

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-66860
(P2009-66860A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/088 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	R 4 F 1 0 0
G 1 1 B 21/21 (2006.01)	G 1 1 B 21/21	D 5 D 0 4 2
G 1 1 B 5/60 (2006.01)	G 1 1 B 5/60	P 5 D 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2007-236795 (P2007-236795)
(22) 出願日 平成19年9月12日 (2007.9.12)

(71) 出願人 000006644
新日鐵化学株式会社
東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(74) 代理人 100082739
弁理士 成瀬 勝夫
(74) 代理人 100087343
弁理士 中村 智廣
(74) 代理人 100088203
弁理士 佐野 英一
(74) 代理人 100132230
弁理士 佐々木 一也
(72) 発明者 新田 龍三
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属張積層体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 接着性は劣るが低熱膨張係数を有するポリイミド樹脂層の接着性を改良し、これを使用した金属張積層体を提供する。また、この金属張積層体から得られる信頼性の高い高精度のHDDサスペンションを提供する。

【解決手段】 金属層A、ポリイミド樹脂層B、改質層C及び金属層Dの順で構成される金属張積層体であって、ポリイミド樹脂層Bが単一層であり、熱線膨張係数が $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ (1/K) であり、改質層Cがポリイミド樹脂層Bの表面をアルカリ水溶液で処理して、表面に処理層を形成した後、該処理層にアミノ化合物を含浸し、乾燥及び熱処理して形成されたものであり、厚みが $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 未満であり、ポリイミド樹脂層B及び改質層Cの厚みの合計が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にある金属張積層体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属層A、ポリイミド樹脂層B、改質層C及び金属層Dの順で構成される金属張積層体であって、ポリイミド樹脂層Bが単一層であり、熱線膨張係数が $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ (1/K) であり、改質層Cがポリイミド樹脂層Bの表面をアルカリ水溶液で処理して、表面にアルカリ処理層を形成した後、該アルカリ処理層にアミノ化合物を含浸し、乾燥及び熱処理して形成されたものであって、厚みが $0.001 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする金属張積層体。

【請求項 2】

ポリイミド樹脂層B及び改質層Cの厚みの合計が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の金属張積層体。

10

【請求項 3】

金属層Aが $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みの導体金属層であり、金属層Dが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みのステンレス層である請求項 2 に記載の金属張積層体。

【請求項 4】

金属層Aが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みのステンレス層であり、金属層Dが $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みの導体金属層である請求項 2 に記載の金属張積層体。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載の金属張積層体からなることを特徴とする HDD サスペンション用金属張積層体。

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の HDD サスペンション用金属張積層体を加工して得られることを特徴とする HDD サスペンション。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の金属張積層体を製造するにあたり、

- a) 金属層Aの上にポリイミド前駆体樹脂溶液を塗布し、続く熱処理工程で乾燥及び硬化を行うことによりポリイミド樹脂層Bを形成すること、
 - b) 該ポリイミド樹脂層Bの表面側の層をアルカリ水溶液で処理してアルカリ処理層を形成すること、
 - c) 該アルカリ処理層面に、アミノ化合物を含む極性溶媒溶液を含浸し、乾燥及び熱処理して改質層Cを形成すること、及び
 - d) 該改質層Cの表面に金属層Dを形成すること、
- からなる工程を備えることを特徴とする金属張積層体の製造方法。

30

【請求項 8】

改質層Cの表面に金属層Dを形成することが、d1) 改質層Cの表面に金属箔を重ね合わせ、熱圧着すること、又はd2) 改質層Cの表面に金属薄膜層を蒸着させることによってなされる請求項 7 に記載の金属張積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属張積層体及びその製造方法に関し、より詳しくは、ハードディスクドライブ(HDD)サスペンション用途に適した金属張積層体及びその製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

HDDは、近年のパーソナルコンピュータの需要増加や家電、カーナビ等への新規搭載などに伴い、その生産量が増加している。また、HDDは今後、大容量化や小型化が進むと予想され、HDDにおいて磁気を読み取るフレクシャープランクを構成するサスペンション部分は、小型化及び配線の多様化、細線化が進んでいる。大容量化が進むに従い、従来使用されてきたワイヤレスタイプのサスペンションから、記憶媒体であるディスクに対し浮力と位置精度が安定した配線一体型のサスペンションへと大半が置き換わっている。配線一

50

体型サスペンションの中で、TSA（トレース サスペンション アッセンブリ）法と呼ばれるステンレス箔 - ポリイミド樹脂 - 銅箔の積層体をエッチング加工により所定の形状に加工するタイプがある。

【0003】

ポリイミドをエッチングする手法としてはプラズマ方式を用いたドライエッチングタイプとアルカリ液を使用したウェットエッチングタイプに大別されるが、加工コスト等の観点から近年後者のウェットエッチングタイプ方式の適用が進んでいる。また、フライハイコントロール、マイクロアクチュエーター等のサスペンションの技術革新に伴って、信号線の本数も増加しており、これによって配線の細線化が進んでいる。そして、HDDサスペンション材料として使用される金属張積層体には金属 ポリイミド間の接着強度や回路加工時の寸法安定性も要求される。また、ポリイミド加工時におけるエッチング精度に関しても例外ではなく、エッチング後の加工形状等についてもその要求は厳しい。一般的に、これらのサスペンション材料で使用されるポリイミドは金属を熱圧着する際の金属 ポリイミド間の接着強度を発現させるために、熱可塑性のポリイミドと低熱膨張性ポリイミドを使用した三層構造から構成されている。ここで使用される熱可塑性ポリイミドと低熱膨張性ポリイミドはアルカリ処理液等による溶解速度（エッチング速度）が異なるため、例えば熱可塑性のポリイミドのエッチング速度が低熱膨張性ポリイミドのエッチング速度と比較して速い場合は、エッチング加工時にアンダーカットを生じたり、逆に遅い場合はエッチング後にエッチング速度の遅い熱可塑性ポリイミド層が底状に残存したりする。クリーン度の要求が厳しいサスペンションに関してこのようなポリイミド形状不良は、超音波洗浄時のパーティクル発生を招いたり、場合によってはハードディスク搭載時の誤作動等を引き起こす可能性がある。

10

20

【0004】

これに対して、熱可塑性ポリイミドの厚みを薄くする手法や熱可塑性ポリイミドを含まない材料が提案されている。例えば、特開平2006-190824号公報（特許文献1）では、COF（チップオンフィルム）の製造工程におけるICチップ実装時の配線沈み込みを防止するために導体と接するポリイミド層の厚みを2.0 μm以下の積層板が提案されている。しかしながら、このような積層板は、非熱可塑性ポリイミドと熱可塑性ポリイミドのエッチング速度の違いを考慮しておらず、ポリイミド樹脂層のエッチング加工後の形状不良を生じやすい傾向にあった。

30

【0005】

一方、非熱可塑性ポリイミドの最外層にある熱可塑性ポリイミドの厚み比率を規定し、ウェットエッチング時のオーバーエッチングやアンダーカットを制御する手法が提案されている（特許文献2）。しかしこの方法では非熱可塑性ポリイミドと熱可塑性ポリイミドのエッチング速度のエッチング速度を完全に一致させることが困難であるため、オーバーエッチングやアンダーカット含めたエッチング形状を精度よく制御することは困難であった。

【0006】

また、ウェットエッチング時のオーバーエッチングやアンダーカットを制御するために、ポリイミド樹脂層を単一層とする金属積層体が提案されている（特許文献3）。しかしながら、このようなポリイミド樹脂層は熱可塑性であり、その分子構造から熱膨張係数が金属と比べて大きく、材料の寸法安定性に課題があると考えられる。

40

【0007】

【特許文献1】特開平2006-190824号公報

【特許文献2】特開平2005-111858号公報

【特許文献3】特開平2004-276413号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ポリイミド樹脂層に金属層との高い接着性を付与しつつ、金属張積層体とし

50

ての寸法安定性を向上させ、且つポリイミドエッチング時にアンダーカットや庇状のエッチング残りの発生を防止でき、更に高レベルの微細回路化の要求に十分に対応できるHDDサスペンション用途に適する金属張積層体を提供することを目的とする。他の目的は、上記金属張積層体から製造されるHDDサスペンションを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のポリイミド樹脂層及び金属箔の間に改質層の薄膜を存在させると、製造される積層体の導体層と絶縁樹脂層との面間での密着性の均一性に優れるものとなること、積層体の寸法変化率を制御し、反り等の発生しない材料となること、ポリイミドエッチング時の形状を制御することが容易となることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0010】

すなわち、本発明は、金属層A、ポリイミド樹脂層B、改質層C及び金属層Dの順で構成される金属張積層体であって、ポリイミド樹脂層Bが単一層であり、熱線膨張係数が $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ (1/K)であり、改質層Cがポリイミド樹脂層Bの表面をアルカリ水溶液で処理して、表面にアルカリ処理層を形成した後、該アルカリ処理層にアミノ化合物を含浸し、乾燥及び熱処理して形成されたものであり、その厚みが $0.001 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする金属張積層体である。

【0011】

ここで、1) ポリイミド樹脂層B及び改質層Cの厚みの合計が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあること、2) 金属層Aが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みのステンレス層であり、金属層Dが $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みの導体金属層であること、又は、3) 金属層Aが $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みの導体金属層であり、金属層Dが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みのステンレス層であることのいずれか1以上を満足することはより優れた金属張積層体を与える。

20

【0012】

また、本発明は、上記の金属張積層体からなること特徴とするHDDサスペンション用金属張積層体及びこの金属張積層体を加工してなるHDDサスペンションである。

【0013】

更に、本発明は、上記の金属張積層体を製造するにあたり、次の工程を備えることを特徴とする金属張積層体の製造方法である。

30

- a) 金属層Aの上にポリイミド前駆体樹脂溶液を塗布し、続く熱処理工程で乾燥及び硬化を行うことによりポリイミド樹脂層Bを形成すること、
- b) 該ポリイミド樹脂層Bの表面側の層をアルカリ水溶液で処理してアルカリ処理層を形成すること、
- c) 該アルカリ処理層面に、アミノ化合物を含む極性溶媒溶液を含浸し、乾燥及び熱処理して改質層Cを形成すること、及び
- d) 該改質層Cの表面に金属層Dを形成すること。

【0014】

上記金属張積層体の製造方法において、改質層Cの表面に金属層Dを形成することが、d1) 改質層Cの表面に金属箔を重ね合わせ、熱圧着すること、又はd2) 改質層Cの表面に金属薄膜層を蒸着させることによってなされることがよい。

40

【0015】

以下、金属張積層体に関する本発明を説明し、次に金属張積層体の製造方法に関する本発明の説明をするが、共通する部分は同時に説明する。

【0016】

本発明の金属張積層体は、金属層A、ポリイミド樹脂層B、改質層C及び金属層Dの順で構成される。

【0017】

本発明の金属張積層体で使用する金属層A及び金属層Dは、金属からなる層であればその材質に特に制限はないが、例えば、鉄、ニッケル、ベリリウム、アルミニウム、亜鉛、イ

50

ンジウム、銀、金、スズ、ジルコニウム、ステンレス、タンタル、チタン、銅、鉛、マグネシウム、マンガン及びこれらの合金からなる金属が挙げられる。この中でも、ステンレス、銅又は銅合金が適する。

【0018】

金属層A又は金属層Dがバネ特性や寸法安定性を要求される用途に使用される場合には、その材質はステンレスであることが好ましい。電導性を要求される場合には、その材質は銅又は銅合金のような導体金属であることが好ましい。金属層Aと金属層Dの一方がバネ特性や寸法安定性を要求され、他方が電導性を要求される場合には、一方の材質をステンレスとし、他方の材質を導体金属とすることが好ましい。かかる場合が生じる用途としては、HDDサスペンション用途がある。また、両方が電導性を要求される用途としては、両面フレキシブルプリント基板（両面FPC）用途がある。

10

【0019】

ステンレスとしては、例えばSUS304のような高弾性、高強度のステンレスが好ましい。更には、金属張積層体の反りを抑制するため、300以上の温度でアニール処理されたSUS304が好ましい。金属張積層体をHDDサスペンション用途として適用する場合、ステンレス層の厚みは10～50 μm が好ましいが、より好ましくは10～30 μm がよく、更に好ましくは15～25 μm がよい。ステンレス層の厚みが10 μm 未満であるとスライダの浮上量を十分に抑えるバネ性を確保できない問題が生じ、一方、50 μm を超えると剛性が高くなり、搭載されるスライダの低浮上化が困難となる。

【0020】

導体金属としては、銅又は銅合金が好ましい。ここで、銅合金とは、銅を必須として含有し、クロム、ジルコニウム、ニッケル、シリコン、亜鉛、ベリリウム等の銅以外の少なくとも1種以上の異種の元素を含有する合金を指し、銅含有率90重量%以上のものを言う。銅合金としては、銅含有率95重量%以上のものを使用することが好ましく、銅が含有している金属としては、クロム、ジルコニウム、ニッケル、シリコン、亜鉛、ベリリウム等を挙げることができる。また、これらの金属が2種類以上含有される合金であっても良い。

20

【0021】

また、導体金属層は、圧延銅箔又は電解銅箔からなることも有利である。圧延銅箔及び電解銅箔は、公知の方法で製造することができ、前者は銅インゴットを所定厚みまで圧延、熱処理をくりかえすことにより製造可能である。また電解銅箔は硫酸銅を主成分として電解液から電気分解により析出させて得ることができる。HDDサスペンション用途として使用する場合、例えば、回路幅が40 μm ピッチ以下の微細なフライングリードを形成した場合には、断線などの問題が特に生じやすくなるため、積層後の銅箔の引張強度が400MPa以上にあるものがよく、上限は特に限定されないが、1000MPa以下が好ましい。用いられる銅又は銅合金の厚みの範囲は5～25 μm が好ましいが、より好ましくは7～12 μm の範囲内、更に好ましくは8～10 μm の範囲内にあることがよい。特に、導体金属層の厚みが5～10 μm の範囲内にある場合には、高導電性の電解銅箔を使用することが好ましく、導電率は95%以上、好ましくは97%以上、更に好ましくは98%以上であることがよい。このような金属層を使用することによって、電気抵抗を生じやすく熱発散を低く抑えることができ、この結果としてインピーダンスを制御しやすい。

30

40

【0022】

導体金属層が0.1～9 μm の厚みある場合は、積層体製造工程におけるハンドリング性の観点から、導体金属層が剥離層を介して支持体金属層を積層している支持体付きの導体金属層を使用することが好ましい。支持体金属層を剥離した導体金属層は、サブトラクティブ法ないしはセミアディティブ法で回路形成を行うこともできる。導体金属層の表面粗度は特に限定しないが、フラッシュエッチング性の観点から好ましくはRzがJIS=2.0 μm 以下、より好ましくはRzがJIS=1.5 μm 以下がよい。なお、上記Rzは、表面粗さにおける十点平均粗さ（JIS B0601-1994）を示す。

【0023】

50

ここで、支持体金属層と導体金属層の剥離強度は、1N/m以上100N/m以下であることがよい。好ましくは1N/m~50N/mがよく、より好ましくは3N/m~15N/mがよく、更に好ましくは4N/m~10N/mがよい。剥離強度が1N/m未満では、積層体製造工程において、導体金属層が支持体金属層から剥離する場合があります。安定操業に問題がある。また、剥離強度が100N/mを超えると、支持体金属層の剥離後の積層体に反りが生じ易くなる。なお、ここでいう剥離強度とは、金属箔1mm幅90°引き剥がし法(JIS C6471)を示す。この剥離強度は支持体金属層と導体金属層の接着強度を調整すること(剥離剤や低粘着性材料の使用により)変化可能である。

【0024】

導体金属層が0.001~1.0μmの厚みある場合には、例えば、スパッタリング法により導体金属層を形成することが可能である。詳細については後述するが、導体金属層を更に厚くする場合には、無電解めっき又は電解めっきによって厚膜にすることもできる。金属層A及び金属層Dをいかなる金属層とするかは、金属張積層体の用途、金属層とポリイミド樹脂層の接着性、金属張積層体の製造の容易性等によって定められる。

10

【0025】

本発明の金属張積層体は、金属層A、金属層Dの他に、ポリイミド樹脂層B及び改質層Cを有する。改質層Cは、ポリイミド樹脂層Bを構成するポリイミド樹脂の表面側の層を改質することにより得られる。この改質層Cはポリイミド樹脂層の一部でもあるので、ポリイミド樹脂層Bと改質層Cを合わせてポリイミド樹脂層又は絶縁樹脂層ともいう。

【0026】

ポリイミド樹脂層Bを形成するポリイミド樹脂としては、いわゆるポリイミド樹脂を含めて、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリイミドエステル、ポリエーテルイミド、ポリシロキサンイミド等の構造中にイミド基を有する耐熱性樹脂がある。また、市販のポリイミド樹脂も好適に使用可能である。

20

【0027】

ポリイミド樹脂層Bは、単一層から形成されるものである。層構造が簡単である単一層は、工業的にも有利に得ることができる。

【0028】

また、ポリイミド樹脂層Bは、金属層A又は金属層Dをエッチング除去した際の積層体の反りを軽減する観点から、低熱膨張性のポリイミド樹脂が好適である。具体的には、熱線膨張係数が $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ (1/K)の範囲内にあり、好ましくは $13 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ (1/K)の範囲内、更に好ましくは $15 \times 10^{-6} \sim 23 \times 10^{-6}$ (1/K)の範囲内にあることがよい。このような低熱膨張性のポリイミド樹脂は、非熱可塑性のポリイミド樹脂である。

30

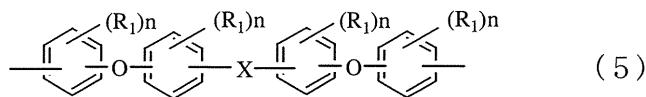
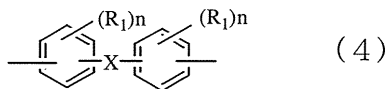
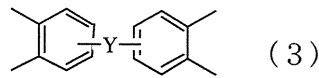
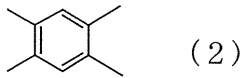
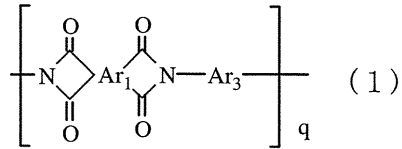
【0029】

ポリイミド樹脂層Bを構成するポリイミド樹脂としては、一般式(1)で現される構造単位を有するポリイミド樹脂が好ましい。一般式(1)において、 Ar_1 は式(2)又は式(3)で表される4価の芳香族基を示し、 Ar_3 は式(4)又は式(5)で表される2価の芳香族基を示し、 R_1 は独立に炭素数1~6の1価の炭化水素基又はアルコキシ基を示し、X及びYは独立に単結合又は炭素数1~15の2価の炭化水素基、O、S、CO、SO₂若しくはCONHから選ばれる2価の基を示し、nは独立に0~4の整数を示し、qは構成単位の存在モル比を示し、0.1~1.0、好ましくは0.5~1.0の範囲である。

40

【0030】

【化 1】



【 0 0 3 1 】

上記構造単位は、単独重合体中に存在しても、共重合体の構造単位として存在してもよい。構造単位を複数有する共重合体である場合は、ブロックとして存在しても、ランダムに存在してもよい。

10

20

【 0 0 3 2 】

ポリイミド樹脂は、一般に、ジアミンと酸無水物とを反応させて製造されるので、ジアミンと酸無水物を説明することにより、ポリイミド樹脂の具体例が理解される。上記一般式(1)において、Ar₃はジアミンの残基ということができ、Ar₁は酸無水物の残基ということができるので、好ましいポリイミド樹脂をジアミンと酸無水物により説明する。しかし、この方法によって得られるポリイミド樹脂に限定されない。

【 0 0 3 3 】

ジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシ-ベンズアニリド、1,4-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、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルピフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノピフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、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、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ピフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ピフェニル]、ビス[1-(4-アミノフェノキシ)]ピフェニル、ビス[1-(3-アミノフェノキシ)]ピフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、ビス[4,4'-(3-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、9,9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、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、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-メチレンジ-*o*-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレン-2,6-ジエチルアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、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スルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィ

30

40

50

ド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、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エーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、1,4-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、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-メチル-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジン等を挙げることができる。この中でも、特にHDDサスペンション用途として使用する好ましいジアミンとしては、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル(m-TB)、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド(MABA)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DAPE34)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DAPE44)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB)、2,7'-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレン(NBOA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)から選ばれる1種以上のジアミンがある。

【0034】

酸無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、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'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、2,2',3,3'-、2,3,3',4'-又は3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3',3,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物等が好ましく挙げられる。また、3,3',4,4'-、2,3,3',4'-又は2,2',3,3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,2,7,8-、1,2,6,7-又は1,2,9,10-フェナンスレン-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)テトラフルオロプロパン二無水物、2,3,5,6-シクロヘキサニル二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,6-又は2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-(又は1,4,5,8-)テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-(又は2,3,6,7-)テトラカルボン酸二無水物、2,3,8,9-、3,4,9,10-、4,5,10,11-又は5,6,11,12-ペリレン-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン二無水物等を挙げられる。この中でも、特にHDDサスペンション用途として使用する好ましい酸無水物としては、無水ピロメリット酸(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)から選ばれる1種以上の酸無水物がある。

【0035】

上記ジアミン及び酸無水物については、それぞれその1種のみを使用してもよく2種以上を併用して使用することもできる。上記のジアミン及び酸無水物を選択し、使用するこ

10

20

30

40

50

とで、熱的寸法安定性が保てる。また、上記以外のジアミン及び酸無水物を併用することもでき、この場合、上記以外のジアミン又は酸無水物の使用割合は90モル%以下、好ましくは50モル%以下とすることがよい。ジアミン及び酸無水物の種類や、2種以上のジアミン又は酸無水物を使用する場合のそれぞれのモル比を選定することにより、熱膨張性、接着性、ガラス転移点(Tg)等を制御することができる。

【0036】

金属層Aとポリイミド樹脂層Bの接着強度は、0.5kN/m以上であることが好ましい。このようなポリイミド樹脂層Bを得るためには、ジアミン成分100モル%とした場合、ジアミンとして4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルピフェニル(m-TB)を必須成分とし、好ましくは50~100モル%、より好ましくは60~90モル%を使用することがよい。また、m-TB以外のジアミンを併用する場合には、2,7'-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレン(NBOA)及び1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)の少なくとも1種の10~30モル%を使用することが好ましく、より好ましくはMBOA及びTPE-Rの少なくとも1種の10~30モル%、並びに3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DAPE34)及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DAPE44)の少なくとも1種の1~20モル%を使用することが好ましい。更に、酸無水物成分100モル%とした場合、酸無水物として無水ピロメリット酸(PMDA)及び3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)から選ばれる1種又は2種の100モル%を使用することが好ましく、より好ましくはPMDAのみを100モル%を使用することがよい。このようなジアミン及び酸無水物を使用することで、低熱膨張特性を向上しつつ、金属層Aとの十分な接着強度を担保することができるのみならず、高耐熱性、強靱性等の性質を向上させることも可能となる。ポリイミド樹脂層の強靱性等の性質は、上記モノマーを反応させて得られるポリアミド酸の重量平均分子量を制御することによって向上することができる。具体的には、重量平均分子量(Mw)は15万~80万の範囲、好ましくは20万~80万の範囲になるように制御することがよい。なお、ポリアミド酸の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した標準ポリスチレン換算重量平均分子量の値を求めることができる。

10

20

【0037】

ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸の合成は、ほぼ等モルのジアミン及び酸無水物を溶媒中で反応させることにより行うことができる。使用する溶媒については、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリジノン、2-ブタノン、ジグリム、キシレン等が挙げられ、これらの1種若しくは2種以上併用して使用することもできる。

30

【0038】

合成されたポリアミド酸は溶液とされて使用される。通常、反応溶媒溶液として使用することが有利であるが、必要により濃縮、希釈又は他の有機溶媒に置換することができる。また、ポリアミド酸は一般に溶媒可溶性に優れるので、有利に使用される。

【0039】

金属層Aにポリイミド樹脂層Bを設ける方法は、金属層Aとの十分な接着強度を確保するため、ポリイミド樹脂Bの前駆体であるポリアミド酸の樹脂溶液を金属層Aに直接塗布した後に乾燥、イミド化して金属層Aにポリイミド樹脂層Bを形成せしめる方法が好ましい。金属層Aにポリアミド酸の樹脂溶液を直接塗布することで、金属層Aとポリイミド樹脂層Bの面内での密着性のばらつきを抑制でき、接着強度を向上することができる。ポリアミド酸の樹脂溶液を金属層Aに塗布する方法としては特に制限されず、コンマ、ダイ、ナイフ、リップ等のコーターにて塗布することが可能である。金属層Aとしては、0.1~50µm厚みの導体金属層又は10~50µm厚みのステンレス層が適する。

40

【0040】

また、乾燥、イミド化の方法も特に制限されず、例えば、80~400の温度条件で1~60分間加熱するといった熱処理が好適に採用される。このような熱処理を行うことで、ポリアミド酸の脱水閉環が進行するため、金属層Aにポリイミド樹脂層Bを形成させる

50

ことができる。ポリイミド樹脂層Bの厚みは5 ~ 50 μm の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは7 ~ 25 μm の範囲内、更に好ましくは8 ~ 12 μm の範囲内にあることがよい。このような厚みの範囲にすることは、本発明の金属張積層体をHDDサスペンション用途として適用する場合に好適である。

【0041】

ポリイミド樹脂層Bと金属層Dの間に改質層Cを有する。改質層Cは、低熱膨張性のポリイミド樹脂層Bと金属層Dの接着層としての機能を有する。このような改質層Cを有する表面処理ポリイミド樹脂層を得る方法の一例は、金属層Aの上にポリイミド樹脂層Bとなる樹脂層を積層した金属張積層板を製造し、次にその表面側の樹脂層を改質する方法が適する。まず、金属層Aの上にポリアミド酸の樹脂溶液を塗布し、続く熱処理工程で乾燥及び硬化を行うことで、ポリイミド樹脂層Bを形成する工程(工程a)と、該ポリイミド樹脂層Bの表面側の層をアルカリ水溶液で処理してアルカリ処理層を形成する工程(工程b)と、該アルカリ処理層面に、アミノ化合物を含む極性溶媒溶液を含浸し、乾燥及び熱処理する工程(工程c)とを有する方法である。

10

【0042】

以下、上記方法を例にして各工程を簡単に説明する。

工程aで形成されたポリイミド樹脂層Bについて、工程bでポリイミド樹脂層Bの表面側の層をアルカリ水溶液で処理してアルカリ処理層を形成する。この場合、アルカリ水溶液としては、0.5 ~ 50 wt%、液温が5 ~ 80 の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのアルカリ水溶液を用いることが好ましく、浸漬法、スプレー法あるいは刷毛塗り等を適用することができる。例えば、浸漬法を適用する場合、10秒 ~ 60分間処理することが有効である。好ましくは1 ~ 30 wt%、液温が25 ~ 60 のアルカリ水溶液で、30秒 ~ 10分間の処理がよい。ポリイミド樹脂層Bの化学構造によって、適宜、その処理条件を変更することができる。一般的にアルカリ水溶液の濃度が薄い場合、ポリイミド樹脂層Bの表面処理時間は長くなる。また、アルカリ水溶液の液温が高くなると、処理時間は短縮される。アルカリ水溶液で処理すると、ポリイミド樹脂層の表面側からアルカリ水溶液が浸透し、ポリイミド樹脂層Bの表面にアルカリ処理層が形成される。このアルカリ処理反応は主にイミド結合の加水分解であると考えられる。改質処理して形成されるアルカリ処理層の厚みは0.001 ~ 1.0 μm 、好ましくは0.005 ~ 0.5 μm 、更に好ましくは0.01 ~ 0.3 μm がよい。改質処理層の厚みが上記範囲を超えると、ポリイミド樹脂層Bと金属層Dとの十分な接着強度を発現できないか、ポリイミドエッチング時の形状不良が発生する可能性がある。なお、アルカリ処理層の厚みはポリイミド樹脂層Bの厚みより十分に薄く、1/5 ~ 1/5000、好ましくは1/50 ~ 1/1000程度の厚みとすることがよい。

20

30

【0043】

アルカリ水溶液で改質処理して形成されるアルカリ処理層中には、アルカリ水溶液に起因するアルカリ金属とポリイミド樹脂末端のカルボキシル基との塩等を形成している場合があるため、酸水溶液で洗浄することが好ましい。用いられる酸水溶液は、酸性であればいかなる水溶液も用いることができる。特に、塩酸水溶液や硫酸水溶液が好ましい。また、濃度は0.5 ~ 50 wt%の範囲内にあることがよいが、好ましくは0.5 ~ 5 wt%の範囲内にあることがよい。pHは2以下とすることが更に好ましい。その後、水洗した後、乾燥して工程cに供することがよい。

40

【0044】

工程cにおいて、上記アルカリ処理層面にアミノ化合物を含む極性溶媒溶液(アミノ化合物溶液)を含浸し、乾燥及び熱処理して、改質層Cを形成する。含浸はアミノ化合物溶液を、アルカリ処理層を有するポリイミド樹脂層に含浸させることができる手段によってなされる。かかる手段としては、アミノ化合物溶液中への浸漬、アミノ化合物溶液の塗布等がある。含浸はアルカリ処理層厚みとほぼ同程度の厚み範囲まで行うことがよい。アミノ化合物としては、芳香族アミノ化合物、脂肪族アミノ化合物、アミノ基を有するシランカップリング剤、ジアミノシロキサン、ポリイミド前駆体樹脂が好ましく挙げられる。

50

【 0 0 4 5 】

芳香族アミノ化合物としては、第1級又は第2級のアミノ基を有する芳香族アミンであることがよく、特に、第1級のアミノ基が芳香族環に置換した芳香族アミンがよい。アミノ基の数は1~5、好ましくは1~3、より好ましくは2である。芳香族アミノ化合物の分子量は、90~1000、好ましくは100~600、より好ましくは110~500であることがよい。また、芳香族アミノ化合物としては例えば、少なくとも1個、好ましくは1~10個、好ましくは1~4個の芳香族環を有する化合物が挙げられ、芳香族環はアミノ基以外の置換基で置換されていても、いなくてもよい。アミノ基以外の置換基としては、アルカリ処理層に存在する末端カルボキシル基と縮合重合を可能とする官能基、例えば水酸基、メルカプト基等を有するものが好ましい。芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の縮合環がある。複数個の芳香族環を有する化合物としては、ビフェニル環等の他に、Ar-X-Ar、Ar-Y-Ar-X-Ar-Y-Ar（ただし、Arはベンゼン環等の芳香族環、X及びYは独立にCO、O、S、SO、SO₂、CONH、C_nH_{2n}等の2価の基）にアミノ基が置換した化合物がある。アミノ基以外の置換基としては、例えば分枝鎖でも直鎖でもよい炭素原子数1~18のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル等）、炭素原子数6~13の芳香族基（例えば、フェニル）、炭素原子数7~12のアラルキル基（例えば、ベンジル）等が挙げられる。ヒドロキシル基も芳香族環の置換基として利用できる。芳香族環をヒドロキシル基で置換した化合物の1例はアミノフェノールである。更に、炭素原子数10~20の縮合環系も本発明の芳香族アミン基含有化合物として利用できる。本発明に利用可能な縮合環系の1例はジアミノナフタレンである。

10

20

【 0 0 4 6 】

芳香族アミノ化合物の具体例を次に示すが、これには限られない。また、芳香族アミノ化合物は1種類以上を使用することができる。

【 0 0 4 7 】

アニリン、トルイジン、アミノナフタレン、アミノビフェニル、2,2-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、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、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ビフェニル]、ビス[1-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[1-(3-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]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、ビス[4,4'-(3-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、9,9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、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、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-メチレンジ-*o*-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレン-2,6-ジエチルアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、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スルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、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エーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4''-ジアミノ-*p*-テルフェニル、3,3''-ジアミノ-*p*-テルフェニル、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、1,4-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、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、ビス(*p*-アミノシクロヘキ

30

40

50

シル)メタン、ビス(p- -アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p- -メチル- -アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(-アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジン等を挙げることができる。

【0048】

脂肪族アミノ化合物としては、少なくとも3つの第1級のアミノ基を官能基として有する脂肪族アミンであることがよい。このような脂肪族アミノ化合物は、炭素原子、水素原子及び窒素原子のみで構成されるものが好ましく挙げられ、具体例として、トリス(2-アミノエチル)アミンがある。第1級のアミノ基が1つ又は2つである場合には、ポリイミド樹脂層と金属層との十分な接着強度を発現しにくい。

10

【0049】

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランから選択される少なくとも1種であることがよい。特に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。

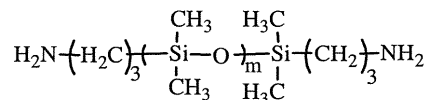
20

【0050】

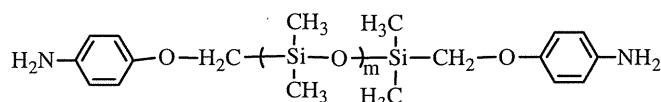
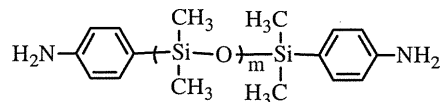
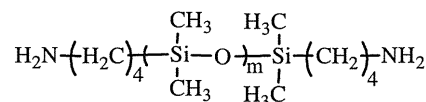
ジアミノシロキサンとしては、上記一般式(1)で表されるジアミノシロキサンが好ましく用いられる。具体例としては、下式で表されるジアミノシロキサン好ましく挙げられる。

【0051】

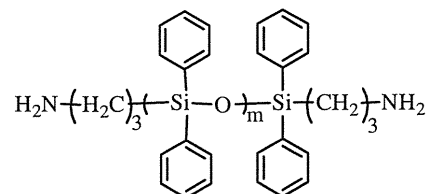
【化2】



30



40



上式において、平均のm数は、1~20の範囲であり、好ましくは5~15の範囲である。この範囲を超えると銅箔との接着性が低下する。

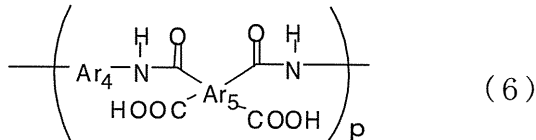
50

【 0 0 5 2 】

ポリイミド前駆体樹脂としては、一般式(6)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体樹脂が好ましい。一般式(6)において、 Ar_4 は式(7)、式(8)又は式(9)で表される2価の芳香族基を示し、 Ar_5 は式(10)又は式(11)で表される4価の芳香族基を示し、 R_2 は独立に炭素数1~6の1価の炭化水素基又はアルコキシ基を示し、 V 及び W は独立に単結合又は炭素数1~15の2価の炭化水素基、 O 、 S 、 CO 、 SO_2 若しくは CO 、 NH から選ばれる2価の基を示し m は独立に0~4の整数を示し、 p は構造単位の存在モルを示し、0.1~1.0の範囲である。

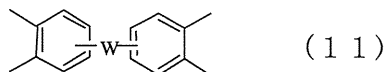
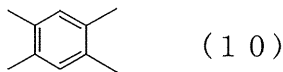
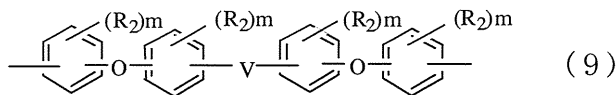
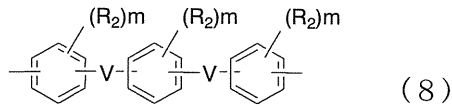
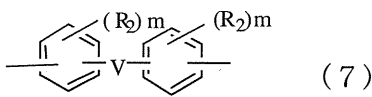
【 0 0 5 3 】

【化3】



【 0 0 5 4 】

【化4】



【 0 0 5 5 】

上記構造単位は、単独重合体中に存在しても、共重合体の構造単位として存在してもよい。構造単位を複数有する共重合体である場合は、ブロックとして存在しても、ランダムに存在してもよい。このような構造単位を有するポリイミド前駆体樹脂の中で、好適に利用できるポリイミド前駆体樹脂は、イミド化後に熱可塑性ポリイミド樹脂となるポリイミド前駆体樹脂である。

【 0 0 5 6 】

上記一般式(6)において、 Ar_4 はジアミンの残基ということができ、 Ar_5 は酸二無水物の残基ということができ、好ましいポリイミド樹脂をジアミンと酸二無水物により説明する。しかし、この方法によって得られるポリイミド前駆体樹脂に限定されない。

【 0 0 5 7 】

ジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド、1,4-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、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド等が挙げられる。その他、上記ポリイミド樹脂の説明で挙げたジアミンを挙げる事ができる。

【 0 0 5 8 】

酸二無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、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'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物が挙げられる。その他、上記ポリイミド樹脂の説明で挙げた酸二無水物を挙げる事ができる。

10

20

30

40

50

【0059】

ジアミン、酸二無水物はそれぞれ、その1種のみを使用してもよく2種以上を併用して使用することもできる。また、上記以外のジアミン及び酸二無水物を併用することもできる。ポリイミド前駆体樹脂は、ジアミン及び酸二無水物の種類や、2種以上のジアミン又は酸二無水物を使用する場合はそれぞれのモル比を選定し、これらのジアミン及び酸二無水物を有機溶媒中、例えば20~60の温度で、反応して得ることができる。有利には、ジアミンを酸二無水物に対して過剰の条件下もしくはポリイミド前駆体樹脂の末端がアミノ基となる条件下とすることがよい。すなわち、ジアミンと酸二無水物の使用量の比率は、ジアミン/酸二無水物(モル比)として、1.0を超えるようにすることがよく、好ましくは1.001~10.0、より好ましくは1.1~5.0、特に好ましくは1.5~3.0である。

10

【0060】

なお、分子量は上記モル比が1.0に近いほど大きくなるので、この比を大きくすることにより分子量の小さいオリゴマーを得ることができる。また、モル比が2.0を超えると未反応のジアミンが残存することになるが、これは乾燥又はイミド化する際に除去される他、アルカリ処理層中に存在するポリイミド樹脂末端のカルボキシル基と反応して表面処理効果を高める。

【0061】

ポリイミド前駆体樹脂は、Mwが500~20,000、好ましくは2,000~10,000、より好ましくは3,000~6,000のオリゴマーがよい。このような低分子量タイプのポリイミド前駆体樹脂を適用することで、ポリイミド前駆体樹脂のアルカリ処理層への含浸を容易とし、アルカリ処理層の殆どを改質イミド化層に変化させることができる。更に、ポリイミド樹脂層Bの表面処理前後において、ポリイミド樹脂層全体の厚みは殆ど変化しない状態とすることが可能となる。

20

【0062】

これらのアミノ化合物は1種類以上を使用することができる他、芳香族アミノ化合物、脂肪族アミノ化合物、アミノ基を有するシランカップリング剤、ジアミノシロキサン及びポリイミド前駆体樹脂から選ばれる2種類以上を使用することができる。

【0063】

これらのアミノ化合物は、極性溶媒の溶液として使用する。極性溶媒としては、アミノ化合物を溶解するものであれば特に限定されない。例えば、芳香族アミノ化合物、脂肪族アミノ化合物、アミノ基を有するシランカップリング剤、ジアミノシロキサン及びポリイミド前駆体樹脂に適した極性溶媒としては、水又はメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、もしくはアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、あるいはN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の3級アミン類、ジメチルスルホキサイド等が挙げられる。ジアミノシロキサンに適した極性溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン系等のエーテル系溶媒、アセトン、MEK、2-ペンタノン、3-ペンタノン、 γ -ブチロラクトン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらは、単独で用いても、数種を混合させて用いてもよく、水と混合してもよい。好ましくは、メタノールである。

30

40

【0064】

これらのアミノ化合物を含む極性溶媒の溶液の濃度は、アミノ化合物の濃度として、0.0001~1M(0.0001~1モル/L)、好ましくは0.0001~0.1M、より好ましくは0.0005~0.1M、更に好ましくは0.0005~0.01Mの範囲にあることが適当である。ポリイミド前駆体樹脂を含む極性溶媒の溶液の濃度は、ジアミン成

50

分換算の濃度として、上記範囲にあることがよい。また、別の観点からアミノ化合物を含む極性溶媒の溶液の濃度、特にシランカップリング剤又はジアミノシロキサン溶液の濃度は、0.1～5wt%、好ましくは0.5～1wt%であることがよい。

【0065】

アミノ化合物の濃度が高いと、アミノ化合物溶液がアルカリ処理層に含浸するにとどまらず、改質層面上に付着する量が多くなるので、高濃度は望ましくない。

【0066】

含浸方法は、アルカリ処理層面にアミノ化合物を含む極性溶媒の溶液が接触することができる方法であれば、特に限定されず、公知の方法を利用することができる。例えば、浸漬法、スプレー法、刷毛塗りあるいは印刷法等を用いることができる。温度は0～100、好ましくは10～40 付近の常温でよい。また、含浸時間は、浸漬法を適用する場合、30秒～1時間、好ましくは1～15分間処理することが有効である。

10

【0067】

含浸後、乾燥及び熱処理する。乾燥は極性溶媒を除去するために行う。熱処理はアミノ化合物の少なくとも一部が、アルカリ処理によってポリイミド樹脂のイミド結合の一部が分解して生じるカルボキシ基と反応して、アミド結合又はイミド結合でポリイミド樹脂と結合させるために行う。

【0068】

乾燥方法は、特に限定されず、自然乾燥、エアガンによる吹きつけ乾燥、あるいはオープンによる乾燥等を用いることができる。乾燥条件は、極性溶媒の種類にもよるが、10～150 で5秒～60分間、好ましくは25～150 で10秒～30分間、更に好ましくは30～120 で、1分～10分間である。

20

【0069】

この含浸・乾燥処理では、アミノ化合物を含む極性溶媒の溶液がアルカリ処理層面からその内部に浸透して、アミノ化合物含有層が形成される。浸透する厚み、すなわちアミノ化合物含有層の厚みは、アルカリ処理層の厚みの1/10～1.5倍、好ましくは1/2～1.2倍、より好ましくは0.8～1.2倍の厚みであることがよい。乾燥又は熱処理して得られたポリイミド樹脂層は、ポリイミド樹脂層Bと、その表面が改質され、接着性が向上した改質層Cを有するものとなる。

【0070】

乾燥後又は乾燥中に、所定の温度まで上昇させて熱処理を行うことによって改質層Cを形成する。この熱処理は、ポリイミド樹脂のイミド環の開裂によって生成した末端カルボキシル基と、アミノ化合物のアミノ基とのアミド化反応又はイミド化反応を行うために必要と考えられる。なお、反応はアミド化反応、イミド化反応の順に生じるものと考えられる。そして、アミノ化合物の少なくとも一部はイミド化反応まで進行することがよい。この熱処理は、前記の乾燥方法の条件でイミド化反応を生じさせることができる場合には、乾燥と同時にすることも可能である。乾燥後に、熱処理を行う場合、加熱温度は50～400、好ましくは80～400 で処理することがよく、熱処理が不十分である場合には、触媒による化学的処理を併用してもよい。このイミド化処理では、アミノ化合物と、ポリイミド樹脂層、特にアルカリ処理層に存在する末端カルボキシル基が反応してイミド化する反応が主であると考えられる。したがって、工程bにおいて低分子量化され、末端カルボキシル基が増加したポリイミド樹脂が、工程cにおいて低分子量化された状態で末端がイミド化されて安定化され、その結果、ポリイミド樹脂層の接着性が向上すると考えられる。

30

40

【0071】

金属層Dは改質層Cの上に設けるが、金属層Dを設ける方法としては、改質層Cの表面に金属箔を重ね合わせ、熱圧着する方法、又は金属薄膜層を形成する方法がある。

【0072】

金属層A又は金属層Dは、ポリイミド樹脂層が積層する側の面にシランカップリング剤処理が施されていてもよい。特に、熱圧着する場合であって、金属層A又は金属層Dがステン

50

レス層であるときには、シランカップリング剤処理を施すことが好ましい。シランカップリング剤は、アミノ基又はメルカプト基等の官能基を有するシランカップリング剤が好ましく、より好ましくはアミノ基を有するシランカップリング剤がよい。具体例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。この中でも、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランから選択される少なくとも1種であることがよい。特に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0073】

シランカップリング剤は極性溶媒の溶液として使用する。極性溶媒としては、水又は水を含む極性有機溶媒が適する。極性有機溶媒としては、水との親和性を有する極性の液体であれば、特に限定されない。このような極性有機溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。シランカップリング剤溶液は、0.01~5重量%、好ましくは0.1~2.0重量%、より好ましくは0.5~1.0重量%濃度の溶液がよい。

【0074】

シランカップリング剤処理は、シランカップリング剤を含む極性溶媒の溶液が接触する方法であれば、特に限定されず、公知の方法を利用することができる。例えば、浸漬法、スプレー法、刷毛塗りあるいは印刷法等を用いることができる。温度は0~100、好ましくは10~40付近の常温でよい。また、浸漬時間は、浸漬法を適用する場合、10秒~1時間、好ましくは30秒~15分間処理することが有効である。処理後、乾燥する。乾燥方法は、特に限定されず、自然乾燥、エアガンによる吹きつけ乾燥、あるいはオープンによる乾燥等を用いることができる。乾燥条件は、極性溶媒の種類にもよるが、10~150で5秒~60分間、好ましくは25~150で10秒~30分間、更に好ましくは30~120で1分~10分間である。

【0075】

本発明の金属張積層体は、HDDサスペンション用途として適用する場合、ポリイミド樹脂層B及び改質層Cの厚みの合計が5~50 μm の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは7~25 μm の範囲内、更に好ましくは8~12 μm の範囲内にあることがよい。また、金属層A及び金属層Dはそれぞれ、金属層Aが10~50 μm の厚みのステンレス層であり、金属層Dが0.01~50 μm の厚みの導体金属層であることが好ましく、あるいは金属層Aが0.1~50 μm の厚みの導体金属層であり、金属層Dが10~50 μm の厚みのステンレス層であることが好ましい。更に、導体金属層が、例えば、回路幅が40 μm ピッチ以下の微細なフライングリードとして形成される場合には、面内での密着性のばらつき又は耐薬品性の観点から、本発明の金属張積層体の層構成は、導体金属層/ポリイミド樹脂層/改質層/ステンレス層であることが好ましい。なお、各層の材質及び厚さの範囲は、上述したとおりである。

【0076】

次に、本発明の金属張積層体の製造方法について詳細に説明する。金属張積層体の製造方法は、工程a)~d)を備える。工程a)~c)は上記で説明した方法で行うことができる。

【0077】

工程d)は、工程c)で形成された改質層Cに金属層Dを設ける工程である。金属層Dを設ける方法としては、改質層Cの表面に金属箔を重ね合わせ、熱圧着する方法(工程d1)、又は金属薄膜を形成する方法(工程d2)がある。

【0078】

工程d1において、熱圧着する方法は特に制限されず、適宜公知の方法を採用することができる。金属箔を張り合わせる方法としては、通常のハイドロプレス、真空タイプのハイドロプレス、オートクレーブ加圧式真空プレス、連続式熱ラミネータ等を挙げることができる。金属箔を張り合わせる方法の中でも、十分なプレス圧力が得られ、残存揮発分の除去も容易に行え、更に金属箔の酸化を防止することができるという観点から真空ハイドロプレス、連続式熱ラミネータを用いることが好ましい。

【0079】

また、熱圧着は、150～450 の範囲内に加熱しながら金属層Dとなる金属箔をプレスすることが好ましい。より好ましくは150～400 の範囲内である。更に、好ましくは150～380 の範囲内である。別の観点からはポリイミド樹脂層又は改質イミド化層のガラス転移温度以上の温度であることがよい。また、プレス圧力については、使用するプレス機器の種類にもよるが、通常、1～50MPa程度が適当である。

10

【0080】

金属箔としては、鉄箔、ニッケル箔、ベリリウム箔、アルミニウム箔、亜鉛箔、インジウム箔、銀箔、金箔、スズ箔、ジルコニウム箔、ステンレス箔、タンタル箔、チタン箔、銅箔、鉛箔、マグネシウム箔、マンガン箔及びこれらの合金箔が挙げられる。この中でも、ステンレス箔、銅箔又は銅合金箔が適する。厚みは0.1～50µmの範囲であることがよい。

【0081】

工程d2において、金属薄膜層は蒸着法により形成する。蒸着法は、特に限定されないが、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法等を使用でき、特に、スパッタリング法が好ましい。このスパッタリング法はDCスパッタ、RFスパッタ、DCマグネトロンスパッタ、RFマグネトロンスパッタ、ECスパッタ、レーザービームスパッタ等各種手法があるが、特に制限されず、適宜採用することができる。スパッタリング法による金属薄膜層の形成条件については、例えば、アルゴンガスをスパッタガスとして使用し、圧力は好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1$ Pa、より好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ Paであり、スパッタ電力密度は、好ましくは $1 \sim 100$ Wcm⁻²、より好ましくは $1 \sim 50$ Wcm⁻²の条件で行う方法がよい。この場合、金属薄膜層からなる金属層は十分に薄いものとすることができる。このようにして形成した金属薄膜層の上に、適宜、無電解めっき又は電解めっきによって厚膜の導体金属層としてもよい。すなわち、0.01～50µm、好ましくは0.05～5µm、より好ましくは0.1～1.0µmの厚みとすることができる。

20

30

【0082】

蒸着で設ける金属薄膜層に適した金属としては、銅、ニッケル、クロムやこれらの合金がある。蒸着法においては、金属の薄膜を形成できるという利点があるが、厚膜を形成するには不向きである。そこで、金属薄膜層を厚くして電気抵抗を下げたり、強度を高める場合は、その上に比較的厚い銅薄膜層を設けてもよい。すなわち、0.001～0.5µm程度の厚みの金属の薄膜を蒸着法で形成し、それ以上の厚みとするときはメッキ層を設けてもよい。蒸着法としては、上記の方法が採用できる。

40

【0083】

蒸着法による金属薄膜の形成は、銅を薄膜層として用いることが好ましい。この際、接着性をより向上させる下地金属薄膜層を表面処理ポリイミド樹脂層に設け、その上に銅薄膜層を設けてもよい。下地金属薄膜層としては、ニッケル、クロムやこれらの合金層がある。下地金属薄膜層を設ける場合、その厚みは銅薄膜層厚みの1/2以下、好ましくは1/5以下で、1～50nm程度の厚みとすることがよい。この下地金属薄膜層もスパッタリング法により形成することが好ましい。

【0084】

ここで用いられる銅は一部に他の金属を含有する合金銅でも良い。スパッタリング法により形成させる銅又は銅合金は好ましくは銅含有率が90質量%以上、特に好ましくは9

50

5質量%以上のものである。銅が含有し得る金属としては、クロム、ジルコニウム、ニッケル、シリコン、亜鉛、ベリリウム等を挙げることができる。また、これらの金属が2種類以上含有される銅合金であってもよい。

【0085】

工程d2において形成される金属薄膜層の厚みは、0.01~1.0μmの範囲であることがよく、好ましくは0.05~0.5μm、より好ましくは0.1~0.5μmである。銅薄膜層を更に厚くする場合には、無電解めっき又は電解めっきによって、厚膜にしてもよい。このようにして形成される金属層は、サブトラクティブ法ないしはセミアディティブ法で回路形成を行うこともできる。

【0086】

本発明の金属張積層体は、両面FPC、HDDサスペンション用途等に適する。本発明のHDDサスペンション用金属張積層体は、本発明の金属張積層体であって、金属層の1層がステンレス層からなり、他の1層が銅等の導体金属層からなる。

【0087】

本発明のHDDサスペンションは、上記の金属張積層体を加工することにより得ることができる。好ましい加工方法として、ステンレス箔-ポリイミド樹脂-銅箔の積層体をエッチング加工により所定の形状に加工して、配線一体型サスペンションとする方法(TSA法)がある。

【発明の効果】

【0088】

本発明によれば、ポリイミド樹脂層の表面の改質処理を実施することによりステンレス箔や導体金属箔との接着性が良好となり、接着性の劣る低熱膨張係数を有するポリイミド樹脂を使用することが可能となる。また、低熱膨張係数を有するポリイミド樹脂層を選定することで金属張積層体の寸法変化率や反りを制御可能であり、更に選定したポリイミド樹脂層の厚みも殆ど変化させることないので、金属張積層体の薄化も可能となる。また、ポリイミド樹脂層が実質的に単一層であるため、厚み方向におけるエッチング特性が一定であり、アルカリ水溶液等のウェットエッチングによるポリイミド樹脂層のエッチング形状の制御が容易となる。従って、高密度、超微細配線化するHDDサスペンションの要求に応え、信頼性の高い高精度のHDDサスペンションの提供が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0089】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特にことわりのない限り各種評価は下記によるものである。

【0090】

[接着強度の測定]

金属層とポリイミド樹脂層との間の接着強度は、金属張積層板について、回路加工により1/8インチ配線幅の測定用試験片を作製し、この試験片を固定板に金属層側を貼り付け、引張試験機(東洋精機株式会社製、ストログラフ-M1)を用いて、金属箔を90°方向に引き剥がし強さを測定した。改質層を介した金属層とポリイミド樹脂層との接着強度についても同様にして測定した。

また、支持体銅箔と極薄銅箔との剥離強度については、テンシロンテスター(東洋精機製作所社製)を使用して、幅1mmのサンプルの極薄銅箔側を両面テープによりステンレス板に固定し、支持体銅箔を90°方向に50mm/分の速度で剥離して求めた。

【0091】

[寸法変化率の測定]

寸法変化率の測定は、まず300mm角の金属張積層板を用い、位置測定用ターゲットを200mm間隔にてドライフィルムレジストを露光、現像することによって試験片1を形成する。温度 23 ± 2 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の雰囲気中にてエッチング前(常態)の寸法を測定した後に試験片1のターゲット以外の銅をエッチング(液温40以下、時間10分以

10

20

30

40

50

内)により除去することによって試験片2を形成する。温度 23 ± 2 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の雰囲気中に 24 ± 4 時間静置後、常態の場合と同様にエッチング後の寸法を測定する。縦方向及び横方向の各3箇所の常態に対する寸法変化率を算出し、各々の平均値をもってエッチング後の寸法変化率とする。

【0092】

[ポリイミドエッチング形状の測定]

まず100mm角の金属張積層板を用い、銅箔側をエッチングし、 $100 \mu\text{m}$ 径のビアを形成して試験片とした。その後、銅箔をエッチングマスクとして、水酸化カリウム33.5wt%、エチレンジアミン11wt%、エチレングリコール22wt%からなる水溶液をエッチング液として用い、80のエッチング液に、試験片を10~60秒間浸漬した。浸漬後に試験片を断面研磨し、ポリイミドのサイドエッチング形状を観察した。

10

【0093】

[線熱膨張係数の測定]

線熱膨張係数の測定は、サーモメカニカルアナライザー(セイコーインスツルメンツ社製)を用いて255まで20/分の速度で昇温し、その温度で10分間保持した後、更に5/分の一定速度で冷却した。冷却時の240から100までの平均熱膨張係数(線熱膨張係数)を算出した。

【0094】

[改質層の厚み測定]

走査型透過電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて金属張積層板の断面を観察し、改質層の厚みを確認した。

20

【0095】

[重量平均分子量(Mw)の測定]

東ソー株式会社製のHLC-8220GPCを用い、東ソー株式会社製のTSK-GEL SUPER HM-Mを4本連結したカラムを使用して測定した。重量平均分子量を求めるための検量線は、標準物質としてポリスチレンを用いて作成した。展開溶媒として、臭化リチウムとリン酸をそれぞれ0.03mol/LとなるようにN,N-ジメチルアセトアミドへ混合した溶液を用いた。

【0096】

次に、以下の実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。本発明はこれに限定されないことはもちろんである。なお、本実施例に用いた化合物の略号は上記されているとおりである。

30

【0097】

作製例1

500mlセパラブルフラスコの中において、攪拌しながら15.77gのm-TB(0.074モル)及び2.41gのTPE-R(0.008モル)を264gのDMAcに溶解させた。次に、その溶液を窒素気流下で17.82gのPMDA(0.082モル)を加えた。その後、4時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリアミド酸の樹脂溶液1aを得た。25でのポリアミド酸の樹脂溶液1aの粘度は29,200cPであった。なお、粘度の測定は、恒温水槽付のコーンプレート式粘度計(トキメック社製)にて、25で測定した。また

40

、樹脂溶液1a中のポリアミド酸の重量平均分子量(Mw)は、210,000であった。得られたポリアミド酸の樹脂溶液1aを基板上に塗布し、130で5分間乾燥し、その後、15分かけて360まで昇温させてイミド化を完了させ、基板を除去して、厚み $12 \mu\text{m}$ のポリイミド樹脂フィルム1bを得た。得られたポリイミド樹脂フィルム1bの熱線膨張係数を測定したところ、 $12 \times 10^{-6}/\text{K}$ であった。

【0098】

作製例2

500mlセパラブルフラスコの中において、攪拌しながら12.76gのm-TB(0.06モル)及び5.49gのNBOA(0.024モル)を268gのDMAcに溶解させた。次に、その溶液を窒素気流下で18.31gのPMDA(0.084モル)を加えた。その後、4

50

時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリアミド酸の樹脂溶液 2a を得た。25 でのポリアミド酸の樹脂溶液 2a の粘度は 30,000 cP であった。また、樹脂溶液 2a 中の重量平均分子量 (Mw) は、180,000 であった。

得られたポリアミド酸の樹脂溶液 2a を基板上に塗布し、130 で 5 分間乾燥し、その後、15 分かけて 360 まで昇温させてイミド化を完了させ、基板を除去して、厚み 12 μm のポリイミド樹脂フィルム 2b を得た。得られたポリイミド樹脂フィルム 2b の熱線膨張係数を測定したところ、 $16 \times 10^{-6} / \text{K}$ であった。

【0099】

作製例 3

500 ml セパラブルフラスコの中において、攪拌しながら 12.08 g の m-TB (0.057 モル)、4.75 g の TPE-R (0.016 モル) 及び 1.63 g の DAPE34 (0.008 モル) を 264 g の DMAc に溶解させた。次に、その溶液を窒素気流下で 17.55 g の PMDA (0.08 モル) を加えた。その後、4 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリアミド酸の樹脂溶液 3a を得た。25 でのポリアミド酸の樹脂溶液 3a の粘度は 13,200 cP であった。また、樹脂溶液 3a 中のポリアミド酸の重量平均分子量 (Mw) は、219,000 であった。

得られたポリアミド酸の樹脂溶液 3a を基板上に塗布し、130 で 5 分間乾燥し、その後、15 分かけて 360 まで昇温させてイミド化を完了させ、基板を除去して、厚み 12 μm のポリイミド樹脂フィルム 3b を得た。得られたポリイミド樹脂フィルム 3b の熱線膨張係数を測定したところ、 $22 \times 10^{-6} / \text{K}$ であった。

【0100】

作製例 4

500 ml セパラブルフラスコの中において、攪拌しながら 12.08 g の m-TB (0.057 モル)、4.75 g の TPE-R (0.016 モル) 及び 1.63 g の DAPE44 (0.008 モル) を 264 g の DMAc に溶解させた。次に、その溶液を窒素気流下で 17.55 g の PMDA (0.08 モル) を加えた。その後、4 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリアミド酸の樹脂溶液 4a を得た。25 でのポリアミド酸の樹脂溶液 4a の粘度は 19,200 cP であった。また、樹脂溶液 4a 中のポリアミド酸の重量平均分子量 (Mw) は、235,000 であった。

得られたポリアミド酸の樹脂溶液 4a を基板上に塗布し、130 で 5 分間乾燥し、その後、15 分かけて 360 まで昇温させてイミド化を完了させ、基板を除去して、厚み 12 μm のポリイミド樹脂フィルム 4b を得た。得られたポリイミド樹脂フィルム 4b の熱線膨張係数を測定したところ、 $17 \times 10^{-6} / \text{K}$ であった。

【0101】

作製例 5

500 ml セパラブルフラスコの中において、攪拌しながら 12.08 g の m-TB (0.057 モル)、4.75 g の NBOA (0.016 モル) 及び 1.63 g の DAPE34 (0.008 モル) を 264 g の DMAc に溶解させた。次に、その溶液を窒素気流下で 17.55 g の PMDA (0.08 モル) を加えた。その後、4 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリアミド酸の樹脂溶液 5a を得た。25 でのポリアミド酸の樹脂溶液 5a の粘度は 3,400 cP であった。また、樹脂溶液 5a 中のポリアミド酸の重量平均分子量 (Mw) は、150,000 であった。

得られたポリアミド酸の樹脂溶液 5a を基板上に塗布し、130 で 5 分間乾燥し、その後、15 分かけて 360 まで昇温させてイミド化を完了させ、基板を除去して、厚み 12 μm のポリイミド樹脂フィルム 5b を得た。得られたポリイミド樹脂フィルム 5b の熱線膨張係数を測定したところ、 $19 \times 10^{-6} / \text{K}$ であった。

【0102】

作製例 6

500 ml セパラブルフラスコの中において、攪拌しながら 30.3 g の 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2,2-ジメチルプロパン (DANPG) (0.057 モル) を 352 g の DMAc

10

20

30

40

50

に溶解させた。次に、その溶液を窒素気流下で9.3gのPMDA(0.04モル)及び20.5gのBTDA(0.06モル)を加えた。その後、約3時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリアミド酸の樹脂溶液6aを得た。

得られたポリアミド酸の樹脂溶液6aを基板上に塗布し、130℃で5分間乾燥し、その後、15分かけて360℃まで昇温させてイミド化を完了させ、基板を除去して、厚み12μmのポリイミド樹脂フィルム6bを得た。得られたポリイミド樹脂フィルム6bの熱線膨張係数を測定したところ、 $35 \times 10^{-6} / K$ であった。

【0103】

作製例7

0.49g(0.001モル)の2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)を50mlのジエチレングリコールジメチルエーテルへ溶解した溶液と、0.322g(0.001モル)の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を50mlのジエチレングリコールジメチルエーテルへ溶解した溶液を混合し、2時間攪拌することで、ポリイミド前駆体樹脂を含む溶液7aを得た。樹脂溶液7a中のポリアミド前駆体樹脂の重量平均分子量(Mw)は、4,300であった。得られた溶液7aに900mlのメタノールを加えたのち、0.101gのトリエチルアミン(0.001モル)を添加し、30分攪拌してポリイミド前駆体樹脂溶液P(以下、前駆体Pの溶液ともいう)を作製した。

【0104】

作製例8

5gの3-アミノプロピルトリメトキシシラン、500gのメタノール及び2.5gの水を混合し、2時間攪拌することで、シランカップリング剤溶液を調整した。予め水洗したステンレス箔1(新日本製鐵株式会社製 SUS304 H-TA、厚み20μm、樹脂層側の表面粗度:十点平均粗さRz0.8μm)をシランカップリング剤溶液(液温約20℃)へ30秒間浸漬した後、一旦大気中に引き上げ、余分な液を落とした。次いで圧縮空気を約15秒間吹き付けて乾燥した。その後、110℃で30分間加熱処理を行い、シランカップリング剤処理のステンレス箔2を得た。

【実施例1】

【0105】

作製例1の樹脂溶液1aをステンレス箔1にアプリケーションを用いて塗布し、130℃で5分間乾燥し、その後、15分かけて360℃まで昇温させてイミド化を完了させ、ステンレス層の上に厚さ12μmのポリイミド樹脂層が積層した積層板L1を作製した。

得られた積層板L1の樹脂層を、5Nの水酸化カリウム水溶液(50℃)の中で、5分浸漬した後、浸漬した樹脂層をイオン交換水で充分水洗し、1wt%塩酸水溶液(25℃)に5分浸漬した後、イオン交換水で充分水洗し、圧縮空気を吹き付けて乾燥することで、アルカリ処理層を形成した。このときのアルカリ処理層の厚みは0.4μmであった。このアルカリ処理層を0.005MのBAPPのメタノール溶液(25℃)に30秒浸漬した後、圧縮空気を吹き付けて乾燥し、300℃で3分加熱処理を行うことで、改質層を有する積層板L2を作製した。このときの改質層の厚みは0.3μmであった。

得られた積層板の改質層面に、電解銅箔1(三井金属製NS-VLP箔、銅箔厚み9μm、樹脂層側の表面粗度Rz:0.8μm)を重ね合わせ、高性能高温真空プレス機にて20MPa、温度370℃、プレス時間1分の条件で加熱圧着して、ステンレス層、絶縁樹脂層(ポリイミド樹脂層と改質層)及び銅箔層から構成される金属張積層体1を得た。ステンレス側及び銅側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体1は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。なお、接着強度は、0.5kN/m以上を良好とした。

【実施例2】

【0106】

樹脂溶液1aの代わりに、作製例2で得られた樹脂溶液2aを使用した以外は、実施例1と同様にして、積層板L2を作製した。

10

20

30

40

50

得られた積層板L2の樹脂層側の面を、実施例1と同様にして、アルカリ処理及び熱処理を行い、改質層を有する金属張積層板を作製した。改質層の厚みは0.3 μmであった。

得られた積層板の改質層に電解銅箔1を重ね合わせ、実施例1と同様にして、加熱圧着して、ステンレス層、絶縁樹脂層及び銅箔層から構成される金属張積層体2を得た。ステンレス側及び銅側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体2は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。

【実施例3】

【0107】

実施例1における0.005MのBAPPのメタノール溶液(25)に30秒浸漬の代わりに、作製例7で得られた前駆体Pの溶液(25)に5分浸漬とした以外は、実施例1と同様にして、改質層を有する積層板を作製した。改質層の厚みは0.3 μmであった。

得られた積層板の改質層に電解銅箔1を重ね合わせ、実施例1と同様にして、加熱圧着して、ステンレス層、絶縁樹脂層及び銅箔層から構成される金属張積層体3を得た。ステンレス側及び銅側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体3は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。

【実施例4】

【0108】

作製例3で得られた樹脂溶液3aを電解銅箔1にアプリケーションを用いて塗布し、130 で5分間乾燥し、その後、15分かけて360 まで昇温させてイミド化を完了させ、銅箔層の上に厚さ12 μmのポリイミド樹脂層が積層した積層板L4を作製した。

得られた積層板L4の樹脂層側の面を、5Nの水酸化カリウム水溶液(50)の中で、5分浸漬した後、浸漬した樹脂層をイオン交換水で充分水洗し、1wt%塩酸水溶液(25)に5分浸漬した後、イオン交換水で充分水洗し、圧縮空気を吹き付けて乾燥することで、アルカリ処理層を形成した。このときのアルカリ処理層の厚みは0.4 μmであった。このアルカリ処理層を0.005M濃度のBAPPのメタノール溶液(25)に30秒浸漬した後、圧縮空気を吹き付けて乾燥し、300 で3分加熱処理を行うことで、改質層を有する積層板を作製した。このときの改質層の厚みは0.3 μmであった。

得られた積層板の改質層にステンレス箔1を重ね合わせ、高性能高温真空プレス機にて20MPa、温度370 、プレス時間1分の条件で加熱圧着して、銅箔層、絶縁樹脂層及びステンレス層から構成される金属張積層体4を得た。銅側及びステンレス側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体4は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。

【実施例5】

【0109】

樹脂溶液3aの代わりに、作製例4で得られた樹脂溶液4aを使用した以外は、実施例4と同様にして、積層板L5を作製した。

得られた積層板L5の樹脂層側の面を、実施例4と同様にして、アルカリ処理及び熱処理を行い、改質層を有する積層板を作製した。改質層の厚みは0.3 μmであった。

得られた積層板の改質層にステンレス箔1を重ね合わせ、実施例4と同様にして、加熱圧着して、銅箔層、絶縁樹脂層及びステンレス層から構成される金属張積層体5を得た。銅側及びステンレス側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体5は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。

【実施例6】

【0110】

樹脂溶液3aの代わりに、作製例5で得られた樹脂溶液5aを使用した以外は、実施例4

10

20

30

40

50

と同様にして、積層板L6を作製した。

得られた積層板L6の樹脂層側の面を、実施例4と同様にして、アルカリ処理及び熱処理を行い、改質層を有する積層板を作製した。改質層の厚みは0.2 μmであった。

得られた積層板の改質層に作製例8で得られたステンレス箔2を重ね合わせ、実施例4と同様にして、加熱圧着して、銅箔層、絶縁樹脂層及びステンレス層から構成される金属張積層体6を得た。銅側及びステンレス側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体6は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。

【実施例7】

【0111】

作製例3で得られた樹脂溶液3aをステンレス箔2にアプリケーションを用いて塗布し、130℃で5分間乾燥し、その後、15分かけて360℃まで昇温させてイミド化を完了させ、ステンレス層の上に厚さ12 μmのポリイミド樹脂層が積層した積層板L7を作製した。

得られた積層板L7の樹脂層側の面を、5Nの水酸化カリウム水溶液(50%)の中で、30秒浸漬した後、浸漬した樹脂層をイオン交換水で充分水洗し、1wt%塩酸水溶液(25%)に5分浸漬した後、イオン交換水で充分水洗し、圧縮空気を吹き付けて乾燥することで、アルカリ処理層を形成した。このときのアルカリ処理層の厚みは0.02 μmであった。このアルカリ処理層を0.005M濃度のBAPPのメタノール溶液(25%)に30秒浸漬した後、圧縮空気を吹き付けて乾燥し、300℃で3分加熱処理を行うことで、改質層を有する積層板を作製した。このときの改質層の厚みは約0.02 μmであった。

得られた積層板の樹脂層側の面に、金属原料が成膜されるように、RFマグネトロンスパッタリング装置(ANELVA; SPF-332HS)にセットし、槽内を 3×10^{-4} Paまで減圧した後、アルゴンガスを導入し真空度を 2×10^{-1} Paとし、RF電源にてプラズマを発生した。このプラズマにてニッケル：クロムの合金層[比率8：2、99.9wt%、以下、ニクロム層(第一スパッタリング層)]が膜厚30nmとなるようにポリイミドフィルムへ成膜した。ニクロム層を成膜した後、同一雰囲気にて、このニクロム層上にさらにスパッタリングにより銅(99.99wt%)を0.2 μm成膜して第二スパッタリング層を得た。

次いで、上記スパッタ膜(第二スパッタリング層)を電極として電解めっき浴にて8 μm厚の銅めっき層を形成した。電解めっき浴としては、硫酸銅浴(硫酸銅100g/L、硫酸220g/L、塩素40mg/L、アノードは含りん銅)を使用し、電流密度2.0 A/dm²にてめっき膜を形成した。めっき後には十分な蒸留水で洗浄し乾燥を行った。このようにして、ステンレス層、絶縁樹脂層、ニクロム層、銅スパッタ層、電解めっき銅層から構成される金属張積層板7を得た。ステンレス側及び銅側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体7は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。

【実施例8】

【0112】

樹脂溶液3aの代わりに、作製例4で得られた樹脂溶液4aを使用した以外は、実施例7と同様にして、積層板L8を作製した。

得られた積層板L8の樹脂層側の面を、実施例7と同様にして、アルカリ処理及び熱処理を行い、改質層を有する積層板を作製した。改質層の厚みは約0.02 μmであった。

得られた積層板の樹脂層側の面に、実施例7と同様にして、スパッタリング及び電解めっきを行い、ステンレス層、絶縁樹脂層、ニクロム層、銅スパッタ層、電解めっき銅層から構成される金属張積層体8を得た。ステンレス側及び銅側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体8は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。

【実施例9】

【0113】

作製例1の樹脂溶液1aを使用し、実施例1と同様にして、ステンレス層、ポリイミド

10

20

30

40

50

樹脂層、改質層から構成される積層板を作製した。

得られた積層板の改質層に、支持体銅箔付き極薄銅箔1（日本電解株式会社製、YSNAP-3B、支持体銅箔厚み18 μm 、極薄銅箔厚み3 μm 、無機系剥離層）の極薄銅箔側を重ね合わせ、高性能高温真空プレス機にて20MPa、温度320、プレス時間10分の条件で加熱圧着して、ステンレス層、絶縁樹脂層及び銅箔層から構成される支持体付きの金属張積層体を得、支持体銅箔を剥離して金属張積層体9を得た。ステンレス側及び銅側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体9は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。なお、支持体銅箔と極薄銅箔との剥離強度は10N/mであり、支持体銅箔剥離後の積層体は、しわ、反りがなく、外観も良好であった。

10

【0114】

上記の金属張積層体9の極薄銅箔層上にドライフィルムレジストをラミネートした後、フォトリソを介して紫外線露光し、現像して50 μm ピッチ{配線幅/配線間隔(L/S)=20/30}のレジストパターンを形成した。形成した配線スペース部の銅箔層に対して、電気めっき浴中で、2.5A/dm²の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚20 μm の銅配線層を形成した。レジストを除去した後、続くソフトエッチングによってレジスト除去面の極薄銅箔層を除去することで、銅配線形成基板を得た。この銅配線形成基板は密着性に優れており、欠陥がなく、300の半田浴浸漬においても、膨れ・剥がれ等の異常は認められなかった。

20

【実施例10】

【0115】

作製例1の樹脂溶液aを、支持体銅箔付き極薄銅箔2（日本電解株式会社製、YSNAP-3B、支持体銅箔厚み18 μm 、極薄銅箔厚み1 μm 、無機系剥離層）の極薄銅箔上にアプリケーションを用いて塗布し、130で5分間乾燥し、その後、15分かけて360まで昇温させてイミド化を完了させ、極薄銅箔層の上に厚さ12 μm のポリイミド樹脂層が積層した支持体付きの積層板L10を作製した。

得られた支持体付きの積層板L10の樹脂層側の面を、実施例1と同様にして、アルカリ処理及びアミノ化合物の含浸及び熱処理を行い、改質層を有する支持体付きの積層板を作製した。

得られた支持体付きの積層板の改質層にステンレス箔2を重ね合わせ、高性能高温真空プレス機にて20MPa、温度320、プレス時間10分の条件で加熱圧着して、銅箔層、絶縁樹脂層及びステンレス層から構成される支持体付きの金属張積層体を得、支持体銅箔を剥離して金属張積層体10を得た。ステンレス側及び銅側の接着強度、絶縁樹脂層のエッチング形状を評価した。結果を表1に示す。得られた金属張積層体10は接着強度、寸法安定性に優れており、エッチング後の絶縁樹脂層の形状も良好であった。なお、支持体銅箔と極薄銅箔との剥離強度は10N/mであり、支持体銅箔剥離後の積層体は、しわ、反りがなく、外観も良好であった。

30

【0116】

比較例1

作製例1の樹脂溶液1aをステンレス箔1にアプリケーションを用いて塗布し、130で5分間乾燥し、その後、15分かけて360まで昇温させてイミド化を完了させ、ステンレス層の上に厚さ12 μm のポリイミド樹脂層が積層した積層板を作製した。得られた積層板の樹脂層側の面に、電解銅箔1を重ね合わせ、高性能高温真空プレス機にて20MPa、温度370、プレス時間1分の条件で加熱圧着して、金属張積層体11を得た。銅側の接着強度は0.1kN/m以下であった。

40

【0117】

比較例2

実施例1における5Nの水酸化カリウム水溶液(50)の中で、5分浸漬の代わりに、5Nの水酸化カリウム水溶液(50)の中で、30分浸漬した以外は、実施例1と同様にして、改質層Cを有する積層板を作製した。このときの改質層の厚みは2.0 μm であ

50

った。得られた積層板の改質層側面に、電解銅箔1を重ね合わせ、実施例1と同様にして、金属張積層体12を作製した。得られた金属張積層体12は接着強度、寸法安定性には問題なかったが、エッチング後の絶縁樹脂層の形状に凹凸が生じた。

【0118】

比較例3

作製例6で得られた樹脂溶液6aをステンレス箔1にアプリケーションを用いて塗布し、130で5分間乾燥し、その後、15分かけて360まで昇温させてイミド化を完了させ、ステンレス層の上に厚さ12 μm のポリイミド樹脂層が積層した積層板を作製した。得られた積層板の樹脂層側面に、電解銅箔1を重ね合わせ、高性能高温真空プレス機にて20MPa、温度370、プレス時間1分の条件で加熱圧着して、金属張積層体13を得た。銅側の接着強度は問題なかったが、寸法変化率が-0.80%となり、積層体の反りが生じた。

10

【0119】

比較例4

作製例3で得られた樹脂溶液3aをステンレス箔2にアプリケーションを用いて塗布し、130で5分間乾燥し、その後、15分かけて360まで昇温させてイミド化を完了させ、ステンレス層の上に厚さ12 μm のポリイミド樹脂層が積層した積層板を作製した。得られた積層板の樹脂層側面に、金属原料が成膜されるように、RFマグネトロンスパッタ装置にセットし、実施例7と同様にして、スパッタリング及び電解めっきを行い、金属張積層体14を得た。銅側の接着強度は0.2kN/mであった。

20

【0120】

以上の結果をまとめて、表1に示す。なお、表1において、樹脂層(μm)とは、得られた金属張積層体のポリイミド樹脂層及び改質層の合計厚み(μm)を示し、改質層(μm)とは、改質層の厚み(μm)を示し、CTE(ppm/K)とは、ポリイミド樹脂層の熱線膨張係数($\times 10^{-6}/\text{K}$)を示し、接着強度のA側とは、金属層Aとポリイミド樹脂層の接着強度を示し、接着強度のD側とは、金属層Dと改質層の接着強度を示し、寸法変化率(%)とは、エッチング後の寸法変化率(%)を示し、形状とは、エッチング後の絶縁樹脂層の形状を示す。

【0121】

【表 1】

実施例	金属層A	金属層D	樹脂層 (μm)	改質層 (μm)	CTE (ppm/K)	接着強度 (kN/m)		寸法 変化 率 (%)	形状
						A側	D側		
1	ステンズ箔 1	電解銅箔 1	12	0.3	12	1.2	1.4	0.001	良好
2	ステンズ箔 1	電解銅箔 1	12	0.3	16	1.2	1.4	0.001	良好
3	ステンズ箔 1	電解銅箔 1	12	0.3	12	1.2	1.3	0.001	良好
4	電解銅箔 1	ステンズ箔 1	12	0.3	22	1.4	1.2	0.001	良好
5	電解銅箔 1	ステンズ箔 1	12	0.3	17	1.4	1.2	0.001	良好
6	電解銅箔 1	ステンズ箔 2	12	0.2	19	1.4	1.2	0.001	良好
7	ステンズ箔 2	スパッタ+メッキ	12	0.02	22	1.4	1.0	0.001	良好
8	ステンズ箔 2	スパッタ+メッキ	12	0.02	17	1.4	1.0	0.001	良好
9	ステンズ箔 1	極薄銅箔 1	12	0.3	12	1.2	1.2	0.001	良好
10	極薄銅箔 2	ステンズ箔 2	12	0.3	12	1.2	1.2	0.001	良好
比較例 1	ステンズ箔 1	電解銅箔 1	12	—	12	1.2	<0.1	—	—
2	ステンズ箔 1	電解銅箔 1	12	2.0	12	1.2	1.4	0.001	不良
3	ステンズ箔 1	電解銅箔 1	12	—	35	1.2	1.4	-0.80	良好
4	ステンズ箔 2	スパッタ+メッキ	12	—	22	1.4	0.2	—	—

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 松村 康史
千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社内

(72)発明者 松下 祐之
千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AB01A AB01D AB04A AB04D AB17A AB17D AB33D AH03C AK01C AK49B
AK49C EH46B EH462 EJ083 EJ10C EJ103 EJ15C EJ153 EJ423 EJ82C
EJ823 EJ863 JA02B JG01A JG01D YY00B
5D042 TA07
5D059 AA01 BA01 DA31 DA36 EA03 EA07