



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0063159
 (43) 공개일자 2008년07월03일

- | | |
|--|--|
| (51) Int. Cl.
H05K 1/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0138954
(22) 출원일자 2007년12월27일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2006-00355795 2006년12월28일 일본(JP) | (71) 출원인
미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키키가이샤
일본 도오쿄도 시나가와꾸 오사끼 1초메 11방 1고
(72) 발명자
사토, 테츠로
일본 362-0021 사이타마 아게오시 하라이치
1333-2미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키키가이샤 코포레
이트알앤디센터 나이
(74) 대리인
특허법인필엔은지 |
|--|--|

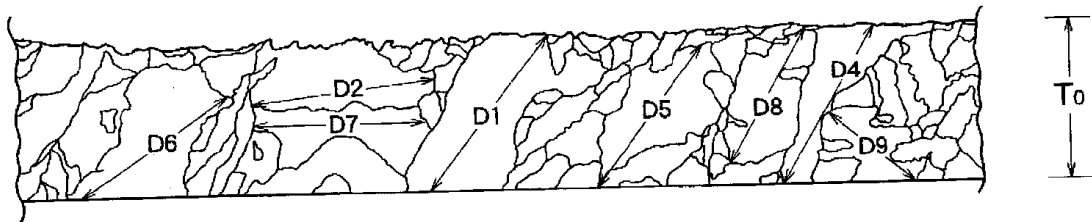
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 가요성 프린트 배선 기판 및 반도체 장치

(57) 요약

본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층인 절연층의 표면에, 표면 조도가 상이한 S면과 M면을 갖고, 그 석출면측의 표면 조도(Rzjis)가 1.0 μ m 미만이며, 또한, M면의 광택도[Gs(60°)]가 400 이상인 전해 동박이 직접 적층되어 이루어지는 적층체의 전해 동박이 에칭 처리되어 배선 패턴을 형성하고 있는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명에 의하면, 절연층에 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 이용함으로써, 기계적 특성, 내열성, 내알칼리성 등의 여러 특성이 뛰어난 가요성 프린트 배선 기판, 특히 COF 기판이 제공된다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층의 표면에, 표면 조도가 상이한 S면과 M면을 갖고, 상기 M면의 표면 조도가 5 μ m 이하인 전해 동박이 직접 적층되어 이루어지는 적층체의 상기 전해 동박이 에칭 처리되어 배선 패턴을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 가요성(可撓性) 프린트 배선 기판.

청구항 2

분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층의 표면에, 표면 조도가 상이한 S면과 M면을 갖고, 석출면인 M면의 표면 조도(Rzjis)가 1.0 μ m 미만이며, 또한, M면의 광택도[Gs(60°)]가 400 이상인 전해 동박이 직접 적층되어 이루어지는 적층체의 상기 전해 동박이 에칭 처리되어 배선 패턴을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

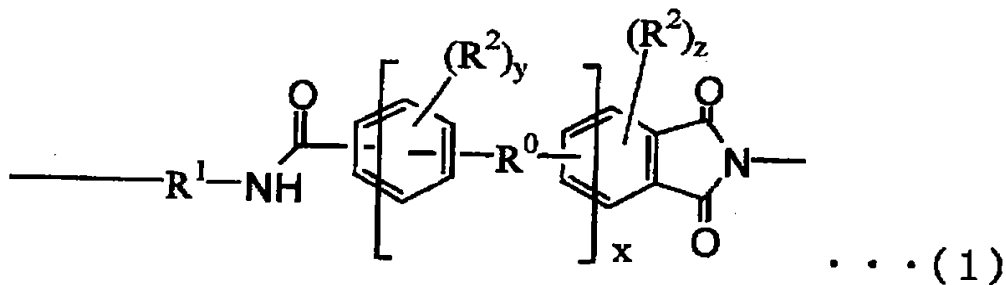
상기 기재층을 형성하는 수지가 방향족 디이소시아네이트와, 방향족 트리카복실산 또는 그 무수물과, 방향족 디카복실산 또는 그 무수물 및/또는 방향족 테트라카복실산 또는 그 무수물로 형성되는, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조를 갖는 수지인 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층을 형성하는 수지 내부에 하기 식(1)로 표시되는 구조가 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판;

화학식 1



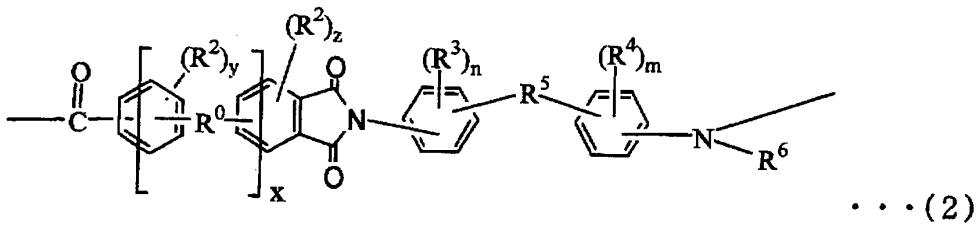
(단, 상기 식(1)에서, R⁰은 2가(價)의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R¹은 지방족 탄화수소기를 가질 수도 있는 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, R²는 각각 독립적이며 1가(價)의 탄화수소기를 나타내고, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

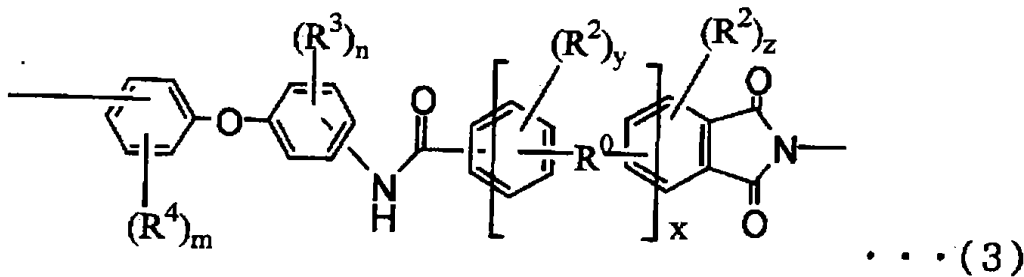
상기 기재층을 형성하는 수지 내부에 하기 식(2) 내지 식 (5)로 표시되는 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 구조가 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판;

화학식 2



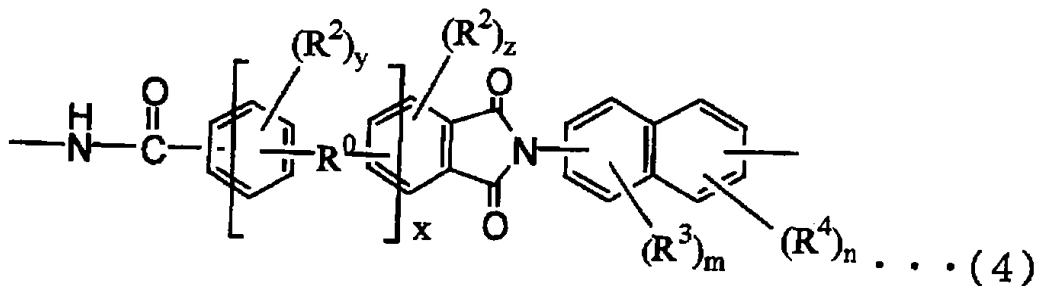
(단, 상기 식(2)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R², R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, R⁵는 2가의 탄화수소기를 나타내고, R⁶은 수소 원자 또는 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내거나 혹은 N과 공동으로 폴리이미드 구조를 형성하고 있고, n 및 m은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다);

화학식 3



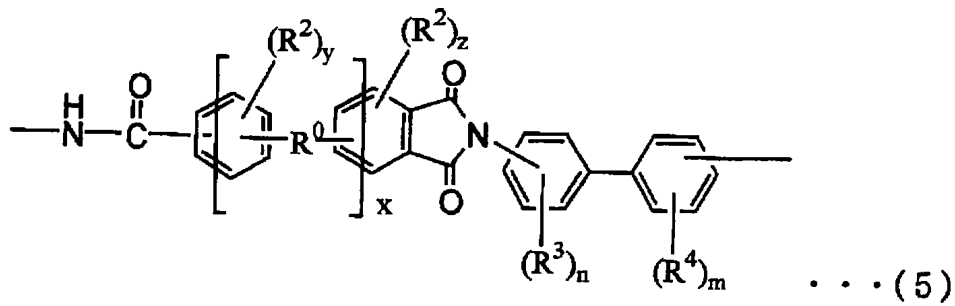
(단, 상기 식(3)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R², R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다);

화학식 4



(단, 상기 식(4)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R², R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다);

화학식 5



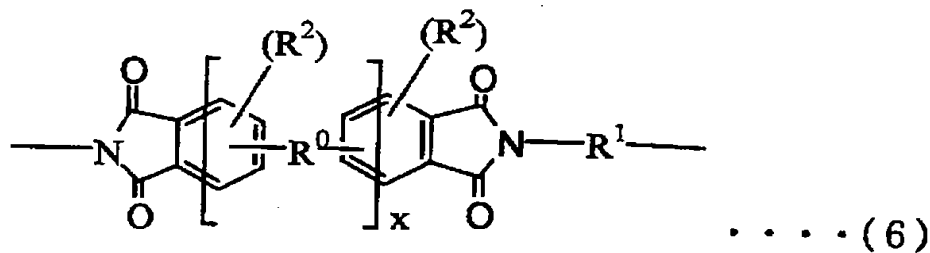
(단, 상기 식(5)에서, R^0 은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, $-SO_2$ -기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m 은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, y 는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z 는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다).

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

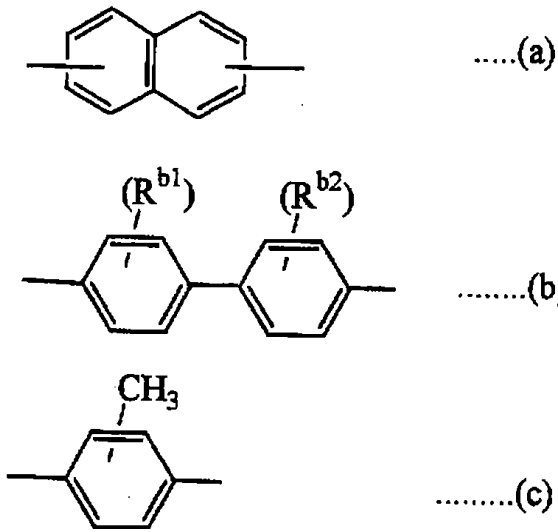
상기 기재층을 형성하는 수지가, 식(1)로 표시되는 구조와, 하기 식(6) 또는 식(7)로 표시되는 구조의 공중합체인 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판;

화학식 6



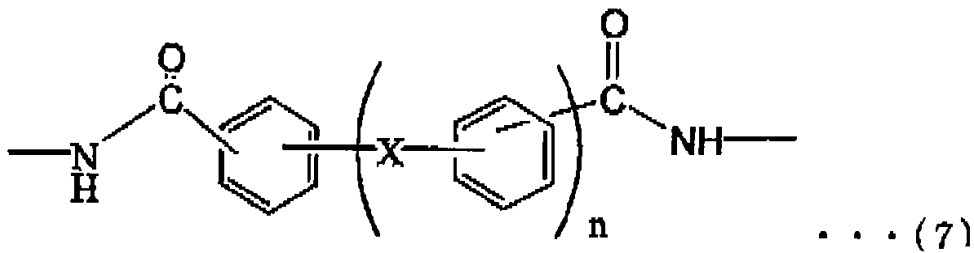
(상기 식(6)에서, R^0 은 $-CO$ -기, $-SO_2$ -기, 또는 단일 결합이고, R^1 은 각각 독립적이며 하기 식(a), 식(b), 식(c)로 표시되는 어느 하나의 기이며, R^2 는 각각 독립적이며 수소 원자, 메틸기, 에틸기 중 어느 하나이며, x 는 0 또는 1이다);

화학식 7



(상기 식(a), 식(b), 식(c)에서, R^{b1} , R^{b2} 는 각각 독립적이며 수소 원자, 메틸기, 에틸기 중 어느 하나이다);

화학식 8



단, 상기 식(7)에서, X는 산소 원자, -CO-기, -SO₂-기, 또는 단일 결합을 나타내고, n은 0 또는 1이다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해 동박의 M면에 기재층이 직접 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해 동박의 M면에 조면(粗面)화 처리를 실시한 후, 기재층을 형성하는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해 동박의 M면의 표면 조도가 S면의 표면 조도보다 낮은 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 전해 동박의 평균 두께가 5 내지 18 μ m의 범위내에 있고, 또한 상기 전해 동박을 형성하는 동결정 입자의 적어도 일부가 전해 동박의 평균 두께보다 긴 입자경을 갖는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 기재층과 전해 동박으로 이루어지는 적층체가 300℃를 넘는 온도에 10분간 이상 노출되는 열이력을 갖지 않은 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 12

제2항에 있어서,

상기 적층체를 형성하는 전해 동박의 항장력이 적층체를 형성하기 전의 전해 동박의 항장력에 대해 85% 이상이며, 적층체를 형성한 후의 항장력이 30kg/cm² 이상인 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 기재층과 전해 동박으로 이루어지는 적층체에, 전자 부품을 실장하기 위한 디바이스 홀이 형성되어 있지 않은 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 14

제2항에 있어서,

상기 기재층의 두께가 30 내지 45μm의 범위내에 있고, 상기 전해 동박의 두께가 5 내지 18μm의 범위내에 있어, 상기 적층체의 두께가 35 내지 60μm의 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재층은, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 함유하는 도포액을 전해 동박의 M면에 도포하고 300℃ 이하의 온도로 가열하여 형성되는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 16

제2항에 있어서,

상기 기재층의 선팅창계수(Lc-p)가 5 내지 30ppm/K의 범위내에 있고, 전해 동박의 선팅창계수(Lc-C=10 내지 20ppm/K)에 대한 기재층의 선팅창계수(Lc-p)=[(Lc-p)/(Lc-C)]가 0.99 내지 1.4의 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가요성 프린트 배선 기판은, 기재층에 전자 부품을 실장하기 위한 디바이스 홀이 형성되어 있지 않으며, 전자 부품을 실장할 때에 기재층의 이면측으로부터 기재층을 형성하는 수지 필름에 본딩 틀을 맞대고, 기재층을 형성하는 수지 필름을 통해 배선 패턴의 리드부를 가열하여 전자 부품을 실장한 기판인 것을 특징으로 하는 가요성 프린트 배선 기판.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 가요성 프린트 배선 기판에 형성되어 있는 배선 패턴의 리드부에 전자 부품이 전기적으로 접속되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은, 절연 필름으로서 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재 필름을 이용한 가요성 프린트 배선 기판 및 반도체 장치에 관한 것이다. 더 자세하게는 본 발명은, 절연 기재로서 광범위하게 사용되어 온 폴리이미드 필름을 대신하여 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재 필름을 이용하여 형성된 가요성 프린트 배선 기판 및 반도체 장치에 관한 것이다.

배경기술

<2> 전자 부품을 실장하기 위해, 가요성을 갖는 프린트 배선 기판이 사용되고 있다. 이와 같은 가요성을 갖는 프린트 배선 기판은, 일반적으로, 폴리이미드 필름과 같은 절연성을 갖는 가요성 필름과 전해 동박과 같은 도전성 금속박의 적층체를 형성하고, 이 적층체의 표면에 있는 도전성 금속박의 표면에 감광성 수지층을 형성하고, 이 감광성 수지층을 원하는 형상으로 노광·감광하여 감광성 수지의 경화체로 이루어지는 패턴을 형성하고, 이 패턴을 마스크재로 하여 도전성 금속박을 에칭함으로써 형성되고 있다.

<3> 그리고, 최근의 프린트 배선 기판에서는, 보다 높은 밀도로 전자 부품을 실장하기 위해, 종래와 같이 절연성을 갖는 가요성 필름에 전자 부품을 실장하기 위한 디바이스 홀을 형성하지 않고, 절연 필름을 얇게 형성하고, 이 얇은 절연 필름을 사이에 두고 본딩 톨을 이용하여 프린트 배선 기판에 형성된 리드와 전자 부품에 형성된 범프 전극을 가열하여 프린트 배선 기판에 전자 부품이 실장되고 있다. 이와 같은 본딩 방법에 이용되는 프린트 배선 기판은, 디바이스 홀을 형성한 프린트 배선 기판 등과 구별되고 있으며, 일반적으로 COF(Chip On Film) 기판이라고 불리고 있다.

<4> 이와 같은 COF 기판에서는, 전자 부품을 실장할 때에 사용되는 본딩 톨을 COF 기판의 이면측으로부터 맞대고, COF 기판의 표면에 형성된 리드를 가열하여 전자 부품에 형성된 범프 전극과 리드의 전기적인 접촉을 도모하고 있으므로, 절연 필름으로서 사용되는 수지에는 높은 내열성이 요구되어, 실제로 COF 기판을 형성하는 절연 필름으로서, 수지 중에서 가장 내열성이 높다고 여겨지는 폴리이미드가 사용되고 있다.

<5> 이와 같이 COF 기판의 절연 필름으로서 사용되는 폴리이미드는, 매우 뛰어난 내열성을 가져, 내열성의 면에서 보면 프린트 배선 기판의 기재 필름으로서 이 이상 뛰어난 수지는 없다고 생각되고 있다.

<6> 그러나, 폴리이미드 수지는, 대부분의 용제에 대해 용해성을 나타내지 않고, 따라서, 폴리이미드 필름을 제조할 때에는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF) 등에 대해 조금 용해성을 나타내는 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산을, DMF 등의 용매에 용해 혹은 분산시켜 필름상으로 하여 소성함으로써 즉시 폴리아믹산의 폐환 반응을 행하여 폴리이미드 필름으로 할 필요가 있었다. 또한, 폴리이미드 필름은, 전술한 바와 같이 폴리아믹산을 소성하여 폐환시킬 필요가 있기 때문에, 이와 같이 폴리이미드는 매우 뛰어난 내열성을 갖고 있지만, 소성할 때에 두께에 제약이 있어, 단독으로 폴리이미드 필름을 제조할 때에는 그다지 얇은 폴리이미드 필름을 제조하지 못하고, 또한 너무 두꺼워지면 전체적으로 균일하게 이미드화 반응이 진행되기 어렵다는 문제도 있다.

<7> 또한, 특히 요즈음의 프린트 배선 기판에서는, 절연성 필름을 더욱 얇게 하는 경향이 있어, 절연 필름의 두께가 10 μ m를 밀도는 등 매우 얇은 절연 필름을 갖는 프린트 배선 기판이 사용되고 있다. 이와 같은 매우 얇은 절연 필름을 폴리이미드 필름으로 제조하는 경우에는, 이러한 얇은 폴리이미드 필름을 제조하는 것은 단독으로는 매우 곤란하므로, 일반적으로, 도전성 금속박의 표면에 폴리아믹산의 DMF 용액(혹은 분산액)을 도포하고, 도전성 금속박과 함께 360 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 소성하여 도전성 금속박의 표면에서 폴리아믹산의 폐환 반응을 행하여, 도전성 금속박과 폴리이미드층으로 이루어지는 2층 구성의 적층체(CCL)를 제조하고, 계속해서, 도전성 금속박을 선택적으로 에칭함으로써 배선 패턴을 형성하고 있다. 한편, 이와 같은 적층체를 제조하는데 있어서는, 도전성 금속박의 표면에 폴리아믹산을 함유하는 도포액을 도포하므로, 도전성 금속박에 디바이스 홀 등의 관통공을 형성할 수 없다.

<8> 상기와 같이 하여 2층 구성의 적층체를 형성하려면, 도포된 폴리아믹산의 폐환 반응을 신속하게 진행시켜 폴리이미드층을 형성하기 위해, 폴리아믹산의 폐환 반응이 안정적으로 진행되는 360 $^{\circ}$ C 이상의 온도로 적층체를 가열할 필요가 있다. 그런데, 상기와 같은 적층체에는, 도전성 금속박이 적층되어 있으며, 이 도전성 금속박이 예를 들어 전해 동박인 경우, 이 전해 동박은 전해액으로부터 석출된 다수의 동입자의 집합이다. 이러한 금속 입자의 집합체인 전해 동박에서는, 금속의 용점보다 낮은 용점인 상기 폴리아믹산의 폐환 반응시의 가열에 의해서도 재결정화가 일어나는 경우가 있다. 이와 같이 전해 동박 중에서의 동의 재결정화에 의해 전해 동박의 특성이 현저하게 변동하는 경우가 있어, 재결정화에 의해 동의 결정 구조가 변화하면, 이 동박이 갖고 있는 물리적 특성,

화학적 특성, 전기적 특성 등에 현저한 변화가 발생하는 경우가 있다.

- <9> 그런데, 전기 절연성을 갖는 내열성 수지로서 폴리아미드이미드가 알려져 있으며, 프린트 배선 기판의 절연 필름 형성 수지로서 예로부터 제안되어 오고 있다. 이 폴리아미드이미드 수지는, 260℃ 이상의 내열성을 가지면서도 열가소성이기 때문에, 본딩, 솔더 리플로우 등의 고온 가열 공정을 거칠 필요가 있는 프린트 배선 기판의 절연 필름으로서 사용되기까지 이르지 못했다.
- <10> 그러나, 요즈음의 폴리아미드이미드 필름의 개량, 전자 부품 실장시의 기술 변화 등에 의해, 폴리아미드이미드의 용도에 있어서 전자 부품을 실장할 때의 필름 캐리어의 절연 필름으로서 사용하는 길이 열리고 있다.
- <11> 예를 들어 일본 특허공개 2005-325329호 공보(특허 문헌 1)에는, 특정한 식으로 표시되는 폴리아미드이미드를 이용한 금속박 적층체가 개시되어 있다. 이와 같은 특허 문헌 1에 개시되어 있는 폴리아미드이미드는, 2층 구성의 프린트 배선 기판으로서도 사용할 수 있는 것이 기재되어 있다.
- <12> 그런데, 상기와 같은 절연 필름이 되는 합성 수지 재료의 개량과는 별도로, 사용하는 전해 동박에 관해서도 여러 가지의 개량이 이루어지고 있다. 즉, 종래 전해 동박액에 아교 등을 배합하여 형성되는 입자의 크기를 조정하여 조밀한 전해 동박을 제조하였는데, 이러한 조밀한 입자가 집합된 전해 동박은 매우 표면 상태가 좋아, 양호한 배선 기판을 형성할 수 있는 것이 개시되어 있다(예를 들어, 특허 문헌 2; WO2006/106956A1호 팜플렛 등).
- <13> 이 특허 문헌 2에 기재되어 있는 전해 동박은, 종래의 전해 동박과는 달리 석출되는 동입자의 입자경을 조정하여 석출면의 표면 조도를 낮게 하고, 나아가서 전해 동박의 석출면 전체의 기복 등도 낮게 억제하여, 표면 조도가 현저히 낮게 제어된 동박이다. 이와 같은 낮은 표면 조도의 전해 동박을 사용함으로써, 더욱 피치폭이 좁은 프린트 배선 기판을 제조할 수 있게 되지만, 이와 같은 전해 동박의 표면 상태는, 전해 동박을 구성하는 동입자의 결정 구조가 재결정화에 의해 변화하면, 그 변화는 전해 동박의 표면 상태에도 영향을 줄지도 모른다. 또한, 상기의 인용 문헌 2에 기재된 전해 동박은, 전술한 바와 같이 동의 결정 입자경이 큰 것으로부터, 인장 강도 등의 기계적 특성에도 뛰어나지만, 가열에 의한 재결정화에 의해 이러한 특성이 손상될 것도 염려된다.
- <14> 또한, 특허 문헌 3(특허 제3097704호 공보)에는, 특정한 비페닐 골격을 갖는 폴리아미드이미드 수지가 개시되어 있지만, 내(耐)알칼리성, 내(耐)산성 등의 내약품성 및 내열성에 있어서, 가요성 프린트 배선 기판의 절연층을 형성하는 수지로서 충분하다고는 할 수 없다.
- <15> 이와 같이 종래의 가요성 프린트 배선 기판은, 절연층을 형성하는 수지가 폴리이미드로서 극히 높은 내열성을 갖고 있지만, 내약품성 등의 특성에 있어서 충분하다고는 할 수 없고, 특히 배선 패턴을 형성하는 동박의 결정 직경을 바꾸어 더욱 치밀한 배선 패턴을 형성하려고 하면, 종래부터 사용되고 있는 폴리이미드 수지로는 충분한 특성을 얻을 수 없다. 또한, 일반적인 폴리아미드이미드 수지, 나아가서 인용 문헌 3에 기재되어 있는 폴리아미드이미드를 이용하였다고 해도, 예정하고 있는 특성을 얻을 수 없다는 문제가 있다.
- <16> [특허 문헌 1] 일본 특허공개 2005-325329호 공보
- <17> [특허 문헌 2] WO 2006/106956 A1호 팜플렛
- <18> [특허 문헌 3] 특허 제3097704호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <19> 본 발명은, 절연층에 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 이용한 가요성 프린트 배선 기판을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.
- <20> 특히 본 발명은, 기계적 특성, 내열성 등의 여러 특성이 뛰어난 가요성 프린트 배선 기판으로서, 절연층이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층인 가요성 프린트 배선 기판을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.
- <21> 또한 본 발명은, 상기와 같은 가요성 프린트 배선 기판을 이용한 반도체 장치를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

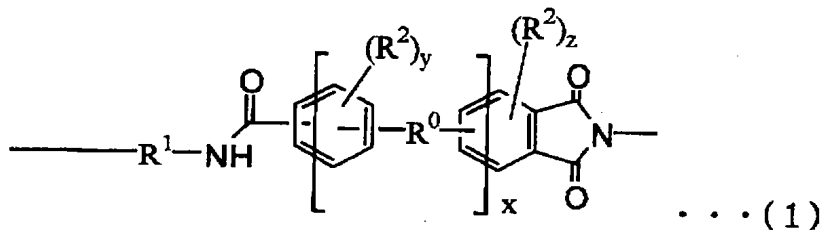
과제 해결수단

- <22> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는

기재층의 표면에, 표면 조도가 상이한 S면과 M면을 갖고, 상기 M면의 표면 조도가 5 μm 이하인 전해 동박이 직접 적층되어 이루어지는 적층체의 전해 동박이 에칭 처리되어 배선 패턴을 형성하고 있는 것을 특징으로 하고 있다.

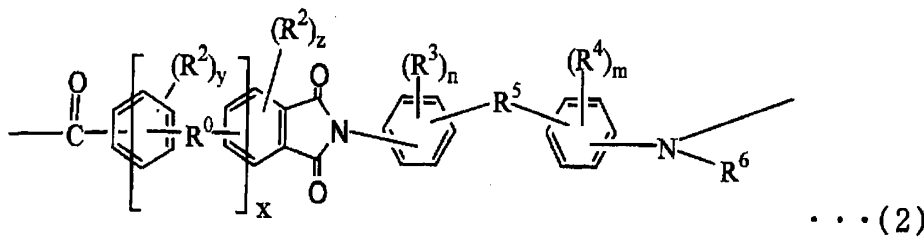
- <23> 또한, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층의 표면에, 표면 조도가 상이한 S면과 M면을 갖고, 석출면인 M면의 표면 조도(Rzjis)가 1.0 μm 미만이며, 또한, M면의 광택도[Gs(60°)]가 400 이상인 전해 동박이 직접 적층되어 이루어지는 적층체의 전해 동박이 에칭 처리되어 배선 패턴을 형성하고 있는 것을 특징으로 하고 있다.
- <24> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판에 있어서, 상기 기재층을 형성하는 수지는 방향족 디이소시아네이트와, 방향족 트리카복실산 또는 그 무수물과, 방향족 디카복실산 또는 그 무수물 및/또는 방향족 테트라카복실산 또는 그 무수물로 형성되는, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조를 갖는 수지인 것이 바람직하다.
- <25> 또한, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판에 있어서, 상기 기재층을 형성하는 수지 내부에 하기 식(1)로 표시되는 구조가 형성되어 있는 것이 바람직하다.

화학식 9



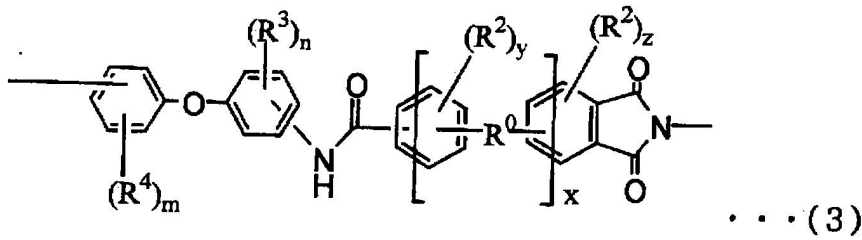
- <26>
- <27> 단, 상기 식(1)에서, R⁰은 2가(價)의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R¹은 지방족 탄화수소기를 가질 수도 있는 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, R²는 각각 독립적이며 1가(價)의 탄화수소기를 나타내고, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다.
- <28> 또한, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판에 있어서, 상기 기재층을 형성하는 수지 내부에, 하기 식(2) 내지 식(5)로 표시되는 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 구조가 형성되어 있는 것이 바람직하다.

화학식 10



- <29>
- <30> 단, 상기 식(2)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R², R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, R⁵는 2가의 탄화수소기를 나타내고, R⁶은 수소 원자 또는 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내거나 혹은 N과 공동으로 폴리이미드 구조를 형성하고 있고, n 및 m은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다.

화학식 11

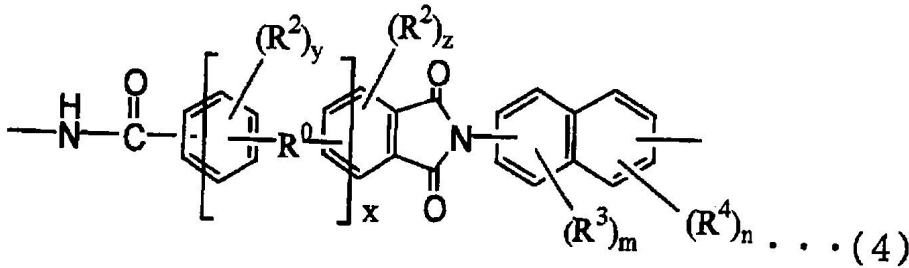


<31>

<32>

단, 상기 식(3)에서, R^0 은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, $-SO_2$ -기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m 은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x 는 0 또는 1이고, y 는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z 는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다.

화학식 12

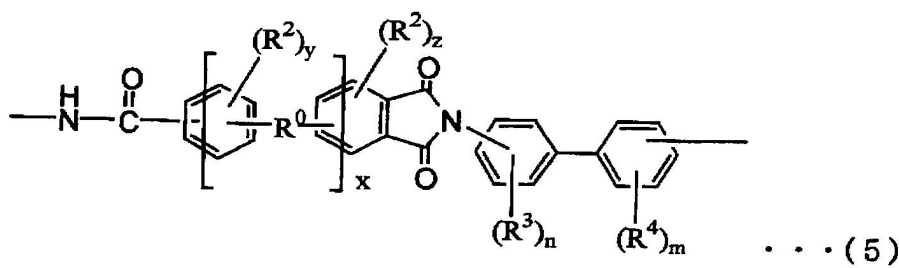


<33>

<34>

단, 상기 식(4)에서, R^0 은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, $-SO_2$ -기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m 은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x 는 0 또는 1이고, y 는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z 는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다.

화학식 13



<35>

<36>

단, 상기 식(5)에서, R^0 은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, $-SO_2$ -기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m 은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, y 는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z 는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다.

효과

<37>

본 발명의 개요성 프린트 배선 기판은, 절연층으로서, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층을 갖는다. 여기에서 사용되는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 높은 내열성을 갖고 있음에도 불구하고, 약 250℃ 정도의 온도에서 제막(製膜)할 수 있다. 이는 종래부터 절연 필름에 사용되고 있던 폴리이미드의 소성 온도보다 약 100℃ 정도 낮은 온도이다. 따라서, 전술한 낮은 표면 조도의 전해 동박에 상기 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 함유하는 도포액을

도포하고 제막하여 절연 필름을 형성한 경우라도, 제막시의 가열에 의해 전해 동박 속의 동입자가 거의 재결정화되지 않고 이 전해 동박이 본래 가지고 있는 뛰어난 특성이 유지된다.

- <38> 또한, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 열가소성이지만 용점 혹은 연화점이 매우 높고, COF 기관과 같이 절연층을 통해 절연층의 이면측으로부터 표면에 있는 리드 및 전자 부품에 형성된 범프 전극을 가열하여 전기적으로 접합하여도, 이 가열에 의해 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층인 절연층이 손상되지 않는다.
- <39> 또한 상기 기재층은, 선펡창울을 거의 동박과 동등하게 할 수 있으므로, 선펡창울의 차이에 의한 프린트 배선 기관의 변형 등도 생기기 어렵다.
- <40> 또한, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 내약품성이 뛰어나, 프린트 배선 기관의 제조 공정에서, 예를 들어 표면 세정 등을 위해 강알칼리 세정액과 접촉하여도, 상기 프린트 배선 기관의 절연 필름이 변성(變性)되지 않기 때문에, 세정력이 강한 보다 강알칼리의 세정액과 접촉시킬 수도 있으며, 강알칼리 세정액과의 접촉을 단시간으로 하여 효율적으로 프린트 배선 기관을 제조할 수 있다. 또한, 알칼리 세정제와의 접촉 시간이 짧기 때문에, 프린트 배선 기관에 알칼리 세정제에 의한 영향이 거의 인정되지 않는다.
- <41> 또한, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층에 금속층을 적층하여도 폴리이미드로 이루어지는 기재층에 비해, 적층된 금속이 기재층내에 확산되기 어려워 기재층의 절연 특성이 변동하기 어렵다.
- <42> 또한 상기 수지는, 분자내에서의 이미드 구조와 아미드 구조의 비율을 조정함으로써, 흡수율, 내열성 및 성형성 등의 특성을 조정하는 것이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <43> 이하, 본 발명의 개요성 프린트 배선 기관에 대해 구체적으로 설명한다.
- <44> 본 발명의 개요성 프린트 배선 기관은, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 절연 필름과, 이 절연 필름의 표면에 배치된 전해 동박을 선택적으로 에칭함으로써 형성된 배선 패턴을 갖고 있다. 이 절연 필름은, 본 발명의 개요성 프린트 배선 기관에서 기재층이 되고, 또한 이 기재층은 절연층이기도 하다.
- <45> 본 발명의 개요성 프린트 배선 기관은, 절연층이 되는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층과 소정의 동박이 직접 적층된 적층체를 이용하여 형성된다.
- <46> 본 발명의 개요성 프린트 배선 기관에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 예를 들어 이소시아네이트법, 아민법(예; 산염화물법, 저온 용액 중합법, 실온 용액 중합법) 등의 방법에 의해 제조할 수 있지만, 본 발명에서 이용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 방향족 디이소시아네이트와, 방향족 트리카복실산 또는 그 무수물과, 방향족 디카복실산 또는 그 무수물 및/또는 방향족 테트라카복실산 또는 그 무수물로 형성할 수 있다. 특히, 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 유기 용매에 가용성인 것이 바람직하고, 공업적으로는 중합시의 반응 용매를 그대로 도포액의 유기 용매로 할 수 있는 이소시아네이트법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- <47> 이소시아네이트법의 경우, 원료가 되는 트리멜리트산 무수물, 방향족 디카복실산, 방향족 테트라카복실산 이무수물 등과 방향족 디이소시아네이트 화합물을 유기 용매 중에서 반응시킴으로써 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 제조할 수 있다. 이 반응은 카복실산기와 이소시아네이트기가 대략 화학량론적으로 반응하므로, 제조하고자 하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지의 조성에 맞추어 준비 원료의 양을 설정할 수 있다.
- <48> 여기에서 사용되는 방향족 디이소시아네이트의 예로서는, 4,4'-비스(3-톨릴렌)디이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이트비페닐, 1,4-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 2,6-나프탈렌 디이소시아네이트, 2,7-나프탈렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐 메탄 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, p-자일렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐에테르 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다.
- <49> 또한, 방향족 트리카복실산 또는 그 무수물의 예로서는, 트리멜리트산 또는 그 무수물, 디페닐에테르 트리카복

실산 또는 그 무수물, 디페닐술폰-트리카복실산 또는 그 무수물, 벤조페논 트리카복실산 또는 그 무수물, 나프탈렌-1,2,4-트리카복실산 또는 그 무수물, 나아가서 이들의 에스테르 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이 방향족 트리카복실산의 일부는, 부탄-1,2,4-트리카복실산 또는 그 무수물 등의 지방족 트리카복실산류, 그 무수물, 에스테르화물로 치환할 수도 있다.

<50> 또한, 방향족 디카복실산 또는 그 무수물의 예로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 비페닐 디카복실산, 디페닐에테르 디카복실산, 디페닐술폰 디카복실산 등 및 이들의 무수물을 들 수 있다. 이들은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이 방향족 디카복실산의 일부는, 아디프산, 아젤라인산, 세바신산 등의 지방족 디카복실산, 그 산 무수물, 에스테르화물, 시클로헥산-4,4'-디카복실산 등의 지방족 고리 디카복실산, 그 산 무수물, 에스테르화물 등으로 치환되어 있어도 무방하다.

<51> 또한, 방향족 테트라카복실산 또는 그 무수물의 예로서는, 피로멜리트산 또는 그 이무수물, 벤조페논 테트라카복실산 또는 그 이무수물, 비페닐 테트라카복실산 또는 그 이무수물, 디페닐에테르-3,3',4,4'-테트라카복실산 또는 그 이무수물, 에틸렌글리콜 비스안하이드로 트리멜리테이트 등을 들 수 있다. 또한, 이 방향족 테트라카복실산의 일부는, 부탄-1,2,3,4-테트라카복실산과 같은 지방족 테트라카복실산, 그 산 무수물, 에스테르화물 시클로헥탄-1,2,3,4-테트라카복실산-무수물, 이무수물, 에스테르화물 등으로 치환되어 있어도 무방하다. 이들은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다.

<52> 상기한 반응은, 유기 용매 중에서 상기 성분을 통상적으로는 10 내지 200℃의 범위내의 온도에서 1시간 내지 24시간 반응시킴으로써 얻어진다. 이 반응시에는, 디이소시아네이트와 카복실산의 반응에 대한 촉매로서, 예를 들어 3급 아민류, 알칼리 금속 화합물, 알칼리토류 금속 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

<53> 또한, 아민법의 경우는 원료가 되는 무수트리멜리트산 염화물, 방향족 디카복실산 염화물, 방향족 테트라카복실산 이무수물, 및 방향족 디아민을 유기 용매 중에서 대략 화학량론적 분량으로 반응시킴으로써 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 제조할 수 있다. 여기에서 사용할 수 있는 방향족 테트라카복실산 무수물의 예로서는, 아민법의 경우는, 원료로서 무수 트리멜리트산 염화물, 방향족 디카복실산 염화물, 방향족 테트라카복실산 이무수물, 및 방향족 디아민을 유기 용매 속에서 대략 화학량론적 분량으로 반응시킴으로써 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 얻을 수 있다. 여기에서, 방향족 테트라카복실산 무수물로서는, 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논 테트라카복실산 이무수물, 비페닐 테트라카복실산 이무수물, 디페닐 에테르-3,3',4,4'-테트라카복실산, 에틸렌글리콜 비스안하이드로 트리멜리테이트 등을, 방향족 디카복실산 염화물로서는, 테레프탈산 염화물, 이소프탈산 염화물, 비페닐 디카복실산 염화물, 디페닐에테르 디카복실산 염화물, 디페닐술폰 디카복실산 염화물 등을, 방향족 디아민으로서 1,4-나프탈렌 디아민, 1,5-나프탈렌 디아민, 2,6-나프탈렌 디아민, 2,7-나프탈렌 디아민 등을 사용할 수 있다. 이들 성분은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다.

<54> 상기한 아민법에 따른 반응은, 유기 용매 속에서 0℃ 내지 100℃에서 1시간 내지 24시간 정도가 바람직하다.

<55> 상기한 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 예를 들어 이소시아네이트법으로 제조하는 경우에 사용되는 유기 용매는, 상기 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 용해할 수 있는 유기 용매이다. 이와 같은 유기 용매의 예로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 테트라메틸우레아, 술폴란, 디메틸술폰, γ-부틸락톤, 시클로헥산온, 시크로헥탄온을 들 수 있다. 이들 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰이 바람직하다. 한편, 본 발명에서는, 상기와 같이 적합한 유기 용매의 일부를 톨루엔, 자일렌 등의 탄화수소계 유기 용매, 디글라임, 트리글라임, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르계 유기 용매, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 유기 용매로 치환하여도 무방하다.

<56> 한편, 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 제조할 때에는, 상기의 성분 외에, 산 성분으로서 이하와 같은 성분을 배합할 수 있다.

<57> 예를 들면 트리카복실산 성분으로서, 디페닐에테르-3,3',4'-트리카복실산, 디페닐술폰-3,3',4'-트리카복실산, 벤조페논-3,3'-4'-트리카복실산, 나프탈렌-1,2,4-트리카복실산, 부탄-1,2,4-트리카복실산 등의 트리카복실산 등의 일무수물, 에스테르화물 등을 들 수 있다. 이들은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다.

<58> 또한 본 발명에서는, 상기 디이소시아네이트 화합물과 함께, 혹은, 아민법에서는 디이소시아네이트 화합물 대신에 아민류를 사용할 수 있다.

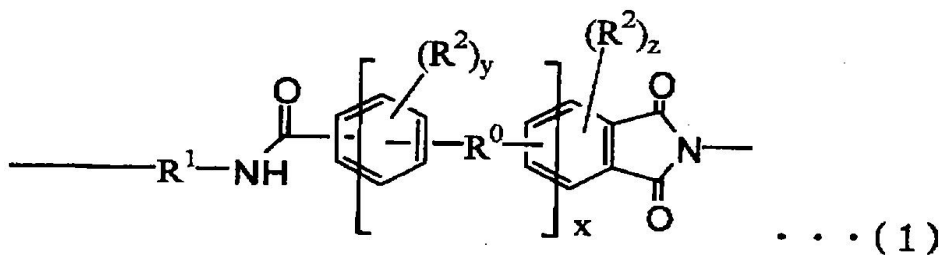
<59> 본 발명에서 사용할 수 있는 아민류의 예로서는, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비

페닐, 3,3'-디에톡시-4,4'-디아미노비페닐, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 2,6-톨릴렌 디아민, 2,4-톨릴렌 디아민, 4,4'-디아미노 디페닐설파이드, 3,3'-디아미노 디페닐설파이드, 4,4'-디아미노 디페닐프로판, 3,3'-디아미노 디페닐프로판, 3,3'-디아미노 디페닐메탄, 4,4'-디아미노 디페닐메탄, p-자일렌 디아민, m-자일렌 디아민, 2,2'-비스(4-아미노 페닐)프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 테트라메틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 이소포론 디아민, 4,4'-디시클로헥실메탄 디아민, 시클로헥산-1,4-디아민, 디아미노실록산을 들 수 있다. 이들은 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 한편, 상기 아민류에 대응하는 디이소시아네이트를 사용할 수 있는 것은 물론이다.

<60> 이와 같이 하여 얻어진 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지의 분자량은, N-메틸-2-피롤리돈 중(폴리머 농도 0.5g/dl), 30℃에서 측정된 것을 대수(對數) 점도로 하여, 0.3 내지 2.5dl/g에 상당하는 것이 바람직하고, 특히 0.3 내지 2.0dl/g에 상당하는 것이 바람직하다. 상대 점도가 상기의 규정을 밀도는 수지를 이용하여도 충분한 기계적 특성을 갖는 필름을 형성하기 어렵고, 또한 상기의 규정을 웃도는 대수 점도를 갖는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 용해한 유기 용매 용액의 점도는 현저하게 높아져 도포 가공이 곤란하게 된다.

<61> 본 발명의 개요성 프린트 배선 기관의 절연층인 기재층은, 예를 들어, 전술한 바와 같이 하여 얻어진 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로서, 통상적으로는 그 분자내에 이하의 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 폴리머이다.

화학식 14



<62> 단, 상기 식(1)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R¹은 지방족 탄화수소기를 가질 수도 있는 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, R²는 각각 독립적이며 1가의 탄화수소기를 나타내며, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다.

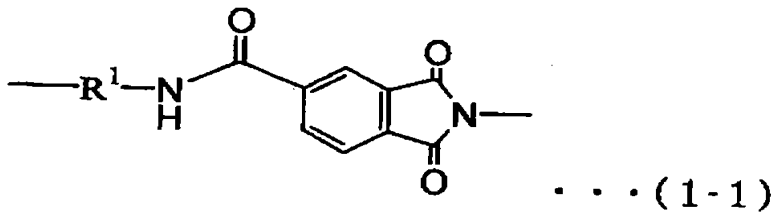
<64> 본 발명에서 사용하는 상기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 수지는, 식(1)에서, x가 0인 경우보다 x가 1인 경우가 흡수율이 낮아지는 경향이 있다. 특히 R⁰이 2가의 탄화수소기인 경우에 흡수율이 낮아지기 쉽다. 여기에서 R⁰이 2가의 탄화수소기인 경우의 예로서는, -(CH₂)-, -C(CH₃)₂- 등을 들 수 있다.

<65> 또한, 상기 식(1)에서, R¹은 2가의 방향족 탄화수소기이며, 이 R¹이 지방족 탄화수소기를 갖고 있어도 된다. 즉, 방향족 고리에 있는 수소 원자가 메틸기 등의 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, 또한 2개 또는 3개 이상의 방향족 고리가 메틸렌기와 같은 2가의 지방족 탄화수소기로 결합되어 있어도 무방하다. 이 R¹에 포함되는 방향족 고리의 수가 많아짐에 따라 흡수율이 저하되는 경향이 있을 뿐만 아니라, 유기 용매에 용해되기 쉬워지는 경향이 있다.

<66> 또한, 식(1)에서, R²의 예로서는, 메틸기, 에틸기와 같은 1가의 탄화수소기이며, 이와 같은 R²가 존재하면 그 부분이 벌키(bulky)하게 되므로 용제에 용해되기 쉬워지고, 또한 수지의 결정성을 조정할 수 있다.

<67> 특히 본 발명에서는, 상기 식(1)로 표시되는 골격이, 다음 식(1-1) 또는 식(1-2)로 표시되는 골격을 갖고 있는 것이 바람직하다.

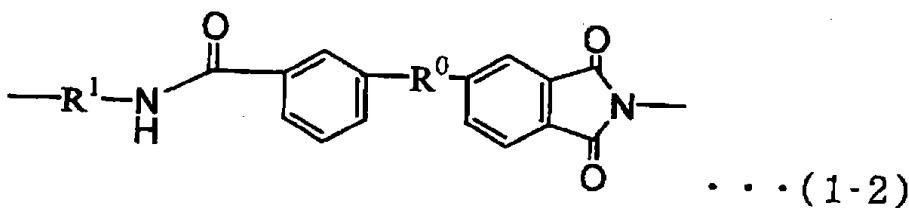
화학식 15



<68>

<69> 상기 식(1-1)에서, R¹은 지방족 탄화수소기를 가질 수도 있는 2가의 방향족 탄화수소기이다.

화학식 16



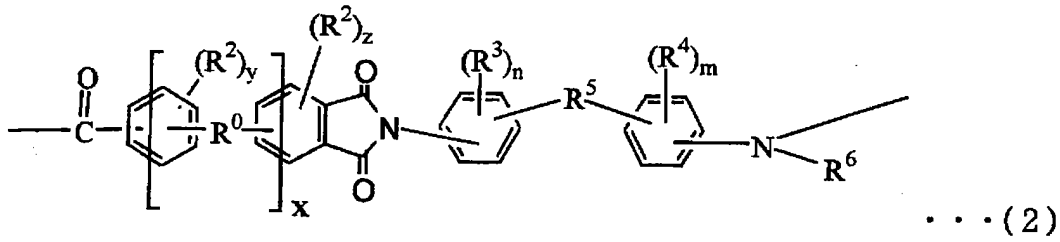
<70>

<71> 상기 식(1-2)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R¹은 지방족 탄화수소기를 가질 수도 있는 2가의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 본 발명에서는, 식(1-2)에서의 R⁰이, 메틸렌기, 에틸렌기, 디메틸 메틸렌기와 같은 2가의 탄화수소기, 산소 원자, 단일 결합 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

<72> 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 상기 식(1)로 표시되는 구조를 기본 골격으로 하는 수지이며, 또한 바람직하게는 식(1-1) 및/또는 식(1-2)로 표시되는 구조를 갖는 것이다. 상기 식(1), 혹은 식(1-1), 식(1-2)로 표시되는 기본 골격에는, 아미드 구조와 이미드 구조가 1:1의 비율로 존재하고 있다. 이와 같은 기본 골격만으로 이루어지는 수지를 이용한다면, 본 발명에서 사용하는 표면 조도가 상이한 S면과 M면을 갖고, 석출면인 M면의 표면 조도(Rzjis)가 1.0 μ m 미만이며, 또한, M면의 광택도[Gs(60°)]가 400 이상인 전해 동박(저프로파일 전해 동박)을 적층하여도, 치밀한 배선 패턴을 형성하는 것이 매우 어려워, 본 발명에서는, 상기 식(1) 혹은 식(1-1) 및/또는 식(1-2)로 표시되는 구조를 가짐과 동시에, 이하에 나타내는 식(2) 내지 식(5), 나아가서 식(6) 내지 식(7)로 표시되는 구조를 갖는 수지를 사용한다.

<73> 즉, 본 발명에서 절연층이 되는 기재층을 형성하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지 중에는, 이하에 식(2) 내지 식(5)로 표시되는 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종류의 구조를 갖는 것이 바람직하고, 이와 같은 구조를 조합함으로써, 폴리이미드 수지와 같이 현저히 높은 내열성은 나타내지는 않지만, 열가소성 수지로서는 극히 높은 내열성을 갖고, 또한, 내알칼리성, 내산성 등의 내약품성에도 뛰어나 내열성, 내약품성, 전기적 특성 등의 밸런스가 좋아진다. 또한, 식(6) 내지 식(7)로 표시되는 구조가 조합됨으로써, 내열성이 향상될 뿐만 아니라 흡수율도 저하되는 경향이 있다. 게다가, 전해 동박을 원하는 패턴으로 에칭하여 배선 패턴을 형성할 때에, 형상이 매우 샤프한 배선 패턴을 형성할 수 있다. 특히 본 발명에서 사용하는 것과 같은, 입자 지름을 크게 하여 표면 조도가 낮은 전해 동박을 사용하여 배선 패턴을 형성하는 것에 의하여, 매우 정밀도가 높은 배선 패턴을 형성할 수 있다.

화학식 17

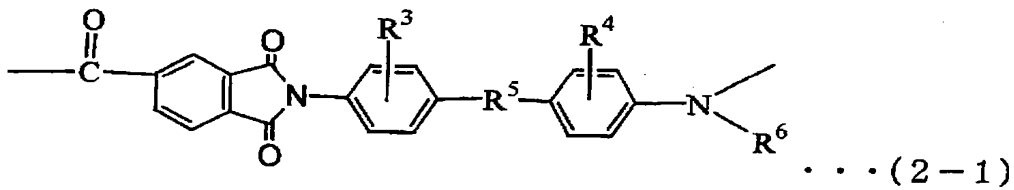


<74>

<75> 단, 상기 식(2)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R², R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, R⁵는 2가의 탄화수소기를 나타내고, R⁶은 수소 원자 또는 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내거나 혹은 N과 공동으로 폴리이미드 구조를 형성하고 있고, n 및 m은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다

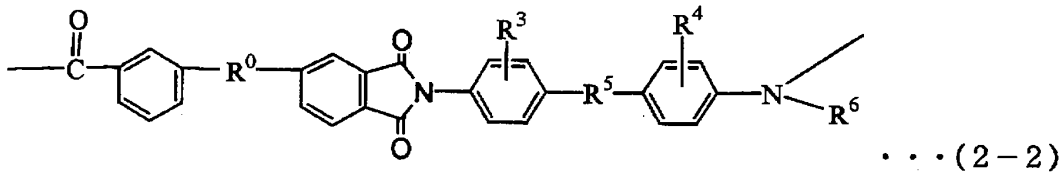
<76> 또한, 상기 식(2)로 표시되는 구조의 바람직한 예로서는, 하기 식(2-1) 및 식(2-2)로 표시되는 구조를 들 수 있다.

화학식 18



<77>

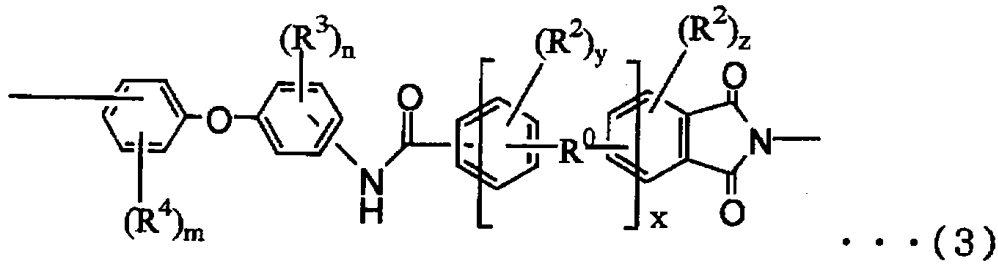
화학식 19



<78>

<79> 단, 상기 식(2-1) 및 (2-2)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 산소 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내는데, 이 R³, R⁴는 존재하고 있어도 되고 존재하지 않아도 무방하다. R³, R⁴가 존재하지 않는 경우에는 수소 원자가 결합되어 있다. R³, R⁴가 존재하는 경우에는 R⁵에 대해 방향족 고리의 오르토 자리 또는 메타 자리에 결합할 수 있지만, 메타 자리에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 또한, R⁵는 2가의 탄화수소기를 나타내고, R⁶은 수소 원자 또는 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내거나 혹은 N과 공동으로 이미드 구조를 형성하고 있다.

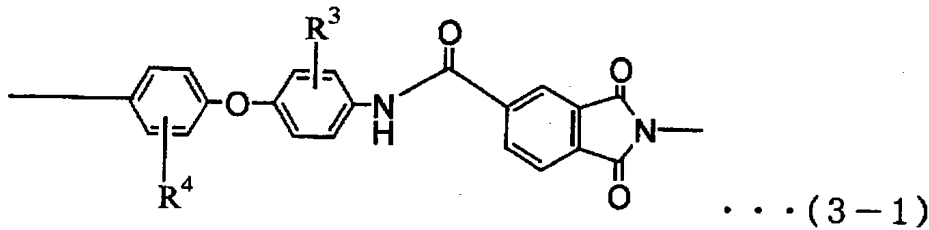
화학식 20



<80>

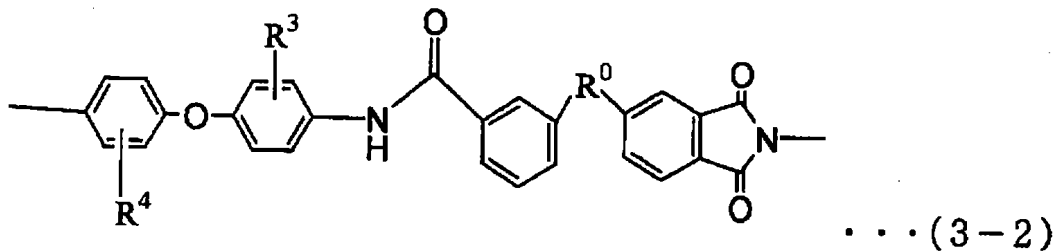
<81> 단, 상기 식(3)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R², R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x는 0 또는 1이고, y는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다

화학식 21



<82>

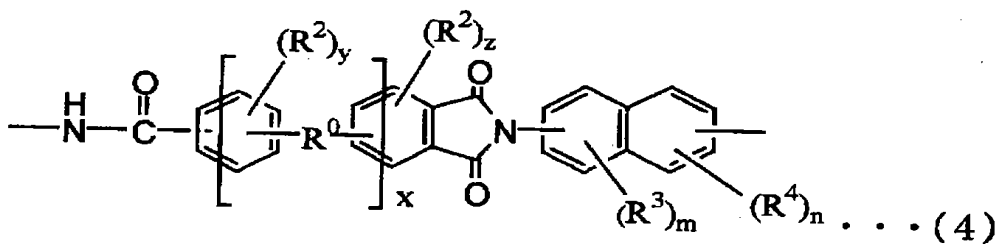
화학식 22



<83>

<84> 단, 상기 식(3-1) 및 식(3-2)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내는데, 이 R³, R⁴는 존재하고 있어도 되고 존재하지 않아도 무방하다. R³, R⁴가 존재하지 않는 경우에는 수소 원자가 결합되어 있다. R³, R⁴가 존재하는 경우에는 -O-에 대해 방향족 고리의 오르토 자리 또는 메타 자리에 결합할 수 있지만, 메타 자리에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

화학식 23

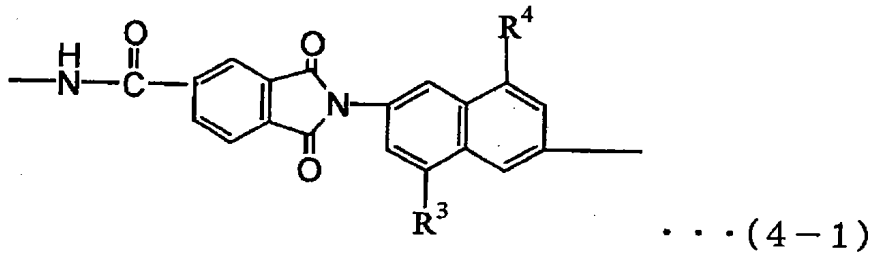


<85>

<86> 단, 상기 식(4)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, -SO₂-기, 단일 결합 중 어느 하나

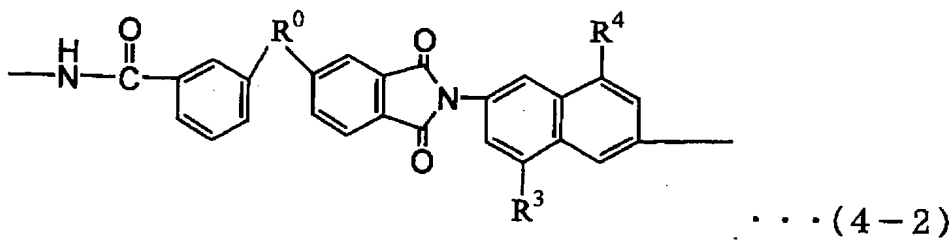
나를 나타내고, R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m 은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x 는 0 또는 1이고, y 는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z 는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다

화학식 24



<87>

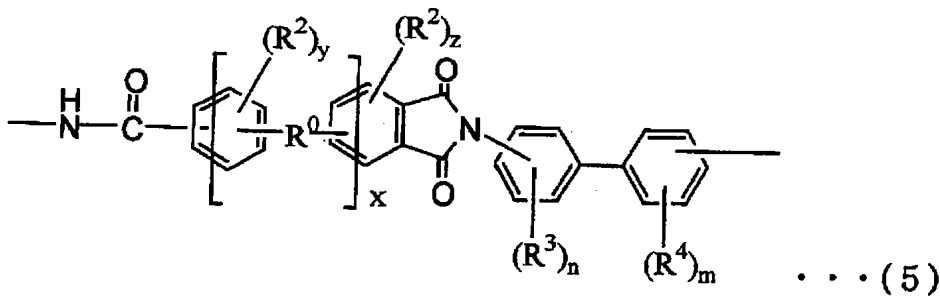
화학식 25



<88>

<89> 단, 상기 식(4-1) 및 식(4-2)에서, R^0 은 2가의 탄화수소기, $-SO_2$ -기, 산소 원자 중 어느 하나를 나타내는 것이 바람직하다. 또한, R^3 , R^4 는, 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내는데, R^3 , R^4 는 존재해도 존재하지 않아도 무방하다. R^3 , R^4 가 존재하지 않는 경우, 수소 원자가 결합하고 있다. 또한, R^3 , R^4 가 존재하는 경우의 치환기의 위치는 상기 식(4-1) 또는 식(4-2)인 것이 바람직하다.

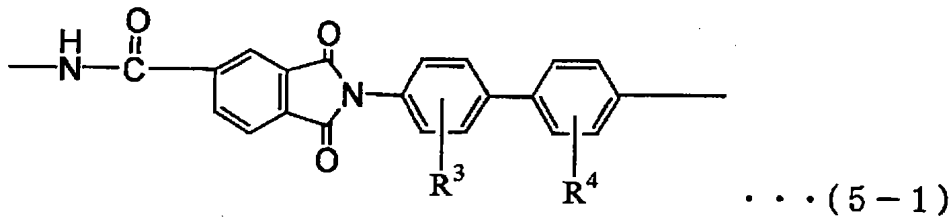
화학식 26



<90>

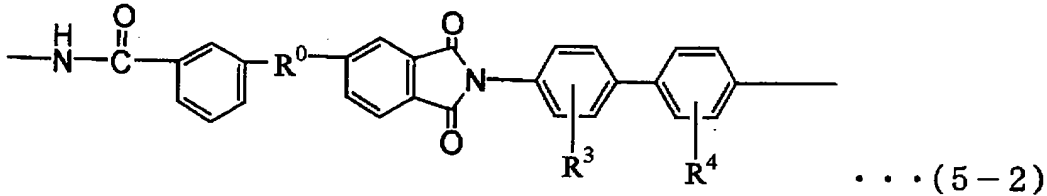
<91> 단, 상기 식(5)에서, R^0 은 2가의 탄화수소기, 카르보닐기, 산소 원자, 황 원자, $-SO_2$ -기, 단일 결합 중 어느 하나를 나타내고, R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, n 및 m 은 각각 독립적이며 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이고, x 는 0 또는 1이고, y 는 0, 1, 2, 3, 4 중 어느 하나이며, z 는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이다.

화학식 27



<92>

화학식 28



<93>

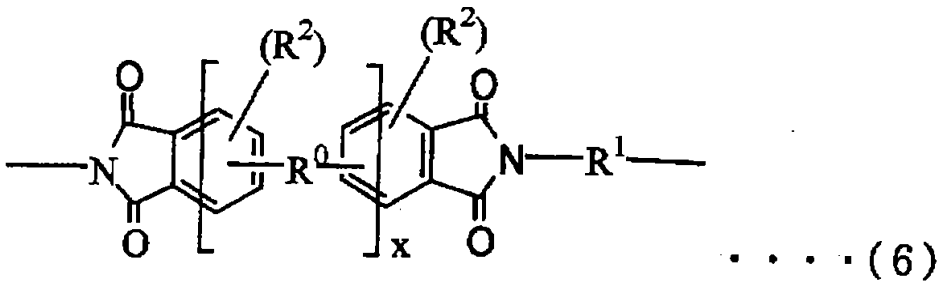
<94> 단, 상기 식(5-1) 및 식(5-2)에서, R⁰은 2가의 탄화수소기, -SO₂-기, 산소 원자 중 어느 하나를 나타내고, R³, R⁴는 각각 독립적이며 1가의 지방족 탄화수소기를 나타내는데, R³, R⁴는 존재해도 존재하지 않아도 무방하다. R³, R⁴가 존재하지 않는 경우, 수소 원자가 결합하고 있다. 또한, R³, R⁴가 존재하는 경우의 치환기의 위치는 그 방향족 고리의 임의의 위치에 결합할 수 있다.

<95> 상기와 같은 식(2) 내지 식(5)로 표시되는 구조는, 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지에 단독으로 혹은 조합되어 존재할 수 있다.

<96> 한편, 본 발명에서 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는 상기 식(1) 내지 식(5) 혹은 식(1-1) 내지 식(5-2)로 표시되는 성분 단위를 단독으로 갖고 있어도 되고, 이들이 조합되어 있어도 무방하다.

<97> 또한, 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지 중에 다음 식(6), 식(7)로 표시되는 구조가 조합됨으로써, 내열성, 내약품성, 기계적 강도 등의 특성의 밸런스가 매우 양호하게 된다.

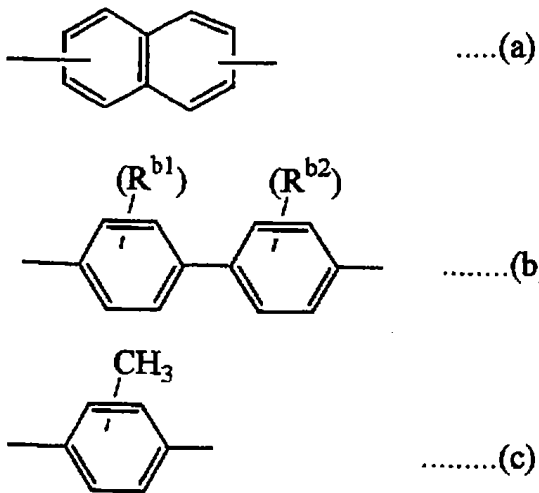
화학식 29



<98>

<99> 한편, 식(6) 내지 식(8)에서, R⁰은 -CO-기, -SO₂-기, 또는 단일 결합이고, x는 0 또는 1이고, R¹은 각각 독립적이며 하기 식(a), 식(b), 식(c)로 표시되는 어느 하나의 기이며, R²는 각각 독립적이며 수소 원자, 메틸기, 에틸기 중 어느 하나이다.

화학식 30



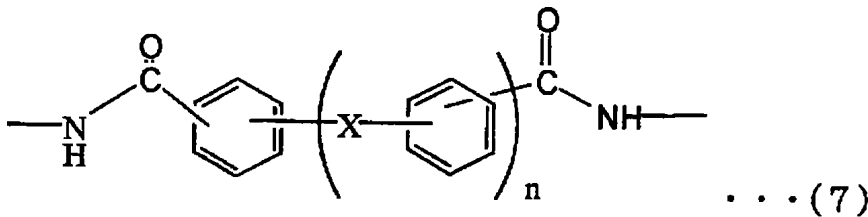
<100>

<101> 상기 식(a), 식(b), 식(c)에서, R^{b1}, R^{b2}는 각각 독립적이며 수소 원자, 메틸기, 에틸기 중 어느 하나이다.

<102> 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지 중에서의 상기 식(1) 내지 식(5)로 표시되는 구조와 식(6)으로 표시되는 구조는, 통상적으로는 95:5 내지 70:30의 범위내의 비율로 공중합되어 있다.

<103> 또한, 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지에는, 다음 식(7)로 표시되는 성분 단위가 포함되어 있어도 된다.

화학식 31



<104>

<105> 단, 상기 식(7)에서, X는 산소 원자, CO, SO₂, 또는 단일 결합을 나타내고, n은 0 또는 1이다.

<106> 전술한 바와 같이 식(1) 내지 식(5) 혹은 식(1-1) 내지 식(5-2)는, 각각 아미드이미드 골격을 갖고 있지만, 식(7)로 표시되는 구조 중에는 아미드 결합은 형성되어 있는데, 이미드 결합은 형성되어 있지 않다. 또한, 반대로 식(6)으로 표시되는 구조에는 이미드 결합은 형성되어 있지만, 아미드 결합은 형성되어 있지 않다.

<107> 식(7)로 표시되는 성분 단위를 분자내에 도입함으로써, 용제에 대한 용해성, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지의 내열성 등을 조정할 수 있다. 한편, 식(6), 식(7)로 표시되는 성분 단위는, 통상적으로는 식(2)로 표시되는 구조를 갖는, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지내에 갖추어져 있지만, 식(6), 식(7)로 표시되는 성분 단위가, 독립적으로 수지를 형성하고 있어도 되며, 이와 같은 수지가, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지에 블렌드되어 있어도 무방하다.

<108> 본 발명에서 사용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층의 특성은, 이 수지 중에 존재하는 이미드 구조의 수와 아미드 구조의 수의 비율에 의해 영향을 받는데, 본 발명에서는, 이미드 구조의 수(I_n)와 아미드 구조의 수(A_n)의 비 [(I_n)/(A_n)]을 조정함으로써, 이 수지의 내열성과 열가소성을 제어할 수 있다. 그리고, 이 비율 [(I_n)/(A_n)]을, 통상적으로는 20 ≥ (I_n)/(A_n) > 1의 범위내, 바람직하게는 18 ≥ (I_n)/(A_n) > 1.1의 범위내의 값으로 함으로써, 뛰어난 내열성을 유지한 채로 열가소성의 수지를 형성할 수 있으며, 나아가서 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판에서의 본딩 온도에서 기재층이 열변형하지 않는다. 또한, 이 수지의 도포액을 형성하는 경우에, 특정의 유기 용매에 용해되었을 때 여러 가지의 도포 방법을 채택할 수 있는 점도를 갖는 도포액을 형성하는 것이 가능하다. 이와 같은 수지를 상기와 같은 표면 조도가 낮은 전해 동

박의 표면에 캐스팅하여 기재층을 형성하는 경우, 전해 동박과의 친화성이 높은 도포액을 이용할 필요가 있어, 상기와 같은 이미드 구조의 수(I_n)와 아미드 구조의 수(A_n)의 비 $[(I_n)/(A_n)]$ 을 갖는 수지를 이용함으로써, 전해 동박에 대해 매우 높은 친화성을 갖는 균일성이 높은 도포액을 조제할 수 있다.

- <109> 본 발명에 있어서, 절연층인 기재층을 형성하는, 분자내에 이미드기와 아미드기의 양자를 갖는 수지 중에 있어서, 식(1), 식(1-1), 식(1-2), 식(2), 식(2-1), 식(2-2), 식(3), 식(3-1), 식(3-2), 식(4), 식(4-1), 식(4-2), 식(5), 식(5-1), 식(5-2), 식(6), 식(7)로 표시되는 구조는, 대응하는 이소시아네이트 성분(혹은 아민 성분)과 카복실산 성분을 반응시킴으로써 형성할 수 있다. 이들 구조를 형성하는 성분은 반응성이 좋고, 원료로서 사용되는 성분의 준비량이 대략 형성되는 구조의 양과 동등하다. 분자내에 이미드기와 아미드기의 양자를 갖는 수지가 상기와 같은 구조를 가짐으로써, 이 수지의 내열성과 내약품성, 전기적 특성의 밸런스가 좋아진다. 특히, 전해 동박으로서 표면 조도가 상이한 S면과 M면을 갖고, 석출면인 M면의 표면 조도(Rz_{jis})가 $1.0\mu m$ 미만이며, 또한, M면의 광택도($Gs(60^\circ)$)가 400 이상인 전해 동박을 사용한 경우에, 가장 피치폭이 좁은 이너 리드 부분의 피치폭이 $35\mu m$ 이하, 나아가서 $30\mu m$ 이하인 고밀도의 배선 패턴을 형성할 수 있다. 게다가 이렇게 하여 형성되는 회선 패턴의 단면 형상은 에칭 팩터가 큰 형상이 되어, 매우 샤프한 배선 패턴을 형성하는 것이 가능하게 된다. 또한, 이렇게 하여 형성된 절연층(기재층) 속으로의 구리의 확산이 거의 발생하지 않고, 절연층의 전기적 특성이 매우 안정된다. 이와 같은 특성을 가짐에도 불구하고, 배선 패턴이 형성되어 있는 면에 대해 이면측으로부터 본딩 틀을 맞대고 전자 부품을 실장할 때에, 본딩 틀에 의한 가열에 의해서도 절연층이 용융되지 않는다.
- <110> 또한, 이 수지는, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드 등의 유기 용매에 용해되어 균일한 도포액을 제조할 수 있어, 이 도포액을 전해 동박의 표면에 도포하여 용매를 제거함으로써, 매우 균일성이 높은 절연층을 형성할 수 있다. 또한, 이렇게 하여 형성되는 수지막(기재층)은, 기계적 강도가 높기 때문에, 이 기재층의 두께를 $50\mu m$ 이하로 하여도 충분히 배선 패턴을 지지할 수 있다. 즉, 상기와 같은 분자내에 이미드기와 아미드기의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층인 절연층의 두께는, 통상적으로는 5 내지 $125\mu m$, 바람직하게는 25 내지 $75\mu m$ 의 범위내에 있다. 이와 같은 두께를 갖는 기재층은 가요성이 뛰어나, 얻어진 배선 기판을 절곡하여 사용할 수 있다. 또한, 상기와 같은 구성을 갖는 수지로 형성한 기재층은, 전해 동박과의 선풍창계수가 대략 동일하므로, 얻어지는 프린트 배선 기판에 휨 변형 등이 생기기 어렵고, 치수 정밀도가 매우 높다. 따라서, 이 분자내에 이미드기와 아미드기의 양자를 갖는 수지로서, 상기와 같은 비율로 각 구조가 형성되어 있는 수지는, COF 기판과 같이 디바이스 홀을 형성할 필요가 없고, 전해 동박의 한쪽 면에 상기 수지를 유연(流涎)해서 막을 제조하는 프린트 배선 기판의 절연층을 형성하는데 매우 적합하다.
- <111> 본 발명에서는, 상기와 같은 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층과 특정의 전해 동박이 직접 적층된 적층체를 이용하여, 적층된 전해 동박을 선택적으로 에칭함으로써 가요성 프린트 배선 기판을 제조한다.
- <112> 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층은, 통상적으로는 전해 동박의 표면에 상기의 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지의 유기 용매 용액을 도포함으로써 형성된다.
- <113> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판의 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지층은, 전술한 수지를 용해 가능한 유기 용매에, 이 유기 용매 100g당, 통상적으로는 5 내지 25중량%, 매우 적합하게는 10 내지 20중량%의 수지를 용해 혹은 분산시킨 도포액을 전해 동박의 표면에 도포하고 건조시킴으로써 형성할 수 있다. 여기에서 사용되는 도포액은, 폴리아미드이미드의 N-메틸-2-피롤리돈 용액인 것이 바람직하고, 이 도포액을 25℃에서 B형 점도계로 측정된 온도가 1 내지 1000 푸아즈의 범위내에 있는 것이 바람직하다.
- <114> 이 폴리아미드이미드 도포액은, 예를 들어 롤 코터, 나이프 코터, 닥터블레이드 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 리버스 코터 등의 도포 장치를 이용하여 전해 동박의 표면에 도포할 수 있다.
- <115> 이렇게 하여 도포되는 도포액은, 경화 후의 기재층의 두께가 25 내지 $75\mu m$ 의 범위내가 되도록 도포된다. 이와 같은 두께의 기재층을 형성함으로써, 본 발명의 프린트 배선 기판이 뛰어난 가요성을 갖게 된다.
- <116> 상기와 같이 하여 도포액을 도포한 후, 이 도포액에 함유되어 있는 유기 용매(상기한 바람직한 예에서는, N-메틸-2-피롤리돈(끓는점=202℃)의 끓는점보다 70℃ 내지 130℃ 낮은 온도로부터 승온하여 초기 건조를 행한 후, 용매의 끓는점 근방, 혹은 끓는점 이상의 온도로 다시 가열(2차 건조)한다. 초기 건조 온도가 사용하고 있는 용매의 (끓는점-70℃)보다 높으면, 도포된 수지의 도포면이 발포(發泡)하는 경우가 있어, 수지층의 두께 방향에서의 용제의 잔존량이 균일하게 되지 않아 적층체에 휨 변형이 생기기 쉽다. 또한, 건조 온도가 용매의 (끓는점-

130℃)보다 낮으면 건조 시간이 길어져 생산성이 저하된다. 상기와 같이 1차 건조는 통상적으로는 70 내지 200℃의 온도에서 주로 용제를 제거하고, 계속해서 적외선 가열에 의해 통상적으로는 300℃ 이상의 온도에서 2차 건조를 행한다.

- <117> 한편, 도포액의 건조 공정은, 상기와 같이 1차, 2차로 나누지 않고 스텝 승온하여도 된다. 이 방법은 필름을 릴에 감아 릴 처리할 때에 채용하면 유리하다.
- <118> 전술한 바와 같이 초기 건조 온도의 온도폭은, 사용하고 있는 유기 용매의 종류에 따라 상이하지만, 일반적으로는 80 내지 120℃ 정도이다. 이러한 조건하에서의 초기 건조 시간은, 도막 중의 용매의 잔존율이 5 내지 40중량% 정도가 되도록 설정되어, 많은 경우 1분 내지 30분 정도, 바람직하게는 2 내지 15분 정도이다.
- <119> 또한, 2차 건조는, 사용하고 있는 용매의 끓는점 근방 혹은 끓는점보다 조금 높은 온도까지의 온도로 가열하여 잔류하고 있는 용매를 제거한다. 이 2차 건조의 온도는 일반적으로는 100 이상 300℃ 미만의 범위내에 온도, 바람직하게는 130 내지 280℃의 범위내의 온도로 설정된다. 2차 건조 온도가 100℃보다 낮으면 기재층 중에서의 용매의 잔존율이 높아져, 형성된 절연층에 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지가 갖는 특성이 충분히 발현되지 않는 경우가 있다. 또한, 300℃를 넘으면, 도포액이 도포되는 전해 동박을 형성하는 동입자가 재결정화하여 전해 동박의 특성이 저하된다. 이와 같은 전해 동박의 재결정화에 의한 특성의 변화를 방지하기 위해서는, 2차 건조시의 건조 온도의 상한치를 280℃ 이하로 설정하는 것이 바람직하다.
- <120> 이와 같은 조건에서 행해지는 2차 건조에 의해 수지 중에 실질적으로 용매가 잔류되지 않도록 2차 건조 시간이 설정된다.
- <121> 또한, 상기의 초기 건조 및 2차 건조는, 공기 중에서 행할 수도 있지만, 건조 공정에서의 전해 동박의 특성의 변동을 고려하면, 불활성 가스 분위기하에서, 바람직하게는 감압하에서, 특히 바람직하게는 불활성 가스 분위기의 감압하에서 행하는 것이 바람직하다. 여기에서 사용하는 불활성 가스의 예로서는, 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤 등을 들 수 있다. 또한, 감압하에서 건조를 행하는 경우에는, 10^{-5} 내지 10^3 Pa 정도, 바람직하게는 10^{-1} 내지 200Pa 정도의 감압 조건이 바람직하다.
- <122> 상기와 같이 하여 전해 동박의 표면에 도포액을 도포하여 형성된 기재층은, 폴리이미드층을 형성하기 위해 폴리이미드 전구체의 도포액을 도포하고 전해 동박 표면에서 소성하여 폴리이미드층을 형성하는 것과는 달리, 용제를 제거하는 것만으로 절연성을 갖는 기재층, 즉 절연층이 형성된다. 이와 같이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 이용하여 절연층을 형성하는 경우에는, 도포액으로부터 용제를 제거하는 것만으로 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 절연층(즉, 기재층)을 형성할 수 있으므로, 건조 온도를 낮게 억제할 수 있고, 게다가 전술한 바와 같이 초기 건조의 조건과 2차 건조의 조건을 최적화함으로써, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 도포하여 형성한 기재층인 절연층으로부터 균일하게 유기 용매를 제거할 수 있어, 균질성이 높은 절연층을 형성할 수 있다.
- <123> 이와 같이 하여 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판을 형성하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층은, 상온(25℃)에서의 흡수율이 1.5% 내지 5% 정도이며, 흡수에 수반하는 치수 변화가 매우 작다. 또한, 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 형성된 기재층의 선펡창계수(Lc-p)는, 통상적으로는 40ppm/K 이하이며, 다시 이 선펡창계수(Lc-p)를 16ppm/K 정도까지 저감시킬 수 있어, 적합한 조건을 설정함으로써, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판의 절연층을 형성하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층의 선펡창계수(Lc-P)를, 5ppm/K 내지 40ppm/K의 범위내의 값으로 할 수 있다. 이 선펡창계수(Lc-p)는, 동의 선펡창계수(Lc-C)와 대략 동등하고, 따라서, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 온도가 변화하여도 전해 동박과 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지 폴리이미드이미드로 이루어지는 절연 필름이 대략 동등한 거동을 나타내, 온도 변화에 의한 프린트 배선 기판의 휨 변형 등이 생기기 어렵고, 매우 높은 치수 안정성을 갖고 있다.
- <124> 상기와 같은 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 함유하는 도포액은, 특정의 전해 동박의 표면에 도포되고 용매를 제거함으로써 절연 필름이 된다. 따라서, 이 상기의 수지로 이루어지는 기재층인 절연층과 전해 동박 사이에는, 접착제층 등의 층은 존재하고 있지 않다.
- <125> 상기와 같은 전해 동박은, 표면 상태가 상이한 S면과 M면을 갖고 있으며, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 함유하는 도포액은 도포되는 표면의 표면 조도(Rz)가 $5\mu\text{m}$ 이하인 표면에 도포된다.
- <126> 일반적으로 전해 동박은, 드럼 형상을 한 회전 음극과, 그 회전 음극의 형상에 대해 대향 배치된 납계 양극 또

는 치수 안정성 양극(DSA) 사이에 황산계 동 전해액을 흘려 전해 반응을 이용하여 동을 회전 양극의 표면에 석출시키고, 석출된 동을 박 상태로 하여 회전 음극으로부터 연속적으로 박리하여 권취함으로써 제조된다. 이와 같이 하여 얻어진 전해동은 일정 폭으로 권취된 롤 형상이 되기 때문에, 특정한 측정 등에 있어서 방향성을 나타내는 경우에는 회전 음극의 회전 방향(웹의 길이 방향)을 MD(Machine Direction), MD에 대해 직각 방향인 폭 방향을 TD(Transverse Direction)라고 부르고 있다.

- <127> 이 전해 동박의 회전 음극과 접촉한 상태로부터 박리된 측면의 표면 형상은 경면(鏡面) 연마 처리된 회전 음극의 표면의 형상이 전사된 것이 되어, 일반적으로 광택을 갖는 것으로부터 "광택면" 혹은 "S면"이라고 칭해져 왔다. 이에 대해 석출 측이었던 면의 표면 상태는, 통상적으로는 석출되는 동의 결정 성장 속도가 결정면별로 상이하기 때문에 산 모양의 요철 형상을 갖고 있어 이들 측을 "석출면" 혹은 "M면"이라고 칭한다. 그리고, 일반적으로는, 석출면의 조도가 광택면의 조도보다 커, 전해 동박에 표면 처리를 실시할 때에는 석출면(M면)에 조화(粗化) 처리를 실시하는 경우가 많고, 이 석출면측이 동박 적층판을 제조할 때의 절연층 구성 재료와의 접합면이 된다. 이와 같이 전해 동박에는 절연층 구성 재료와의 접착력을 기계적인 앵커 효과로 보강하기 위한 조화 처리, 나아가서 산화 방지 등의 표면 처리가 실시되어 있는 것이 일반적이다. 한편, 용도에 따라서는 조화 처리를 실시하지 않는 경우도 있다.
- <128> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판을 제조하기 위해 이용되는 적층체는, 상기와 같이 하여 제조되는 S면과 M면을 갖는 전해 동박으로서, 기재층과 접촉하는 접촉면이 M면이며, 그 표면 조도(Rz)가 5 μ m 이하, 바람직하게는 0.3 내지 1.5 μ m의 범위내에 있는 전해 동박을 사용할 수 있다. 이와 같은 전해 동박의 M면에, 상기한 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 함유하는 도포액을 도포하고 용매를 증발시켜 제거하여 절연층인 기재층을 형성함으로써, 전해 동박과 절연층이 직접 접합된 적층체를 얻을 수 있다. 이 경우에, 접합면이 되는 전해 동박의 M면에는, 절연층과의 밀착성을 향상시키기 위해, 요철 처리, 버닝 도금 처리, 피복 도금 처리, 커플링 처리 등, 전해 동박을 이용하는 경우에 통상적으로 행해지는 처리가 실시되어 있어도 무방하다.
- <129> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 상기와 같이 M면의 표면 조도가 5 μ m 이하의 전해 동박을 이용하여 형성하는 것도 가능하지만, 특히 본 발명에서는 저프로파일 전해 동박을 사용하는 것이 바람직하다.
- <130> 본 발명에서 저프로파일 전해 동박이라고 함은, 그 석출면의 표면 조도(Rzjis)가 1.0 μ m 미만, 바람직하게는 0.6 μ m 미만이고, M면의 광택도[Gs(60°)]가 400 이상, 바람직하게는 600 이상의 광택도를 갖는 전해 동박으로서, M면 및 S면의 표면 조도(Rzjis)가 매우 낮은 값을 나타내고, 광택도에서 알 수 있듯이 경면(鏡面) 광택을 갖는다.
- <131> 본 발명에서 바람직하게 사용되는 저프로파일 전해 동박의 광택도에 대해 설명하면, 본 발명의 저프로파일 전해 동박의 광택도[Gs(60°)]란, 전해 동박의 표면에 입사각 60°로 측정광을 조사하여 반사각 60°로 반사된 빛의 강도를 측정하는 것이다.
- <132> 여기에서 말하는 입사각은, 빛의 조사면에 대한 직각 방향을 0°로 하고 있다. 그리고, JIS Z8741-1997에는, 입사각이 상이한 5개의 경면 광택도 측정 방법이 기재되어 있으며, 시료의 광택도에 부합하여 최적의 입사각을 선택해야 한다고 기재되어 있다. 그 중에서 입사각 60°로 함으로써 저광택도의 시료로부터 고광택도의 시료까지 폭넓게 측정이 가능하다고 되어 있다. 따라서, 본 발명에서는 저프로파일 전해 동박의 광택도의 측정에 관해서는 입사각 60°를 채용한다.
- <133> 일반적으로 전해 동박의 석출면의 평활성의 평가에는 표면 조도(Rzjis)가 이용되어 오고 있다. 그러나, 표면 조도(Rzjis)만으로는 높이 방향의 요철 정보 밖에 얻지 못하고, 요철의 주기 및 기복이라는 정보를 얻을 수 없다. 광택도를 함께 채용함으로써, 전해 동박의 높이 방향의 요철 정보와 함께 요철의 주기 및 기복이라는 전해 동박 전체의 정보를 얻을 수 있다. 본 발명에서는, 저프로파일 전해 동박의 국소적인 높이 방향의 요철 정보로서 표면 조도(Rzjis)를 채용함과 동시에, 이 저프로파일 전해 동박 전체의 표면의 조도 주기, 기복, 그들 표면의 균일성 등의 다양한 상태를 규정할 수 있다.
- <134> 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박은, 석출면의 표면 조도(Rzjis)가 1.0 μ m 미만이고, 또한 이 석출면의 광택도[Gs(60°)]가 400 이상이라고 하는 특성을 만족하는 것이다. 그리고, 본 발명에서는, 표면 조도(Rzjis)가 0.6 μ m 미만이고, 또한 이 석출면의 광택도[Gs(60°)]가 700 이상인 저프로파일 전해 동박을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 본 발명에서는 광택도[Gs(60°)]의 상한을 정하지 않으며 높은 것이 바람직하지만, 경험적으로 판단으로 광택도[Gs(60°)]가 780을 넘는 전해 동박을 제조하는 것은 불가능하고, 따라서, 본 발명에 있어서도 광택도[Gs(60°)]의 상한치는 780이다.

- <135> 한편, 본 발명에 있어서, 광택도는, 니혼덴쇼쿠코교(日本電色工業)(주) 제품의 광택도계 VC-2000형을 이용하여, 광택도의 측정 방법을 규정하는 JIZ Z8741-1997에 준거하여 측정된 값이다.
- <136> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판의 형성에 이용하는 적층체에 있어서, 저프로파일 전해 동박의 두께는 통상적으로는 5 μ m 이상, 바람직하게는 8 μ m 이상이다. 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박은, 그 두께가 늘어날수록 석출면(M면)의 표면 조도(Rzjis)가 작아지는 경향이 있으며, 또한 광택도[Gs(60°)]도 그 두께가 늘어날수록 상승하는 경향이 있다. 따라서, 두꺼운 저프로파일 전해 동박을 사용하면, 전기적 특성 등에 관해서는 양호한 특성을 갖는 프린트 배선 기판을 얻을 수 있다. 그러나, 본 발명의 프린트 배선 기판은, 가요성을 갖는 프린트 배선 기판으로서, 프린트 배선 기판에 가요성을 확보하기 위해서는, 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박으로서 통상적으로는 3 내지 18 μ m, 바람직하게는 6 내지 15 μ m 두께의 전해 동박이 취급하기 쉬우며 게다가 얻어지는 프린트 배선 기판에 나타나는 가요성, 전기적 특성 등의 여러 가지의 특성의 밸런스가 매우 좋아 지므로, 이 범위내의 두께를 갖는 저프로파일 전해 동박을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 상기와 같은 저프로파일 전해 동박은 두께 0.1 μ m 정도의 극히 얇은 것도 제조 가능하고, 취급 방법을 고안하면 극히 얇은 저프로파일 전해 동박을 사용하는 것이 가능하게 된다.
- <137> 또한, 본 발명에서 사용되는 저프로파일 전해 동박에 대해 상기 석출면측의 광택도[Gs(60°)]를 측정하면, 폭 방향으로 측정된 TD 광택도와, 길이 방향으로 측정된 MD 광택도를 별도로 측정하여, [(TD 광택도)/(MD 광택도)]의 값을 구하면, 0.9 내지 1.1의 범위내에서, 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박에서는 폭 방향과 길이 방향의 차가 매우 작은 것을 의미하고 있다.
- <138> 즉, 일반적인 전해 동박에서는, 음극인 회전 드럼의 표면에 있는 연마 무너 등의 영향에 의해, 폭 방향(TD)과 길이 방향(MD)의 기계적 특성이 상이하다는 것이 일반적인 통념이었지만, 본 발명에서 사용되는 저프로파일 전해 동박에서는, 두께에 의존하지 않고 보다 균일하고 매끄러운 석출면측의 표면을 갖고, 그 결과적으로 광택도[Gs(60°)]는, [(TD 광택도)/(MD 광택도)]의 값이 0.9 내지 1.1로 변동폭이 10% 이내로 매우 작아, 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박은, TD 방향과 MD 방향의 표면 형상의 편차가 극히 작다는 특성을 갖고 있다.
- <139> 그리고, 더 부연 설명하면, 외관상의 차이가 TD 방향 및 MD 방향의 사이에 존재하지 않는다는 것은, 균일한 전해가 이루어져 있어, 결정적(結晶的)으로 보아도 균일한 것을 의미하고 있다. 즉, TD 방향 및 MD 방향에서의 인장 강도 및 신장률 등의 기계적 특성의 차이도 작아지는 것을 의미하고 있다. 이와 같이 TD 방향과 MD 방향에서 기계 특성차가 작으면, 프린트 배선 기판을 제조할 때의 동박의 방향성에 의한 기판의 치수 변화율 및 회로의 직선성 등에 미치는 영향력이 작아진다. 덧붙여서, 표면이 평활한 동박의 대표적인 예인 압연 동박의 경우에는, 가공 방향에 기인하여 TD 방향과 MD 방향의 기계적 특성이 상이한 것이 알려져 있다. 그 결과, 압연 동박은, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판에 있어서는 치수 변화율이 커 미세 패턴의 용도, 특히 COF 기판의 용도로 사용하는 동박으로서는 부적당하다. 이에 대해 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판에 있어서, 사용하는 저프로파일 전해 동박의 TD 방향과 MD 방향이 결정 구조적으로 보아도 균일하므로, 이와 같이 저프로파일 전해 동박의 TD 방향 및 MD 방향에서의 인장 강도 및 신장률 등의 기계적 특성차가 작아, 프린트 배선 기판을 제조할 때의 동박의 방향성에 의한 기판의 치수 변화율 혹은 회로의 직선성 등에 미치는 영향이 작아진다.
- <140> 또한, 본 발명에서는 매우 적합하게 사용하는 저프로파일 전해 동박에 대해, 광택도[Gs(20°)]와 광택도[Gs(60°)]를 측정하여 양자를 비교함으로써, 종래의 전해 동박과의 차이를 보다 명료하게 파악할 수 있다. 구체적으로는 본 발명에서 매우 적합하게 사용되는 저프로파일 전해 동박은, 상기 석출면측에서의 광택도[Gs(20°)] > 광택도[Gs(60°)]인 관계를 갖고 있다. 동일한 물질이라면 하나의 입사각도를 선택하여 광택도를 평가하면 충분하다고 예측되지만, 동일한 물질이라도 입사각에 따라 반사율이 변화하면, 피측정측 표면의 요철에 따라 반사광의 공간 분포가 변화하여 광택도에 차이가 발생하는 것이다.
- <141> 이와 같은 사실에 대해 검토한 결과, 경험적으로 다음과 같은 경향이 있는 것을 알 수 있었다. 고풍택이면서 낮은 표면 조도의 전해 동박의 경우에는, 광택도[Gs(20°)] > 광택도[Gs(60°)] > 광택도[Gs(85°)]의 관계가 성립하고, 저광택이면서 낮은 표면 조도의 전해 동박의 경우에는, 광택도[Gs(60°)] > 광택도[Gs(20°)] > 광택도[Gs(85°)]의 관계가 성립한다. 또한 무광택이면서 낮은 표면 조도의 전해 동박의 경우에는, 광택도[Gs(85°)] > 광택도[Gs(60°)] > 광택도[Gs(20°)]의 관계가 성립한다. 이러한 사실로부터, 일정한 입사각에 의한 광택도의 절대치 외에, 상이한 입사각에서의 광택도 측정치와의 관계에 의해 평활성을 평가하는 것이 매우 의미가 있게 된다.
- <142> 또한, 이와 같은 저프로파일 전해 동박에 있어서는, 석출면(M면)의 표면 상태뿐만 아니라, 그 광택면(S면)의 표면 상태도 중요하게 된다. 본 발명에서 사용되는 저프로파일 전해 동박에서의 광택면(S면)에는, 석출면(M면)에

가까운 레벨의 표면 조도(Rzjis) 및 광택도[Gs(60°)]가 요구된다. 즉, 이 저프로파일 전해 동박의 광택면(S면)측의 표면 조도(Rzjis)는 2.0 μ m 미만이고, 또한 광택도[Gs(60°)]가 70 이상인 것이 바람직하고, 나아가서 표면 조도(Rzjis)가 1.7 μ m 미만, 광택도[Gs(60°)]가 100 이상인 것이 특히 바람직하다. 이 광택도[Gs(60°)]의 상한치에는 특별히 제한은 없지만 경험적으로 말하면 통상적으로는 500 정도이다. 즉, 지금까지 기술해 온 석출면(M면)의 표면 상태를 얻기 위해서는, 광택면(S면)을 이하에 기재하는 바와 같은 표면 상태로 형성하는 것이 바람직하다. 이 조건을 벗어나면, TD 방향 및 MD 방향에서의 표면 상태에 차이가 생기기 쉽고, TD 방향 및 MD 방향에서의 인장 강도 및 신장률 등의 기계적 특성에 차이가 생기기 쉬워진다. 이 광택면(S면)의 표면 상태는, 동이 석출되는 음극 드림의 표면 상태의 전사이기 때문에, 광택면(S면)의 표면 상태는, 음극 드림의 표면 상태에 의해 정해진다. 따라서, 특히 얇은 전해 동박을 제조할 때는, 음극 드림의 표면 조도(Rzjis)가 2.0 μ m 미만이라는 특성이 요구된다.

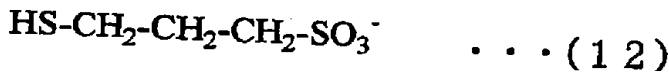
- <143> 본 발명에서 사용되는 저프로파일 전해 동박의 기계적 특성의 통상적인 상태(25℃)에서 인장 강도는 33kgf/mm² 이상, 신장률은 5% 이상이 된다. 그리고, 가열 후(180℃×60분, 대기 분위기)에서는, 그 인장 강도가 30kgf/mm² 이상, 신장률이 8% 이상인 것이 바람직하다.
- <144> 그리고, 이 제조 조건을 최적화함으로써, 통상적인 상태(25℃)에서의 인장 강도가 38kgf/mm² 이상, 가열 후(180℃×60분, 대기 분위기)의 인장 강도가 33kgf/mm² 이상이라고 하는, 보다 뛰어난 기계적 특성을 구비할 수 있다. 따라서, 이 양호한 기계적 특성은, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판의 절곡 사용에도 충분히 견딜 수 있는 것이 된다.
- <145> 또한, 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박의 선펡창계수(Lc-C)는, 통상적으로는 10 내지 20ppm/K이다. 전술한 바와 같이 이 저프로파일 전해 동박과 적층되는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층의 선펡창계수(Lc-p)는, 5ppm/K 내지 40ppm/K의 범위내로 할 수 있으므로, 전해 동박의 선펡창계수(Lc-C)에 대한, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층의 선펡창계수(Lc-p)=[(Lc-p)/(Lc-C)]를, 통상적으로는 0.2 내지 5의 범위내, 바람직하게는 0.3 내지 3의 범위내로 조정할 수 있게 되어, 적합한 조건을 채용함으로써 기재층의 선펡창계수(Lc-p)=[(Lc-p)/(Lc-C)]를 약 1로 할 수도 있다. 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판을 제조할 때에 이용하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층과 저프로파일 전해 동박의 적층체는, 상기한 바와 같이 선펡창계수가 매우 근사하기 때문에, 열변형이 일어나기 어렵고 치수 안정성이 매우 좋다.
- <146> 본 발명에서 사용되는 저프로파일 전해 동박은, 전술한 바와 같이 표면 처리를 실시하지 않은 전해 동박이라도 되지만, 전술한 전해 동박에 녹방지(防銹) 처리, 실란 커플링제 처리 중 적어도 어느 한 종류의 표면 처리가 실시되어 있어도 무방하다. 여기에서 녹방지 처리는, 동박 적층판 및 프린트 배선 기판의 제조 공정에서 지장을 초래하지 않도록 저프로파일 전해 동박의 표면의 산화 부식을 방지하는 것이다. 이 녹방지 처리는, 절연층을 구성하는 폴리이미드이미드와의 밀착성을 저해하지 않고, 가능하면 밀착성을 향상시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는 녹방지 처리로서는, 벤조티아졸, 벤조트리아졸, 이미다졸 등의 유기 녹방지제, 혹은, 아연, 크로메이트, 아연 합금 등의 무기 녹방지제 중 어느 하나, 또는, 양자를 조합한 녹방지 처리를 들 수 있다.
- <147> 또한, 실란 커플링제 처리란, 녹방지 처리가 종료된 후에 절연층을 구성하는 기재층과의 화학적 밀착성을 향상시키기 위한 처리이다.
- <148> 본 발명에 있어서, 유기 녹방지제를 이용한 녹방지 방법은, 예를 들어, 유기 녹방지제의 용액을 침지 도포하는 방법, 샤워링 도포하는 방법, 전착(電着)하는 방법 등의 방법을 채용할 수 있다. 또한, 무기 녹방지제를 사용하는 녹방지 방법은, 녹방지 원소를 전해 동박의 표면에 전해 석출시키는 방법, 그 외 소위 치환 석출법 등을 들 수 있다. 예를 들면, 아연 녹방지 처리를 행할 때에는, 피로인산 아연 도금욕, 시안화 아연 도금욕, 황산 아연 도금욕 등을 이용할 수 있다. 예를 들면, 피로인산 아연 도금욕이면, 농도는 아연 5g/리터 내지 30g/리터, 피로인산 칼륨 50g/리터 내지 500g/리터, 액온은 20℃ 내지 50℃, pH는 9 내지 12, 전류 밀도는 0.3A/dm² 내지 10A/dm²의 범위내로 설정된다.
- <149> 또한, 실란 커플링제 처리에 이용할 수 있는 실란 커플링제는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 사용하는 절연층 구성 성분인 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지, 가요성 프린트 배선 기판의 제조 공정에서 사용되는 도금액 등의 성상(性狀)을 고려하여, 예폭시계 실란 커플링제, 아미노계 실란 커플링제, 메르캅토계 실란 커플링제 등을 이용할 수 있다. 이러한 실란 커플링제를 이용하여, 실란 커플링제의 용액을 침지 도포, 샤워링 도포, 전착법 등에 의해 처리한다.

- <150> 보다 구체적으로는, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판의 절연층을 형성하는, 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층과의 친화성이 좋은, 비닐트리메톡시실란, 비닐페닐메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필 에톡시실란, γ -글리시독시프로필 메톡시실란, 4-글리시딜부틸 메톡시실란, γ -아미노프로필 트리에톡시실란, N- β (아미노에틸) γ -아키노프로필 트리메톡시실란, N-3-(4-(3-아미노프로폭시)부톡시)프로필-3-아미노프로필 트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란, γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 등을 사용할 수 있다.
- <151> 상기와 같이 하여 처리된 저프로파일 전해 동박의 절연층인 기재층과의 접촉면의 표면 조도(Rzjis)는 1.5 μ m 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이 표면 조도를 조정함으로써 미세 피치 회로의 형성에 적합한 표면 처리 동박이 된다.
- <152> 또한, 상기 표면 처리한 저프로파일 전해 동박의 절연층인 기재층과 접합면의 광택도[Gs(60°)]는 250 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 표면 처리에 의해 녹방지 피막 혹은 실란 커플링제 피막이 형성되기 때문에, 표면 조도의 변화가 검출되지 않는 레벨이라도, 표면 처리 전후의 비교에 있어서 빛의 반사율 등이 변동하는 경우는 있지만, 표면 처리 전해 동박의 접착면에서 얻어지는 광택도[Gs(60°)]가 250 이상을 유지하고 있으면 표면 처리 피막이 적절한 두께로 형성되어 있다고 판단할 수 있다.
- <153> 상기 표면 처리된 저프로파일 전해 동박의 절연층과의 접촉면에 조화 처리를 실시할 수 있다. 조화 처리는 공지 기술을 적용할 수 있으며, 녹방지 기술과의 조합으로부터 최저로 필요한 조화 처리를 실시하면 충분하다. 그러나, 본 발명에 있어서 표면 처리된 저프로파일 전해 동박이 바람직하게 이용되는 40 μ m 피치, 바람직하게는 25 μ m 피치를 밀도는 미세 피치 배선의 형성에 있어서는, 조화 처리를 실시하지 않음으로써, 필요하게 되는 오버 에칭 시간의 설정 정밀도를 향상시킬 수 있다.
- <154> 본 발명에서 저프로파일 전해 동박을 조화 처리하여 사용하는 경우에는, 저프로파일 전해 동박의 표면에 미세 금속 입자를 부착 형성시키는 방법, 혹은, 에칭법으로 조화 처리면을 형성하는 방법 중 어느 하나의 방법이 채용된다. 여기에서 조화 처리에 대해 전자의 동의 미세 입자를 표면에 부착 형성하는 방법을 예로 들어 설명하면, 이 조화 처리 공정은, 전해 동박의 표면에 미세 동입자를 석출 부착시키는 공정과 이 미세 동입자의 탈락을 방지하기 위한 피복 도금 공정으로 구성되어 있다.
- <155> 전해 동박의 표면에 미세 동입자를 석출 부착시키는 공정에서는, 전해 조건으로서 버닝 도금의 조건이 채용된다. 따라서, 일반적으로 미세 동입자를 석출 부착시키는 공정에서 이용하는 용액 농도는, 버닝 도금 조건을 만들어 내기 쉽도록 낮은 농도로 조정한다. 이 버닝 도금 조건은, 여러 가지 설정할 수 있지만, 예를 들면, 황산계 동용액을 이용한다면, 동농도를 5 내지 20g/리터, 프리 황산 농도를 50 내지 200g/리터, 그 외 필요에 따라 첨가제(α -나프토퀴놀린, 텍스트린, 아교, 티오요소 등)를 배합하고, 액온을 15 내지 40 $^{\circ}$ C, 전류 밀도를 10 내지 50A/dm²의 범위내로 설정한다.
- <156> 그리고, 미세 동입자의 탈락을 방지하기 위한 피복 도금 공정은, 평탄 도금 조건에 따라 미세 동입자를 피복하도록 동을 균일 석출시키기 위한 공정이다. 따라서, 여기에서는 전술한 전해 동박의 제조 공정에서 이용한 것과 마찬가지로 동전해액을 동이온의 공급원으로서 이용할 수 있다. 이 평탄 도금 조건은 특별히 한정되는 것이 아니라, 생산 라인의 특징을 고려하여 정할 수 있다. 예를 들면, 황산계 동용액을 이용하는 경우에는, 동농도를 50 내지 80g/리터, 프리 황산 농도를 50 내지 150g/리터, 액온을 40 내지 50 $^{\circ}$ C, 전류 밀도를 10 내지 50A/dm²의 범위내로 설정한다.
- <157> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판을 제조할 때에 이용되는 상기 표면 처리된 저프로파일 전해 동박의 절연층 구성 재료인 폴리이미드이미드와의 접촉면은, 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면)인 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 광택면(S면)측은 음극 드럼의 표면 형상이 전사된 형상이기 때문에, TD 방향/MD 방향의 차이를 전무하게 하는 것은 곤란하다. 그 때문에 접촉면의 형상이 TD/MD에서 방향성을 갖고 있는 경우에 일어나는 배선 단면의 직선성의 편차를 근소하게 하기 위해서는, 석출면(M면)을 접촉면으로 하는 것이 바람직하다.
- <158> 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박은, 황산계 동전해액을 이용하여 전해법에 의해 음극 표면에 석출된 동박을 박리함으로써 얻어진다. 여기에서 사용되는 황산계 동전해액은, 예를 들어 이하의 식(12)로 표시되는 MPS 또는 식(13)으로 표시되는 SPS로부터 선택되는 적어도 일종과, 식(14)로 표시되는 고리 구조를 갖는 4급 암모늄 염산을 함유하는 황산계 동전해액으로부터 얻어지는 것이다. 이 조성을 갖는 황산계 동전해액을 이용함으로써 안정적으로 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박을 제조하는 것이 가능하게 된다.
- <159> 또한, 전해 조건을 최적화함으로써 광택도[Gs(60°)]가 700을 넘는 것을 얻을 수 있다. 그리고, 이 황산계 동전

해액 중의 동농도는, 40g/리터 내지 120g/리터, 바람직하게는 50g/리터 내지 80g/리터의 범위내이며, 프리 황산 농도는 60g/리터 내지 220g/리터, 바람직하게는 80g/리터 내지 150g/리터의 범위내이다.

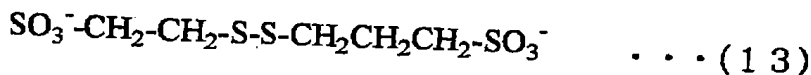
<160> 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박을 제조하기 위해 사용하는 황산계 동전해액 중에 함유되는 MPS 및/또는 SPS의 합계 농도는, 통상적으로는 0.5ppm 내지 100ppm의 범위내, 바람직하게는 0.5ppm 내지 50ppm의 범위내, 한층 더 바람직하게는 1ppm 내지 30ppm의 범위내에 있다. 이 MPS 및/또는 SPS의 농도가 0.5ppm에 미치지 못하는 경우, 전해 동박의 석출면(M면)이 거칠어져 저프로파일 전해 동박을 얻는 것이 곤란하게 된다. 한편, MPS 및/또는 SPS의 농도가 100ppm을 넘어도 얻어지는 전해 동박의 석출면(M면)이 평활화하는 효과는 향상되지 않고, 폐수 처리의 비용 증가를 초래할 뿐이다. 한편, 본 발명에 있어서 MPS 및 SPS는, 각각의 염을 포함하는 의미이며, 농도의 기재치는 나트륨염으로서의 "3-메르캅토-1-프로판술폰산나트륨(MPS-Na)"으로서의 환산치이다. 그리고, MPS는 황산계 동전해액 중에서는 2량체화함으로써 SPS 구조를 취하는 것으로, 따라서, MPS 또는 SPS의 농도란 3-메르캅토-1-프로판술폰산 단체 혹은 MPS-Na 등의 염류 외에, SPS로서 첨가된 것 및 MPS로서 전해액 중에 첨가된 다음 SPS 등에 중합화한 변성물을 포함하는 농도이다. MPS의 구조를 식(12)에 나타내고, SPS의 구조를 식(13)에 나타낸다. 이들 식으로부터 SPS는, MPS의 2량체인 것을 알 수 있다.

화학식 32



<161>

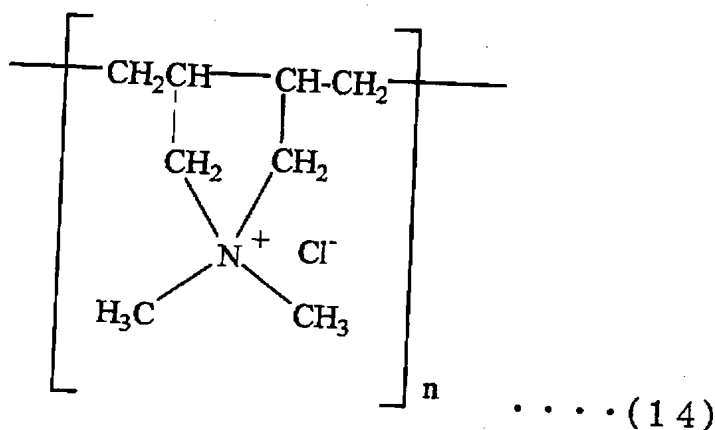
화학식 33



<162>

<163> 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박을 제조하기 위한 황산계 동전해액 중에, 환상 구조를 갖는 4급 암모늄 중합체는, 통상적으로는 1ppm 내지 150ppm의 범위내의 농도로 함유되어 있고, 바람직하게는 10ppm 내지 120ppm의 범위내의 농도, 한층 더 바람직하게는 15ppm 내지 40ppm의 범위내의 농도로 함유되어 있다. 여기에서 환상 구조를 갖는 4급 암모늄염 중합체로서는 여러 가지의 것을 들 수 있지만, 저프로파일의 석출면을 형성하는 효과를 고려하면, DDAC 중합체를 이용하는 것이 바람직하다. DDAC는 중합 구조를 취할 때에 환상 구조를 이루는 것으로서, 환상 구조의 일부가 4급 암모늄의 질소 원자로 구성되게 된다. 그리고, DDAC 중합체는 상기 환상 구조가 4원환 내지 7원환 중 어느 하나 또는 그들의 혼합물이라고 생각되고 있기 때문에, 여기에서는 중합체 중, 5원환 구조를 갖는 화합물을 대표예로서 식(14)에 나타낸다. 이 DDAC 중합체는 식(14)로부터 분명한 바와 같이 DDAC의 2량체 이상 중합한 중합체 구조를 갖고 있다.

화학식 34



<164>

<165> 상기 식(14)에서, n은 2 이상의 정수이다.

<166> 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박을 제조할 때에는, 황산계 동전해액 중에서의 이 DDAC 중합체는, 통상적으로는 1ppm 내지 150ppm의 범위내의 농도, 바람직하게는 10ppm 내지 120ppm의 범위내의 농도, 특히 바람직하게는 15ppm 내지 40ppm의 범위내의 농도로 사용한다. DDAC 중합체의 농도가 1ppm 미만에서는 MPS 혹은 SPS의

농도를 아무리 높여도 전해 석출동의 석출면이 거칠어져, 저프로파일 전해 동박을 얻는 것이 곤란하게 된다. DDAC 중합체의 황산계 동전해액 중의 농도가 150ppm을 넘으면, 동의 석출 상태가 불안정하게 되어 저프로파일 전해 동박을 얻는 것이 곤란하게 된다.

- <167> 또한, 상기 황산계 동전해액 중의 염소 농도는 5ppm 내지 120ppm인 것이 바람직하고, 10ppm 내지 60ppm인 것이 더욱 바람직하다. 이 염소 농도가 5ppm 미만에서는 전해 동박의 석출면이 거칠어져 저프로파일을 유지할 수 없게 된다. 한편, 120ppm을 넘으면 전해 동박의 석출면이 거칠어져 전해 석출 상태가 안정되지 않아, 저프로파일의 석출면을 형성할 수 없게 된다.
- <168> 이와 같이 저프로파일 전해 동박을 형성하는데 있어서는, 상기 황산계 동전해액의 MPS 또는 SPS와, DDAC 중합체와, 염소 농도의 밸런스가 중요하고, 이들의 양적 밸런스가 상기 범위를 벗어나면 결과적으로 전해 동박의 석출면이 거칠어져, 저프로파일 전해 동박을 제조할 수 없다.
- <169> 그리고, 상기 황산계 동전해액을 이용하여 저프로파일 전해 동박을 제조하는 경우에는, 표면 조도가 소정의 범위내로 조정된 음극과 불용성 양극을 이용하여 동을 전해 석출하는 것이 필요하고, 이 경우의 액온은 통상적으로는 20℃ 내지 60℃의 범위내, 바람직하게는 40℃ 내지 55℃의 범위내로 설정하고, 전류 밀도는 통상적으로는 15A/dm² 내지 90A/dm²의 범위내, 바람직하게는 50A/dm² 내지 70A/dm²의 범위내로 설정하여 동의 전해 석출을 행한다.
- <170> 또, 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박을 제조하는 경우, 상기 전해 동박에 요구되는 특성을 안정적으로 얻기 위해, 사용하는 음극 드럼의 표면 상태도 관리해야 한다. 프린트 배선 기관용 전해 동박의 규격인 JIS C 6515를 참조하면, 전해 동박에 요구되는 광택면의 표면 조도(Rzjis)는 최대 2.4μm이라고 규정되어 있다. 이 전해 동박의 제조에 이용하는 음극은, 티탄(Ti) 재질의 회전 음극 드럼이며, 연속 사용하고 있는 사이에 표면 산화에 의한 외관 변화 및 금속층의 변화가 일어난다. 따라서, 보다 평활성이 높은 전해 동박을 제조하기 위해서는, 회전 음극 드럼의 표면을 정기적으로 평활화하는 것이 바람직하고, 필요에 따라 표면 폴리싱, 나아가서 연마 또는 절삭과 같은 기계적인 가공 작업이 필요하게 된다. 그리고, 이와 같은 음극 표면의 기계적 가공은 음극을 회전하면서 실시하기 때문에, 원주 방향으로 줄무늬 형상의 가공 모양이 불가피하게 발생한다. 이 때문에, 표면 조도(Rzjis)가 작은 채로 정상(定常) 상태로 유지하는 것이 곤란하고, 비용의 관점과 프린트 배선 기관 성상에 지장이 없는 것을 전제 조건으로 하여 상기 규격치가 용인되고 있다.
- <171> 종래의 전해 동박의 경우에는 두께가 두꺼워질수록 석출면(M면)의 표면 조도가 커지는 경향이 있어, 상기 일반 규격의 상한 레벨 또는 그 이상의 조도를 갖는 음극 드럼을 사용하여 얻어지는 전해 동박은, 음극의 표면 형상의 영향을 받아 석출면(M면)의 표면 조도가 커지는 경향이 있는 것을 경험적으로 파악하고 있다. 이에 대해 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박을 제조하는 경우에는, 상기 황산계 동전해액을 이용함으로써, 음극 표면의 요철을 매우면서 두껍게 되어 가는 과정에서, 음극면 형상의 영향을 저감하여 평탄한 석출면을 구비하는 전해 동박이 얻어진다.
- <172> 그러나, 20μm 미만의 두께의 전해 동박에 있어서, 그 석출면(M면)의 표면 조도(Rzjis)를 1.0μm 미만으로 하는 경우에는, 얻어지는 전해 동박의 광택면(S면)의 표면 조도(Rzjis)가 2.0μm 미만, 바람직하게는 1.2μm 미만이고, 광택도[Gs(60°)]가 70 이상, 바람직하게는 120 이상으로 할 수 있는 표면 상태의 음극 드럼을 사용하는 것이, 전술한 바와 같이 TD 방향과 MD 방향에서의 기계적 특성 및 표면의 차이를 작게 하는 관점에서 바람직하다.
- <173> 본 발명에서 사용되는 상기의 저프로파일 전해 동박은, 일반적으로, 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면)의 표면 조도가, 음극 드럼의 표면이 전사되는 광택면(S면)의 표면 조도보다 낮은데, 즉 평활하다.
- <174> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기관은, 상기와 같은 저프로파일 전해 동박과 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층의 적층체를 이용하여, 이 적층된 저프로파일 전해 동박을 선택적으로 에칭하여 배선 패턴을 형성함으로써 제조된다.
- <175> 이와 같은 적층체에 있어서, 저프로파일 전해 동박의 평균 두께는, 통상적으로는 5 내지 25μm, 바람직하게는 7 내지 18μm의 범위내에 있다. 이와 같은 적층체의 단면 사진을 도 1에 나타낸다.
- <176> 도 1은, 상기한 저프로파일 전해 동박을 사용하여 형성된 이너 리드(기재층은 용해 제거하고 있다)의 단면을 동결정 입자가 결정별로 명확하게 되도록 구분하여 촬영한 전자현미경 사진 및 그 트레이스도이다.
- <177> 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박에는, 종래의 동결정 입자가 작은 전해 동박과는 달리, 입자경이 큰 기둥 형상의 동결정 입자가 다수 형성되어 있고, 게다가 이 기둥 형상의 동결정 입자 중에는 3μm 이상, 바람직

하계는 6 μ m 이상의 장경(長徑)을 갖는 동결정 입자가 다수 존재하고 있다.

- <178> 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박의 두께는 T_0 이고, 이 저프로파일 전해 동박 중에는 장경이 $D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6, D_7, D_8$ 로 표기되는 기둥 형상의 동결정 입자가 다수 존재하고 있다. 이 기둥 형상의 동결정 입자의 장경 $D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6, D_7, D_8$ 은, 저프로파일 전해 동박의 두께 T_0 과 동등하거나 T_0 보다 분명하게 길고, 따라서 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판을 형성하는 배선 패턴 중에는, 배선 패턴의 두께보다 긴 장경을 갖는 기둥 형상의 동결정 입자가 다수 함유되어 있다.
- <179> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판에 형성되어 있는 배선 패턴에는, 이 저프로파일 전해 동박의 두께(=배선 패턴의 두께) T_0 과 동등하거나 T_0 보다 긴 장경을 갖는 기둥 형상의 결정 입자가 배선 패턴의 단면 중에 면적 비율로 통상적으로는 50% 이상 함유되어 있으며, 75% 이상 함유되어 있는 것이 더욱 바람직하다.
- <180> 따라서, 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박 중에는 장경이 3 μ m에 미치지 못하는 동결정 입자가 단면 비율로 50% 이하의 양, 바람직하게는 25% 이하의 양으로 함유되어 있고, 이들 장경이 3 μ m에 미치지 못하는 동결정 입자는, 통상적으로는 장경이 3 μ m 이상인 기둥 형상의 동결정 입자의 간격을 매립하도록 존재하고 있다.
- <181> 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박이 장경의 기둥 형상 입자를 높은 비율로 함유하기 때문에, 결합력이 낮은 입자계면이 적어져, 이 저프로파일 전해 동박은 높은 인장 강도를 갖고 있다. 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박에 대해, 25 $^{\circ}$ C에서 측정된 인장 강도는 통상적으로는 33kgf/mm² 이상, 바람직하게는 37 내지 40kgf/mm²이다. 또한, 180 $^{\circ}$ C에서 60분간 가열한 후에 측정된 인장 강도는 통상적으로는 30kgf/mm² 이상이며, 바람직하게는 33 내지 40kgf/mm²이다. 즉, 본 발명에서 사용하는 저프로파일 전해 동박은, 전술한 바와 같이 주로 3 μ m 이상의 장경을 갖는 기둥 형상의 동결정 입자로 이루어지므로, 매우 높은 인장 강도를 갖는다.
- <182> 또한, 이 저프로파일 전해 동박의 25 $^{\circ}$ C에서의 신장률은 5% 이상, 바람직하게는 10 내지 15%이고, 또한 180 $^{\circ}$ C에서 60분간 가열한 후의 신장률도 통상적으로는 8% 이상, 바람직하게는 10 내지 15%이다. 즉, 전술한 바와 같이 본 발명에서 사용되는 저프로파일 전해 동박을 구성하는 동결정 입자는, 장경이 3 μ m 이상인 기둥 형상의 결정 입경 및 형태를 갖고 있으므로, 상온에서 매우 높은 신장률이 발현됨과 동시에 고온으로 가열한 후의 신장률도 매우 높은 값을 나타낸다.
- <183> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판을 제조할 때에 사용되는 상기 적층체는, 저프로파일 전해 동박과 상기 수지로 형성되는 기재층의 적층체로서, 이 적층체는 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면)에 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 상기 수지로 이루어지는 수지 필름을 배치하여 몰 라미네이트 방식 등으로 적층할 수도 있지만, 본 발명에서는 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면)에 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 함유하는 도포액을 도포하고 용제를 제거하는 캐스팅법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 전자 부품이 실장되는 절연층에 디바이스 홀이 형성되어 있지 않은 가요성 프린트 배선 기판인 칩 온 필름(Chip on film) 기판으로 하는 것이 바람직하고, COF 기판은 저프로파일 전해 동박에 투과공 등을 마련하지 않고, 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면) 전체에 폴리이미드이미드 도포액을 유연한 후, 용제를 제거하는 캐스팅법에 의해 매우 효율적으로 상기한 특정 구조를 갖는 수지로 이루어지는 절연층을 형성할 수 있다.
- <184> 게다가, 이와 같은 캐스팅법에 의해 절연층을 형성하는 경우의 가열 온도는, 수지의 도포액 중에 함유되는 유기 용매의 끓는점보다 70 $^{\circ}$ C 내지 130 $^{\circ}$ C 낮은 온도로 초기 건조를 행한 후, 용매의 끓는점 근방, 혹은 끓는점 이상의 온도에서 다시 가열(2차 건조)하는 것이 바람직한 것으로부터, 예를 들어 상기 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지에 대한 용해도가 큰 용매이며 비교적 끓는점이 높은 N-메틸-2-피롤리돈(끓는점=202 $^{\circ}$ C)을 사용한 경우에 있어서도, 고온으로 하는 2차 건조 공정에서의 온도는 일반적으로는 100 이상 300 $^{\circ}$ C 미만의 범위내의 온도, 바람직하게는 130 내지 280 $^{\circ}$ C의 범위내의 온도로 설정할 수 있다.
- <185> 이와 같이 고온으로 가열되는 2차 건조에 있어서도 최고 도달 온도를 300 $^{\circ}$ C 미만, 바람직하게는 280 $^{\circ}$ C 미만으로 설정할 수 있다. 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판을 제조할 때, 이 적층체가 가장 고온에 노출되는 것이 이 2차 건조 공정이며, 본 발명과 같이, 상기와 같은 수지를 함유하는 도포액을 이용한 캐스팅법에 의해 기재층을 형성하여 절연층으로 하면, 이 적층체가 가장 고온으로 가열되어도 그 최고 도달 온도는 300 $^{\circ}$ C 미만으로서, 절연층과 전해 동박으로 이루어지는 적층체가 300 $^{\circ}$ C를 넘으면서 10분을 넘는 열이력을 갖지 않는다. 저프로파일 전해 동박을 형성하는 적층체에서는, 재결정화가 일어나지 않기 때문에, 저프로파일 전해 동박이 갖는 뛰어난 특성이 손상되지 않고 마지막까지 유지된다.

- <186> 상기와 같이 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면)에 상기와 같은 수지를 함유하는 도포액을 도포한 후, 초기 건조 공정, 계속해서 2차 건조 공정을 거쳐 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면)에 절연층인 기재층을 형성하여 적층판을 형성한다.
- <187> 이와 같이 하여 형성한 길이가 긴 필름상의 적층판(적층 테이프)의 폭 방향의 연부(緣部)에, 이 테이프를 반송하기 위한 스프로킷 홀을 마련한 후, 적층 테이프의 저프로파일 전해 동박의 광택면(S면)의 표면에 감광성 수지층을 형성하고, 이 감광성 수지층의 표면에 소정의 패턴이 형성된 마스크를 배치하여 감광성 수지층을 노광 현상함으로써, 감광성 수지의 경화체로 이루어지는 패턴을 형성하고, 이 패턴을 마스크재로 하여 저프로파일 전해 동박을 선택적으로 에칭함으로써, 저프로파일 전해 동박이 에칭되어 회선 패턴이 형성된다.
- <188> 이렇게 하여 에칭에 의해 배선 패턴을 형성한 후, 마스크재로서 사용한 감광성 수지 경화체로 이루어지는 패턴은, 알칼리 세정 등에 의해 용이하게 제거할 수 있다. 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판의 절연층을 형성하는 기재층은, 내(耐)알칼리성이 뛰어난 것으로부터, 마스크재의 제거에 이용하는 알칼리 세정액의 농도를 높게 할 수 있고, 따라서 단시간에 마스크재를 제거할 수 있다. 이와 같이 알칼리 세정액과의 접촉을 단시간으로 함으로써, 내알칼리성이 높은 기재층이 알칼리 세정액에 의해 영향을 받지 않게 된다.
- <189> 이와 같이 하여 절연층인 기재층의 표면에 저프로파일 전해 동박을 에칭하여 배선 패턴을 형성한 후, 전자 부품과의 접속 단자인 이너 리드 및 외부와의 접속 단자인 아우터 리드가 노출되도록 솔더 레지스트층을 형성하거나, 솔더 레지스트층 대신에 커버 레이어를 도포하여 리드 부분 이외의 부분을 보호한다. 솔더 레지스트층 혹은 커버 레이어에 의해 보호되어 있지 않은 이너 리드 및 아우터 리드의 표면에, 도금 처리를 실시한다. 도금 처리에는, 주석 도금, 금 도금, 아연 도금, 땀납 도금, 무연 땀납 도금, 니켈-금 도금, 은 도금 등이 있으며, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판의 용도에 맞추어 필요한 도금층을 형성한다. 이 도금층의 두께는, 도금층의 종류에 따라서 상이하지만, 통상적으로는 0.2 내지 2.0 μ m이다.
- <190> 한편, 상기 설명은 솔더 레지스트층 혹은 커버 레이어를 형성한 후, 도금 처리를 행한 예를 기술하였지만, 솔더 레지스트층 혹은 커버 레이어를 형성하기 전에, 배선 패턴 전체에 얇은 도금층을 형성한 후, 솔더 레지스트층 혹은 커버 레이어를 형성하고, 계속해서 이 솔더 레지스트층 혹은 커버 레이어로부터 노출된 리드 부분에 다시 도금 처리를 행하여도 무방하다.
- <191> 또한, 솔더 레지스트층 혹은 커버 레이어를 형성하기 전에, 필요로 하는 두께의 도금층을 형성할 수도 있다.
- <192> 상기와 같이 하여 형성된 가요성 프린트 배선 기판은, 전자 부품을 실장하기 위한 디바이스 홀이 형성되지 않고, 절연층의 표면에 배선 패턴이 형성된 COF 기판인 것이 바람직하다.
- <193> 이러한 COF 기판에 전자 부품을 실장하는 경우에는, 배선 패턴의 이너 리드에 전자 부품에 형성된 범프 전극이 맞닿도록 전자 부품과 COF 기판의 위치 정합을 행한 후, 이 COF 기판에 형성된 이너 리드의 하면에 있는 기재층의 이면측으로부터 본딩 틀을 이용하여, 기재층(절연층)을 개재하고 이너 리드 및 범프 전극을 가열하여 이너 리드와 범프 전극을 전기적으로 접합하여, 전자 부품을 COF 기판에 실장한다.
- <194> 이때의 본딩 틀에 의한 가열 온도는 본딩 방식에 따라 상이하지만, 예를 들면 100 내지 300 $^{\circ}$ C이며, 가열 시간은 통상적으로는 0.2 내지 2.0초간이다.
- <195> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판, 특히 COF 기판은, 상기와 같은 절연층인 기재층을 개재하고 행해지는 본딩 틀에 의한 가열에 의해서도 절연층이 열적으로 손상을 받지 않는다.
- <196> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판, 특히 COF 기판은, PDP, 액정 등의 표시 장치를 구동시키는 전자 부품의 실장에 사용된다. 이와 같은 용도에 사용되는 COF 기판은, 표시 장치의 연부에서 절곡하여 사용되는 경우가 많지만, 절연층을 형성하는 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지가 매우 뛰어난 가요성을 갖고 있음과 동시에, 배선 패턴을 형성하는 저프로파일 전해 동박의 항장력이 높고, 게다가 신장률도 높아, 매우 가요성이 풍부한 배선 패턴을 형성할 수 있다. 특히, 절연층을 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 이용하여 캐스팅법에 의해 형성함으로써, 저프로파일 전해 동박과 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층으로 이루어지는 적층체가, 저프로파일 전해 동박의 재결정화가 진행될수록 가열되지 않기 때문에, 저프로파일 전해 동박에 형성되어 있는 대형 결정의 비율 등이 변화하지 않아, 저프로파일 전해 동박이 갖고 있는 뛰어난 기계적 특성이 그대로 배선 패턴에 승계된다.
- <197> 또한, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판의 절연층은, 내열성이 뛰어난 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 형성되고 있으며, 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 형성된 기

재층의 광투과율은 40 μ m 두께인 경우 50 내지 70%이다. 프린트 배선 기판의 상방으로부터 빛을 투광하여, 프린트 배선 기판의 배선 패턴이 형성되어 있지 않은 부분을 투과하는 빛을 인식하여 위치 결정을 할 수 있다.

- <198> 이와 같이 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 절연층을 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 이용하여 형성하고 있기 때문에, 이 수지로 이루어지는 절연층을 형성할 때의 가열 온도가 낮고, 따라서 매우 뛰어난 기계적 특성을 갖는 저프로파일 전해 동박이 갖는 특성이 변동하지 않고 마지막까지 유지된다.
- <199> 이 때문에 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 높은 내열성을 갖고 있을 뿐만 아니라 형성된 배선 패턴의 기계적 특성이 뛰어나, 디바이스 홀을 마련하지 않고 전자 부품을 실장하고, 또한 절곡하여 사용되는 경우가 많은 표시 장치를 구동시키기 위해 사용되는 전자 부품을 실장하는데 많이 이용되고 있는 COF 기판으로서의 사용에 특별히 적합하다.
- <200> <실시예>
- <201> 다음으로 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판에 대해 실시예를 기재하고 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <202> [제1 실시예]
- <203> 황산계 동전해액으로서, 황산동 용액이며, 동농도가 80g/리터, 프리 황산 농도가 140g/리터, MPS-Na 농도가 7ppm, DDAC 중합체(센카(주) 제품, 유니센스 FPA100L) 농도가 3ppm, 염소 농도가 10ppm인 전해 용액을 조제하였다.
- <204> 저프로파일 전해 동박의 제조는, 음극에 티탄성 드럼을 사용하고, 양극에 DSA를 이용하여 액온 50 $^{\circ}$ C, 전류 밀도 60A/dm 2 의 조건에서 두께 15 μ m의 저프로파일 전해 동박을 연속적으로 제조하였다.
- <205> 얻어진 저프로파일 전해 동박의 평균 두께는 15.0 μ m, 통상적인 상태에서의 인장 강도는 39kgf/mm 2 , 신장률은 7.2%이며, 180 $^{\circ}$ C \times 60분간 가열한 후의 인장 강도는 35kgf/mm 2 , 신장률은 14%였다.
- <206> 또한, 이 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면)의 표면 조도(Rzjis)는, 0.51 μ m, 광택면(S면)의 표면 조도(Rzjis)는 1.0 μ m였다.
- <207> 이 저프로파일 전해 동박의 선팽창계수(Lc-p)는 16ppm/K였다.
- <208> 이 저프로파일 전해 동박의 표면의 전자현미경 사진을 도 2에 나타낸다. 한편, 비교를 위해 도 3에 시판되고 있는 전해 동박 중에서 표면 조도가 낮은 전해 동박(M면의 표면 조도(Rzjis)=3.5 μ m)에 대해 마찬가지로 촬영한 전자현미경 사진을 나타낸다.
- <209> 이과는 별도로, 반응 용기에 무수 트리멜리트산(TMA) 17.29g(0.09몰, 미쓰비시가스카카쿠(주) 제품), 3,3',4,4'-비페닐 테트라카복실산 이무수물(BPDA) 2.94g(0.01)몰, 1,5-나프탈렌 디페닐 메타디이소시아네이트 21.0g(0.1몰, 스미토모 바이엘우레탄(주) 제품), 디아자비스클로로데센 1g(산아프로(주) 제품) 및 N-메틸-2-피롤리돈(이하 NMP로 약기함) 233.6g(다이아케미카루(주) 제품)(폴리머 농도 15%)를 첨가하여 100 $^{\circ}$ C까지 2시간에 승온하고, 그대로 5시간 반응시켰다.
- <210> 계속해서, NMP 68.6g(폴리머 농도 12%)를 첨가하고 실온까지 냉각하였다.
- <211> 얻어진 중합 반응액 중에는 황갈색 폴리머(분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지)가 NMP에 용해되어 있었다. 이 반응액을 도포액으로 하였다.
- <212> 상기와 같이 하여 얻어진 도포액을 이용하여, 전술한 저프로파일 전해 동박의 석출면(M면)에 건조 두께가 40 μ m가 되도록 나이프 코터를 이용하여 도포하였다. 계속해서, 1000 $^{\circ}$ C의 온도에서 5분간 건조하여 초기 건조된 적층체를 얻었다.
- <213> 계속해서, 상기와 같이 하여 얻어진 초기 건조된 적층체를 내경 16인치의 알루미늄캔에 도포면이 외측이 되도록 권취하고, 진공 건조기 혹은 이너트 오븐에서 이하에 기술하는 조건으로 가열하여 2차 건조를 행하였다. 얻어진 적층체의 도막 중의 용제는 완전히 제거되어 있었다.
- <214> 감압 건조 조건: 200 $^{\circ}$ C \times 24시간(감압도는 용제의 휘발에 의해 10 내지 100Pa의 사이로 변동하였다)
- <215> 질소 가스하에서의 가열(질소 가스 유량: 20리터/분): 260 $^{\circ}$ C \times 3시간
- <216> 상기와 같이 하여 얻어진 적층체로부터 샘플을 절취하여 강도, 신장도, 탄성률을 구하였다.

- <217> 수지 필름의 강도, 신장도, 탄성률
- <218> 저프로파일 전해 동박을 제거하여 얻은 수지 필름으로부터 폭 10mm, 길이 100mm의 샘플을 제작하여, 인장 시험기(상품명 "텐시론 인장 시험기", 토요볼드윈사 제품)에서 인장 속도 20mm/분, 척 간의 거리 40mm로 측정하였다.
- <219> 인장 강도는 240MPa였다. 신장도는 30%였다. 또한, 탄성률은 4900MPa였다.
- <220> 유리 전이 온도(Tg)
- <221> TMA(네쓰키카이분세키/리가쿠(熱機械分析/理學)(주) 제품) 인장 하중법에 의해 적층체로부터 저프로파일 전해 동박을 제거한 수지 필름의 유리 전이 온도(Tg)를 이하의 조건으로 측정하였다. 한편, 필름은 질소 가스 중에서, 승온 속도 10℃/분으로 일단 변곡점까지 승온하고, 그 후 실온까지 냉각한 필름에 대해 측정을 행하였다. 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지의 유리 전이 온도는 350℃였다. 여기에서 유리 전이 온도는, 동점도 탄성 분석(DMA법: 세이코인스틀)에 의해 측정된 값이다.
- <222> 하중: 5g
- <223> 샘플 사이즈: 4mm(폭)×20mm(길이)
- <224> 승온 속도: 10℃/분
- <225> 분위기: 질소 가스
- <226> 수지 필름의 선팅창계수
- <227> TMA(네쓰키카이분세키/리가쿠(주) 제품) 인장 하중법에 의해 적층체로부터 저프로파일 전해 동박을 제거한 수지 필름의 선팅창계수를 이하의 조건으로 측정하였다. 한편, 필름은, 질소 가스 중에서 승온 속도 10℃/분으로 일단 변곡점까지 승온하고, 그 후 실온까지 냉각한 필름에 대해 측정을 행하였다. 이 수지 필름의 선팅창계수는 27ppm/K였다.
- <228> 하중: 5g
- <229> 샘플 사이즈: 4mm(폭)×20mm(길이)
- <230> 승온 속도: 10℃/분
- <231> 분위기: 질소 가스
- <232> 저프로파일 전해 동박의 선팅창계수
- <233> TMA(네쓰키카이분세키/리가쿠(주) 제품) 인장 하중법에 의해 적층체로부터 기재층을 N-메틸-2-피롤리돈을 이용하여 용출 제거한 저프로파일 전해 동박의 선팅창계수에 대해 측정을 행하였다. 이 저프로파일 전해 동박의 선팅창계수는 16ppm/K였다.
- <234> 하중: 5g
- <235> 샘플 사이즈: 4mm(폭)×20mm(길이)
- <236> 승온 속도: 10℃/분
- <237> 분위기: 질소 가스
- <238> 흡수율
- <239> IPC-FC241(IPC-TM-650, 2.2.2(c))에 준거하여, 이하의 방법으로 기재층의 흡수율을 측정하였다. 한편, 샘플의 절단면이 거친 경우는, JIS R 6252에 규정되는 P240 이상의 연마지로 평활하게 마무리하였다.
- <240> (1) 건조한 칭량병을 100℃ 내지 105℃로 가열한 오븐에서 1시간 건조한 후, 데시케이터 중에서 실온까지 냉각하여 0.0001g 단위까지 정확하게 그 무게를 측정하였다(W0). 그 후 칭량병을 데시케이터 내로 되돌렸다.
- <241> (2) 건조한 기재 필름(예칭 처리한 샘플)을 105℃ 내지 110℃로 가열한 오븐에서 1시간 건조하여, 0.0001g 단위로 정확히 그 무게를 측정하였다(W1).
- <242> (3) 상기 기재 필름을 칭량병으로부터 꺼내(칭량병은 데시케이터로 되돌린다), 25℃±1℃, 90%RH±3%RH의 분위

기에서 24시간±1시간 조습(調濕)하였다.

<243> (4) 조습 후, 상기 기재 필름을 칭량병에 넣어 마개를 막고, 데시케이터 중에서 실온까지 냉각한 후, 그 중량을 0.0001g의 단위까지 정확하게 칭량하였다(M1). 칭량병은 샘플을 넣기 직전에, 미리 그 중량을 제어 둔다(M0).

<244> (5) 다음 식에 의해 흡수율 WA(%)를 측정하였다.

$$\text{WA}(\%) = [(M1 - M0) - (W1 - W0)] \times 100 / [M1 - M0]$$

<246> 이와 같이 하여 측정된 기재 필름의 흡수율은 3.05%였다.

<247> 상기와 같이 하여 두께 15 μm 의 저프로파일 전해 동박과 두께 40 μm 의 전술한 수지로 이루어지는 기재 필름(절연층)이 적층된 적층체의 저프로파일 동박의 표면(S면)에 감광성 수지를 도포하고, 이렇게 하여 형성된 감광성 수지층을 노광 현상하였다.

<248> 상기와 같이 하여 형성된 패턴을 마스크재로 하고 염화제2동계의 에칭액을 이용하여, 저프로파일 전해 동박을 선택적으로 에칭 제거하였다.

<249> 이렇게 하여 얻어진 이너 리드의 배선 피치폭(P)은 20 μm 이며, 리드폭(W)은 10 μm 이다. 또한 아우터 리드의 배선 피치폭은 40 μm 이며, 리드폭은 20 μm 이다.

<250> 에칭된 기재 필름을 알칼리 세정함으로써 마스크재를 제거하고, 계속해서, 이너 리드 및 아우터 리드가 노출되도록 스크린 인쇄 기술을 이용하여 솔더 레지스트를 도포하고 건조시켜 솔더 레지스트층을 형성하였다.

<251> 계속해서, 솔더 레지스트층으로부터 노출되어 있는 이너 리드부 및 아우터 리드부에 두께 0.5 μm 의 무전해 주석 도금층을 형성하여, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판인 COF 기판을 제조하였다.

<252> 이렇게 하여 얻어진 COF 기판의 이너 리드에, 본딩 툴을 COF 기판의 기재층(절연층)측으로부터 압압하여 초음파를 가함과 동시에 가열하여 1280ch/1IC의 전자 부품을 실장한 반도체 장치를 제조하였다.

<253> 상기와 같이 하여 제조할 때에, 무전해 주석 도금을 하기 전의 COF 기판으로부터 이너 리드 부분을 잘라냈다. 이렇게 하여 형성한 이너 리드 부분의 단면의 전자현미경 사진을 도 2에 나타낸다. 도 2에서는, 절연층인 기재층은 용제를 이용하여 용해 제거하고 있다. 또한, 이 전자현미경 사진을 트레이스한 도면도 도 1에 나타낸다.

<254> 도 1에 나타내는 바와 같이, 이 이너 리드의 두께 T_0 는 15 μm 이고, 도 1의 트레이스한 도면에서 D_1 내지 D_8 은, 분명하게 이 이너 리드의 두께 $T_0=15\mu\text{m}$ 보다 긴 장경을 갖는 동의 기둥 형상 결정이었다. 이 단면에서 8 μm 를 넘는 기둥 형상의 동결정의 점유 면적은 60%였다.

<255> 또한, 상기와 같이 하여 제조한 COF 기판에 있어서, 배선 패턴간에서 배선 패턴이 형성되어 있지 않은 기재층의 광선 투과율은 600nm에서 74%였다. TAB 본더에서, 이 COF 기판의 기재층의 상면측에 광원을 배치하고, 절연층인 기재층의 하면측에 CCD 카메라를 배치하고, 이 COF 기판을 투과하는 빛을 검지하여, 반도체 칩과 COF 기판의 위치 결정을 행할 수 있었다.

<256> 상기와 같이 하여 제조된 COF 기판을, 내절성 시험 장치인 시판되는 MIT 시험기를 이용하여, 100gf/1mm^W의 하중을 가하여 굴곡 각도±135도, 굴곡 반경 0.8mm, 굴곡 속도 175rpm의 조건으로 25℃에서 배선 저항 변화를 측정 한 결과, 130회에서 단선되었다.

<257> 도 1에 나타내는 바와 같이 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판인 COF 기판에 형성되어 있는 배선 패턴의 단면의 동입자는, 종래의 프린트 배선 기판을 형성하는데 적합하다고 여겨져 광범위하게 사용되고 있는 전해 동박을 구성하는 동입자(도 3 참조)와 비교하면 매우 형상이 크고, 게다가 이러한 입자경이 큰 기둥 형상의 동입자가 배선 패턴 중에 다수 존재하여, 이들은 배선 패턴 중에서 다른 기둥 형상 동입자와 공동으로 배선 패턴에 매우 뛰어난 내절곡(耐折曲)성, 신장률 등의 뛰어난 특성을 부여하고 있는 것이라고 생각된다. 또한, 절연층으로서 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층을 이용함으로써, 이 절연층을 형성할 때의 가열 온도를 낮게 억제할 수 있으므로, 저프로파일 전해 동박에 형성되어 있는 대형 동결정의 상태가 배선 기판을 형성하는 과정에서 변화하지 않아, 이 저프로파일 전해 동박이 본래 갖고 있는 뛰어난 특성이 프린트 배선 기판에서도 유지된다.

<258> [제1 비교예]

<259> 전해 동박으로서 초저조도 전해 동박(미쓰이킨조쿠코교(三井金屬鑛業)(주) 제품)을 이용하여, 이 전해 동박의 S

면에 폴리이미드 전구체 바니쉬(vernish)를 도포하고 가열하여 2층 적층체를 제작하였다.

- <260> 이 전해 동박을 25℃에서 측정된 신장률은 4%, 인장 강도는 33kgf/mm², S면의 표면 조도(Rz)는 1.0μm, 광택도 [Gs(60°)]는 370이었다.
- <261> 또한, 이 폴리이미드층 선펡창계수는 26ppm/K로 전해 동박과의 사이에 큰 차이가 있었다.
- <262> 이 전해 동박을 사용한 이외는 제1 실시예와 마찬가지로 하여 배선 패턴을 형성하고, 얻어진 배선 패턴의 리드 부분에 0.5μm의 무전해 주석 도금층을 형성하였다.
- <263> 이 이너 리드의 두께는 15μm이고, 단면을 관찰하면, 이 이너 리드는 거의 100%의 입경이 3μm 미만인 동의 입상(粒狀) 결정으로 형성되어 있었다.
- <264> 상기와 같이 하여 제조한 가요성 프린트 배선 기판인 COF 기판에 대해, MIT 시험기를 이용하여 내열성 시험을 행한 결과, 60회에서 단선하였다.

산업이용 가능성

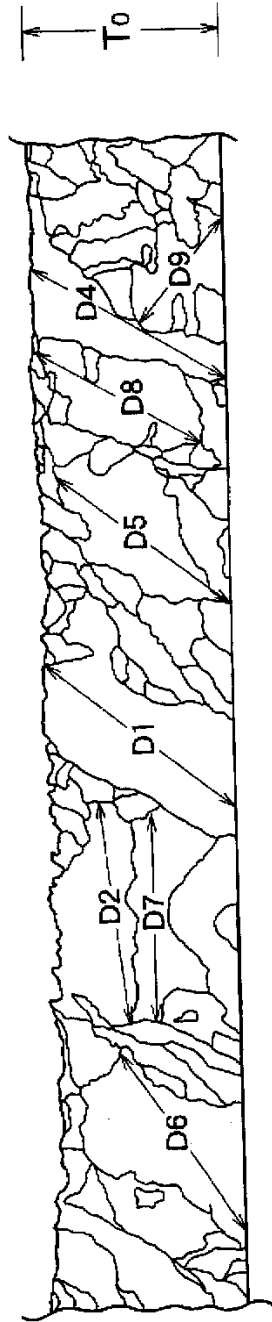
- <265> 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판을 구성하는 절연층은, 예를 들어 상기와 같이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 형성되어 있다. 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 높은 내열성을 갖고 있음에도 불구하고, 대략 250℃ 정도의 온도로 가열하여 용제를 제거함으로써 제막할 수 있다. 이 제막시에 있어서는, 폴리이미드와 같이 동박상에서 폐환 반응을 행하지 않고, 도포액 중에 함유되는 용매를 제거함으로써 제막할 수 있으므로, 종래부터 절연 필름에 사용되고 있던 폴리이미드를 이용하여 소성 반응에 의해 폴리이미드층을 형성하고 있던 종래의 방법과 비교하면, 그 가열 온도(즉 소성 온도)보다 약 100℃ 낮은 온도에 의해 제막하여 절연층을 형성할 수 있다. 따라서, 전술한 낮은 표면 조도의 전해 동박에 상기 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지를 함유하는 도포액을 도포하여 제막하고 절연층을 형성하여 적층체를 제조함으로써 동박이 본래 갖고 있는 뛰어난 특성이 유지된다.
- <266> 또한, 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 열가소성이지만, 그 용점 혹은 연화점이 매우 높고, COF 기판과 같이 절연층을 통해 절연층의 이면층으로부터 표면에 있는 리드 및 전자 부품에 형성된 범프 전극을 가열하여 전기적으로 접합하여도, 이 가열에 의해 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 절연층이 손상되지 않는다.
- <267> 또한, 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지로 이루어지는 기재층, 즉 절연층은, 흡수성이 낮고, 선펡창률을 거의 동박과 동등하게 할 수 있으므로, 선펡창률의 차이에 의한 프린트 배선 기판의 변형 등도 생기기 어렵다.
- <268> 또한, 이 분자내에 이미드 구조와 아미드 구조의 양자를 갖는 수지는, 내알칼리성도 뛰어나, 프린트 배선 기판의 제조 공정에서, 예를 들어 표면 세정 등을 위해 강알칼리 세정액과 접촉하여도, 이 프린트 배선 기판의 절연 필름이 변성되지 않기 때문에, 세정력이 강한 보다 강알칼리의 세정액과 접촉시키는 것도 가능하고, 강알칼리 세정액과의 접촉을 단시간으로 하여 효율적으로 프린트 배선 기판을 제조할 수 있다. 또한, 알칼리 세정제와의 접촉 시간이 짧기 때문에, 프린트 배선 기판에의 알칼리 세정제에 의한 영향이 거의 인정되지 않는다.
- <269> 따라서, 본 발명의 가요성 프린트 배선 기판은, 기계적 특성, 내열성, 내알칼리성 등의 여러 특성이 뛰어난 가요성 프린트 배선 기판, 특히 COF 기판으로서 매우 적합하다.

도면의 간단한 설명

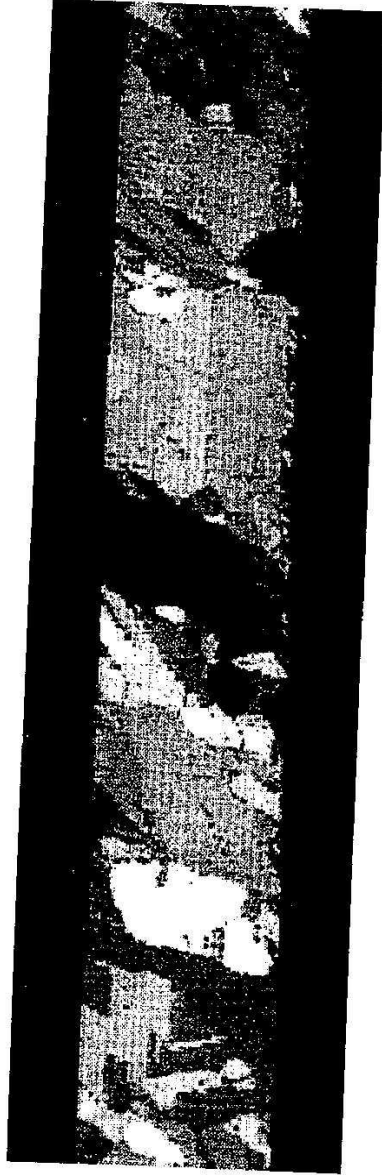
- <270> 도 1은 저프로파일 전해 동박으로부터 형성된 이너 리드의 단면의 전자현미경 사진 및 그 트레이스도이다.
- <271> 도 2는 저프로파일 전해 동박의 표면의 전자현미경 사진이다.
- <272> 도 3은 종래의 전해 동박을 형성하는 동입자 상태를 나타내는 단면도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

