酸基当量はゼロであっても良い。また、好ましい範囲としては500~2000g/eq.程度、より好ましくは1000~2000g/eq.程度を挙げることが出来る。

これらのジアミノジフェノール類の使用量は、付加反応の際に用いるジアミンの総量に対して、2~40モル%程度、好ましくは10~30モル%程度である。残部は、前記式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、又は、それとそれ以外の芳香族ジアミンである。

これらジアミノジフェノール類を前記式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと併用して得られる溶媒可溶性ポリイミドをプライマー樹脂(B)として使用することにより、ポリイミド樹脂前駆体(C)をイミド化させる際の発泡現象を無くすことが可能であり、該溶媒可溶性ポリイミドは好ましいプライマー樹脂(B)の1つである。

[0031] (b) また、プライマー樹脂(B)の好ましい1つの態様として、付加反応の際に、前記式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと共に、それぞれのベンゼン環上にメチル又はトリフルオロメチル基を1つずつ有しても

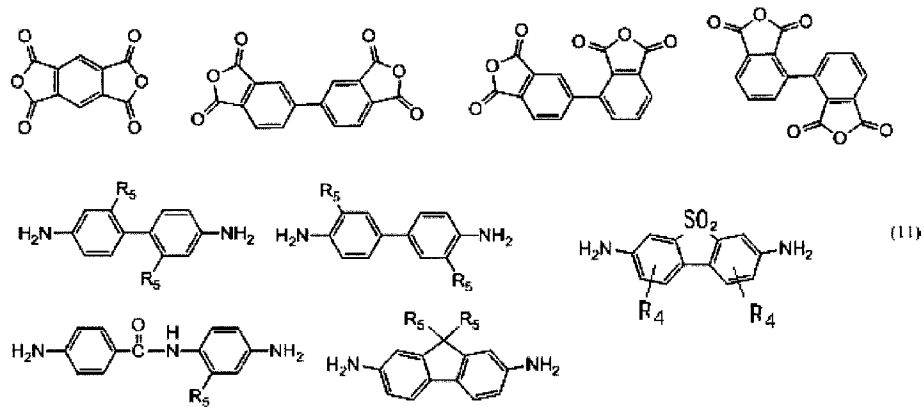
よいジアミノビフェニル、メトキシ置換を有してもよいジアミノベンズアニリド及び3, 7-ジアミノ-ジメチルジベンゾチオフェンからなる群から選ばれる少なくとも1種の芳香族ジアミンを併用する態様も好ましい態様の1つである。これらの芳香族ジアミンの構造式的具体例は後記式(11)に示されている。これらのジアミンを併用して得られる溶媒可溶性ポリイミドをプライマー樹脂(B)として使用した時、エッチング後のカールが小さい銅張積層板を得ることができる。ジメチル置換を有するジアミノビフェニル又は3, 7-ジアミノ-ジメチルジベンゾチオフェンを併用した場合は、常態ピール強度、耐熱及び耐湿熱ピール強度も1.00N/mm以上が維持され非常に好ましい。

(c) また、プライマー樹脂(B)の好ましい1つの態様として、式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと共に、前記(a)のジアミノジフェノール類と上記(b)に記載の芳香族ジアミンの少なくとも1種を併用する態様を挙げることができる。両者を併用することにより、発泡を無くし、かつ、カールを少なくすることができる。

(d) 更に、プライマー樹脂(B)の好ましい1つの態様として、四塩基酸二無水物として、前記式(1)のオキシジフタル酸無水物と共に、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物又はピロメリット酸二無水物を併用して得られる溶媒可溶性ポリイミドをプライマー樹脂(B)として使用した本発明の銅張積層板も好ましい。この場合も、エッチング後のカールが小さい銅張積層板となる。

[0032] 以上から判る様に、プライマー樹脂(B)の線膨張係数を下げ、銅張積層板のエッチング後のカールが小さい銅張積層板を得るには、前記式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと共に、下記式(11)

[0033]



[0034] (R_4 はメチル基、 R_5 は上記同様、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基より選ばれる官能基を表す。)

に記載される芳香族ジアミンを併用して得られる溶媒可溶性ポリイミドをプライマー樹脂(B)として使用するのが好ましい。これらの芳香族ジアミンの使用量は、付加反応に用いるジアミンの総モルに対して、0~95モル%であり、通常10モル%以上、好ましくは15~95モル%、より好ましくは25~85モル%である。これらの芳香族ジアミンの成分の使用量が少なすぎる場合にはカールの抑制効果が得られない恐れがある。

また、銅張積層板のエッチング後のカールが小さい銅張積層板を得るために、付加反応の際に、テトラカルボン酸二無水物として、前記式(1)のオキシジフタル酸無水物と共に、上記式(11)に記載されるテトラカルボン酸二無水物(ピロメリット酸二無水物又はビフェニルテトラカルボン酸二無水物)を併用してもよい。

これら併用するテトラカルボン酸二無水物の使用量は、付加反応に用いる酸二無水物の総モルに対して0~70モル%、通常20~70モル%、好ましくは30~60モル%である。残部は、通常、前記の式(1)のオキシジフタル酸無水物である。但し、本発明に支障が生じない範囲で、その他の芳香族テトラカルボン酸二無水物を併用してもよい。

[0035] 付加反応には、上記の芳香族四塩基酸二無水物及び芳香族ジアミン以外の四塩基酸二無水物及びジアミンを、本発明に支障の無い範囲で併用すること

も出来る。

具体的には、ジアミン化合物として、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-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チオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-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、4, 4'-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、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォキサイド、3, 3'-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'-ジアミノビフェニル、*p*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*o*-キシリレンジアミン、2, 2'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、1, 3'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジプロピルフェニル)メタン、シリコーンジアミン、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン等を併用することができるが、これらに限定されるものではない。これらは1種又は2種以上混合して用いても良い。

これらその他のジアミン類の使用量は、本発明に支障を来さない限り特に

限定されないが、付加反応に用いるジアミン類の総モルに対して通常0～50モル%、好ましくは0～40モル%である。

[0036] 前記式(1)の四塩基酸二無水物及び式(11)に記載された四塩基酸二無水物以外の四塩基酸二無水物としては、エチレングリコールービス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンービス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、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-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等があるがこれらに限定されるものではない。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いても良い。

これら他の四塩基酸二無水物の使用量は、本発明に支障を来さない限り特に限定されないが、付加反応に用いる酸二無水物類の総モルに対して通常0～50モル%、好ましくは0～40モル%である。

[0037] 本発明で使用する溶媒可溶性ポリイミドの合成に使用する四塩基酸二無水物とジアミンのより好ましい組み合わせをまとめると、下記の通りである。

芳香族テトラカルボン酸二無水物として、

(i) 式(1)のオキシジフタル酸二無水物、又は、

(ii) 式(1)のオキシジフタル酸二無水物と前記式(3)で表される、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも1種(好ましくはビフェニルテトラカルボン酸二無水物)を用い、

芳香族ジアミンとして、

(iii) 式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと、前記式(4)

に記載される芳香族ジアミンよりなる群から選択される少なくとも1種の両者、

を用いる組み合わせである。

また、芳香族テトラカルボン酸二無水物として、上記、(i)又は(ii)を用い、芳香族ジアミンとして、(i)式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、(ii)前記ジアミノジヒドロキシビフェニル(好ましくは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル)及び、(iii)4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチル(又はトリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド及び3,7-ジアミノ-2,8-ジメチルジベンゾチオフェン5,5-ジオキサイドからなる群から選ばれる少なくとも1種の、3種のジアミンを併用する場合は更に好ましく、特に、上記(iii)のジアミンとして、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル又は3,7-ジアミノ-2,8-ジメチルジベンゾチオフェン5,5-ジオキサイドを併用するときは好ましい。

[0038] 本発明におけるプライマー樹脂(B)層は、溶媒に溶解した溶媒可溶性ポリイミドを含む樹脂ワニス(銅箔(A)上に設けられた被覆層の表面に塗布し、乾燥することにより形成される。該樹脂ワニスにおける樹脂固形分の濃度は、該樹脂ワニスの粘度が塗布するのに適する粘度であればよく、使用する溶媒可溶性ポリイミドにより異なるが、通常溶媒中に5~50質量%、好ましくは10~40質量%である。溶媒可溶性ポリイミドの合成終了後、該ポリイミドが溶媒に溶解している場合は、該反応液をそのまま樹脂ワニスとして用いることが出来る。また、必要により該樹脂ワニスを濃縮又は更に溶媒を加えて希釈して用いてもよい。通常、前記付加反応及び脱水閉環反応を、中間体であるポリアミック酸および閉環した溶媒可溶性ポリイミド(プライマー樹脂(B))の両者を溶解することのできる溶媒中で行うのが好ましい。そのような溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン及び安息香酸メチル等を

挙げることができる。従って、ここに例示した溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、上記ポリアミック酸および閉環した溶媒可溶性ポリイミドを溶解することのできる溶媒中で、上記反応を行うことが好ましい。

[0039] 前記付加反応の際には、触媒としてピリジンを少量添加することも好ましい。また、脱水閉環反応の際には、脱水剤として、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンまたはヘプタン等の比較的低温の無極性溶媒を少量添加し、反応時に副生する水を反応系から除去しながら脱水反応を行うことが好ましい。付加反応及び脱水閉環反応時の反応温度は通常150～220℃、好ましくは180～200℃であり、反応時間は通常2～10時間、好ましくは5～8時間である。触媒の添加量は反応液に対し通常0.1～5質量%であり、脱水剤の添加量は反応液に対し通常5～20質量%である。

[0040] 本発明のプライマー樹脂(B)は溶媒可溶性ポリイミドであることから、該プライマー樹脂を溶解した樹脂ワニスを、銅箔(A)上に設けられた被覆層の表面に塗布した後、低い処理温度で溶媒を乾燥させるだけでプライマー樹脂(B)層を形成することができる。従って、本発明においては、ポリイミドからなるプライマー樹脂(B)層を容易に形成することができる。

[0041] 本発明のプライマー樹脂(B)には、銅箔(A)上に設けられた被覆層及びポリイミド層(D)への接着強度を損なわない範囲内であれば、種々の添加剤を加えることができる。該添加剤としては、例えば、芳香族ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂等の有機添加剤、シリカ化合物等の無機添加剤、顔料、染料、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、充填剤、静電防止剤、粘度調整剤、促進剤、光安定剤、光触媒、低誘電体、導電体、磁性体並びに熱分解性化合物等が挙げられる。

[0042] プライマー樹脂(B)層は、粗化处理の施されていない銅箔(A)上に設けられた被覆層の表面に、乾燥後の厚さが1～5μmとなるように、プライマー樹脂(B)を含む樹脂ワニスを塗布して乾燥することにより得られる。

例えば、被覆層上に、プライマー樹脂（B）を20質量%含有する樹脂ワニスを15 μ mの厚さになるよう塗布し、通常80~200 $^{\circ}$ Cで5~60分間、好ましくは130~150 $^{\circ}$ Cで10~30分間乾燥させることにより、およそ3 μ mの厚さのプライマー層が得られる。乾燥時の熱源は熱風でも遠赤外線ヒーターでもよいが、気化した溶媒の滞留防止および樹脂内部まで加熱を施せる点で、熱風と遠赤外線ヒーターとを併用することが好ましい。

[0043] プライマー樹脂（B）層上に直接接着するポリイミド層（D）は、通常、プライマー樹脂（B）層上に形成されたポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体（C）層をイミド化することにより得ることができる。また、ポリイミド樹脂前駆体（C）層は通常キャスト法により形成するのが好ましい。

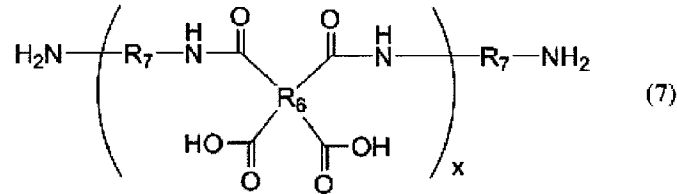
ポリイミド樹脂前駆体（C）層は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン、通常芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを、ポリアミック酸を溶解する溶媒、例えばN-メチル-2-ピロリドンやN,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸を含有する反応液を、必要に応じて樹脂濃度を調整して、樹脂ワニスとし、プライマー樹脂（B）層上に塗布して乾燥することによって得ることができる。得られたポリイミド樹脂前駆体（C）層を、例えば、250~400 $^{\circ}$ Cで0.5~20時間の条件で、脱水閉環させ、ポリイミド化することにより、プライマー樹脂（B）層に直接接着するポリイミド層（D）を有する、本発明の銅張積層板とすることができる。

プライマー樹脂（B）層に直接接着するポリイミド層（D）は、従来の2層CCLと呼ばれる銅張積層板に使用されるポリイミド層であれば何れでも特に支障は無い。

本発明の銅張積層板のプライマー樹脂（B）層上のポリイミド層（D）は、上記の通りポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体（C）層を、加熱閉環してポリイミド層（D）とするのが好ましい。

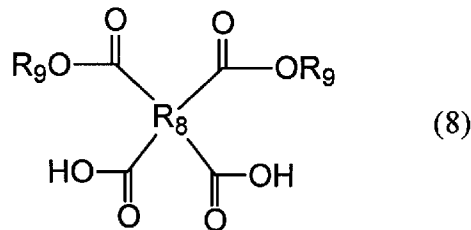
ポリイミド樹脂前駆体（C）層は、ポリアミック酸を含有し加熱閉環によりポリイミド層（D）としうるものであれば何れも使用しうる。

[0044] 例えば、ポリイミド樹脂前駆体（C）層は、樹脂成分としてポリアミック酸のみを含む樹脂ワニスを塗布乾燥して得られたものであっても良いし、また、両末端アミノ基の下記式（7）



（式中、 R_6 は4価の芳香族残基、 R_7 は2価の芳香族ジアミン残基を表し、 x は平均繰り返し数で1以上の実数を表す。）

で表される末端にアミノ基を有するポリアミック酸及び、下記式（8）



（式中、 R_8 は4価の芳香族基、 R_9 は水素原子又はC1～C3アルキル基を表す。）

で表される化合物を含む樹脂ワニスを塗布乾燥して得られたものであってもよい。本発明においては後者の方が好ましい。

後者の場合得られるポリイミド樹脂前駆体（C）層は、上記式（7）で表される末端にアミノ基を有するポリアミック酸と式（8）で表される化合物を含むものが好ましい。

ポリイミド樹脂前駆体（C）層中におけるポリアミック酸含量は80～100質量%が好ましく、より好ましくは90～99質量%であり、残部に、原料として用いたテトラカルボン酸二無水物に、水又はC1～C3アルコールが付加開環して生じたテトラカルボン酸又は／及びそのエステルを含むも

のであっても良い。また、ポリアミック酸が式(7)で表される化合物である場合、ポリイミド樹脂前駆体(C)層中には式(8)で表される化合物を含む方が好ましい。この場合のポリイミド樹脂前駆体(C)層中におけるポリアミック酸含量は80~100質量%が好ましく、より好ましくは90~99質量%である。残部が式(8)で表される化合物であり、微量溶媒等が含まれもよい。また、この場合、式(7)のR₆の4価の芳香族基とR₈の4価の芳香族基は同じであっても異なっても良いが、通常同じ方が好ましい。

上記の樹脂ワニスには銅張積層板用に公知のポリアミック酸樹脂ワニスや、市販のポリアミック酸樹脂ワニスを使用することが出来る。後者のポリアミック酸樹脂ワニスの市販品としては、KAYAFLEX KPI-126(日本化薬株式会社製)等が挙げられる。後者のポリアミック酸樹脂ワニスの場合、末端にアミノ基を有するポリアミック酸と共に、テトラカルボン酸二無水物にメタノール、エタノール等のC1~C3アルコール又は/及び水を反応させて得られる式(8)で表される化合物を、得られるポリイミド中のテトラカルボン酸由来成分の総量に対して、3~20モル%程度の割合で含む。該樹脂ワニス又はポリイミド樹脂前駆体(C)層中で、該式(8)で表される化合物は式(7)のポリアミック酸と塩を形成していると考えられる。従って、後者の場合該塩とポリアミック酸樹脂との混合物と考えられる。

尚、ポリイミド樹脂前駆体(C)の原料となるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの組み合わせには何ら制限は無く、従来公知のCCL用ポリイミド樹脂の合成に使用されるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの組み合わせであれば何れも用いることができる。

[0045] 本発明の銅張積層板において、プライマー樹脂(B)層と銅箔(A)上に設けられた被覆層の界面、及びプライマー樹脂(B)層と該プライマー樹脂層に直接接着するポリイミド層の界面での接着強度は、通常(温度約25℃)の雰囲気下はもちろんのこと、150℃程度の高温度条件下で例えば168時間保持した後や40℃、湿度95%(95%RHと表示する)等の高温高

湿条件で、例えば96時間保持した後においても、実用上、0.8 N/mm以上が好ましく、1.0 N/mm以上は更に好ましい。上限は特にないが、通常2 N/mmである。

本発明の銅張積層板に、打ち抜き、エッチング、穴開け、メッキなどの加工を行うことにより、本発明のフレキシブルプリント基板用の配線板を得ることができる。

[0046] 本発明の好ましい銅張積層板として、下記するものを挙げることができる。

(I) 前記本発明（前記課題を解決するための手段の項における1～3のいずれか1項に記載の発明）の銅張積層板において、

前記溶媒可溶性ポリイミドにおける四塩基酸二無水物由来成分の総量に対して、前記式(1)で表されるオキシジフタル酸無水物由来成分を30モル%以上、好ましくは40～100モル%含み、残部が他の芳香族四塩基酸二無水物由来成分であり、

前記溶媒可溶性ポリイミドにおけるジアミン由来成分の総量に対して、前記式(2)で表されるビス(アミノフェノキシ)ベンゼン由来成分を3～100モル%、好ましくは4～100モル%、より好ましくは5～60モル%含み、残部が他の芳香族ジアミン由来成分である銅張積層板。

(II) 前記芳香族四塩基酸二無水物と前記芳香族ジアミンとの反応の際に、上記他の芳香族ジアミンとして、少なくとも前記ジアミノジフェノール類を併用して得られるポリイミドである上記(I)に記載の銅張積層板。

(III) 前記ジアミノジフェノール類が前記ジアミノジヒドロキシビフェニルである上記(II)に記載の銅張積層板。

(IV) 前記ジアミノジフェノール類が3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルである上記(II)に記載の銅張積層板。

(V) 前記ジアミノジフェノール類の使用量が、芳香族ジアミンの総量に対して2～40モル%程度、好ましくは10～30モル%程度である上記(II)～(IV)のいずれか一項に記載の銅張積層板。

(V I) 溶媒可溶性ポリイミドにおける水酸基当量が1000~2000 g/e qである上記(I) ~ (I V) のいずれか一項に記載の銅張積層板。

[0047] (V I I) 前記溶媒可溶性ポリイミドが、上記他の芳香族ジアミンとして、少なくとも4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルビフェニル、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4' -ジアミノ-2' -メトキシベンズアニリド及び3, 7-ジアミノ-2, 8-ジメチルジベンゾチオフェン5, 5-ジオキサイドからなる群から選ばれる少なくとも1種を併用して得られるポリイミドである上記(I I) ~ (I V) のいずれか一項に記載の銅張積層板。

(V I I I) 上記(V I I)に記載された他の芳香族ジアミンの少なくとも1種が、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルビフェニル又は3, 7-ジアミノ-2, 8-ジメチルジベンゾチオフェン5, 5-ジオキサイド、より好ましくは4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ジメチルビフェニルである上記(V I I)に記載の銅張積層板。

(I X) 前記他の芳香族ジアミンの使用量が、芳香族ジアミンの総量に対して0~96モル%、好ましくは40~95モル%である上記(V I) ~ (V I I I) のいずれか一項に記載の銅張積層板。

(X) 前記溶媒可溶性ポリイミドが、付加反応の際に、前記式(2)で表されるビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと共に、前記ジアミノジフェノール類及び上記(V I I)に記載される他の芳香族ジアミンの少なくとも1種を併用して得られるポリイミドである上記(V I I) ~ (I X) のいずれか一項に記載の銅張積層板。

(X I) 上記(V I I)に記載される他の芳香族ジアミンの少なくとも1種の使用量が芳香族ジアミンの総量に対して4~94モル%、好ましくは40~95モル%である上記(V I I)に記載の銅張積層板。

[0048] (X I I) 前記溶媒可溶性ポリイミドが、四塩基酸二無水物として、前記式(1)で表されるオキシジフタル酸無水物と共に、前記式(3)で表されるビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸二無水物よりな

る群から選択される少なくとも1種を併用して得られるポリイミドである上記(1)～(X)のいずれか一項に記載の銅張積層板。

(X111) 前記式(3)で表されるビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも1種がビフェニルテトラカルボン酸二無水物である上記(X11)に記載の銅張積層板。

(X1V) 前記式(3)で表されるビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも1種の使用量が、四塩基酸二無水物の総量に対して0～70モル%、好ましくは30～60モル%である上記(X11)又は(X111)に記載の銅張積層板。

(XV) ポリイミド層(D)が、対応するポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体(C)層を、加熱によりイミド化させて得られたポリイミド層(D)である上記(1)～(X1V)のいずれか一項に記載の銅張積層板。

(XV1) ポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体(C)層が、ポリアミック酸を80～100質量%含み、前記式(8)で表されるテトラカルボン酸誘導体を0～20質量%含有するポリイミド樹脂前駆体(C)層である上記(XV)に記載の銅張積層板。

[0049] (XV11) 被覆層におけるNi被覆量が、 dm^2 当たり $15\mu\text{g}$ 以上で、 $300\mu\text{g}$ 未満である上記(1)～(XV1)のいずれか一項に記載の銅張積層板。

(XV111) 被覆層におけるNi被覆量が $20\sim 200\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である上記(XV11)に記載の銅張積層板。

(X1X) 被覆層におけるCr被覆量の割合が、Ni被覆量を基準(質量)として、0.5より多く、1以下である上記(1)～(XV111)のいずれか一項に記載の銅張積層板。

(XX) 前記(1)～(3)の条件を満たす被覆層を有する粗化処理を施されていない銅箔(A)と、該被覆層に直接接着するプライマー樹脂(B)層との常態剥離強度が $0.8\text{N}/\text{mm}$ 以上である上記(1)～(X1X)の

いずれか一項に記載の銅張積層板。

(X X I) 該常態剥離強度が1.0 N/mm以上である上記(X X)に記載の銅張積層板。

なお、上記の各項において、好ましい又はより好ましい等の記載のある場合、一つの項の好ましい態様を、他の項と組合わせた態様、又は、各項における好ましいどうしの態様を組合わせた態様、より好ましい態様と他の項の好ましい態様とを組合わせた態様は、何れも本発明における好ましい態様の一つである。

実施例

[0050] 以下、合成例及び実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0051] 作製例1 (本発明に使用する被覆層を有する銅箔(A)の作製)

銅箔基材として、無粗化処理の圧延銅箔(J X日鉱日石金属株式会社製C 1 1 0 0、厚さ18 μ m、表面粗さ(R z) 0.7 μ m)を用い、この銅箔の片面からあらかじめ付着している薄い酸化膜をA rイオンガンにより取り除いた後、N i層及びC r層をそれぞれ1 nmの厚さになるように連続スパッタリング装置で順に成膜した。N i及びC rのそれぞれの被覆量は、N i : 85 μ g/dm²、及びC r : 70 μ g/dm²であった。また、N i層及びC r層を合わせた被覆層の厚さの最大値は2.1 nmであり、最小値は1.9 nm (最大値に対する最小値の割合: 約90%)であった。この得られた銅箔をA-1とする。

[0052] 尚、酸化膜の除去条件及びスパッタリングの条件、被覆量の測定方法及び被覆層の厚さ測定は下記の通りである。

* 酸化膜の除去条件及びスパッタリングの条件

・ 装置:

連続スパッタリング装置 (株式会社アルバック製)

A rイオンガン (アドバンスドエナジー製)

・ イオンガン電力: 600W

- ・ イオンガン Ar ガス圧： $6.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
- ・ スパッタ Ar ガス圧： 0.3 Pa
- ・ 到達真空度： $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
- ・ ターゲット：
 - Ni 層用 = Ni (純度 3N)
 - Cr 層用 = Cr (純度 3N)
- ・ スパッタリング電力： Ni 1.9 kW、 Cr 1.8 kW

* 被覆量の測定

50 mm × 50 mm の銅箔表面の皮膜を HNO_3 (2 重量%) と HCl (5 重量%) を混合した溶液に溶解し、その溶液中の金属濃度を ICP 発光分光分析装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、SFC-3100) にて定量し、単位面積当たりの金属量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$) を算出した。

* 被覆層の厚さ測定

被覆層を透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察したときの TEM の測定条件を以下に示す。観察視野中に写っている被覆層全体から、幅 50 nm の被覆層を任意に選択し、その 50 nm の間における厚みの最大値及び最小値を測定した。これを任意に選択した 3 視野について行い、作製された銅箔における被覆層の厚みの最大値及び最小値を求めた。また、被覆層の厚みについて、最大値に対する最小値の割合を百分率で求めた。

TEM の測定条件

- ・ 装置：TEM (株式会社日立製作所製、型式 H9000NAR)
- ・ 加速電圧：300 kV
- ・ 倍率：300000 倍
- ・ 観察視野：60 nm × 60 nm

[0053] 作製例 2 (メッキ法により被覆層を形成した比較用の銅箔の作製)

銅箔基材として、無粗化処理の圧延銅箔 (JX 日鉱日石金属株式会社製 C1100、厚さ $18 \mu\text{m}$ 、表面粗さ (Rz) $0.7 \mu\text{m}$) を用い、この銅箔の片面から作製例 1 の方法に準じてあらかじめ付着している薄い酸化膜を A

rイオンガンにより取り除いた後、Ni層及びCr層をそれぞれ平均で約1nmの厚さになるように、Ni電気メッキ及びクロメート処理を順に施した。Ni層及びCr層を合わせた被覆層の厚さの最大値は3.0nmであり、最小値は0.5nmであった。この銅箔をA-2とする。

尚、Ni電気メッキ及びクロメート処理の条件は下記のとおりである。

(1) Niメッキ

- ・ メッキ浴：スルファミン酸ニッケル (Ni^{2+} として110g/L)、 H_3BO_3 (40g/L)
- ・ 電流密度：1.0A/dm²
- ・ 浴温：55℃
- ・ Ni量：95μg/dm² (厚み約1.1nm)

(2) クロメート処理

- ・ メッキ浴：CrO₃ (1g/L)、Zn (粉末0.4g)、Na₂SO₄ (10g/L)
- ・ 電流密度：2.0A/dm²
- ・ 浴温：55℃
- ・ Cr量：70μg/dm² (作製例1とほぼ同量のCr量)

[0054] 合成例1

温度計、環流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置及び攪拌装置のついた500mlの反応器に、ジアミン化合物としてAPB-N (1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、三井化学株式会社製、分子量292.33) 51.49g (0.176モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン79.65gを仕込み、乾燥窒素を流しながら70℃で30分間攪拌した。その後、テトラカルボン酸二無水物としてODPA (4,4'-オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22) 55.73g (0.180モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン119.47g、触媒としてピリジン2.84g、脱水剤としてトルエン37.99gを添加して反応器内を180℃まで昇温した。ディ

ーンスターク装置を用いてイミド化反応により発生する水を除去しながら、180℃で3時間加熱閉環反応を行った後、更に2時間同温度で加熱を行いピリジン及びトルエンを除去した。反応終了後、80℃以下に冷却した反応液に、孔径3μmのテフロン（登録商標）製フィルターを用いて加圧濾過を施すことにより、ポリイミドを34質量%含有するプライマー樹脂ワニス（以下B-1とする）を300g得た。プライマー樹脂の数平均分子量は9,900、重量平均分子量は54,000であった（いずれもゲルパーミネーションクロマトグラフィーの測定結果を元に、ポリスチレン換算で算出した。以下同じ。）。

[0055] 合成例2

温度計、環流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置及び攪拌装置のついた500mlの反応器に、ジアミン化合物としてAPB-N（1,3-ビス-（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、三井化学株式会社製、分子量292.33）30.02g（0.103モル）、HAB（3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、日本化薬株式会社製、分子量216.24）4.85g（0.022モル）、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン64.76gを仕込み、乾燥窒素を流しながら70℃で30分間攪拌した。その後、テトラカルボン酸二無水物としてODPA（4,4'-オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22）36.62g（0.118モル）、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン68.00g、触媒としてピリジン1.87g、脱水剤としてトルエン28.55gを添加して反応器内を180℃まで昇温した。ディーンスターク装置を用いてイミド化反応により発生する水を除去しながら、180℃で3時間加熱閉環反応を行った後、更に2時間同温度で加熱を行いピリジン及びトルエンを除去した。反応終了後、80℃以下に冷却した反応液に孔径3μmのテフロン（登録商標）製フィルターを用いて加圧濾過を施すことにより、ポリイミドを34質量%含有するプライマー樹脂ワニス（以下B-2とする）を200g得た。プライマー樹脂の数平均分子量は10,500

、重量平均分子量は36,400であった。原料の仕込み量から算出した理論水酸基当量は、1500g/eq.であった。

[0056] 合成例3

温度計、環流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置及び攪拌装置のついた500mlの反応器に、ジアミン化合物としてAPB-N(1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、三井化学株式会社製、分子量292.33)1.08g(0.003モル)、m-TBHG(4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル、和歌山精化株式会社製、分子量212.29)7.04g(0.033モル)、HAB(3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、日本化薬株式会社製、分子量216.24)1.53g(0.007モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン54.68gを仕込み、乾燥窒素を流しながら70℃で30分間攪拌した。その後、テトラカルボン酸二無水物としてODPA(4,4'-オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22)8.02g(0.026モル)、BPDA(3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、三菱化学株式会社製、分子量294.22)5.068g(0.017モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン74.14g、触媒としてピリジン0.68g、脱水剤としてトルエン23.70gを添加して反応器内を180℃まで昇温した。ディーンスターク装置を用いてイミド化反応により発生する水を除去しながら、180℃で3時間加熱閉環反応を行った後、更に2時間同温度で加熱を行いピリジン及びトルエンを除去した。反応終了後、80℃以下に冷却した反応液に孔径3μmのテフロン(登録商標)製フィルターを用いて加圧濾過を施すことにより、ポリイミドを14質量%含有するプライマー樹脂ワニス(以下B-3とする)を150g得た。プライマー樹脂の数平均分子量は33,000、重量平均分子量は143,800であった。原料の仕込み量から算出した理論水酸基当量は、1500g/eq.であった。

[0057] 合成例4

温度計、環流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置及び攪拌装置のついた500mlの反応器に、ジアミン化合物としてAPB-N(1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、三井化学株式会社製、分子量292.33)5.14g(0.018モル)、MODABAN(4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド、日本純良薬品株式会社製、分子量257.29)4.52g(0.018モル)、HAB(3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、日本化薬株式会社製、分子量216.24)1.64g(0.008モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン45.20gを仕込み、乾燥窒素を流しながら70℃で30分間攪拌した。その後、テトラカルボン酸二無水物としてODPA(4,4'-オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22)13.00g(0.042モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン52.00g、触媒としてピリジン0.66g、脱水剤としてトルエン21.00gを添加して反応器内を180℃まで昇温した。ディーンスターク装置を用いてイミド化反応により発生する水を除去しながら、180℃で3時間加熱閉環反応を行った後、更に2時間同温度で加熱を行いピリジン及びトルエンを除去した。反応終了後、80℃以下に冷却した反応液に孔径3μmのテフロン(登録商標)製フィルターを用いて加圧濾過を施すことにより、ポリイミドを14質量%含有するプライマー樹脂ワニス(以下B-4とする)を120g得た。プライマー樹脂の数平均分子量は12,900、重量平均分子量は83,900であった。原料の仕込み量から算出した理論水酸基当量は、1500g/eq.であった。

[0058] 合成例5

温度計、環流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置及び攪拌装置のついた500mlの反応器に、ジアミン化合物としてAPB-N(1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、三井化学株式会社製、分子量292.33)0.87g(0.003モル)、TFMB(2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、東

レ・ファインケミカル株式会社製、分子量320.23) 8.57 g (0.027モル)、HAB (3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、日本化薬株式会社製、分子量216.24) 1.48 g (0.007モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン80.07 gを仕込み、乾燥窒素を流しながら70°Cで30分間攪拌した。その後、テトラカルボン酸二無水物としてODPA (4, 4'-オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22) 5.56 g (0.018モル)、BPD A (3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、三菱化学株式会社製、分子量294.22) 5.27 g (0.018モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン79.46 g、触媒としてピリジン0.57 g、脱水剤としてトルエン26.37 gを添加して反応器内を180°Cまで昇温した。ディーンスターク装置を用いてイミド化反応により発生する水を除去しながら、180°Cで3時間加熱閉環反応を行った後、更に2時間同温度で加熱を行いピリジン及びトルエンを除去した。反応終了後、80°C以下に冷却した反応液に孔径3 µmのテフロン(登録商標)製フィルターを用いて加圧濾過を施すことにより、ポリイミドを12質量%含有するプライマー樹脂ワニス(以下B-5とする)を180 g得た。プライマー樹脂の数平均分子量は19,600、重量平均分子量は64,700であった。原料の仕込み量から算出した理論水酸基当量は、1500 g/e q.であった。

[0059] 合成例6

温度計、環流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置及び攪拌装置のついた500 mlの反応器に、ジアミン化合物として4-APB (1, 3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、日本純良薬品株式会社製、分子量292.33) 1.17 g (0.004モル)、TSN (3, 7-ジアミノ-2, 8-ジメチルジベンゾチオフェン5, 5-ジオキサイド、和歌山精化株式会社製、分子量274.34) 9.84 g (0.036モル)、HAB (3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、日本化薬株式会社製、分子量216.24) 1.84 g (0.009モ

ル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン72.81gを仕込み、乾燥窒素を流しながら70℃で30分間攪拌した。その後、テトラカルボン酸二無水物としてODPA(4,4'-オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22)8.83g(0.028モル)、BPDA(3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、三菱化学株式会社製、分子量294.22)5.58g(0.019モル)、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン81.65g、触媒としてピリジン0.75g、脱水剤としてトルエン26.42gを添加して反応器内を180℃まで昇温した。ディーンスターク装置を用いてイミド化反応により発生する水を除去しながら、180℃で3時間加熱閉環反応を行った後、更に2時間同温度で加熱を行いピリジン及びトルエンを除去した。反応終了後、80℃以下に冷却した反応液に孔径3 μ mのテフロン(登録商標)製フィルターを用いて加圧濾過を施すことにより、ポリイミドを15質量%含有するプライマー樹脂ワニス(以下B-6とする)を180g得た。プライマー樹脂の数平均分子量は19,600、重量平均分子量は85,700であった。原料の仕込み量から算出した理論水酸基当量は、1500g/eq.であった。

[0060] (i) 合成例1~6で得られたポリイミドの物性評価

合成例1~6で得られた各樹脂ワニス(B-1)~(B-6)を、乾燥後の膜厚が20 μ mになるようにオートマチックアプリケーション(株式会社安田精機製作所製)を用いてPETフィルム上に塗布し、塗膜を130℃で30分間乾燥した。その後、PETフィルムから剥離して得られた樹脂膜を、SUS製の型枠にイミドテープで固定して200℃で1時間追加乾燥させ、残存溶剤を完全に除去することでポリイミド単独のフィルムを得た。得られたフィルムについて、パーキンエルマー社製TMA7(Thermomechanical Analyzer)を用いて、4mm幅に切ったフィルムを200mNの加重で引っ張りながら50℃から350℃まで加熱し、線膨張係数の変移温度(ガラス転移温度、Tg)及び50~150℃間の線膨張係数(CTE)を測定した。結果を表1及び表2に示した。なお、表1中に

における「T_gレス（収縮）」は明確なガラス転移温度が無く、温度上昇により収縮を起こしたことを示す。

[0061] 実施例 1～6、比較例 1～4

銅箔（A）として、作成例 1 で得られた銅箔（A-1）、比較銅箔として、作製例 2 で得られた銅箔（A-2）、BHY（圧延銅箔、日鉱金属株式会社製、以下（A'-1）とする）（表面粗化処理無し）及びCF-T9FZ-HTE（電解銅箔、福田金属箔粉工業株式会社製、以下（A'-2）とする）（表面粗化処理無し）を用い、プライマー樹脂（B）として合成例 1～6 で得られた各樹脂ワニス（B-1）～（B-6）を用いた。表 1 及び表 2 に示す組合せで、A-1 銅箔では被覆層表面に、その他の銅箔では無粗化処理表面に、比較例 1 を除き、乾燥後の膜厚が 2 μm になるようオートマチックアプリケーション（株式会社安田精機製作所製）で各銅箔に各樹脂ワニスを塗布した。塗膜を 130℃で 10 分間乾燥することによりプライマー層の設けられた銅箔を得た。次いで、ポリイミド樹脂前駆体（C）としてKAYAFLEX KPI-126（日本化薬株式会社製、両末端アミノ基のポリアミック酸樹脂と前記式（8）のテトラカルボン酸誘導体を含む樹脂ワニス）（この樹脂を（C-1）とする）を用い、イミド化後の膜厚が 25 μm になるように、キャスト法により、比較例 1 は A-1 銅箔の被覆層表面に直接、その他は上記プライマー層上に、該樹脂ワニスを塗布した。塗膜を 130℃で 10 分間乾燥した後、更に 350℃で 2 時間イミド化を行うことで、本発明の銅張積層板及び比較試験用の銅張積層板を得た。

[0062] (i) 本発明及び比較用の銅張積層板の評価

実施例 1～6 及び比較例 1～4 で得られた銅張積層板を用いて、下記の評価を行った。

[0063] (1) 銅箔の剥離強度

実施例 1～6 及び比較例 1～4 で得られた銅張積層板の銅箔側表面に、マスキングテープ（商品名 クリアーラインテープ No. 557、ニチバン株式会社製）を貼り付けた後、40℃に加熱したエッチング液（塩化第二鉄

水溶液 45° ボーメ) 中で30分間エッチングを行い、マスキングテープを剥離することで10mm幅の銅箔パターンを形成した。次いで、ボンディングシートを用いてポリイミド樹脂層側を補強板に貼り付け、カッターナイフを用いて10mm幅の銅箔の端部をポリイミドから剥がし、テンシロン試験機(AUTOGRAPH:株式会社島津製作所製)を用いて90°方向での銅箔とポリイミド樹脂層との剥離強度を測定し、これを常態ピール強度とした。なお、常態とは、得られた銅張積層板を、常温(25℃)に置いた状態を意味する。また、該積層板を150℃で168時間保持した後の剥離強度を耐熱ピール強度、40℃、95%RHで96時間保持した後の剥離強度を耐湿熱ピール強度とした。結果を表1及び表2に示した。

[0064] (2) 発泡の確認

実施例1～6及び比較例1～4で得られた銅張積層板の外観を目視で観察し、下記の基準で評価した。結果を表1及び表2に示した。

- 発泡がなく外観上問題なし
- △ 発泡がわずかに(部分的に)見られる
- × 発泡があり外観上問題有り

[0065] (3) 防錆効果の確認

実施例1～6及び比較例1～4で得られた銅張積層板の外観を目視で観察し、下記の基準で評価した。結果を表1及び表2に示した。

- 目視により銅箔の酸化が見られない
- × 目視により銅箔の酸化による変色を確認される

[0066] (4) 耐熱性試験

実施例1～6及び比較例1～4で得られた銅張積層板を260℃のハンダ浴に浮かべて外観を目視で観察し、下記の基準で評価した。結果を表1及び表2に示した。

- 外観の変化なし
- × 膨れ、変色等の外観異常が見られる

[0067] (5) カールの確認

実施例1～6及び比較例1～4で得られた銅張積層板を5cm角（5cm square）（一辺が5cmの正方形）に切り取り、曲率半径を測定した。また、各銅張積層板の銅箔側を前記エッチング液を用いて全面エッチングを行い、同様に曲率半径を測定した。結果を表1及び表2に示した。

[0068] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
銅箔	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
プライマー樹脂	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
ポリイミド樹脂前駆体	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
プライマー樹脂の水酸基当量 (g/e q.)	—	1500	1500	1500	1500	1500
プライマー樹脂のガラス転移温度 (°C)	206	218	275	273	282	Tg レス (収縮)
プライマー樹脂の線膨張係数 (ppm)	70	70	27	40	34	39
常態ピール強度 (N/mm)	1.70	1.55	1.20	0.90	0.90	1.30
耐熱ピール強度 (N/mm)	1.65	1.50	1.20	0.85	0.83	1.25
耐湿熱ピール強度 (N/mm)	1.65	1.50	1.10	0.85	0.82	1.20
発泡	△	○	○	○	○	○
防錆効果	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○
曲率半径 (cm)	15	15	15	15	15	15
エッチング後曲率半径 (cm)	2	2	10	8	8	8

[0069]

[表2]

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
銅箔	A-1	A'-1	A'-2	A-2
プライマー樹脂		B-2	B-2	B-2
ポリイミド樹脂前駆体	C-1	C-1	C-1	C-1
プライマー樹脂の水酸基当量 (g/e q.)	—	1500	1500	1500
プライマー樹脂のガラス転移温度 (°C)	—	218	218	218
プライマー樹脂の線膨張係数 (ppm)	—	70	70	70
常態ピール強度 (N/mm)	0.50	0.19	0.29	0.70
耐熱ピール強度 (N/mm)	0.25	0.11	0.25	0.60
耐湿熱ピール強度 (N/mm)	0.15	0.10	0.22	0.60
発泡	○	○	○	○
防錆効果	×	○	○	○
耐熱性	○	×	×	○
曲率半径 (cm)	15	15	15	15
エッチング後曲率半径 (cm)	13	2	2	2

[0070] 本発明の、銅箔 (A-1) 及びプライマー樹脂 (B-1) を用いた実施例1の銅張積層板は、プライマー層を有さない比較例1と比べると、ピール強度が常態、耐熱及び耐湿熱の何れの場合も顕著に高く、更に、防錆効果の点でも優れている。また、Ni、Crの被覆層を有さない銅箔を使用した比較例2及び3と、本発明の実施例2を比較すると、本発明はピール強度が常態、耐熱及び耐湿熱の何れの場合も顕著に高く、更に、耐熱性の点でも明らか

に優れている。また、銅箔（A-1）を用いた実施例2の銅張り積層板は、メッキ法によりNi、Cr被覆層を設けた銅箔（A-2）上に、実施例2と同じプライマー樹脂（B）層を設けた比較例4と比べ、ピール強度が、常態、耐熱及び耐湿熱の何れの場合も顕著に高い値を示した。また、本発明の実施例3～6は、比較例の何れよりも、ピール強度が、常態、耐熱及び耐湿熱の何れの場合も顕著に高い値を示し、比較例2～4より、エッチング後曲率半径及びプライマー樹脂の線膨張係数においても優れた値を示している。これらのことから、スパッタ法により設けられた極薄い均一な厚さを有するNi、Cr被覆層を有する銅箔（A-1）の、その被覆層表面に、ポリイミド層（D）を、特定の溶媒可溶性ポリイミドからなるプライマー樹脂層（B）を介して接着した本発明の銅張積層板は、何れも、ピール強度が常態、耐熱及び耐湿熱の何れの場合にも顕著に高く、耐熱性も高く、更に防錆効果を有し、実施例2～6においては発泡も無く、更に、実施例3～6においてはエッチング後の曲率半径においても顕著に優れ、銅張積層板として極めて有用であることは明らかである。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明の銅張積層板は、ピール強度が常態、耐熱及び耐湿熱の何れの場合にも顕著に高く、ハンダ耐熱性等の耐熱性も高く、更に防錆効果を有し、その上、プライマー樹脂（B）の組成の選択により、ポリイミド樹脂層の形成の際（ポリイミド樹脂前駆体（C）層をイミド化させる際）の発泡を無くし、エッチング後の曲率半径を大きくする（エッチング後の反りを小さくする）ことができる。従って、電気電子材料分野で極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1]

粗化处理を施していない銅箔（A）上に設けられた被覆層の表面に、溶媒可溶性ポリイミドからなるプライマー樹脂（B）層を有し、更にその上に直接接着したポリイミド層（D）を有し、かつ、下記の要件を満たす銅張積層板、

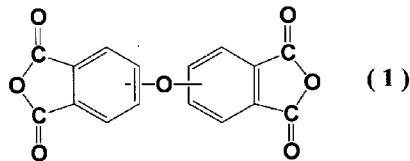
（1）該被覆層は銅箔表面から順に積層したNi層及びCr層で構成され、

（2）該被覆層におけるNi及びCrの被覆量がそれぞれ15～440 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 及び15～210 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、

（3）該被覆層の厚さの最大値が0.5～5 nm、かつ最小値が最大値の80%以上であり、

（4）溶媒可溶性ポリイミドが、下記（i）又は（ii）記載の芳香族四塩基酸二無水物と下記（iii）又は（iv）記載の芳香族ジアミン

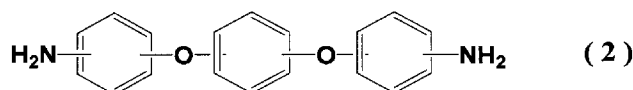
（i）下記式（1）



で表されるオキシジフタル酸二無水物、又は、

（ii）該オキシジフタル酸二無水物及び、それ以外の芳香族四塩基酸二無水物の少なくとも1種の両者、

（iii）下記式（2）



で表されるビス（アミノフェノキシ）ベンゼン、又は、

（iv）該ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン及び、それ以外の芳香

族ジアミンの少なくとも1種の両者、
との反応により得られる、数平均分子量が1,000~50,000
であり、かつ重量平均分子量が5,000~500,000である閉
環型ポリイミド樹脂である。

[請求項2]

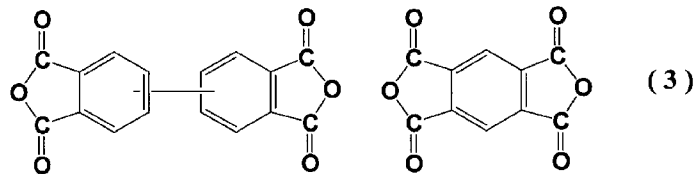
式(2)以外の芳香族ジアミンの少なくとも1種が、3,3'-ジ
アミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,3'-ジ
アミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジ
アミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ
-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(3-アミノ-4
-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,3-ヘキサフルオロ-2,2
-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,3-
ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン及び9,9
'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンからな
る群から選ばれる少なくとも1種のジアミノジフェノール類である請
求項1に記載の銅張積層板。

[請求項3]

上記反応に使用される四塩基酸二無水物が、

(i) 式(1)のオキシジフタル酸二無水物単独、又は、

(ii) 式(1)のオキシジフタル酸二無水物と下記式(3)

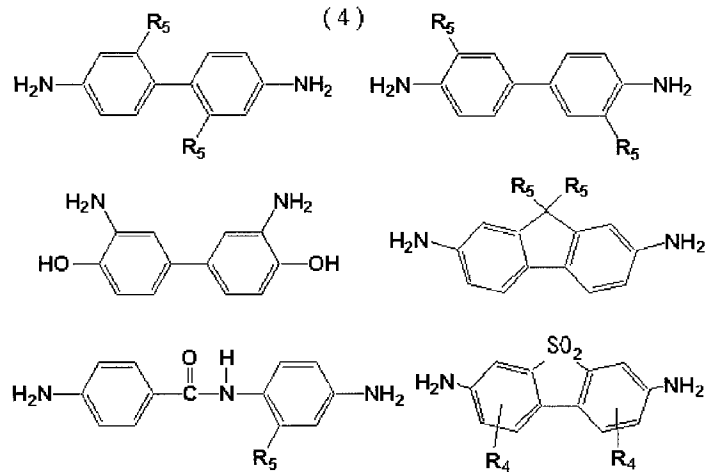


で表される、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット
酸無水物よりなる群から選択される少なくとも1種の芳香族四塩基酸
二無水物との二者併用、又は、

(iii) 上記(i)又は(ii)に、更に、それ以外の芳香族四塩
基酸二無水物の少なくとも1種を加えた二者又は三者併用、
であり、

上記の反応に使用されるジアミンが、

(i) 式(2)のビス(アミノフェノキシ)ベンゼンと、下記式(4)



(式(4)中、 R_4 はメチル基、 R_5 は水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基またはトリフルオロメチル基を表す。)

に記載される芳香族ジアミンよりなる群から選択される少なくとも1種、との二者併用、又は、

(ii) 上記(i)に、更に、上記(i)以外の芳香族ジアミンの少なくとも1種を加えた三者併用、

である請求項1に記載の銅張積層板。

[請求項4] 粗化処理を施されていない銅箔(A)上に設けられた被覆層がスパッタリング法で形成されたものである請求項1~3の何れか一項に記載の銅張積層板。

[請求項5] プライマー樹脂(B)層に直接接着するポリイミド層(D)が、対応するポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体(C)層を、加熱によりイミド化させて得られたポリイミド層(D)である請求項1~4の何れか一項に記載の銅張積層板。

[請求項6] プライマー樹脂(B)層が、プライマー樹脂(B)を含む樹脂ワニス銅箔(A)上に設けられた被覆層の表面に塗布及び乾燥させて得

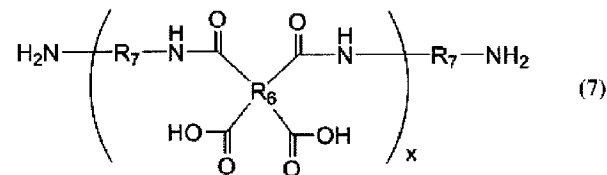
られたものであり、かつ該プライマー樹脂（B）層の厚さが0.5～20 μmである請求項1～5の何れか一項に記載の銅張積層板。

[請求項7]

プライマー樹脂（B）を含む樹脂ワニスが、溶媒可溶性ポリイミドを、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン及び安息香酸メチルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒に溶解した樹脂ワニスである請求項6に記載の銅張積層板。

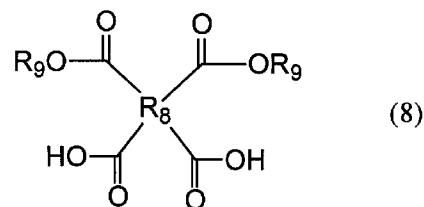
[請求項8]

ポリアミック酸を含むポリイミド樹脂前駆体（C）層が、下記式（7）



（式（7）中、R₆は4価の芳香族基、R₇は2価の芳香族基を表し、xは平均繰返し数で1以上の実数を表す。）

で表される末端にアミノ基を有するポリアミック酸及び、下記式（8）



（式（8）中、R₈は4価の芳香族基、R₉は水素原子又はC1～C3アルキル基を表す。）

で表されるテトラカルボン酸誘導体を含むものである請求項5～7の何れか一項に記載の銅張積層板。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の銅張積層板を用いた配線基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/088(2006.01) i, H05K1/03(2006.01) i, H05K1/09(2006.01) i

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)

B32B1/00-43/00, H05K1/00-1/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2010-239095 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; paragraphs [0050] to [0058]; examples (Family: none)	1-9
Y	JP 2010-31167 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims; paragraphs [0007] to [0027]; examples (Family: none)	1-9
E, X	JP 2012-76363 A (Nippon Kayaku Co., Ltd. et al.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; examples (Family: none)	1-9

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
13 June, 2012 (13.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B15/088 (2006.01)i, H05K1/03 (2006.01)i, H05K1/09 (2006.01)i

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.Cl. B32B1/00-43/00, H05K1/00-1/18

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 請求項の番号
Y	JP 2010-239095 A (日鉱金属株式会社) 2010.10.21, 特許請求の範囲, [0050]-[0058], 実施例 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2010-31167 A (日本化薬株式会社) 2010.02.12, 特許請求の範囲, [0007]-[0027], 実施例 (ファミリーなし)	1-9

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 13.06.2012	国際調査報告の発送日 26.06.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 山本 昌広 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 請求項の番号
E, X	JP 2012-76363 A (日本化薬株式会社 外1名) 2012.04.19, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9