

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4274824号  
(P4274824)

(45) 発行日 平成21年6月10日(2009.6.10)

(24) 登録日 平成21年3月13日(2009.3.13)

(51) Int. Cl. F I  
**B 3 2 B** 7/02 (2006.01) B 3 2 B 7/02  
**H 0 5 K** 1/03 (2006.01) H 0 5 K 1/03 G 1 0 N  
**H 0 5 K** 3/00 (2006.01) H 0 5 K 3/00 R

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-70696 (P2003-70696)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成15年3月14日(2003.3.14)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2004-276401 (P2004-276401A)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(43) 公開日	平成16年10月7日(2004.10.7)	(72) 発明者	田中 滋
審査請求日	平成18年1月26日(2006.1.26)		大阪府摂津市鳥飼西5-5-35
		(72) 発明者	西中 賢
			滋賀県大津市下坂本1-8-1
		(72) 発明者	伊藤 卓
			滋賀県大津市仰木の里4-7-15
		(72) 発明者	村上 睦明
			大阪府摂津市鳥飼西5-5-32
		審査官	加藤 浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂フィルム、積層体及び、それを用いてなるプリント配線板とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属箔を用いたレプリカ法により表面処理を行った樹脂表面を、過マンガン酸塩、有機アルカリ化合物を含む水溶性液体、あるいは有機溶剤で処理することにより、算術平均粗さのカットオフ値0.002mmで測定した値Ra1が、0.05µm以上1µm以下であり、カットオフ値0.1mmで測定した値Ra2との比Ra1/Ra2が0.4以上1以下とした、表面形状を少なくともも片面に有するポリイミド樹脂フィルムの表面に、無電解めっき銅を施す工程を少なくとも含むプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の表面形状を有する樹脂フィルム、それを用いてなる積層体及びプリント配線板、その製造方法に関するものである。更に詳しくは、金属からなる導体層との接着性や耐熱性が要求されるフレキシブルプリント配線板(FPC)やビルドアップ回路基板等のプリント配線板の製造に好適に用いることができる樹脂フィルム、それを用いてなる積層体及びプリント配線板、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の高機能化、小型化に伴い、それらに用いられる電子部品に対して、小型化、高速化、軽量化、高密度化、高信頼化等が求められてきている。そのため半導体素子

パッケージ方法やそれらを実装する配線材料または配線部品も、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められるようになってきた。そのため、最近では、配線板が多層化されるとともに、導体回路形成をする方法として、アディティブ法が採用されてきている。アディティブ法とは、基板上に無電解めっき等のめっきにより導体回路を形成する方法であり、高密度パターン形成に好適な方法である。しかしながら、更なる配線板の配線幅の細線化にともなって、金属からなる導体回路と樹脂組成物からなる基板との接着性が問題となってきている。

#### 【0003】

めっきにより形成される金属と樹脂組成物からなる基板との接着性を確実にするために、樹脂組成物の表面を粗化することで接着性を改善する方法としてめっきを形成する表面を算術平均粗さ  $R_a$  が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲で粗化する方法で金属と樹脂界面の接着強度が  $10 \text{N/cm}$  以上と強固に接着できる無電解めっき用フィルム状接着剤があるが（例えば特許文献1を参照）、これは回路配線の配線幅/配線間隔（以下、 $L/S$  と称する。）が大きい場合には問題にはならないが、今後の更なる細線化の要求に対して不十分である。たとえば、 $L/S$  が  $30 \mu\text{m} / 30 \mu\text{m}$  以下と小さい場合、表面粗度が大きいと、高密度の細線である回路線が基盤表面の凹凸の影響をうけるため、問題となる場合があった。

しかし、一般に、 $R_a$  を小さくすると接着強度は低下すると考えられているため、優れた接着性と微細配線を形成できる材料が強く求められている。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開平11-26933（段落番号006）

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、従来よりも小さな表面粗度を有する樹脂フィルムであるにもかかわらず、接着性にも優れ、微細配線が形成することが可能であり、更に耐熱性に優れたフレキシブルプリント配線板（FPC）やビルドアップ回路基板等の回路基板の製造に好適に用いることできる、樹脂フィルム、積層体及び、それを用いてなるプリント配線板とその製造方法を提供することである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を鋭意検討した結果、特定範囲の波長や高さを有する突起を、高密度に形成させた表面は、表面に形成された大部分の凹凸は、非常に微細であるにもかかわらず、接着性にも優れることを見出した。その結果、特定の表面形状を有する樹脂フィルムは、その表面上に形成された導体金属と優れた接着性を有しており、その結果、微細配線形成が可能なることを見だし、本発明を完成するに至った。

#### 【0007】

すなわち、本発明にかかる樹脂フィルムは、上記の課題を解決するために、以下の記述の要件を持つ事の特徴としている。

1) 金属箔を用いたレプリカ法により表面処理を行った樹脂表面を、過マンガン酸塩、有機アルカリ化合物を含む水溶性液体、あるいは有機溶剤で処理することにより、算術平均粗さのカットオフ値  $0.002 \text{mm}$  で測定した値  $R_{a1}$  が、 $0.05 \mu\text{m}$  以上  $1 \mu\text{m}$  以下であり、カットオフ値  $0.1 \text{mm}$  で測定した値  $R_{a2}$  との比  $R_{a1} / R_{a2}$  が  $0.4$  以上  $1$  以下とした、表面形状を少なくとも片面に有するポリイミド樹脂フィルムの表面に、無電解めっき銅を施す工程を少なくとも含むプリント配線板の製造方法。

#### 【0008】

本発明により、 $L/S$  の小さい、例えば、 $L/S$  が  $30 \mu\text{m} / 30 \mu\text{m}$  以下の微細配線を形成することが可能で、接着性にも優れ、更に耐熱性に優れたフレキシブルプリント配線板（FPC）やビルドアップ回路基板等の回路基板の製造に好適に用いることできる、樹脂フィルム、積層体及び、それを用いてなるプリント配線板とその製造方法を提供できる。

【 0 0 0 9 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、本発明の樹脂フィルムについて具体的に説明する。

【 0 0 1 0 】

本発明の樹脂フィルムに用いられる樹脂としては、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミド（アラミド）、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミド等が樹脂を含むことが耐熱性に優れる点で好ましく、電気的特性や機械的特性などの特性バランスに優れる点で特にポリイミド樹脂を含むことが好ましく、特に、微細な凹凸を形成させやすい点でガラス転移温度が150 以上300 以下の熱可塑性のポリイミド樹脂を含むことが好ましい。ガラス転移温度が150 未満であると、本発明の材料で製造されるプリント配線板は、耐熱性が損なわれる傾向にあり、また、300 以上であると、微細な凹凸をつけるために高温を必要とするなど加工性が損なわれる傾向にある。

10

【 0 0 1 1 】

上記の熱可塑性ポリイミド樹脂は、公知の方法で製造することができる。即ち、ポリイミドの前駆体物質であるポリアミド酸を、化学的に或いは熱的にイミド化することで得ることができる。本発明に用いられるポリイミド樹脂の前駆体物質であるポリアミド酸は、通常、少なくとも一種の酸二無水物と、少なくとも一種のジアミンとを出発物質とし、有機溶媒中に両者を実質的に等モル量、溶解させた後、温度等の反応条件を制御しながら重合が完了するまで攪拌することによって製造することができる。

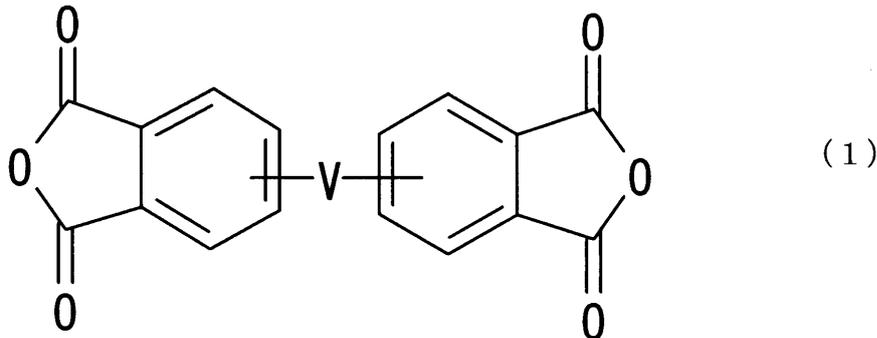
20

【 0 0 1 2 】

上記の酸二無水物としては、下記一般式（1）

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



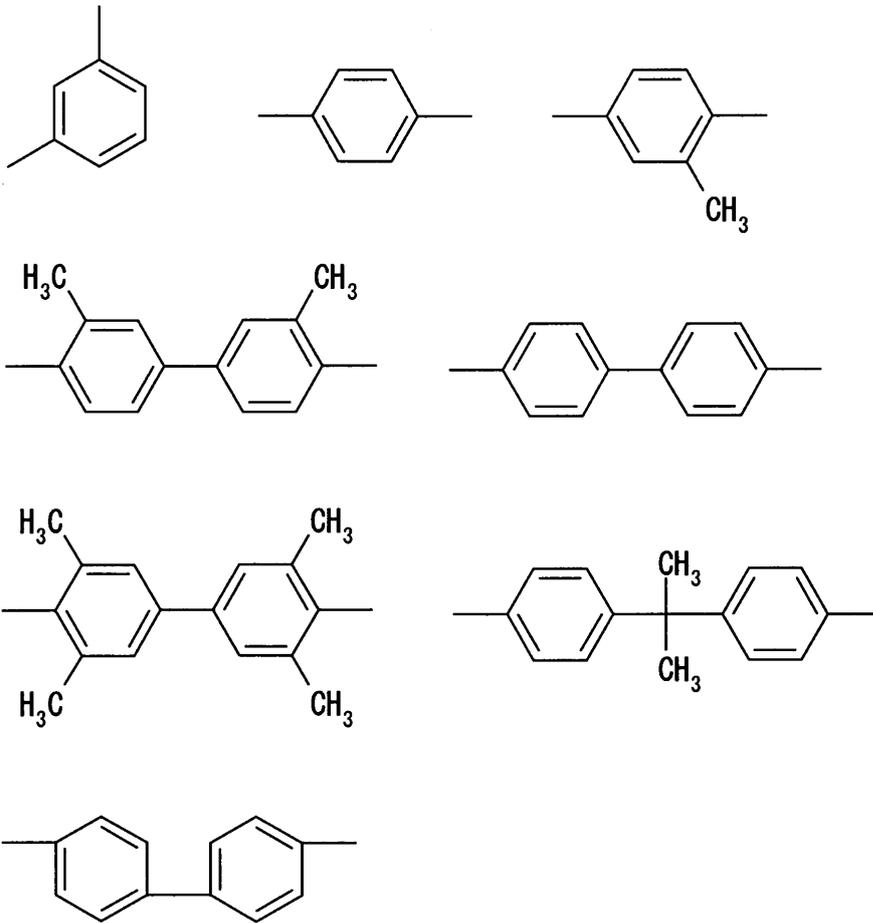
30

（式中Vは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-T-O-$ 、及び $-COO-T-OCO-$ から成る群より選択される2価の基であり、Tは2価の有機基。）で表される酸二無水物を用いることが、好適なガラス転移温度（あるいは軟化点という）を有するポリイミド樹脂が得られやすい点で好ましい。この中でも、特に、低吸水性や入手性に優れる点などから前記一般式（1）におけるTが、

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】

40



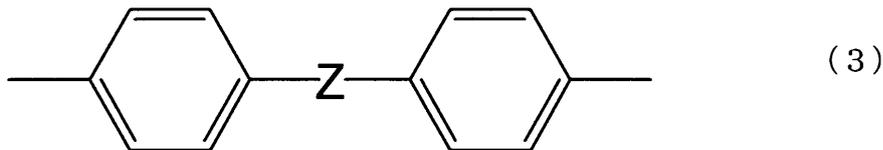
10

20

で表される基および一般式(2)

【0015】

【化3】



(3)

30

(式中、Zは、 $-C_QH_{2Q}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 及び $-S-$ から成る群より選択される二価の基であり、Qは1以上5以下の整数である。)で表される酸二無水物の群より選択される少なくとも一種の酸二無水物を用いることが好ましい。

【0016】

一般式(1)で表される酸二無水物としては、例えば以下のものが例示される。4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス無水フタル酸、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4,4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,3-トリメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,4-テトラメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,5-ペンタメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,6-ヘキサメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)などを挙げることができる。

40

【0017】

前記酸二無水物の中でも、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス無水フタル酸、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,

50

3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物を用いると好適なガラス転移温度を有し、また、低吸水性や耐熱分解性等の耐熱性等の特性バランスのとれた熱可塑ポリイミド樹脂が得られるため、特に好ましい。

一般式(1)以外の酸二無水物としては、以下の酸二無水物が例示できる。ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、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、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン酸二無水物、4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p - フェニレンジフタル酸無水物などが挙げられるが、これに限定されない。

【0018】

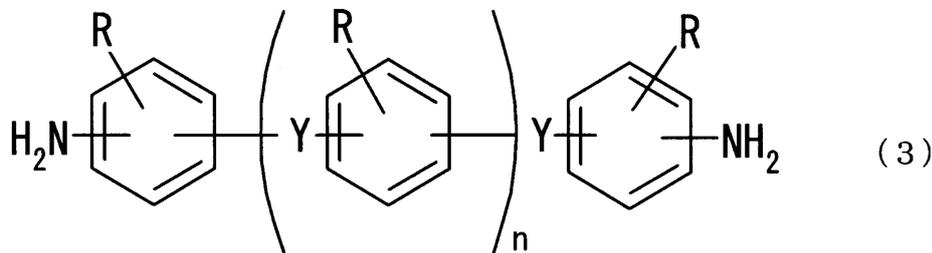
これら酸二無水物は、一種のみ用いてもよく、また二種以上を任意の割合で併用してもよい。

【0019】

前記ポリイミド樹脂は、ジアミン成分として下記一般式(3)

【0020】

【化4】



(式中、Yは、-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-NHCO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(=O)O-、または単結合を示す。R<sub>2</sub>は、水素、ハロゲン基または炭素数1~4のアルキル基、m及びrは1以上5以下の整数である。)で表される少なくとも1種類のジアミンを用いて得られるポリイミド樹脂であることが軟化点(またはガラス転移温度)を制御しやすい、耐熱性に優れる、低吸水性のポリイミド樹脂が得られやすい点で好ましい。

【0021】

前述ポリイミド樹脂には、接着性や耐熱性、加工性等の諸特性を改善させるために、耐熱性や低吸湿性等の諸特性を損なわない範囲でエポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂や高分子鎖の側鎖または末端にアリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子を単独または適宜組み合わせることで混合することが可能である。

【0022】

本発明の樹脂フィルムは、算術平均粗さのカットオフ値0.002mmで測定した値Ra1が、0.05μm以上1μm以下であり、カットオフ値0.1mmで測定した値Ra2との比Ra1/Ra2が0.4以上1以下である表面形状を少なくとも片面に有する。

【0023】

本発明の算術平均粗さRaとは、JIS B 0601(平成6年2月1日改正版)に定義されている。特に本発明の算術平均粗さRaの数値は、光干渉式の表面構造解析装置で表面を観察により求められた数値を示す。本発明のカットオフ値とは、上記JIS B

10

20

30

40

50

0601に記載されているが、断面曲線(実測データ)から粗さ曲線を得る際に設定する波長を示す。即ち、カットオフ値が0.002mmで測定した値Raとは、実測データから0.002mmよりも長い波長を有する凹凸を除去した粗さ曲線から算出された算術平均粗さである。従って、0.002mmよりも短い波長を有する凹凸が存在しない場合は、カットオフ値が0.002mmで測定した値Raは、0µmとなる。

【0024】

樹脂の表面に凹凸を形成する方法として、サンドブラスト加工、研磨加工等を樹脂の一部を物理的に削り取る方法が好ましく使用できる。樹脂が熱可塑性を有する場合は、エンボス加工も好ましく用いることができる。エンボス加工は樹脂のガラス転移温度(または軟化点)以上の温度で、表面に凹凸を形成した金属材料に樹脂を接触させることにより、樹脂表面に凹凸を形成することが可能となる。この際、加熱、加圧を伴うことが好ましく、適切な凹凸が形成できる条件で加工することが好ましい。また、金属箔の粗化面を樹脂フィルムに接触させた後、樹脂の軟化点以上の温度でプレス法などで金属を加熱圧着し、後で金属箔を化学的あるいは引き剥がす等の物理的で除去する、レプリカ法と呼ばれる方法も好ましく用いることができる。

10

【0025】

その他の方法として、樹脂フィルムを製造する場合に樹脂に微小な粒子を混合してフィルム化する方法などが挙げられる。

【0026】

何れの方法であっても、サンドブラスト加工、研磨加工も適切な凹凸が形成できる条件で加工することが好ましい。

20

【0027】

また、本発明の表面処理として、樹脂の表層を一部除去する樹脂の表面処理も好ましく適用できる。この表面処理方法は樹脂の表面の適度な厚みを溶解させることを目的としており、それにより金属との接着性を高めることが可能である。このことは、理由は定かでないが、この表面処理により、樹脂表面に凹凸が形成されるか、および/または、樹脂の表層を溶解により除去することにより化学構造の変化が生じ、無電解めっきとの接着性に良い影響を与えると推察している。ここで「一部除去する」とは樹脂の表層全体が均一に除去される状態、または表層が不均一に、即ち島状に除去されるまたは島状に表層が残る状態を表わす。

30

【0028】

具体的に樹脂の表層を一部除去する表面処理としては、コロナ放電、大気圧プラズマ、真空プラズマ、電子線、レーザー、RIE等の気相で処理する方法、また樹脂を溶解する液体により処理する液相処理が挙げられる。これらの処理には、樹脂表面に微小な凹凸面を形成し強固に無電解めっき皮膜を接着する効果があるとともに、樹脂表面を化学的に活性化させる効果があると考えている。これらの処理のうち、コロナ放電、大気圧プラズマ、真空プラズマ、電子線の気相で処理する方法、および液相処理する方法が工業的に簡便であり好ましく実施される。また、液相処理は樹脂を溶解させ、本発明の目的を達成するものであれば特に限定されない。具体的には広く工業的に、特にプリント配線板製造におけるデスマア工程や樹脂のエッチングに使用されている過マンガン酸塩、有機アルカリ化合物を含む水溶性液体、あるいは有機溶剤等が好ましく使用される。特に樹脂がポリイミド樹脂の場合、溶解する有機溶剤としてはアミド系溶媒すなわちN,N-ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N,N-ジメチルフォルムアミドが特に好ましく用いられる。

40

【0029】

以上、樹脂の表面処理方法について、「樹脂の表面に凹凸を形成する表面処理」、「樹脂の表層を一部除去する表面処理」に分けて、その具体的方法とともに説明したが、これらを組み合わせることも効果があることも見出した。具体的には「樹脂の表面に凹凸を形成する表面処理」と「樹脂の表層を一部除去する表面処理」を併用することであり、種々組み合わせに効果がある。この中で「樹脂の表面に凹凸を形成する表面処理」と樹脂を溶解

50

させる液相処理を併用することに特に効果があり、その中でも金属箔を用いた表面処理を行った樹脂表面を過マンガン酸塩または有機アルカリ化合物、有機溶剤で処理することは特に効果的である。

#### 【0030】

いずれの方法であっても、算術平均粗さのカットオフ値 $0.002\text{ mm}$ で測定した値 $Ra_1$ が、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、カットオフ値 $0.1\text{ mm}$ で測定した値 $Ra_2$ との比 $Ra_1/Ra_2$ が $0.4$ 以上 $1$ 以下に制御して行うことが肝要であり、好ましくは、 $Ra_1$ が $0.1$ 以上 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $Ra_1/Ra_2$ が $0.5$ 以上 $1$ 以下であり、特に、 $Ra_1$ が $0.2$ 以上 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $Ra_1/Ra_2$ が $0.6$ 以上 $1$ 以下が好ましい。ここで、 $Ra_2$ は、 $100\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい凹凸を除去した数値であるが、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の波長を有する凹凸は、表面形状観察時のサンプルのセッティング時に発生するのフィルムのしわや、カールが大きな割合を占めると考えられ、フィルム本来の凹凸でない凹凸を除去するために好適であると考えて設定した数値である。一方、 $Ra_1$ は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ を超える凹凸を除去した数値であるが、本発明者らは、これらが多くなると、例えば、 $L/S$ が $30\text{ }\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}/10\text{ }\mu\text{m}$ といった微細配線を形成する場合、配線形成性が低下する傾向があることを見出した。さらに、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凹凸は、ある程度の高さがないと、すなわち、算術平均粗さ数値が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下でないと接着性が低下する傾向があることも見出した。

10

#### 【0031】

すなわち、 $Ra_1/Ra_2$ の比が $0.4$ 未満であると、 $2\text{ }\mu\text{m}$ を超え、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の波長を有する凹凸が多いため、微細な回路を形成することが困難となる。また $Ra_1/Ra_2$ が $1$ を超えることはないが、 $1$ に近いほど $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の波長を有する微細な凹凸を多く有する表面であるため、微細配線を形成することができる表面として好ましい。また、 $Ra_1$ が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると形成された凹凸の高さが不十分であり接着性に劣ることになり、 $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えると逆に凹凸の高さが大きくなりすぎて微細な回路を形成することが困難となる。

20

#### 【0032】

表面形状を上記の範囲とするためには、用いられる樹脂フィルムに適した加工条件で表面形状を形成することが重要となる。

#### 【0033】

例えば、薬液により樹脂表面の一部を溶解する場合には、用いられる樹脂フィルムに合わせて、薬液の種類、濃度、及び、複数の薬液の組み合わせ等の加工用の材料や、薬液による処理温度、処理時間等の加工条件をそれぞれ選択することが必要であるが、特に樹脂フィルムの特性に合わせて、加工に用いる材料と条件の組み合わせることが重要である。

30

#### 【0034】

また樹脂フィルムが熱可塑性を有している場合は、エンボス加工やレプリカ法により微細な凹凸を形成することが好適である。レプリカ法であれば、使用する金属の種類や（表面粗度、表面形状等の加工用の材料や、プレス時の温度、圧力、時間等の加工条件をそれぞれ選択することが必要であるが、特に、熱可塑性の樹脂フィルムの特性に合わせて、加工に用いる材料と条件の組み合わせることが重要である。また、熱可塑性樹脂を用いてエンボス加工や、レプリカ法で微細な凹凸表面を形成する場合は、金属ロールや金属箔と、好適な凹凸を有する金属ロールや銅箔を使用することは当然であるが、好適な表面形状を形成するためには、熱可塑性樹脂材料に金属ロールや金属箔をプレス時の温度や圧力が特に重要である。

40

#### 【0035】

具体的には、プレス温度は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度の $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ~  $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ~  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  の範囲。圧力は線圧が $10\text{ kgf/cm}$  ~  $200\text{ kgf/cm}$ 、好ましくは $20\text{ kgf/cm}$  ~  $150\text{ kgf/cm}$ 、ライン速度は、 $0.5\text{ m/分}$  ~  $5\text{ m/分}$ 、好ましくは $1\text{ m/分}$  ~  $3\text{ m/分}$ 、の範囲で行うことがこのましいが、熱可塑性樹脂材料の特性（加熱による樹脂の流動性や、ガラス転移温度、加熱時の弾性率）に合

50

わせて好適な条件を設定することが重要である。

【0036】

本発明の樹脂フィルムは、特定の表面を有する樹脂フィルムの機械的特性や耐熱性、加工性などの諸特性を補うなどの目的で多層樹脂フィルムとすることも可能である。多層樹脂フィルムとする場合、絶縁特性、熱的特性、機械的特性などの諸特性の特性バランスに優れる点で全層にポリイミド樹脂を含むことが好ましい。

【0037】

接着層の積層性を付与するために、本発明の表面形状を有する面と反対側の面に、本発明の表面を有する樹脂よりも低い軟化点あるいは融点を有する樹脂層を有することも可能である。

10

【0038】

本発明の樹脂フィルムの特定の表面形状を有する表面に、導体層となる金属層を形成方法としては、特に限定されないが、無電解めっき法、電気めっき法等の湿式めっき方法やスパッター法や蒸着法等の乾式めっき方法などが挙げられ、コスト的に優れる湿式めっき法が特に好ましい。あるいは、接着剤を介して金属箔を張り合わせても良い。

【0039】

本発明の樹脂フィルムの特定の表面形状を有する表面に、電子回路を形成する方法としては、表面全体に金属層を形成し、金属層の一部をエッチングにより除去して回路を形成する方法や、表面にめっきレジスト層を形成し露光現像したのちに、露出した本発明の表面上にめっきにより金属層を積層して、回路を形成を行う方法などが挙げられる。

20

【0040】

本発明の樹脂フィルムを使用して多層回路基板を製造することも可能である。多層回路基板の製造方法では、本発明の特定の表面形状を有する面と反対側の面に、該表面を有する樹脂よりも低い軟化点あるいは融点を有する樹脂層を有することを樹脂フィルムを用いることができる。すなわち、予め回路が形成された基板に本発明の表面に特定形状を有する樹脂よりも低い軟化点あるいは融点を有する樹脂層を接触させて、プレスあるいはラミネートにより加熱および加圧して圧着した後に、特定の形状を有する表面に回路を形成することにより製造することができる。

【0041】

次に、本発明の樹脂フィルム、積層体を用いたプリント配線板の製造法について説明する。プリント配線板の製造方法では、本発明の樹脂フィルムの特定の表面形状を有した表面に無電解めっき銅を施す。無電解めっきは、パラジウム触媒を用いる化学めっきあるいはパラジウム、カーボン等を用いるダイレクトプレーティングを用いることができる。さらに無電解めっき銅上にレジスト膜を形成し、露光、エッチングにより回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に無電解めっき膜が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンめっき法により回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の無電解めっき層をエッチングにより取り除いて回路を形成する。この方法はセミアディティブ法と呼ばれる方法である。

30

【0042】

前記方法の以外の方法として、以下のプリント配線板の製造方法も例示できる。まず上記と同様に、本発明の樹脂フィルムの特定の表面形状を有した表面に無電解めっき銅層を形成する。次に電解めっき銅を施し、電解銅めっき層表面にレジスト膜を形成し、露光工程、現像により回路の形成しない部分のレジスト膜を除去し、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成する。この方法は、サブストラクティブ法と呼ばれる方法である。

40

【0043】

上記方法において金属層の形成方法として、無電解めっきに代えてスパッター法を用いることも可能である。また、多層のプリント配線板を製造する場合は、表面に回路が形成されたポリイミドフィルム等の樹脂フィルムを基材とするフレキシブルプリント配線板、あるいはガラスエポキシ基ビスマレイミドトリアジン基板等のリジット基板等の基板上に

50

、熱可塑性あるいは熱硬化性の接着剤を介し、本発明の樹脂フィルムを、特定の表面形状を有する表面が外層になるように積層した後に前記のプリント配線板の製造方法と同様の方法で、本発明の樹脂フィルム上に回路を形成することも可能である。

#### 【0044】

前記の多層プリント配線板の製造方法において、本発明の樹脂フィルムを積層した後に、本発明の樹脂フィルム層を貫通して下層の配線板回路にいたるビアホールを形成することも可能である。ビアホールの形成は炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザー、パンチング、ドリリング等を用いた穴開け法によって行う。小さなビアホールを形成する場合レーザーを用いた穴開け法が好ましく使用される。ビアホールを形成後、ビアホール内部および周辺に出来た樹脂の熱による炭化物を主成分とするスミヤを除去するデスミア工程を実施する。このデスミア工程は公知の方法を利用でき過マンガン酸塩を用いるウェットプロセスやプラズマ等のドライデスミアを用いることも可能である。本発明の各種積層体はプリント配線板製造において広く用いられている過マンガン酸塩系デスミアプロセスに対する耐久性を有しており好ましく使用できる。次に、前記のプリント配線板の製造方法と同様の方法で樹脂層表面およびビアホール内部に無電解めっき銅を施した後に回路を形成する事が可能である。上記のビアホールの他に、下層の配線板回路も含めた積層体全体を貫通する、スルーホールと呼ばれる貫通穴を形成してもよい。

#### 【0045】

本発明にかかる樹脂フィルムでは、その表面に微細な凹凸を有しているため、例えばL/Sが10 $\mu$ m/10 $\mu$ m程度の微細回路を形成することも可能であり、また表面の凹凸が小さいにもかかわらず、その表面上に形成された導体層との接着性に優れている。それゆえ、上記従来のフィルム状接着剤で生じる問題点を十分に解消することが可能になり、その結果、フレキシブル配線板(FPC)やビルドアップ多層回路基板などの回路基板の製造に好適に用いることができる。なお、本発明にかかる樹脂フィルムには、その特性を低下させない限り、前述した以外の成分が含まれていてもよいことは言うまでもない。同様に、本発明にかかる樹脂フィルムにおいては、前述した以外の工程が含まれていてもよいことも言うまでもない。

#### 【0046】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。なお、実施例中の種々の積層体の作製、接着層の合成・作製、積層、無電解めっき、各種測定・評価は以下の方法で行った。

#### 【0047】

##### [非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法]

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物/p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)/p-フェニレンジアミン/4,4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で4/5/7/2の割合で合成したポリアミド酸の17wt%のDMF(N,N-ジメチルホルムアミド)溶液90gに無水酢酸17gとイソキノリン2gからなる転化剤を混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ700 $\mu$ mで流延塗布した。攪拌から脱泡までは0に冷却しながら行った。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を1104分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は30wt%であり、イミド化率は90%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300、400、500で各1分間加熱して厚さ25 $\mu$ mのポリイミドフィルムを製造した。

#### 【0048】

##### [熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法]

1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと3,3'-ジヒドロキシベンジジンモル比4:1でDMFに溶解し、攪拌しながら4,4'-(4,4'-イソプロピリデン

10

20

30

40

50

ジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)を酸二無水物とジアミンが等モルになるように添加、約1時間攪拌し、固形分濃度20wt%ポリアミド酸のDMF溶液を得た。

【0049】

[積層体の作製]

上記製造法で作製した非熱可塑性ポリイミドフィルムをコアフィルムとして用い、その片面に上記製造法で作製した熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMF溶液をグラビヤコーターを用いて塗布した。

【0050】

塗布後、加熱処理により溶媒乾燥、あるいはポリアミド酸のイミド化を行い、最終加熱温度390℃で非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる積層ポリイミドフィルムを作製した。尚、熱可塑性ポリイミド層の厚みは、乾燥イミド化後に4μmとなるように塗布量を調整した。この熱可塑性ポリイミド樹脂の単体のシートについて測定したガラス転移温度は、180℃であった。

【0051】

[無電解めっき方法]

下表に示すアトテック社製無電解めっきプロセスを用いて行った。

<無電解めっき条件>

【0052】

【表1】

工程名	液組成	処理温度	処理時間
クリナーコンデショナー	Cleaner Securiganth 902 40ml/l Cleaner Additive 902 3ml/l NaOH 20g/l	60℃	5分
水洗			
Pre Dip	Pre Dip Neoganth-B 20ml/l conc.H2SO4 1ml/l	室温	1分
Activator	Activator Neoganth 834conc. 40ml/l NaOH 4g/l H3BO3 5g/l	40℃	5分
水洗			
Reduction	Reducer Neoganth 1g/l NaOH 5g/l	室温	2分
水洗			
	BasicSolutionPrintoganth MSKDK 80ml/l CopperSolutionPrintoganthMSK 40ml/l Reducer Cu 14ml/l StabilizerPrintoganth MSKDK 3ml/l	32℃	15分

[電解銅めっき方法]

電解銅めっきは10%硫酸中で30秒間予備洗浄し、次に室温中で40分間めっきを行なった。電流密度は2A/dm<sup>2</sup>である。電解銅膜の厚さは10μmとした。

【0053】

[レジスト層の形成方法]

液状感光性めっきレジスト（日本合成ゴム（株）社製、THB320P）をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、所望のL/Sを有するレジストパターンを形成した。

【0054】

[表面形状の測定]

光波干渉式表面粗さ計ZYGOS社製NewView5030システムを用いて下記の条件で樹脂表面の算術平均粗さを測定した。

【0055】

（測定条件）

対物レンズ：50倍ミラウ      イメージズーム：2

FDA Res:Normal

解析条件：

Remove:Cylinder

Filter:High Pass

Filter Low Waven:0.002mm、及び0.1mm

[微細配線間の金属エッチング残渣の確認]

SEMEDX Type-N（日立製作所製）を使用して、配線間を観察し、金属元素のピークの有無を確認した。

【0056】

[接着強度の測定]

IPC TM-650-method.2.4.9に従い、パターン幅3mm、剥離角度90度、剥離速度50mm/minで測定した。

【0057】

（実施例1）

銅箔 BHY-22B-T（18 $\mu$ m、ジャパンエナジー社製）の粗化面（Ra2=0.28 $\mu$ m）を上記製造方法で作製した積層体の熱可塑性ポリイミド層に重ね合わせ、温度310、線圧20kgf/cm、線速1.5m/minの条件で熱ロールラミネートした。ラミネートした銅箔を塩酸/塩化第二鉄系エッチャントで完全に除去し、銅箔により粗化された樹脂表面を得た。次に、粗化された樹脂表面を過マンガン酸塩を用いた表面処理剤（デスマリア液という。）で下表に示した条件で処理し、表面が粗化された熱可塑性ポリイミド樹脂層を有する本発明の積層体を得た。

<デスマリアによる処理条件>

アトテック株式会社製過マンガン酸デスマリアシステムによる。詳細条件は下表に示す。

【0058】

【表2】

10

20

30

工程	液組成	処理温 度	処理 時間
膨潤	Swelling Dip Securiganth P 500ml/l NaOH 3g/l	60℃	2分
水洗			
マイクロエッチ	Concentrate Compact CP 550ml/l NaOH 40g/l	80℃	2分
水洗			
中和	ReductionSolutionSecuriganth P500 50ml/l conc.H2SO4 70ml/l	80℃	2分

得られた表面形状を観察しその結果を表3に示した。

続いて、粗化された表面に無電解銅めっきおよび電解銅めっきを行い厚さ18μmの銅層を形成し、その常温での接着強度を測定した。その結果を表3にしめした。

更に形成した銅めっき層上にレジストパターンを形成し、露出しためっき銅を塩酸/塩化第二鉄系エッチャントで除去することによりL/S=10μm/10μmの配線を形成した。形成した配線を光学顕微鏡で観察し回路形成を確認し、配線間の銅のエッチング残りの有無についても確認した。その結果を表3に示した。

【0061】

(実施例2)

銅箔をTQ-VLP(9μm、三井金属社製)の粗化面(Ra2=0.28μm)を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、表面の処理、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。

【0064】

(比較例1)

銅箔をF0-WS(9μm、古河電工社製)の粗化面(Ra2=0.23μm)を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、表面の処理、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。尚、使用した銅箔は、実施例1で使用した銅箔BHY22BTと比較して、Ra2はほぼ同じであったが、顕微鏡による目視では、波長の長い凹凸が多く存在していた。

【0065】

(比較例2)

上記製造方法で作製した積層体の熱可塑性ポリイミド層の表面を、デスマリア液で処理し、表面が粗化された熱可塑性ポリイミド樹脂層を有する積層体を得た。尚、デスマリア液の処理条件は、各工程における処理時間を5分とした以外は実施例1と同様な方法で行った。続いて、実施例1と同様の方法で、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。

【0066】

(比較例3)

エポキシ系樹脂材料 ABF-SH-9K(45μm、味の素ファインテクノ社製)を150で30分加熱した後に、樹脂表面をデスマリア液で処理し、更に170で30分で樹脂を硬化させ、表面が粗化された樹脂を得た。尚、デスマリア液の処理条件は、各工程における処理時間を10分とした以外は実施例1と同様な方法で行った。続いて、実施例1と同様の方法で、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

【 表 3 】

	R a 1 ( $\mu\text{m}$ )	R a 2 ( $\mu\text{m}$ )	R a 1 / R a 2	回路形成性		接着強度 (N / c m)
				金属	回路	
実施例1	0. 1 4	0. 2 3	0. 6 1	なし	○	1 2
実施例2	0. 1 9	0. 2 9	0. 6 6	なし	○	9
比較例1	0. 0 5 3	0. 2 8	0. 1 9	あり	×	7
比較例2	0. 0 1 3	0. 0 1 5	0. 8 9	なし	○	4
比較例3	0. 3 8	1. 0 9	0. 3 5	あり	×	1 1

回路：○ 配線のエッジ間が何れの場所でも $9\mu\text{m}$ 以上 $11\mu\text{m}$ 以下であった。× エッジ間が $9\mu\text{m}$ 以上 $11\mu\text{m}$ 以下の範囲外になる部分がある。

金属：× 銅のシグナルが観測された

10

【 0 0 6 8 】

【 発明の効果 】

少なくとも片面の算術平均粗さのカットオフ値 $0.002\text{mm}$ で測定した値 R a 1 が、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であり、カットオフ値 $0.1\text{mm}$ で測定した値 R a 2 との比 R a 1 / R a 2 が $0.4$ 以上 $1$ 以下である表面形状を有する樹脂フィルムは、その表面上に形成された導体金属と優れた接着性を有しており、しかも $L / S = 10\mu\text{m} / 10\mu\text{m}$ 程度の微細配線形成が可能であることから、本発明の樹脂フィルムで、接着性に優れ、更に耐熱性に優れたフレキシブルプリント配線板 ( F P C ) やビルドアップ回路基板等の回路基板の製造することができる。

20

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-060512(JP,A)  
特開平10-244765(JP,A)  
特開2001-233973(JP,A)  
特開2000-017444(JP,A)  
特開2002-307608(JP,A)  
特開2001-332864(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00  
H05K 1/03  
H05K 3/00