

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5620093号
(P5620093)

(45) 発行日 平成26年11月5日(2014.11.5)

(24) 登録日 平成26年9月26日(2014.9.26)

(51) Int.Cl.	F I	
B 2 9 C 65/48 (2006.01)	B 2 9 C 65/48	
C 0 8 G 73/10 (2006.01)	C 0 8 G 73/10	
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	J
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B 27/34	
H 0 5 K 3/00 (2006.01)	H 0 5 K 3/00	R
請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-287835 (P2009-287835)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成21年12月18日(2009.12.18)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2011-126183 (P2011-126183A)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(43) 公開日	平成23年6月30日(2011.6.30)	(74) 代理人	110000338
審査請求日	平成24年10月19日(2012.10.19)		特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
		(72) 発明者	近藤 康孝
			滋賀県大津市比叡辻1-24-3-113
		(72) 発明者	金城 永泰
			京都府宇治市神明宮東23-100
		(72) 発明者	松久保 慎治
			滋賀県大津市下阪本3-15-11
		審査官	鏡 宣宏
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 寸法安定性を向上させたフレキシブル金属張積層板の製造方法ならびにそれにより得られるフレキシブル金属張積層板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた線膨張係数23ppm以上である接着フィルムと、金属箔とを一对以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置により貼り合わせてなるフレキシブル金属張積層板の製造方法であって、該装置の加熱ロールと被積層材料との間にポリイミドフィルムからなる保護材料を加熱ロールの一部を覆う形で配し、ラミネート後に保護材料とフレキシブル金属張積層板からなる積層体をMD方向に130kg/m~250kg/mの搬送張力をかけて搬送することを特徴とするフレキシブル金属張積層板の製造方法。

【請求項2】

上記搬送張力が130kg/m~230kg/mであることを特徴とする、請求項1記載のフレキシブル金属張積層板の製造方法。

【請求項3】

上記MD方向に搬送張力をかける際、該積層体が100~300の範囲で加熱されていることを特徴とする、請求項1または2に記載のフレキシブル金属張積層板の製造方法。

【請求項4】

非熱可塑性ポリイミドが、ピロメリット酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニル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、4,4'-オキシフ

タル酸二無水物からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸二無水物と、2, 2 - ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、4, 4' - オキシジアニリン、1, 4 - ジアミノベンゼン (p - フェニレンジアミン)、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、からなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミンであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層板の製造方法。

【請求項5】

熱可塑性ポリイミドが、ピロメリット酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニル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、からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸二無水物と、2, 2 - ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、4, 4' - オキシジアニリン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、からなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミンであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のフレキシブル金属張積層板の製造方法。

10

【請求項6】

上記フレキシブル金属張積層板の金属箔除去後の寸法変化率が、MD方向、TD方向共に - 0.04 ~ 0.04% の範囲にあることを特徴とする、請求項1~5の何れか1項に記載のフレキシブル金属張積層板の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミドフィルムの片面または両面に、接着層を介して金属箔を貼り合わせて得られる、寸法安定性に優れたフレキシブル金属張積層板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトロニクス製品の軽量化、小型化、高密度化にともない、各種プリント基板の需要が伸びているが、中でも、フレキシブル積層板 (フレキシブルプリント配線板 (FPC)) 等とも称する) の需要が特に伸びている。フレキシブル積層板は、絶縁性フィルム上に金属箔からなる回路が形成された構造を有している。

30

【0003】

上記フレキシブル積層板は、一般に、各種絶縁材料により形成され、柔軟性を有する絶縁性フィルムを基板とし、この基板の表面に、各種接着材料を介して金属箔を加熱・圧着することにより貼りあわせる方法により製造される。上記絶縁性フィルムとしては、ポリイミドフィルム等が好ましく用いられている。上記接着材料としては、エポキシ系、アクリル系等の熱硬化性接着剤が一般的に用いられている (これら熱硬化性接着剤を用いたFPCを以下、三層FPCともいう) 。

【0004】

熱硬化性接着剤は比較的低温での接着が可能であるという利点がある。しかし今後、耐熱性、屈曲性、電氣的信頼性といった要求特性が厳しくなるに従い、熱硬化性接着剤を用いた三層FPCでは対応が困難になると考えられる。これに対し、絶縁性フィルムに直接金属層を設けたり、接着層に熱可塑性ポリイミドを使用したFPC (以下、二層FPCともいう) が提案されている。この二層FPCは、三層FPCより優れた特性を有し、今後需要が伸びていくことが期待される。

40

【0005】

二層FPCに用いるフレキシブル金属張積層板の作製方法としては、金属箔上にポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を流延、塗布した後イミド化するキャスト法、スパッタ、メッキによりポリイミドフィルム上に直接金属層を設けるメタライジング法、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貼り合わせるラミネート法が挙げら

50

れる。この中で、ラミネート法は、対応できる金属箔の厚み範囲がキャスト法よりも広く、装置コストがメタライジング法よりも低いという点で優れている。ラミネートを行う装置としては、ロール状の材料を繰り出しながら連続的にラミネートする熱ロールラミネート装置またはダブルベルトプレス装置等が用いられている。上記の内、生産性の点から見れば、熱ロールラミネート法をより好ましく用いることができる。

【0006】

従来の三層FPCをラミネート法で作製する際、接着層に熱硬化性樹脂を用いていたため、ラミネート温度は200 未満で行うことが可能であった(特許文献1参照)。これに対し、二層FPCは熱可塑性ポリイミドを接着層として用いるため、熱融着性を発現させるために200 以上、場合によっては400 近くの高温を加える必要がある。そのため、ラミネートされて得られたフレキシブル金属張積層板に残留歪みが発生し、エッチングして配線を形成する際、ならびに部品を実装するために半田リフローを行う際に寸法変化となって現れる。特にラミネート法は、ポリイミドフィルム上に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設ける際に、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を流延、塗布した後に連続的に加熱してイミド化を行い、金属箔を貼り合わせる際も連続的に加熱加圧を行うため、材料は張力がかけられた状態で加熱環境下に置かれることが多い。そのため、MD方向とTD方向で異なる熱応力が発生する。具体的には、張力のかかるMD方向には引張られる力が働き、逆にTD方向には縮む力が働く。その結果、フレキシブル積層板から金属箔をエッチングする際と、半田リフローを通して加熱する際にこの歪みが解放され、MD方向は収縮し、逆にTD方向は膨張してしまったり、またフィルムによ

10

20

【0007】

近年、電子機器の小型化、軽量化を達成するために、基板に設けられる配線は微細化が進んでおり、実装する部品も小型化、高密度化されたものが搭載される。そのため、微細な配線を形成した後の寸法変化が大きくなると、設計段階での部品搭載位置からずれて、部品と基板とが良好に接続されなくなるという問題が生じる。そこで、ラミネート圧力の制御や、接着フィルムの張力制御により、寸法変化を抑える試みがなされている(特許文献2または3参照)。しかしながら、これらの手段により寸法変化は改善されるものの、まだ充分ではなく、更なる寸法変化の改善が求められている。

30

【特許文献1】特開平9-199830号公報

【特許文献2】特開2002-326308号公報

【特許文献3】特開2002-326280号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、エッチング時ならびに加熱時の寸法変化の発生が抑制されたフレキシブル金属張積層板、特にラミネート法で作製した際に寸法変化の発生を抑制できるフレキシブル金属張積層板、ならびにその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明者は、上記の課題に鑑み鋭意検討した結果、ラミネート後に保護材料とフレキシブル金属張積層板が密着している積層体をMD方向に特定の張力をかけた状態で搬送し、搬送後にフレキシブル金属張積層板から保護材料を剥離することにより、寸法変化率の発生を抑制できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明は、非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた線膨張係数23ppm以上である接着フィルムと、金属箔とを一对以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置により貼り合わせてなるフレキシブル金属張積層板の製造方法であって、該装置の加熱ロールと被積層材料との間にポリイミド

50

フィルムからなる保護材料を加熱ロールの一部を覆う形で配し、ラミネート後に保護材料とフレキシブル金属張積層板からなる積層体をMD方向に65kg/m~250kg/mの搬送張力をかけて搬送することを特徴とするフレキシブル金属張積層板の製造方法に関する。

【0011】

好ましい実施態様としては、上記搬送張力が130kg/m~230kg/mであることを特徴とするフレキシブル金属張積層板の製造方法に関する。

【0012】

好ましい実施態様としては、上記MD方向に搬送張力をかける際、該積層体が100~300の範囲で加熱されていることを特徴とするフレキシブル金属張積層板の製造方法に関する。

10

【0013】

好ましい実施態様としては、非熱可塑性ポリイミドが、ピロメリット酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニル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、4, 4' - オキシフタル酸二無水物からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸二無水物と、2, 2 - ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4' - オキシジアニリン、1, 4 - ジアミノベンゼン(p - フェニレンジアミン)、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、からなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミンであることを特徴とするフレキシブル金属張積層板の製造方法に関する。

20

【0014】

好ましい実施態様としては、熱可塑性ポリイミドが、ピロメリット酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニル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、からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸二無水物と、2, 2 - ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4' - オキシジアニリン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、からなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミンであることを特徴とするフレキシブル金属張積層板の製造方法に関する。

30

【0015】

また本発明は、上記記載の製造方法により得られるフレキシブル金属張積層板に関する。

【0016】

好ましい実施態様としては、金属箔除去後の寸法変化率が、MD方向、TD方向共に-0.04~0.04%の範囲にあることを特徴とするフレキシブル金属張積層板に関する。

【発明の効果】

【0017】

本発明の製造方法により得られるフレキシブル金属張積層板は、寸法変化の発生が抑制されており、特にラミネート法における寸法変化の発生を効果的に抑制できる。具体的には、エッチングにより金属箔の少なくとも一部を除去する前後の寸法変化率が±0.04%の範囲とすることが可能である。従って、微細な配線を形成したFPC等にも好適に用いることが可能で、位置ずれ等の問題を改善できる。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の実施の形態について、以下に説明する。

【0019】

本発明は、非熱可塑性ポリイミド層の少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた線膨張係数23ppm以上である接着フィルムと、金属箔とを一对以上の

50

金属ロールを有する熱ロールラミネート装置により貼り合わせてなるフレキシブル金属張積層板の製造方法であって、該装置の加熱ロールと被積層材料との間にポリイミドフィルムからなる保護材料を加熱ロールの一部を覆う形で配し、ラミネート後に保護材料とフレキシブル金属張積層板からなる積層体をMD方向に65kg/m²~250kg/m²の搬送張力をかけて搬送することを特徴とするフレキシブル金属張積層板の製造方法である。

【0020】

本発明の製造方法に使用する保護フィルムとしては、熱ラミネート工程の加熱温度に耐えるものであれば良く、非熱可塑性ポリイミドフィルム等の耐熱性プラスチック、銅箔、アルミニウム箔、SUS箔等の金属箔等が挙げられるが、中でも、耐熱性、再使用性等のバランスが優れる点から、非熱可塑性ポリイミドフィルムが好適に用いられ得る。また、厚みが薄いとラミネート時の緩衝ならびに保護の役目を十分に果たさなくなるため、非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みは75μm以上であることが好ましい。

10

【0021】

本発明において保護フィルムとして用いられるポリイミドフィルムは、ポリアミド酸を前駆体として用いて製造される。ポリアミド酸の製造方法としては公知のあらゆる方法を用いることができ、通常、芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンを、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。これらのポリアミド酸溶液は通常5~35wt%、好ましくは10~30wt%の濃度で得られる。この範囲の濃度である場合に適当な分子量と溶液粘度を得る。

20

【0022】

重合方法としてはあらゆる公知の方法およびそれらを組み合わせた方法を用いることができる。ポリアミド酸の重合における重合方法の特徴はそのモノマーの添加順序にあり、このモノマー添加順序を制御することにより得られるポリイミドの諸物性を制御することができる。従い、本発明においてポリアミド酸の重合にはいかなるモノマーの添加方法を用いても良い。代表的な重合方法として次のような方法が挙げられる。すなわち、

1) 芳香族ジアミンを有機極性溶媒中に溶解し、これと実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させて重合する方法。

【0023】

2) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過小モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端に酸無水物基を有するプレポリマーを得る。続いて、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。

30

【0024】

3) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る。続いてここに芳香族ジアミン化合物を追加添加後、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて重合する方法。

【0025】

4) 芳香族テトラカルボン酸二無水物を有機極性溶媒中に溶解及び/または分散させた後、実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。

40

【0026】

5) 実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの混合物を有機極性溶媒中で反応させて重合する方法。

などのような方法である。これら方法を単独で用いても良いし、部分的に組み合わせて用いることもできる。

【0027】

本発明において、上記のいかなる重合方法を用いて得られたポリアミド酸を用いても良く、重合方法は特に限定されるものではない。ここで、本発明にかかるポリアミック酸組

50

成物に用いられる材料について説明する。

【0028】

本発明において用いる適当な酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニル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、4, 4' - オキシフタル酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、p - フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)及びそれらの類似物を含み、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。これら酸二無水物の中で特にピロメリット酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニル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、4, 4' - オキシフタル酸二無水物の使用が好ましい。

10

20

【0029】

本発明にかかるポリイミド前駆体ポリアミド酸組成物において使用し得る適当なジアミンとしては、4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、3, 3' - ジクロロベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、2, 2' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、2, 2' - ジメトキシベンジジン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - オキシジアニリン、3, 3' - オキシジアニリン、3, 4' - オキシジアニリン、1, 5 - ジアミノナフタレン、4, 4' - ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4' - ジアミノジフェニルN - メチルアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルN - フェニルアミン、1, 4 - ジアミノベンゼン(p - フェニレンジアミン)、1, 3 - ジアミノベンゼン、1, 2 - ジアミノベンゼン、ビス{4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、ビス{4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)プロパン及びそれらの類似物などが挙げられる。これらジアミンの中で特に、2, 2 - ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4' - オキシジアニリン、1, 4 - ジアミノベンゼン(p - フェニレンジアミン)、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、の使用が好ましい。

30

40

【0030】

本発明において保護フィルムとして用いられるポリイミドフィルムは、上記の範囲の中で所望の特性を有するフィルムとなるように適宜芳香族酸二無水物および芳香族ジアミンの種類、配合比を決定して用いることにより得ることができる。ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、ポリアミド酸を溶解する溶媒であればいかなるものも用いることができるが、アミド系溶媒すなわちN, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンなどであり、N, N - ジメチルホルムアミ

50

ド、N,N-ジメチルアセトアミドが特に好ましく用い得る。

【0031】

また、摺動性、熱伝導性等のフィルムの諸特性を改善する目的でフィラーを添加することもできる。フィラーとしてはいかなるものを用いても良いが、好ましい例としてはシリカ、酸化チタン、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、雲母などが挙げられる。フィラーの粒子径は改質すべきフィルム特性と添加するフィラーの種類によって決定されるため、特に限定されるものではないが、一般的には平均粒径が0.05~100 μm 、好ましくは0.1~75 μm 、更に好ましくは0.1~50 μm 、特に好ましくは0.1~25 μm である。粒子径がこの範囲を下回ると改質効果が現れにくくなり、この範囲を上回ると表面性を大きく損なったり、機械的特性が大きく低下したりする可能性がある。また、フィラーの添加部数についても改質すべきフィルム特性やフィラー粒子径などにより決定されるため特に限定されるものではない。一般的にフィラーの添加量はポリイミド100重量部に対して0.01~100重量部、好ましくは0.01~90重量部、更に好ましくは0.02~80重量部である。フィラー添加量がこの範囲を下回るとフィラーによる改質効果が現れにくく、この範囲を上回るとフィルムの機械的特性が大きく損なわれる可能性がある。フィラーの添加は、

1. 重合前または途中で重合反応液に添加する方法
2. 重合完了後、3本ロールなどを用いてフィラーを混練する方法
3. フィラーを含む分散液を用意し、これをポリアミド酸有機溶媒溶液に混合する方法などいかなる方法を用いてもよいが、フィラーを含む分散液をポリアミド酸溶液に混合する方法、特に製膜直前に混合する方法が製造ラインのフィラーによる汚染が最も少なくすむため、好ましい。フィラーを含む分散液を用意する場合、ポリアミド酸の重合溶媒と同じ溶媒を用いるのが好ましい。また、フィラーを良好に分散させ、また分散状態を安定化させるために分散剤、増粘剤等をフィルム物性に影響を及ぼさない範囲内で用いることもできる。これらポリアミック酸溶液からポリイミドフィルムを製造する方法については従来公知の方法を用いることができる。この方法には熱イミド化法と化学イミド化法が挙げられ、どちらの方法を用いてフィルムを製造してもかまわないが、化学イミド化法によるイミド化の方が本発明に好適に用いられる諸特性を有したポリイミドフィルムを得やすい傾向にある。

【0032】

また、本発明において特に好ましいポリイミドフィルムの製造工程は、

- a) 有機溶剤中で芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させてポリアミック酸溶液を得る工程、
- b) 上記ポリアミック酸溶液を含む製膜ドープを支持体上に流延する工程、
- c) 支持体上で加熱した後、支持体からゲルフィルムを引き剥がす工程、
- d) 更に加熱して、残ったアミック酸をイミド化し、かつ乾燥させる工程、

を含むことが好ましい。上記工程において無水酢酸等の酸無水物に代表される脱水剤と、イソキノリン、ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表されるイミド化触媒とを含む硬化剤を用いても良い。

【0033】

以下本発明の好ましい一形態、化学イミド法を一例にとり、ポリイミドフィルムの製造工程を説明する。ただし、本発明は以下の例により限定されるものではない。製膜条件や加熱条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ等により、変動し得る。

【0034】

脱水剤及びイミド化触媒を低温でポリアミド酸溶液中に混合して製膜ドープを得る。引き続きこの製膜ドープをガラス板、アルミ箔、エンドレスステンレスベルト、ステンレスドラムなどの支持体上にフィルム状にキャストし、支持体上で80~200、好ましくは100~180の温度領域で加熱することで脱水剤及びイミド化触媒を活性化することによって部分的に硬化及び/または乾燥した後支持体から剥離してポリアミック酸フィルム(以下、ゲルフィルムという)を得る。

【0035】

ゲルフィルムは、ポリアミド酸からポリイミドへの硬化の中間段階にあり、自己支持性を有し、式(1)

$$(A - B) \times 100 / B \quad (1)$$

式(1)中、A, Bは以下のものを表す。

A:ゲルフィルムの重量

B:ゲルフィルムを450で20分間加熱した後の重量

から算出される揮発分含量は5~500重量%の範囲、好ましくは5~200重量%、より好ましくは5~150重量%の範囲にある。この範囲のフィルムを用いることが好適であり、焼成過程でフィルム破断、乾燥ムラによるフィルムの色調ムラ、特性ばらつき等の不具合が起こることがある。脱水剤の好ましい量は、ポリアミド酸中のアミド酸ユニット1モルに対して、0.5~5モル、好ましくは1.0~4モルである。また、イミド化触媒の好ましい量はポリアミド酸中のアミド酸ユニット1モルに対して、0.05~3モル、好ましくは0.2~2モルである。脱水剤及びイミド化触媒が上記範囲を下回ると化学的イミド化が不十分で、焼成途中で破断したり、機械的強度が低下したりすることがある。また、これらの量が上記範囲を上回ると、イミド化の進行が早くなりすぎ、フィルム状にキャストすることが困難となることがあるため好ましくない。

10

【0036】

前記ゲルフィルムの端部を固定して硬化時の収縮を回避して乾燥し、水、残留溶媒、残存転化剤及び触媒を除去し、そして残ったアミド酸を完全にイミド化して、ポリイミドフィルムが得られる。ポリイミドフィルムは、最終的に400~650の温度で5~400秒加熱するのが好ましい。この温度より高い及び/または時間が長いと、フィルムの熱劣化が起こり問題が生じることがある。逆にこの温度より低い及び/または時間が短いと所定の効果が発現しないことがある。また、フィルム中に残留している内部応力を緩和させるためにフィルムを搬送するに必要最低限の張力下において加熱処理をすることもできる。この加熱処理はフィルム製造工程において行ってもよいし、また、別途この工程を設けても良い。加熱条件はフィルムの特性や用いる装置に応じて変動するため一概に決定することはできないが、一般的には200以上500以下、好ましくは250以上500以下、特に好ましくは300以上450以下の温度で、1~300秒、好ましくは2~250秒、特に好ましくは5~200秒程度の熱処理により内部応力を緩和することができる。ポリイミドフィルムの諸特性の制御は、用いるモノマーの種類、重合時のモノマーの添加順序、選択するイミド化方法等により適宜制御することができる。また、本発明においては保護フィルムとして市販のポリイミドフィルムを用いてもよく、例えば、アピカル(株式会社カネカ社製)、カプトン(デュポン社製)、ユープレックス(宇部興産社製)が挙げられる。

20

30

【0037】

本発明にかかるフレキシブル金属張積層板の製造方法において、接着層を介して金属箔と貼り合わせる非熱可塑性ポリイミド層に用いられるポリイミドフィルムは、上記保護フィルムに用いるポリイミドフィルムと同様、従来公知の原料ならびに製造方法を用いることが可能であり、市販のポリイミドフィルムを使用することも可能である。

40

【0038】

特に、ピロメリット酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニル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、4,4'-オキシフタル酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エ

50

タンニ無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸二無水物と、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、3,3'-ジクロロベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、2,2'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、2,2'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-オキシジアニリン、3,3'-オキシジアニリン、3,4'-オキシジアニリン、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4,4'-ジアミノジフェニルシラン、4,4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4,4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、1,4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1,3-ジアミノベンゼン、1,2-ジアミノベンゼン、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパンからなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミンとからなるものが好ましく、さらには、ピロメリット酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニル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、4,4'-オキシフタル酸二無水物、からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸二水物と、2,2'-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-オキシジアニリン、1,4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、からなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミンからなるものが好ましい。

【0039】

本発明において用いられる接着層は、アクリル系、エポキシ系、変性エポキシ系、フェノール系、ポリアミドイミド系、ポリイミド系いかなるものであっても良いが、耐熱性、絶縁信頼性、ラミネート加工性の面から熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を用いることが好ましい。

【0040】

通常、フレキシブル金属張積層板に用いられる接着フィルムは、貼り合わせる金属箔の線膨張係数に合わせることが一般的であるが、本発明に関わる接着フィルムの線膨張係数は貼り合わせる金属箔の線膨張係数より大きくても問題ない。銅箔の線膨張係数は18ppmであり通常±2ppmの接着フィルムを選定するが、本発明に関わる接着フィルムの線膨張係数は23ppm以上である。いいかえれば本発明の製造方法を使用すれば、線膨張係数23ppm以上であっても、優れた寸法安定性を示すフレキシブル金属張積層板を得ることができる。

【0041】

なお、本発明における熱可塑性ポリイミドとは、ガラス転移温度を有し、かつ、圧縮モード(プローブ径3mm、荷重5g)の熱機械分析測定(TMA)において、10~400(昇温速度:10/min)の温度範囲で永久圧縮変形を起こすものをいう。接着層に含有される熱可塑性ポリイミドとしては、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等を好適に用いることができる。中でも、低吸湿特性の点から、熱可塑性ポリエステルイミドが特に好適に用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

本発明の熱可塑性ポリイミドとしては、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニル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、4, 4' - オキシフタル酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、p - フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸二無水物と、4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、3, 3' - ジクロロベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、2, 2' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、2, 2' - ジメトキシベンジジン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - オキシジアニリン、3, 3' - オキシジアニリン、3, 4' - オキシジアニリン、1, 5 - ジアミノナフタレン、4, 4' - ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4' - ジアミノジフェニルN - メチルアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルN - フェニルアミン、1, 4 - ジアミノベンゼン(p - フェニレンジアミン)、1, 3 - ジアミノベンゼン、1, 2 - ジアミノベンゼン、ビス{4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、ビス{4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)プロパンからなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミンとからなるものが好ましく、さらには、ピロメリット酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニル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、からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸二水物と、2, 2 - ビス - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4' - オキシジアニリン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、からなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミンからなるものが好ましい。

【 0 0 4 3 】

また、既存の装置でラミネートが可能であり、かつ得られる金属張積層板の耐熱性を損なわないという点から考えると、本発明における熱可塑性ポリイミドは、150 ~ 300の範囲にガラス転移温度(Tg)を有していることが好ましい。なお、Tgは動的粘弾性測定装置(DMA)により測定した貯蔵弾性率の変曲点の値により求めることができる。本発明に用いられる熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸については、特に限定されるわけではなく、あらゆるポリアミド酸を用いることができる。ポリアミド酸溶液の製造に関しても、前記原料および前記製造条件等を全く同様に用いることができる。使用する原料を種々組み合わせることにより、諸特性を調節することができるが、一般に剛構造のジアミン使用比率が大きくなるとガラス転移温度高くなる及び/又は熱時の貯蔵弾性率が大きくなり接着性・加工性が低くなるため好ましくない。剛構造のジアミン比率は好ましくは40 mol %以下、さらに好ましくは30 mol %以下、特に好ましくは2

10

20

30

40

50

0 mol %以下である。また、必要に応じて無機あるいは有機物のフィラーを添加しても良く、フィラーの添加方法も前記方法を全く同様に用いることができる。

【0044】

本発明におけるフレキシブル金属張積層板の製造方法は、ポリイミドフィルムの片面または両面に、接着層を介して金属箔を貼り合わせることを特徴とする。貼り合わせ手順としては、上記ポリイミドフィルムの少なくとも片面に接着層を形成した後、金属箔と貼り合わせる方法、接着層をシート状に成形し、これを上記ポリイミドフィルムに貼り合わせた後、金属箔と貼り合わせる方法、又は接着層をシート状に成形し、金属箔とポリイミドフィルムの間挟んで貼り合わせる方法等が好適に例示され得る。このうち、一番目の方法を取り、更に接着層に熱可塑性ポリイミドが含有される場合、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を完全にイミド化してしまうと、有機溶媒への溶解性が低下する可能性があることから、ポリイミドフィルム上に上記接着層を設けることが困難となることがある。従って、上記観点から、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を含有する溶液を調製して、これをポリイミドフィルムに塗布し、次いでイミド化する手順を採った方がより好ましい。

10

【0045】

この時のイミド化の方法としては、熱イミド化法若しくは化学イミド化法のどちらも用いることができるが、化学イミド化法は接着層を熱劣化させずに化学的転化剤等を除去する加熱条件を設定しなくてはならない場合があるという点から、熱イミド化法によりイミド化の方がより好ましい。熱イミド化の温度は高い方がイミド化が起こりやすいため、イミド化速度を速くすることができ、生産性の面で好ましい。但し、高すぎると熱可塑性ポリイミドが熱分解を起こす可能性がある。一方、熱キュアの温度が低すぎると、イミド化が進みにくく、イミド化工程に要する時間が長くなってしまう。熱イミド化の温度は、熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度～ガラス転移温度+200の範囲内に設定することが好ましく、ガラス転移温度+50～ガラス転移温度+150の範囲内に設定することがより好ましい。イミド化時間に関しては、実質的にイミド化および乾燥が完結するに十分な時間を取ればよく、一義的に限定されるものではないが、一般的には1～600秒程度の範囲で適宜設定される。

20

【0046】

また、接着層の熔融流動性を改善する目的で、意図的にイミド化率を低くする及び/又は溶媒を残留させることもできる。また、前記ポリアミド酸溶液には、用途に応じて、例えば、フィラーのような他の材料を含んでもよい。また接着層ならびにポリイミドフィルムの厚み構成については、用途に応じた総厚みになるように適宜調整すれば良い。

30

【0047】

また、必要に応じて、接着層を設ける前にコロナ処理、プラズマ処理、カップリング処理等の各種表面処理をポリイミドフィルム表面に施しても良い。

【0048】

本発明において使用する金属箔としては特に限定されるものではないが、電子機器・電気機器用途に本発明のフレキシブル金属張積層板を用いる場合には、例えば、銅若しくは銅合金、ステンレス鋼若しくはその合金、ニッケル若しくはニッケル合金(42合金も含む)、アルミニウム若しくはアルミニウム合金からなる箔を挙げることができる。一般的なフレキシブル金属張積層板では、圧延銅箔、電解銅箔といった銅箔が多用されるが、本発明においても好ましく用いることができる。なお、これらの金属箔の表面には、防錆層や耐熱層あるいは接着層が塗布されていてもよい。

40

【0049】

本発明において、上記金属箔の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよいが、一例をあげて説明すると、一般的には1～35 μm 、さらには2～25 μm 、特に3～18 μm が好ましい。金属箔の厚みがこの範囲を下回ると異方導電性フィルム等を用いた種々基板等への実装時に接続不良または接続信頼性の低下をきたしやすく、また、上記範囲を上回ると微細配線を形成さ

50

せることが難しくなる傾向にある。また、この金属箔は厚めのものを用いてラミネートし、その後エッチング等公知の方法により薄くして用いることもできる。本発明における接着層を介して金属箔とポリイミドフィルムを貼り合わせるには、例えば、一對以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置或いはダブルベルトプレス（DBP）による連続処理を用いることができる。中でも、装置構成が単純であり保守コストの面で有利であるという点から、一對以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いることが好ましい。ここでいう「一對以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置」とは、材料を加熱加圧するための金属ロールを有している装置であればよく、その具体的な装置構成は特に限定されるものではない。上記熱ラミネートを実施する手段の具体的な構成は特に限定されるものではないが、得られる積層板の外観を良好なものとするために、加圧面と金属箔との間に保護材料を配置することが好ましい。

10

【0050】

上述したように、保護材料としては、耐熱性、再使用等のバランスが優れる点から、非熱可塑性ポリイミドフィルムがより好ましく用いられる。また、この保護材料は必ずしも1層である必要はなく、異なる特性を有する2層以上の多層構造でも良い。また、接着層に熱可塑性ポリイミドが含有される場合、ラミネート温度が非常に高温となるため、保護フィルムをそのままラミネートに用いると、急激な熱膨張により、得られるフレキシブル金属張積層板の外観や寸法安定性を悪化させる可能性がある。従って、ラミネート前に保護フィルムに予備加熱を施したほうが好ましい。予備加熱の手段としては、保護材料を熱ロールに抱かせるなどして接触させる方法が挙げられる。いずれの方法を採るとしても、ラミネート時に保護フィルムの温度がロール温度に対し0～10の範囲内となるようにする。保護フィルム温度を上記範囲内とすることにより、ラミネート時には保護材料の熱膨張が終了しているため、フレキシブル金属張積層板の外観や寸法変化に影響を与えることが抑制される。保護フィルム温度が上記範囲から外れた場合、保護材料の熱膨張が終了しないままラミネートが行われるため、ラミネート時に急激な熱膨張が起こり、得られる積層板の外観や寸法変化が悪化する可能性がある。保護材料を加熱ロールに抱かせる距離ならびに時間については特に限定されず、保護フィルム厚み、ロールの径、ラミネート速度などから適宜調整すれば良い。上記熱ラミネート手段における被積層材料の加熱方式は特に限定されるものではなく、例えば、熱循環方式、熱風加熱方式、誘導加熱方式等、所定の温度で加熱し得る従来公知の方式を採用した加熱手段を用いることができる。同様に、上記熱ラミネート手段における被積層材料の加圧方式も特に限定されるものではなく、例えば、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等、所定の圧力を加えることができる従来公知の方式を採用した加圧手段を用いることができる。

20

30

【0051】

上記熱ラミネート工程における加熱温度、すなわちラミネート温度は、接着フィルムのガラス転移温度（ T_g ）+50以上の温度であることが好ましく、接着フィルムの T_g +100以上がより好ましい。 T_g +50以上の温度であれば、接着フィルムと金属箔とを良好に熱ラミネートすることができる。また T_g +100以上であれば、ラミネート速度を上昇させてその生産性をより向上させることができる。また、ラミネート温度が300以上である場合、本発明の効果が特に顕著に現れ、寸法安定性に優れたフレキシブル金属張積層板を製造することが可能となる。上記熱ラミネート工程におけるラミネート速度は、0.5m/分以上であることが好ましく、1.0m/分以上であることがより好ましい。0.5m/分以上であれば十分な熱ラミネートが可能になり、1.0m/分以上であれば生産性をより一層向上させることができる。上記熱ラミネート工程における圧力、すなわちラミネート圧力は、高ければ高いほどラミネート温度を低く、かつラミネート速度を速くすることができる利点があるが、一般にラミネート圧力が高すぎると得られる積層板の寸法変化が悪化する傾向がある。また、逆にラミネート圧力が低すぎると得られる積層板の金属箔の接着強度が低くなる。そのためラミネート圧力は、500kg/m～5000kg/mの範囲内であることが好ましく、1000kg/m～3000kg/mの範囲内であることがより好ましい。この範囲内であれば、ラミネート温度、ラミネー

40

50

ト速度およびラミネート圧力の三条件を良好なものにすることができ、生産性をより一層向上することができる。

【0052】

また、ラミネート時のポリイミドフィルム張力は、 $0.1 \sim 20 \text{ kg/m}$ 、さらには $0.2 \sim 15 \text{ kg/m}$ 、特には $0.5 \sim 10 \text{ kg/m}$ が好ましい。張力がこの範囲を下回ると外観の良好なフレキシブル金属張積層板を得ることが困難となる場合があり、またこの範囲を上回ると寸法安定性が劣る傾向にある。

【0053】

ここで、ラミネート圧力とは「材料を加熱加圧するための金属ロール」が材料に与える圧力を意味する。またポリイミドフィルム張力とは、ラミネート前の接着フィルムに与えられる張力である。張力検出ロールにて張力を検出し、この張力値が一定になるようにフィードバック制御を行う。ラミネート速度の増減による調整、ダンサー荷重の増減による調整、等の手法が用いられる。

【0054】

本発明にかかるフレキシブル金属張積層板を得るためには、連続的に被積層材料を加熱しながら圧着する熱ラミネート装置を用いることが好ましいが、この熱ラミネート装置では、熱ラミネート手段の前段に、被積層材料を繰り出す被積層材料繰出手段を設けてもよいし、熱ラミネート手段の後段に、被積層材料を巻き取る被積層材料巻取手段を設けてもよい。これらの手段を設けることで、上記熱ラミネート装置の生産性をより一層向上させることができる。上記被積層材料繰出手段および被積層材料巻取手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、例えば、接着フィルムや金属箔、あるいは得られる積層板を巻き取ることのできる公知のロール状巻取機等を挙げることができる。

【0055】

さらに、保護材料を巻き取ったり繰り出したりする保護材料巻取手段や保護材料繰出手段を設けると、より好ましい。これら保護材料巻取手段・保護材料繰出手段を備えていれば、熱ラミネート工程で、一度使用された保護材料を巻き取って繰り出し側に再度設置することで、保護材料を再使用することができる。また、保護材料を巻き取る際に、保護材料の両端部を揃えるために、端部位置検出手段および巻取位置修正手段を設けてもよい。これによって、精度よく保護材料の端部を揃えて巻き取ることができるので、再使用の効率を高めることができる。なお、これら保護材料巻取手段、保護材料繰出手段、端部位置検出手段および巻取位置修正手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、従来公知の各種装置を用いることができる。

【0056】

次にラミネート後の搬送方法により金属張積層板の寸法変化率を向上させる方法について述べる。ラミネート後の保護材料とフレキシブル金属張積層板が密着している積層体をMD方向に特定の張力をかけた状態で搬送される工程を経る。MD方向の搬送張力は $65 \sim 250 \text{ kg/m}$ 、更には $130 \sim 230 \text{ kg/m}$ が好ましい。 250 kg/m 張力をかけると搬送が困難となり、フレキシブル金属張積層板にシワが発生する。通常、接着フィルムの線膨張係数が貼り合わせる金属箔の線膨張係数より大きくなるに従って、銅箔除去後の寸法変化率は大きくなる。本発明の製造方法を適用することで接着フィルムの線膨張係数が貼り合わせる金属箔の線膨張係数よりも大きい場合でも、寸法変化率良好な金属張積層板を作製することが可能となる。実施例に示すとおり、MD方向の搬送張力を変更することで寸法変化率を制御できる。

【0057】

また本発明において、上記MD方向に搬送張力をかける際、該積層体が $100 \sim 300$ の範囲で加熱されていることが好ましい。 100 以上であれば、接着フィルムと、金属箔と、保護フィルムとからなる積層体の急冷を防ぎ、収縮むらが効果的に防止できる。また 300 以下であれば、積層体が急冷される危険性がなく、フレキシブル積層板の温度むらや保護フィルムの剥離による外観不良の発生を防止できる。 100 未満では、ラミネート後の積層体が冷却速度 $300 / \text{min}$ 以上で急冷され、外観不良を生じる。

10

20

30

40

50

なお、冷却速度は、熱ラミネート直後の積層体実温と、徐冷工程後の積層体実温との差と、積層体が両温度測定位置間を流れるのに要した時間から算出することができる。また300を越える範囲では冷却速度が50 / min以下となり、生産効率が悪化する理由により好ましくない。

【0058】

ここで搬送張力とは、接着フィルムと、金属箔と、保護フィルムとからなる積層体に与えられる張力である。張力検出口ロールにて張力を検出し、この張力値が一定になるようにフィードバック制御を行う。ラミネート速度の増減による調整、ダンサー荷重の増減による調整、等の手法が用いられる。

【0059】

次に保護フィルムによりフレキシブル金属張積層板の寸法安定性を向上させる方法について説明する。熱ラミネート時に加熱加圧面と金属箔との間に保護フィルムを配してラミネートを行い、その後に接着層のTg以下に冷却後、保護フィルムを引き剥がす工程を経る。熱ラミネートの際、接着フィルムのMD方向に張力がかかった状態でラミネートされるため、MD方向に伸ばされ張り合わされることになる。そのため、MD方向に収縮、TD方向に膨張の歪みが残留し、金属箔除去後及び250、30分加熱後に開放され、基材に収縮の寸法変化となり現れる。

【0060】

また、保護フィルムはフレキシブル金属張積層板の表面を保護し外観良好に保つ役割と同時に、金属箔除去後及び250、30分の加熱を行う前後の寸法変化率に影響を及ぼす。即ち、金属箔はラミネート後に接着層のTg以下で固定され、それ以下の温度では保護フィルムと金属箔の寸法変化の差により金属箔が塑性変形する作用を引き起こす。従って、熱ラミネート前に予め弾性変形範囲内でMD方向に伸ばした状態でラミネートすることによりラミネート後に保護フィルムが収縮し金属箔を収縮方向へ塑性変形させ、金属箔除去後及び250、30分加熱後の収縮を緩和させることができる。

【0061】

本発明にかかる製造方法により得られるフレキシブル金属張積層板においては、金属箔除去後の寸法変化率が、MD方向、TD方向共に-0.04~+0.04の範囲にあることが非常に好ましい。金属箔除去後の寸法変化率は、エッチング工程前のフレキシブル金属張積層板における所定の寸法およびエッチング工程後の所定の寸法の差分と、上記エッチング工程前の所定の寸法との比で表される。

【0062】

さらには、金属箔除去後の寸法変化率、ならびに金属箔除去後に250、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、TD方向共に-0.08~+0.08の範囲にあることが非常に好ましい。加熱前後の寸法変化率は、エッチング工程後のフレキシブル金属張積層板における所定の寸法および加熱工程後の所定の寸法の差分と、上記エッチング工程後の所定の寸法との比で表される。寸法変化率がこの範囲内から外れると、フレキシブル金属張積層板において、部品実装時の不良率が高くなる傾向にある。上記寸法変化率の測定方法は特に限定されるものではなく、フレキシブル金属張積層板において、エッチングまたは加熱工程の前後に生じる寸法の増減を測定できる方法であれば、従来公知のどのような方法でも用いることができる。ここで、寸法変化率の測定は、MD方向、TD方向の双方について測定することが必須となる。連続的にイミド化ならびにラミネートする場合、MD方向およびTD方向では張力のかかり方が異なるため、熱膨張・収縮の度合いに差が現れ、寸法変化率も異なる。したがって、寸法変化率の小さい材料では、MD方向およびTD方向の双方ともに変化率が小さいことが要求される。

【0063】

本発明においては、フレキシブル金属張積層板の、金属箔除去後の寸法変化率、ならびに金属箔除去後に250、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、TD方向共に-0.08~+0.08の範囲にあることが非常に好ましい。なお、寸法変化率を測定する際のエッチング工程の具体的な条件は特に限定されるものではない。す

10

20

30

40

50

なわち、金属箔の種類や形成されるパターン配線の形状等に応じてエッチング条件は異なるので、本発明において寸法変化率を測定する際のエッチング工程の条件は従来公知のどのような条件であってもよい。同様に、加熱工程においても、250 で30分間加熱がなされれば良く、具体的な条件は特に限定されない。

【実施例】

【0064】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、フレキシブル金属張積層板の寸法変化率の評価法は次の通りである。

【0065】

(線膨張係数)

熱線膨張係数の測定は、セイコー電子(株)社製TMA120Cを用いて(サンプルサイズ 幅3mm、長さ10mm)、荷重3gで10 /minで10 ~ 400 まで一旦昇温させた後、10 まで冷却し、さらに10 /minで昇温させて、2回目の昇温時の100 から200 における熱膨張率から平均値として計算した。

【0066】

(寸法変化率)

JISC6481に基づいて、フレキシブル積層板に4つの穴を形成し、各穴のそれぞれの距離を測定した。次に、エッチング工程を実施してフレキシブル積層板から金属箔を除去した後に、20、60%RHの恒温室に24時間放置した。その後、エッチング工程前と同様に、上記4つの穴について、それぞれの距離を測定した。金属箔除去前における各穴の距離の測定値をD1とし、金属箔除去後における各穴の距離の測定値をD2として、次式により寸法変化率を求めた。

【0067】

$$\text{寸法変化率(\%)} = \{ (D2 - D1) / D1 \} \times 100$$

なお、上記寸法変化率は、MD方向及びTD方向の双方について測定した。

【0068】

続いて、エッチング後の測定サンプルを250 で30分加熱した後、20、60%RHの恒温室に24時間放置した。その後、上記4つの穴について、それぞれの距離を測定した。加熱後における各穴の距離の測定値をD3として、次式により加熱前後の寸法変化率を求めた。

【0069】

$$\text{寸法変化率(\%)} = \{ (D3 - D2) / D2 \} \times 100$$

なお、上記寸法変化率は、MD方向及びTD方向の双方について測定した。

【0070】

(合成例1; 熱可塑性ポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFともいう)を781.7g、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、BPDAともいう。)を85.3g加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下、TPE-Rともいう)を82.2g添加し、25 で1時間攪拌した。2.5gのTPE-Rを48.3gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、攪拌を行った。粘度が1000poiseに達したところで添加、攪拌をやめ、ポリイミド酸溶液を得た。

【0071】

(参考例1、実施例2~3、比較例1~2; フレキシブル金属張積層板の製造方法)

合成例1で得られたポリイミド酸溶液を固形分濃度10重量%になるまでDMFで希釈した後、17μmのピロメリット酸二無水物と4,4'-オキシジアニリンからなる非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に、熱可塑性ポリイミド層(接着層)の最終片面厚みが5μmとなるようにポリイミド酸を塗布した後、140 で1分間加熱を行った。続いて

10

20

30

40

50

、雰囲気温度390の遠赤外線ヒーター炉の中を20秒間通して加熱イミド化を行って、耐熱性接着フィルムを得た。得られた接着フィルムの線膨張係数は23.2ppmであった。得られた接着フィルムの両側に12μm電解銅箔(F2WS,古河サーキットフォイル社製)を、さらに表1に示す熱ラミネート条件にて連続的に熱ラミネートを行い、フレキシブル金属張積層板を作製した。このフレキシブル金属張積層板の特性を表1に示す。

【0072】

表1から明らかのように、参考例1、実施例2～3では銅箔除去後のMD方向、TD方向とも、寸法変化率が、比較例1に比べ小さいことがわかる。

10

【0073】

【表1】

	搬送張力 (kg/m)	寸法変化率(%)			
		方向	銅箔除去後	250°C30分 加熱後	トータル
比較例1	33	MD	-0.052	-0.070	-0.122
		TD	0.033	0.012	0.045
参考例1	67	MD	-0.040	-0.073	-0.114
		TD	0.030	0.012	0.042
実施例2	133	MD	-0.007	-0.068	-0.075
		TD	0.019	0.026	0.045
実施例3	200	MD	0.013	-0.074	-0.061
		TD	0.017	0.028	0.045
比較例2	267	MD	フレキシブル金属張積層板に シワが入り測定不可		
		TD			

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 3/38 (2006.01) H 0 5 K 3/38 D

(56)参考文献 特開2007-223052(JP,A)
特開平8-244168(JP,A)
特開2004-338160(JP,A)
特開2004-188962(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 9 C 6 3 / 0 0 - 6 5 / 8 2
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
H 0 5 K 3 / 1 0 - 3 / 2 6 , 3 / 3 8