(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0054442
(43) 공개일자 2008년06월17일

(51) Int. Cl.
H05K 3/06 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7011468
(22) 출원일자 2008년05월14일
심사청구일자 2008년05월14일
번역문제출일자 2008년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/320510
국제출원일자 2006년10월13일
(87) 국제공개번호 WO 2007/043670
국제공개일자 2007년04월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00300995 2005년10월14일 일본(JP)

(71) 출원인
우베 고산 가부시키가이샤
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지노 96
(72) 발명자
시모카와 히로토
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978반치노 10 우베 고산가부시키가이샤 우베케미카루고죠 나이
이이즈미 노부
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978반치노 10 우베 고산가부시키가이샤 우베케미카루고죠 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

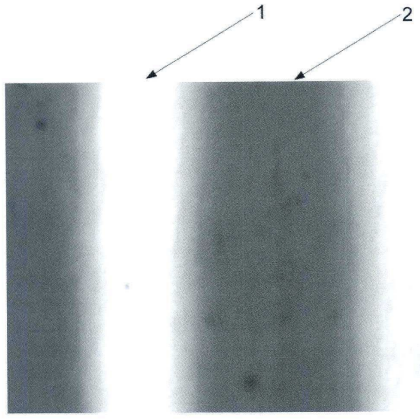
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 금속 배선 기판의 제조 방법

(57) 요 약

내열성 수지 기판과, 이 기판에 적층되고, 또한 이 기판과의 적층면이 Ni, Cr, Co, Zn, Sn 및 Mo 에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 이들의 금속을 적어도 1 종 함유하는 합금 (이하, 표면 처리 금속이라고 한다) 으로 표면 처리되어 있는 금속 배선을 갖는 금속 배선 기판의 제조 방법이 개시된다. 이 방법은, 상기 수지 기판 상에 상기 금속 배선을 형성하는 공정과, 상기 표면 처리 금속을 제거할 수 있는 에칭액에 의해, 적어도 상기 수지 기판 표면을 세정하여 수지 기판 표면의 접착성을 향상시키는 세정 공정을 갖는다. 제조된 금속 배선 기판은, 이방 도전성 필름이나 IC 칩을 필름에 부착시키는 접착제와의 접착성이 우수하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

밤바 게이타

일본 지바켕 이치하라시 고이미나미카이간 8반노 1 우베 고산가부시키가이샤 고분시겡큐쇼 나이

요코자와 다다히로

일본 지바켕 이치하라시 고이미나미카이간 8반노 1 우베 고산가부시키가이샤 고분시겡큐쇼 나이

특허청구의 범위

청구항 1

내열성 수지 기판과, 이 기판에 적층되고, 또한 이 기판과의 적층면이 Ni, Cr, Co, Zn, Sn 및 Mo 에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 이들의 금속을 적어도 1 종 함유하는 합금으로 표면 처리 (이하, 표면 처리에 사용된 금속을 표면 처리 금속이라고 한다) 되어 있는 금속 배선을 갖는 금속 배선 기판의 제조 방법에 있어서,

상기 수지 기판 상에 상기 금속 배선을 형성하는 공정과,

상기 표면 처리 금속을 제거할 수 있는 에칭액에 의해, 적어도 상기 수지 기판 표면을 세정하여 수지 기판 표면의 접착성을 향상시키는 세정 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 금속 배선 기판의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 배선 기판은, 금속 배선을 형성한 수지 기판 노출면의 적어도 일부에, 접착성 유기 재료의 층이 형성되는 용도에 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 접착성 유기 재료의 층은 도전층, 절연층, 보호층, 접착층, 밀봉층 및 시일층 중 적어도 하나의 기능을 갖는 층인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭액은, 상기 표면 처리 금속을, 상기 금속 배선의 재료보다 빠른 속도로 제거할 수 있는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 기판과 상기 금속 배선의 적층면에 있어서, 상기 수지 기판의 표면 또는 상기 금속 배선 표면의 적어도 일방이 실란 커플링제로 처리되어 있으며,

상기 세정 공정은, 처리 후의 표면의 실리콘 원자 농도가 처리 전보다 높아지도록 행해지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 기판은, 내열성 폴리이미드층의 적어도 편면에 열 압착성 폴리이미드층을 적층한 것으로서, 이 열 압착성 폴리이미드층이 상기 금속 배선과의 적층면으로 되어 있는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭액이 산성 에칭액인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭액은 Ni-Cr 합금용 에칭제인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 배선을 형성하는 공정은,

상기 수지 기판의 적어도 편면에 금속박이 적층된 적층 기판을 준비하는 공정과,

상기 금속박을 에칭에 의해 패터닝하여, 상기 수지 기판의 표면에 금속 배선을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 배선이 구리 배선인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세정 공정 후에, 금속 도금 공정을 추가로 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

내열성 수지 기판과, 이 기판에 적층되고, 또한 이 기판과의 적층면이 Ni, Cr, Co, Zn, Sn 및 Mo 에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 이들의 금속을 적어도 1 종 함유하는 합금으로 표면 처리 (이하, 표면 처리에 사용된 금속을 표면 처리 금속이라고 한다) 되어 있는 금속 배선을 갖는 금속 배선 기판으로서, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 금속 배선 기판.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 금속 배선 기판의 수지 기판면에 접하여, 접착성 유기 재료의 층이 형성되어 있는 금속 배선 기판.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 접착성 유기 재료의 층은 보호층, 접착층, 밀봉층 및 시일층의 적어도 하나의 기능을 갖는 층인 것을 특징으로 하는 금속 배선 기판.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 주석 도금 등의 금속 도금성이 우수하고, 이방 도전성 필름 (이하, ACF) 이나 IC 칩을 필름에 부착시키는 에폭시 수지 등의 접착제와의 접착성이 우수한 금속 배선 내열성 수지 기판에 관한 것이다. 특히, 고성능의 전자 기기, 특히 소형 경량화에 적합한, 고밀도로 배선된 플렉서블 배선 기판, 빌드업 회로 기판, IC 캐리어 테이프 등에 사용할 수 있는 금속 배선 내열성 수지 기판에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 종래부터, 폴리이미드 등의 내열성 수지 필름에, 동박 등의 금속박을 적층한 금속박 적층 내열성 수지 필름은 얇고 경량인 특장을 살려, 고성능의 전자 기기, 특히 소형 경량화에 적합한, 고밀도로 배선된 플렉서블 배선 기판이나 IC 캐리어 테이프에 사용되어 왔다.

<3> 금속박 적층 내열성 수지 필름의 제조 방법으로서 메타라이징 타입으로 제조하는 경우, 구리층의 형성에 비용이 들어 동박의 후막화가 어렵고, 구리와 내열성 수지 필름의 밀착력이 작아, 밀착력 신뢰성도 떨어진다는 것이 알려져 있다. 따라서, 일반적으로는, 폴리이미드 등의 수지 필름에, 동박 등의 금속박을 라미네이트법으로 적층

한 금속박 적층 내열성 수지 필름이 다용되고 있다.

<4> 최근, 금속 배선의 미세화에 수반하여, ACF 나 IC 칩을 필름에 부착시키는 접착제와의 접착성을 개량시키는 제안이 이루어지고 있다. 내열성 수지 필름을 개량시킨 것으로서, 특허 문헌 1 에는, 디아민 성분의 0 ~ 50% 에 DA3EG 를 갖고, 산 주성분에 BPDA 혹은 ODPA 또는 BTDA 를 갖는 열가소성 폴리이미드 수지를 사용하고, 내열성 베이스 필름의 적어도 편면에 그 열가소성 폴리이미드층을 갖는 내열성 본드 플라이 및 박층 금속을 열라미네이트한 플렉서블 금속박 적층체로서, ACF 와의 밀착성이 5N/㎝ 이상이고, 40℃, 90RH%, 96 시간의 흡습 후, 260℃, 10 초간의 땜납 딥 시험에서, 열가소성 폴리이미드층에 백탁이 없고, 열가소성 폴리이미드층과 금속박의 박리가 없는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리이미드 수지를 사용한 동장 (銅張) 적층판이 개시되어 있다. 또, 특허 문헌 2 에는, 디아민 성분의 5 ~ 50% 에 수산기 혹은 카르복실기를 갖는 열가소성 폴리이미드 수지를 접착제로서 사용하고, 내열성 베이스 필름의 적어도 편면에 그 열가소성 폴리이미드층을 갖는 내열성 본드 플라이와 박층 금속을 열라미네이트한 플렉서블 금속박 적층체가 개시되어 있다.

<5> 또한, 수지 필름과 동박을 부착시키는 접착제의 개량으로서, 특허 문헌 3 에 A : 점탄성 수지 조성물과 B : 폴리이미드 필름의 복합체의 편면 혹은 양면에 도전체층을 갖는, 복합체의 총 두께가 100㎛ 이하인 박엽 배선판 재료로서, 상기 점탄성 수지 조성물의 저장 탄성률이 20℃ 에서 300 ~ 1700㎫ 이고, 점탄성 수지 조성물이 중합체 중에 2 ~ 10 부의 글리시딜아크릴레이트를 가지며, 에폭시가가 2 ~ 18 이고, 또한 중량 평균 분자량 (Mw) 이 5 만 이상인 아크릴 중합체를 필요 성분으로 하는 박엽 배선판 재료가 개시되어 있다.

<6> 수지 필름의 표면 조도를 개량할 목적에서, 특허 문헌 4 에는, 산술 평균 거칠기의 컷오프값 0.002㎜ 로 측정한 값 (Ra1) 이 0.05㎛ 이상 1㎛ 이하이고, 컷오프값 0.1㎜ 로 측정한 값 (Ra2) 의 비 (Ra1/Ra2) 가 0.4 이상 1 이하인 표면 형상을 적어도 편면에 갖는 수지 필름이 개시되어 있다.

<7> [특허 문헌 1] : 일본 공개특허공보 2002-322276호

<8> [특허 문헌 2] : 일본 공개특허공보 평11-354901호

<9> [특허 문헌 3] : 일본 공개특허공보 평11-68271호

<10> [특허 문헌 4] : 일본 공개특허공보 2004-276401호

발명의 상세한 설명

<11> 발명의 개시

<12> 발명이 해결하고자 하는 과제

<13> 그러나, 금속박을 에칭하여 미세 배선을 형성한 경우, 배선간의 금속박을 제거한 내열성 수지 필름의 표면과, ACF 나 IC 칩을 필름에 부착시키는 접착제의 접착성이 불충분한 경우가 있었다.

<14> 본 발명은, 이러한 문제를 감안하여, 폴리이미드 등의 내열성 수지 기판면으로부터, 에칭에 의해 동박 등의 금속박을 제거한 배선을 형성한 금속 배선 기판 표면의 접착성을 향상시킬 수 있는 금속 배선 기판의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<15> 과제를 해결하기 위한 수단

<16> 본 발명은, 이하의 사항에 관한 것이다.

<17> 1. 내열성 수지 기판과, 이 기판에 적층되고, 또한 이 기판과의 적층면이 Ni, Cr, Co, Zn, Sn 및 Mo 에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 이들의 금속을 적어도 1 종 함유하는 합금으로 표면 처리 (이하, 표면 처리에 사용된 금속을 표면 처리 금속이라고 한다) 되어 있는 금속 배선을 갖는 금속 배선 기판의 제조 방법에 있어서,

<18> 상기 수지 기판 상에 상기 금속 배선을 형성하는 공정과,

<19> 상기 표면 처리 금속을 제거할 수 있는 에칭액에 의해, 적어도 상기 수지 기판 표면을 세정하여 수지 기판 표면의 접착성을 향상시키는 세정 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 금속 배선 기판의 제조 방법.

<20> 2. 상기 금속 배선 기판은, 금속 배선을 형성한 수지 기판 노출면의 적어도 일부에, 접착성 유기 재료의 층이 형성되는 용도에 사용되는 것을 특징으로 하는 상기 1 에 기재된 제조 방법.

<21> 3. 상기 접착성 유기 재료의 층은 도전층, 절연층, 보호층, 접착층, 밀봉층 및 시일층 중 적어도 하나의 기능을

갖는 층인 것을 특징으로 하는 상기 2 에 기재된 제조 방법.

<22> 4. 상기 에칭액은, 상기 표면 처리 금속을, 상기 금속 배선의 재료보다 빠른 속도로 제거할 수 있는 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 3 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

<23> 5. 상기 수지 기판과 상기 금속 배선의 적층면에 있어서, 상기 수지 기판의 표면 또는 상기 금속 배선 표면의 적어도 일방이 실란 커플링제로 처리되어 있으며,

<24> 상기 세정 공정은, 처리 후의 표면의 실리콘 원자 농도가 처리 전보다 높아지도록 행해지는 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 4 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

<25> 6. 상기 수지 기판은, 내열성 폴리이미드층의 적어도 편면에 열 압착성 폴리이미드층을 적층한 것으로서, 이 열 압착성 폴리이미드층이 상기 금속 배선과의 적층면으로 되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

<26> 7. 상기 에칭액이 산성 에칭액인 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 6 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

<27> 8. 상기 에칭액은 Ni-Cr 합금용 에칭제인 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 6 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
이 경우, 표면 처리 금속이 Ni 및 Cr 에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 이들의 금속을 적어도 1 종 함유하는 합금에서 선택되는 것이 바람직하다.

<28> 9. 상기 금속 배선을 형성하는 공정은,

<29> 상기 수지 기판의 적어도 편면에 금속박이 적층된 적층 기판을 준비하는 공정과,

<30> 상기 금속박을 에칭에 의해 패터닝하여, 상기 수지 기판의 표면에 금속 배선을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 8 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

<31> 10. 상기 금속 배선이 구리 배선인 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 9 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

<32> 11. 상기 세정 공정 후에, 금속 도금 공정을 추가로 갖는 것을 특징으로 하는 상기 1 ~ 10 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

<33> 12. 내열성 수지 기판과, 이 기판에 적층되고, 또한 이 기판과의 적층면이 Ni, Cr, Co, Zn, Sn 및 Mo 에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 이들의 금속을 적어도 1 종 함유하는 합금으로 표면 처리 (이하, 표면 처리에 사용된 금속을 표면 처리 금속이라고 한다) 되어 있는 금속 배선을 갖는 금속 배선 기판으로서, 상기 1 ~ 11 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 금속 배선 기판.

<34> 13. 상기 금속 배선 기판의 수지 기판면에 접하여, 접착성 유기 재료의 층이 형성되어 있는 상기 12 에 기재된 금속 배선 기판.

<35> 14. 상기 접착성 유기 재료의 층은 보호층, 접착층, 밀봉층 및 시일층의 적어도 하나의 기능을 갖는 층인 것을 특징으로 하는 상기 13 에 기재된 금속 배선 기판.

<36> 본 발명의 제조 방법은, 특히, 금속 배선의 피치가 80㎛ 피치 이하인 미세 패턴을 갖는 금속 배선 기판의 제조에 적용되는 것이 바람직하다.

<37> 본 발명에서 제조된 기판은, 플렉서블 배선 회로용 기판, 빌드업 회로용 기판, 및 IC 캐리어 테이프용 기판으로서 사용되는 것이 바람직하다.

<38> 발명의 효과

<39> 본 발명에 의해 제조된 금속 배선 기판은, 금속 배선간에 노출되어 있는 기판 표면의 접착성이 향상되어 있으며, 접착성의 유기 재료층을 표면에 형성했을 때에, 그 층과 기판의 접착성이 우수하다. 따라서, 유기 재료층이, 예를 들어, 도전층 (예를 들어, 이방성 도전층을 포함한다), 절연층, 보호층 (예를 들어, 솔더 레지스트층을 포함한다), 접착층, 밀봉층 및 시일층 중 적어도 하나의 기능을 가질 때에, 그 신뢰성을 높일 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드 필름면과 에폭시 수지 등의 접착제의 접착성이 우수하기 때문에, ACF 나 IC 칩을, 금속 배선 폴리이미드 필름 기판에 부착시켰을 때에 신뢰성이 향상된다.

<40> 이것은 본 발명의 세정 공정에 의해 폴리이미드 기판 표면이 접착에 적합한 상태로 노출되기 때문이고, 본 발명의 바람직한 1 형태로 나타나는 바와 같이, 폴리이미드 필름 표면 및/또는 금속 배선 표면이 실란 커플링제로 처리되어 있는 경우에는, 세정 공정에 의해, 필름에 대해 그 처리 효과가 없어지는 손상을 주지 않고, 실란 커

플링 처리 효과가 발휘되는 상태에서 기판 표면이 노출되는 것에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

<41> 또, 본 발명의 세정 공정 후에, 금속 배선의 적어도 일부에 주석 도금 등의 금속 도금을 실시한 때에도, 표면의 접착성이 없어지지 않는다.

<42> 본 발명에 의해 제조된 금속 배선 기판은, 금속박을 에칭하여 40㎛ 피치 이하나 50㎛ 피치 이하의 미세 배선을 형성할 수 있으며, 고밀도의 플렉서블 배선 기판, 빌드업 회로 기판, IC 캐리어 테이프를 얻을 수 있다.

실 시 예

<211> 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여, 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 실시예에 의해 제한되지 않는다.

<212> 물성 평가는 이하의 방법에 따라 실시하였다.

<213> 1) 폴리이미드 필름의 유리 전이 온도 (Tg) : 동적 점탄성법에 의해, tanδ 의 피크값으로부터 구하였다 (인장법, 주파수 6.28rad/초, 승온 속도 10℃/분).

<214> 2) 폴리이미드 필름의 선팽창 계수 (50 ~ 200℃) : TMA 법에 의해, 20 ~ 200℃ 평균 선팽창 계수를 측정하였다 (인장법, 승온 속도 5℃/분).

<215> 3) 금속박 적층 폴리이미드 필름의 필 강도 (상태 (常態)), 폴리이미드 필름과 접착 필름의 필 강도 : JIS·C6471 에 준거하여, 동 시험 방법에서 규정된 3㎜ 폭 리드를 제조하고, 권내측과, 권외측의 금속 각각 9 점의 시험편에 대하여, 크로스 헤드 속도 50㎜/분으로 90° 필 강도를 측정하였다. 폴리이미드 필름 및 동박 적층 폴리이미드 필름은 9 점의 평균값을 필 강도로 한다. 폴리이미드 필름과 접착 시트의 적층물은 3 점의 평균값을 필 강도로 한다. 금속박의 두께가 5㎛ 보다 얇은 경우에는, 전기 도금에 의해 20㎛ 의 두께까지 도금하여 실시한다.

<216> (단, 권내란, 금속박 적층 폴리이미드 필름을 권취한 내측의 필 강도를 의미하고, 권외란 금속박 적층 폴리이미드 필름을 권취한 외측의 필 강도를 의미한다.)

<217> 4) 금속박 적층 폴리이미드 필름의 필 강도 (150℃ × 168 시간 가열 후) : JIS·C6471 에 준거하여, 동 시험 방법에서 규정된 3㎜ 폭 리드를 제조하고, 3 점의 시험편에 대하여, 150℃ 의 공기 순환식 항온조 내에 168 시간 둔 후, 크로스 헤드 속도 50㎜/분으로 90° 필 강도를 측정하였다. 3 점의 평균값을 필 강도로 하였다. 금속박의 두께가 5㎛ 보다 얇은 경우에는, 전기 도금에 의해 20㎛ 의 두께까지 도금하여 실시한다.

<218> 150℃ 에서 168 시간 가열 처리한 후의 필 강도의 유지율은, 이하의 수식 (1) 에 따라 산출하였다.

<219> (단, 권내란 금속박 적층 폴리이미드 필름을 권취한 내측의 필 강도를 의미하고, 권외란 금속박 적층 폴리이미드 필름을 권취한 외측의 필 강도를 의미한다.)

<220> X (%) = Z/Y × 100

<221> (단, X 는 150℃ 에서 168 시간 가열 처리한 후의 필 강도의 유지율이고, Y 는 가열 처리 전의 필 강도이며, Z 는 150℃ 에서 168 시간 가열 처리한 후의 필 강도이다.)

<222> 5) 폴리이미드 필름의 절연 파괴 전압 : ASTM·D149 에 준거 (전압을 1000V/초의 속도로 상승시켜, 절연 파괴가 일어난 전압을 측정하였다). 폴리이미드의 두께가 50㎛ 까지는 공중, 50㎛ 보다 두꺼운 경우에는 오일 중에서 측정하였다.

<223> 6) 금속박 적층 폴리이미드 필름의 선간 절연 저항·체적 저항 : JIS·C6471 에 준거하여 측정하였다.

<224> 7) 폴리이미드 필름의 기계적 특성

<225> ·인장 강도 : ASTM·D882 에 준거하여 측정하였다 (크로스 헤드 속도 50㎜/분).

<226> ·신장률 : ASTM·D882 에 준거하여 측정하였다 (크로스 헤드 속도 50㎜/분).

<227> ·인장 탄성률 : ASTM·D882 에 준거하여 측정하였다 (크로스 헤드 속도 5㎜/분).

<228> (참고예 1 : 폴리이미드 S1 의 제조)

<229> N-메틸-2-피롤리돈 중에서 파라페닐렌디아민 (PPD) 과, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (s-BPDA) 을

1000 : 998 의 몰비로 모노머 농도가 18% (중량%, 이하 동일) 가 되도록 첨가하고, 50℃ 에서 3 시간 반응시켰다. 얻어진 폴리아믹산 용액의 25℃ 에 있어서의 용액 점도는, 약 1680 포이즈이었다.

<230> (참고예 2 : 폴리이미드 S2 의 제조)

<231> N-메틸-2-피롤리돈 중에서 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (TPE-R) 과 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (a-BPDA) 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (s-BPDA) 을 1000 : 200 : 800 의 몰비로 첨가하고, 모노머 농도가 18% 가 되도록, 또 트리페닐포스테이트를 모노머 중량에 대해 0.5 중량% 첨가하고, 40℃ 에서 3 시간 반응시켰다. 얻어진 폴리아믹산 용액의 25℃ 에 있어서의 용액 점도는 약 1680 포이즈이었다.

<232> (참고예 3 : 폴리이미드 필름 A1 의 제조)

<233> 3 층 압출 성형용 다이스 (멀티 매니폴드형 다이스) 를 형성한 제막 장치를 사용하고, 참고예 1 및 참고예 2 에서 얻은 폴리아믹산 용액을 3 층 압출 다이스의 두께를 바꾸어 금속제 지지체 상에 유연하고, 140℃ 의 열풍으로 연속적으로 건조시킨 후, 박리하여 자기 지지성 필름을 형성하였다. 이 자기 지지성 필름을 지지체로부터 박리한 후 가열로에서 150℃ 에서 450℃ 까지 서서히 승온시켜 용매의 제거, 이미드화를 실시하고, 장척 형상의 3 층 폴리이미드 필름을 롤에 권취하였다.

<234> 얻어진 3 층 폴리이미드 필름 (층 구성 : S2/S1/S2) 의 특성을 평가하였다.

<235> ·두께 구성 : 4㎛/17㎛/4㎛ (합계 25㎛)

<236> ·S2 층의 유리 전이 온도 : 240℃

<237> ·S1 층의 유리 전이 온도 : 340℃ 이상이고, 명확한 온도는 확인할 수 없었다.

<238> ·선팽창 계수 (50 ~ 200℃) : MD 19ppm/℃, TD 17ppm/℃

<239> ·기계적 특성

<240> 1) 인장 강도 : MD, TD 520㎫

<241> 2) 신장률 : MD, TD 100%

<242> 3) 인장 탄성률 : MD, TD 7100㎫

<243> ·전기적 특성

<244> 1) 절연 파괴 전압 : 7.2kV

<245> 2) 유전율 (1㎓) : 3.20

<246> 3) 유전 정접 (1㎓) : 0.0047

<247> (실시예 1)

<248> 롤 권취한 전해 동박 (닛폰 덴카이사 제조, USLP-R2, 두께 12㎛, 실란 커플링제 표면 처리)과, 더블 벨트 프레스 직전의 인라인에서 200℃ 의 열풍으로 30 초간 가열하여 예열한 참고예 3 에서 제조한 폴리이미드 필름 A1 (S2/S1/S2 의 3 층 구조) 과, 롤 권취한 전해 동박 (닛폰 덴카이사 제조, USLP-R2, 두께 12㎛) 을 적층하고, 가열 존 (최고 가열 온도 : 330℃) 으로 이송하고, 다음으로 냉각 존 (최저 냉각 온도 : 180℃) 으로 이송하고, 압착 압력 : 3.9㎫, 압착 시간 2 분으로, 연속적으로 열 압착-냉각시켜 적층하여, 롤 권취 형상 양면 동박의 동장 폴리이미드 필름 (폭 : 540㎜, 길이 : 1000m) 을 권취 롤에 권취하였다.

<249> 얻어진 롤 권취 형상 양면 동박의 동장 폴리이미드 필름의 특성을 평가하였다.

<250> ·두께 구성 (동박/폴리이미드/동박) : 12㎛/25㎛/12㎛

<251> ·필 강도 (상태) : 권내 1.5N/㎜, 권외 2.1N/㎜

<252> ·필 강도 (150℃ × 168 시간 가열 후) : 권내 1.6N/㎜ (필 강도의 유지율 107%), 권외 2.1N/㎜ (필 강도의 유지율 100%)

<253> ·땜납 내열성 : 이상 없음.

<254> ·치수 변화율 : (MD 방향 : -0.03%, TD 방향 : 0.00%).

<255> ·절연 파괴 전압 : 12.0kV.

<256> ·선간 절연 저항 : 3.3 × 10^{13}Ω·㎝.

<257> ·체적 저항 : 3.6 × 10^{16}Ω·㎝.

<258> (Ni-Cr 시드층 제거제에 의한 세정)

<259> 롤 권취 형상 양면 동박 적층 폴리이미드 필름으로부터, 10 × 10㎝ 크기의 시료를 잘라내고, 잘라낸 시료를 구리의 에칭액인 염화제2철 용액 (실온) 중에 20 분간 침지시키고, 동박을 완전히 에칭에 의해 제거한 후에 물로 세정하고, 그 후 Ni-Cr 시드층 제거제인 FLICKER-MH (니혼 화학 산업사 제조) (온도 30℃) 용액 중에, 20 분간 침지시키고, 물로 세정하고, 다시 5 중량% 의 NaOH 수용액 (온도 : 50℃) 에 1 분간 침지시키고, 3 용량% 염산 수용액 (실온 : 약 20℃) 에서 30 초 침지시켜, Ni-Cr 시드층 제거제로 세정한 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름을 얻었다.

<260> (접착 시트의 제조)

<261> 에피코트 1009 (재팬 에폭시 레진사 제조) 25g 을, 톨루엔/메틸에틸케톤의 혼합 용매 (1 용량부/1 용량부) 25g 에 용해시키고, 잠재 경화제 HX3942HP (아사히화성사 제조) 25g 및 실란 커플링제 KBM-403 (신에츠 화학사 제조) 0.5g 을 첨가하여 원료 도프를 제조하였다. 제조한 도프를 이형 필름에 도포하고, 80℃ 에서 5 분 건조시켜, 에폭시계 본딩 시트 (두께 : 약 30㎛) 를 제조하였다.

<262> (접착성의 평가)

<263> Ni-Cr 시드층 제거제로 세정한 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름과 에폭시계 본딩 시트를 직접 중첩시키고, 온도 170℃, 압력 30kgf/㎠ 의 조건에서 열 프레스기 (TOYO SEIKI 사 제조, MP-WNH) 를 사용하여 5 분간 압착하여 적층 시트를 제조하였다. 얻어진 적층 시트, 및 이 적층 시트의 습열 처리 (온도 105℃, 습도 : 100%RH, 처리 시간 : 12 시간) 후의 2 시료에 대하여, 90° 필에 의한 강도를 측정하고, 결과를 표 1 에 나타낸다.

<264> (실시예 2)

<265> 실시예 1 에서 동박으로서, 롤 권취한 전해 동박 (닛폰 덴카이사 제조, HLS, 두께 9㎛, 실란 커플링제 표면 처리) 을 사용하여, 롤 권취 형상 양면 동박의 동장 폴리이미드 필름을 제조한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 (Ni-Cr 시드층 제거제에 의한 세정), (접착 시트의 제조) 및 (접착성의 평가) 를 실시하고, 90° 필의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

<266> (실시예 3)

<267> 실시예 1 에서 동박으로서, 롤 권취한 전해 동박 (후루카와 서킷 필름사 제조, F2-WS, 두께 12㎛, 실란 커플링제 표면 처리) 을 사용하여, 롤 권취 형상 양면 동박의 동장 폴리이미드 필름을 제조한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 (Ni-Cr 시드층 제거제에 의한 세정), (접착 시트의 제조) 및 (접착성의 평가) 를 실시하고, 90° 필의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

<268> (비교예 1)

<269> 실시예 1 에 있어서, 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름을 Ni-Cr 시드층 제거제에 의한 세정을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로, 롤 권취 형상 양면 동박의 동장 폴리이미드 필름을 제조하고, 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름을 제조하고, 접착 시트를 제조하여 접착성의 평가를 실시하고, 얻어진 90° 필의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

<270> (비교예 2)

<271> 실시예 2 에 있어서, 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름을 Ni-Cr 시드층 제거제에 의한 세정을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로, 롤 권취 형상 양면 동박의 동장 폴리이미드 필름을 제조하고, 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름을 제조하고, 접착 시트를 제조하여 접착성의 평가를 실시하고, 얻어진 90° 필의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

<272> (비교예 3)

<273> 실시예 3 에 있어서, 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름을 Ni-Cr 시드층 제거제에 의한 세정을 실시하지 않은

것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로, 롤 권취 형상 양면 동박의 동장 폴리이미드 필름을 제조하고, 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름을 제조하고, 접착 시트를 제조하여 접착성의 평가를 실시하고, 얻어진 90° 필의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

<274> 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2 의 구리 에칭 제거한 폴리이미드 필름의 표면의 원소 분석은, 주사형 X 선 광전자 분광 장치를 사용하여 실시하고, 측정 결과를 표 2 에 나타낸다.

<275> 폴리이미드 필름의 표면의 원소 분석의 측정법은, PHI 사 제조의 Quantum-2000 주사형 X 선 광전자 분광 장치를 사용하고, 측정 조건은 X 선원·Al·Kα (모노크롬), 분석 영역 100㎛φ, 전자 중화총 사용으로 하였다.

<276> 폴리이미드 필름 표면의 원자 농도 (atomic%) 를 비교하면,

<277> 1) 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1, 비교예 2 에서, 크롬, 코발트, 아연 및 몰리브덴의 원자 농도가 실시예 1, 실시예 2 쪽이 감소했다.

<278> 2) 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2 모두에서 규소 원자가 존재하여, 폴리이미드의 표면에 실란 커플링제가 존재한다고 생각할 수 있다. 또, 에칭액 세정 전후의 Si 원자 농도는, 세정 전에 비해 세정 후에 증가하였다.

표 1

<279>

	동박	Ni-Cr 시드층 제거제에 의한 세정	90° 필 강도 (N/mm)	
			초기	습열 처리 후
실시예 1	USLP-R2	있음	1.06	0.32
비교예 1		없음	0.50	0.08
실시예 2	HLS	있음	0.77	0.34
비교예 2		없음	0.30	0.08
실시예 3	F2-WS	있음	0.93	0.51
비교예 3		없음	0.64	0.37

표 2

<280>

	ESCA 분석 결과 (원자 농도)				
	Si	Cr	Co	Zn	Mo
실시예1	1.95	6.22	검출 한계 이하	검출 한계 이하	검출 한계 이하
비교예1	1.58	9.09	1.32	0.42	0.22
실시예2	5.4	4.8	검출 한계 이하	검출 한계 이하	0.05
비교예2	3.9	10.5	0.81	0.11	0.3

<281> (실시예 4)

<282> 롤 권취한 전해 동박 (닛폰 덴카이사 제조, HLS, 두께 9㎛, 실란 커플링제 표면 처리) 과, 더블 벨트 프레스 직전의 인라인에서 200℃ 의 열풍으로 30 초간 가열하여 예열한 참고예 3 에서 제조한 폴리이미드 필름 A1 (S2/S1/S2 의 3 층 구조) 과, 유피렉스 S (우베 코우산사 제조, 두께 25㎛) 를 적층하고, 가열 존의 온도 (최고 가열 온도 : 330℃), 냉각 존의 온도 (최저 냉각 온도 : 180℃), 연속적으로 압착 압력 : 3.9㎫, 압착 시간 2 분으로, 연속적으로 열 압착-냉각시켜 적층하고, 롤 권취 형상 편면 동박의 동장 폴리이미드 필름 (폭 : 540㎜, 길이 : 1000m) 을 권취 롤에 권취하였다.

<283> 롤 권취 형상 편면 동박의 동장 폴리이미드 필름을 잘라내고, 동장 폴리이미드 필름의 동박 상에, 드라이 필름 타입의 네거티브형 포토레지스트 (아사히 화성 제조의 UFG-072) 를 110℃ 의 열 롤로 라미네이트한 후, 회로 형

성 부위를 노광하고, 1% 탄산소다 수용액으로 30℃·20 초간 스프레이 현상하여 미노광부의 레지스트를 제거하고, 동박의 노출부를 염화제2철 용액으로 50℃·15 초간 스프레이 에칭하여, 44㎛ 피치의 구리 배선을 형성하였다. 계속해서, 2% 가성소다 수용액을 42℃ 에서 15 초간 스프레이 처리하여 레지스트를 박리한 후, Ni-Cr 에칭액인 니혼 화학 산업 제조의 FLICKER-MH 에 45℃·5 분간 침지시키고, SHIPLEY 제 틴포짓 LT-34H 를 사용하여 80℃·4 분간, 구리의 회로부에 주석 도금을 실시하였다.

<284> 얻어진 주석 도금한 구리 배선 폴리이미드 필름의 주석 도금한 구리 배선과, 배선간의 동박을 제거한 폴리이미드 필름 표면을, 금속 현미경 (렌즈 배율 : 1000 배, 반사광) 으로 화상을 촬영하고, 화상을 도 1 에 나타낸다.

도 1 로부터, 배선간의 동박을 제거한 폴리이미드 필름의 표면은 깨끗하여, 구리 배선과 배선간의 동박을 제거한 폴리이미드 필름의 접합부 배선간의 동박을 제거한 폴리이미드 필름의 표면에서, 주석 도금에 의한 금속의 이상 석출의 발생을 확인할 수 없었다.

<285> (비교예 4)

<286> 실시예 4 에서 제조한 롤 권취 형상 편면 동박의 동장 폴리이미드 필름을 사용하여, 동장 폴리이미드 필름을 잘라내고, 동창 폴리이미드 필름의 동박 상에, 드라이 필름 타입의 네거티브형 포토레지스트 (아사히 화성 제조의 UFG-072) 를 110℃ 의 열 롤로 라미네이트한 후, 회로 형성 부위를 노광하고, 1% 탄산소다 수용액으로 30℃·20 초간 스프레이 현상하여 미노광부의 레지스트를 제거하고, 동박의 노출부를 염화제2철 용액으로 50℃·15 초간 스프레이 에칭하여, 44㎛ 피치의 구리 배선을 형성하였다. 계속해서, 2% 가성소다 수용액을 42℃ 에서 15 초간 스프레이 처리하여 레지스트를 박리한 후, SHIPLEY 제 틴포짓 LT-34H 를 사용하여 80℃·4 분간 구리의 회로부에 주석 도금을 실시하였다. 얻어진 주석 도금한 구리 배선 폴리이미드 필름을, 실시예 4 와 마찬가지로 하여, 금속 현미경을 사용하여 화상을 촬영하고, 화상을 도 2 에 나타낸다.

<287> 도 2 로부터, 구리 배선과 배선간의 동박을 제거한 폴리이미드 필름의 접합부 및 배선간의 동박을 제거한 폴리이미드 필름의 표면에서, 주석 도금에 의한 금속의 이상 석출의 발생을 다수 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

<43> 도 1 은 본 발명의 실시예 4 의 주석 도금한 구리 배선 폴리이미드 필름 표면의 금속 현미경에 의해 얻은 화상이다.

<44> 도 2 는 본 발명의 비교예 4 의 주석 도금한 구리 배선 폴리이미드 필름 표면의 금속 현미경에 의해 얻은 화상이다.

<45> *부호의 설명*

<46> 1 : 주석 도금된 구리 배선

<47> 2 : 동박을 제거한 폴리이미드 필름 표면

<48> 3 : 주석 도금의 이상 석출부

<49> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<50> 본 발명에 있어서, 기판 상의 금속 배선은, 바람직하게는 내열성 수지 기판에 적층된 금속박을 에칭에 의해 패터닝하여 형성된다.

<51> 금속박은, 적어도 편면이 표면 처리 금속 (즉, Ni, Cr, Co, Zn, Sn 및 Mo 에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 이들의 금속을 적어도 1 종 함유하는 합금) 에 의해, 조화 (粗化) 처리, 녹 방지 처리, 내열 처리, 내약품 처리 등의 표면 처리가 된 것이다. 따라서, 금속박의 표면에 이들 금속이 존재한다. 표면이 추가로 실란 커플링제로 처리된 것도 바람직하게 사용할 수 있다. 내열성 수지 기판과 적층되는 면은 표면 처리된 면이다. 특히, 내열성 수지 기판의 표면이 실란 커플링제로 처리되어 있지 않을 때에는, 금속박의 표면이 실란 커플링제로 처리되어 있는 것이 매우 바람직하다. 또, 내열성 수지 기판 (예를 들어, 필름) 의 양면에 금속박을 형성하고, 양면에 금속 배선을 형성해도 된다.

<52> 여기에서, 실란 커플링제로는, 예를 들어, 에폭시계 실란 커플링제, 아미노계 실란 커플링제, 메르캅토계 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 프린트 배선판용으로 프리프레그의 유리 크로스에 사용되는 것과 동일한 커플링제를 중심으로 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐페닐트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시딜부틸트리메톡시실란,

γ-아미노프로필트리에톡시실란, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-3-(4-(3-아미노프로폭시)부톡시)프로필-3-아미노프로필트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란, γ-메르캅토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 또, 실란 커플링제를 대신하여 티타네이트계, 지르코네이트계 커플링제로 처리되어 있는 것에 대해서도, 본 발명은 효과적이다.

<53> 금속박으로는 특별히 한정되지 않지만, 전해 동박이나 압연 동박 등의 구리 및 구리 합금, 알루미늄 및 알루미늄 합금, 스테인리스강 및 그 합금, 니켈 및 니켈 합금 (42 합금도 포함한다) 등의 100㎛ 이하, 바람직하게는 0.1 ~ 100㎛, 특히 1 ~ 100㎛ 두께의 금속을 사용할 수 있다.

<54> 금속박은, 내열성 수지 기판과 부착시키는 금속박의 표면의 조도는 특별히 한정되지 않지만, 내열성 수지 기판과 접합하는 측의 금속박의 조화면 (Ra) 이, 바람직하게는 2.0㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 1.5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 1.0㎛ 이하, 특히 바람직하게는 0.27㎛ 이하의 평활한 것을 사용할 수 있다.

<55> 두께가 얇은 금속박을 사용하는 경우 (예를 들어, 0.1 ~ 8㎛ 두께인 것) 에는, 금속박을 보강하여 보호하는 역할을 갖는 보호박 (예를 들어, 캐리어박 등) 을 적층한 것을 사용할 수 있다. 보호박 (캐리어박) 은, 특별히 재질은 한정하고 있지 않지만, 극박 동박 등의 금속박과 부착시킬 수 있으며, 극박 동박 등의 금속박을 보강하고, 보호하는 역할을 갖는 것이면 되며, 예를 들어, 알루미늄박, 동박, 표면을 메탈 코팅한 수지박 등을 사용할 수 있다. 보호박 (캐리어박) 의 두께는 특별히 한정하고 있지 않지만, 두께가 얇은 금속박을 보강할 수 있는 것이라면 되며, 일반적으로 10 ~ 200㎛ 두께, 나아가 12 ~ 100㎛ 두께, 특히 15 ~ 75㎛ 두께인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 보호박 (캐리어박) 은, 극박 동박 등의 극박 금속박과 평면적으로 부착된 형태로 사용되는 것이면 된다.

<56> 보호박 (캐리어박) 은, 연속된 제조 공정을 거쳐, 적어도 금속 적층 내열성 수지 기판의 제조 종료시까지는, 금속박층과 접합된 상태를 유지하고, 핸들링을 용이하게 하고 있는 것을 사용할 수 있다. 보호박 (캐리어박) 을, 동박 등의 금속박에서 제거하는 방법으로는, 내열성 수지 기판에 보호박 (캐리어박) 부착 금속박을 적층한 후에, 보호박 (캐리어박) 을 박리하여 제거하는 것, 내열성 수지 기판에 보호박 (캐리어박) 부착 금속박을 적층 전 또는 후에 보호박 (캐리어박) 을 에칭법으로 제거하는 것 등을 사용할 수 있다. 캐리어박 부착 전해 동박에서는, 캐리어박의 표면 상에 전해 동박이 되는 구리 성분을 전석 (電析) 시키기 때문에, 캐리어박에는 적어도 도전성을 갖는 것이 필요해진다.

<57> 캐리어 부착 극박 동박으로는, 닛폰 덴카이사 제조 (YSNAP-3B : 캐리어 두께 18㎛/박 (薄) 동박 3㎛), 오린사 제조의 극박 동박(XTF : 동박 두께 5㎛/캐리어 두께 35㎛, 동박 두께 3㎛/캐리어 두께 35㎛ 등), 후루카와 전기 공업사 제조의 극박 동박 (F-CP : 두께 5㎛/35㎛, 두께 3㎛/35㎛, 모두 극박 동박/캐리어 동박) 을 들 수 있다.

<58> 내열성 수지 기판의 물성으로는 특별히 한정되지 않지만, 금속박과의 적층을 문제없이 행할 수 있으며, 제조나 취급이 쉽고, 동박 등의 금속박의 에칭을 실시할 수 있으며, 내열성이나 전기 절연성이 우수한 것이면 되고, 필요에 따라 금속박을 충분히 지지할 수 있으며, 필요에 따라 금속 배선을 형성시킬 때에 사용하는 포토레지스트층을 제거시키는 현상액이나 박리액에 큰 영향을 받지 않는 것이면 된다.

<59> 특히 내열성 수지 기판의 물성으로는, 열수축률이 0.05% 이하, 선팽창 계수 (50 ~ 200℃) 가 내열성 수지 기판에 적층하는 동박 등의 금속박의 선팽창 계수에 가까운 것이 바람직하고, 금속박으로서 동박을 사용하는 경우, 내열성 수지 기판의 선팽창 계수 (50 ~ 200℃) 는 0.5×10^{-5} ~ 2.8×10^{-5}㎝/㎝/℃ 인 것이 바람직하다.

<60> 내열성 수지 기판으로는, 폴리이미드, 폴리아미드, 아라미드, 액정 폴리머, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리벤자졸, BT (비스말레이미드-트리아진) 수지, 에폭시 수지, 열경화성 폴리이미드 등을 들 수 있으며, 이들 수지를 필름 형상, 시트 형상, 판 형상으로 한 기판을 사용할 수 있다.

<61> 특히 내열성 수지 기판으로는, 폴리이미드가 내열성 및 난연성이 우수하고, 강성이 높으며, 전기 절연성이 우수하다는 점에서 바람직하게 사용할 수 있다.

<62> 내열성 수지 기판으로는, 우베 코우산사 제조의 「유피렉스 (S, R)」(상품명), 토레이·듀퐁사 제조의 「캅톤 (H, EN, K)」(상품명), 가네가후치 화학 공업사 제조의 「아피칼 (AH, NPI, HP)」(상품명), 닛폰 스틸 케미컬사 제조의 「에스파넥스 (S, M)」(상품명), 토레이사 제조의 「미크트론」(상품명) 등의 비페닐테트라카르복실산 골격 및 피로멜리트산 골격에서 선택되는 산 성분과, 페닐렌디아민 골격, 디아미노디페닐에테르 골격 및 비페닐

골격에서 선택되는 디아민 성분을 주성분으로 하는 시판되는 폴리이미드 필름, 쿠라레사 제조의 「벡스타」(상품명), 닛폰 스틸 케미컬사 제조의 「에스파넥스 (L)」(상품명) 등 시판되는 액정 폴리머 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

<63> 내열성 수지 기판으로는, 무기 충전제, 유기 충전제 등의 충전제, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 폴리이미드 섬유 등의 섬유 재료 등과 함께 형성된 것, 섬유는 단섬유, 섬유를 직조, 편조, 엇걸어 짬 (raftered) 또는 부직포의 형상으로서 사용할 수 있다.

<64> 내열성 수지 기판으로는, 단층, 2 층 이상을 적층한 복층의 필름, 시트, 판의 형상으로 사용할 수 있다.

<65> 내열성 수지 기판의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 금속박과의 적층을 문제없이 실시할 수 있으며, 제조하거나 취급할 수 있으며, 금속박을 충분히 지지할 수 있는 두께이면 되고, 바람직하게는 1 ~ 500㎛, 보다 바람직하게는 2 ~ 300㎛, 더욱 바람직하게는 5 ~ 200㎛, 보다 바람직하게는 7 ~ 175㎛, 특히 바람직하게는 8 ~ 100㎛ 인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<66> 내열성 수지 기판으로는, 기판의 적어도 편면이 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 화학적 조면화 처리, 물리적 조면화 처리 등의 표면 처리된 기판을 사용할 수 있다. 특히, 표면이 실란 커플링제로 처리된 것도 바람직하다. 특히, 금속박의 표면이 실란 커플링제로 처리되어 있지 않을 때에는, 내열성 수지 기판의 표면이 표면 처리되어 있는 것, 특히 실란 커플링제로 처리되어 있는 것이 매우 바람직하다.

<67> 표면 처리에 사용되는 표면 처리제로는, 아미노계, 에폭시계 등의 실란 커플링제 및 티타네이트계 표면 처리제를 들 수 있다. 아미노계 실란 커플링제로는 γ-아미노프로필-트리에톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필-트리에톡시실란, N-(아미노카르보닐)-γ-아미노프로필-트리에톡시실란, N-〔β-(페닐아미노)-에틸〕-γ-아미노프로필-트리에톡시실란, N-페닐-γ-아미노프로필-트리에톡시실란, γ-페닐아미노프로필트리메톡시실란 등의 화합물, 에폭시계 실란 커플링제로는 β-(3,4-에폭시시클로헥실)-에틸-트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필-트리메톡시실란 등의 화합물, 티타네이트계 표면 처리제로는 이소프로필-트리쿠밀페닐-티타네이트, 디쿠밀페닐-옥시아세테이트-티타네이트 등의 화합물을 들 수 있다.

<68> 표면 처리제로는 아미노실란계, 에폭시실란계 등의 실란 커플링제가 바람직하다.

<69> 표면 처리되어 있다는 것은, 표면 처리제가 그대로의 상태에서 함유되어 있는 경우이어도 되고, 혹은 내열성 수지 기판의 표면이, 예를 들어, 폴리이미드 필름이라면, 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체, 나아가서는 이들의 유기 용액 중에서 320 ~ 550℃ 의 가열에 의해 화학 변화 등을 일으킨 상태인 경우이어도 된다.

<70> 내열성 수지 기판으로는, 기판의 강성이 작거나 하여 취급하기 곤란한 경우에는, 기판의 이면에 후공정에서 박리할 수 있는 강성이 있는 필름이나 기판을 붙여 사용할 수 있다.

<71> 내열성 수지 기판으로는, 내열성, 전기 절연성 등이 우수한 폴리이미드 필름을 바람직하게 사용할 수 있다.

<72> 폴리이미드 필름으로는, 열수축률이 0.05% 이하, 선팽창 계수 (50 ~ 200℃) 가 내열성 수지 기판에 적층하는 동박 등의 금속박의 선팽창 계수에 가까운 것이 바람직하고, 금속박으로서 동박을 사용하는 경우, 내열성 수지 기판의 선팽창 계수 (50 ~ 200℃) 는 0.5×10^{-5} ~ 2.8×10^{-5}㎝/㎝/℃ 인 것을 사용할 수 있다.

<73> 폴리이미드 필름으로는, 단독의 폴리이미드 필름, 2 층 이상의 폴리이미드가 적층된 2 층 이상의 적층 폴리이미드 필름을 사용할 수 있으며, 폴리이미드의 종류도 특별히 한정되는 것은 아니다.

<74> 폴리이미드 필름은, 공지된 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들어, 단층의 폴리이미드 필름에서는,

<75> (1) 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액을 지지체에 유연 또는 도포하여 이미드화하는 방법,

<76> (2) 폴리이미드 용액을 지지체에 유연, 도포하고, 필요에 따라 가열하는 방법 등을 사용할 수 있다.

<77> 2 층 이상의 폴리이미드 필름에서는,

<78> (3) 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액을 지지체에 유연 또는 도포하고, 다시 2 층째 이상의 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액을 순차적으로 지지체에 유연 또는 도포한 폴리아믹산층의 상면에 유연 또는 도포하여 이미드화하는 방법,

<79> (4) 2 층 이상의 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액을 동시에 지지체에 유연 또는 도포하여 이미드화하는

방법,

<80> (5) 폴리이미드 용액을 지지체에 유연 또는 도포하고, 다시 2 층째 이상의 폴리이미드 용액을 순차적으로 지지체에 유연 또는 도포한 폴리이미드층의 상면에 유연 또는 도포하고, 필요에 따라 가열하는 방법,

<81> (6) 2 층 이상의 폴리이미드 용액을 동시에 지지체에 유연 또는 도포하고, 필요에 따라 가열하는 방법,

<82> (7) 상기 (1) 내지 (6) 에서 얻어진 2 장 이상의 폴리이미드 필름을 직접, 또는 접착제를 개재하여 적층하는 방법, 등에 의해 얻을 수 있다.

<83> 내열성 수지 기판으로서, 내열성 폴리이미드층 (S1) 의 적어도 편면에 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 을 갖는 2 층 이상의 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름을 사용할 수 있다. 다층 폴리이미드 필름의 층 구성의 일례로는, S2/S1, S2/S1/S2, S2/S1/S2/S1, S2/S1/S2/S1/S2 등을 들 수 있다.

<84> 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름에 있어서, 내열성 폴리이미드층 (S1) 과 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 의 두께는 적절히 선택하여 사용할 수 있으며, 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름의 최외층의 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 의 두께는 0.5 ~ 10㎛, 바람직하게는 1 ~ 7㎛, 더욱 바람직하게는 2 ~ 5㎛ 의 범위이고, 내열성 폴리이미드층 (S1) 의 양면에 두께가 거의 동일한 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 을 형성함으로써 컬을 억제할 수 있다.

<85> 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름에 있어서, 내열성 폴리이미드층 (S1 층) 의 내열성 폴리이미드로는, 하기의 특징을 적어도 1 개 갖는 것, 하기의 특징을 적어도 2 개 갖는 것 [1) 과 2), 1) 과 3), 2) 와 3) 의 조합 등], 특히 하기의 특징을 모두 갖는 것을 사용할 수 있다.

<86> 1) 단독의 폴리이미드 필름인 경우에, 유리 전이 온도가 300℃ 이상, 바람직하게는 유리 전이 온도가 330℃ 이상, 더욱 바람직하게는 확인할 수 없는 것.

<87> 2) 단독의 폴리이미드 필름인 경우에, 선팽창 계수 (50 ~ 200℃) (MD) 가, 내열성 수지 기판에 적층하는 동박 등의 금속박의 열팽창 계수에 가까운 것이 바람직하고, 금속박으로서 동박을 사용하는 경우, 내열성 수지 기판의 열팽창 계수는 5×10^{-6} ~ 28×10^{-6}cm/cm/℃ 인 것이 바람직하고, 9×10^{-6} ~ 20×10^{-6}cm/cm/℃ 인 것이 바람직하며, 12×10^{-6} ~ 18×10^{-6}cm/cm/℃ 인 것이 더욱 바람직하다.

<88> 3) 단독의 폴리이미드 필름인 경우에, 인장 탄성률 (MD, ASTM-D882) 은 300kg/㎟ 이상, 바람직하게는 500kg/㎟ 이상, 더욱 바람직하게는 700kg/㎟ 이상인 것.

<89> 4) 바람직하게는 열수축률이 0.05% 이하인 것.

<90> 내열성 폴리이미드층 (S1) 으로는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (s-BPDA), 피로멜리트산2무수물 (PMDA) 및 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산2무수물 (BTDA) 에서 선택되는 성분을 주로 하는 산 성분과, 파라페닐렌디아민 (PPD) 및 4,4'-디아미노디페닐에테르 (DADE) 에서 선택되는 성분을 주로 하는 디아민 성분으로 합성되는 폴리이미드를 사용할 수 있다. 예를 들어, 다음의 것이 바람직하다.

<91> (1) 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (s-BPDA) 과 파라페닐렌디아민 (PPD) 과 경우에 따라 추가로 4,4'-디아미노디페닐에테르 (DADE) 로부터 제조되는 폴리이미드. 이 경우, PPD/DADE (몰비) 는 100/0 ~ 85/15 가 바람직하다.

<92> (2) 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물과 피로멜리트산2무수물과 파라페닐렌디아민과 4,4'-디아미노디페닐에테르로부터 제조되는 폴리이미드. 이 경우, BPDA/PMDA 는 15/85 ~ 85/15 이고, PPD/DADE 는 90/10 ~ 10/90 인 것이 바람직하다.

<93> (3) 피로멜리트산2무수물과 파라페닐렌디아민 및 4,4'-디아미노디페닐에테르로부터 제조되는 폴리이미드. 이 경우, DADE/PPD 는 90/10 ~ 10/90 인 것이 바람직하다.

<94> (4) 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산2무수물 (BTDA) 및 피로멜리트산2무수물과 파라페닐렌디아민 및 4,4'-디아미노디페닐에테르로부터 제조되는 폴리이미드. 이 경우, 산2무수물 중 BTDA/PMDA 가 20/80 ~ 90/10, 디아민 중 PPD/DADE 가 30/70 ~ 90/10 인 것이 바람직하다.

<95> 내열성 폴리이미드층 (S1 층) 의 내열성 폴리이미드의 합성은, 최종적으로 각 성분의 비율이 상기 범위 내이라면 랜덤 중합, 블록 중합, 혹은 미리 2 종류의 폴리아믹산을 합성해 두고, 양 폴리아믹산 용액을 혼합한 후에

반응 조건 하에서 혼합하여 균일 용액으로 하는, 어느 방법에 의해서도 달성된다.

<96> 내열성 폴리이미드의 합성에 있어서, 상기의 각 성분을 사용하고, 디아민 성분과 테트라카르복실산2무수물의 거의 등몰량을, 유기 용매 중에서 반응시켜 폴리아믹산의 용액 (균일한 용액 상태가 유지되어 있으면 일부가 이미드화되어 있어도 된다) 으로 한다.

<97> 또, 내열성 폴리이미드의 물성을 저해시키지 않는 종류와 양이 다른 테트라카르복실산2무수물이나 디아민을 사용해도 된다.

<98> 한편, 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 의 열 압착성 폴리이미드는, 1) 금속박과 열 압착성을 갖는 폴리이미드로서, 바람직하게는 열 압착성 폴리이미드 (S2) 의 유리 전이 온도 이상에서 400℃ 이하의 온도에서 금속박과 적층하여 열 압착성을 갖는 폴리이미드이다.

<99> 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 의 열 압착성 폴리이미드는, 또한, 이하의 특징을 적어도 1 개 갖는 것이 바람직하다.

<100> 2) 열 압착성 폴리이미드 (S2) 는, 금속박과 폴리이미드 (S2) 의 필 강도가 0.7N/㎜ 이상이고, 150℃ 에서 168 시간 가열 처리 후에도 필 강도의 유지율이 90% 이상, 나아가 95% 이상, 특히 100% 이상인 폴리이미드인 것.

<101> 3) 유리 전이 온도가 130 ~ 330℃ 인 것.

<102> 4) 인장 탄성률이 100 ~ 700kg/㎟ 인 것.

<103> 5) 선팽창 계수 (50 ~ 200℃) (MD) 가 13 ~ 30 × 10^{-6}cm/cm/℃ 인 것.

<104> 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 의 열 압착성 폴리이미드로는, 여러 가지 공지된 열가소성 폴리이미드에서 선택할 수 있다. 예를 들어, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (a-BPDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (s-BPDA), 피로멜리트산2무수물 (PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산2무수물 (BTDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산2무수물, 4,4'-옥시디프탈산2무수물 (ODPA), p-페닐렌비스(트리멜리트산모노에스테르 무수물), 3,3',4,4'-에틸렌글리콜디벤조에이트테트라카르복실산2무수물 등에서 선택되는 성분을 함유하는 산 성분, 바람직하게는 이들을 주성분으로서 함유하는 산 성분과,

<105> 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰 등에서 선택되는 적어도 주쇄에 벤젠 고리를 3 개 갖는 디아민 성분을 함유하고, 바람직하게는 주성분으로서 함유하며, 필요에 따라 주쇄에 벤젠 고리를 1 개 또는 2 개 갖는 디아민 성분을 추가로 함유하는, 디아민 성분으로 합성되는 폴리이미드를 사용할 수 있다.

<106> 열 압착성 폴리이미드는, 바람직하게는, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (a-BPDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (s-BPDA), 피로멜리트산2무수물 (PMDA) 및 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산2무수물 (BTDA) 에서 선택되는 산 성분과, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판에서 선택되는 디아민 성분으로 합성되는 폴리이미드를 사용할 수 있다. 이 때, 필요에 따라 주쇄에 벤젠 고리를 1 개 또는 2 개 갖는 디아민 성분이나 상기 이외의 디아민, 산 성분을 함유할 수 있다.

<107> 특히, 1,3-비스(4-아미노페녹시벤젠) (이하, TPER 이라고 약기하는 경우도 있다) 을 80 몰% 이상 함유하는 디아민 성분과, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 및 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산2무수물 (이하, a-BPDA 라고 약기하는 경우도 있다.) 로부터 제조되는 것이 바람직하다. 이 경우, s-BPDA/a-BPDA 는 100/0 ~ 5/95 인 것이 바람직하고, 열 압착성 폴리이미드의 물성을 저해하지 않는 범위에서 다른 테트라카르복실산2무수물, 예를 들어, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판2무수물 혹은 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산2무수물 등으로 치환되어도 된다.

<108> 열 압착성 폴리이미드는, 상기 각 성분과, 추가로 경우에 따라 다른 테트라카르복실산2무수물 및 다른 디아민을, 유기 용매 중, 약 100℃ 이하, 특히 20 ~ 60℃ 의 온도에서 반응시켜 폴리아믹산의 용액으로 하고, 이 폴리아믹산의 용액을 도프액으로서 사용하고, 그 도프액의 박막을 형성하고, 그 박막으로부터 용매를 증발시켜 제거함과 함께 폴리아믹산을 이미드 고리화함으로써 제조할 수 있다.

<109> 또, 전술한 바와 같이 하여 제조한 폴리아믹산의 용액을 150 ~ 250℃ 로 가열하거나, 또는 이미드화제를 첨가하여 150℃ 이하, 특히 15 ~ 50℃ 의 온도에서 반응시키고, 이미드 고리화한 후에 용매를 증발시키거나, 혹은

빈용매 중에 석출시켜 분말로 한 후, 그 분말을 유기 용액에 용해하여 열 압착성 폴리이미드의 유기 용매 용액을 얻을 수 있다.

<110> 열 압착성 폴리이미드를 얻기 위해서는, 상기의 유기 용매 중, 디아민 (아미노기의 몰수로서) 의 사용량이 산무수물의 전체 몰수 (테트라산2무수물과 디카르복실산 무수물의 산무수물기로서의 총몰로서) 에 대한 비로서, 0.95 ~ 1.0, 특히 0.98 ~ 1.0, 그 중에서도 특히 0.99 ~ 1.0 인 것이 바람직하다. 디카르복실산 무수물을 사용하는 경우의 사용량은, 테트라카르복실산2무수물의 산무수물기 몰량에 대한 비로서, 0.05 이하인 비율의 각 성분을 반응시킬 수 있다.

<111> 열 압착성 폴리이미드의 제조에 있어서, 얻어지는 폴리아믹산의 분자량이 작은 경우, 금속박과의 적층체의 접착강도의 저하를 가져오는 경우가 있다.

<112> 또, 폴리아믹산의 겔화를 제한할 목적에서 인계 안정제, 예를 들어, 아인산트리페닐, 인산트리페닐 등을 폴리아믹산 중합시에 고형분 (폴리머) 농도에 대해 0.01 ~ 1% 의 범위에서 첨가할 수 있다.

<113> 또, 이미드화를 촉진할 목적에서, 도프액 중에 염기성 유기 화합물을 첨가할 수 있다. 예를 들어, 이미다졸, 2-이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 벤즈이미다졸, 이소퀴놀린, 치환 피리딘 등을 폴리아믹산에 대해 0.05 ~ 10 중량%, 특히 0.1 ~ 2 중량% 의 비율로 사용할 수 있다. 이들은 비교적 저온에서 폴리이미드 필름을 형성하기 때문에, 이미드화가 불충분해지는 것을 피하기 위해 사용할 수 있다.

<114> 또, 접착 강도의 안정화의 목적에서, 열 압착성 폴리이미드용 폴리아믹산 용액에 유기 알루미늄 화합물, 무기 알루미늄 화합물 또는 유기 주석 화합물을 첨가해도 된다. 예를 들어, 수산화알루미늄, 알루미늄트리아세틸아세토네이트 등을 폴리아믹산에 대해 알루미늄 금속으로서 1ppm 이상, 특히 1 ~ 1000ppm 의 비율로 첨가할 수 있다.

<115> 산 성분 및 디아민 성분으로부터 폴리아믹산 제조에 사용하는 유기 용매는, 내열성 폴리이미드 및 열 압착성 폴리이미드 중 어느 것에 대해서도, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 헥사메틸포스포르아미드, N-메틸카프로락탐, 크레졸류 등을 들 수 있. 이들 유기 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

<116> 내열성 폴리이미드 및 열 압착성 폴리이미드는, 아민 말단을 밀봉하기 위해 디카르복실산 무수물, 예를 들어, 무수프탈산 및 그 치환체, 헥사히드로무수프탈산 및 그 치환체, 무수 숙신산 및 그 치환체 등, 특히, 무수프탈산을 사용할 수 있다.

<117> 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름은, 바람직하게는, (i) 공압출-유연 제막법 (단순히, 다층 압출법이라고도 한다.) 에 의해, 내열성 폴리이미드 (S1) 의 도프액과 열 압착성 폴리이미드 (S2) 의 도프액을 적층, 건조, 이미드화하여 다층 폴리이미드 필름을 얻는 방법, 혹은 (ii) 내열성 폴리이미드 (S1) 의 도프액을 지지체 상에 유연 도포하고, 건조시킨 자기 지지성 필름 (겔 필름) 의 편면 혹은 양면에 열 압착성 폴리이미드 (S2) 의 도프액을 도포하고, 건조, 이미드화하여 다층 폴리이미드 필름을 얻는 방법에 의해 얻을 수 있다.

<118> 공압출법은, 일본 공개특허공보 평3-180343호 (일본 특허공고공보 평7-102661호) 에 기재되어 있는 방법을 사용할 수 있다.

<119> 열 압착성을 양면에 갖는 3 층의 폴리이미드 필름의 제조의 일례를 나타낸다. 폴리이미드 (S1) 의 폴리아믹산 용액과 폴리이미드 (S2) 의 폴리아믹산 용액을 3 층 공압출법에 의해, 내열성 폴리이미드층 (S1 층) 의 두께가 4 ~ 45㎛ 이고, 양측의 열 압착성 폴리이미드층 (S2 층) 의 두께의 합계가 3 ~ 10㎛ 가 되도록 3 층 압출 성형용 다이스에 공급하고, 지지체 상에 캐스트하여 이것을 스테인리스 경면, 벨트면 등의 지지체면 상에 유연 도포하고, 100 ~ 200℃ 에서 반경화 상태 또는 그 이전의 건조 상태로 하는 자기 지지성 필름의 폴리이미드 필름 A 를 얻는다.

<120> 자기 지지성 필름의 폴리이미드 필름 A 는, 200℃ 를 넘은 높은 온도에서 유연 필름을 처리하면, 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름의 제조에 있어서, 접착성의 저하 등의 결함을 초래하는 경향이 있다. 이 반경화 상태 또는 그 이전의 상태란, 가열 및/또는 화학 이미드화에 의해 자기 지지성의 상태에 있는 것을 의미한다.

<121> 얻어진 자기 지지성 필름의 폴리이미드 필름 A 는, 폴리이미드 (S2) 의 유리 전이 온도 (Tg) 이상에서 열화가 생기는 온도 이하의 온도, 바람직하게는 250 ~ 420℃ 의 온도 (표면 온도계로 측정한 표면 온도) 까지 가열하고 (바람직하게는 이 온도에서 0.1 ~ 60 분간 가열하고), 건조 및 이미드화하여, 내열성 폴리이미드층 (S1 층)

의 양면에 열 압착성 폴리이미드층 (S2 층) 을 갖는 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

<122> 얻어진 자기 지지성 필름의 폴리이미드 필름 A 는, 용매 및 생성 수분이 바람직하게는 약 25 ~ 60 질량%, 특히 바람직하게는 30 ~ 50 질량% 잔존하고 있으며, 이 자기 지지성 필름을 건조 온도로 승온시킬 때에는, 비교적 단시간 내에 승온시키는 것이 바람직하고, 예를 들어, 10℃/분 이상의 승온 속도인 것이 적합하다. 건조시킬 때에 자기 지지성 필름에 대해 가해지는 장력을 증대시킴으로써, 최종적으로 얻어지는 폴리이미드 필름 A 의 선팽창 계수를 작게 할 수 있다.

<123> 그리고, 전술한 건조 공정에 계속해서, 연속적 또는 단속적으로 상기 자기 지지성 필름의 적어도 1 쌍의 양단 가장자리를 연속적 또는 단속적으로 상기 자기 지지성 필름과 함께 이동할 수 있는 고정 장치 등으로 고정시킨 상태에서, 상기의 건조 온도보다 높고, 게다가 바람직하게는 200 ~ 550℃ 의 범위 내, 특히 바람직하게는 300 ~ 500℃ 의 범위 내의 고온도에서, 바람직하게는 1 ~ 100 분간, 특히 1 ~ 10 분간, 상기 자기 지지성 필름을 건조 및 열처리한다. 바람직하게는 최종적으로 얻어지는 폴리이미드 필름 중의 유기 용매 및 생성수 등으로 이루어지는 휘발물의 함유량이 1 중량% 이하가 되도록, 자기 지지성 필름으로부터 용매 등을 충분히 제거함과 함께 상기 필름을 구성하고 있는 폴리머의 이미드화를 충분히 실시하여, 양면에 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름을 형성할 수 있다.

<124> 상기의 자기 지지성 필름의 고정 장치로는, 예를 들어, 다수의 핀 또는 파지구 (把持具) 등을 등간격으로 구비한 벨트 형상 또는 체인 형상의 것을, 연속적 또는 단속적으로 공급되는 상기 고화 필름의 길이 방향의 양측 가장자리를 따라 1 쌍 설치하고, 그 필름의 이동과 함께 연속적 또는 단속적으로 이동시키면서 상기 필름을 고정시킬 수 있는 장치가 적합하다. 또, 상기의 고화 필름의 고정 장치는, 열처리 중의 필름을 폭 방향 또는 길이 방향으로 적당한 신장률 또는 수축률 (특히 바람직하게는 0.5 ~ 5% 정도의 신축 배율) 로 신축할 수 있는 장치이어도 된다.

<125> 또한, 상기의 공정에서 제조된 양면에 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름을, 다시 바람직하게는 4N 이하, 특히 바람직하게는 3N 이하의 저장력 하 혹은 무장력 하에, 100 ~ 400℃ 의 온도에서, 바람직하게는 0.1 ~ 30 분간 열처리하면, 특히 치수 안정성이 우수한 양면에 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름으로 할 수 있다. 또, 제조된 장척의 양면에 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름은, 적당한 공지된 방법으로 롤 형상으로 권취할 수 있다.

<126> 또, 폴리이미드 필름 표면을 실란 커플링제로 처리하는 경우에는, 폴리이미드 필름의 제조 공정 중에 처리하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 전술한 폴리이미드 필름 A 상태에서, 실란 커플링제를 함유하는 용매를 도포하는 것이 바람직하다.

<127> 금속 적층 내열성 수지 기판은, 내열성 수지 기판의 편면 또는 양면에, 금속박의 표면 처리된 면을 적층한 것으로서, 제조 방법에 의해 한정되는 것은 아니다.

<128> 금속 적층 내열성 수지 기판은,

<129> 1) 내열성 수지 기판의 편면 또는 양면에, 금속박의 표면 처리된 면을 직접, 또는 접착제를 개재하여 적층한 것,

<130> 2) 내열성 수지 기판의 편면 또는 양면에, 금속박의 표면 처리된 면을 직접, 또는 접착제를 개재하여 가열하여 적층한 것,

<131> 3) 내열성 수지 기판의 편면 또는 양면에, 금속박의 표면 처리된 면을 직접, 또는 접착제를 개재하여 가압하여 적층한 것,

<132> 4) 내열성 수지 기판의 편면 또는 양면에, 금속박의 표면 처리된 면을 직접, 또는 접착제를 개재하여 가열 가압에 의해 적층한 것, 등을 사용할 수 있다.

<133> 특히 내열성 수지 기판은, 기판의 표면과 금속박이 가압, 가열 또는 가압 가열을 실시해도, 압착성이 낮은 경우에는, 접착제를 개재하여 적층시키는 것이 바람직하다.

<134> 접착제의 도포는 롤 코터, 슬릿 코터, 콤마 코터 등, 일반적으로 사용되는 방법으로 실시할 수 있다.

<135> 접착제층 부착 금속박과 내열성 수지 기판을, 또는 금속박과 접착제층 부착 내열성 수지 기판을 적층하는 경우, 가열 장치, 가압 장치 또는 가압 가열 장치를 사용할 수 있으며, 가열 조건, 가압 조건은 사용하는 재료에 따라 적절히 선택하여 실시하는 것이 바람직하고, 연속 또는 뱃치로 라미네이트할 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 롤 라미네이트 혹은 더블 벨트 프레스 등을 사용하여 연속해서 실시하는 것이 바람직하다.

<136> 금속 적층 내열성 수지 기판은, 또 상기의 내열성 폴리이미드 (S1) 의 적어도 편면에, 접착제를 개재하여 금속박의 표면 처리된 면을 적층한 것을 사용할 수 있다.

<137> 금속 적층 내열성 수지 기판에 있어서, 접착제를 개재하여 내열성 폴리이미드 (S1) 와 금속층을 적층하는 경우의 접착제는, 열경화성이어도 되고 열가소성이어도 되며, 예를 들어, 에폭시 수지, NBR-페놀계 수지, 페놀-부티랄계 수지, 에폭시-NBR 계 수지, 에폭시-페놀계 수지, 에폭시-나일론계 수지, 에폭시-폴리에스테르계 수지, 에폭시-아크릴계 수지, 아크릴계 수지, 폴리아미드-에폭시-페놀계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리이미드실록산-에폭시 수지 등의 열경화성 접착제, 또는 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리이미드계 접착제, 폴리이미드실록산 계 접착제 등의 열가소성 접착제를 들 수 있다. 특히, 폴리이미드 접착제, 폴리이미드실록산-에폭시 접착제, 에폭시 수지 접착제를 바람직하게 사용할 수 있다.

<138> 금속 적층 내열성 수지 기판은, 바람직하게는, 상기의 양면 또는 편면에 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 이 형성된 폴리이미드 필름을 사용하여, 열 압착성 폴리이미드층 (S2) 과 금속박의 표면 처리된 면을 적층하여 제조할 수 있다.

<139> 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름의 양면에 금속박을 적층한 금속 적층 내열성 수지 기판의 제조 방법의 일례로서, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉,

<140> 1) 장척 형상의 금속박과, 장척 형상의 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름과, 장척 형상의 금속박을 이 순서로 3 장 중첩시켜, 가열 압착 장치로 이송한다. 이 때, 바람직하게는 도입하기 직전의 인라인에서 150 ~ 250 ℃ 정도, 특히 150℃ 보다 높고 250℃ 이하의 온도에서 2 ~ 120 초간 정도 예열할 수 있도록 열풍 공급 장치나 적외선 가열기 등의 예열기를 사용하여 예열한다.

<141> 2) 1 쌍의 압착 롤 또는 더블 벨트 프레스를 사용하여, 1 쌍의 압착 롤 또는 더블 벨트 프레스의 가열 압착 존의 온도가 폴리이미드 (S2) 의 유리 전이 온도보다 20℃ 이상 높은 온도에서부터 400℃ 의 온도 범위에서, 특히 유리 전이 온도보다 30℃ 이상 높은 온도에서부터 400℃ 의 온도 범위에서, 금속박/폴리이미드/금속박의 3 장 중첩을, 가압 하에 열 압착한다.

<142> 3) 특히 더블 벨트 프레스의 경우에는 계속해서 냉각 존에서 가압 하에 냉각시키고, 바람직하게는 폴리이미드 (S2) 의 유리 전이 온도보다 20℃ 이상 낮은 온도, 특히 30℃ 이상 낮은 온도까지 냉각시키고, 적층시키고, 롤 형상으로 권취함으로써, 롤 형상의 양면 금속박 적층 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

<143> 금속 적층 내열성 수지 기판은, 상기의 양면에 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름을 사용하고, 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름의 편면에 금속박의 표면 처리된 면을 적층하여 제조할 수 있다.

<144> 편면 금속박 적층 폴리이미드 기판의 제조 방법의 일례로서, 다음의 방법을 들 수 있다. 즉,

<145> 1) 장척 형상의 금속박과, 장척 형상의 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름과, 열 압착성을 갖지 않는 장척 형상의 필름 (우베 코우산사 제조, 유피렉스 S, 토레이·듀퐁사 제조의 카프톤 H 등) 을 이 순서로 3 장 중첩하여, 가열 압착 장치로 이송한다. 이 때, 바람직하게는 도입하기 직전의 인라인에서 150 ~ 250℃ 정도, 특히 150℃ 보다 높고 250℃ 이하의 온도에서 2 ~ 120 초간 정도 예열할 수 있도록 열풍 공급 장치나 적외선 가열기 등의 예열기를 사용하여 예열해 둔다.

<146> 2) 1 쌍의 압착 롤 또는 더블 벨트 프레스를 사용하여, 1 쌍의 압착 롤 또는 더블 벨트 프레스의 가열 압착 존의 온도가 폴리이미드 (S2) 의 유리 전이 온도보다 20℃ 이상 높은 온도에서부터 400℃ 의 온도 범위에서, 특히 유리 전이 온도보다 30℃ 이상 높은 온도에서부터 400℃ 의 온도 범위에서, 금속박/폴리이미드/폴리이미드의 3 장 중첩을, 가압 하에 열 압착한다.

<147> 3) 특히 더블 벨트 프레스의 경우에는 계속해서 냉각 존에서 가압 하에 냉각시키고, 바람직하게는 폴리이미드 (S2) 의 유리 전이 온도보다 20℃ 이상 낮은 온도, 특히 30℃ 이상 낮은 온도까지 냉각시키고, 적층시키고, 롤 형상으로 권취함으로써, 롤 형상의 편면 금속박 적층 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

<148> 이 제조 방법에서는, 열 압착 전에 예열함으로써, 폴리이미드에 함유되어 있는 수분 등에 의한, 열 압착 후의 적층체의 발포에 의한 외관 불량의 발생을 방지하거나, 전자 회로 형성시의 땜납욕 침지시의 발포를 방지하거나 함으로써, 제품 수율의 악화를 방지할 수 있다. 또, 열 압착 장치 전체를 노 (爐) 중에 설치하는 방법도 생각할 수 있는데, 열 압착 장치가 콤팩트한 것으로 실질적으로 한정되어, 양면 금속박 적층 폴리이미드 필름의 형상에 제한을 받아 실용적이지 않고, 혹은, 아우트라인에서 예열 처리해도, 적층할 때까지 다시 흡습되어 상기

의 발포에 의한 외관 불량이나 땜납 내열성의 저하는 피하기 곤란해진다.

<149> 더블 벨트 프레스는, 가압 하에 고온 가열-냉각을 실시할 수 있는 것으로서, 열매를 사용한 액압식의 것이 바람직하다.

<150> 양면 금속박 적층 폴리이미드 필름은, 양면에 열 압착성을 갖는 폴리이미드 필름과 금속박을, 더블 벨트 프레스를 사용하여 가압 하에 열 압착-냉각시켜 적층함으로써, 바람직하게는 인취 속도 1m/분 이상으로 할 수 있으며, 얻어지는 양면 금속박 적층 폴리이미드 필름은 장척이고 폭이 약 400㎜ 이상, 특히 약 500㎜ 이상의 폭이 넓고, 접착 강도가 크고 (금속박과 폴리이미드층의 필 강도가 0.7N/㎜ 이상이고, 150℃ 에서 168 시간 가열 처리한 후에도 필 강도의 유지율이 90% 이상이다), 금속박 표면에 주름이 실질적으로 관찰되지 않을 정도로 외관이 양호한 양면 금속박 적층 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.

<151> 제품 외관이 양호한 양면 금속박 적층 폴리이미드 필름을 양산하기 위해, 열 압착성 폴리이미드 필름과 금속박의 조합을 1 쌍 이상 공급함과 함께, 최외층의 양측과 벨트 사이에 보호재 (즉, 보호재 2 장) 를 개재시키고, 가압 하에 열 압착-냉각시킴으로써 부착시켜 적층되는 것이 바람직하다. 보호재로는, 비열 압착성이고 표면 평활성이 양호한 것이라면, 특별히 재질을 불문하고 사용할 수 있으며, 예를 들어, 금속박, 특히 동박, 스테인리스박, 알루미늄박이나, 고내열성 폴리이미드 필름 (우베 코우산사 제조, 유피렉스 S, 토레이·듀퐁사 제조의 카프톤 H) 등의 두께 5 ~ 125㎛ 정도의 것을 바람직하게 들 수 있다.

<152> 이상과 같이, 내열성 수지 기판의 적어도 편면에 금속박이 적층된 금속 적층 내열성 수지 기판을 준비할 수 있다. 본 발명의 최초의 공정에서는, 내열성 수지 기판 상에 금속 배선을 형성한다. 금속 배선의 형성은, 내열성 수지 기판과 적층된 금속박을 에칭에 의해 부분적으로 제거하고, 배선 패턴을 형성함으로써 금속 배선으로 한다. 에칭 방법은 공지된 방법을 사용할 수 있는데, 예를 들어, 에칭액을 사용하는 방법, 레이저 등을 사용하는 방법을 들 수 있다. 본 발명에서는, 특히 에칭액을 사용하는 웨트 에칭이 바람직하다.

<153> 금속 배선 기판은, 바람직하게는 80㎛ 피치 이하, 50㎛ 피치 이하, 40㎛ 피치 이하, 30㎛ 피치 이하, 20㎛ 피치 이하, 또는 15㎛ 피치 이하의 금속 배선을 갖는다.

<154> 금속 적층 내열성 수지 기판에서부터 금속 배선 기판 (배선 패턴의 형성까지) 을 제조하는 구체적인 방법을 다음에 설명한다. 배선 패턴의 형성 방법 1 및 2 에서 설명하는 제조 방법은, 특히 본 발명이 바람직하게 적용되는 방법이다. 금속박이 동박일 때, 두께가 3㎛ 이상, 바람직하게는 6㎛ 이상이고, 예를 들어, 300㎛ 까지, 바람직하게는 100㎛ 까지의 두께가 비교적 두꺼운 동박이 바람직하다.

<155> 배선 패턴의 형성 방법 1 :

<156> 1) 금속 적층 내열성 수지 기판의 금속 표면에 포토레지스트층을 도포 또는 필름을 부착시킴으로써 형성한다. 포토레지스트는 포지티브형, 네거티브형 중 어느 것이어도 된다.

<157> 2) 배선 패턴의 포토마스크 (포지티브형 패턴 또는 네거티브형 패턴) 를 개재하여 노광한다.

<158> 3) 노광 후의 포토레지스트를 전용 현상액으로 현상한다. 필요에 따라 물로 세정하고, 건조시킨다. 포지티브형, 네거티브형 중 어느 것을 사용한 경우에나, 금속박 상에 배선 패턴 형상의 포토레지스트층이 형성되도록 한다.

<159> 4) 노출된 금속박 부분을 에칭액 등을 사용하여 제거하고, 필요에 따라 물로 세정하고, 건조시킨다.

<160> 5) 금속박 상의 포토레지스트층을 박리 등에 의해 제거하고, 필요에 따라 물로 세정하고, 건조시킨다. 이상의 공정에 의해, 내열성 수지 기판 상에 금속 배선이 형성된다.

<161> 배선 패턴의 형성 방법 2 :

<162> 상기의 배선 패턴의 형성 방법 1 을 더욱 구체적으로, 금속박으로서 동박을 사용하고, 내열성 수지 기판으로서 폴리이미드 필름을 사용한 예에 대하여, 금속 적층 내열성 수지 기판의 제조부터의 일련의 제조 방법으로서 다음에 일례를 나타낸다.

<163> 1) 금속박으로서 동박을 사용하고, 내열성 수지 기판으로서 고내열성 폴리이미드층의 적어도 편면에 열 압착성 폴리이미드층을 적층한 것을 사용하며, 열 압착성 폴리이미드층과 동박의 표면 처리된 면을 가열 가압할 수 있는 라미네이트 롤, 또는 더블 벨트 프레스 등의 가압 가열 가능한 프레스기를 사용하여 동박 적층 폴리이미드를 제조한다.

<164> 2) 동박 적층 폴리이미드의 동박 표면에 포토레지스트층을 도포 또는 필름의 부착에 의해 형성한다.

<165> 3) 배선 패턴의 포토마스크를 개재하여 노광한다.

<166> 4) 포토레지스트의 미노광 부분을 전용 현상액으로 현상 제거하고, 필요에 따라 물로 세정하여 건조시키고, 동박 상에 배선 패턴으로 노광된 포토레지스트층을 형성시킨다.

<167> 5) 염화철계, 염화구리계, 또는 과산화수소계 등의 구리 에칭액 등을 사용하여 노출되는 구리를 제거하고, 필요에 따라 물로 세정하고, 건조시킨다.

<168> 6) 구리 배선 상의 노광된 포토레지스트층을 전용 박리액으로 박리 제거하고, 필요에 따라 물로 세정하고, 건조시킨다.

<169> 이상의 공정으로 구리 배선 폴리이미드를 제조할 수 있다. 상기 설명은, 네거티브형 포토레지스트를 사용한 경우를 설명했는데, 포지티브형 포토레지스트도 사용할 수 있다.

<170> 배선 패턴의 형성 방법 3 :

<171> 다음과 같이 레이저를 사용하여 에칭할 수도 있다.

<172> 1) 예를 들어, 상기의 배선 패턴의 형성 방법 1 에서 사용한 금속 적층 내열성 수지 기판을 준비한다.

<173> 2) 금속박의 배선이 되지 않는 부분에 레이저광을 조사하여, 금속을 제거한다. 남은 금속박이 배선을 형성하는 방법을 사용할 수 있다.

<174> 배선 패턴의 형성 방법 4 :

<175> 금박 적층 폴리이미드 필름을 사용하고, 서브트랙티브법에 의해 구리 배선 폴리이미드 필름을 제조하는 일례를 나타낸다.

<176> 1) 필요에 따라 동박 상에 구리 도금을 실시한다.

<177> 2) 동박의 상면에 포토레지스트층을 형성한다.

<178> 3) 포토마스크 등을 사용하여 배선 패턴을 노광한다.

<179> 4) 포토레지스트층의 배선 패턴이 되는 부위 이외를 현상 등으로 제거한다.

<180> 5) 배선 패턴이 되는 부위 이외의 동박을 에칭 등에 의해 제거한다.

<181> 6) 동박 상의 포토레지스트층을 박리 등에 의해 제거한다.

<182> 상기 1) ~ 6) 의 각 공정에서, 필요에 따라 세정하고, 건조시킨다.

<183> 배선 패턴의 형성 방법 5 :

<184> 동박 적층 폴리이미드 필름을 사용하고, 세미 애디티브법으로 구리 배선 폴리이미드 필름을 제조하는 일례를 나타낸다.

<185> 1) 필요에 따라 동박을 에칭 등에 의해 동박을 얇게 한다.

<186> 2) 동박의 상면에 포토레지스트층을 형성한다.

<187> 3) 포토마스크 등을 사용하여 배선 패턴을 노광한다.

<188> 4) 포토레지스트층의 배선 패턴이 되는 부위를 현상 제거한다.

<189> 5) 노출되는 동박 부분에 구리 도금을 실시한다.

<190> 6) 동박 상의 포토레지스트층을 박리 등에 의해 제거한다.

<191> 7) 포토레지스트층을 제거한 동박을 플래시 에칭 등에 의해 제거하고, 폴리이미드를 노출시킨다.

<192> 상기 1) ~ 7) 의 각 공정에 있어서, 필요에 따라 세정하고, 건조시킨다.

<193> 상기의 배선 패턴의 형성시에, 포토레지스트층은, 포지티브형 또는 네거티브형를 사용할 수 있으며, 제조 방법에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

<194> 금속박의 에칭액으로는 공지된 에칭액을 사용할 수 있는데, 예를 들어, 페리시안화칼륨 수용액, 염화철 수용액, 염화구리 수용액, 과황산암모늄 수용액, 과황산나트륨 수용액, 과산화수소수, 플루오르산 수용액, 및 이들의 조합 등을 사용할 수 있다.

<195> 본 발명에서는, 이와 같이 하여 내열성 수지 기판 상에 금속 배선이 형성된 후, 적어도 표면에 노출된 내열성 수지 기판 표면을, 표면 처리 금속을 제거할 수 있는 에칭액으로 세정하여, 수지 기판 표면의 접착성을 향상시킨다. 여기에서, 금속박의 표면 처리에 사용된 표면 처리 금속은, 통상적으로 Ni, Cr, Co, Zn, Sn 및 Mo 에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 및 이들의 금속을 적어도 1 종 함유하는 합금이다.

<196> 표면 처리 금속을 제거할 수 있는 에칭액으로는, 표면 처리 금속을, 금속박 (즉, 금속 배선) 의 주요 금속 성분보다 빠른 속도로 제거할 수 있는 에칭액이라면 특별히 한정되지 않는다. 금속박이 구리라면, 표면 처리 금속 세정용 에칭액으로는, 예를 들어, 염산을 함유하는 산성 에칭액, 페리시안화칼륨 또는 과망간산을 함유하는 알칼리성 에칭액 등을 사용할 수 있다.

<197> 세정용 에칭액으로는, 표면 처리 금속을 주로 제거할 수 있는 에칭액이라면, 공지된 Ni 에칭액, Cr 에칭액, Co 에칭액, Zn 에칭액, Sn 에칭액, Mo 에칭액, Ni-Cr 합금 에칭액 등의 에칭액이나 산성 에칭액을 사용할 수 있다.
이들 공지된 에칭액 중에서, 금속박의 주요 금속 성분보다도 에칭 속도가 빠른 것을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 동시에, 내열성 수지 기판 표면에 데미지를 주지 않는 에칭액이 바람직하다. 이것은, 기판 표면까지 에칭이 진행되면, 폴리이미드 등의 수지 기판 표면 또는 금속 배선 표면의 실란 커플링제 처리, 극성기 도입 처리 등의 효과가 없어지기 때문이다.

<198> 본 발명의 세정 공정에 의해 세정된 금속 배선 기판에서는, 기판 표면에서의 에폭시 수지 등의 ACF 접착성이 향상된다. 또, 금속 배선의 적어도 일부에 주석 도금 등의 도금을 실시한 경우에, 배선간 등의 노출된 기판 표면에서, 도금 금속의 이상 석출이 억제되어 전기 절연성이 향상된다는 부차적 효과도 얻어진다.

<199> 구체적인 에칭액으로는, 예를 들어, 표면 처리 금속이 Ni, Cr 또는 Ni-Cr 합금 등일 때에는, 공지된 Ni-Cr 합금용 에칭제 (Ni-Cr 시드층 제거제) 를 사용할 수 있으며, 예를 들어, Meltex 사의 멜스트립 NC-3901 등, 아사히 덴카 공업사의 아데카 리무버 NR-135 등, 니혼 화학 산업사의 FLICKER-MH 등의 공지된 에칭액을 사용할 수 있다.

<200> 표면 처리 금속을 주로 제거하는 에칭액에 의한 세정 조건으로는, 사용하는 에칭액에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 바람직하게는 30 ~ 60℃, 더욱 바람직하게는 40 ~ 60℃ 의 온도에서, 바람직하게는 0.3 ~ 20 분, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 10 분, 특히 바람직하게는 1 ~ 7 분의 시간으로 침지 (딥), 또는 스프레이 처리하는 것이다.

<201> 본 발명의 효과는 접착 강도에 따라 판단하지만, 기판 표면의 원소 분석에 의해 기판 표면에 잔존하는 미량의 표면 처리 금속의 양과, 표면에 존재하는 Si 의 양을 측정하는 것에 의해서도 판단할 수 있다. 우선, 본 발명의 효과를 갖기 위해서는, 에칭액에 의한 세정 전과 세정 후의 금속의 제거율 (세정 후/세정 전 × 100) 이, 이하의 1) 내지 4) 에서 선택되는 적어도 하나의 범위인 것이 바람직하고, 특히 Cr 의 제거율이 이하의 범위인 것이 바람직하다.

<202> 1) Cr 의 제거율은 15% ~ 100% 이고, 20% ~ 100% 이고, 25% ~ 100% 이고, 30% ~ 100% 이고, 40% ~ 100% 이며, 50% ~ 100% 인 것이 바람직하다.

<203> 2) Co 의 제거율은 20% ~ 100% 이고, 30% ~ 100% 이고, 40% ~ 100% 이고, 50% ~ 100% 이고, 60% ~ 100% 이고, 70% ~ 100% 이며, 80% ~ 100% 인 것이 바람직하다.

<204> 3) Zn 의 제거율은 20% ~ 100% 이고, 30% ~ 100% 이고, 40% ~ 100% 이고, 50% ~ 100% 이고, 60% ~ 100% 이고, 70% ~ 100% 이며, 80% ~ 100% 인 것이 바람직하다.

<205> 4) Mo 의 제거율은 20% ~ 100% 이고, 30% ~ 100% 이고, 40% ~ 100% 이고, 50% ~ 100% 이고, 60% ~ 100% 이고, 70% ~ 100% 이며, 80% ~ 100% 인 것이 바람직하다.

<206> 금속 배선 내열성 수지 기판의 금속을 제거하여 나타나는 내열성 수지 기판의 표면의 원소 분석의 측정법은, PHI 사 제조의 Quantum-2000 주사형 X 선 광전자 분광 장치를 사용하고, 측정 조건은 X 선원·Al·Kα (모노크롬), 분석 영역 100㎛Φ, 전자 중화총을 사용한다.

<207> 또, 표면 처리 금속을 주로 제거할 수 있는 에칭액에 의한 세정 후의 Cr 원자의 농도가 7.5atomic% 이하인 것이

바람직하고, 7atomic% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 6.5atomic% 이하인 것이 더욱 더 바람직하다.

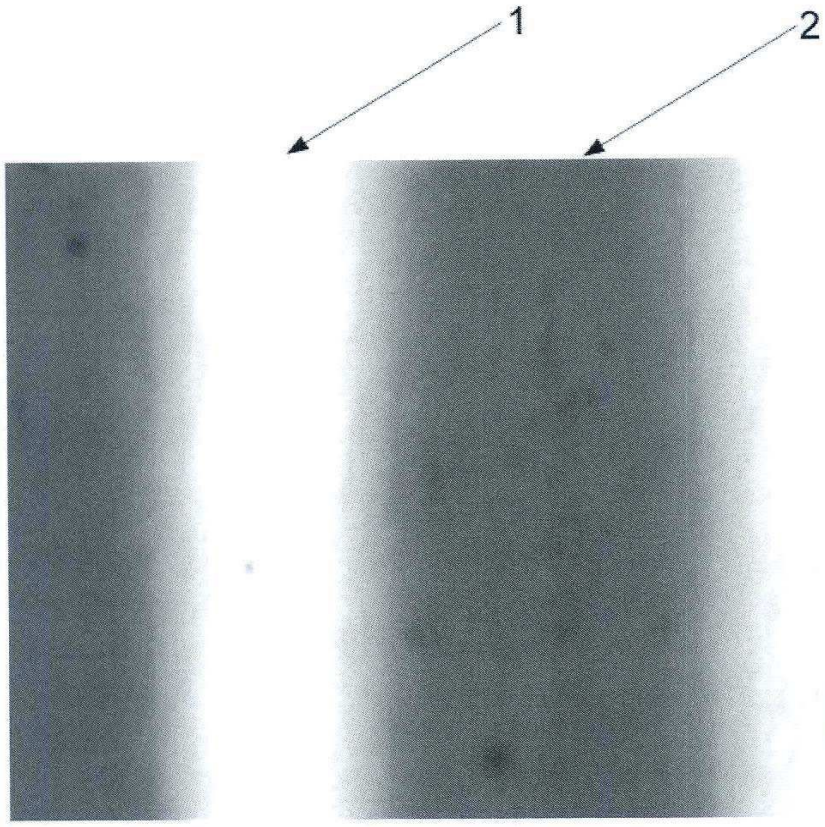
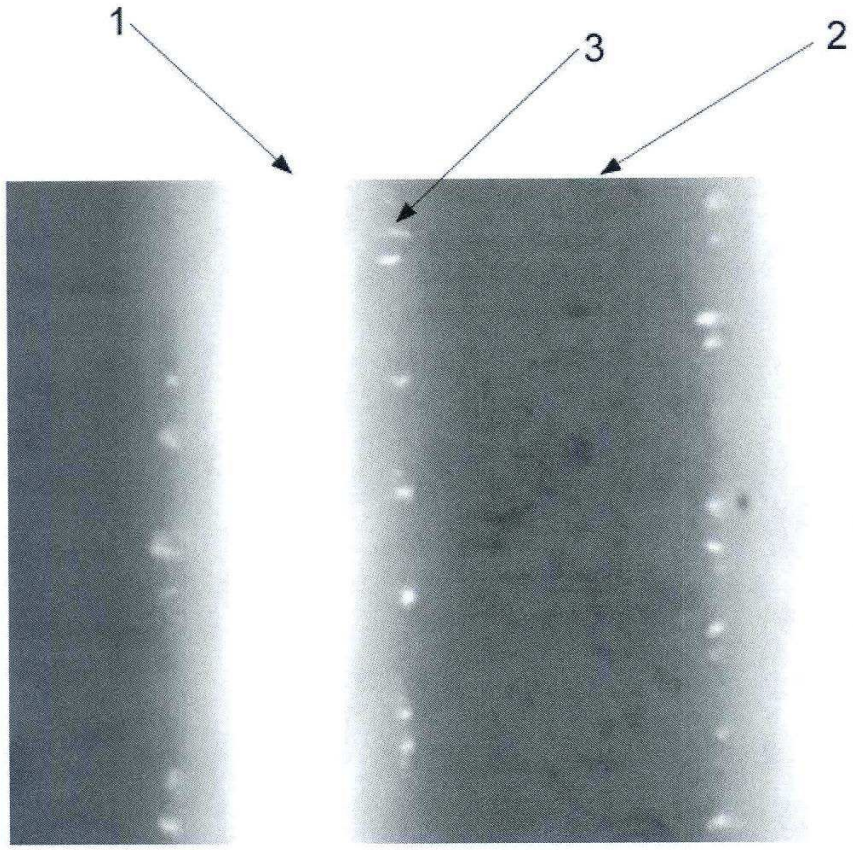
<208> 또한, 본 발명의 효과를 갖기 위해서는, 에칭액에 의한 세정 후, 기판 표면에 존재하는 Si 원자의 농도가 증가하는 것이 바람직하다. 이것은, 표면으로부터 미량의 처리 금속이 제거된 후에, 내열성 수지 기판 또는 금속박의 표면 처리에 사용된 실란 커플링제에 의한 Si 원자가, 바로 표면 근방에 나타나 있는 것을 의미한다. 이것은 동시에, 과도한 에칭에 의해 Si 원자가 없어지지 않은 것도 의미한다.

<209> 본 발명의 제조 방법에서는, 이와 같이 하여 세정 공정을 종료시킨 금속 배선 기판에 대해, 금속 배선의 적어도 일부에 추가로 금속 도금을 실시해도 된다. 에칭액에 의한 세정 후의 금속 배선 기판의 금속 도금의 일례로서, 구리 배선의 경우, 구리 배선에 주석 도금, 금 도금, 은 도금 등을 실시하여, 도금된 금속 배선 기판을 제조할 수 있다.

<210> 이상과 같이 하여 본 발명에서 제조된 금속 배선 기판은, 플렉서블 배선 회로용 기판, 빌드업 회로용 기판, 또는 IC 캐리어 테이프용 기판으로서, 전자 계산기, 단말 기기, 전화기, 통신 기기, 계측 제어 기기, 카메라, 시계, 자동차, 사무 기기, 가전 제품, 항공기 계기, 의료 기기 등의 모든 일렉트로닉스 분야에 활용할 수 있다.

도면

도면1



도면2