

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4736703号  
(P4736703)

(45) 発行日 平成23年7月27日 (2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日 (2011.5.13)

(51) Int. Cl.		F I			
H05K	3/06	(2006.01)	H05K	3/06	N
H05K	3/26	(2006.01)	H05K	3/26	A
H05K	3/00	(2006.01)	H05K	3/00	R

請求項の数 15 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2005-300980 (P2005-300980)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成17年10月14日 (2005.10.14)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2007-109982 (P2007-109982A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成19年4月26日 (2007.4.26)	(72) 発明者	番場 啓太
審査請求日	平成20年7月23日 (2008.7.23)		千葉県市原市五井南海岸8番の1
			宇部興産株式会社 高分
			子研究所内
		(72) 発明者	横沢 伊裕
			千葉県市原市五井南海岸8番の1
			宇部興産株式会社 高分
			子研究所内
		(72) 発明者	下川 裕人
			山口県宇部市大字小串1978番地の10
			宇部興産株式会
			社 宇部ケミカル工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅配線ポリイミドフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キャリア付き銅箔が直接ポリイミドフィルムに積層したキャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造する方法であり、少なくとも

- 1) キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムからキャリア箔を剥がし、
- 3) 銅箔の上面にエッチングレジスト層を設け、
- 4) 配線パターンを露光し、
- 5) エッチングレジスト層の配線パターンとなる部位のみを残して現像除去し、
- 6) 配線パターンとなる部位以外の銅箔をエッチングにより除去し、
- 7) エッチングレジスト層を剥離により除去し、
- 8) 銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液によって洗浄することを特徴とする銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

10

【請求項2】

前記1) キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムからキャリア箔を剥がし、の後に、  
2) 銅箔上に銅メッキを行い、  
を有することを特徴とする請求項1記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項3】

20

キャリア付き銅箔が直接ポリイミドフィルムに積層したキャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、セミアディティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造する方法であり、少なくとも

- 1) キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムからキャリア箔を剥がし、
- 3) 銅箔の上面にメッキレジスト層を設け、
- 4) 配線パターンを露光し、
- 5) メッキレジスト層の配線パターンとなる部位を現像除去し、
- 6) 露出する銅箔部分に銅メッキを行い、
- 7) 銅箔上のメッキレジスト層を剥離により除去し、
- 8) メッキレジスト層を除去した部分の銅箔をフラッシュエッチングで除去し、ポリイミドを露出させ、
- 9) 銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液によって洗浄することを特徴とする銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

10

【請求項4】

前記1) キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムからキャリア箔を剥がし、の後に、  
2) エッチングにより銅箔を薄くし、  
を有することを特徴とする請求項3に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項5】

前記4) 配線パターンを露光しが、80µm以下のピッチを有する配線パターンを露光し、  
であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の銅配線ポリイミドフィルム  
の製造方法。

20

【請求項6】

前記8) のフラッシュエッチングが、硫酸に過酸化水素を混合したエッチング液または希薄な塩化第2鉄の水溶液を主成分とするエッチング液で実施されることを特徴とする請求  
項3に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項7】

キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、キャリア付き銅箔のポリイミドフィルムと積層する側の表面が、Ni、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属又はこれらの金属を少なくとも1種含む合金で表面処理されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

30

【請求項8】

前記エッチング液によって、Ni、Cr、Co、Zn、SnおよびMoから選ばれる少なくとも1種の金属またはこれらの金属を少なくとも1種含む合金を、銅よりも速い速度で除去できることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の銅配線ポリイミドフィルム  
の製造方法。

【請求項9】

エッチング液が、酸性のエッチング液であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

40

【請求項10】

エッチング液は、Ni-Cr合金用エッチング剤(Ni-Crシード層除去剤)であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項11】

ポリイミドフィルムは、高耐熱性のポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性のポリイミド層を積層したものであり、  
キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの熱圧着性のポリイミド層に、銅箔の表面処理された面を積層したものであることを特徴とする請求項1～10  
のいずれか1項に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

50

## 【請求項 1 2】

ポリイミドフィルムは、高耐熱性のポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性のポリイミド層を積層したものであり、  
 キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの熱圧着性のポリイミド層に、銅箔の表面処理された面を加熱加圧により積層したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【請求項 1 3】

ポリイミドフィルムの熱圧着性のポリイミド層は、  
2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( a - B P D A )、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( s - B P D A )、ピロメリット酸二無水物 ( P M D A )、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 ( B T D A )、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物 ( O D P A )、p - フェニレンビス ( トリメリット酸モノエステル無水物 )、3, 3', 4, 4' - エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物などから選ばれる酸成分を含む酸成分と、  
 1, 4 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、1, 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン、ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホンなどから選ばれるジアミン成分を含むジアミン成分とから合成されるポリイミドを用いる請求項 1 1 または請求項 1 2 に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【請求項 1 4】

前記のエッチング液によって洗浄した後、さらに前記銅配線の少なくとも一部を金属メッキすることを特徴とする請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の銅配線ポリイミドフィルムの製造方法により得られる銅配線ポリイミドフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、錫メッキなどの金属メッキ性に優れる、キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法又はセミアディティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造する方法である。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、ポリイミドフィルムに、キャリア付き銅箔を積層したキャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、薄くて軽量である特長を生かして、高性能の電子機器、とりわけ小型軽量化に好適な、高密度に配線されたフレキシブル配線基板や IC キャリアテープに用いられている。

## 【0003】

特許文献 1 には、接着フィルムの少なくとも片面に金属箔を配したセミアディティブ用金属張積層板の製造方法であって、絶縁性フィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた接着フィルムと、離型層を伴った金属箔とを、金属箔と接着フィルムの接着層とが接するように、少なくとも一対以上の金属ロールの間において保護フィルムを介して熱ラミネートする工程と、熱ラミネートにより得られた積層板から、前記保護フィルムを剥離する工程と、前記離型層を金属箔から剥離する工程とを少なくとも含む、セミアディティブ用金属張積層板の製造方法が開示されている。

## 【0004】

10

20

30

40

50

特許文献2には、厚みが1～8μmの銅箔、熱可塑性ポリイミド樹脂を主成分とする接着層、および耐熱性フィルムを備えた、銅張積層体であって、耐熱性フィルム上に接着層を形成する工程；該接着層の表面にキャリア付き銅箔を配置する工程；得られた積層体を加熱加圧し、該積層体中の接着層とキャリア付き銅箔とを接着させる工程；およびキャリアを引き剥がす工程、を包含する方法によって製造される、銅張積層体が開示されている。

【特許文献1】特開2005-254632号公報

【特許文献2】特開2002-316386号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

ポリイミドフィルムに、キャリア付き銅箔をラミネート法などで積層したキャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法又はセミアディティブ法により銅配線ポリイミドフィルムが製造されている。

キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法又はセミアディティブ法により銅箔をエッチングして銅の微細配線を形成した銅配線ポリイミドフィルムでは、銅配線の少なくとも一部に錫メッキなどの金属メッキを行なった時に、銅箔を除去して現れるポリイミド表面に、金属メッキ成分が異常析出する場合がある。

キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法又はセミアディティブ法により銅箔をエッチングして銅の微細配線を形成した銅配線ポリイミドフィルムでは、銅配線の少なくとも一部に錫メッキなどの金属メッキを行なった時に、金属メッキ成分の異常析出の抑制された、電気絶縁性の向上した銅配線ポリイミドフィルムの製造方法を提供することを目的とした。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第一は、キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造する方法であり、少なくとも

- 1) キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムからキャリア箔を剥がし、
- 2) 必要に応じて銅箔上に銅メッキを行い、
- 3) 銅箔の上面にエッチングレジスト層を設け、
- 4) 配線パターンをフォトマスクを介して露光し、
- 5) エッチングレジスト層の配線パターンとなる部位以外を(現像)除去し、
- 6) 配線パターンとなる部位以外の銅箔を(エッチングにより)除去し、
- 7) 配線パターン部位上のエッチングレジスト層を(剥離により)除去して、ポリイミドフィルムを露出させ、
- 8) 露出させたポリイミドフィルム表面を、銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液によって洗浄することを特徴とする銅配線ポリイミドフィルムの製造方法に関する。

30

40

【0007】

本発明の第二は、キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、セミアディティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造する方法であり、少なくとも

- 1) キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムからキャリア箔を剥がし、
- 2) 必要に応じてエッチングにより銅箔を薄くし、
- 3) 銅箔の上面にメッキレジスト層を設け、
- 4) 配線パターンをフォトマスクを介して露光し、
- 5) メッキレジスト層の配線パターンとなる部位を(現像)除去し、
- 6) 露出する銅箔の配線パターン部分に銅メッキを行い、

50

- 7) 銅箔上の配線パターン部位以外のメッキレジスト層を(剥離により)除去し、
- 8) メッキレジスト層を除去した配線パターン部位以外の銅箔を(フラッシュエッチングで)除去して、ポリイミドフィルムを露出させ、
- 9) 露出させたポリイミドフィルム表面を、銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液によって洗浄することを特徴とする銅配線ポリイミドフィルムの製造方法に関する。

#### 【0008】

本発明の好ましい態様を以下に示し、これら態様は複数組み合わせることが出来る。

- 1) キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムと積層する側のキャリア付き銅箔の銅箔表面が、Ni、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属又はこれらの金属を少なくとも1種含む合金で表面処理されていること。
- 2) エッチング液が、酸性のエッチング液であること。
- 3) エッチング液は、Ni-Cr合金用エッチング剤(Ni-Crシード層除去剤)であること。
- 4) ポリイミドフィルムは、高耐熱性のポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性のポリイミド層を積層したものであり、  
キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの熱圧着性のポリイミド樹脂層に、銅箔の表面処理された面を積層したものであること、  
好ましくはポリイミドフィルムは、高耐熱性のポリイミド樹脂層の少なくとも片面に熱圧着性のポリイミド層を積層したものであり、  
キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの熱圧着性のポリイミド層に、銅箔の表面処理された面を加熱加圧により積層したものであること。
- 5) 銅配線ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に80µmピッチ以下の銅配線を形成したものの。

#### 【0009】

本発明の第三は、本発明のキャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、セミアディティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造する方法により得られる銅配線ポリイミドフィルムである。

本発明の第四は、本発明のキャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造する方法により得られる銅配線ポリイミドフィルムである。

本発明の第五は、本発明の第四及び第五の銅配線ポリイミドフィルムの銅配線の少なくとも一部をさらに金属メッキして得られるメッキされた銅配線ポリイミドフィルムである。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明により製造された銅配線ポリイミドフィルムは、銅配線の少なくとも一部に錫メッキなどの金属メッキを行なった時に、銅配線間の銅箔をエッチングにより除去したポリイミドフィルムの表面、又は銅配線と接するポリイミドフィルム表面部位で、メッキ金属の異常析出を防止又は抑制することができ、電気絶縁性が向上し、メッキ後に得られる基板の見栄えがよい。

本発明により製造された銅配線ポリイミドフィルムは、銅箔をエッチングして40µmピッチ以下や50µmピッチ以下の微細配線を形成することができ、高密度なフレキシブル配線基板、ビルトアップ回路基板、ICキャリアテープを得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

図1には、キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造し、さらにメッキした銅配線ポリイミドフィルムを

10

20

30

40

50

製造する方法の一例を、工程（a）から工程（h）の順序で示す。

図1（a）には、本発明の銅配線ポリイミドフィルムの製造に用いるキャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルム1を示し、ポリイミドフィルム2とキャリア付き銅箔3とが積層している。キャリア付き銅箔3は、銅箔4とキャリア箔5とが積層している。

図1（b）で、キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルム1よりキャリア箔5を剥がし、

図1（c）では、銅箔積層ポリイミドフィルムの銅箔の上部に銅メッキ6を行い、

図1（d）では、銅箔積層ポリイミドフィルムの銅メッキ層6の上部に、フォトレジスト層7を設け、

図1（e）では、配線パターンのマスクを用いて、フォトレジスト層を露光し、配線パターンとなる部位以外を現像除去し、配線パターン部位以外の銅メッキ層が現れ、

10

図1（f）では、フォトレジスト層7を現像除去して現れる配線パターンとなる部位以外の銅メッキ層及び銅箔をエッチングにより除去し、

図1（g）では、銅メッキ層の上部のフォトレジスト層7を除去し、

銅箔を除去して得られるポリイミドフィルム表面8を、銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液によって洗浄することにより銅配線ポリイミドフィルムを製造することができる。

さらに図1（h）では、銅配線ポリイミドフィルムの銅配線の少なくとも一部に錫メッキを行い錫メッキ層9を設けることにより、メッキされた銅配線ポリイミドフィルムを製造

20

#### 【0012】

図2には、キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、セミアディティブ法により銅配線ポリイミドフィルムを製造し、さらにメッキした銅配線ポリイミドフィルムを製造する方法の一例を、工程（a）から工程（h）の順序で示す。

図2（a）には、本発明の銅配線ポリイミドフィルムの製造に用いるキャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルム1を示し、ポリイミドフィルム2とキャリア付き銅箔3とが積層している。キャリア付き銅箔3は、銅箔4とキャリア箔5とが積層している。

図2（b）では、キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルム1よりキャリア箔5を剥がし、

30

図2（c）では、銅箔積層ポリイミドフィルムの銅箔を薄くするためにエッチングを行い（ハーフエッチング）、

図2（d）では、銅箔積層ポリイミドフィルムの銅箔の上部にフォトレジスト層17を設け、

図2（e）では、配線パターンのマスクを用いて、フォトレジスト層を露光し、配線パターンとなる部位を現像除去し、配線パターンとなる銅箔が現れ、

図2（f）では、フォトレジスト層17を除去して現れる配線パターンとなる銅箔の上部に銅メッキ層10を設け、

図2（g）では、銅箔上の配線パターンとならない部位のフォトレジスト層17を除去し、

40

図2（h）では、配線パターンとならない部位の銅箔をフラッシュエッチングにより除去し、

銅箔を除去して得られるポリイミドフィルム表面8を、銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液によって洗浄することにより銅配線ポリイミドフィルムを製造することができる。

さらに図2（i）では、銅配線ポリイミドフィルムの銅配線の少なくとも一部に錫メッキを行い錫メッキ層9を設けることにより、メッキされた銅配線ポリイミドフィルムを製造することができる。

#### 【0013】

50

図1(c)の銅メッキ工程は必要に応じて行なえばよく、例えば銅箔の厚さが薄い場合は、銅メッキ工程を行なうことが好ましい。

図2(c)の銅箔の薄膜化工程は必要に応じて行なえばよく、例えば銅箔の厚さが厚い場合は、銅箔の薄膜化工程を行なうことが好ましい。

銅箔の厚いや薄いは、使用する目的に応じて適宜判断すればよい。

【0014】

図1(d)及び図2(d)において、フォトレジスト層は、ネガ型やポジ型を用いることが出来、液体状、フィルム状などを用いることができる。

フォトレジストは、代表的にはネガ型のドライフィルムタイプのレジストを熱ラミネートにより、あるいはポジ型の液状タイプのレジストを塗工乾燥して銅箔上に形成する方法が挙げられる。ネガ型の場合は露光部以外が現像で除去され、一方ポジ型の場合は露光部が現像で除去される。ドライフィルムタイプのレジストは容易に厚い厚みのものが得られる。ネガ型ドライフィルムタイプのフォトレジストとして例えば旭化成製SPG-152、日立化成製RY-3215などがあげられる。

【0015】

図1(e)及び図2(e)のフォトレジスト層を現像除去する方法としては、公知のフォトレジスト層の現像除去する薬剤を適宜選択して用いることができ、例えば炭酸ソーダ水溶液(1%など)などをスプレーしてフォトレジスト層を現像除去することができる。

【0016】

図1(c)及び図2(f)の銅メッキ工程としては、公知の銅メッキ条件を適宜選択して行うことができ、例えば、銅箔の露出部を酸等で洗浄し、代表的には硫酸銅を主成分とする溶液中で銅箔をカソード電極として0.1~10A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解銅めっきを行ない、銅層を形成することができる、例えば硫酸銅が180~240g/l、硫酸45~60g/l、塩素イオン20~80g/l、添加剤としてチオ尿素、デキストリン又はチオ尿素と糖蜜とを添加して行なう方法がある。

【0017】

図2(h)のフラッシュエッチング工程では、フラッシュエッチング液を用いて、浸漬又はスプレーにより露出した銅配線パターン部位以外の薄膜銅を除去する。

フラッシュエッチング液としては、公知のものを用いることができ、例えば硫酸に過酸化水素を混合したものや、あるいは希薄な塩化第2鉄の水溶液を主成分とするものがあげられ、例えば荏原電産製FE-830、旭電化工業製AD-305Eなどがあげられる。ここで薄銅箔を除去する際、回路部(配線)の銅も溶解するが薄銅箔を除去するのに必要なエッチング量は少量であるため実質的に問題ない。

【0018】

図2(c)の銅箔のハーフエッチングとしては、公知の方法を適宜選択して行なうことが出来、例えば銅箔積層ポリイミドフィルムを公知のハーフエッチング液に浸漬、あるいはスプレー装置で噴霧する方法などで銅箔を更に薄くする方法を用いることができる。ハーフエッチ液としては、公知のものを用いることができ、例えば硫酸に過酸化水素を混合したものや、あるいは過硫酸ソーダの水溶液を主成分とするものがあげられ、例えば荏原ユージライト製DP-200や旭電化工業製アデカテックCAPなどがあげられる。

【0019】

図1(f)の銅のエッチングでは、公知の銅エッチングを適宜選択して用いることができ、例えば、フェリシアン化カリウム水溶液、塩化鉄水溶液、塩化銅水溶液、過硫酸アンモニウム水溶液、過硫酸ナトリウム水溶液、過酸化水素水、フッ酸水溶液、及びこれらの組合せなどを用いることができる。

【0020】

図1(g)及び図2(h)のエッチング液で洗浄する工程では、エッチング溶液としては、銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を、銅よりも早い速度で除去することができるエッチング液、例えばNi-Cr合金用エッチング剤(Ni-Cr

10

20

30

40

50

シード層除去剤)を用いて、浸漬またはスプレー処理して洗浄することにより、銅配線ポリイミドフィルムが得られる。

銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を、銅よりも早い速度で除去することができるエッチング液を用いた洗浄条件としては、銅箔を除去して現れるポリイミドフィルム表面上の銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金が減少する条件であればよく、好ましくは30～60で、0.1～10分の範囲で行うことが好ましい。

#### 【0021】

銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液としては、公知の銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液であれば、公知のNiエッチング液、Crエッチング液、Coエッチング液、Znエッチング液、Snエッチング液、Moエッチング液、Ni-Cr合金エッチング液などエッチング液や酸性のエッチング液を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液としては、銅配線ポリイミドフィルムの銅配線の銅成分よりも、Ni、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金の除去速度の速いエッチング液を用いることが好ましい。

エッチング液としては、Ni-Cr合金用エッチング剤(Ni-Crシード層除去剤)を用いることができ、例えば、Melte社(メルク)のメルストリップNC-3901など、旭電化工業社(アデカ)のアデカリムバーNR-135など、日本化学産業社(フジキ)のFLICKER-MHなどの公知のエッチング液を用いることができる。

特に銅箔を除去して現れるポリイミドフィルム表面をエッチング洗浄された銅配線ポリイミドフィルムは、さらに銅配線の少なくとも一部に錫メッキなどのメッキを行なった場合に、銅箔を除去して得られるポリイミドフィルム表面及び銅箔を除去して得られるポリイミドフィルム表面と銅配線との接する部分で、錫メッキなどのメッキ金属の異常析出が起きないか又は抑制することができ、電気絶縁性が向上し、さらにエポキシ樹脂やACFなどの接着剤との接着性が向上する。

#### 【0022】

銅配線ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に積層された銅箔を、エッチング液を用いて部分的に除去することにより、ポリイミドフィルムの表面に、銅配線を設けたものである。

銅配線ポリイミドフィルムは、好ましくは80µmピッチ以下、50µmピッチ以下、40µmピッチ以下、30µmピッチ以下、20µmピッチ以下、又は15µmピッチ以下の銅配線を形成したものをを用いることができる。

#### 【0023】

エッチング洗浄された銅配線ポリイミドフィルムは、銅配線の少なくとも一部に錫メッキなどの金属メッキすることができる。

#### 【0024】

キャリア付銅箔を両面に積層したポリイミドフィルムを用いてセミアディティブ法により、回路を形成する方法の一例をしめすと、

1) 少なくとも片面のキャリア箔を引き剥がす前若しくは剥がした後に、例えばUV-YAGレーザーで両面の銅箔並びにポリイミドフィルムの一部を同時に除去して、両面積層板であれば貫通孔またはブラインドビア孔を形成する。あるいは、ポリイミドフィルムに穴をあける部位の銅箔を予めエッチング等で除去した上で炭酸ガスレーザーを照射してポ

10

20

30

40

50



リイミドフィルムを除去しブラインドビアを形成したり、あるいはパンチまたはドリルにより両面を貫通する孔を形成してもよい。必要に応じて、孔形成前または後に銅張積層板を公知のハーフエッチング液に浸漬、あるいはスプレー装置で噴霧する方法などにより薄銅箔を更に薄くする。ハーフエッチング液としては、例えば硫酸に過酸化水素を混合したものや、あるいは過硫酸ソーダの水溶液を主成分とするものがあげられ、例えば荏原ユー  
10 ジライト製DP-200や旭電化工業製アデカテックCAPなどがあげられる。パターンめっき法による配線部の形成と孔を導通するビア形成を電解めっきで同時に行なう工程は、例えばパラジウム-スズ皮膜をパラジウム-スズコロイド触媒を用いて形成するいわゆるDP  
S(Direct Plating System)法にて貫通孔またはブラインドビア内に導電皮膜を形成し、両面の銅箔上にフォタイプ  
15 のドライフィルムメッキレジストをラミネートした後、配線パターンのフォマスクを介して露光した後に、1%炭酸ソーダ水溶液などをスプレー現像して配線パターンとなる部位と孔を導通させる部位のメッキレジスト層を除去し、薄銅箔の露出部を酸等で洗浄したのち、代表的には硫酸銅を主成分とする溶液中で薄銅箔をカソード電極として0.1~10A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解銅めっきを行なって、孔内及び両面の回路部に銅層を形成する。ここで、DP  
20 S工程として例えば荏原ユーライトのライザトロンDP  
Sシステムがあげられる。ここでは、モノエタノールアミンを主剤とする水溶液で表面をトリートメントしてパラジウム-スズコロイド触媒の吸着しやすい状態を形成する、つづいてソフトエッチング液で薄銅箔のトリートメントされた吸着しやすい表面を除去するし、銅箔表面にパラジウム-スズ皮膜が形成する事を抑制し、銅箔表面と電解めっきの密着強度を確保する。塩化ナトリウム、塩酸等にプレディップする。これらの工程の後、パラジウム-スズコロイドの液に浸漬するアクチベ  
25 ティング工程でPd-Sn被膜を形成させ、最後に炭酸ソーダ、炭酸カリおよび銅イオンを含むアルカリアクセラレタ浴および硫酸を含む酸性アクセラレタ浴で活性化する際に、活性化に用いるアルカリ性アクセラレタ浴に還元剤を添加すれば良い。添加することのできる還元剤の例としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、カテコ  
30 ル、レゾルシン、アスコルビン酸等が挙げられる。還元剤を添加するアルカリ性アクセラレタ浴としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび銅イオンを含むものが好ましい。前記の方法により、Pd-Snからなる抵抗値の低い被膜を得ることができる。前記のドライフィルムとしては、ネガ型タイプのレジストやポジ型タイプのレジストが挙げられ、例えばネガ型メッキレジストとして旭化成製SPG-152、日立化成製RY-3215などがあげられる。電解銅メッキとしては、例えば硫酸銅が180~240g/l、硫酸45~60g/l、塩素イオン20~80g/l、添加剤としてチオ尿素、デキストリン又はチオ尿素と糖蜜とを添加して行う方法がある。次に、2%苛性ソーダ水溶液などをスプレーしてメッキレジスト層を剥離除去した後、フラッシュエッチング液に浸漬またはスプレーにより露出した配線パターン部位以外の薄膜銅を除去する。フラッシュエッチング液としては、例えば硫酸に過酸化水素を混合したものや、あるいは希薄な塩化第2鉄の水溶液を主成分とするものがあげられ、例えば荏原電産製FE-830、旭電化工業製AD-305Eなどがあげられる。ここで薄銅箔を除去する際、回路部の銅も溶解するが薄銅箔を除去するのに必要なエッチング量は少量であるため実質的に問題ない。続いて配線パターン部位以外のNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属又はこれらの金属を少なくとも1種含む合金で処理された表面処理層を除去する薬液に浸漬またはスプレー処理する事によって回路基板が得られる。前記、表面処理層を除去する薬液としては、例えば日本化学産業製FLICKER-MHや旭電化工業製アデカリム  
35 バーNR-135などがあげられる。

#### 【0025】

キャリア付き銅箔を両面に積層したポリイミドフィルムを用いてサブトラクティブ法により、回路形成する方法の一例を示すと、  
40 少なくとも片面のキャリア箔を引き剥がす前、若しくは剥がした後に、例えばUV-YAGレーザーで両面の銅箔並びにポリイミドフィルムの一部を同時に除去して両面積層板で

10

20

30

40

50

あれば貫通孔またはブラインドビア孔、多層板であればブラインドビア孔を形成する。あるいは、ポリイミドフィルムに穴をあける部位の銅箔を予めエッチング等で除去した上で炭酸ガスレーザーを照射してポリイミドフィルムを除去しブラインドビアを形成したり、あるいはパンチまたはドリルにより両面を貫通する孔を形成してもよい。孔形成後に、パネルめっき法による薄銅箔の厚付けと孔を導通するビア形成を電解めっきで同時に行なう工程は、例えばパラジウム - スズ皮膜をパラジウム - スズコロイド触媒を用いて形成するいわゆるDPS(Direct Plating System)法にて貫通孔内に導電皮膜を形成し、代表的には硫酸銅を主成分とする溶液中で薄銅箔をカソード電極として $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の電流密度で電解銅めっきを行なって、孔内及び両面の銅厚付けを行なう。ここで、DPS工程として例えば荏原ユーザライトのライザトロンDPSシステムがあげられる。ここでは、モノエタノールアミンを主剤とする水溶液で表面をトリートメントしてパラジウム - スズコロイド触媒の吸着しやすい状態を形成する、つづいてソフトエッチング液で薄銅箔のトリートメントされた吸着しやすい表面を除去するし、銅箔表面にパラジウム - スズ皮膜が形成する事を抑制し、銅箔表面と電解めっきの密着強度を確保する。塩化ナトリウム、塩酸等にプレディップする。これらの工程の後、パラジウム - スズコロイドの液に浸漬するアクチベ - ティング工程でPd - Sn被膜を形成させ、最後に炭酸ソーダ、炭酸カリおよび銅イオンを含むアルカリアクセラレ - タ - 浴および硫酸を含む酸性アクセラレ - タ - 浴で活性化する際に、活性化に用いるアルカリ性アクセラレ - タ - 浴に還元剤を添加すれば良い。添加することのできる還元剤の例としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、カテコ - ル、レゾルシン、アスコルビン酸等が挙げられる。還元剤を添加するアルカリ性アクセラレ - タ - 浴としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび銅イオンを含むものが好ましい。前記の方法により、Pd - Snからなる抵抗値の低い被膜を得ることができる。次に銅箔上にフォトタイプのエッチングレジスト層を形成し、配線パターンをフォトマスクを介して露光し、代表的には1%炭酸ソーダ水溶液をスプレーするなどの方法で現像して配線パターン形成部位以外のエッチングレジスト層を除去し銅層を露出させる。前記のフォトタイプのエッチングレジストは、代表的にはネガ型のドライフィルムタイプのレジストを熱ラミネートにより、あるいはポジ型の液状タイプのレジストを塗工乾燥して銅箔上に形成する方法が挙げられる。ネガ型の場合は露光部が現像時に残り、一方ポジ型の場合は未露光部が現像時に残る。ネガ型ドライフィルムタイプエッチングレジストとして例えば旭化成製SPG - 152、日立化成製RY - 3215などを用いる事が出来る。次に、銅箔の露出部を、代表的には塩化第二鉄溶液によってエッチング除去して配線パターンを形成する。次に、2%苛性ソーダ水溶液などをスプレーしてエッチングレジスト層を除去した後、配線パターン部位以外のNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属又はこれらの金属を少なくとも1種含む合金で処理された表面処理層を除去する薬液に浸漬またはスプレー処理する事によって回路基板が得られる。前記、表面処理層を除去する薬液としては、例えば日本化学産業製FLICKER - MHや旭電化工業製アデカリムバーNR - 135などがあげられる。

#### 【0026】

キャリア付き銅箔は、ポリイミドフィルムと積層する少なくとも片面がNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属又はこれらの金属を少なくとも1種含む合金で、粗化处理、防錆処理、耐熱処理、耐薬品処理などの表面処理されたものであり、さらにシランカップリング処理されたものを用いることができる。

キャリア付き銅箔は、特に限定されないが、電解銅箔や圧延銅箔などの銅及び銅合金などの $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 厚みを用いることができる。

キャリア付き銅箔は、ポリイミドフィルムと積層する銅箔の表面の粗度は特に限定していない。

#### 【0027】

キャリア箔は、特に材質は限定していないが、極薄銅箔などの銅箔とはり合わすことが

10

20

30

40

50

でき、極薄銅箔を補強し、保護し、容易に銅箔と引き剥がせる役割を有するものであればよく、例えばアルミニウム箔、銅箔、表面をメタルコーティングした樹脂箔などを用いることができる。

キャリア箔の厚さは、特に限定していないが、厚みの薄い銅箔を補強できるものであればよく、一般に15～200 μm厚のものを用いることが好ましい。

保護箔（キャリア箔）は、極薄銅箔などの極薄金属箔と平面的に貼り合わされたような形態で用いられるものであればよい。

キャリア箔付電解銅箔では、キャリア箔の表面上に電解銅箔となる銅成分を電析させるので、キャリア箔には少なくとも導電性を有することが必要となる。

キャリア箔は、連続した製造工程を流れ、少なくとも銅箔積層ポリイミドフィルムの製造終了時までには、銅箔層と接合した状態を維持し、ハンドリングを容易にしているものを用いることができる。

キャリア箔は、キャリア箔付き銅箔をポリイミドフィルムに積層後、キャリア箔を引き剥がして除去するもの、キャリア箔付き銅箔をポリイミドフィルムに積層後、キャリア箔をエッチング法にて除去するものを用いることができる。

#### 【0028】

ポリイミドフィルムとしては、線膨張係数（50～200）がポリイミドフィルムに積層する銅箔の線膨張係数に近いことが好ましく、ポリイミドフィルムの線膨張係数（50～200）は $0.5 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}$ であることが好ましい。

ポリイミドフィルムとしては、熱収縮率が0.05%以下のものを用いることが、熱変形が小さく好ましい。

ポリイミドフィルムとしては、単層、2層以上を積層した複層のフィルム、シートの形状として用いることができる。

ポリイミドフィルムとしては、耐熱性、電気絶縁性などに優れるポリイミドフィルムを好適に用いることができる。

#### 【0029】

ポリイミドフィルムの厚みは、特に限定されないが、キャリア箔付き銅箔との積層が問題なく行え、製造や取扱が行なえ、銅箔を十分に支持できる厚みであれば良く、好ましくは1～500 μm、より好ましくは2～300 μm、さらに好ましくは5～200 μm、より好ましくは7～175 μm、特に好ましくは8～100 μmのものを用いることが好ましい。

#### 【0030】

ポリイミドフィルムとしては、基板の少なくとも片面がコロナ放電処理、プラズマ処理、化学的粗面化処理、物理的粗面化処理などの表面処理された基板を用いることができる。

#### 【0031】

ポリイミドフィルムは、公知の方法で製造することができ、例えば単層のポリイミドフィルムでは、

(1) ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液を支持体に流延又は塗布し、イミド化する方法、

(2) ポリイミド溶液を支持体に流延、塗布し、必要に応じて加熱する方法、などを用いることが出来、

2層以上のポリイミドフィルムでは、

(3) ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液を支持体に流延又は塗布し、さらに2層目以上のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液を逐次前に支持体に流延又は塗布したポリアミック酸層の上面に流延又は塗布し、イミド化する方法、

(4) 2層以上のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液を同時に支持体に流延又は塗布し、イミド化する方法、

(5) ポリイミド溶液を支持体に流延又は塗布し、さらに2層目以上のポリイミド溶液を

10

20

30

40

50

逐次前に支持体に流延又は塗布したポリイミド層の上面に流延又は塗布し、必要に応じて加熱する方法、

(6) 2層以上のポリイミド溶液を同時に支持体に流延又は塗布し、必要に応じて加熱する方法、

(5) 上記(1)から(6)で得られた2枚以上のポリイミドフィルムを直接、又は接着剤を介して積層する方法、などにより得ることができる。

#### 【0032】

キャリア箔付き銅箔と、ポリイミドフィルムとを積層する場合、加熱装置、加圧装置又は加圧装置を用いることができ、加熱条件、加圧条件は用いる材料により適宜選択して行うことが好ましく、連続又はバッチでラミネートできれば特に限定されないが、ロールラミネート或いはダブルベルトプレス等を用いて連続して行うことが好ましい。

#### 【0033】

キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムの製造方法の一例として、

1) 長尺状のキャリア付き銅箔と、長尺状のポリイミドフィルムと、長尺状のキャリア付き銅箔との順に3枚重ねて、必要に応じてさらに外側に保護フィルムを重ねて、

好ましくは導入する直前のインラインで150~250程度、特に150より高く250以下の温度で2~120秒間程度予熱できるように熱風供給装置や赤外線加熱機などの予熱器を用いて予熱して、

一对の圧着ロール又はダブルベルトプレスを用いて、一对の圧着ロール又はダブルベルトプレスの加熱圧着ゾーンの温度がポリイミドのガラス転移温度より20以上高い温度から400の温度範囲で、特にガラス転移温度より30以上高い温度から400の温度範囲で、加圧下に熱圧着し、特にダブルベルトプレスの場合には引き続いて冷却ゾーンで加圧下に冷却して、好適にはポリイミドのガラス転移温度より20以上低い温度、特に30以上低い温度まで冷却して、積層させ、ロール状に巻き取ることにより、ロール状の片面或いは両面キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを製造することができる。

#### 【0034】

ポリイミドフィルムは、耐熱性ポリイミド層(S1)の少なくとも片面に熱圧着性ポリイミド層(S2)を有する2層以上の熱圧着性を有するポリイミドフィルムを用いることができる。

多層ポリイミドフィルムの層構成の一例としては、S2/S1、S2/S1/S2、S2/S1/S2/S1、S2/S1/S2/S1/S2、

熱圧着性を有するポリイミドフィルムにおいて、耐熱性ポリイミド層(S1)と熱圧着性ポリイミド層(S2)の厚みは適宜選択して用いることができ、

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの最外層の熱圧着性ポリイミド層(S2)の厚みは、0.5~10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1~7 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは2~5 $\mu\text{m}$ の範囲であり、耐熱性ポリイミド層(S1)の両面に厚みの略等しい熱圧着性ポリイミド層(S2)を設けることにより、カールが抑制することができる。

#### 【0035】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムにおいて、耐熱性ポリイミド層(S1層)の耐熱性ポリイミドとしては、下記の特徴を少なくとも1つ有するもの、下記の特徴を少なくとも2つ有するもの[1)と2)、1)と3)、2)と3)の組合せ]、特に下記の特徴を全て有するものを用いることができる。

1) 単独のポリイミドフィルムの場合に、ガラス転移温度が300以上、好ましくはガラス転移温度が330以上、さらに好ましくは確認不可能であるもの。

2) 単独のポリイミドフィルムの場合に、線膨張係数(50~200)(MD)が、耐熱性樹脂基板に積層する銅箔などの金属箔の熱膨張係数に近いことが好ましく、金属箔として銅箔を用いる場合耐熱性樹脂基板の熱膨張係数は $5 \times 10^{-6} \sim 28 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}$ であることが好ましく、 $9 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}$ であることが好ましく、さらに $12 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}$ であることが好ましい。

3) 単独のポリイミドフィルムの場合に、引張弾性率 (MD、ASTM-D882) は  $300 \text{ kg/mm}^2$  以上、好ましくは  $500 \text{ kg/mm}^2$  以上、さらに  $700 \text{ kg/mm}^2$  以上であるもの。

【0036】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの耐熱性ポリイミド層 (S1) は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) 及び 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) とから選ばれる成分を主たる酸成分と、パラフェニレンジアミン (PPD) 及び 4, 4' - ジアミノジフェニルエテル (DADE) とから選ばれる成分を主たるジアミン成分とから合成されるポリイミドを用いることが出来、

10

好適には

(1) 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) とパラフェニレンジアミン (PPD) と場合によりさらに 4, 4' - ジアミノジフェニルエテル (DADE) とから製造され、この場合 PPD/DADE (モル比) は 100/0 ~ 85/15 であることが好ましく、

(2) 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンと 4, 4' - ジアミノジフェニルエテルとから製造され、この場合 BPDA/PMDA は 15/85 ~ 85/15 で、PPD/DADE は 90/10 ~ 10/90 であることが好ましく、

(3) ピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび 4, 4' - ジアミノジフェニルエテルとから製造され、この場合 DADE/PPD は 90/10 ~ 10/90 であることが好ましく、

20

(4) 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) およびピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび 4, 4' - ジアミノジフェニルエテルとから製造される。この場合、酸二無水物中 BTDA/PMDA が 20/80 ~ 90/10、ジアミン中 PPD/DADE が 30/70 ~ 90/10 であることが好ましい。

【0037】

耐熱性ポリイミド層 (S1層) の耐熱性ポリイミドの合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であればランダム重合、ブロック重合、あるいはあらかじめ2種類のポリアミック酸を合成しておき両ポリアミック酸溶液を混合後反応条件下で混合して均一溶液とする、いずれの方法によっても達成される。

30

耐熱性ポリイミド層 (S1層) の耐熱性ポリイミドの合成において、前記の各成分を使用し、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の略等モル量を、有機溶媒中で反応させてポリアミック酸の溶液 (均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい) とする。

耐熱性ポリイミド層 (S1層) の耐熱性ポリイミドの物性を損なわない種類と量の他のテトラカルボン酸二無水物やジアミンを使用してもよい。

【0038】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの熱圧着性ポリイミド層 (S2) の熱圧着性ポリイミドは、

40

1) 金属箔と熱圧着性を有するポリイミドであり、好ましくは熱圧着性ポリイミド (S2) のガラス転移温度以上から  $400$  以下の温度で金属箔と積層して熱圧着性を有するポリイミドである。

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの熱圧着性ポリイミド層 (S2) の熱圧着性ポリイミドは、さらに、以下の特徴を少なくとも1つ有することが好ましい。

2) 熱圧着性ポリイミド (S2) は、金属箔とポリイミド (S2) とのピール強度が  $0.7 \text{ N/mm}$  以上で、 $150$  で  $168$  時間加熱処理後でもピール強度の保持率が  $90\%$  以上、さらに  $95\%$  以上、特に  $100\%$  以上であるポリイミドであること。

2) ガラス転移温度が  $130 \sim 330$  であること。

50

3) 引張弾性率が  $100 \sim 700 \text{ Kg/mm}^2$  であること。

4) 線膨張係数 ( $50 \sim 200$ ) (MD) が  $13 \sim 30 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}$  であること。

【0039】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの熱圧着性ポリイミド層(S2)の熱圧着性ポリイミドは、種々の公知の熱可塑性ポリイミドから選択することができ、例えば、

2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA)、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物 (ODPA)、p - フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、3, 3', 4, 4' - エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物などから選ばれる酸成分を含む、好ましくは主成分として含む酸成分と

1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどから選ばれる少なくとも主鎖にベンゼン環を3個有するジアミン成分を含み、好ましくは主成分として含み、必要に応じて主鎖にベンゼン環を1個又は2個有するジアミン成分をさらに含む、ジアミン成分とから合成されるポリイミドを用いることができる。

【0040】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの熱圧着性ポリイミド層(S2)の熱圧着性ポリイミドは、好適には、

1) 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA)、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) 及び 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) から選ばれる酸成分と、

2) 1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン及び 2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパンから選ばれるジアミン成分とから合成されるポリイミドを用いることができ、必要に応じて主鎖にベンゼン環を1個又は2個有するジアミン成分や上記以外のジアミン、酸成分を含むことができ、

特にジアミン成分として 1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼンを 80 モル%以上含み、(以下、TPERと略記することもある)と 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、a-BPDAと略記することもある。)とから製造される。この場合 s-BPDA/a-BPDA は 100/0 ~ 5/95 であることが好ましく、熱圧着性ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のテトラカルボン酸二無水物、例えば 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物あるいは 2, 3, 6, 7 - ナフタレントトラカルボン酸二無水物など、好適には 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物で置き換えられてもよい。

【0041】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの熱圧着性ポリイミド層(S2)の熱圧着性ポリイミドは、前記各成分と、さらに場合により他のテトラカルボン酸二無水物および他のジアミンとを、有機溶媒中、約 100 以下、特に 20 ~ 60 の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用し、そのドープ液の薄膜を形成し、その薄膜から溶媒を蒸発させ除去すると共にポリアミック酸をイミド環

10

20

30

40

50

化することにより製造することができる。

また、前述のようにして製造したポリアミック酸の溶液を150～250 に加熱するか、またはイミド化剤を添加して150 以下、特に15～50 の温度で反応させて、イミド環化した後溶媒を蒸発させる、もしくは貧溶媒中に析出させて粉末とした後、該粉末を有機溶液に溶解して熱圧着性ポリイミドの有機溶媒溶液を得ることができる。

#### 【0042】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの熱圧着性ポリイミド層(S2)の熱圧着性ポリイミドを得るためには、前記の有機溶媒中、ジアミン(アミノ基のモル数として)の使用量が酸無水物の全モル数(テトラ酸二無水物とジカルボン酸無水物の酸無水物基としての総モルとして)に対する比として、0.95～1.0、特に0.98～1.0、そのなかでも特に0.99～1.0であることが好ましい。ジカルボン酸無水物を使用する場合の使用量は、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基モル量に対する比として、0.05以下であるような割合の各成分を反応させることができる。

10

#### 【0043】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムの熱圧着性ポリイミド層(S2)の熱圧着性ポリイミドにおいて、得られるポリアミック酸の分子量が小さい場合、金属箔との積層体の接着強度の低下をもたらす場合がある。

また、ポリアミック酸のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分(ポリマ-)濃度に対して0.01～1%の範囲で添加することができる。

20

また、イミド化促進の目的で、ドープ液中に塩基性有機化合物を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、イソキノリン、置換ピリジンなどをポリアミック酸に対して0.05～10重量%、特に0.1～2重量%の割合で使用することができる。これらは比較的低温でポリイミドフィルムを形成するため、イミド化が不十分となることを避けるために使用することができる。

また、接着強度の安定化の目的で、熱圧着性ポリイミド用ポリアミック酸溶液に有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物または有機錫化合物を添加してもよい。例えば水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナ-トなどをポリアミック酸に対してアルミニウム金属として1ppm以上、特に1～1000ppmの割合で添加することができる。

30

#### 【0044】

酸成分及びジアミン成分よりポリアミック酸製造に使用する有機溶媒は、耐熱性ポリイミドおよび熱圧着性ポリイミドのいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0045】

耐熱性ポリイミドおよび熱圧着性ポリイミドは、アミン末端を封止するためにジカルボン酸無水物、例えば、無水フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびその置換体、無水コハク酸およびその置換体など、特に、無水フタル酸を使用することができる。

40

#### 【0046】

熱圧着性を有するポリイミドフィルムは、好適には共押し-流延製膜法(単に、多層押し法ともいう。)によって、耐熱性ポリイミド(S1)のドープ液と熱圧着性ポリイミド(S2)のドープ液とを積層、乾燥、イミド化して多層ポリイミドフィルムを得る方法、  
、  
或いは耐熱性ポリイミド(S1)のドープ液を支持体上に流延塗布し、乾燥した自己支持性フィルム(ゲルフィルム)の片面或いは両面に熱圧着性ポリイミド(S2)のドープ液

50

を塗布し、乾燥、イミド化して多層ポリイミドフィルムを得る方法によって得ることができる。

共押出法は、特開平3-180343号公報(特公平7-102661号公報)に記載されている方法を用いることができる。

【0047】

熱圧着性を両面に有する3層のポリイミドフィルムの製造の一例を示す。

ポリイミド(S1)のポリアミック酸溶液とポリイミド(S2)のポリアミック酸溶液とを三層共押出法によって、耐熱性ポリイミド層(S1層)の厚みが4~45 $\mu\text{m}$ で両側の熱圧着性ポリイミド層(S2層)の厚みの合計が3~10 $\mu\text{m}$ となるように三層押し成形用ダイスに供給し、支持体上にキャストしてこれをステンレス鏡面、ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100~200 で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とする自己支持性フィルムのポリイミドフィルムAを得ることができる。

自己支持性フィルムのポリイミドフィルムAは、200 を越えた高い温度で流延フィルムを処理すると、熱圧着性を有するポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す傾向にある。この半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および/または化学イミド化によって自己支持性の状態にあることを意味する。

【0048】

得られた自己支持性フィルムのポリイミドフィルムAは、ポリイミド(S2)のガラス転移温度(Tg)以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には250~420 の温度(表面温度計で測定した表面温度)まで加熱して(好適にはこの温度で0.1~60分間加熱して)、乾燥及びイミド化して、耐熱性ポリイミド層(S1層)の両面に熱圧着性ポリイミド層(S2層)を有するポリイミドフィルムを製造することができる。

【0049】

得られた自己支持性フィルムのポリイミドフィルムAは、溶媒及び生成水分が好ましくは約25~60質量%、特に好ましくは30~50質量%残存しており、この自己支持性フィルムを乾燥温度に昇温する際には、比較的短時間内に昇温することが好ましく、例えば、10 /分以上の昇温速度であることが好適である。乾燥する際に自己支持性フィルムに対して加えられる張力を増大することによって、最終的に得られるポリイミドフィルムAの線膨張係数を小さくすることができる。

そして、前述の乾燥工程に続いて、連続的または断続的に前記自己支持性フィルムの少なくとも一対の両端縁を連続的または断続的に前記自己支持性フィルムと共に移動可能な固定装置などで固定した状態で、前記の乾燥温度より高く、しかも好ましくは200~550 の範囲内、特に好ましくは300~500 の範囲内の高温度で、好ましくは1~100分間、特に1~10分間、前記自己支持性フィルムを乾燥および熱処理して、好ましくは最終的に得られるポリイミドフィルム中の有機溶媒および生成水等からなる揮発物の含有量が1重量%以下になるように、自己支持性フィルムから溶媒などを十分に除去するとともに前記フィルムを構成しているポリマーのイミド化を充分に行って、両面に熱圧着性を有するポリイミドフィルムを形成することができる。

【0050】

前記の自己支持性フィルムの固定装置としては、例えば、多数のピンまたは把持具などを等間隔で備えたベルト状またはチェーン状のものを、連続的または断続的に供給される前記固化フィルムの長手方向の両側縁に沿って一対設置し、そのフィルムの移動と共に連続的または断続的に移動させながら前記フィルムを固定できる装置が好適である。また、前記の固化フィルムの固定装置は、熱処理中のフィルムを幅方向または長手方向に適当な伸び率または収縮率(特に好ましくは0.5~5%程度の伸縮倍率)で伸縮することができる装置であってもよい。

【0051】

なお、前記の工程において製造された両面に熱圧着性を有するポリイミドフィルムを、再び好ましくは4N以下、特に好ましくは3N以下の低張力下あるいは無張力下に、100~400 の温度で、好ましくは0.1~30分間熱処理すると、特に寸法安定性が優

10

20

30

40

50



れた両面に熱圧着性を有するポリイミドフィルムとすることができる。また、製造された長尺の両面に熱圧着性を有するポリイミドフィルムは、適当な公知の方法でロール状に巻き取ることができる。

【0052】

キャリア箔付き銅箔と、高耐熱性のポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性のポリイミド層を積層したポリイミドフィルムとを積層する場合、加熱装置、加圧装置又は加圧装置を用いることができ、加熱条件、加圧条件は用いる材料により適宜選択して行うことが好ましく、連続又はバッチでラミネートできれば特に限定されないが、ロールラミネート或いはダブルベルトプレス等を用いて連続して行うことが好ましい。

【0053】

キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、上記の両面に熱圧着性を有するポリイミドフィルムを用いて、熱圧着性を有するポリイミドフィルムの両面に銅箔の表面処理された面を積層したものをを用いることができ、

キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムの製造方法の一例として、

1) 長尺状のキャリア付き銅箔と、長尺状の熱圧着性を有するポリイミドフィルムと、長尺状のキャリア付き銅箔との順に3枚重ねて、必要に応じてさらに外側に保護フィルムを重ねて、

好ましくは導入する直前のインラインで150~250 程度、特に150 より高く250 以下の温度で2~120 秒間程度予熱できるように熱風供給装置や赤外線加熱機などの予熱器を用いて予熱して、

一对の圧着ロール又はダブルベルトプレスを用いて、一对の圧着ロール又はダブルベルトプレスの加熱圧着ゾーンの温度がポリイミド(S2)のガラス転移温度より20 以上高い温度から400 の温度範囲で、特にガラス転移温度より30 以上高い温度から400 の温度範囲で、加圧下に熱圧着し、特にダブルベルトプレスの場合には引き続いて冷却ゾーンで加圧下に冷却して、好適にはポリイミド(S2)のガラス転移温度より20 以上低い温度、特に30 以上低い温度まで冷却して、積層させ、ロール状に巻き取ることにより、ロール状の片面或いは両面キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを製造することができる。

【0054】

本発明の製造方法では、熱圧着前にポリイミドフィルムを予熱することにより、ポリイミドに含有されている水分等による、熱圧着後の積層体の発泡による外観不良の発生を防止したり、電子回路形成時の半田浴浸漬時の発泡を防止したりすることにより、製品収率の悪化を防ぐことができる。

【0055】

ダブルベルトプレスは、加圧下に高温加熱 - 冷却を行うことができるものであって、熱媒を用いた液圧式のもの好ましい。

両面キャリア箔付き銅箔層ポリイミドフィルムは、ダブルベルトプレスを用いて加圧下に熱圧着 - 冷却して積層することによって、好適には引き取り速度1m/分以上とすることができ、得られる両面キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムは、長尺で幅が約400mm以上、特に約500mm以上の幅広の、接着強度が大きく(金属箔とポリイミド層とのピール強度が0.7N/mm以上で、150 で168時間加熱処理後でもピール強度の保持率が90%以上である)、銅箔表面に皺が実質的に認められないほど外観が良好な両面キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0056】

本発明では、製品外観の良好な両面キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを量産するために、熱圧着性ポリイミドフィルムと銅箔との組み合わせを1組以上供給するとともに、最外層の両側とベルトとの間に保護材(つまり保護材2枚)を介在させ、加圧下に熱圧着 冷却して張り合わせて積層される。保護材としては、非熱圧着性で表面平滑性が良いものであれば、特に材質を問わず使用でき、例えば金属箔、特に銅箔、ステンレス箔、アルミニウム箔や、高耐熱性ポリイミドフィルム(宇部興産社製、ユ・ピレックスS、東

10

20

30

40

50

レ・デュボン社製のカプトンH)などの厚み5~125 $\mu$ m程度のものが好適に挙げられる。

【0058】

エッチング洗浄された銅配線ポリイミドフィルム及び銅配線の少なくとも一部をメッキされた銅配線ポリイミドフィルムは、フレキシブル配線回路用基板、ビルトアップ回路用基板、又はICキャリアテープ用基板として、電子計算機、端末機器、電話機、通信機器、計測制御機器、カメラ、時計、自動車、事務機器、家電製品、航空機計器、医療機器などのあらゆるエレクトロニクス分野に活用することができる。

【0059】

本発明では、ポリイミドフィルムと銅箔を積層し、銅箔を除去して現れるポリイミドフィルム表面を、銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することができるエッチング液で洗浄することにより、ポリイミドフィルム表面又はポリイミドフィルムの表面に存在する、銅箔の表面処理に用いられたNi、Cr、Co、Zn、Sn及びMoから選ばれる少なくとも1種の金属及びこれらの金属を少なくとも1種含む合金を主に除去することにより、メッキ異常を抑制でき、さらにエポキシ接着剤やACFなどの接着剤との接着性が向上することが考えられる。

【実施例】

【0060】

以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。但し、本発明は実施例により制限されるものでない。

【0061】

物性評価は以下の方法に従って行った。

1) ポリイミドフィルムのガラス転移温度(T<sub>g</sub>): 動的粘弾性法により、tan $\delta$ のピーク値から求めた(引張り法、周波数6.28rad/秒、昇温速度10 $^{\circ}$ /分)。

2) ポリイミドフィルムの線膨張係数(50~200 $\times 10^{-6}$ ): TMA法により、20~200 $^{\circ}$ C平均線膨張係数を測定した(引張り法、昇温速度5 $^{\circ}$ /分)。

【0062】

3) ポリイミドフィルムの絶縁破壊電圧: ASTM・D149に準拠(電圧を1000V/秒の速度で上昇させ、絶縁破壊が起こった電圧を測定した)。ポリイミドの厚さが50 $\mu$ mまでは空中、50 $\mu$ mよりも厚い場合は油中で測定した。

4) 金属箔積層ポリイミドフィルムの線間絶縁抵抗・体積抵抗: JIS・C6471に準拠して測定した。

5) ポリイミドフィルムの機械的特性

・引張強度: ASTM・D882に準拠して測定した(クロスヘッド速度50mm/分)

。

・伸び率: ASTM・D882に準拠して測定した(クロスヘッド速度50mm/分)。

・引張弾性率: ASTM・D882に準拠して測定した(クロスヘッド速度5mm/分)

。

【0063】

(参考例1: ポリイミドS1の製造)

N-メチル-2-ピロリドン中でパラフェニレンジアミン(PPD)と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)とを1000:998のモル比でモノマ-濃度が18%(重量%、以下同じ)になるように加え、50 $^{\circ}$ Cで3時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液の25 $^{\circ}$ Cにおける溶液粘度は、約1680ポイズであった。

【0064】

(参考例2: ポリイミドS2の製造)

N-メチル-2-ピロリドン中で1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)と2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA

10

20

30

40

50

) および 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) とを 1000 : 200 : 800 のモル比で加え、モノマ - 濃度が 18% になるように、またトリフェニルホスフェ - トをモノマ - 重量に対して 0.5 重量% 加え、40 で 3 時間反応させた。得られたポリアミック酸溶液の 25 における溶液粘度は、約 1680 ポイズであった。

#### 【0065】

(参考例 3 : ポリイミドフィルム A1 の製造)

三層押し出し成形用ダイス (マルチマニホ - ルド型ダイス) を設けた製膜装置を使用し、参考例 1 及び参考例 2 で得たポリアミック酸溶液を三層押し出しダイスの厚みを変えて金属製支持体上に流延し、140 の熱風で連続的に乾燥した後、剥離して自己支持性フィルムを形成した。この自己支持性フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で 150 から 450 まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行って、長尺状の三層ポリイミドフィルムをロールに巻き取った。

得られた三層ポリイミドフィルム (層構成 : S2 / S1 / S2) の特性を評価した。

- ・ 厚み構成 : 4  $\mu$ m / 17  $\mu$ m / 4  $\mu$ m (合計 25  $\mu$ m)
- ・ S2 層のガラス転移温度 : 240
- ・ S1 層のガラス転移温度 : 340 以上で、明確な温度は確認できなかった。
- ・ 線膨張係数 (50 ~ 200 ) : MD 19 ppm / , TD 17 ppm /
- ・ 機械的特性

- 1) 引張強度 : MD, TD 520 MPa
- 2) 伸び率 : MD, TD 100%
- 3) 引張弾性率 : MD, TD 7100 MPa

・ 電気的特性

- 1) 絶縁破壊電圧 : 7.2 kV
- 2) 誘電率 (1 GHz) : 3.20
- 3) 誘電正接 (1 GHz) : 0.0047

#### 【0066】

(実施例 1 : キャリア付き銅箔を用いてセミアディティブ法で回路形成する方法)

ロール巻きした日本電解製キャリア付き銅箔 (YSNAP - 3B : キャリア厚 18  $\mu$ m、薄銅箔 3  $\mu$ m) と、ダブルベルトプレス直前のインラインで 200 の熱風で 30 秒間加熱して予熱した参考例 3 で製造のポリイミドフィルム A1 (S2 / S1 / S2 の 3 層構造) と、ユープレックス S (宇部興産社製、ポリイミドフィルム、25  $\mu$ m) とを積層し、加熱ゾ - ンの温度 (最高加熱温度 : 330、冷却ゾ - ンの温度 (最低冷却温度 : 180)、連続的に圧着圧力 : 3.9 MPa、圧着時間 2 分で、連続的に熱圧着 - 冷却して積層して、ロール巻状片面にキャリア付き銅箔を積層したポリイミドフィルム (幅 : 540 mm、長さ : 1000 m) を巻き取りロールに巻き取った。

#### 【0067】

(Ni - Cr シード層除去剤による洗浄)

ロール巻状片面にキャリア付き銅箔を積層したポリイミドフィルムより、10.5 x 25 cm 角の試料を切り出し、キャリア箔を剥がした。

キャリア箔を剥がした銅箔積層したポリイミドフィルムの銅箔をハーフエッチ液として荏原ユーザライト製 DP - 200 を用いて 25 . 3 分間浸漬し、銅箔厚みを 1  $\mu$ m にした。

ハーフエッチング処理した銅箔上にドライフィルムタイプのネガ型フォトレジスト (旭化成製 SPG - 152) を 110 の熱ロールでラミネートした後、回路形成部位 (配線パターン) 以外を露光し、1% 炭酸ソーダ水溶液で 30 . 20 秒間スプレー現像して未露光部のレジストを除去し、薄銅箔の露出部を脱脂・酸洗したのち、硫酸銅めっき浴中で薄銅箔をカソード電極として 2 A / dm<sup>2</sup> の電流密度で 25、30 分間電解銅めっきを行ない、銅メッキ 10  $\mu$ m 厚みのパターンメッキを行なった。続いて、2% 苛性ソーダ水溶液を 42 で 15 秒間スプレー処理して、レジスト層を剥離した後、フラッシュエッチ

10

20

30

40

50

ング液（旭電化工業製AD-305E）で30・20秒間スプレー処理し不要な部位の薄膜銅を除去した。Ni-Crシード層除去液である日本化学産業製FLICKER-MHに45・5分間、浸漬し、SHIPLEY製ティンポジットLT-34Hを用いて80・4分間、銅配線に錫メッキを行なった。銅配線は30 $\mu$ mピッチである。

得られた錫メッキした銅配線ポリイミドフィルムの錫メッキした銅配線と、配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルム表面を、金属顕微鏡（レンズ倍率：500倍）で、画像を撮影し、画像を図3に示す。図3より、配線間の銅箔を除去したポリイミドの表面はきれいで、銅配線と配線間の銅箔を除去したポリイミドとの接合部及び配線間の銅箔を除去したポリイミドの表面で、錫めっきによる金属の異常析出の発生が確認できなかった。

【0068】

ロ-ル巻状片面銅箔積層ポリイミドフィルムから、10 $\times$ 10cmの大きさの試料を切り出し、切り出した試料を銅のエッチング液である塩化第二鉄溶液（室温）中に20分間浸漬させ、銅箔を完全にエッチングにより除去した後に水洗し、その後Ni-Crシード層除去剤であるFLICKER-MH（日本化学産業社製）（温度30 $^{\circ}$ C）溶液中に、20分間浸漬して、水洗を行い、さらに5重量%のNaOH水溶液（温度：50 $^{\circ}$ C）に1分間浸漬し、3容量%塩酸水溶液（室温：約20 $^{\circ}$ C）で30秒浸漬し、Ni-Crシード層除去剤により洗浄した銅エッチング除去したポリイミドフィルムを得た。

【0069】

（実施例2：キャリア付銅箔を用いてサブトラクティブ法で回路形成する方法）

実施例1で製造したロ-ル巻状片面にキャリア付き銅箔を積層したポリイミドフィルムを用いて、10.5 $\times$ 25cm角の試料を切り出し、キャリア銅箔を剥がした。ポリイミドフィルに積層した銅箔を脱脂・酸洗したのち、硫酸銅めっき浴中で銅箔をカソード電極として2A/dm<sup>2</sup>の電流密度で25 $^{\circ}$ Cで、銅の総厚みが9 $\mu$ mになるように、20分間電解銅めっきを行なった。銅メッキ上にドライフィルムタイプのネガ型フォトレジスト（旭化成製UFG-072）を110 $^{\circ}$ Cの熱ロールでラミネートした後、回路形成部位を露光し、1%炭酸ソーダ水溶液で30・20秒間スプレー現像して未露光部のレジストを除去し、銅メッキ及び銅箔の露出部を塩化第二鉄溶液によって50・15秒間スプレーエッチングし、回路部（40 $\mu$ mピッチの配線パターン）を形成した。続いて、2%苛性ソーダ水溶液を42 $^{\circ}$ Cで15秒間スプレー処理してレジストを剥離した後、Ni-Crシード層除去剤ある日本化学産業製FLICKER-MHに45・5分間、浸漬し、SHIPLEY製ティンポジットLT-34Hを用いて80・4分間、銅配線に錫メッキを行なった

得られた錫メッキした銅配線ポリイミドフィルムの銅配線と、配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルム表面を、金属顕微鏡（レンズ倍率：500倍）を用いて、実施例1と同様に観察した。

配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルムの表面は、実施例1と同様にきれいで、銅配線と配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルムとの接合部及び配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルムの表面で、錫めっきによる金属の異常析出の発生が目視で確認できなかった。

【0070】

（比較例1）

実施例1において、銅エッチング除去した銅配線ポリイミドフィルムをNi-Crシード層除去剤による洗浄を行う工程のみを除き、銅配線ポリイミドフィルムを作製した。

得られた錫メッキした銅配線ポリイミドフィルムの錫メッキした銅配線と、配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルム表面を、金属顕微鏡（測定倍率：500倍）で、画像を撮影し、画像を図4に示す。図4より、銅配線と配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルムとの接合部及び配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルムの表面で、錫めっきによる金属の異常析出の発生が確認できた。

【0071】

（比較例2）

10

20

30

40

50

実施例 2 において、銅エッチング除去した銅配線ポリイミドフィルムを Ni - Cr シード層除去剤による洗浄を行う工程のみを除き、銅配線ポリイミドフィルムを作製した。錫メッキを行い、得られた錫メッキした銅配線ポリイミドフィルムを、金属顕微鏡（測定倍率：500倍）を用いて、銅配線と、配線間の銅箔を除去したポリイミドフィルム表面を観察した。

比較例 1 と同様に、銅配線と配線間の銅箔を除去したポリイミドとの接合部で、錫めっきによる金属の異常析出の発生が多数、確認できた。

【0072】

図 3 と図 4 との図番 2 4 として示す錫メッキされた銅配線と銅箔を除去したポリイミド表面との境界部を観察すると、図 3 では直線状であり、メッキが正常に行なわれているが、図 4 では直線部分はほとんど認められずいびつな形状であり、メッキが正常に行なわれていないことが判る。

10

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、サブトラクティブ法により銅配線ポリイミドフィルムの製造工程の一例を説明する工程図である。

【図 2】キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルムを用いて、セミアディティブ法により銅配線ポリイミドフィルム製造工程の一例を説明する工程図である。

【図 3】本発明の実施例 1 の錫メッキした銅配線ポリイミドフィルム表面の金属顕微鏡により得た画像である。

20

【図 4】本発明の比較例 1 の錫メッキした銅配線ポリイミドフィルム表面の金属顕微鏡により得た画像である。

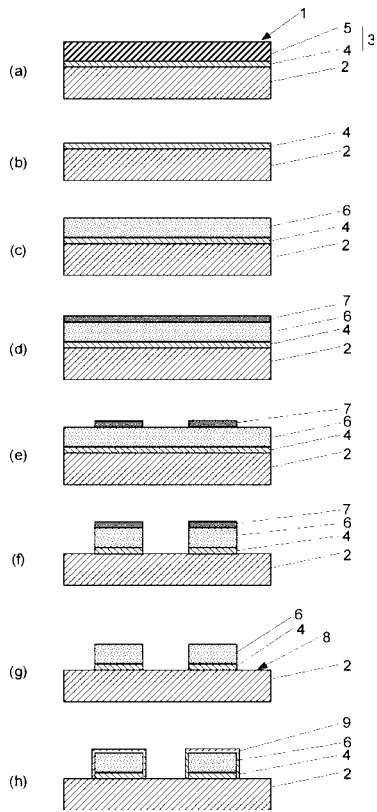
【符号の説明】

【0074】

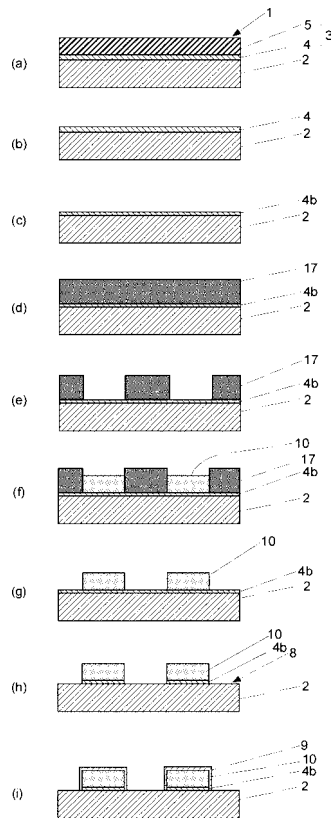
- 1：キャリア付き銅箔積層ポリイミドフィルム、
- 2：ポリイミドフィルム、
- 3：キャリア付き銅箔、
- 4：銅箔、4 b：薄膜化処理後（ハーフエッチング後）の銅箔、
- 5：キャリア、
- 6, 10：銅メッキ、
- 7, 17：フォトレジスト層、
- 8：銅箔が除去されて現れるポリイミドフィルム表面、
- 9：金属メッキ、
- 21：錫メッキされた銅配線、
- 22：銅箔を除去したポリイミドフィルム表面、
- 23：錫メッキの異常析出部。
- 24：錫メッキされた銅配線と銅箔を除去したポリイミドフィルム表面との境界。

30

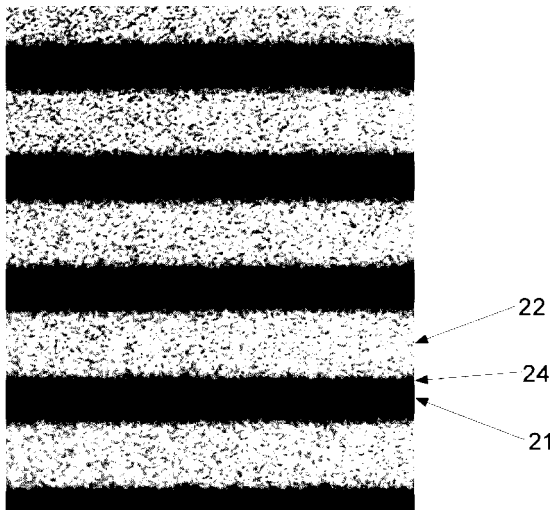
【 図 1 】



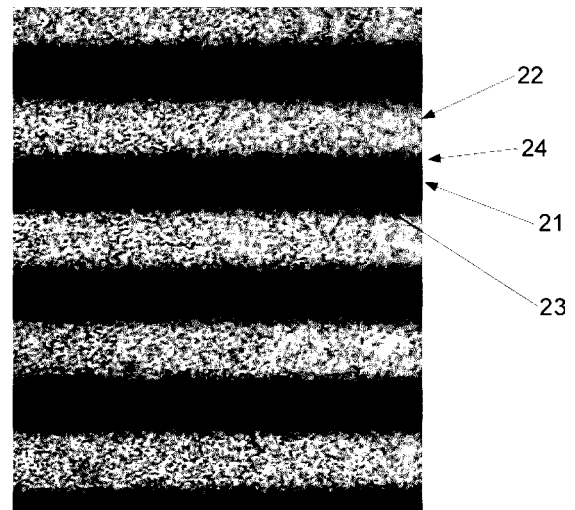
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 飯泉 暢

山口県宇部市大字小串1978番地の10  
カル工場内

宇部興産株式会社 宇部ケミ

審査官 岡 由季子

(56)参考文献 特開2003-234558(JP,A)

特開2003-282651(JP,A)

特開2005-57077(JP,A)

特開2000-141542(JP,A)

特開平5-167220(JP,A)

特開2002-316386(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K 3/00 - 3/38