



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|----------------------|-----------|-------------|
| (51) Int. Cl. | (45) 공고일자 | 2007년07월23일 |
| C08J 7/06 (2006.01) | (11) 등록번호 | 10-0742066 |
| C08L 79/08 (2006.01) | (24) 등록일자 | 2007년07월16일 |
| C08J 5/18 (2006.01) | | |

| | | | |
|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2005-7010627 | (65) 공개번호 | 10-2005-0085558 |
| (22) 출원일자 | 2005년06월10일 | (43) 공개일자 | 2005년08월29일 |
| 심사청구일자 | 2005년06월10일 | | |
| 번역문 제출일자 | 2005년06월10일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/JP2003/015928 | (87) 국제공개번호 | WO 2004/055110 |
| 국제출원일자 | 2003년12월12일 | 국제공개일자 | 2004년07월01일 |

| | | | |
|------------|--------------------|-------------|--------|
| (30) 우선권주장 | JP-P-2002-00362485 | 2002년12월13일 | 일본(JP) |
| | JP-P-2003-00070696 | 2003년03월14일 | 일본(JP) |
| | JP-P-2003-00071058 | 2003년03월14일 | 일본(JP) |

(73) 특허권자 가부시키가이샤 가네카
일본국 오사카 오사카시 기타구 나카노시마 3초메 2-4

(72) 발명자 다나카, 시게루
일본 566-0072 오사카후 셋쓰시 도리카이니시 5-5-35

이또, 다카시
일본 520-0246 시가켄 오쓰시 오기노사또 4-7-15

니시나카, 마사루
일본 520-0105 시가켄 오쓰시 시모사까모또 1-8-1

시모-오사꼬, 간지
일본 566-0072 오사카후 셋쓰시 도리카이니시 5-2-23

무라까미, 무쯔야끼
일본 566-0072 오사카후 셋쓰시 도리카이니시 5-5-32

(74) 대리인 위혜숙
 주성민

| | |
|-----------------|-----------------|
| (56) 선행기술조사문헌 | |
| US 6286207 B1 | JP 2002307608 A |
| JP 2001332864 A | |

심사관 : 박노춘

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 열가소성 폴리이미드 수지 필름, 적층체 및 그것을 포함하는 인쇄 배선판의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 비열가소성 폴리이미드 필름의 한 면 또는 양 면에 열가소성 폴리이미드층을 형성한 2층 또는 3층 구조로 하고, 그 한 면 또는 양 면의 열가소성 폴리이미드층 표면에 표면 처리를 행함으로써 얻은 적층체, 고분자 필름, 및 이의 한 면 또는 양 면에 특정한 구조를 갖는 폴리이미드 수지와 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물층을 설치하여 이루어지는 적층체, 한 면 이상의 산술 평균 거칠기의 차단치 0.002 mm에서 측정된 값 Ra1이 0.05 μm 이상 1 μm 이하이고, 차단치 0.1 mm에서 측정된 값 Ra2와의 비 Ra1/Ra2가 0.4 이상 1 이하인 표면 형상을 갖는 수지 필름 및 그것을 포함하는 적층체에 의해, 미세한 배선 회로의 형성이 가능하고, 또한 우수한 접착성을 갖는 인쇄 배선판을 제공한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

산술 평균 거칠기의 차단치 0.002 mm에서 측정된 값 Ra1이 0.05 μm 이상 1 μm 이하이고, 차단치 0.1 mm에서 측정된 값 Ra2와의 비 Ra1/Ra2가 0.4 이상 1 이하인 표면 형상을 한 면 이상에 갖는, 열가소성 폴리이미드 수지를 함유하는 필름.

청구항 13.

삭제

청구항 14.

제12항에 기재된 필름을 1층 이상 갖는 적층체.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 표면 형상을 갖는 표면에 금속층이 형성된 적층체.

청구항 16.

제12항에 기재된 필름을 사용하는 것을 포함하는 인쇄 배선판의 제조 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 적어도 무전해 구리 도금을 실시하는 공정을 포함하는 인쇄 배선판의 제조 방법.

청구항 18.

제16항에 있어서, 적층체의 열가소성 폴리이미드 수지 및(또는) 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층의 면에 금속박을 대향시키고, 다른 면에 접착제를 사이에 두고 내층 배선판의 회로면을 대향시켜 가열 및(또는) 가압을 수반하는 방법으로 적층하는 공정, 및 상기 적층체의 표면의 금속박을 제거하는 공정을 포함하는 인쇄 배선판의 제조 방법.

청구항 19.

제16항에 있어서, 적어도 스퍼터링법으로 금속층을 형성하는 공정을 포함하는 인쇄 배선판의 제조 방법.

청구항 20.

제16항에 있어서, 회로 형성을 서브트랙티브법에 의해 행하는 인쇄 배선판의 제조 방법.

청구항 21.

제16항에 있어서, 회로 형성을 세미 애디티브법에 의해 행하는 인쇄 배선판의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은, 전기·전자 기기 등에 널리 사용되는 인쇄 배선판에 사용하는 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료, 열가소성 폴리이미드 수지 필름, 적층체 및 그것을 포함하는 인쇄 배선판의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

최근, 전자 기기의 고기능화, 소형화에 따라 이들에 사용되는 전자 부품에 대하여 소형화, 고속화, 경량화, 고밀도화, 고신뢰화 등이 요구되고 있다. 그 때문에 반도체 소자 패키지 방법이나 이들을 실장하는 배선 재료 또는 배선 부품도 보다 고밀도, 고기능 및 고성능인 것이 요구되어 왔다. 따라서, 최근에는 배선판이 다층화됨과 동시에, 도체 회로 형성을 하는 방법으로서, 애디티브법(additive method)이 채용되어 왔다. 애디티브법이란 기판 상에 무전해 도금 등의 도금에 의해 도체 회로를 형성하는 방법이며, 고밀도 패턴 형성에 바람직한 방법이다.

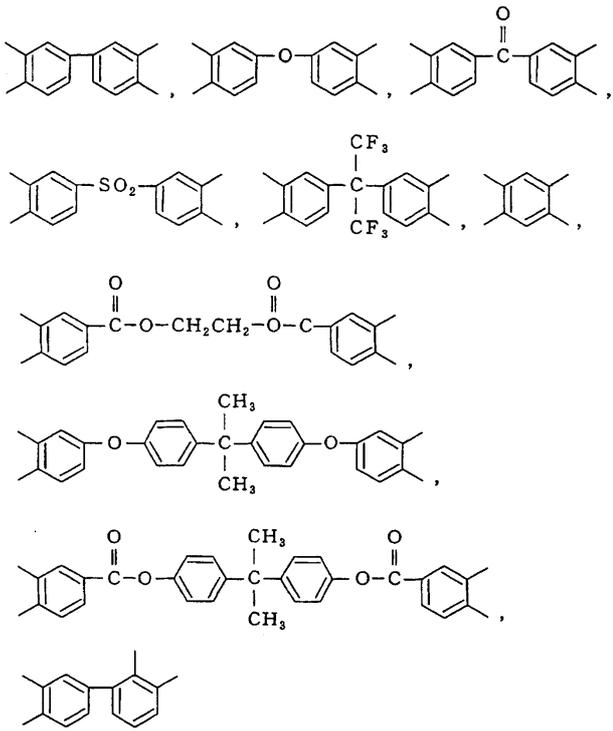
그러나, 한층 더 배선판의 배선평의 세선화에 따라 금속을 포함하는 도체 회로와 수지 조성물을 포함하는 기판과의 접착성이 문제가 되고 있다.

도금에 의해 형성되는 금속과 수지 조성물을 포함하는 기판과의 접착성을 확실하게 하기 위해서, 수지 조성물의 표면을 거칠게하여 접착성을 개선하는 방법으로서, 도금을 형성하는 표면을 산술 평균 거칠기 Ra가 1 내지 10 μm 의 범위에서 거칠게하는 방법으로 금속과 수지 계면의 접촉 강도를 10 N/cm 이상으로 강고하게 접촉할 수 있는 무전해 도금용 필름상 접착제가 있지만(예를 들면, 일본특허공개 평11-26933호 공보 참조), 이것은 회로 배선의 배선평/배선 간격(이하, L/S라 칭한다)이 큰 경우에는 문제되지 않지만 앞으로의 한층 더한 세선화의 요구에 대해 불충분하다.

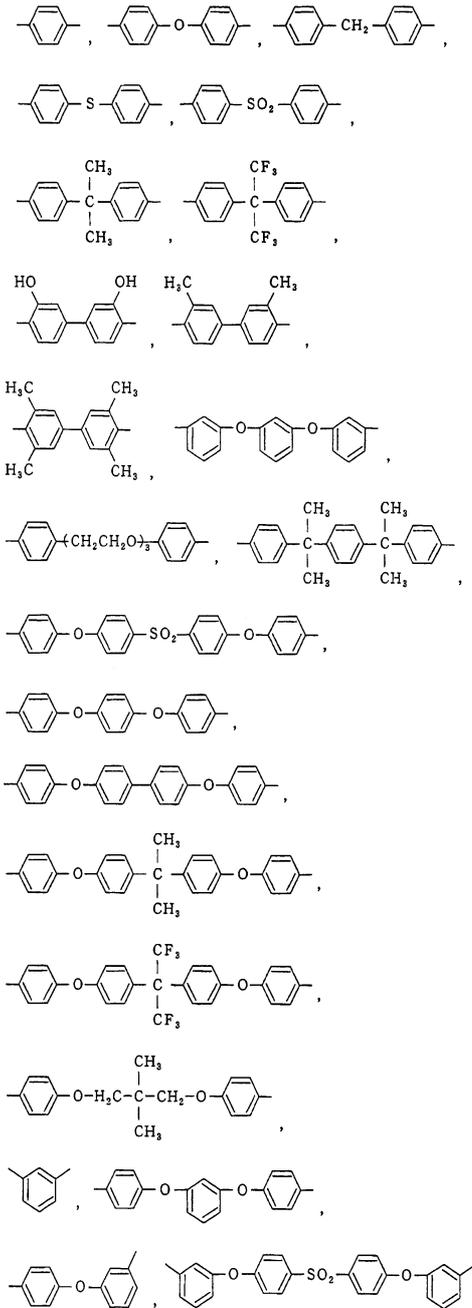
최근의 전자 기기의 소형화, 고기능화의 요구에 따라, 회로의 고밀도화나 박형화가 강하게 요망되고 있고, 특히 L/S의 간격이 25 $\mu\text{m}/25 \mu\text{m}$ 이하인 것과 같은 미세 회로 형성 방법의 확립이 중요한 과제가 되고 있다.

통상 인쇄 배선판에 있어서는, 기판이 되는 고분자 필름과 회로 사이의 접착은 앵커 효과(anchor effect)라고 불리는 표면의 요철에 의해서 달성되고 있다. 그 때문에 일반적으로 필름 표면을 거칠게하는 공정이 제공되고, 통상 그 표면에는 Rz치 환산으로 3 내지 5 μm 정도의 요철이 형성된다. 이와 같은 기판 표면의 요철은 형성되는 회로의 L/S의 값이 30 $\mu\text{m}/30 \mu\text{m}$ 보다 큰 경우에는 문제가 되지 않지만, 30 $\mu\text{m}/30 \mu\text{m}$ 이하, 특히 25 $\mu\text{m}/25 \mu\text{m}$ 이하의 선폭의 회로 형성에는 중대한 문제가 된다. 그 이유는 이와 같은 고밀도이고, 또한 세선인 회로선이 기판 표면의 요철의 영향을 받기 때문이다. 따라서, L/S의 값이 25 $\mu\text{m}/25 \mu\text{m}$ 이하의 회로의 형성에는, 표면 평활성이 높은 고분자 기판으로의 회로 형성 기술이 필요하고, 그 평면성은 Rz치 환산으로 3 μm 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 μm 이하일 필요가 있다. 그러나, 일반적으로 이 경우에는, 접착력으로서 상기 앵커 효과는 기대할 수 없고, 접촉 강도의 향상은 기대할 수 없다고 생각되고 있다. 예를 들면, 수지 표면을 거칠게하는 방법으로서, 에폭시계 수지 표면의 거친 표면에 무전해 도금을 실시하는 방법이 개시되어 있다(예를 들면, 일본특허공개 2000-198907호 공보 참조). 그러나, 표면 거칠기 Rz가 3 μm 이상이면 양호하게 접촉하지만, 3 μm 이하, 특히 1 μm 정도에서는 3 N/cm 정도의 접착성을 나타낼 뿐이며, 종래의 필름 표면을 거칠게하는 방법으로서, 앵커 효과를 기대하기에는 표면 거칠기가 클 필요가 있다고 생각되어 왔다. 그래서, 별도의 접착 방법의 개발이 필요하게 되었다.

예를 들면, 표면 거칠기가 작은 수지 표면에 형성한 회로 배선과의 접착성 개선에 대하여 폴리이미드 필름에 티탄계의 유기 화합물을 첨가함으로써 접착성을 개선하는 기술, 또는 Sn, Cu, Zn, Fe, Co, Mn 또는 Pd를 포함하는 금속염에 의해서 코팅된 표면 접착력이 개선된 폴리이미드 등이 개시되어 있다(예를 들면, 일본특허 공개 평6-73209호 공보(미국특허 제 5,227,224호 명세서), 일본특허 제1,948,445호 명세서(미국특허 제4,742,099호 명세서) 참조). 또한, 폴리이미드산 고화 필름에 내열성 표면 처리제를 도포한 후 이미드화한 폴리이미드 필름을 메탈라이징(metallizing)하는 방법이 개시되어 있다(예를 들면, 미국특허 제5,130,192호 명세서 참조). 또한, 폴리이미드 필름의 표면에 티탄 원소를 존재하게 하는 방법이 개시되어 있다(예를 들면, 일본특허공개 평11-71474호 공보 참조). 또한, 수지 성형체의 표면에서 폴리이미드의 원료가 되는 피로멜리트산 이무수물과 옥시디아닐린을 기상 중합시킨 중간층을 형성한 후, 진공 증착법에 의해 메탈라이징하는 방법이 개시되어 있다(예를 들면, 일본특허공개 2002-192651호 공보, 국제공개 제03/006553호 공보 참조). 또한, 본 발명자들에게 의해서 열가소성 폴리이미드 표면에 건식 도금법에 의해 도체층을 형성하고 그것을 가압 및 열 처리하여 융착시



<화학식 군 3>

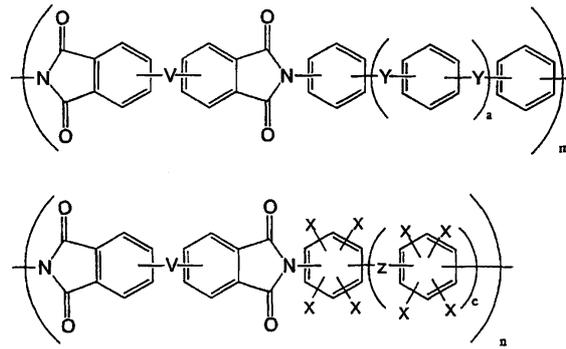


본 발명은 비열가소성 폴리이미드 필름의 한 면에 상기 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료를 포함하는 층이 설치되는 적층체에 관한 것이다. 본 발명은 비열가소성 폴리이미드 필름의 한 면에 상기 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료를 포함하는 층이 설치되고, 다른 면에 상기 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료를 포함하는 층, 구리박을 포함하는 층 또는 접착층이 설치되는 적층체에 관한 것이다.

비열가소성 폴리이미드 상에 형성된 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료를 포함하는 층의 두께가 10 μm 이하이고, 또한 비열가소성 폴리이미드 필름의 두께 이하인 것이 바람직하다.

본 발명은 고분자 필름과, 이의 하나 이상의 면에 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층이 설치되고, 상기 열가소성 폴리이미드 수지가 하기 화학식 2로 나타내는 구조를 갖는 열가소성 폴리이미드 수지인 적층체에 관한 것이다.

화학식 2



상기 식에서, m은 1 이상의 정수를 나타내고, n은 0 이상의 정수를 나타내고, V는 -O- 또는 -O-T-O- 또는 -C(=O)-O-T-O(C=O)-이며, T는 2개의 유기기를 나타내고, Y는 동일하거나 또는 상이하하며 -C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_b-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)O- 또는 단일 결합을 나타내고, a 및 b는 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고, Z는 -C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_d-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)O- 또는 단일 결합을 나타내고, c 및 d는 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고, X는 독립적인 관능기로 동일하거나 또는 상이하하며 -OH, -COOH, -OCN, -CN으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 관능기를 포함한다.

열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 필름이 설치된 면과 반대의 면에, 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 필름 또는 접착층을 설치하여 이루어지는 것이 바람직하다.

본 발명은 산술 평균 거칠기의 차단치 0.002 mm에서 측정된 값 Ra1이 0.05 μm 이상 1 μm 이하이고, 차단치 0.1 mm에서 측정된 값 Ra2와의 비 Ra1/Ra2가 0.4 이상 1 이하인 표면 형상을 한 면 이상에 갖는 수지 필름에 관한 것이다.

상기 수지 필름이 폴리이미드 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명은 상기 수지 필름을 1층 이상 갖는 적층체에 관한 것이다.

상기 표면 형상을 갖는 표면에 금속층이 형성된 것이 바람직하다.

본 발명은 상기 적층체 또는 수지 필름을 사용하는 것을 포함하는 인쇄 배선판의 제조 방법에 관한 것이다.

적어도 무전해 구리 도금을 실시하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

적층체의 열가소성 폴리이미드 수지 및(또는) 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층의 면에 금속박을 대향시키고, 다른 면에 접착제를 사이에 두고 내층 배선판의 회로면을 대향시켜 가열 및(또는) 가압을 수반한 방법으로 적층하는 공정, 및 상기 적층체의 표면의 금속박을 제거하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

적어도 스퍼터링법으로 금속층을 형성하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

회로 형성을 서브트랙티브법 또는 세미 애디티브법에 의해 행하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명의 실시의 형태를 구체적으로 설명한다.

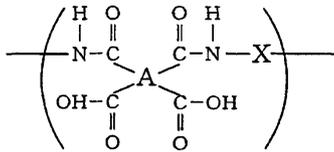
본 발명의 하나의 형태는 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료의 표면에 특정한 표면 처리를 실시함으로써 에폭시 수지 등 종래의 재료와 비교하여 그 표면 거칠기가 작음에도 불구하고, 접착 강도가 향상되고, 앵커 효과로서 기대되는 것 이상의 충분한 접착 강도를 나타내는 것이다.

여기서 말하는 열가소성 폴리이미드는, 예를 들면 피로멜리트산 이부수물과 옥시디아닐린으로 합성되는 소위 비열가소성 폴리이미드와는 달리, 유리 전이 온도를 가지며, 유리 전이 온도 이상의 온도 영역에서 소성변형이 가능하다.

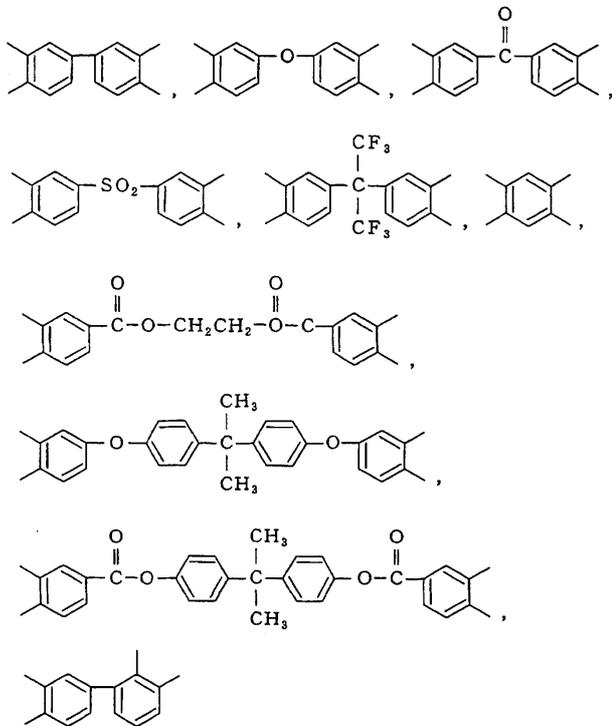
또한, 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료는, 열가소성 폴리이미드 수지만을 포함하는 재료인 것이 바람직하지만 다른 성분, 즉 후술하는 접착층에 사용되는 것과 같은 열경화성 성분을 포함할 수 있다. 열가소성 폴리이미드 수지의 함유량은 바람직하게는 30 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 50 몰% 이상이다. 열가소성 폴리이미드 수지의 함유량이 30 몰% 미만이면, 접착층의 표면 거칠기가 작은 경우 접착 강도가 충분히 얻어지지 않는 경향이 있다.

본 발명에서 사용되는 열가소성 폴리이미드로서는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드산을 탈수 폐환하여 얻어지는 열가소성 폴리이미드가 바람직하고, 화학식 1 중의 A가 하기 화학식 군 2로 표시되는 4가의 유기기로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하고, 또한, 상기 화학식 1 중의 X는 하기 화학식 군 3으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 또한 바람직하다.

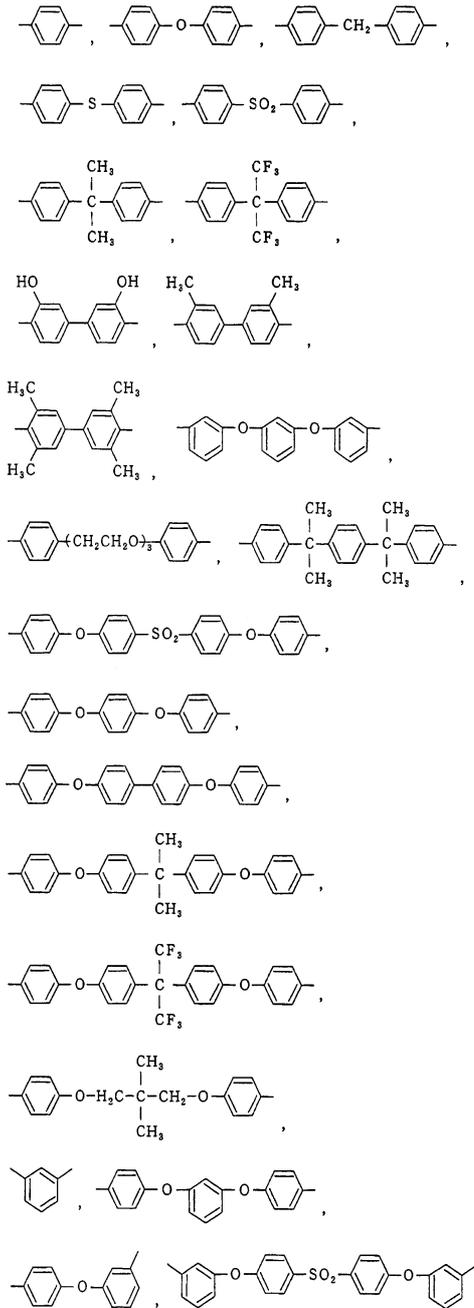
<화학식 1>



<화학식 군 2>



<화학식 군 3>



화학식 1에 표시되는 열가소성 폴리이미드 수지는, 원료인 산 이무수물 화합물과 디아민 화합물로부터 합성된다. 이들 열가소성 폴리이미드를 얻기 위한 산 이무수물로서는 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 2,2',3,3'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,2-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디프탈산 무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물, p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 에틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 비스페놀 A 비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산), p-페닐렌디프탈산 무수물 등의 테트라카르복실산 이무수물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 산 이무수물을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 마찬가지로 이들 열가소성 폴리이미드를 얻기 위한 디아민으로서, 1,4-디아미노벤젠(p-페닐렌디아민), 1,3-디아미노벤젠, 1,2-디아미노벤젠, 벤지딘, 3,3'-디클로로벤지딘, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 3,3'-디히드록시벤지딘, 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐헥사플루오로프로판, 1,5-디아미노나프탈렌, 4,4'-디아미노디페닐디에틸실란, 4,4'-디아미노디페닐실란, 4,4'-디아미노디페닐에틸포스핀 옥시드, 4,4'-디아미노디페닐 N-메틸아민, 4,4'-디아미노디페닐 N-페닐아민, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 3,4'-디아미노디페닐 에테르, 3,3'-디아미노디페닐 에테르, 4,4'-디아미노디페닐 티오에테르, 3,4'-디아미노디페닐 티오에테르, 3,3'-디아미노디페닐 티오에테르, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 3,4'-디아미노벤즈아닐리드, 3,3'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2, 2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)바이페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐 에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐 에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노-a,a-디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노-a,a-디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-(4-(4-아미노페녹시)페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)-a,a-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)-a,a-디메틸벤질]벤젠, 4,4'-디아미노디페닐에틸포스핀 옥시드, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 디아민을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지를 얻기 위한 이들 산 이무수물과 디아민의 조합 중에서, 상기 화학식 군 2의 산 이무수물 잔기를 제공하는 산 이무수물로부터 선택된 1종 이상의 산 이무수물, 및 상기 화학식 군 3의 디아민 잔기를 제공하는 디아민으로부터 선택된 1종 이상의 디아민의 조합이 바람직하다. 상기 화학식 군 2의 산 이무수물 잔기를 제공하는 산 이무수물로부터 선택된 1종 이상의 산 이무수물은, 전체 산 이무수물 중 50 몰% 이상을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 화학식 군 3의 디아민 잔기를 제공하는 디아민으로부터 선택된 1종 이상의 디아민은 전체 디아민 중 50 몰% 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 산 이무수물과 디아민 중에서도, 산 이무수물로서는 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 에틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 비스페놀 A 비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물) 및 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산)이, 디아민으로서 1,3-디아미노벤젠, 3,4'-디아미노디페닐 에테르, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 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, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐 및 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰이 공업적으로 입수가능하고, 또한 얻어지는 열가소성 폴리이미드의 흡수율이 낮아지고, 유전율이 작고, 유전정접(誘電正接)이 작다는 등의 우수한 특성을 가지며, 또한 본 발명의 효과인 무전해 도금 피막과의 접착 강도를 높이는 효과를 발현하기 때문에 보다 바람직하다.

본 발명에 사용되는 열가소성 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산은, 상기 산 이무수물의 1종 이상과 디아민의 1종 이상의 실질적인 등몰량을 유기 용매 중에 용해시키고, 반응시켜서, 전구체인 폴리아미드산 유기 용매 용액을 얻는다.

열가소성 폴리이미드 수지는 전구체인 폴리아미드산을 이미드화하여 얻어지며, 이미드화에는 열경화법 및 케미칼 경화법 중 어느 하나를 사용한다. 열경화법은 탈수 폐환제 등을 작용시키지 않고 가열만으로 이미드화 반응을 진행시키는 방법이다. 구체적으로는, 상기 폴리아미드산 중합체 용액을 가열 처리에 의해 이미드화 반응을 진행시키면서, 동시에 용매를 증발시키는 것 등을 행하는 방법을 예시할 수 있다. 이 방법에 의해 고품의 열가소성 폴리이미드 수지를 얻을 수 있다. 가열 조건은 특별히 한정되지 않지만 300 °C 이하의 온도에서 약 5 분 내지 200 분의 시간 범위에서 행하는 것이 바람직하다.

또한, 케미칼 경화법은 폴리아미드산 유기 용매 용액에, 무수 아세트산 등의 산 무수물로 대표되는 화학적 전환제(탈수제)와, 이소퀴놀린, β-피콜린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 촉매를 작용시키는 방법이다. 구체적으로는 상기 폴리아미드산 중합체 용액에 화학양론 이상의 탈수제를 가함으로써 탈수 반응과 유기 용매를 증발시키는 것 등에 의해 행하는 방법을 예시할 수가 있다. 이에 따라, 고품의 열가소성 폴리이미드 수지를 얻을 수 있다.

케미칼 경화법에 의한 탈수제로서는, 예를 들면 무수 아세트산 등의 지방족 산 무수물, 무수 벤조산 등의 방향족 산 무수물, 1,3-디시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디알킬카르보디이미드, 저급 지방족 할로겐화물, 할로겐화 저급 지방족 할로겐화물, 할로겐화 저급 지방산 무수물, 아틸포스폰산 디할로겐화물, 티오닐 할로겐화물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 부티르산 등의 지방족 무수물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이 바람직하게 사용될 수 있다. 이들 화학적 전환제는, 폴리아미드산 용액 중의 폴리아미드산 부위의 몰수에 대하여 1 내지 10 배량, 바람직하게는 1 내지 7 배량, 보다 바람직하게는 1 내지 5 배량을 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 이미드화를 효과적으로 행하기 위해서는 화학적 전환제에 촉매를 동시에 사용하는 것이 바람직하다. 촉매로서는, 예를 들면 트리에틸아민 등의 지방족 3급 아민, 디메틸아닐린 등의 방향족 3급 아민, 피리딘, α -피콜린, β -피콜린, γ -피콜린, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등의 복소환식(複素環式) 3급 아민 등이 사용된다. 이들 중 복소환식 3급 아민으로부터 선택되는 것을 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 촉매는 화학적 전환제의 몰수에 대하여 1/20 내지 10 배량, 바람직하게는 1/15 내지 5 배량, 보다 바람직하게는 1/10 내지 2 배량의 몰수를 첨가한다. 이들 화학적 전환제 및 촉매는 양이 적으면 이미드화가 효과적으로 진행되지 않고, 반대로 지나치게 많으면 이미드화가 빨라져 취급이 곤란하게 된다. 화학적으로 탈수 폐환할 때의 조건은 100 °C 이하의 온도가 바람직하고, 유기 용매의 증발은 200 °C 이하의 온도에서 약 5 분 내지 120 분의 시간 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리아미드 수지를 얻기 위한 별도의 방법으로서, 상기 열적 또는 화학적으로 탈수 폐환하는 방법에 있어서 용매의 증발을 행하지 않는 방법도 있다. 구체적으로는 열적 이미드화 처리 또는 탈수제에 의한 화학적 이미드화 처리를 행할 수 있는 열가소성 폴리아미드 수지 용액을 빈용매(貧溶媒) 중에 투입하고, 열가소성 폴리아미드 수지를 석출시키고, 미반응 단량체를 제거하여 정제하고, 건조시켜 고휘 열가소성의 폴리아미드 수지를 얻는 방법이다. 빈용매로서는, 용매와는 양호하게 혼합되지만 폴리아미드는 용해되기 어려운 성질의 것을 선택하며, 예시하면 아세톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 벤젠, 메틸 셀로솔브(methyl cellosolve), 메틸 에틸 케톤 등을 들 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

또한, 감압 하에서 가열하여 이미드화하는 방법도 들 수 있다. 이 이미드화의 방법에 의하면 이미드화에 따라 생성되는 물을 적극적으로 계 밖으로 제거할 수 있기 때문에 폴리아미드산 중합체의 가수분해를 억제하는 것이 가능하고, 고분자량의 열가소성 폴리아미드가 얻어진다.

감압 하에서 가열 이미드화하는 방법의 가열 조건은 80 내지 400 °C가 바람직하지만, 이미드화가 효율적으로 행하여지고 또한 물이 효율적으로 제거되는 100 °C 이상이 보다 바람직하고, 120 °C 이상이 더욱 바람직하다.

감압하는 압력의 조건은, 작은 쪽이 바람직하지만 구체적으로는 9×10^4 내지 1×10^2 Pa, 바람직하게는 9×10^4 내지 1×10^2 Pa, 보다 바람직하게는 7×10^4 내지 1×10^2 Pa이다.

또한, 케미칼 경화법에 열경화법을 병용할 수도 있으며, 이미드화의 반응 조건은 폴리아미드산의 종류, 얻어지는 수지의 형태, 열경화법 및(또는) 케미칼 경화법의 선택 등에 의해 적절하게 설정될 수 있다.

폴리아미드산 중합체 용액의 생성 반응에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 디메틸술폭시드, 디에틸술폭시드 등의 술폭시드계 용매, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드 등의 포름아미드계 용매, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등의 아세트아미드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈 등의 피롤리돈계 용매, 페놀, o-, m- 또는 p-크레졸, 크실레놀, 할로겐화 페놀, 카테콜 등의 페놀계 용매, 또는 헥사메틸포스포르아미드, γ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 또한, 이들 중에서도 N,N-디메틸포름아미드가 특히 바람직하게 사용된다. 또한, 필요에 따라서, 이들 유기 극성 용매는 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소를 조합하여 사용할 수 있다. 용매 중에서 산 이무수물 성분, 디아민 성분을 혼합 교반함으로써 폴리아미드산 중합체 용액을 얻는다. 이 반응 시의 원료의 첨가 순서, 반응 시간, 반응 온도는 특별히 한정되지 않는다.

상기 이미드화에 의해 얻어진 열가소성 폴리아미드 수지 재료는, 여러가지 형태를 취할 수 있고, 성형체, 단층 필름, 또는 지지체 상에 열가소성 폴리아미드 수지를 포함하는 재료를 포함하는 층을 형성한 적층체 등을 취할 수 있지만, 본 발명 중 하나인 인쇄 배선판에 적용하기 위해서는 열가소성 폴리아미드 수지를 포함하는 단층 필름 또는 적층체인 것이 바람직하다. 적층체인 경우, 지지체는 비열가소성 폴리아미드 필름인 것이 내열성, 치수 안정성, 계면의 밀착성 등의 관점에서 바람직하게 사용된다. 상기 지지체에 구리박을 사용한 경우, 구리박은 지지체로서 사용할 수 있음과 동시에, 그 후, 후술하는 표면 처리를 열가소성 폴리아미드 수지에 실시할 때에도 사용할 수 있기 때문에, 바람직하게 실시 가능하다.

본 발명 중 하나인 적층체의 경우, 지지체인 내열성 비열가소성 폴리아미드 필름에 열가소성 폴리아미드 수지를 포함하는 층을 형성하는 방법으로서의 각종 방법을 적용할 수 있다.

예를 들면, 열가소성 폴리이미드가 용매에 불용성인 경우, 전구체의 폴리이미드산의 용액을 비열가소성 폴리이미드 필름 상에 유연(流延) 도포하고, 상기한 이미드화법에 의해 이미드화와 용매 건조를 행하여 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층을 형성하는 것이 바람직하다. 열가소성 폴리이미드가 용매 용해성을 나타낸 경우, 일단 열가소성 폴리이미드 수지를 분체(粉體)상, 섬유상, 필름상의 형태로 얻은 후, 용매에 용해된 열가소성 폴리이미드 용액을 비열가소성 폴리이미드 필름 상에서 유연 도포하고 용매 건조시켜, 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층을 형성할 수도 있지만, 불용성인 경우와 같이 전구체의 폴리이미드산을 비열가소성 폴리이미드 필름 상에 유연 도포하는 방법도 적용 가능하다. 또한, 비열가소성 폴리이미드 전구체의 폴리이미드산 용액과 열가소성 폴리이미드 전구체의 폴리이미드산 용액 또는 열가소성 폴리이미드 용액을 공압출하고, 이미드화와 용매 건조를 행하여 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층과 비열가소성 폴리이미드 필름을 포함하는 층을 갖는 적층체를 얻는 방법도 적용 가능하다. 적층체를 형성하기 위한 별도의 방법으로서, 미리 열가소성 폴리이미드 수지의 필름을 제조한 후, 비열가소성 폴리이미드 필름에 프레스 가공, 적층 가공 등의 공지된 적층 방법으로 적층체를 얻는 것도 가능하다.

본 발명에 있어서 사용되는 비열가소성 폴리이미드 필름은 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 즉, 폴리이미드산을 지지체에 유연 도포하여, 화학적으로 또는 열적으로 이미드화함으로써 얻어진다.

본 발명에 사용되는 비열가소성 폴리이미드의 전구체인 폴리이미드산에는, 기본적으로는 공지된 여러가지 폴리이미드산을 적용할 수가 있다.

본 발명에서 사용되는 비열가소성 폴리이미드를 합성하기 위한 적당한 산 무수물로서는, 열가소성 폴리이미드에서 예를 든 산 무수물, 및 이들의 유사물을 들 수 있고, 그 중에서도 바람직한 것으로서는 피로멜리트산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물)이 있으며, 이들을 단독으로 또는 임의의 비율의 혼합물로 바람직하게 사용된다.

본 발명에 관한 비열가소성 폴리이미드 합성을 위해 사용할 수 있는 디아민으로서, 열가소성 폴리이미드에서 예를 든 디아민과 동일한 디아민 등, 및 이들의 유사물을 들 수 있고, 그 중에서도 바람직한 것으로서는 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, p-페닐렌디아민, p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물) 또는 이들의 혼합물이 있다.

본 발명에 관한 비열가소성 폴리이미드 필름에 바람직한 산 이무수물과 디아민류의 조합은, 피로멜리트산 이무수물/4,4'-디아미노디페닐 에테르, 피로멜리트산 이무수물/4,4'-디아미노디페닐 에테르/p-페닐렌디아민, 피로멜리트산 이무수물/p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물)/4,4'-디아미노디페닐 에테르/p-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민/3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물/p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물)/p-페닐렌디아민/4,4'-디아미노디페닐 에테르이다. 이들 단량체를 조합하여 합성한 비열가소성 폴리이미드는, 적절한 탄성률, 치수 안정성, 저흡수율 등이 우수한 특성을 발현하기 때문에, 본 발명의 각종 적층체로 사용하기에 바람직하다.

폴리이미드산의 합성 및 폴리이미드산을 이미드화하여 폴리이미드를 합성하는 방법에 대해서는 상기 열가소성 폴리이미드에서 예를 든 합성 방법 및 조건을 들 수 있다. 단, 이미드화 방법에 대해서는 얻어진 필름의 인성(靱性), 파단 강도 및 생산성의 관점에서, 케미칼 경화법이 바람직하다.

상기 여러가지 방법으로 얻어지는 비열가소성 폴리이미드 필름은, 공지된 방법으로 무기 또는 유기물의 충전제, 유기 인화합물 등의 가소제나 산화 방지제를 첨가할 수도 있고, 또한 코로나 방전 처리, 플라즈마 방전 처리, 이온 건 처리 등의 공지된 물리적 표면 처리나, 프라이머 처리 등의 화학적 표면 처리를 실시하여 더욱 양호한 특성을 부여할 수 있다.

또한, 비열가소성 폴리이미드 수지는, 상기 열가소성 폴리이미드 수지와 동일한 산 이무수물 및 디아민을 사용하고 있지만, 열가소성 폴리이미드 수지는 유리 전이 온도를 가지며, 또한, 유리 전이 온도 이상에서의 가열 하에서 소성 변형이 가능한 폴리이미드 수지를 나타내고, 한편, 비열가소성 폴리이미드 수지는 유리 전이 온도의 유무에 상관없이, 가열 하에서 소성 변형이 곤란한 폴리이미드 수지를 나타내며, 양자는 상이하다.

폴리이미드 수지는, 1종 이상의 산 무수물류와 1종 이상의 디아민류를 반응시킴으로써 얻을 수 있지만, 산 무수물류나 디아민류의 종류의 적절한 선택에 의해, 또한 산 무수물류나 디아민류를 2종 이상 선택하는 경우, 복수의 산 무수물류의 혼합 비율, 복수의 디아민류의 혼합 비율 등을 적절하게 선택함으로써 열가소성 폴리이미드 수지 또는 비열가소성 폴리이미드 수지를 얻을 수 있다.

열가소성 폴리이미드 수지를 얻는 경우, 굴곡성의 기를 포함하고 있거나 구조적으로 비대칭이 되는 산 무수물이나 디아민을 선택할 수 있고, 복수의 산 무수물 또는 복수의 디아민류를 사용하는 경우, 굴곡성이나 구조적으로 비대칭이 되는 산 무수물이나 디아민의 혼합 비율을 높게 하면 된다.

비열가소성 폴리이미드 필름의 두께는 2 μm 이상 125 μm 이하인 것이 바람직하고, 5 μm 이상 75 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 2 μm 미만이면 적층체의 강성(剛性)이 부족하고, 필름의 취급이 곤란하고, 또한 그 표면의 열가소성 폴리이미드층의 형성도 곤란해지는 경향이 있으며, 125 μm 보다 크면, 임피던스 제어의 관점에서 절연층 두께가 두꺼워지면 회로 폭을 넓게 할 필요가 있기 때문에, 인쇄 배선판의 소형화, 고밀도화의 요청에 역행하게 된다.

다음으로 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지의 표면 처리 방법에 대해서 설명한다. 본 발명의 표면 처리를 행한 열가소성 폴리이미드 수지는 그 표면에 형성한 무전해 도금 피막과 강고하게 접촉되고, 구체적으로는 5 N/cm 이상, 바람직하게는 7 N/cm 이상, 보다 바람직하게는 9 N/cm 이상의 접촉 강도를 갖는 것이며, 열가소성 폴리이미드와 적절한 표면 처리 방법을 조합함으로써 종래보다도 표면 거칠기가 작은 수지 표면임에도 불구하고 강고하게 무전해 도금 구리 피막을 접촉시키는 것을 가능하게 하였다. 접촉 강도가 5 N/cm 미만이면, 인쇄 배선판을 제조할 때, 수지 표면에서 금속층이 박리되어 버리고, 그 결과, 배선 회로가 틀어지거나 탈락되는 등의 문제가 생기는 경향이 있다.

여기서 무전해 도금 피막은 공지된 방법으로 형성할 수 있고, 무전해 구리 도금, 무전해 니켈 도금, 무전해 금 도금이 바람직하게 사용되지만, 이들 중에서도, 시약의 입수성, 비용, 수지 표면과의 접촉성, 도전 특성, 가공성 등 여러 가지 특성의 균형이 우수하다는 점에서, 무전해 구리 도금이 바람직하다.

본 발명의 표면 처리의 방법은 여러가지 검토 결과, 몇 개의 적절한 방법이 있다는 것을 발견하였다. 이들을 구체적으로 설명한다.

우선, 열가소성 폴리이미드 수지 표면에 요철을 형성하는 표면 처리를 들 수 있다. 요철면의 거칠기를 크게 할수록 무전해 도금 피막과의 접촉 강도도 커지는 경향이 있다는 것이 알려져 있지만, 한편 형성할 수 있는 배선 피치는 배선 형성을 서브트랙티브법, 세미 애디티브법 중 어느 하나의 방법으로 행하여도 커지는 경향이 있으며, 배선의 고밀도화에는 바람직하지 않다. 본 발명에서는 표면 처리를 실시하는 재료로서 열가소성 폴리이미드를 선택함으로써, 종래보다도 작은 표면 거칠기를 갖는 조화(粗化) 표면임에도 불구하고 무전해 도금 피막을 강고하게 접촉시킬 수 있다. 따라서, 배선을 강고하게 접촉하는 것과 배선의 미세화를 동시에 실현할 수 있는 것으로, 인쇄 배선판의 고밀도화 요구에 응할 수 있는 것이다.

구체적 방법으로서, 열가소성 폴리이미드 수지와 조화 표면을 갖는 금속박을 적층하고, 금속박을 제거하는 것에 의한 표면 처리 방법을 들 수 있다. 금속박은 공지된 금속박을 사용할 수 있고, 구리박, 알루미늄박, 니켈박, 금박 등을 들 수 있지만 공업적으로 넓게 일반적으로 사용되고 있는 구리박은 비용적으로도 종류가 풍부하다는 면에서 유리하고, 바람직하게 사용될 수 있다. 본 금속박은 열가소성 폴리이미드 수지의 표면에 조화 표면을 형성할 목적으로 사용되며, 열가소성 폴리이미드와 금속박을 열프레스 가공, 열적층 가공 등 공지된 방법으로 적층하고, 상기 금속박을 물리적으로 박리하거나 또는 금속박을 용해시키는 등의 방법에 의해 제거함으로써 열가소성 폴리이미드 수지 표면에 조화 표면이 형성된다. 따라서, 금속박의 하나 이상의 표면에 조화 표면을 갖는 것이 바람직하다.

금속박의 조화 표면의 거칠기는, 열가소성 폴리이미드와 무전해 도금 피막의 접촉 강도의 크기와, 열가소성 폴리이미드 수지 상에 형성할 수 있는 배선의 피치의 미세함에 영향을 준다. 즉, 금속박의 거칠기가 크면 열가소성 폴리이미드 수지 표면에 형성되는 요철면의 거칠기도 커지는 경향이 있고, 무전해 도금 피막과의 접촉 강도도 커진다는 경향이 있지만, 한편 형성할 수 있는 배선 피치는 배선 형성을 서브트랙티브법, 세미 애디티브법 중 어느 하나의 방법으로 행하여도 커지는 경향이 있고, 배선의 고밀도화에는 바람직하지 않다. 구체적으로는 금속박의 조화 표면의 표면 거칠기 Rz (10점 평균 표면 거칠기)가 3 μm 이하인 것이 바람직하고, 2 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이에 따라 열가소성 폴리이미드 수지 표면에 형성된 요철면의 표면 거칠기 Rz도 3 μm 이하가 되고, 게다가 L/S가 25 μm /25 μm 이하의 미세한 배선 형성이 가능하고, 접촉 강도는 5 N/cm 이상이 되기 때문에 바람직하다. 구리박의 종류에는 전해 구리박과 압연 구리박이 널리 사용되고, 모두 수지와와의 접촉 강도를 올릴 목적으로 적어도 한 면에 조화 표면, 즉 매트면(matte surface)을 갖는다. 이 매트면의 크기는 구리박의 제품에 의해 여러가지를 입수할 수 있지만, 압연 구리박의 매트면은 비교적 표면 거칠기 Rz가 작아서 바람직하게 사용 가능하다.

열가소성 폴리이미드 수지의 표면에 요철을 형성하는 별도의 방법으로서, 열가소성 폴리이미드 수지의 표면을 엠보싱 가공, 샌드 블러스트 가공, 연마 가공하는 것도 바람직하게 사용할 수 있다. 엠보싱 가공은 표면에 요철을 형성한 금속 재료

에 열가소성 폴리이미드 수지를 접촉시킴으로써 수지 표면에 요철을 형성하는 것이 가능해진다. 이 때, 가열, 가압이 따르는 것이 바람직하고, 적절한 요철을 형성할 수 있는 조건에서 가공하는 것이 바람직하다. 샌드 블러스트 가공, 연마 가공도 적절한 요철을 형성할 수 있는 조건에서 가공하는 것이 바람직하다.

또한, 표면 처리로서, 열가소성 폴리이미드 수지의 표층을 일부 제거하는 열가소성 폴리이미드 수지의 표면 처리도 바람직하게 적용할 수 있다. 이 표면 처리 방법은 열가소성 수지의 표면의 적절한 두께를 용해시키는 것을 목적으로 하며, 그에 따라 무전해 도금 피막과의 접착성을 높일 수 있다. 이는, 이유는 분명하지 않지만, 이 표면 처리에 의해 수지 표면에 요철이 형성되고/되거나, 열가소성 폴리이미드 수지의 표층을 용해에 의해 제거함으로써 화학 구조의 변화가 생겨, 무전해 도금과의 접착성에 좋은 영향을 준다고 이해되고 있다. 여기서 「일부 제거한다」란 열가소성 폴리이미드 수지의 표층 전체가 균일하게 제거되는 상태, 또는 표층이 불균일하게, 즉 섬 형상으로 제거되거나 또는 섬 형상으로 표층이 남는 상태를 나타낸다.

구체적으로 열가소성 폴리이미드 수지의 표층을 일부 제거하는 표면 처리로서는 코로나 방전, 대기압 플라즈마, 진공 플라즈마, 전자선, 레이저, RIE 등의 기상으로 처리하는 방법, 및 열가소성 폴리이미드를 용해시키는 액체에 의해 처리하는 액상 처리를 들 수 있다. 이들 처리에는, 열가소성 폴리이미드 수지 표면에 미소한 요철면을 형성하여 강고하게 무전해 도금 피막을 접착시키는 효과가 있으면서, 동시에 수지 표면을 화학적으로 활성화시키는 효과가 있다고 생각되고 있다. 이들 처리 중, 코로나 방전, 대기압 플라즈마, 진공 플라즈마, 전자선의 기상으로 처리하는 방법, 및 액상 처리하는 방법이 공업적으로 간편하고 바람직하게 실시된다. 또한, 액상 처리는 열가소성 폴리이미드 수지를 용해시키고, 본 발명의 목적을 달성하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는 널리 공업적으로, 특히 인쇄 배선판 제조에서의 데스미어링 공정이나 폴리이미드의 에칭에 사용되는 과망간산염, 유기 알칼리 화합물을 포함하는 수용성 액체, 또는 유기 용제 등이 바람직하게 사용된다. 열가소성 폴리이미드 수지를 용해시키는 유기 용제로서는 아미드계 용매, 즉 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등이고, N,N-디메틸포름아미드가 특히 바람직하게 사용된다.

이상, 열가소성 폴리이미드 수지의 표면 처리 방법에 대해서 「열가소성 폴리이미드 수지의 표면에 요철을 형성하는 표면 처리」, 「열가소성 폴리이미드 수지의 표층을 일부 제거하는 표면 처리」로 나누고, 그 구체적 방법을 동시에 설명하였지만, 이들을 조합하는 것도 효과가 있다는 것도 발견하였다. 구체적으로는 「열가소성 폴리이미드 수지의 표면에 요철을 형성하는 표면 처리」와 「열가소성 폴리이미드 수지의 표층을 일부 제거하는 표면 처리」를 병용하는 것이며, 여러가지 조합이 효과적이다. 이 중에서 「열가소성 폴리이미드 수지의 표면에 요철을 형성하는 표면 처리」와 열가소성 폴리이미드 수지를 용해시키는 액상 처리를 병용하는 것이 특히 효과적이며, 그 중에서도 금속박을 사용한 표면 처리를 행한 열가소성 폴리이미드 수지 표면을 과망간산염 또는 유기 알칼리 화합물, 유기 용제로 처리하는 것이 특히 효과적이다.

이들 처리에 의해 얻어지는 열가소성 폴리이미드 수지의 표면 거칠기는 미세 배선을 형성하는 관점에 의해 표면 거칠기 Rz가 3 μm 이하인 것이 바람직하다. 표면 거칠기 Rz가 3 μm 이하이면, L/S가 25/25 μm 이하의 고밀도 회로를 형성할 수 있고, 에칭 공정에서 수지 표면의 요철에 에칭 잔기가 생기지 않는 경향이 있다. Rz는 JIS B 0601 등의 표면 형상에 관한 규격으로 규정되어 있고, 그 측정에는 JIS B 0651의 촉침식(觸針式) 표면 조도계나 B 0652의 광파 간섭식 표면 조도계를 사용할 수 있다. 본 발명에서는 광파 간섭식 표면 조도계인 ZYGO사 제조 New View 5030 시스템을 사용하여 열가소성 폴리이미드 수지 표면의 10점 평균 거칠기를 측정하였다.

이와 같은 열가소성 폴리이미드 수지로의 표면 처리를 사용함으로써, 종래보다도 작은 조화 표면에 강고하게 무전해 도금 피막을 접착하는 것을 실현할 수 있고, 또한 압력솔 테스트 후에도 우수한 접착 강도를 갖고 있음을 알 수 있었다. 이에 따라 인쇄 배선판의 고밀도화, 즉 미세 배선 형성이 가능하게 되었다.

다음으로 본 발명의 적층체, 즉 도 1에 나타낸 바와 같은 「표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층 (1)/비열가소성 폴리이미드 필름 (2)」를 포함하는 2층 구조의 적층체, 또는 도 2에 나타낸 바와 같은 「표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층 (1)/비열가소성 폴리이미드 필름 (2)/열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층 (3)」, 도 3에 나타낸 바와 같은 「표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층 (1)/비열가소성 폴리이미드 필름 (2)/구리박층 (4)」, 도 4에 나타낸 바와 같은 「표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층 (1)/비열가소성 폴리이미드 필름 (2)/접착층 (5)」를 포함하는 3층 구조의 적층체에 대해서 설명한다. 단, 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층 (3)은 표면 처리가 실시될 수도 있고, 표면 처리되지 않을 수도 있다.

본 발명의 적층체는 모두, 비열가소성 폴리이미드 필름에 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층을 형성한다. 비열가소성 폴리이미드 필름, 열가소성 폴리이미드 및 적층 방법은 이미 설명한 바와 같다. 본 발명의 적층체의 열가소성 폴리이미드를 포함하는 층의 두께는, 회로 기판으로서 저열 팽창성, 내열성, 전기 특성 등 여러가지 우수한 특성을 갖는 비열가소성 폴리이미드 필름의 물성을 살리기 위해서는 될 수 있는 한 얇은 것이 바람직하고, 열가소성 폴리이미드를 포함하는 층의

두께는 비열가소성 폴리이미드 필름보다 얇은 것이 바람직하고, 또한 열가소성 폴리이미드를 포함하는 층의 두께는 비열가소성 폴리이미드 필름의 1/2 이하인 것이 보다 바람직하고, 1/5 이하가 특히 바람직하다. 한편, 본 발명에 있어서, 열가소성 폴리이미드 수지의 표면 처리는 표면에 요철을 형성하는 경우가 있고, 이 경우, 적어도 표면 처리에 의해 형성되는 열가소성 폴리이미드 수지의 조화표면의 표면 거칠기 Rz보다도 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층의 두께가 두꺼운 것이 바람직하고, 2 배 이상이 보다 바람직하다. 예를 들면, 비열가소성 폴리이미드 필름이 25 μm 이고, 그 한 면에 형성한 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층의 표면 거칠기 Rz를 3 μm 로 하는 경우, 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층의 두께는 25 μm 가 바람직하고, 12.5 μm 이 보다 바람직하며, 6 μm 정도가 특히 바람직하다. 비열가소성 폴리이미드 필름의 두께, 형성되는 열가소성 폴리이미드를 포함하는 층의 표면 거칠기 Rz의 크기, 열가소성 폴리이미드를 포함하는 층의 두께는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적절하게 조정될 수 있다.

본 발명의 「표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층/비열가소성 폴리이미드 필름/구리박층」 적층체의 구리박층은 요철이 형성된 구리박에 직접 접촉된 것일 수도 있고, 또는 적당한 접착제를 통하여 구리박과 접합된 것과 같은 형태일 수도 있다. 또한, 구리박층 대신에 습식 도금법으로 형성된 구리층을 사용할 수도 있다. 접착제를 통하여 폴리이미드 필름과 구리박을 적층하는 방법은, 열적층, 열프레스 등 공지된 방법을 사용할 수 있다.

「표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 층/비열가소성 폴리이미드를 포함하는 층/접착층」을 포함하는 적층체에서의 접착층에 대해서 설명한다. 접착층에는 통상의 접착성 수지가 사용되고, 적절한 수지 흐름성을 가지며, 강고한 접착성을 실현할 수 있는 것이면 공지된 기술을 적용할 수가 있다. 이 접착층에 사용되는 수지로서는, 크게는 열가소성 수지를 사용한 열융착성의 접착제, 열경화 수지의 경화 반응을 사용한 경화형 접착제의 2 종류로 나눌 수 있다.

접착제에 열융착성을 주는 열가소성 수지로서는, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리케톤계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리페닐렌 에테르 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리페닐렌 술폰계 수지, 불소 수지, 폴리아릴레이트 수지, 액정 중합체 수지 등을 들 수 있다. 이들 1종 또는 2종 이상을 조합하여 본 발명의 적층체의 접착층으로서 사용할 수 있다. 그 중에서도 우수한 내열성, 전기 신뢰성 등의 관점으로부터 열가소성 폴리이미드 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리이미드 수지로서는 공지된 산 이무수물 성분의 1 종을, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

특히 우수한 열융착성의 발현을 위해서는, 에틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판디벤조에이트-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물, 1,2-에틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디프탈산 무수물, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산)을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 디아민 성분으로서는 공지된 디아민을 사용할 수 있고, 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 적층체에 사용하는 열가소성 폴리이미드 수지로서는, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 3,3'-디히드록시벤지딘, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)술폰 등을 각각 단독으로 또는 임의의 비율로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

다음으로 열경화성 수지의 경화 반응을 사용한 경화형의 접착제에 대해서 설명한다. 열경화형 수지로는 비스말레이미드 수지, 비스알릴나디미드 수지, 페놀 수지, 시아네이트 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 트리아진 수지, 히드로실릴 경화 수지, 알릴 경화 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로, 또는 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 열경화성 수지 이외에 고분자쇄의 측쇄 또는 말단에 에폭시기, 알릴기, 비닐기, 알콕시실릴기, 히드로실릴기, 수산기 등의 반응성기를 갖는 측쇄 반응성기형 열경화성 고분자를 열경화 성분으로서 사용할 수도 있다. 가열 접착 시의 접착제의 흐름성을 제어할 목적으로, 상기 열가소성 수지에 열경화성 수지를 혼합할 수도 있다. 이를 위해서는 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 열경화성 수지를 1 내지 10000 중량부, 바람직하게는 5 내지 2000 중량부가하는 것이 바람직하다. 열경화성 수지가 10000 중량부를 초과하면 접착층이 취약하게 될 우려가 있고, 반대로 1 중량부 미만이면 접착제의 흐름성이 저하되거나 접착성이 저하될 우려가 있다.

본 발명의 적층체에 사용하는 접착제로서, 접착성, 가공성, 내열성, 유연성, 치수 안정성, 저유전 특성, 가격 등의 관점에서 폴리이미드 수지나 에폭시 수지계, 시아네이트 에스테르 수지계, 또는 이들을 혼합한 것도 바람직하게 사용될 수 있다.

이들 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료 및 각종의 형태의 적층체는 모두 표면 처리가 실시된 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리이미드 수지를 갖지만, 이들 표면 처리는 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료의 형태 또는 각종 적층체의 형태에 있어서 미리 행할 수도 있고, 또한 인쇄 배선판 제조 공정 중에서 상기 표면 처리를 행할 수도 있다. 예를 들면, 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료 또는 각종 적층체의 열가소성 폴리이미드 수지에 표면 처리, 구

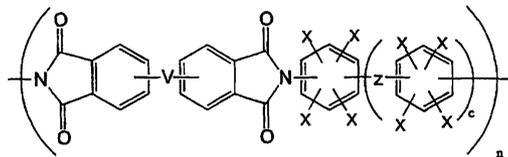
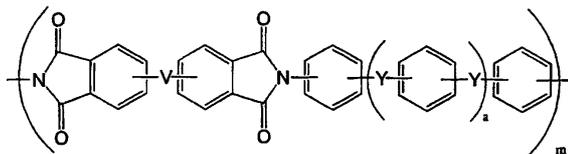
체적으로는 「표면에 요철을 형성하는 표면 처리」 및(또는) 「표층을 일부 제거하는 표면 처리」를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료 또는 각종 적층체이거나, 또는 본 발명에 관한 표면 처리를 행하기 전의 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료 또는 본 발명에 관한 표면 처리를 행하기 전의 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료를 갖는 각종 적층체를, 예를 들면 인쇄 배선판의 제조에 제공하고, 그의 제조 도중 단계에서 표면 처리가 실시되는 경우도, 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료 및 각종 적층체의 범주에 속한다고 해석된다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 「표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지/비열가소성 폴리이미드 필름/접착층」을 포함하는 3층 구조의 적층체를 사용하여 인쇄 배선판을 제조하는 경우, 표면 요철을 갖는 금속박이 적층된 「금속박/열가소성 폴리이미드 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름/접착층」 등의 구성의 적층체는 본 발명의 적층체의 범주에 속하는 것을 의미한다. 이 경우, 「금속박/열가소성 폴리이미드 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름/접착층」 등의 구성의 적층체를, 접착층을 내층 회로를 갖는 내층 기판과 대향시켜 적층한 후, 금속박을 에칭 등의 방법으로 제거하고, 열가소성 폴리이미드 수지로의 표면 처리가 행하여지게 된다. 또한, 별도의 구체적인 예로서는 「표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름/표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지 필름」을 포함하는 적층체를 사용하여 인쇄 배선판을 제조하는 경우, 표면 처리를 실시하지 않은 열가소성 폴리이미드 수지 필름을 적층한 상태, 즉 「표면 처리를 행하지 않은 열가소성 폴리이미드 수지 필름/표면 처리를 행하지 않은 비열가소성 폴리이미드 필름/열가소성 폴리이미드 수지 필름」 등의 구성의 적층체는 본 발명의 적층체의 범주에 속하는 것을 의미한다. 이 경우, 「표면 처리를 행하지 않은 열가소성 폴리이미드 수지 필름/표면 처리를 행하지 않은 비열가소성 폴리이미드 필름/열가소성 폴리이미드 수지 필름」 등의 구성의 적층체에 대하여 레이저, 펀칭, 드릴링 등의 방법으로 적층체를 관통하는 비어 홀을 형성한 후, 예를 들면 과망간산 용액에 의한 표면 처리를 실시하고, 열가소성 폴리이미드 수지로의 표면 처리가 행하여지게 된다. 이 경우, 비어 홀의 데스미어링이 표면 처리와 동시에 행해지게 되어 바람직하게 실시된다.

본 발명의 두번째의 형태는, 고분자 필름과 그 한쪽 이상의 면에 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층을 갖는 적층체이다. 이 중, 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층은, 표면에 형성되는 금속층과 강고하게 접촉시키는 것을 가능하게 한다. 고분자 필름을 가짐으로써 인쇄 배선판의 제조 공정에서, 금속박이나 내층 배선판을 적층하고, 적층체의 표면의 금속박을 제거할 경우, 저압에서의 적층을 행한 경우에도 금속박의 전사를 양호하게 행할 수 있고, 적층 가공 조건의 자유도를 올릴 수 있다.

본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지는 가용성인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 「가용성」이란 디옥솔란, 디옥산, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등으로부터 선택되는 1종 이상의 용매에, 실온 내지 100 °C의 온도 범위에서 1 중량% 이상 용해되는 것을 말한다.

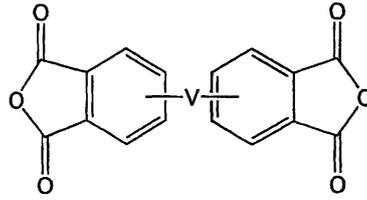
본 발명에 사용되는 열가소성 폴리이미드 수지는 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 폴리이미드 수지이고, 화학식 2로 표시되는 구조는 50 몰% 포함되어 있는 것이 바람직하다.

<화학식 2>



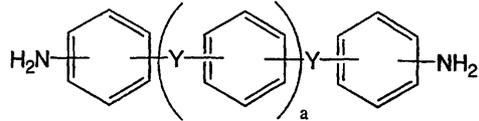
상기 열가소성 폴리이미드 수지는 하기 화학식 3으로 표시되는 산 이무수물 성분과, 하기 화학식 4로 표시되는 디아민 성분을 포함하는 디아민 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미드산 중합체를 탈수 폐환함으로써 얻을 수 있다.

화학식 3



상기 식에서, V는 -O- 또는 -O-T-O-, 또는 -C(=O)-O-T-O(C=O)-이고, T는 2가의 유기기를 나타낸다.

화학식 4

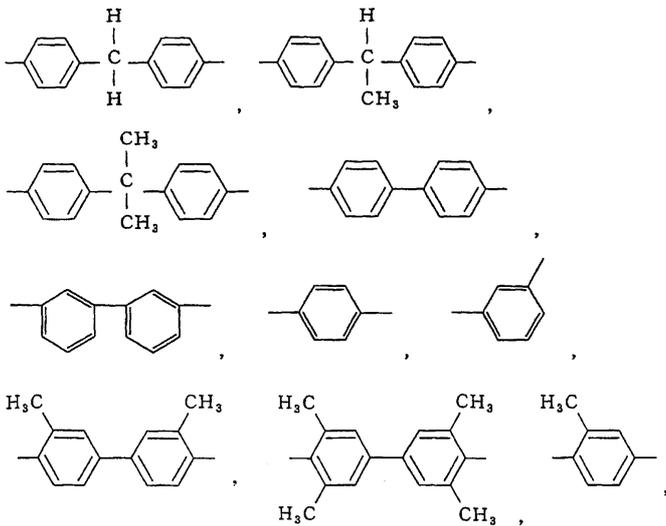


상기 식에서, Y는 -C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_b-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)O-, 또는 단일 결합을 나타내고, a 및 b는 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이다.

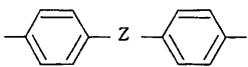
화학식 3으로 표시되는 산 이무수물은, 전체 산 이무수물 중 50 몰% 이상인 것이 바람직하다. 이러한 구조를 갖는 열가소성 폴리이미드 수지를 사용하면 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물층의 표면 거칠기 Rz가 3 μm 이하인 경우에도 세미 애디티브 공법에 의해 형성된 미세 회로와 이 수지 조성물층의 접착 강도가 충분히 높은 효과를 얻을 수 있다.

또한, 증착, 스퍼터링 등의 고비용의 공정을 거칠 필요가 없다.

화학식 3에 있어서의 T의 예로서는, 하기 화학식으로 표시되는 산 이무수물의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산 이무수물을 사용하는 것이 바람직하다.



또는



상기 식에서, Z는 -C_QH_{2Q}-, -C(=O)-, -SO₂-, -O- 및 -S-를 포함하는 군으로부터 선택되는 2가의 기이고, Q는 1 이상 5 이하의 정수이다.

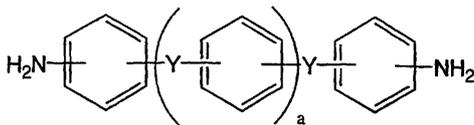
화학식 3으로 표시되는 산 이무수물은, 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, 화학식 3에 있어서, 각 벤젠환에는 메틸기나 에틸기 등의 탄화수소기나 Br이나 Cl 등의 할로젠기가 도입될 수도 있다.

화학식 3의 구체적인 예로서는 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 3,4'-옥시디프탈산 무수물, 3,3'-옥시디프탈산 무수물, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산), 4,4'-히드록시비스(무수프탈산), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 디벤조에이트-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물, 1,2-에틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 4,4'-바이페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 1,4-나프탈렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 1,2-에틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 1,3-트리메틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 1,4-테트라메틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 1,5-펜타메틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 1,6-헥사메틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물)을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 이 중에서 용해성·내열성이 우수한 열가소성 폴리이미드 수지를 제공하는 산 이무수물로서, 상기 산 이무수물 중에서도, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판디벤조에이트-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물, 1,2-에틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물)을 사용하면 바람직한 유리 전이 온도를 가지고, 또한, 저흡수성이나 내열 분해성 등의 내열성 등의 특성 균형을 갖는 열가소성 폴리이미드 수지가 얻어지기 때문에 특히 바람직하다.

또한, 화학식 3으로 나타내는 산 이무수물 이외의 것을 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로 화학식 3의 산 이무수물과 조합할 수도 있다. 구체적으로는 공지된 테트라카르복실산 이무수물류를 사용할 수 있고, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-푸란테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판 이무수물, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디프탈산 무수물, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, p-페닐렌디프탈산 무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디프탈산 무수물 등을 들 수 있다.

다음으로 디아민 성분에 대해서 설명한다. 본 발명에 있어서는 하기 화학식 4로 표시되는 디아민 성분을 사용하는 것을 필수로 한다.

<화학식 4>



상기 식에서, Y는 -C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_b-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)O-, 또는 단일 결합을 나타내고, a 및 b는 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이다.

화학식 4로 표시되는 디아민은, 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, 화학식 4에 있어서, 복수개의 Y는 각 반복 단위 사이에서 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각 벤젠환에는, 메틸기나 에틸기 등의 탄화수소기나 Br이나 Cl 등의 할로젠기가 도입될 수도 있다.

또한, 화학식 4로 표시되는 디아민 화합물 중, 메타 위치에 아미노기를 갖는 디아민 화합물은, 파라 위치에 아미노기를 갖는 디아민 화합물보다도 용해성이 우수한 열가소성 폴리이미드 수지를 제공하기 때문에 바람직하다.

메타 위치에 아미노기를 갖는 디아민 화합물을 사용하면 본 발명에 관한 열가소성 폴리이미드 수지의 용해성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있으며, 이것을 사용하는 경우 전체 디아민 성분에 대하여 50 내지 100 몰%가 보다 바람직하고, 80 내지 100 몰%가 특히 바람직하다.

여기서, 화학식 4로 표시되는 디아민 화합물로서는, 예를 들면 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 3,4'-디아미노디페닐 에테르, 3,3'-디아미노디페닐 에테르, 4,4'-디아미노디페닐 티오에테르, 3,4'-디아미노디페닐 티오에테르, 3,3'-디아미노디페닐 티오에테르, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰,

3,4'-디아미노디페닐술포, 3,3'-디아미노디페닐술포, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 3,4'-디아미노벤즈아닐리드, 3,3'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4'-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술퍼드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술퍼드, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술포, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술포, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐 에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐 에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노-a,a-디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노-a,a-디메틸벤질)페녹시]디페닐술포, 비스[4-(4-(4-아미노페녹시)페녹시)페닐]술포, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)-a,a-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)-a,a-디메틸벤질]벤젠 등을 들 수 있으며, 또한 화학식 4로 표시되는 디아민 화합물 중, 메타 위치에 아미노기를 갖는 디아민 화합물로서는 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술퍼드, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술포, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐 에테르 등을 들 수 있다. 또한, 화학식 4로 표시되는 디아민 화합물 이외에도 m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민, p-아미노벤질아민 등을 사용할 수도 있다.

한편, 화학식 5로 표시되는 반응성을 갖는 디아민의 사용도 바람직하다.



상기 식에서, Z는 -C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_d-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)O-, 또는 단일 결합을 나타내고, c 및 d는 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고, X는 독립적인 관능기이며, -OH, -COOH, -OCN, -CN으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 관능기를 포함한다.

화학식 5로 표시되는 디아민은 이들을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, 화학식 5에 있어서, 벤젠환에 결합한 반응성을 갖는 관능기를 필수 성분으로 하지만, 이것 이외에 메틸기나 에틸기 등의 탄화수소기나 Br이나 Cl 등의 할로젠기가 도입될 수도 있다.

화학식 5로 표시되는 디아민으로서, 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노바이페닐, 3,5-디아미노벤조산 등을 들 수 있다. 예를 들면 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노바이페닐을 사용한 열가소성 폴리이미드 수지에는 수산기가 도입되어 있기 때문에, 열경화 성분인 에폭시 화합물, 시아네이트 에스테르 화합물 등과의 반응성을 갖는다. 따라서 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지와 열경화 성분을 함유하는 폴리이미드 수지 조성물에서는, 가교가 진행되고, 내열성이 우수한 폴리이미드 수지 조성물의 제공을 가능하게 한다. 반응성을 갖는 디아민을 많이 사용하면 얻어지는 폴리이미드 수지의 용해성을 손상시킬 우려가 있기 때문에, 반응성 디아민의 함량은 바람직하게는 0 내지 50 몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20 몰%이다.

또한, 수산기를 갖는 디아민 성분과 산 이무수물을 반응시켜 열가소성 폴리이미드 수지를 얻은 후에, 열가소성 폴리이미드의 측쇄의 수산기를, 예를 들면 브롬화시아나과 반응시켜 시아네이트 에스테르기로 변성된 시아네이트 에스테르 변성 폴리이미드 수지로 하여 반응성을 부여할 수도 있다.

열가소성 폴리이미드 수지는, 대응하는 폴리이미드산 중합체를 탈수 폐환시켜 얻어진다. 폴리이미드산의 합성 방법 및 이미드화에 대해서는 상기와 같은 방법을 들 수 있다.

이와 같이 하여 얻어진 열가소성 폴리이미드 수지는 유리 전이 온도를 비교적 저온에서 갖지만, 본 발명에 있어서, 수지 조성물이 특히 양호한 가공 특성을 얻기 위해서는 열가소성 폴리이미드 수지의 유리 전이 온도는 350 °C 이하가 바람직하며, 320 °C 이하가 보다 바람직하고, 280 °C 이하가 특히 바람직하다. 하한치는, 특히 한정되는 것은 아니지만 150 °C 이상인 것이 바람직하며, 170 °C 이상인 것이 보다 바람직하다.

다음으로 본 발명에 관한 열경화 성분에 대해서 설명한다. 열경화 성분을 상술한 열가소성 폴리이미드 수지에 적정량 첨가함으로써, 금속박, 본 발명의 적층체 및 내층 배선판의 적층 공정에서, 금속박의 표면을 양호하게 전사(轉寫)할 수 있고, 세미 에디티브 공법에 의해 형성된 미세 회로와의 접촉 강도를 향상시킬 수 있는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 일단 경화시킨 이 전사는 후의 공정에서도 형상을 유지할 수 있기 때문에, 세미 에디티브 공법에 의해 형성된 미세 회로와의 접촉 강도를 유지할 수 있는 효과를 얻을 수 있다. 구체적으로 열경화 성분에 대해서 설명한다. 열경화 성분으로서는 비스말레이미드 수지, 비스알릴나다이미드 수지, 페놀 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 트리아진 수지, 히드로실릴 경화 수지, 알릴 경화 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 이 중에서, 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지가 균형이 좋은 수지 조성물을 제공하기 때문에 바람직하다.

에폭시 수지로서는, 임의의 에폭시 수지가 본 발명에 사용 가능하다. 예를 들면, 비스페놀계 에폭시 수지, 할로겐화 비스페놀계 에폭시 수지, 페놀 노볼락계 에폭시 수지, 할로겐화 페놀 노볼락계 에폭시 수지, 알킬페놀 노볼락계 에폭시 수지, 폴리페놀계 에폭시 수지, 폴리글리콜계 에폭시 수지, 환상 지방족 에폭시 수지, 크레졸 노볼락계 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지, 에폭시 변성 폴리실록산 등을 사용할 수 있다.

시아네이트 에스테르 수지로서는, 임의의 시아네이트 에스테르 수지가 본 발명에 사용 가능하다. 예를 들면, 2,2'-디시아네이토디페닐메탄, 2,4'-디시아네이토디페닐메탄, 4,4'-디시아네이토디페닐메탄, 비스(3-메틸-4-시아네이토페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이토페닐)메탄, 비스(3,5-디브로모-4-시아네이토페닐)메탄, 비스(3,5-디클로로-4-시아네이토페닐)메탄, 2,2-비스(4-시아네이토페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-시아네이토페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-시아네이토페닐)프로판, 4,4'-디시아네이토디페닐 에테르, 4,4'-디시아네이토디페닐 티오에테르, 2,2-비스(4-시아네이토페닐)퍼플루오로프로판, 1,1-비스(4-시아네이토페닐)에탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-시아네이토페닐)프로판, 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-시아네이토페닐)프로판이다. 이 중에서 바람직하게는 4,4'-디시아네이토디페닐메탄, 2,2-비스(4-시아네이토페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이토페닐)메탄, 4,4'-디시아네이토디페닐 티오에테르, 2,2-비스(4-시아네이토페닐)퍼플루오로프로판, 1,1-비스(4-시아네이토페닐)에탄, 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-시아네이토페닐)프로판을 들 수 있다. 더욱 바람직하게는 4,4'-디시아네이토디페닐메탄 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-시아네이토페닐)프로판 등을 들 수 있다.

또한, 경화 촉매를 사용하는 것이 바람직하지만 반드시 필요하지는 않다. 경화 촉매로서는 이미다졸류, 3급 아민, 유기 금속 화합물 등이 사용된다. 이들 중에서도, 유기 금속 화합물이 바람직하고, 옥틸산코발트, 옥틸산아연, 나프텐산코발트, 나프텐산아연 등이 사용된다. 또한, 경화 반응의 촉진을 위하여 불휘발성의 페놀류를 병용하는 것이 바람직하며, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등의 각종 비스페놀류나 노닐페놀 등이 사용된다.

본 발명에 관한 폴리이미드 수지 조성물 중의 열가소성 폴리이미드 수지와 열경화 성분의 혼합 비율은, 열가소성 폴리이미드 수지 : 열경화 성분 = 100 중량부 : 1 내지 10000 중량부, 보다 바람직하게는 100 중량부 : 5 내지 2000 중량부이다. 열경화 성분이 지나치게 적으면 금속박에 의한 전사의 형상을 유지할 수 없기 때문에 후의 공정에서 형상을 유지할 수 없고, 세미 에디티브 공법에 의해 형성된 미세 회로와의 접촉 강도를 유지할 수 없다는 우려가 있다. 반대로 지나치게 많으면 폴리이미드 수지 조성물층과 세미 에디티브 공법에 의해 형성된 미세 회로와의 접촉 강도 자체가 저하될 우려가 있다.

본 발명자들은 본 발명에 관한 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물은 높은 전기 절연성을 갖고 있다는 것을 발견하였다. 인쇄 배선판의 회로폭, 스페이스의 미세화가 진행되고 있지만, 종래 재료로서는 절연 저항이 작으며, 충분한 절연성을 유지하는 것이 곤란하였다. 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은 절연 저항이 높으며, 바람직한 실시 형태에 있어서 부피 저항률은 $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이다. 또한, 측정은 ASTM D-257에 준거하여 측정하였다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물은 저유전율, 저유전정점을 갖는 것도 발견하였다. 반도체의 클럭 주파수의 증대에 따라, 배선판 재료에는 GHz대에서의 신호 지연이 작은 것, 전송 손실이 작은 것, 즉, 저유전율, 저유전정점을 갖는 것이 요구되고 있다. 바람직한 실시 형태에 있어서, 비유전율은 3.5 이하, 유전정점은 0.015 이하이다.

다음으로 본 발명의 적층체에 사용되는 고분자 필름에 대해서 설명한다. 본 발명에 관한 고분자 필름 상에는, 상술한 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물층이 형성되어 있고, 상기 폴리이미드 수지 조성물층의 표면 거칠기 Rz가 3 μm 이하인 경우에도 세미 애디티브 공법에 의해 형성된 미세 회로와 이 수지 조성물층의 접착강도가 충분히 높은 효과를 가지며, 본 발명에 관한 고분자 필름 상에 직접 미세 회로가 형성되는 것은 없기 때문에, 본 발명에 관한 고분자 필름과 미세 회로와의 접착력은 요구되지 않는다. 또한, 본 발명에 관한 고분자 필름에 직접 증착, 스퍼터링 등의 고비용 공정을 거칠 필요가 없다. 또한, 본 발명의 적층체는, 강성이 높은 고분자 필름을 가짐으로써 저압에서의 적층을 행한 경우에도, 금속박의 전사를 양호하게 행할 수 있기 때문에 적층 가공 조건의 자유도를 높일 수 있다.

본 발명에 사용하는 고분자 필름으로서는, 치수 안정성, 내열성 및 기계적 특성이 우수한 재료가 바람직하다. 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등의 폴리올레핀, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 에틸렌-2,6-나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 나일론-6, 나일론-11, 방향족 폴리이미드, 폴리아미드이미드 수지, 폴리카르보네이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리케톤계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리페닐렌술폰계 수지, 폴리에테르이미드 수지, 불소 수지, 폴리아릴레이트 수지, 액정 중합체 수지, 폴리페닐렌 에테르 수지, 폴리이미드 수지 등의 필름을 들 수 있다.

여기서, 고분자 필름은 본 발명의 적층체에 충분한 강성을 부여하기 위해서 인장 탄성률이 5 GPa 이상인 것이 바람직하고, 6 GPa 이상인 것이 보다 바람직하다.

또한, 인쇄 배선판 가공 시에는 열적인 안정성이 요구되기 때문에, 고분자 필름에는 치수 안정성이 요망된다. 따라서 $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이하의 선팽창 계수를 갖는 고분자 필름이 바람직하다.

또한, 상술한 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물층과 고분자 필름이 충분한 접착력을 갖는 것이 요구된다.

상기한 여러가지 특성을 만족하는 필름으로서 상기 비열가소성 폴리이미드 수지 필름과 동일한 것을 들 수 있다.

다음으로 본 발명의 적층체를 구성하는 접착제층에 대해서 설명한다. 접착제층은 상기 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층과 반대의 면에 적층되어 있다.

접착층으로서는, 상기한 접착층과 마찬가지로, 열가소성 수지를 사용한 열융착성의 접착제, 열경화 수지의 경화 반응을 사용한 경화형 접착제의 2종류를 들 수 있다.

본 발명의 적층체는, 고분자 필름과, 이의 한 면에 상기 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층이 설치된 적층체이다. 또한, 본 발명의 적층체는 고분자 필름의 양 면에 상기 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층이 설치된 적층체일 수도 있다. 이 경우, 양 면의 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층의 조성은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 또한, 본 발명의 적층체는, 한 면이 상기 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층, 다른 면이 접착제층인 적층체일 수도 있다.

본 발명의 적층체는, 상술한 폴리이미드 수지 조성물을 사용하여, 세미 애디티브 공법에 의해 형성된 미세 회로와 폴리이미드 수지 조성물층이, 이 수지 조성물층의 표면 거칠기 Rz가 3 μm 이하인 경우에도 강고하게 접착된다는 특징을 갖는다. 따라서, 증착, 스퍼터링 등의 고비용 공정을 거칠 필요가 없다.

본 발명의 적층체에는 적층체의 컬링(curling)이나 표면의 오염, 흠 등을 막을 목적으로 한 면 또는 양 면에 보호 필름을 설치할 수도 있다.

본 발명의 적층체를 사용하여 적층하는 경우, 금속박을 사용한다. 금속박의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는 구리박, 알루미늄박, 니켈박 등이 바람직하게 사용되지만, 인쇄 배선판 제조에 있어서 일반적으로 구리박이 보다 바람직하다. 또한, 적층 후에 전체 면의 금속박을 에칭함으로써 노출되는 폴리이미드 수지 표면에는 이 금속박의 표면이 전사되어 있고, 이 표면에 화학 도금을 실시한다. 상술한 바와 같이 강고한 접착 강도와, 미세 회로 형성을 위해서는, 이 금속박의 표면 거칠기 Rz는 3 μm 이하가 바람직하고, 2 μm 이하가 보다 바람직하다. 또한, 형성되는 회로폭의 0.1 배 정도 이하의 표면 거칠기 Rz를 갖는 것이 양호한 회로 형상을 얻기 때문에 바람직하다.

금속박의 적층 방법은, 가열 및(또는) 가압을 수반하는 방법을 들 수 있고, 유압 프레스 이외에, 진공 프레스, 진공 적층도 적용할 수 있으며, 적층 시의 기포의 혼입, 내층 회로의 매립성의 관점에서, 진공 프레스, 진공 적층이 바람직하게 사용된다. 최고 적층 온도는 300 °C 이하, 바람직하게는 250 °C 이하, 더욱 바람직하게는 200 °C 이하이다. 또한, 적층 시간은 1 분 내지 3 시간 정도, 바람직하게는 1 분 내지 2 시간이다. 진공 프레스, 진공 적층의 경우 챔버 내 압력은 10 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 1 kPa 이하이다. 본 발명의 적층체는, 강성이 높은 고분자 필름을 가짐으로써 저압으로 적층을 행한 경우라도, 금속박의 전사를 양호하게 행할 수 있기 때문에 적층 가공 조건의 자유도를 높일 수 있다. 적층할 때의 압력은 바람직하게는 0.5 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 MPa 이상이다. 0.5 MPa 보다도 저압이면 금속박의 전사가 충분히 행하여지지 않고, 화학 도금과의 접촉 강도가 저하될 우려가 있다. 또한, 적층한 후, 열풍 오븐 등의 경화로에 투입할 수도 있다. 이에 따라, 폴리이미드 수지 조성물의 열경화 반응을 경화로 중에서 촉진시킬 수 있고, 특히 적층 시간을 짧게 한 경우, 바람직하게는 20 분 이하로 한 경우, 생산성 향상의 관점에서 바람직하다. 또한, 세미 애디티브법으로 인쇄 배선판을 제조하는 경우, 생산성을 고려하여, 20 분 이하의 적층 시간으로 하고, 완전히 폴리이미드 수지 조성물의 경화 반응이 끝나지 않은 단계에서 전체 면의 구리박을 제거한 후, 경화로 중에서 열경화 반응을 촉진시킬 수도 있다. 이 방법으로서는 폴리이미드 수지 조성물 중의 잔여 용매량이 많은 경우, 발포시키는 일 없이 경화로 중에서의 경화 반응을 행할 수 있기 때문에 바람직하다.

다음으로 표면의 금속박을 제거하는 공정에 대해서 설명한다. 표면의 금속박을 제거하는 방법으로서, 특별히 제한은 없지만, 에칭에 의한 방법이 바람직하다. 금속박의 에칭에는 금속박에 따른 에칭제를 사용하여 에칭하는 것이 바람직하게 사용된다. 바람직한 금속박으로서 예를 든 구리박, 알루미늄박, 니켈박 등이면, 일반적으로 입수가능한 염화 제2철계 에칭제, 염화 제2구리계 에칭제 등이 바람직하게 사용된다. 에칭 시간, 에칭 온도에 대해서 특별히 한정은 없지만, 생산성을 고려하면 에칭 온도는 10 °C 이상인 것이 바람직하다. 또한, 표면의 금속박을 제거한 후에, 열풍 오븐 등의 경화로에 투입할 수도 있고, 상기한 바와 같이 폴리이미드 수지 조성물 중의 잔여 용매량이 많은 경우, 발포시키는 일 없이 경화로 중에서의 경화 반응을 행할 수도 있다.

본 발명의 적층체의 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층은, 반경화 상태일 수도 경화되어 있을 수도 있으며, 또한, 상기 층에는 엠보싱 가공, 샌드 블러스트 가공, 연마 가공 등의 방법에 의해 표면 처리가 실시되어 요철이 형성될 수도 있지만, 본 발명의 인쇄 배선판의 제조 방법에 있어서는, 가열 및(또는) 가압을 수반하는 방법으로 적층하는 공정에서, 본 발명의 적층체와 금속박의 적층에 의해 상기 층 표면에 금속박의 표면을 전사함으로써 상기 층 상에 형성된 회로와 상기 층을 강고하게 접촉시킬 수가 있기 때문에, 상기 층은 반경화 상태이고, 또한 특히 요철이 형성되어 있지 않은 것이 바람직하다.

본 발명의 적층체는 모두 고분자 필름에 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물층을 형성한 것이다. 본 발명의 적층체의 폴리이미드 수지 조성물층의 두께는, 회로 기관으로서 저열팽창성, 내열성, 전기 특성 등 여러가지 우수한 특성을 갖는 고분자 필름의 물성을 살리기 위해서는 가능한 얇은 것이 바람직하고, 폴리이미드 수지 조성물층의 두께는 고분자 필름보다 얇은 것이 바람직하고, 또한 폴리이미드 수지 조성물층의 두께는 고분자 필름의 1/2 이하가 보다 바람직하고, 1/5 이하가 특히 바람직하다.

본 발명의 적층체는, 본 발명에 관한 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 1종 이상의 용매를 사용하여 용해시킨 폴리이미드 수지 조성물 용액을, 예를 들면 일반적으로 알려져 있는 다이 코팅법, 나이프 코팅법, 그라비아 코팅법(gravure coating method) 등 각종 도포법에 의해 본 발명의 고분자 필름상으로 형성하고, 경화 반응이 극단적으로 진행하지 않는 정도의 온도 하에서 건조시켜 얻을 수 있다. 용매는 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 용해시키는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 형성된 폴리이미드 수지 조성물층의 잔류 휘발 성분량을 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 7% 이하로 억제할 수 있는 종류 및 양이 바람직하다. 또한, 건조 시의 온도, 시간을 적절한 조건으로 설정하는 것도 필요하다. 잔류 휘발 성분량이 10% 보다 크면, 인쇄 배선판 제조 시의 가열을 수반하는 공정에서, 또는 제조된 인쇄 배선판에 부품을 실장할 때의 땀납 리플로우 공정에서 발포의 원인이 되어 바람직하지 않다. 또한, 경제성 및 작업성을 생각하여 비점이 160 °C 이하의 저비점 용매가 바람직하다. 130 °C 이하의 비점을 갖는 용매가 보다 바람직하고, 105 °C 이하의 비점을 갖는 용매가 더욱 바람직하다. 이러한 저비점 용매로서는 적합하게는 테트라히드로푸란(이하, THF라 함, 비점 66 °C), 1,4-디옥산(이하, 디옥산이라 함, 비점 103 °C), 모노글림(monoglyme)(비점 84 °C), 디옥솔란(비점 76 °C), 디메톡시에탄(비점 85 °C)을 사용할 수가 있다. 이들은 1종으로 사용할 수도 있고, 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

또한, 상기 폴리이미드 수지 조성물 용액에는 흡수성, 내열성, 접착성 등을 개선하는 목적에 따라 산 이무수물 등의 산 무수물계, 아민계, 이미다졸계 등의 일반적으로 사용되는 에폭시 경화제, 촉진제나 여러가지 커플링제를 병용할 수 있다.

본 발명의 고분자 필름의 양 면에 상기 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층이 설치된 적층체를 제조하는 경우, 상기 방법으로 양 면을 형성하고, 경화 반응이 극단적으로 진행하지 않을 정도의 온도 하에서 건조시켜 얻을 수도 있고, 상기 방법으로 한 면을 형성한 후, 표면 처리하고, 경화시킨 후, 다른 한 면을 형성하고, 경화 반응이 극단적으로 진행하지 않을 정도의 온도 하에서 건조시켜 얻을 수 있다. 이 경우, 양 면의 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층의 조성은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 또한, 본 발명의 한 면이 상기 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층이고, 다른 면이 접착제층인 적층체를 제조하는 경우, 상기 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층 및 접착제층 중 어느 하나를 먼저 형성할 수도 있지만, 접착제층을 반경화 상태로 유지하는 것이 중요하며, 주의를 요한다.

이 외에, 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물의 시트를 제조하고, 고분자 필름과 접합시키는 방법 등을 들 수 있지만 이들 방법에 한정되지 않는다.

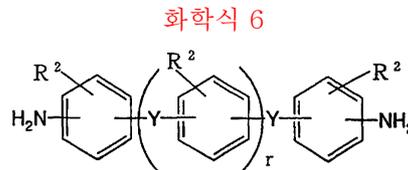
이하, 본 발명의 세번째 형태의 수지 필름에 대하여 구체적으로 설명한다.

본 발명의 수지 필름에 사용되는 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 방향족 폴리아미드(아라미드), 폴리벤족사졸, 폴리이미드 등의 수지를 포함하는 것이 내열성이 우수하다는 점에서 바람직하며, 전기적 특성이나 기계적 특성 등의 특성 균형이 우수하다는 점에서 특히 폴리이미드 수지를 포함하는 것이 바람직하고, 특히, 미세한 요철을 형성시키기 쉽다는 점에서 유리 전이 온도가 150 °C 이상 300 °C 이하의 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 유리 전이 온도가 150 °C 미만이면, 본 발명의 재료로 제조되는 인쇄 배선판은 내열성이 손상되는 경향이 있고, 또한 300 °C보다 크면, 미세한 요철을 붙이기 때문에 고온을 필요로 하는 등 가공성이 손상되는 경향이 있다.

상기한 열가소성 폴리이미드 수지는, 공지된 방법으로 제조할 수가 있고, 상기 이미드화의 방법을 사용할 수 있다.

상기한 산 이무수물로서는, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

상기 폴리이미드 수지는, 디아민 성분으로서 하기 화학식 6으로 표시되는 1종 이상의 디아민을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 수지인 것이 연화점(또는 유리 전이 온도)을 제어하기 쉽고, 내열성이 우수하고, 저흡수성의 폴리이미드 수지가 얻어지기 쉽다는 점에서 바람직하다.



상기 식에서, Y는 -C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_m-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(=O)O-, 또는 단일 결합을 나타내고, R²는 수소, 할로젠기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, m 및 r은 1 이상 5 이하의 정수이다.

상술한 폴리이미드 수지에는, 접착성이나 내열성, 가공성 등의 여러가지 특성을 개선시키기 위해서 내열성이나 저흡수성 등의 여러가지 특성을 손상시키지 않는 범위에서 에폭시 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 비스말레이미드 수지, 비스알릴 나디아미드 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 히드로실릴 경화 수지, 알릴 경화 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 등의 열경화성 수지나 고분자쇄의 측쇄 또는 말단에 알릴기, 비닐기, 알콕시실릴기, 히드로실릴기 등의 반응성기를 갖는 측쇄 반응성기형 열경화성 고분자를 단독으로 또는 적절하게 조합하여 혼합할 수 있다.

본 발명의 수지 필름은 산술 평균 거칠기의 차단치 0.002 mm로 측정된 값 Ra1이 0.05 μm 이상 1 μm 이하이고, 차단치 0.1 mm에서 측정된 값 Ra2와의 비 Ra1/Ra2가 0.4 이상 1 이하인 표면 형상을 하나 이상의 면에 갖는다.

산술 평균 거칠기 Ra란, JIS B 0601(평성 6년 2월 1일 개정판)에 정의되어 있다. 특히 본 발명의 산술 평균 거칠기 Ra의 수치는 광 간섭식의 표면 구조 해석 장치로 표면을 관찰하여 구한 수치를 나타낸다. 본 발명의 차단치란 상기 JIS B 0601에 기재되어 있지만, 단면 곡선(실측 데이터)으로부터 거칠기 곡선을 얻을 때에 설정하는 파장을 나타낸다. 즉, 차단치가

0.002 mm에서 측정된 값 Ra란 실측 데이터로부터 0.002 mm보다도 긴 파장을 갖는 요철을 제거한 거칠기 곡선으로부터 산출된 산술 평균 거칠기이다. 따라서, 0.002 mm보다도 짧은 파장을 갖는 요철이 존재하지 않는 경우는 차단치가 0.002 mm에서 측정된 값 Ra는 0 μm 가 된다.

수지의 표면에 요철을 형성하는 방법으로서, 샌드 블러스트 가공, 연마 가공 등을 수지의 일부를 물리적으로 제거하는 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 수지가 열가소성을 갖는 경우는, 엠보싱 가공도 바람직하게 사용할 수 있다. 엠보싱가공은 수지의 유리 전이 온도(또는 연화점) 이상의 온도에서, 표면에 요철을 형성한 금속 재료에 수지를 접촉시킴으로써 수지 표면에 요철을 형성할 수 있게 한다. 이 때, 가열, 가압을 수반하는 것이 바람직하고, 적절한 요철을 형성할 수 있는 조건으로 가공하는 것이 바람직하다. 또한, 금속박의 조화면을 수지 필름에 접촉시킨 후, 수지의 연화점 이상의 온도에서 프레스법 등으로 금속을 가열 압착하고, 후에 금속박을 화학적으로 또는 박리 등의 물리적으로 제거하는 레플리카법(replica method)이라고 불리는 방법도 바람직하게 사용할 수 있다.

그 밖의 방법으로서, 수지 필름을 제조하는 경우에 수지에 미소한 입자를 혼합하여 필름화하는 방법 등을 들 수 있다.

어느 방법으로도, 샌드 블러스트 가공, 연마 가공도 적절한 요철을 형성할 수 있는 조건으로 가공하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서, 표면 처리로서 「열가소성 폴리이미드 수지 표면에 요철을 형성하는 표면 처리」, 「열가소성 폴리이미드 수지의 표층을 일부 제거하는 열가소성 폴리이미드 수지의 표면 처리」 방법 등의 상기 예를 든 모든 방법을 채용할 수가 있다.

어느 방법으로도, 산술 평균 거칠기의 차단치 0.002 mm에서 측정된 값 Ra1이 0.05 μm 이상 1 μm 이하이고, 차단치 0.1 mm에서 측정된 값 Ra2와의 비 Ra1/Ra2가 0.4 이상 1 이하로 제어되어 행해지는 것이 중요하며, Ra1이 0.1 이상 0.8 μm 이하이고, Ra1/Ra2가 0.5 이상 1 이하인 것이 바람직하며, 특히 Ra1이 0.2 이상 0.6 μm 이하이고, Ra1/Ra2가 0.6 이상 1 이하인 것이 바람직하다. 여기서, Ra2는 100 μm 보다도 큰 요철을 제거한 수치이지만, 100 μm 이상의 파장을 갖는 요철은, 표면 형상 관찰 시의 샘플의 셋팅 시에 발생하는 필름의 주름이나, 길이 큰 비율을 차지하는 것으로 생각되며, 필름 본래의 요철이 아닌 요철을 제거하기 위해서 적합하다고 생각하여 설정된 수치이다. 한편, Ra1은 2 μm 를 초과하는 요철을 제거한 수치이지만, 본 발명자들은 이것이 많아지면, 예를 들어 L/S가 30 μm /30 μm 이하, 바람직하게는 10 μm /10 μm 정도인 미세 배선을 형성하는 경우, 배선 형성성이 저하되는 경향이 있다는 것을 발견하였다. 또한, 2 μm 이하의 요철은, 어느 정도의 높이가 없으면, 즉, 산술 평균 거칠기 수치가 0.05 μm 이상 1 μm 이하가 아니면 접착성이 저하되는 경향이 있다는 것도 발견하였다.

즉, Ra1/Ra2의 비가 0.4 미만이면, 2 μm 를 초과하고 100 μm 이하인 파장을 갖는 요철이 많기 때문에 미세한 회로를 형성하기가 곤란해진다. 또한 Ra1/Ra2가 1을 초과하는 일은 없지만, 1에 가까울수록 2 μm 이하의 파장을 갖는 미세한 요철을 많이 갖는 표면이기 때문에, 미세 배선을 형성하는 표면으로서 바람직하다. 또한, Ra1이 0.05 μm 미만이면 형성된 요철의 높이가 불충분하고 접착성이 떨어지게 되고, 1 μm 를 초과하면 반대로 요철의 높이가 커져 미세한 회로를 형성하기가 곤란해진다.

표면 형상을 상기한 범위로 하기 위해서는, 사용되는 수지 필름에 적합한 가공 조건으로 표면 형상을 형성하는 것이 중요하다.

예를 들면, 시약에 의해 수지 표면의 일부를 용해시키는 경우에는, 사용되는 수지 필름에 맞춰 시약의 종류, 농도 및 복수의 시약의 조합 등의 가공용 재료, 및 시약에 의한 처리 온도, 처리 시간 등의 가공 조건을 각각 선택할 필요가 있지만, 특히 수지 필름의 특성에 맞춰 가공에 사용하는 재료와 조건을 조합하는 것이 중요하다.

또한, 수지 필름이 열가소성을 갖는 경우, 엠보싱 가공이나 레플리카법에 의해 미세한 요철을 형성하는 것이 바람직하다. 레플리카법인 경우, 사용하는 금속의 종류나 표면 거칠기, 표면 형상 등의 가공용의 재료, 및 프레스 시의 온도, 압력, 시간 등의 가공 조건을 각각 선택할 필요가 있지만, 특히 열가소성의 수지 필름의 특성에 맞춰 가공에 사용하는 재료와 조건을 조합하는 것이 중요하다. 또한, 열가소성 수지를 사용하여 엠보싱 가공이나 레플리카법으로 미세한 요철 표면을 형성하는 경우, 금속 롤이나 금속박, 및 (바람직한 요철을 갖는 금속 롤이나 구리박을 사용하는 것은 당연하지만, 바람직한 표면 형상을 형성하기 위해) 열가소성 수지 재료에 금속 롤이나 금속박을 프레스할 때의 온도나 압력이 특히 중요하다.

구체적으로는, 프레스 온도는, 열가소성 수지의 유리 전이 온도가 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 압력은 선압(線壓)이 10 kgf/cm 내지 200 kgf/cm, 바람직하게는 20 kgf/cm 내지 150

kgf/cm인 범위, 라인 속도는 0.5 m/분 내지 5 m/분, 바람직하게는 1 m/분 내지 3 m/분인 범위에서 행해지는 것이 바람직하지만, 열가소성 수지 재료의 특성(가열에 의한 수지의 유동성이나, 유리 전이 온도, 가열 시의 탄성률)에 맞춰 바람직한 조건을 설정하는 것이 중요하다.

본 발명의 수지 필름은 특정한 표면을 갖는 수지 필름의 기계적 특성이나 내열성, 가공성 등의 여러가지 특성을 보충하는 등의 목적으로 다층 수지 필름으로 할 수도 있다. 다층 수지 필름으로 하는 경우, 절연 특성, 열적 특성, 기계적 특성 등의 여러가지 특성의 특성 균형이 우수하다는 점에서 전체 층에 폴리이미드 수지를 포함하게 하는 것이 바람직하다.

접착층의 적층성을 부여하기 위해서, 본 발명의 표면 형상을 갖는 면과 반대측의 면에, 본 발명의 표면을 갖는 수지보다도 낮은 연화점 또는 용점을 갖는 수지층을 갖게 할 수도 있다.

본 발명의 수지 필름의 특정한 표면 형상을 갖는 표면에, 도체층이 되는 금속층을 형성하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 무전해 도금법, 전기 도금법 등의 습식 도금 방법이나 스퍼터링법이나 증착법 등의 건식 도금 방법 등을 들 수 있으며, 비용적으로 우수한 습식 도금법이 특히 바람직하다. 또는, 접착제를 통하여 금속박을 접합시킬 수도 있다.

본 발명의 수지 필름의 특정한 표면 형상을 갖는 표면에, 전자 회로를 형성하는 방법으로서, 표면 전체에 금속층을 형성하고, 금속층의 일부분을 에칭에 의해 제거하여 회로를 형성하는 방법이나, 표면에 도금 레지스트층을 형성하여 노광현상한 후에, 노출된 본 발명의 표면 상에 도금에 의해 금속층을 적층하여, 회로를 형성하는 방법 등을 들 수 있다.

본 발명의 수지 필름을 사용하여 다층 회로 기판을 제조할 수 있다. 다층 회로 기판의 제조 방법으로서, 본 발명의 특정한 표면 형상을 갖는 면과 반대측의 면에, 상기 표면을 갖는 수지보다도 낮은 연화점 또는 용점을 갖는 수지층을 갖는 수지 필름을 사용할 수 있다. 즉, 미리 회로가 형성된 기판에 본 발명의 표면에 특정한 형상을 갖는 수지보다도 낮은 연화점 또는 용점을 갖는 수지층을 접촉시켜, 프레스 또는 적층에 의해 가열 및 가압하여 압착한 후에, 특정한 형상을 갖는 표면에 회로를 형성함으로써 제조할 수 있다.

다음으로, 인쇄 배선판의 제조 방법에 대해서 설명한다.

본 발명의 적층체, 즉 「수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름」을 포함하는 2층 구조의 적층체, 또는 「수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름/열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름」, 「수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름/구리박」, 「수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름/접착층」을 포함하는 3층 구조의 적층체를 사용한 인쇄 배선판의 제조 방법에 대해서 설명하지만 본 발명의 제조 방법은 이들에 한정되는 것이 아니며, 그 밖의 기술·공정을 조합할 수 있다. 또한, 여기서 수지 필름이란 상기 제1 내지 제3의 열가소성 폴리이미드 수지를 포함하는 재료를 포함하는 층 또는 필름이거나, 또는 수지 필름 또는 상기 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층을 나타내는 것으로, 이들 표면은 표면 처리가 실시된 것일 수도 있고, 표면 처리가 실시되지 않은 것일 수도 있다.

「열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름」 적층체에서의 인쇄 배선판의 제조법을 설명한다. 제1 인쇄 배선판의 제조 방법으로서, 열가소성 폴리이미드 수지 필름 표면에 무전해 구리 도금을 실시한다. 이 무전해 도금은, 팔라듐 촉매를 사용하는 화학 도금 또는 팔라듐 카본 등을 사용하는 다이렉트 플레이팅을 사용할 수 있다. 또한 무전해 도금 구리 상에 레지스트막을 형성하고, 노광, 에칭에 의해 회로의 형성을 예정하는 부분의 레지스트 피막을 제거한다. 다음으로, 무전해 도금 막이 노출되는 부분을 급전(給電) 전극으로서 사용하여 전해 구리에 의한 패턴 도금법에 의해 회로를 형성한다. 이어서, 레지스트 부분을 제거하여 불필요한 부분의 무전해 도금층을 에칭에 의해 제거하여 회로를 형성한다. 이 방법은 세미 에디티브법이라고 불리는 방법이다.

제2 인쇄 배선판의 방법은 이하와 같이 행하여진다. 우선 상기와 같이, 열가소성 폴리이미드 수지 필름 표면에 무전해 도금 구리층을 형성한다. 다음으로, 전해 구리 도금을 실시하고, 전해 구리 도금층 표면에 레지스트막을 형성하여, 노광 공정, 현상에 의해 회로가 형성되지 않는 부분의 레지스트막을 제거하고, 다음으로 에칭에 의해 불필요한 금속층을 제거하여 회로를 형성한다. 이 방법은 서브트랙티브법이라고 불리는 방법이다.

「열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름/열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름」 적층체의 경우에 대해서 설명한다.

제1 인쇄 배선판의 제조 방법으로는, 우선 적층체를 관통하는 비어 홀을 형성한다. 비어 홀의 형성은 탄산 가스 레이저나 UV-YAG 레이저, 펀칭, 드릴링 등을 사용한 펀칭법에 의해서 행한다. 작은 비어 홀을 형성하는 경우 레이저를 사용한 펀

칭법이 바람직하게 사용된다. 비어 홀을 형성한 후, 비어 홀 내부 및 주변에 생긴 폴리이미드 분해물이나 열에 의한 탄화물을 주성분으로 하는 스미어를 제거하는 데스미어링 공정을 실시한다. 이 데스미어링 공정은 공지된 방법을 사용할 수 있고, 과망간산염을 사용하는 습식 공정이나 플라즈마 등의 건식 공정을 사용할 수도 있다. 본 발명의 각종 적층체는 인쇄 배선판 제조에 있어서 널리 사용되고 있는 과망간산염계 데스미어링 공정에 대한 내구성을 갖고 있어 바람직하게 사용할 수 있다. 다음으로, 열가소성 폴리이미드 수지 필름 표면 및 비어 홀 내부에 무전해 구리 도금을 실시한다. 상기와 마찬가지로 세미 에디티브법에 의해 회로를 형성한다.

제2 인쇄 배선판의 방법은 이하와 같이 행하여진다. 즉, 우선, 「열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름/열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름」 적층체를 관통하는 비어 홀을 형성한다. 다음으로, 상기와 같이 데스미어링 공정을 거쳐, 열가소성 폴리이미드 수지 표면 및 비어 홀 내부에 무전해 도금 구리층을 형성한다. 다음으로, 전해 구리 도금에 의해 패널 도금을 실시하고, 양 면을 비어 홀에 의해서 전기적으로 접속하여, 상기와 마찬가지로 서브트랙티브법에 의해 회로를 형성한다.

다음으로, 「열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름/구리박」 적층체를 사용한 경우의 인쇄 배선판의 제조법에 대해서 설명한다.

제1 인쇄 배선판의 제조 방법은, 열가소성 폴리이미드 수지 필름과 비열가소성 폴리이미드 필름을 관통하여 금속 구리박에 이르거나 또는 이를 관통하는 비어 홀을 형성한다. 비어 홀의 형성은 탄산 가스 레이저나 UV-YAG 레이저, 펀칭, 드릴링 등을 사용하여 이루어진다. 비어 홀의 형성 후, 열가소성 폴리이미드 수지 표면 및 비어 홀 내부를 데스미어링하고, 상기와 마찬가지로 세미 에디티브법에 의해 회로를 형성한다.

제2 인쇄 배선판의 제조 방법은, 열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름을 관통하여 금속 구리박에 이르거나 또는 이를 관통하는 비어 홀을 형성한다. 다음으로 상기와 같이 데스미어링을 하고, 무전해 도금 구리층을 형성한다. 다음으로 무전해 도금 구리층에 전해 구리 도금을 실시하고, 양 면이 비어 홀에 의해서 전기적으로 접속된 적층체를 제조하여, 상기와 마찬가지로 서브트랙티브법에 의해 회로를 형성한다.

다음으로, 「열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름/접착층」을 포함하는 적층체를 사용한 배선판의 제조 방법에 대해서 설명한다.

제1 인쇄 배선판의 제조 방법으로는, 우선 상기 적층체의 접착층과 회로가 형성된 배선판의 회로면을 대향시켜 가열 및(또는) 가압을 수반한 방법으로 적층한다. 다음으로, 표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름을 관통하여 배선판 회로에 이르는 비어 홀을 형성한다. 비어 홀의 형성은 탄산 가스 레이저, UV-YAG 레이저, 드릴 머신, 드라이 플라즈마 장치, UV 레이저, 엑시머 레이저 등을 사용한 레이저에 의한 펀칭법을 사용할 수 있다. 비어 홀을 형성한 후, 적어도 비어 홀 내부에 생긴 폴리이미드 용착물, 분해물, 열에 의한 탄화물 등을 주성분으로 하는 스미어를 제거하는 공정을 실시한다. 비어 홀을 형성한 후, 무전해 구리 도금을 실시하고, 세미 에디티브법에 의해 회로를 형성한다.

제2 인쇄 배선판의 제조 방법은 이하와 같이 행하여진다. 즉, 우선, 상기 적층체의 접착층과 회로가 형성된 배선판의 회로면을 대향시켜 가열 및(또는)가압을 수반하는 방법으로 적층한다. 열가소성 폴리이미드 수지 필름 또는 수지 필름/비열가소성 폴리이미드 필름 또는 고분자 필름을 관통하여 배선판 회로에 이르는 비어 홀을 형성한다. 다음으로 상기와 같이 데스미어링을 하고, 무전해 구리 도금을 실시하여, 서브트랙티브법에 의해 회로를 형성한다.

상기 방법에 있어서 금속층의 형성 방법으로서, 무전해 도금 대신에 스퍼터링법을 사용할 수도 있다. 또한, 다층의 인쇄 배선판을 제조하는 경우, 표면에 회로가 형성된 폴리이미드 필름 등의 수지 필름을 기재로 하는 연성 인쇄 배선판, 또는 유리에 폭시 기관, 비스말레이미드-트리아진 기관 등의 경질 기관 등의 기관 상에 열가소성 또는 열경화성의 접착제를 통해 본 발명의 수지 필름을 특정한 표면 형상을 갖는 표면이 외층이 되도록 적층한 후에, 상기 인쇄 배선판의 제조 방법과 동일한 방법으로 본 발명의 수지 필름 상에 회로를 형성할 수도 있다.

본 발명의 각종 적층체는 인쇄 배선판 제조 공정에 있어서 일반적인 과망간산염을 사용한 데스미어링 공정에 대한 내구성을 갖고 있어 바람직하게 사용할 수 있고, 또한 무전해 도금의 종류로서는 팔라듐 등의 귀금속의 촉매 작용을 사용한 화학 도금(또한, 석출되는 금속의 종류로서는 구리, 니켈, 금 등을 사용할 수 있음), 또는 팔라듐, 카본, 유기 망간 도전 피막, 도전성 고분자를 사용한 다이렉트 플레이팅 등을 적용할 수 있고, 또한 레지스트는 액상 레지스트나 드라이 필름 레지스트 등을 적용할 수 있으며, 특히 취급성이 우수한 드라이 필름 레지스트는 바람직하게 사용될 수 있고, 또한 세미 에디티브법으로 회로가 형성된 경우 급전층 제거를 위한 에칭에는 공정에서 사용되는 무전해 도금의 종류에 따라 적절하게 선택되며,

무전해 도금이 구리인 경우, 황산/과산화수소, 과황산암모늄/황산계 에칭제가 바람직하게 사용되고, 또한, 무전해 도금이 니켈, 금 등인 경우, 이들을 선택적으로 에칭할 수 있는 에칭제의 사용도 바람직하다. 또한, 비어 형성은 상기한 것 중에서도 UV-YAG 레이저, 엑시머 레이저가 소직경 특히 50 μm 이하의 비어 형성을 위해 바람직하며, 30 μm 이하의 비어 형성이 특히 바람직하다.

화학 도금으로서는, 공지된 많은 방법을 적용할 수 있고, 예를 들면 무전해 구리 도금, 전해 뿔납 도금, 전해 주석 도금, 무전해 니켈 도금, 무전해 금 도금, 무전해 은 도금, 무전해 주석 도금 등을 들 수 있고, 본 발명에 사용할 수 있지만 공업적 관점, 마이그레이션 내성(migration resistance) 등의 전기 특성의 관점에서부터, 무전해 구리 도금, 무전해 니켈 도금이 바람직하고, 무전해 구리 도금이 특히 바람직하다.

본 발명의 적층체가, 고분자 필름과 그의 한 쪽 면에 상기 열가소성 폴리이미드 수지 및 열경화 성분을 포함하는 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층이 설치된 적층체, 또는 고분자 필름의 양 면에 상기 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층이 설치된 적층체인 경우, 적층체와 내층 배선판은 접착제를 통하여 강고하게 고정시킬 필요가 있다. 상기 접착제로서는, 통상의 접착성 수지가 사용되고, 상기 접착층의 설명에서 든 접착제를 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명의 적층체와 내층 배선판을 적층할 때에 사용하는 접착제로서는, 접착성, 가공성, 내열성, 유연성, 치수 안정성, 저유전 특성, 가격 등의 관점에서 폴리이미드 수지나 에폭시 수지계, 시아네이트 에스테르 수지계, 또는 이들을 혼합하여 사용한 것도 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 접착제의 두께에 특별히 제한은 없지만, 내층 배선판의 회로를 충분히 매립할 수 있는 두께를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 접착제의 형태에 특별히 제한은 없지만 취급하기 쉬운 시트상인 것이 바람직하다.

본 발명의 고분자 필름의 양 면에 폴리이미드 수지 조성물을 포함하는 층이 설치된 적층체로서는, 상기 폴리이미드 수지 조성물층과 상술한 접착제가 강고하게 접착될 필요가 있어 접착제의 선택에는 주의를 필요로 한다. 또한, 상기 적층체의 접착제와 접착하는 면의 폴리이미드 수지 조성물층은, 임의의 면의 폴리이미드 수지 조성물층일 수도 있다. 또한, 상기 적층체의 접착제와 접착하는 면의 폴리이미드 수지 조성물층의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 접착제와 강고하게 접착시키기 위해서 각종 표면 처리를 행할 수도 있다. 한편, 본 발명의 인쇄 배선판의 제조 방법에 있어서는, 가열 및(또는) 가압을 수반한 방법으로 적층하는 공정에서, 본 발명의 적층체와 금속박의 적층에 의해, 상기 층 표면에 금속박의 표면을 전사함으로써 상기 층 상에 형성된 회로와 상기 층을 강고하게 접착시킬 수 있기 때문에, 상기 적층체의 금속층과 접하여 적층되는 쪽의 폴리이미드 수지 조성물층은 반경화 상태이고, 또한 특히 요철이 형성되지 않은 것이 바람직하다.

이와 같이 하여 얻어진 본 발명의 적층체는 고절연 저항, 양호한 접착 강도, 미세한 회로 형성이 가능하고, 미세한 배선을 갖는 인쇄 배선판용 재료, 또한 빌드업(build-up) 배선판용 재료로서 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명의 인쇄 배선판의 제조 방법에 있어서의 화학 도금의 두께는 레이저 드릴링 등의 방법에 의해 형성된 비어의 내면 및(또는) 관통 도통 홀의 내면에 도금 피막을 형성하고, 급전 전극이 되도록 할 필요가 있다. 따라서, 그 두께는 100 nm 내지 1000 nm인 것이 바람직하고, 또한 200 nm 내지 800 nm인 것이 바람직하다. 100 nm 보다 얇으면 급전 전극으로 했을 때 면 내의 전기 도금의 두께가 불균일해지고, 반대로 1000 nm 이상인 경우, 본 발명의 인쇄 배선판의 제조 방법에서의 에칭 공정에서 여분으로 에칭을 행할 필요가 있고, 회로 설계치보다도 회로 두께가 얇아지거나, 회로 폭이 좁아지기도 한다. 또한, 언더 컷(undercut) 등이 발생하여 회로 형상이 열악해지는 문제가 생긴다.

또한, 본 발명의 인쇄 배선판의 제조 방법에 사용하는 감광성 도금 레지스트로서는 널리 시판되고 있는 공지된 재료를 사용할 수 있다. 본 발명의 제조 방법에서는 피치의 협소화에 대응하기 위해 50 μm 피치 이하의 해상도를 갖는 감광성 도금 레지스트를 사용하는 것이 바람직하다. 물론, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 인쇄 배선판의 배선 피치에 50 μm 이하의 피치를 갖는 회로와 그 이상의 피치를 갖는 회로가 혼재할 수도 있다.

본 발명의 인쇄 배선판의 제조 방법에서 화학 도금층을 제거하는 공정에서는, 공지된 속성 에칭제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 황산·과산화수소계 에칭제, 과황산암모늄계 에칭제, 과황산나트륨계 에칭제나 희석한 염화 제2철계 에칭제, 희석한 염화 제2구리계 에칭제 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 수지 필름에는 그 특성을 저하시키지 않는 한, 상술한 것 이외의 성분이 포함할 수 있음은 물론이다. 마찬가지로, 본 발명에 따른 수지 필름에 있어서는, 상술한 것 이외의 공정이 포함될 수 있는 것도 물론이다.

이상, 본 발명자들은 검토 결과, 본 발명에 관한 폴리이미드 수지 조성물층은 그 표면 거칠기가 3 μm 이하인 경우에도, 화학 도금과 강고하게 접착되는 것을 발견하기에 이르렀다. 즉, 양호한 접착성과 미세한 회로 형성의 양립을 가능하게 하였다.

또한, 표면 거칠기가 작으면, 세미 애디티브 공법에 있어서의 에칭 공정에서 급전 전극의 제거가 표면 거칠기가 큰 경우에 비하여 단시간 내에 행해질 수 있고, 미세 회로의 형성에 있어서 바람직하다. 즉, 단시간 내에 에칭이 완료하기 때문에, 전기 도금으로 형성되는 회로 패턴의 에칭량이 적고, 회로폭, 두께가 설계치대로 형성될 수 있으며, 특히 미세 회로 형성에 있어서 바람직하다.

또한, 본 발명의 적층체를 사용함으로써 테스미어링 공정이나 무전해 도금 공정 등의 통상의 제조 공정을 적용할 수 있고, L/S가 20 $\mu\text{m}/20 \mu\text{m}$ 이하, 또한 10 $\mu\text{m}/10 \mu\text{m}$ 정도의 고밀도 회로 형성이 가능하고, 우수한 접착성과 고온·고습 등의 엄격한 환경에서의 높은 접착 신뢰성을 갖는 인쇄 배선판을 얻을 수 있으며, 접착성과 그 내환경 안정성이 우수한 연성 인쇄 배선판, 연성 인쇄 배선판을 적층한 다층 연성 인쇄 배선판, 연성 인쇄 배선판과 경질 인쇄 배선판을 적층한 경질·연성 배선판, 빌드업 배선판, TAB용 테이프, 인쇄 배선판 상에 직접 반도체 소자를 실장한 COF 기판, MCM 기판 등을 제조할 수 있다.

본 발명의 인쇄 배선판의 제조 방법에 있어서는, 비교적 저압의 적층 가공 조건에서도 본 발명에 관한 폴리이미드 수지 조성물 상의 미세한 표면 요철에 미세 회로 패턴을 양호하게 형성할 수 있고, 또한 높은 접착 강도를 갖고 있다. 또한, 미세한 표면 요철 상의 급전층을 에칭 잔류물 없이 양호하게 에칭할 수 있다는 것, 및 본 발명에 관한 폴리이미드 수지 조성물은 절연 저항이 크다는 것과 같은 이상의 2 개의 이유에 의해 급후 점점 피치가 협소화되는 미세 회로 스페이스부에 요구되는 높은 절연성을 실현할 수 있는 것이다. 또한, 본 발명의 각종 적층체는 본 발명의 인쇄 배선판 및 인쇄 배선판의 제조 방법에 바람직하게 사용할 수 있다.

실시예

이하에 실시예를 들어, 본 발명의 효과를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니며, 당업자는 본 발명의 범위를 이탈하는 일이 없고, 여러가지 변경, 수정, 및 개변을 행할 수 있다. 또한 실시예 중의 여러가지 비열가소성 폴리이미드 필름의 제조, 열가소성 폴리이미드 수지의 제조, 적층체의 제조, 접착층의 합성·제조, 적층, 무전해 도금, 각종 측정·평가는 이하의 방법으로 행하였다.

<비열가소성 폴리이미드 필름의 제조법 A>

피로멜리트산 이무수물/4,4'-디아미노디페닐 에테르/p-페닐렌디아민을 몰비로 4/3/1의 비율로 합성한 폴리이미드산이 17 중량%인 DMF(N,N-디메틸포름아미드) 용액 90 g에 무수 아세트산 17 g과 이소퀴놀린 2 g을 포함하는 전환체를 혼합, 교반하고, 원심 분리에 의한 기포를 제거한 후, 알루미늄박 상에 두께 700 μm 으로 유연 도포하였다. 교반으로부터 탈포까지는 0 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하면서 행하였다. 이 알루미늄박과 폴리이미드산 용액의 적층체를 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 분간 가열하여, 자기 지지성을 갖는 겔 필름을 얻었다. 이 겔 필름의 잔류 휘발 성분의 함량은 30 중량%이고, 이미드화율은 90 %였다. 이 겔 필름을 알루미늄박으로부터 박리하여 프레임에 고정시켰다. 이 겔 필름을 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 1 분간 가열하여 두께 25 μm 의 폴리이미드 필름 A를 제조하였다.

<비열가소성 폴리이미드 필름의 제조법 B>

피로멜리트산 이무수물/4,4'-디아미노디페닐 에테르를 몰비로 1/1의 비율로 합성한 것 이외에는 제조법 A와 마찬가지로의 방법으로 폴리이미드 필름 B를 제조하였다.

<비열가소성 폴리이미드 필름의 제조법 C>

3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물/p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물)/p-페닐렌디아민/4,4'-디아미노디페닐 에테르를 몰비로 4/5/7/2의 비율로 합성한 폴리이미드산이 17 중량%인 DMAc(N,N-디메틸아세트아미드) 용액을 사용하는 것 이외에는 제조법 A와 마찬가지로의 방법으로 폴리이미드 필름 C를 제조하였다.

<열가소성 폴리이미드 전구체의 제조법 X>

1,2-비스[2-(4-아미노페녹시)에톡시]에탄 (이하, DA3EG라고 한다)과, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 (이하, BAPP라고 한다)을 몰비 3:7로 DMF에 용해시키고, 교반하면서 3,3',4,4'-에틸렌 클리콜 디벤조에이트 테트라카르복실산 이무수물 (이하 TMEG라고 한다) 및 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물 (이하 BTDA라고 한다)을 몰비 5:1로 가하고, 약 1 시간 교반하여 고형분 농도가 20 중량%의 폴리이미드산의 DMF 용액을 얻었다. 이 열가소성 폴리이미드 수지의 단일체 시트에 대하여 측정된 유리 전이 온도는 152 $^{\circ}\text{C}$ 였다.

<열가소성 폴리이미드 전구체의 제조법 Y>

BAPP를 DMF에 균일하게 용해시키고, 교반하면서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물과 에틸렌비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물)을 몰비 4:1로, 그리고 산이무수물과 디아민이 등몰이 되도록 첨가하고, 약 1 시간 교반하여 고형분 농도 20 중량%의 폴리이미드산의 DMF 용액을 얻었다. 이 열가소성 폴리이미드 수지의 단일체 시트에 대하여 측정된 유리 전이 온도는 225 °C였다.

<열가소성 폴리이미드 전구체의 제조법 Z>

1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠과 3,3'-디히드록시벤지딘을 몰비 4:1로 DMF에 용해시키고, 교반하면서 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산)을 산 이무수물과 디아민이 등몰이 되도록 첨가하고, 약 1 시간 교반하여 고형분 농도 20 중량%의 폴리이미드산의 DMF 용액을 얻었다. 이 열가소성 폴리이미드 수지의 단일체의 시트에 대하여 측정된 유리 전이 온도는 160 °C였다.

<적층체의 제조>

이상에서 진술한 제조법 A 내지 C에서 제조한 비열가소성 폴리이미드 필름 A 내지 C를 코어 필름으로서 사용하고, 그 양면 또는 한 면에 제조법 X, Y, Z에서 제조한 열가소성 폴리이미드의 전구체인 폴리이미드산의 DMF 용액을 그라비아 코팅기(gravure coater)를 사용하여 도포하였다.

도포 후, 가열 처리에 의해 용매 건조 또는 폴리이미드산의 이미드화를 행하고, 최종 가열 온도 390 °C에서 비열가소성 폴리이미드층과 열가소성 폴리이미드층을 포함하는 적층 폴리이미드 필름을 제조하였다. 도포량을 바꿔 열가소성 폴리이미드층의 두께가 다른 필름을 얻었다. 이들 필름을, 예를 들면 비열가소성 폴리이미드 필름이 A법으로 제조된 것이고, 한 면에만 X법으로 제조한 열가소성 폴리이미드층을 설치한 경우, X/A, 양 면이 X법으로 제조한 열가소성 폴리이미드층을 설치한 경우, X/A/X, 한 면이 열가소성 폴리이미드층이고 다른 면이 구리박인 경우에는 X/A/Cu 등으로 기재하였다.

<접착층의 합성·제조>

질소 분위기 하에서, N,N-디메틸포름아미드 (이하, DMF라 한다)에 1 당량의 비스{4-(3-아미노페녹시)페닐}술폰 (이하 BAPS-M이라 한다)를 용해시켰다. 용액을 냉각하면서 교반하고, 1 당량의 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산) (이하, BPADA라 한다)를 용해시키고, 중합하여, 고형분 농도 30 중량%의 폴리이미드산 중합체 용액을 얻었다. 이 폴리이미드산 용액을 200 °C에서 180 분 동안 665 Pa의 감압 하에서 가열하고, 고형의 열가소성 폴리이미드 수지를 얻었다. 상기에서 얻은 폴리이미드 수지, 노블락형의 에폭시 수지(에피코트(Epicoat) 1032H60: 유카셀사 제조) 및 4,4'-디아미노디페닐술폰 (이하, 4,4'-DDS로 한다)을 중량비가 70/30/9가 되도록 혼합하고, 디옥솔란에 고형분 농도가 20 중량%가 되도록 용해시켜 접착제 용액을 얻었다. 얻어진 접착제 용액을 상기 수법으로 얻은 적층체의 폴리이미드 필름 면에 건조 후의 두께가 12.5 μm가 되도록 도포하고, 170 °C에서 2 분간 건조시켜 접착층을 형성하여 적층체를 얻었다.

<적층 공정>

구리박 12 μm의 유리 에폭시 구리 피복 적층판으로부터 내층 회로판을 제조하고, 계속해서 얻어진 적층체를 진공 프레스에 의해 온도 200 °C, 압력 3 MPa, 프레스 시간 2 시간, 진공 조건 1 kPa의 조건으로 내층 회로판에 적층하고, 경화시켰다.

<무전해 도금>

하기 표에 나타내는 아토텍사 제조 무전해 도금 공정을 사용하여 행하였다.

(무전해 도금 조건)

[표 1]

| 공정 | 처리액 조성 | 처리 조건 |
|----|--------|-------|
| | | |

| | | | |
|-------------|---|---|-----------------|
| 클리너 콘디셔너 | 클리너 시큐리간트 902 (※) (Cleaner Securigant 902) 클리너 애디티브 902 (※) 수산화나트륨 | 40 ml/l 3 ml/l 20 g/l | 60 °C 5분 침지 |
| 세정 | | | |
| 프레딤(predip) | 프레딤 네오간트 B (※) (Predip Neogant B) 황산 | 20 ml/l 1 ml/l | 실온 1분 침지 |
| 촉매 부여 | 액티베이터 네오간트 834 농축 (※) 수산화나트륨 붕산 | 40 ml/l 4 g/l 5 g/l | 40 °C 5분 침지 |
| 세정 | | | |
| 환원 | 리듀서 네오간트 (※) (Reducer Neogant) 수산화나트륨 | 1 g/l 5 g/l | 실온 2분 침지 |
| 세정 | | | |
| 무전해 구리 | 베이직 솔루션 프린트간트 MSK-DK (※) (Basic Solution Printgant) 구리 솔루션 프린트간트 MSK (※) 스태빌라이저 프린트간트 MSK-DK (※) 리듀서 구리 (※) | 80 ml/l 40 ml/l 3 ml/l 14 ml/l | 35 °C 15분 침지 |
| 세정 | | | |

(※) (아토텍 저팬 가부시끼가이샤 제조)

<전해 구리 도금 방법>

전해 구리 도금을 10 % 황산 중에서 30 초간 예비 세정하고, 다음으로 실온 중에서 40 분간 도금을 행하였다. 전류 밀도는 2 A/dm²였다.

<레지스트층의 형성 방법>

액상 감광성 도금 레지스트(니혼 고세이 고무(주)사 제조, THB320P)를 코팅하고, 계속해서 고압 수은등을 사용하여 마스크 노광을 행하여, 원하는 L/S를 갖는 레지스트 패턴을 형성하였다.

<접착 강도의 측정>

IPC-TM-650-method.2.4.9에 따라서 패턴폭 3 mm, 박리 각도 90 도, 박리 속도 50 mm/분으로 측정하였다.

<압력솔 시험>

121 °C, 100 % RH, 96 시간의 조건 하에서 시험을 행하였다.

<표면 거칠기의 측정>

광파 간섭식 표면 조도계 ZYGO사 제조 New View 5030 시스템을 사용하여 열가소성 폴리이미드 수지 표면의 10 점 평균 거칠기를 측정하였다.

<표면 형상의 측정>

광파 간섭식 표면 조도계 ZYGO사 제조 New View 5030 시스템을 사용하여 하기의 조건으로 수지 표면의 산술 평균 거칠기를 측정하였다.

(측정 조건)

대물 렌즈: 50 배 미라우

이미지 줌: 2

FDA Res: Normal

(해석 조건)

Remove: Cylinder

Filter: High Pass

Filter Low Waven: 0.002 mm 및 0.1 mm

<미세 배선간의 금속 에칭 잔사의 확인>

SEMEDX Type-N (가부시키 가이샤 히타치 세이사꾸쇼 제조)을 사용하여, 배선 사이를 관찰하여, 금속 원소의 피크의 유무를 확인하였다.

<접착 강도의 측정>

IPC-TM-650-method.2.4.9에 따라서 패턴폭 3 mm, 박리 각도 90 도, 박리 속도 50 mm/분으로 측정하였다.

<선팽창 계수의 측정>

열가소성 폴리이미드/비열가소성 폴리이미드 적층체의 선팽창 계수는 세이코 인스트루먼트사 제조 TMA 120C를 사용하여, 승온 속도 20 °C/분, 질소 유량 50 ml/분, 샘플 형상 3 mm 폭 10 mm 길이, 하중 3 g에서 실온으로부터 300 °C까지 2 회 측정하여, 2 회째의 100 내지 200 °C의 평균 선팽창 계수를 그 적층체의 선팽창 계수로 하였다.

<유리 전이 온도>

DMS-200 (세이코 텐시 고교사 제조)을 사용하고, 측정 길이 (측정 지그(jip) 간격)를 20 mm로 하여, 하기의 조건하에서 경화 수지 시트의 저장 탄성률(ϵ')의 측정을 행하고, 상기 저장 탄성률(ϵ')의 변곡점을 유리 전이 온도 (°C)로 하였다.

측정 분위기: 건조 공기 분위기 하

측정 온도: 20 내지 400 °C

측정 시료: 폭 9 mm, 길이 40 mm로 슬리팅한 경화 수지 시트

<실시예 1 내지 9>

폴리이미드 필름 제조법 A, B, C에서 제조한 두께 25 μm 의 비열가소성 폴리이미드 필름 A 내지 C의 한 면에 제조법 X, Y, Z에서 제조한 폴리이미드산 용액을 도포하는 방법으로 적층체의 제조를 행하였다. 열가소성 폴리이미드층의 두께는 3 μm 로 하였다. 구리박을 열가소성 폴리이미드층에 증착시키고, 온도 340 °C, 선압 20 kgf/cm, 선속 1.5 m/분의 조건으로 열를 적층을 하였다. 구리박에는 저편 에너지 제조 18 μm ($R_z=1.5 \mu\text{m}$) 압연 구리박 BHY-22B-T를 사용하였다. 계속해서 적층한 구리박을 염산/염화 제2철계 에칭제로 완전히 제거하여, 표면 처리된 열가소성 폴리이미드 수지 필름을 갖는 본 발명의 적층체를 얻었다. 표면 처리된 것의 표면 거칠기의 측정을 행하였다.

계속해서, 무전해 구리 도금 및 전해 구리 도금을 행하고 두께 18 μm 의 구리층을 형성하여, 이의 상온에서의 접착 강도, 압력술 시험 후의 접착 강도를 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<비교예 1 내지 3>

실시에 1 내지 9에 있어서 구리박을 적층하고, 제거함으로써 표면 처리를 행하지 않는 것 이외에는 동일하게 하여 적층체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 시험을 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

| 실시예 | 재료 구성 | 표면 처리 방법 | 표면 거칠기 Rz (μm) | Ra1 (μm) | Ra2 (μm) | Ra1/Ra2 | 접착 강도 (N/cm) | PCT 시험후의 접착 강도 (N/cm) |
|-------|-------|----------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|---------|--------------|-----------------------|
| 1 | X/A | 압연구리박 | 1.1 | 0.19 | 0.23 | 0.83 | 9 | 7 |
| 2 | X/B | 압연구리박 | 1.1 | 0.18 | 0.22 | 0.82 | 9 | 7 |
| 3 | X/C | 압연구리박 | 1.3 | 0.21 | 0.27 | 0.78 | 9 | 6 |
| 4 | Y/A | 압연구리박 | 1.2 | 0.17 | 0.25 | 0.68 | 8 | 6 |
| 5 | Y/B | 압연구리박 | 1.1 | 0.15 | 0.25 | 0.60 | 10 | 6 |
| 6 | Y/C | 압연구리박 | 1.3 | 0.18 | 0.28 | 0.64 | 8 | 7 |
| 7 | Z/A | 압연구리박 | 1.2 | 0.19 | 0.21 | 0.90 | 9 | 7 |
| 8 | Z/B | 압연구리박 | 1.1 | 0.18 | 0.21 | 0.86 | 10 | 6 |
| 9 | Z/C | 압연구리박 | 1.1 | 0.18 | 0.20 | 0.90 | 9 | 7 |
| 비교예 1 | X/A | 없음 | 0.1 | 0.02 | 0.03 | 0.67 | <1 | <1 |
| 비교예 2 | Y/A | 없음 | 0.1 | 0.02 | 0.03 | 0.67 | <1 | <1 |
| 비교예 3 | Z/A | 없음 | 0.1 | 0.02 | 0.02 | 1 | <1 | <1 |

이 결과로부터, 본 발명의 적층체로는 적절히 작은 조화 표면 상에 5 N/cm 이상의 높은 접착성을 갖는 무전해 도금층을 형성할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

<실시예 10 내지 26>

각종 표면 처리의 효과를 확인하기 위하여 실험을 행하였다. 폴리이미드 필름 제조법 B에서 제조한 두께 25 μm 의 비열가소성 폴리이미드 필름의 한 면에 제조법 Y에서 제조한 폴리이미드산 용액을 도포하는 방법으로 적층체의 제조를 행하였다. 열가소성 폴리이미드층의 두께는 1, 3, 5 μm 로 하였다.

- (1) 전해 구리박을 사용한 표면 처리는 미쯔이 긴조꾸(주) 제조 전해 구리박3EC-VLP박(두께 18 μm , Rz=4.6 μm)을 실시예 1 내지 9와 동일한 방법으로 적층하였다.
- (2) 과망간산염을 사용한 표면 처리는, 하기 표에 나타내는 아트텍 가부시끼 가이샤 제조 과망간산 테스미어링 시스템을 사용하여 행하였다.

<과망간산 테스미어링 조건>

[표 3]

| 공정 | 처리액 조성 | 처리 조건 |
|----|--|---|
| 팽윤 | 스웰링 시큐리간트 P (※) (Swelling Securigant P) NaOH | 500 ml/ ℓ 60 $^{\circ}\text{C}$ 3 g/ ℓ 5분 침지 |
| 세정 | | |

| | | | |
|---------|--|--------------------|---------------|
| 마이크로 에칭 | 콘센트레이트 콤팩트 CP (※) (Concentrate Compact CP) NaOH | 550 ml/ℓ 40 g/ℓ | 80 ℃ 5분 침지 |
| 세정 | | | |
| 환원 | 리덕션 솔루션 시큐리간트 P500 (※) (Reduction Solution Securigant P500) 황산 | 70 ml/ℓ 50 ml/ℓ | 40 ℃ 5분 침지 |
| 세정 | | | |

(※) (아트텍 저팬 가부시키 가이샤 제조)

(3) 유기 알칼리 화합물을 사용한 표면 처리는, 수산화 칼륨/에탄올아민/물을 중량비 2/5/1로 혼합한 혼합액에 30 ℃에서 5 분간 침지하여, 충분히 세정시켜 행하였다.

(4) 유기 용제를 사용하는 표면 처리는, 용제로서 DMF를 사용하고, 40 ℃에서 5 분간 침지하여, 충분히 세정시켜 행하였다.

이들 표면 처리를 실시한 적층체를 사용하고, 실시예 1 내지 9와 동일한 방법으로 평가를 행하였다. 또한, 2종의 표면 처리를 병용한 경우, 표 4에 기재된 순서로 차례로 표면 처리를 행하였다(압연 구리박+ 과망간산으로 기재된 경우, 압연 구리박에 의한 처리를 행한 후, 과망간산염에 의한 처리를 행한 것을 나타낸다). 그 결과를 표 4에 나타내었다.

<비교예 4>

비교를 위해 실시예 10 내지 26에서 사용한 적층체에 표면 처리는 행하지 않고 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

<비교예 5>

비교를 위해 에폭시 수지로 같은 평가를 행하였다. 유카셀 에폭시사 제조 EP-1001 80부, 유카셀 에폭시사 제조 EP-828 10부, 유카셀 에폭시사 제조 EP-154 10 부, 시코꾸 가세이 가부시키 가이샤사 제조 이미다졸계 경화 촉진제 2E4MZ 0.4 부, 디시안디아미드 3.5 부를 균일하게 혼합/분산시켜, 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 후, 유리 에폭시 기판에 균일한 두께로 도포하여 120 ℃×15 분, 150 ℃×30 분의 온도 조건으로 건조와 경화 반응을 행하여 에폭시 수지 도포막을 얻었다. 계속해서, 실시예 1 내지 9와 동일한 데스미어링 처리를 행하고, 표면 거칠기의 평가를 행하였다. 다음으로, 실시예 1 내지 9와 동일한 조작으로 무전해 도금, 전기 도금을 행하고, 접착 강도의 평가를 행하였다.

[표 4]

| 실시예 | 재료 구성 B = 25 μm | 열가소성 폴리이 미드층의 두께 (μm) | 표면 처리의 방법 | 표면 거칠기 Rz (μm) | Ra1 (μm) | Ra2 (μm) | Ra1/ Ra2 | 접착 강도 (N/cm) | PCT 시험후의 접착 강도 (N/cm) |
|----------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|--------------------------------|
| 10 | Y/B | 1 | 압연구리박 | 0.7 | 0.12 | 0.19 | 0.63 | 5 | 4 |
| 11 | Y/B | 5 | 압연구리박 | 1.2 | 0.17 | 0.25 | 0.68 | 9 | 6 |
| 12 | Y/B | 1 | 전해구리박 | 0.7 | 0.13 | 0.23 | 0.57 | 5 | 3 |
| 13 | Y/B | 3 | 전해구리박 | 3.5 | 0.21 | 0.51 | 0.41 | 11 | 6 |
| 14 | Y/B | 5 | 전해구리박 | 3.7 | 0.22 | 0.55 | 0.40 | 11 | 6 |
| 15 | Y/B | 1 | 과망간산염 | 0.2 | 0.06 | 0.07 | 0.86 | 6 | 4 |
| 16 | Y/B | 3 | 과망간산염 | 0.2 | 0.06 | 0.07 | 0.86 | 5 | 4 |
| 17 | Y/B | 5 | 과망간산염 | 0.2 | 0.06 | 0.08 | 0.75 | 6 | 4 |
| 18 | Y/B | 1 | 에탄올 아민 | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 1.00 | 5 | 4 |
| 19 | Y/B | 3 | 에탄올 아민 | 0.1 | 0.05 | 0.06 | 0.83 | 5 | 4 |
| 20 | Y/B | 5 | 에탄올 아민 | 0.2 | 0.06 | 0.06 | 1.00 | 6 | 5 |
| 21 | Y/B | 1 | DMF | 0.3 | 0.07 | 0.09 | 0.78 | 5 | 4 |
| 22 | Y/B | 3 | DMF | 0.3 | 0.06 | 0.09 | 0.67 | 6 | 4 |
| 23 | Y/B | 5 | DMF | 0.3 | 0.06 | 0.08 | 0.75 | 5 | 4 |
| 24 | Y/B | 1 | 압연구리박+ 과망간산염 | 0.8 | 0.14 | 0.22 | 0.64 | 6 | 4 |
| 25 | Y/B | 3 | 압연구리박+ 과망간산염 | 1.5 | 0.18 | 0.29 | 0.62 | 8 | 5 |
| 26 | Y/B | 5 | 압연구리박+ 과망간산염 | 1.6 | 0.19 | 0.29 | 0.66 | 8 | 5 |
| 비교예 4 | Y/B | | 없음 | 0.1 | 0.02 | 0.03 | 0.67 | <1 | <1 |
| 비교예 5 | 에폭시 수지 | — | 과망간산염 | 0.8 | 0.06 | 0.16 | 0.38 | 3 | <1 |

표 4로부터, 적절한 열가소성 폴리이미드 수지 필름의 두께는 처리 종류에 따라 다르고, 양호한 접착성 발현을 위해서는 표면 처리에 의해 형성되는 열가소성 폴리이미드 수지의 조화 표면의 표면 거칠기 Rz보다도 열가소성 폴리이미드 수지 필름의 두께가 두꺼운 것이 바람직하고, 2 배 이상이 보다 바람직한 것을 알 수 있었다. 또한, 본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지는 동일한 정도의 표면 거칠기를 갖는 에폭시 수지와 비교하여, 높은 접착 강도를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

<실시예 27 내지 38>

폴리이미드 필름 제조법 C에서 제조한 두께 7.5 μm, 12.5 μm, 25 μm, 50 μm의 비열가소성 폴리이미드 필름 C의 양 면에 제조법 Y에서 제조한 폴리이미드산 용액을 도포하는 방법으로, 두께가 다른 열가소성 폴리이미드층을 형성한 적층체를 제조하였다. 그 열가소성 폴리이미드층에 실시예 1 내지 9에 기재된 구리박을 사용하는 표면 처리를 행하고, 열팽창 계수를 측정하였다. 계속해서 실시예 1 내지 9와 동일한 방법으로 무전해 도금, 전해 도금법에 의해 두께 18 μm의 구리층을 형성하여, 이의 상온에서의 접착 강도, 압력 슬 시험 후의 접착 강도를 측정하였다. 그 결과를 표 5에 나타내었다. 또한 열팽창률에 대해서는, 비열가소성 필름 C의 열팽창률이 이번의 실험에서는 12 ppm/°C이었으며, 열가소성층을 형성한 후의 열팽창 계수를 측정하여 그 값이 20 ppm/°C 이하인 경우를 ⊙, 25 ppm/°C 이하인 경우를 ○, 30 ppm/°C 이하인 경우를 △, 30 ppm/°C 이상의 경우를 ×라고 평가하였다.

[표 5]

| 실시예 | 비열가소성 폴리이미드 필름C의 두께 (μm) | 열가소성 폴리이미드 Y층의 두께 (μm) | 표면 거칠기 Rz (μm) | Ra1 (μm) | Ra2 (μm) | Ra1 / Ra2 | 접착 강도 (N/cm) | PCT 시험후의 접착도 (N/cm) | 열 팽창 계수 |
|-----|--------------------------|------------------------|----------------|----------|----------|-----------|--------------|---------------------|---------|
| 27 | 7.5 | 1 | 0.7 | 0.12 | 0.18 | 0.67 | 5 | 4 | ◎ |
| 28 | 7.5 | 3 | 1.1 | 0.15 | 0.24 | 0.63 | 8 | 6 | △ |
| 29 | 7.5 | 5 | 1.2 | 0.17 | 0.25 | 0.68 | 9 | 6 | × |
| 30 | 12.5 | 1 | 0.6 | 0.12 | 0.17 | 0.71 | 6 | 4 | ◎ |
| 31 | 12.5 | 3 | 1.2 | 0.17 | 0.26 | 0.65 | 8 | 5 | ○ |
| 32 | 12.5 | 5 | 1.2 | 0.17 | 0.27 | 0.63 | 8 | 6 | △ |
| 33 | 25 | 1 | 0.6 | 0.12 | 0.18 | 0.67 | 6 | 4 | ◎ |
| 34 | 25 | 3 | 1.1 | 0.15 | 0.25 | 0.60 | 8 | 5 | ◎ |
| 35 | 25 | 5 | 1.3 | 0.17 | 0.26 | 0.65 | 9 | 6 | ○ |
| 36 | 50 | 1 | 0.6 | 0.12 | 0.17 | 0.71 | 6 | 4 | ◎ |
| 37 | 50 | 3 | 1.2 | 0.16 | 0.24 | 0.67 | 9 | 5 | ◎ |
| 38 | 50 | 5 | 1.2 | 0.17 | 0.25 | 0.68 | 9 | 6 | ◎ |

이 결과로부터, 비열가소성 폴리이미드 필름이 우수한 특성, 구체적으로는 저열팽창성을 발현시키기 위해서는 양 면에 형성된 열가소성 폴리이미드 수지 필름의 각 면의 두께의 합계는 비열가소성 폴리이미드 필름의 두께보다 얇은 것이 바람직하고, 또한 1/2 이하가 보다 바람직하고, 1/5 이하가 특히 바람직하다는 것을 알았다. 이 결과와 실시예 1 내지 9에서 알 수 있는 표면 처리에 따른 적절한 열가소성 폴리이미드 수지 필름의 두께를 병용하여 적절한 두께 구성을 결정하는 것이 중요하다.

<실시예 39>

Y/B/Y (Y는 3 μm, B는 25 μm)의 구성을 갖는 적층체에 실시예 1 내지 9와 동일한 방법으로 양 면에 압연 구리박을 적층하고, 계속해서 양 면의 구리박을 완전히 제거하여, 표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지 필름을 갖는 적층체를 얻었다. 이 적층체를 사용하여 이하의 방법으로 회로를 형성하였다. 우선, UV-YAG 레이저를 사용하여 내부 직경 30 μm의 적층체를 관통하는 비어 홀을 형성하고, 실시예 1 내지 9와 동일한 조건의 과망간산 테스미어링 처리에 의해 비어 홀의 스미어 제거와 열가소성 폴리이미드 수지 표면의 표면 처리를 동시에 행하였다. 다음으로 무전해 도금을 행하여 열가소성 폴리이미드 수지 표면, 및 비어 홀 내부에 구리 도금층을 형성하였다. 다음으로, 액상 감광성 도금 레지스트 (니혼 고세이 고무(주)사 제조, THB320P)를 코팅하고, 계속해서 고압 수은등을 사용하여 마스크 노광을 행하여, L/S가 15 μm/15 μm인 레지스트 패턴을 형성하였다. 계속해서, 전해 구리 도금을 행하여, 무전해 구리 도금 피막이 노출되는 부분의 표면에, 구리 회로를 형성하였다. 전해 구리 도금을 10% 황산 중에서 30 초간 예비 세정시키고, 다음으로 실온 중에서 40 분간 도금을 행하였다. 전류 밀도는 2 A/dm²이었다. 전해 구리막의 두께는 10 μm로 하였다. 다음으로 알칼리형의 박리액을 사용하여 도금 레지스트를 박리하여, 황산/과산화수소계 에칭제로 무전해 구리 도금층을 제거하여 인쇄 배선판을 얻었다.

얻어진 인쇄 배선판은 설계치대로의 L/S를 갖고 있었다. 또한, 회로 패턴은 8 N/cm의 강도로 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 40>

우선, X/A/Cu (X는 1 μm, A는 25 μm, 구리박은 15 μm)의 구성의 적층체를 준비하였다. 이 단계에서는 X층, 즉 열가소성 폴리이미드 수지 필름에는 표면 처리를 실시하지 않았다. 이 적층체를 사용하여 이하의 방법으로 회로를 형성하였다.

열가소성 폴리이미드 수지 필름 측에서 UV 레이저를 사용하고, 열가소성 폴리이미드 수지 필름과 비열가소성 폴리이미드 필름을 관통하여 구리박에 이르는 비어 홀을 형성하였다. 계속해서, 실시예 1 내지 9와 동일한 조건의 과망간산 테스미어링 처리에 의해 비어 홀의 스미어 제거와 열가소성 폴리이미드 수지 표면의 표면 처리를 동시에 행하였다. 다음에 무전해

구리 도금, 전해 구리 도금을 행하였다. 다음으로 양 면의 구리층 상에 드라이 필름 레지스트 (아사히 가세이 드라이 레지스트 AQ)를 접착시키고, 노광 및 현상을 행하여, 통상의 서브트랙티브법으로 열가소성 폴리이미드 수지 표면층에는 L/S=25 μm /25 μm 의 회로를, 구리박층에는 100/100 μm 의 회로를 형성하였다. 에칭액에는 염화 제2철 수용액을 사용하였다.

얻어진 인쇄 배선판은 설계치대로의 L/S를 갖고 있었고, 또한, 회로 패턴은 7 N/cm의 강도로 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 41>

X/B/X (X는 3 μm , B는 25 μm)의 구성을 갖는 적층체에 실시예 1 내지 9와 같은 방법으로 양 면에 압연 구리박을 적층하고, 계속해서 구리박을 완전히 제거하고, 양 면에 표면 처리를 실시한 열가소성 폴리이미드 수지 필름을 갖는 적층체를 얻었다. 이 적층체를 사용하여 이하의 방법으로 회로를 형성하였다. 우선, UV-YAG 레이저를 사용하여 내부 직경 30 μm 의 적층체를 관통하는 비어 홀을 형성하였다. 다음으로, 무전해 도금을 행하여 열가소성 폴리이미드 수지 표면, 및 비어 홀 내부에 구리 도금층을 형성하였다. 계속해서, 전해 구리 도금을 행하여 10 μm 의 두께의 구리 도금층을 형성하였다. 전해 구리 도금을 10 % 황산 중에서 30 초간 예비 세정시키고, 다음으로 실온 중에서 40 분간 도금을 행하였다. 전류 밀도는 2 A/dm²였다.

다음으로, 액상 감광성 도금 레지스트 (니혼 고세이 고무(주)사 제조, THB320P)를 코팅하고, 계속해서 고압 수은등을 사용하여 마스크 노광을 행하여, L/S가 20 μm /20 μm 인 레지스트 패턴을 형성하였다. 이렇게 해서 제조한 패턴을 사용하여 통상의 서브트랙티브법 (약품명: 염화 제2철)에 의해 회로를 형성하였다.

얻어진 인쇄 배선판은 설계치대로의 L/S를 갖고 있었다. 또한, 회로 패턴은 8 N/cm의 강도로 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 42>

폴리이미드 필름 제조법 C에서 제조한 두께 12.5 μm 의 비열가소성 폴리이미드 필름 C의 한 면에 제조법 Y에서 제조한 폴리이미드산 용액을 도포하는 방법으로 적층체의 제조를 행하였다. 열가소성 폴리이미드 필름의 두께는 3 μm 였다. 다음으로 실시예 1 내지 9와 동일한 방법으로 적층체의 한 면에 압연 구리박을 적층하였다. 다음으로 비열가소성 폴리이미드 필름층에 접착층(12 μm)을 도포하고, 「구리박층/열가소성 폴리이미드 수지 필름/폴리이미드 필름/접착층」 등의 구성의 적층체를 얻었다. 이 적층체를 유리 에폭시 구리를 바른 적층판으로부터 제조한 내층 회로판 상에 적층 경화시켰다. 적층법은 이미 상술한 바와 같다.

다음으로, 구리박을 염화 제2철계 에칭제로 용해 제거하여, 열가소성 폴리이미드 수지 필름에 표면 요철을 형성된 표면 처리를 실시하였다. UV-YAG 레이저를 사용하여 내부 직경 30 μm 의 내층 회로에 이르는 비어 홀을 형성하고, 실시예 1 내지 9와 동일한 조건의 과망간산 테스미어링 처리에 의해 비어 홀의 스미어 제거와 열가소성 폴리이미드 수지 표면의 표면 처리를 동시에 행하였다. 다음으로, 무전해 도금법으로 열가소성 폴리이미드 수지 표면, 및 비어 홀 내부에 무전해 구리 도금층을 형성하였다.

다음으로, 액상 감광성 도금 레지스트 (니혼 고세이 고무(주)사 제조, THB 320P)를 코팅하고, 계속해서 고압 수은등을 사용하여 마스크 노광을 행하여, L/S가 15 μm /15 μm 인 레지스트 패턴을 형성하였다. 계속해서, 전해 구리 도금을 행하여 무전해 구리 도금 피막이 노출되는 부분의 표면에, 구리 회로를 형성하였다. 전해 구리 도금을 10 % 황산 중에서 30 초간 예비 세정하고, 다음으로 실온 중에서 40분간 도금을 행하였다. 전류 밀도는 2 A/dm²였다. 전해 구리막의 두께는 10 μm 로 하였다. 다음으로 알칼리형의 박리액을 사용하여 도금 레지스트를 박리하고, 황산/과산화수소계 에칭제로 무전해 구리 도금층을 제거하여 인쇄 배선판을 얻었다.

얻어진 인쇄 배선판은 설계치대로의 L/S를 가지며, 또한 회로 패턴은 8 N/cm의 강도로 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 43>

폴리이미드 필름 제조법 C에서 제조한 두께 12.5 μm 의 비열가소성 폴리이미드 필름의 한 면에 제조법 Y에서 제조한 폴리이미드산 용액을 도포하는 방법으로 적층체의 제조를 행하였다. 열가소성 폴리이미드 필름의 두께는 1 μm 였다. 다음으로 비열가소성 폴리이미드 필름층에 접착층(12 μm)을 도포하고, 「열가소성 폴리이미드 수지 필름 Y/폴리이미드 필름 C/접착층」 등의 구성의 적층체를 얻었다. 다음으로 이 적층체를 유리 에폭시 구리를 바른 적층판으로부터 제조한 내층 회로판 상에 적층 경화시켰다.

다음으로, UV-YAG 레이저를 사용하여 내부 직경 30 μm 의 내층 회로에 이르는 비어 홀을 형성하고, 실시예 1 내지 9와 동일 조건의 과망간산 테스미어링 처리에 의해 비어 홀의 스미어 제거와 열가소성 폴리이미드 수지 표면의 표면 처리를 동시에 행하였다. 다음으로, 무전해 도금을 행하여 열가소성 폴리이미드 수지 표면, 및 비어 홀 내부에 무전해 구리 도금층을 형성하였다. 다음으로, 액상 감광성 도금 레지스트 (니혼 고세이 고무(주)사 제조, THB320P)를 코팅하고, 계속해서 고압 수은등을 사용하여 마스크 노광을 행하여, L/S가 10 μm /10 μm 인 레지스트 패턴을 형성하였다. 계속해서, 전해 구리 도금을 행하여, 무전해 구리 도금 피막이 노출되는 부분의 표면에, 구리 회로를 형성하였다. 전해 구리 도금을 10 % 황산 중에서 30 초간 예비 세정하고, 다음으로 실온 중에서 40 분간 도금을 행하였다. 전류 밀도는 2 A/dm²였다. 전해 구리막의 두께는 10 μm 로 하였다. 다음으로 알칼리형의 박리액을 사용하여 도금 레지스트를 박리하고, 황산/과산화수소계 에칭제로 무전해 구리 도금층을 제거하여 인쇄 배선판을 얻었다. 얻어진 인쇄 배선판은 설계치대로의 L/S를 가지며, 또한 회로 패턴은 7 N/cm의 강도로 강고하게 접착되어 있었다.

(열가소성 폴리이미드 전구체 제조 방법 T)

질소 분위기 하에서 용량 2000 ml의 유리제 플라스크에, N,N-디메틸포름아미드 (이하, DMF라고 한다)에 1 당량의 비스 {4-(3-아미노페녹시)페닐}술폰 (이하 BAPS-M이라 한다)을 용해시켰다. 용액을 얼음물로 냉각하면서 교반하여, 1 당량의 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산) (이하, BPADA라 한다)을 용해시키고, 중합하여 고형분 농도 30 중량%의 폴리아미드산 중합체 용액을 얻었다.

<실시예 44>

제조 방법 T에서 제조한 폴리아미드산 중합체 용액을, 665 Pa의 감압 하에서 200 °C에서 3 시간에 감압 가열하여, 고형의 열가소성 폴리이미드 수지를 얻었다.

상기에서 얻은 열가소성 폴리이미드 수지와 노볼락형의 에폭시 수지 (에피코트 1032H60: 유카셀사 제조), 및 4,4'-디아미노디페닐술폰 (이하, 4,4'-DDS라 한다)을 중량비가 90/10/3이 되도록 혼합하고, 디옥솔란에 고형분 농도가 20 중량%가 되도록 용해시켜 폴리이미드 수지 조성물 용액 (a)를 얻었다.

또한, 상기에서 얻은 열가소성 폴리이미드 수지와 노볼락형의 에폭시 수지 (에피코트 1032H60: 유카셀사 제조), 및 4,4'-디아미노디페닐술폰 (이하, 4,4'-DDS라 한다)을 중량비가 50/50/15가 되도록 혼합하고, 디옥솔란에 고형분 농도가 30 중량%가 되도록 용해시켜 폴리이미드 수지 조성물 용액 (a2)를 얻고, 지지체인 125 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 건조 후의 두께가 25 μm 가 되도록 도포하고, 60 °C에서 2 분간, 170 °C에서 5 분간 건조시켰다. 그 후, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로부터 박리하여, 접착제 시트 (x)를 얻었다.

얻어진 폴리이미드 수지 조성물 용액 (a)를 25 μm 의 비열가소성 폴리이미드 필름 A의 한 면에, 건조 후의 두께가 4 μm 가 되도록 도포하고, 60 °C에서 2 분간, 170 °C에서 5 분간 건조시켜 적층체를 얻었다. 접착제 시트 (x)를, 적층체의 폴리이미드 필름의 면과 (x)가 대향하도록 중첩시키고, 2 매의 구리박 조화면 (압연 구리박; 가부시끼 가이샤 저팬 에너지 제조 BHY-22B-T, Rz=1.97 μm) 사이에 끼우고, 진공 프레스에 의해 온도 200 °C, 열판 압력 1 MPa, 프레스 시간 1 시간, 진공 조건 1 kPa의 조건으로 경화시킨 후 적층체를 얻었다. 적층체의 (a)층 상의 압연 구리박을 염화 제2철 에칭제로 에칭한 후의 (a)층의 조화면에 대한 무전해 도금 구리의 접착 강도는 8 N/cm, 부피 저항률은 $2.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.0, 유전 정접은 0.011이었다. 또한, 유전 특성 평가는 간포 텐시 오요 가부시끼 가이샤 제조의 공동 공진기 섭동법 복소 유전율 평가 장치를 사용하여 1 내지 10 GHz의 범위에서 평가를 행하였다. 또한 무전해 도금 구리의 접착 강도는, 이하와 같이 측정하였다. 우선, 압연 구리박 에칭 후에 무전해 구리 도금을 행하였다. 무전해 도금층의 형성 방법은, 표 1에 나타난 방법과 동일한 방법이고, 이 방법으로 300 nm의 두께의 무전해 구리 도금층을 형성하였다. 계속해서, 황산 구리 도금액에 의해서 무전해 구리 도금층 상에 전해 도금 구리층을 형성하였다. 전해 구리 도금을 10 % 황산 중에서 30 초간 예비 세정하고, 다음으로 실온 중에서 40 분간 도금을 행하였다. 전류 밀도는 2 A/dm²였고, 막 두께는 20 μm 로 하였다. 이 구리층에 마스크한 후 에칭하고, 3 mm 폭의 도체층을 형성하였다. JIS C6481에 따라서 도체층과 (a)층과의 접착 강도 (박리 각도가 180°)를 측정하였다.

(2) 구리박 9 μm 의 유리 에폭시 구리 피복 적층판으로부터 내층 회로판을 제조하고, 회로면, (x), 제조법 A에서 얻어진 비열가소성 폴리이미드 필름/(a)층을 포함하는 적층체, 압연 구리박 (가부시끼 가이샤 저팬 에너지 제조 BHY-22 B-T, Rz=1.97 μm)의 조화면을 대향시켜 진공 프레스에 의해 온도 200 °C, 열판 압력 1 MPa, 프레스 시간 1 시간, 진공 조건 1 kPa의 조건으로 내층 회로판에 적층하고, 경화시켰다. 또한, 적층체의 (a)층과 압연 구리박이 접하도록 적층하였다.

(3) (2)에서 얻어진 적층체의 전체 면의 구리박을 염화 제2철 에칭제로 에칭하였다.

(4) UV-YAG 레이저에 의해 내층판의 전극 바로 윗쪽에 이 전극에 이르는 내부 직경 30 μm 의 비어 홀을 형성하였다.

(5) 계속해서 기판 전체 면에 무전해 구리 도금을 행하였다. 무전해 도금층의 형성 방법은 다음과 같다. 우선 알칼리 클리너액으로 적층체를 세정하고, 다음으로 산에서의 단시간 예비 딥핑을 행하였다. 또한, 알칼리 용액 중에서 팔라듐 촉매 부가와 알칼리에 의한 환원을 행하였다. 다음으로 알칼리 중에서의 화학 구리 도금을 행하였다. 도금 온도는 실온이고, 도금 시간은 10 분간이고, 이 방법으로 300 nm의 두께의 무전해 구리 도금층을 형성하였다.

(6) 액상 감광성 도금 레지스트 (니혼 고세이 고무(주)사 제조, THB320P)를 코팅하고, 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 건조하여 20 μm 두께의 레지스트층을 형성하였다. 레지스트층에 L/S=15 μm /15 μm 의 유리 마스크를 밀착시키고, 초고압 수은등의 자외선 노광기로 1 분간 노광한 후, 현상액 (니혼 고세이 고무(주)사 제조, PD523AD)에 3 분간 침지하여 감광한 부분을 제거하여, L/S=15 μm /15 μm 의 도금 레지스트 패턴을 형성하였다.

(7) 계속해서, 황산 구리 도금액에 의해서 무전해 구리 도금 피막이 노출되는 부분의 표면에, 두께 10 μm 의 구리제 패턴을 형성하였다. 전해 구리 도금을 10% 황산 중에서 30 초간 예비 세정하고, 다음으로 실온 중에서 20 분간 도금을 행하였다. 전류 밀도는 2 A/dm²였고, 막 두께는 10 μm 로 하였다.

(8) 아세톤을 사용하여 도금 레지스트를 박리하였다.

(9) 황산/과산화수소 에칭제에 5 분간 침지하여, 회로 이외의 부분의 무전해 구리 도금층을 제거하여 인쇄 배선판을 얻었다.

얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.0 μm , Ra1치=0.13 μm , Ra2=0.23 μm , Ra1/Ra2=0.57이고, 회로 패턴은 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 45>

제조 방법 T의 BAPS-M을 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 (이하 APB)으로 하여, 폴리이미드 수지 조성물 용액 (b)를 얻은 것 이외에는 실시예 44와 동일한 조작을 행하여, 경화 후 적층체와 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해 도금 구리의 접착 강도는 7 N/cm, 부피 저항률은 $1.7 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.0, 유전정점은 0.010이었다. 또한, 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.1 μm , Ra1치=0.15 μm , Ra2=0.24 μm , Ra1/Ra2=0.63이고, 회로 패턴은 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 46>

제조 방법 T의 1 당량의 BAPS-M을 0.95 당량의 APB와 0.05 당량의 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노바이페닐로 하여, 폴리이미드 수지 조성물 용액 (c)를 얻은 것 이외에는 실시예 44와 동일한 조작을 행하여, 경화 후 적층체와 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해 도금 구리의 접착 강도는 8 N/cm, 부피 저항률은 $1.9 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.1, 유전정점은 0.010였다. 또한, 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.1 μm , Ra1치=0.15 μm , Ra2=0.23 μm , Ra1/Ra2=0.65이고, 회로 패턴은 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 47>

제조 방법 T에서, 폴리이미드 수지 조성물 용액 (a)을 폴리이미드 필름의 양 면에 건조 후의 두께가 각각 4 μm 가 되도록 도포한 것 이외에는 실시예 44와 동일한 조작을 행하여, 경화 후 적층체와 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해

도금 구리의 접착 강도는 8 N/cm, 부피 저항률은 $2.1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.0, 유전정점은 0.011이었다. 또한, 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.0 μm , Ra1치=0.13 μm , Ra2=0.24 μm , Ra1/Ra2=0.54이고, 회로 패턴은 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 48>

제조 방법 T에서 얻은, 비열가소성 폴리이미드 필름 A(이하 A층이라 한다)/(a)층을 포함하는 적층체의 (a)층과 반대 면에, 폴리이미드 수지 조성물 용액 (a2)을 건조 후의 두께가 25 μm 가 되도록 도포하고, 60 °C에서 2 분간, 170 °C에서 5 분간 건조하여 (s)층을 형성하여, (s)층/A 층/(a)층을 포함하는 적층체를 얻었다.

상기 적층체를 2매의 구리박 조화면 (압연 구리박; 가부시키 가이샤 저팬 에너지 제조 BHY-22B-T, Rz=1.97 μm) 사이에 끼우고 적층한 것 이외에는 제조 방법 T와 동일한 조작을 행하고, 경화시킨 후 적층체를 얻었다. 또한, 내층 회로판의 회로면, (s)층/제조법 A에서 얻어진 비열가소성 폴리이미드 필름/(a)층을 포함하는 적층체, 압연 구리박 (가부시키 가이샤 저팬 에너지 제조 BHY-22B-T, Rz=1.97 μm)의 조화면을 대향시켜 적층한 것 이외에는 실시예 44 (2)와 동일한 조작을 행하여, 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해 도금 구리의 접착 강도는 8 N/cm, 부피 저항률은 $2.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.0, 유전 정점은 0.011이었다. 또한, 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.0 μm , Ra1치=0.14 μm , Ra2=0.23 μm , Ra1/Ra2=0.61이고, 회로 패턴은 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 49>

제조 방법 T에서, 노블락형의 에폭시 수지 (에피코트 1032H60: 유가켄사 제조), 및 4,4'-디아미노디페닐술폰 (이하, 4,4'-DDS라 한다)를 중량비가 90/10/3이 되도록 혼합한 것을, 시아네이트 에스테르 PRIMASET BADCY (상품명, 론자사 제조)의 올리고머 BA200 (상품명, 론자사 제조) 및 아연(II) 아세틸아세토네이트와 중량비가 90/10/0.004가 되도록 혼합하여, 폴리이미드 수지 조성물 용액 (d)를 얻은 것 이외에는 실시예 44와 동일한 조작을 행하고, 경화시킨 후 적층체와 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해 도금 구리의 접착 강도는 7 N/cm, 부피 저항률은 $2.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 2.9, 유전정점은 0.009였다. 또한 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=0.9 μm , Ra1치=0.12 μm , Ra2=0.21 μm , Ra1/Ra2=0.57이고, 회로 패턴은 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 50>

제조 방법 T에서, 폴리이미드 수지 조성물 용액 (a)을 25 μm 의 제조법 A에서 얻어진 비열가소성 폴리이미드 필름의 한 면에 건조 후의 두께가 4 μm 가 되도록 도포한 것을, 폴리이미드 수지 조성물 용액 (a)를 12.5 μm 의 폴리이미드 필름 A층의 한 면에 건조 후의 두께가 1 μm 가 되도록 도포한 것 이외에는, 실시예 44와 동일한 조작을 행하고, 경화시킨 후 적층체와 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해 도금 구리의 접착 강도는 7 N/cm, 부피 저항률은 $1.8 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.0, 유전정점은 0.011이었다. 또한, 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무의 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.0 μm , Ra1치=0.13 μm , Ra2=0.23 μm , Ra1/Ra2=0.57이고, 회로 패턴은 강고하게 접착되어 있었다.

<실시예 51>

25 μm 의 접착제 시트 (x)를 25 μm 의 빌드업 기관용 에폭시 수지 시트 (y)로 한 것 이외에는 실시예 44와 동일하게 조작을 행하고, 경화시킨 후 적층체와 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해 도금 구리의 접착 강도는 8 N/cm, 부피 저항률은 $1.5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.2, 유전정점은 0.014였다. 또한, 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를

가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무의 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.0 μm , Ra1치=0.14 μm , Ra2=0.24 μm , Ra1/Ra2=0.58이고, 회로 패턴은 강고하게 접촉되어 있었다.

<비교예 6>

구리박 9 μm 의 유리 에폭시 구리 피복 적층판으로부터 내층 회로판을 제조하고, 다음에 50 μm 의 빌드업 기판용 에폭시 수지 시트 (y)를 적층하고, 170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 경화시켰다. 계속해서, 상기 절연 기판을 과망간산칼륨 용액에 10 분 침지하여 수지층의 표면을 조면화(粗面化)시켜서, 무전해 도금의 밀착성을 향상시키는 처리를 행하였다. 다음으로, 실시예 44 (4) 이후와 동일한 순서로 경화시킨 후 적층체 및 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해 도금 구리의 접촉 강도는 7 N/cm, 부피 저항률은 $4.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.5, 유전정점은 0.040이었다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=3.5 μm , Ra1치=0.19 μm , Ra2=0.58 μm , Ra1/Ra2=0.33이고, 회로 패턴은 강고하게 접촉되어 있었지만 얻어진 다층 인쇄 배선판은 수지 표면의 요철이 크기 때문에 회로폭이 안정되지 않았다. 또한, 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였더니 구리의 존재가 확인되었다.

<비교예 7>

구리박 9 μm 의 유리 에폭시 구리를 바른 적층판으로부터 내층 회로판을 제조하고, 다음에 45 μm 의 빌드업 기판용 에폭시 수지 시트 (z)를 적층하고, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60 분간 경화시켰다. 계속해서, 상기 절연 기판을 과망간산칼륨 용액에 2 분 침지하여 수지층의 표면을 조면화시켜서, 무전해 도금의 밀착성을 향상시키는 처리를 행하였다. 다음으로, 실시예 44 (4) 이후와 동일한 순서로 경화시킨 후 적층체 및 인쇄 배선판을 얻었다. 경화 후 적층체의 무전해 도금 구리의 접촉 강도는 2 N/cm, 부피 저항률은 $5.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.7, 유전정점은 0.042였다. 또한, 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하지만 급전층 박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였더니, 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았지만, 얻어진 인쇄 배선판의 회로 패턴은 쉽게 박리되었다. 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.2 μm , Ra1치=0.04 μm , Ra2=0.18 μm , Ra1/Ra2=0.22였다.

<참고예 1>

폴리이미드 수지 조성물 용액 (a)를, 지지체인 125 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 건조 후의 두께가 50 μm 이 되도록 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간, 170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간 건조시켜, 폴리이미드 수지 시트를 얻었다. 상기 시트로부터 지지체를 박리한 단층 시트를 2매의 구리박 조화면 (압연 구리박; 가부시끼 가이샤 저팬 에너지 제조 BHY-22B-T, Rz=1.97 μm) 사이에 끼우고, 진공 프레스에 의해 온도 200 $^{\circ}\text{C}$, 열판 압력 3 MPa, 프레스 시간 1 시간, 진공 조건 1 kPa의 조건으로 경화시킨 후 적층체를 얻었다. 압연 구리박 에칭 후의 (a)층의 조화면에 대한 무전해 도금 구리의 접촉 강도는 8 N/cm, 부피 저항률은 $1.7 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 비유전율은 3.1, 유전정점은 0.012였다. 계속해서, 회로면, 상기 단층 시트, 압연 구리박 (가부시끼 가이샤 저팬 에너지 제조 BHY-22B-T, Rz=1.97 μm)의 조화면을 대향시켜 진공 프레스에 의해 온도 200 $^{\circ}\text{C}$, 열판 압력 3 MPa, 프레스 시간 1 시간, 진공 조건 1 kPa의 조건으로 내층 배선판에 적층하고, 경화시킨 것 이외에는 실시예 44 (2)와 동일한 조작을 행하여 인쇄 배선판을 얻었다. 얻어진 인쇄 배선판은 거의 설계치대로의 L/S를 가지며, 회로 형상은 양호하였다. 또한, 급전층박리 부분의 EPMA 분석에 의한 잔류 금속의 유무 측정을 행하였지만 잔존하는 금속의 존재는 확인되지 않았다. 또한, 표면 조화 후의 폴리이미드 수지 조성물층 표면의 Rz치=1.0 μm , Ra1치=0.14 μm , Ra2=0.24 μm , Ra1/Ra2=0.58이고, 회로 패턴은 강고하게 접촉되어 있었다.

[표 6]

| 실시예 | 폴리이미드 수지 조성물 용액 | 고분자 필름 | 접착제 | 제작한 적층체구성 | 경화후 적층체 구성 | 경화후 적층체 두께 구성 |
|-------|-----------------|--------|-----|------------|-----------------|------------------------|
| 4 4 | (a) | A | (x) | (a)층/A | (a)층/A/(x) | 4 μm/25 μm /25 μm |
| 4 5 | (b) | A | (x) | (b)층/A | (b)층/A/(x) | 4 μm/25 μm /25 μm |
| 4 6 | (c) | A | (x) | (c)층/A | (c)층/A/(x) | 4 μm/25 μm /25 μm |
| 4 7 | (a) | A | (x) | (a)층/A/(a) | (a)층/A/(a)층/(x) | 4 μm/25 μm /4 μm/25 μm |
| 4 8 | (a) | A | . | (a)층/A/(s) | (a)층/A/(s) | 4 μm/25 μm /25 μm |
| 4 9 | (d) | A | (x) | (d)층/A | (d)층/A/(x) | 4 μm/25 μm /25 μm |
| 5 0 | (a) | A | (x) | (a)층/A | (a)층/A/(x) | 1 μm/12.5 μm /25 μm |
| 5 1 | (a) | A | (y) | (a)층/A | (a)층/A/(y) | 4 μm/25 μm /25 μm |
| 비교예 6 | . | . | (y) | . | (y) | 50 μm |
| 비교예 7 | . | . | (z) | . | (z) | 45 μm |
| 참고예 1 | (a) | . | . | . | (a) | 50 μm |

[표 7]

| 실시예 | 경화후 적층체 | | | 프린트 배선판 | | | |
|-------|---------------------------|-----------|----------------------|-------------|----------|-----------|-------|
| | 무전해 도금 구리와외 피크 강도 (N/c m) | 유전율/ 유전정접 | 부피 저항률 (Ω · cm) | 표면 조도 (μ m) | 회로 와의 밀착 | 잔류 금속의 유무 | 회로 형상 |
| 4 4 | 8 | 3.0/0.011 | 2.0×10 ¹⁶ | 1.0 | 양호 | 무 | 양호 |
| 4 5 | 7 | 3.0/0.010 | 1.7×10 ¹⁶ | 1.1 | 양호 | 무 | 양호 |
| 4 6 | 8 | 3.1/0.010 | 1.9×10 ¹⁶ | 1.1 | 양호 | 무 | 양호 |
| 4 7 | 8 | 3.0/0.011 | 2.1×10 ¹⁶ | 1.0 | 양호 | 무 | 양호 |
| 4 8 | 8 | 3.0/0.011 | 2.0×10 ¹⁶ | 1.0 | 양호 | 무 | 양호 |
| 4 9 | 7 | 2.9/0.009 | 2.0×10 ¹⁶ | 0.9 | 양호 | 무 | 양호 |
| 5 0 | 7 | 3.0/0.011 | 1.8×10 ¹⁶ | 1.0 | 양호 | 무 | 양호 |
| 5 1 | 8 | 3.2/0.014 | 1.5×10 ¹⁵ | 1.0 | 양호 | 무 | 양호 |
| 비교예 6 | 7 | 3.5/0.040 | 4.0×10 ¹³ | 3.5 | 양호 | 유 | 불량 |
| 비교예 7 | 2 | 3.7/0.042 | 5.0×10 ¹³ | 1.2 | 불량 | 무 | 불량 |
| 참고예 1 | 8 | 3.1/0.012 | 1.7×10 ¹⁶ | 1.0 | 양호 | 무 | 양호 |

<실시예 52>

구리박 BHY-22B-T (18 μm, 저팬 에너지사 제조)의 조화면 (Ra2=0.28 μm)을 25 μm의 폴리이미드 필름 C와 열가소성 폴리이미드 수지층 Z를 포함하는 적층체의 열가소성 폴리이미드층에 증착시키고, 온도 310 °C, 선압 20 kgf/cm, 선속 1.5 m/분의 조건으로 열롤 적층하였다. 적층한 구리박을 염산/염화 제2철계 에칭제로 완전히 제거하고, 구리박에 의해 조화된

수지 표면을 얻었다. 다음으로, 조화된 수지 표면을 과망간산염을 사용한 표면 처리제(데스미어링액이라고 한다)로 표 2에 나타난 조건 중, 팽윤, 마이크로에칭, 중화의 각각의 처리 시간을 2 분으로부터 5 분으로 변경한 것 이외에는, 동일한 조건으로 처리하여, 표면이 조화된 열가소성 폴리이미드 수지 필름을 갖는 본 발명의 적층체를 얻었다. 얻어진 표면 형상을 관찰하여 그 결과를 표 8에 나타내었다.

계속해서, 조화된 표면에 무전해 구리 도금 및 전해 구리 도금을 행하여 두께 18 μm 의 구리층을 형성하여, 그 상온에서의 접착 강도를 측정하였다. 그 결과를 표 8에 나타내었다.

또한 형성한 구리 도금층 상에 레지스트 패턴을 형성하여, 노출한 도금 구리를 염산/염화 제2철계 에칭제로 제거함으로써 L/S=10 μm /10 μm 의 배선을 형성하였다. 형성한 배선을 광학 현미경으로 관찰하여 회로 형성을 확인하여, 배선간의 구리의 에칭 잔기의 유무에 대해서도 확인하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

(열가소성 폴리이미드 적층체의 제조 방법 S)

1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠과 3,3'-디히드록시벤지딘을 몰비 4:1로 DMF에 용해시키고, 교반하면서 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(무수프탈산)을 산 이무수물과 디아민이 등몰이 되도록 첨가하고, 약 1 시간 교반하여, 고형분 농도 20 중량% 폴리아미드산의 DMF 용액을 얻었다.

상기 제조법 A에 의해 얻어진 비열가소성 폴리이미드 필름 A를 코어 필름으로 사용하고, 그 한 면에 상기 제조법으로 제조한 열가소성 폴리이미드의 전구체인 폴리아미드산의 DMF 용액을 그라비아 코팅기를 사용하여 도포하였다.

도포 후, 가열 처리에 의해 용매 건조, 또는 폴리아미드산의 이미드화를 행하고, 최종 가열 온도 390 $^{\circ}\text{C}$ 에서 비열가소성 폴리이미드층과 열가소성 폴리이미드층을 포함하는 적층 폴리이미드 필름을 제조하였다. 또한, 열가소성 폴리이미드층의 두께는, 건조 이미드화 후에 4 μm 가 되도록 도포량을 조정하였다. 이 열가소성 폴리이미드 수지의 단일체 시트에 대해서 측정된 유리 전이 온도는 180 $^{\circ}\text{C}$ 였다.

<실시예 53>

상기 제조 방법 S에서 제조한 적층체의 열가소성 폴리이미드층의 표면을, 데스미어링액으로 처리하고, 표면이 조화된 열가소성 폴리이미드 수지 필름을 갖는 본 발명의 적층체를 얻었다. 또한, 데스미어링액의 처리 조건은, 각 공정에서의 처리 시간을 5 분으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 행하였다.

계속해서, 실시예 52와 동일한 방법으로, 표면의 해석, 도금 구리층의 형성, 미세 배선의 형성을 행하여, 회로 형성성, 접착성 및 금속의 에칭 잔기에 대하여 평가하였다.

<실시예 54>

구리박 F2-WS (12 μm , 고가덴코샤 제조)의 조화면 (Ra2=0.59 μm)을 상기 제조 방법으로 제조한 적층체의 열가소성 폴리이미드층에 중첩시키고, 온도 310 $^{\circ}\text{C}$, 선압 20 kgf/cm, 선속 1.5 m/분의 조건으로 열롤 적층하였다. 적층한 구리박을 염산/염화 제2철계 에칭제로 완전히 제거하고, 구리박에 의해 조화된 수지 표면을 얻었다. 얻어진 표면 형상을 관찰하여 그 결과를 표 8에 나타내었다. 계속해서, 실시예 52와 동일한 방법으로 표면의 해석, 도금 구리층의 형성, 미세 배선의 형성을 행하고, 회로 형성성, 접착성 및 금속의 에칭 잔기에 대해서 평가하였다.

<실시예 55>

구리박 TQ-VLP (9 μm , 미쯔이 긴조꾸사 제조)의 조화면 (Ra2=0.28 μm)을 사용한 것 이외에는 실시예 52와 동일한 방법으로, 표면의 처리, 표면의 해석, 도금 구리층의 형성, 미세 배선의 형성을 행하여, 회로 형성성, 접착성 및 금속의 에칭 잔기에 대해서 평가하였다.

<실시예 56>

상기 제조 방법으로 제조한 적층체의 열가소성 폴리이미드층의 표면을, 엠보싱롤 (스테인레스 제조, Ra2=0.72 μm , 백업롤: 경도 SHEER D-78)을 사용하고, 온도 220 $^{\circ}\text{C}$, 선압 100 kgf/cm, 선속 2 m/분으로 엠보싱 가공을 행하였다. 얻어진 조

화 표면을 데스미어링액으로 처리하고, 표면이 조화된 열가소성 폴리이미드 수지 필름을 갖는 본 발명의 적층체를 얻었다. 또한, 데스미어링액의 처리 조건은, 각 공정에서의 처리 시간을 5 분으로 한 것 이외에는 실시예 52와 동일한 방법으로 행하였다.

계속해서, 실시예 52와 동일한 방법으로, 표면의 해석, 도금 구리층의 형성, 미세 배선의 형성을 행하여, 회로 형성성, 접착성 및 금속의 에칭 잔기에 대하여 평가하였다.

<실시예 57>

상기 제조 방법으로 제조한 적층체의 열가소성 폴리이미드층의 표면을, 연마가공 (압력 전류치 1.50 내지 1.75 A, 버프: Ra2=17 μm)를 행하였다. 얻어진 조화표면을 데스미어링액으로 처리하고, 표면이 조화된 열가소성 폴리이미드 수지 필름을 갖는 본 발명의 적층체를 얻었다. 또한, 데스미어링액의 처리 조건은, 실시예 52와 동일한 방법으로 행하였다.

계속해서, 실시예 52와 동일한 방법으로, 표면의 해석, 도금 구리층의 형성, 미세 배선의 형성을 행하여, 회로 형성성, 접착성 및 금속의 에칭 잔기에 대하여 평가하였다. 결과를 표 8에 나타내었다.

[표 8]

| 실시예 | R a 1 (μ m) | R a 2 (μ m) | R a 1 / R a 2 | 회로 형성성 | | 접착 강도 (N / c m) |
|-----|----------------|----------------|------------------|--------|----|--------------------|
| | | | | 금속 | 회로 | |
| 5 2 | 0.14 | 0.23 | 0.61 | 없음 | ○ | 12 |
| 5 3 | 0.06 | 0.07 | 0.85 | 없음 | ○ | 8 |
| 5 4 | 0.27 | 0.39 | 0.69 | 없음 | ○ | 11 |
| 5 5 | 0.19 | 0.29 | 0.66 | 없음 | ○ | 9 |
| 5 6 | 0.11 | 0.20 | 0.55 | 없음 | ○ | 8 |
| 5 7 | 0.71 | 1.20 | 0.59 | 없음 | ○ | 12 |

회로: ○ 배선의 옛지 사이가 어떤 장소에서도 9 μm 이상 11 μm 이하였다.

× 옛지 사이가 9 μm 이상 11 μm 이하의 범위 외가 되는 부분이 있다.

금속: × 구리의 시그널이 관측되었다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 열가소성 폴리이미드 수지 필름 및 적층체는 L/S가 작은, 예를 들면 L/S가 30 μm/30 μm 이하인 미세 배선을 형성할 수가 있고, 접착성에도 우수하며, 또한 내열성이 우수한 연성 인쇄 배선판(FPC)이나 빌드업 회로 기관 등의 회로 기관의 제조에 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 인쇄 배선판의 제조 방법에 있어서는, 비교적 저압의 적층 가공 조건으로도 본 발명에 관한 수지 조성물 표면에 미세 회로 패턴을 양호하게 형성할 수 있고, 또한 높은 접착 강도를 갖고 있는 인쇄 배선판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 구성예를 나타내는 도면이다.

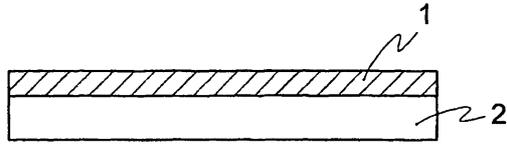
도 2는 본 발명의 구성예를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 구성예를 나타내는 도면이다.

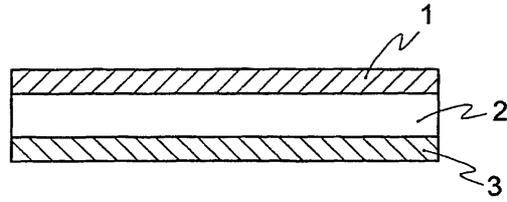
도 4는 본 발명의 구성예를 나타내는 도면이다.

도면

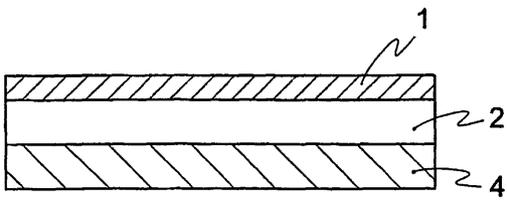
도면1



도면2



도면3



도면4

