

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-101269

(P2005-101269A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>H05K 3/46</b>	H05K 3/46	4F100
<b>B32B 15/08</b>	H05K 3/46	5E346
	H05K 3/46	
	H05K 3/46	
	B32B 15/08	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-333076 (P2003-333076)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成15年9月25日(2003.9.25)	(72) 発明者	吉田 武史 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	森野 盛雄 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	前田 郷司 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	河原 恵造 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 絶縁層の厚み精度が高く、ひいては、伝送線路の特性インピーダンスが安定しており、温度サイクルが加えられた後も良好な高温高湿度下での接着信頼性を兼ね備え、半導体チップとの線膨張係数差が小さく、ベアチップ実装時の接続信頼性が高いインターポータ用多層プリント配線板の提供する。

【解決手段】 ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドからなるフィルムを基材とし、接着剤組成物として、ニトリル含有量が25～50重量%のニトリルブタジエンゴムと、一分子あたりエポキシ基を2個以上含有するエポキシ樹脂を必須成分とする樹脂組成物を用い、ビルドアップ構造、ないし一括積層構造にて多層プリント配線板を作製しインターポータとして使用する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

耐熱フィルムを接着剤を用いて積層することにより層間の絶縁層を形成してなる多層プリント配線板において、該耐熱フィルムが、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドからなるフィルムであり、かつ、該接着剤が、ニトリル含有量が25～50重量%のニトリルブタジエンゴムおよび一分子あたりエポキシ基を2個以上含有するエポキシからなる樹脂を必須成分とする樹脂組成物からなることを特徴とする多層プリント配線板。

## 【請求項 2】

多層プリント配線板が、順次積層型プロセスにより得られるものであることを特徴とする請求項1記載の多層プリント配線板。 10

## 【請求項 3】

多層プリント配線板が、一括積層型プロセスにより得られるものであることを特徴とする請求項1記載の多層プリント配線板。

## 【請求項 4】

多層プリント配線板の層間導通接続が導電ペーストによるものであることを特徴とする請求項1～3いずれかの1項に記載の多層プリント配線板。

## 【請求項 5】

多層プリント配線板の層間導通接続が、金属と金属の直接接合によるものである事を特徴とする請求項1～3いずれかの1項に記載の多層プリント配線板。 20

## 【請求項 6】

ポリイミドフィルムの酸素透過率が $20\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過率が $3\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上、かつ熱線膨張率が $12\text{ ppm}$ 以下あることを特徴とする請求項2～5いずれかの1項に記載の多層プリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、多層構造を有するプリント配線板に関し、さらに詳しくは、耐熱高分子フィルムを、接着剤を用いて積層する事により絶縁層を形成してなる多層プリント配線板に関するものである。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

多層構造を有するプリント配線板としては、ガラスクロス補強エポキシ樹脂と銅箔を順次積層し、貫通スルーホールにて導体による層間の接続を行うML-PWBと言われる多層プリント配線板が知られている。貫通スルーホールでは、層間導通接続の自由度が低く、また、特に必要のない層にも接続のための無駄なスペースが取られるために配線密度を十分に高めることができないという問題点がある。

【非特許文献1】藤平正気、藤森秀信、「多層配線板ステップ365」、工業調査会発行、ISBN4-7693-6070-3

## 【0003】

また、前述の多層プリント配線板をコアに用い、その表面に微細な回路層を積み上げ式に形成した、いわゆるビルドアップ多層配線板とが知られている。感光性のエポキシ樹脂を用いて層間導通接続用のビアホールを形成するフォトリソ法、あるいはレーザー加工を用いたレーザービアホールを開け、メッキにより層間導通接続と導体形成を行う技術である。かかる多層配線板を第一世代のビルドアップ多層配線板という。第一世代のビルドアップ多層配線板は、ビアホールの真上にビアホールを作ることが出来ないため、配線の自由度に、やや制約があるものであった。 40

## 【0004】

一方で、層間導通接続に導電ペーストを用いる多層プリント配線板が知られている。導電ペーストにより尖り山を作り、プリプレグを貫通させて層間導通接続を行うBit ( 50

R)法、アラミド不織布補強の半硬化エポキシシートにレーザーにより孔開けを行い、導電ペーストを詰め込んで層間導通接続を行うALIVH(R)法などは、任意の位置にビアホールを作ることが出来るため、第一世代のビルドアップ多層配線板に比較して配線自由度が高くなっている。しかしながら層間導通接続に導電ペーストを使用するため、層間の導通抵抗が高くなり、またマイグレーション発生による絶縁信頼性が下がるなどの新たな問題点を持つ物であった。これらの方法も、導体層を順次、一層ずつ形成し、積み上げて行くという意味でビルドアップ法に分類することが出来る。

#### 【0005】

第一世代のビルドアップ配線板において、ビアホールを電気メッキで埋め込んでしまうことにより、ビアホールの真上にビアホールを作製できるように改良された技術も提案されている。その他、ビルドアップ多層配線板には多種多様な材料プロセスが提案されている。ビルドアップ法においては従来の多層配線板に比較すれば、配線密度を高くすることが可能であるが、導体層の段数だけ加工サイクルを回す必要があるため工程が非常に煩雑で長くなるという欠点がある。これら従来のビルドアップ多層配線板については、独立行政法人工業所有権総合情報館の「ビルドアップ多層プリント配線板技術と市場概況」に極めて詳細な調査結果が掲載されている。

10

【非特許文献2】独立行政法人工業所有権総合情報館,「ビルドアップ多層プリント配線板技術と市場概況」,<http://www.ryutu.ncipi.go.jp/chart/dennki4/1/1-1.htm>

#### 【0006】

ビルドアッププリント配線板の問題点である加工プロセスが長いという点を解決するべく、ビルドアップ多層プリント配線板の各導電層に相当する回路を、あらかじめ独立に形成し、一括で積層してプリント配線板を作製する、いわゆる一括積層法に関する研究開発が盛んに行われている。(例えば、特開2001-160686号公報、特開2000-332369号公報に記載)

20

【特許文献1】特開2001-160686号公報

【特許文献2】特開2000-332369号公報

#### 【0007】

かかるビルドアッププリント配線板ないし一括積層法において、層間の絶縁層の厚みは伝送線路の特性インピーダンスに関与し、絶縁層の厚みが一定に保てないと、特に高周波領域においては信号の伝送を阻害をすることになる。また一括積層法においては絶縁基材の寸法安定性が層間の位置あわせ精度に直結する。これらの問題は従来より用いられてきたガラス繊維、ないしアラミッド繊維補強のエポキシ樹脂シートでは解決することが難しく、高精度を求められる分野に置いて、従来の層間絶縁材料であるエポキシ樹脂に代わる素材としてポリイミドフィルム等の耐熱高分子フィルムが注目されている。

30

#### 【0008】

ポリイミドフィルムは、その卓越した耐熱性や電気特性・機械的物性・寸法安定性などを有しているために、フレキシブルプリント配線板、TABテープ、半導体実装のための基材をはじめとする各種電子材料や産業機器、航空機などの高性能部品として広範な分野で用いられている。特に、昨今の高密度実装に伴う回路基板や半導体パッケージ用基材においては、信号伝送の高速化を図るために誘電率の低い絶縁樹脂を層間絶縁膜と使用することが主流となってきているが、ポリイミドはその代表的な絶縁材料の一つである。

40

#### 【0009】

通常、ポリイミドフィルムは、接着剤を用いて銅箔と貼り合わせたり、蒸着法、メッキ法、スパッタ法、又はキャスト法によりフィルム層と銅箔からなる積層板(銅箔付きポリイミドフィルム)に加工されたりして、フレキシブルプリント多層回路基板のベースフィルム(外層材や内層材)として使用される。

多層基板の層間絶縁材として用いられる場合には、ポリイミドフィルム自体は、エポキシの半硬化シートのように接着性を持たないため、なんらかの接着剤との組み合わせで用いられる。

50

## 【0010】

従来のポリイミドフィルムの表面の接着性に乏しいことが問題となっており、そのために接着剤を介して多層積層を行う場合、層間の接着信頼性が乏しく、そのままでは製品の不良が生じる原因となっていた。このため、ポリイミドフィルム表面の接着性を改善することを目的に、コロナ処理やプラズマ処理を施して使用することが提案されてきた。また、接着剤の選択が重要であり、ポリアミド樹脂とエポキシ樹脂を主構成成分とした接着剤を用いた技術が開示されている（例えば、特許文献3～8参照）。

【特許文献3】特開平9-289229号公報

【特許文献4】特開平9-289231号公報

【特許文献5】特開平9-298220号公報

【特許文献6】特開平9-321094号公報

【特許文献7】特開平10-84018号公報

【特許文献8】特開平10-109070号公報

10

## 【0011】

上記技術により、ポリイミドフィルムと銅箔との接着性は実用レベルが確保されたが、近年は、かかる多層基板の半導体パッケージ用基材用途への要求特性が高くなっており、従来のリードフレームを用いたICパッケージ同様の信頼性が求められるようになってきている。半導体パッケージの信頼性試験では高温高湿試験や冷熱衝撃試験など過酷な環境下での安定性が要求され、従来のポリイミドフィルム使用ではこれらの要求をクリアできないことが問題になってきている。

20

## 【0012】

かかる問題に対処するために、温度による寸法変化を抑えた特定のポリイミドフィルムに関する提案がなされている（特許文献9参照）。当該ポリイミドフィルムを用いて積層してなる多層基板に関しても例示されている。しかしながらプロセス自体はドリル孔開けによる旧来のML-PWBであり、接着剤の組成、ならびに、高温、高湿下での信頼性に関してはなんら開示されていない。

【特許文献9】特表平11-505184号公報

## 【0013】

上記特定のポリアミドイミドに従来公知の接着剤を組み合わせても接着性が充分でなく、高温、高湿下での信頼性に関しては市場要求を満たすレベルには到達せずその改善が強く囑望されていた。

30

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、絶縁層の厚み精度が高く、ひいては、伝送線路の特性インピーダンスが安定しており、温度サイクルが加えられた後も良好な高温高湿度下での接着信頼性を兼ね備え、さらに半導体チップとの線膨張係数差が小さく、ベアチップ実装時の接続信頼性が高いインターポーザ用多層プリント配線板を提供することを課題とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

40

## 【0015】

すなわち本発明は、耐熱フィルムを接着剤を用いて積層する事により層間の絶縁層を形成してなる多層プリント配線板において、該耐熱フィルムが、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドからなるフィルムであり、かつ、該接着剤が、ニトリル含有量が25～50重量%のニトリルブタジエンゴムと、一分子あたりエポキシ基を2個以上含有するエポキシ樹脂を必須成分とする樹脂組成物からなることを特徴とする多層プリント配線板である。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明では、特定の酸素透過率と水蒸気透過率を持ち、かつ熱線膨張率の低い特定構造

50

のポリイミドフィルムを用いており、多層基板を構成した場合の層間の位置精度が高く、ビアホール径を小さくできるため、高密度の配線を形成可能である。またフィルムの弾性率が高く、通常のプロセス温度範囲内では熱変形を起こさないことから、プレスにより積層した場合でも、層間の厚み精度を一定に保つことが可能であり、結果として特性インピーダンスのバラツキが少ない良好な伝送線路を形成可能である。本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミドの例に違わず、吸湿率においては、さほど低い値を示さない。しかしながら、水蒸気透過率が高いために、吸湿した水分がフィルム内に留まらず、フィルム端面等を通じて速やかに放出されるため、ポイドや膨れが生じにくい。

さらに本発明において用いられる特定組成の接着剤は、本発明に用いられるポリイミドフィルム、および銅箔と良好なる接着性を示し、フィルムの熱膨張に良く追従し、さらに、高い高温高湿度下での接着性を維持するため、これらの組み合わせが、結果として高温、高湿下での使用において高い信頼性を有する多層プリント配線板を実現するのである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

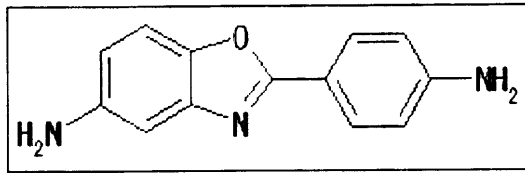
本発明において使用されるポリイミドは、具体的にはベンゾオキサゾール構造を有するジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類の縮合により得られるポリイミドが挙げられる。一般にポリイミドは、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸無水物を反応して得られるポリアミド酸溶液を、支持体に塗布・乾燥してグリーンフィルムと成し、さらに支持体上で、あるいは支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理することにより脱水閉環反応を行うことによって得られる。

20

【0018】

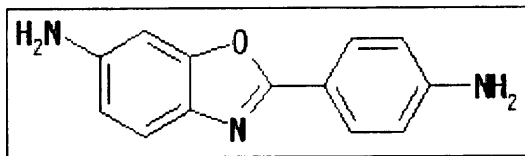
本発明におけるベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、具体的には以下のものが挙げられる。

【化 1】



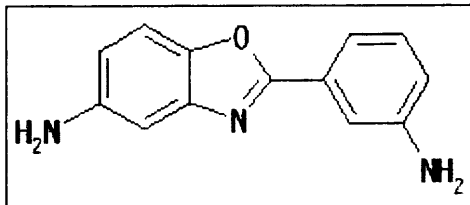
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、

10



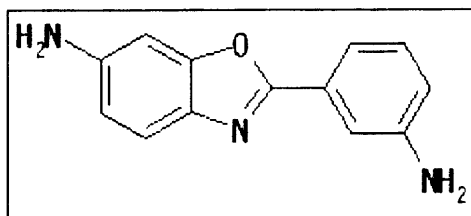
6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、

20



5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、

30

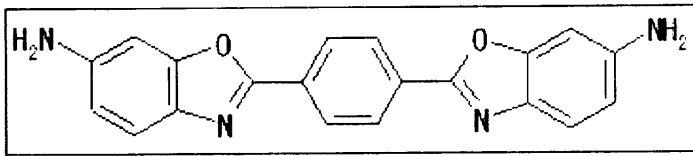


6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、

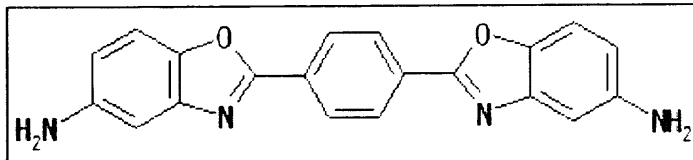
40

【 0 0 1 9 】

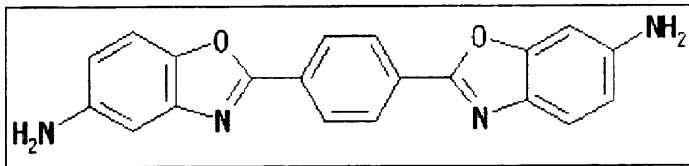
## 【化2】



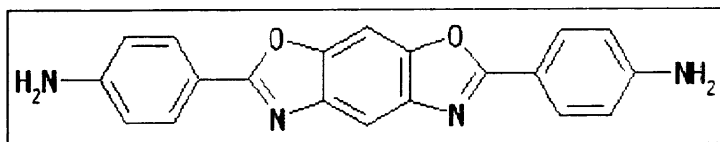
2, 2'-p- フェニレンビス(5-アミノベンズオキサゾール)、



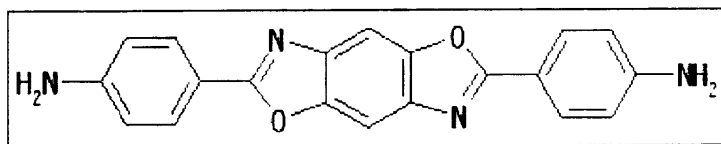
2, 2'-p- フェニレンビス(6-アミノベンズオキサゾール)、



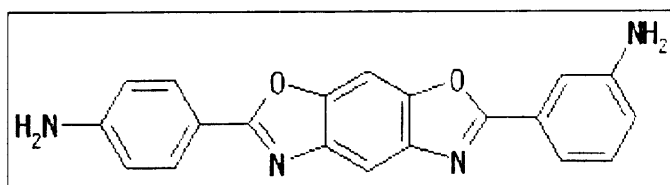
1-(5-アミノベンズオキサゾロ)-4-(6-アミノベンズオキサゾロ)ベンゼン、



2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、



2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール、



2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、

10

20

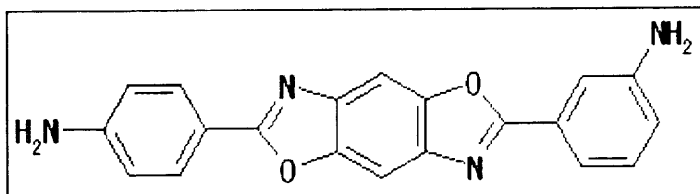
30

40

50

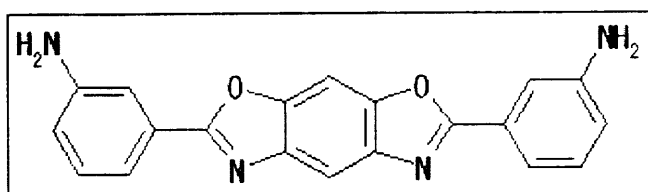
【 0 0 2 0 】

【 化 3 】



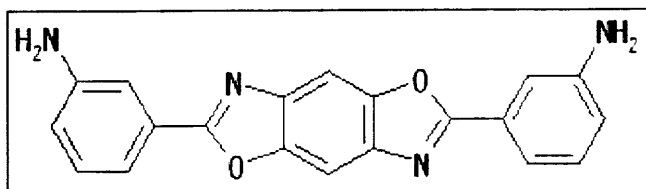
2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール、

10



2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、

20



2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール、

30

を例示することができる。該ジアミンは、単独であっても二種以上を用いることも可能である。

【 0 0 2 1 】

本発明においては、全ジアミンの30モル%以下であれば下記に例示されるベンゾオキサゾール構造を有しないジアミン類を一種または二種以上を併用しても構わない。例えば、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(3-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]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキド、3, 4'-ジアミノジフ

40

50



エニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3' - ジアミノ  
 ジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフ  
 エニルスルホン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノ  
 ン4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4'  
 - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス[4 - (4 -  
 アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フ  
 エニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,  
 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2 - ビス[4 - (4  
 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - 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 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパ  
 ン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3 - ビス[4  
 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノ  
 キシ)フェニル]ブタン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタ  
 ン、2, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2 - [4 - (4 -  
 アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェ  
 ニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]  
 プロパン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフ  
 エノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフ  
 エノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフ  
 エノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビ  
 ス(3 - 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  
 1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキ  
 シ)ピフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (4  
 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フ  
 エニル]スルホキシド、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]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ  
 )フェニル]エーテル、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベ  
 ンゼン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4 -  
 ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4' - ビス(3 - アミ  
 ノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フ  
 エニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、  
 3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ  
 )フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス[4 - (3 - ア  
 ミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェ  
 ニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2  
 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4' - ビス[3 -  
 (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[3 - (3  
 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[4 - (4 - ア  
 ミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4' - ビス[4 -  
 (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4  
 - {4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4 - ビス[4  
 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3  
 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ - , - ジメチルベンジル]ベンゼ  
 ン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ) - , -  
 ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - フルオロフェノキ  
 シ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノ - 6 - メ  
 チルフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (4 - ア  
 ミノ - 6 - シアノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル]ベンゼン、3, 3' - ジア  
 ミノ - 4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジフェ  
 ノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、

10

20

30

40

50

3, 3' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - フェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2, 6 - ビス[4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリル、および上記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはアルコキシ基、シアノ基、またはアルキル基またはアルコキシ基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基またはアルコキシ基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

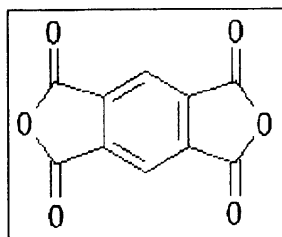
10

【0022】

20

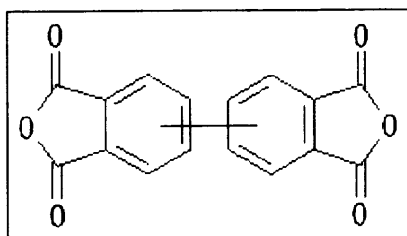
本発明において用いられるテトラカルボン酸無水物は芳香族テトラカルボン酸無水物類である。芳香族テトラカルボン酸無水物類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

## 【化4】



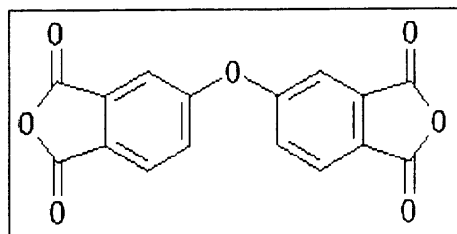
ピロメリット酸無水物、

10



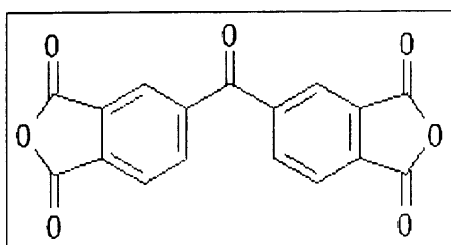
3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物、

20



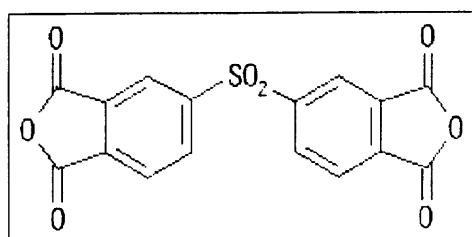
4, 4'-オキシジフタル酸無水物、

30



3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、

40

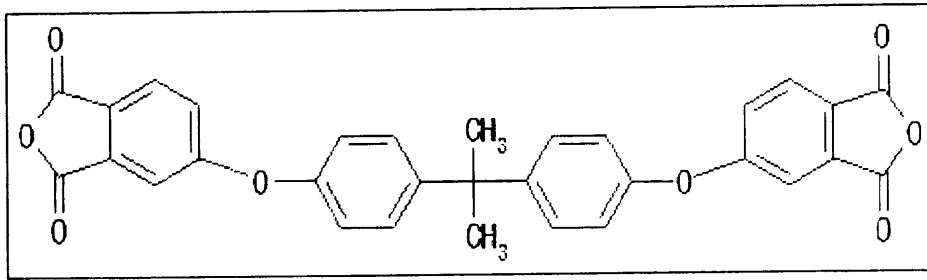


3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、

50

【 0 0 2 3 】

【 化 5 】



2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物、

の使用が好ましい。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独でも二種以上を用いることも可能である。

【 0 0 2 4 】

本発明においては、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以下であれば下記に例示される非芳香族のテトラカルボン酸二無水物類を一種または二種以上を併用しても構わない。用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサ-1-(1, 2), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサ-1-(2, 3), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジプロピルシクロヘキサ-1-(2, 3), 3-(2, 3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ピシクロロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサ-1-(2, 3), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジプロピルシクロヘキサ-1-(2, 3), 3-(2, 3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ピシクロロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピシクロロ[2.2.2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピシクロロ[2.2.2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等である。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独でも二種以上を用いることも可能である。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の線状ポリイミドまたは線状ポリアミド酸の分子末端を炭素-炭素二重結合を有する末端基で封止するために無水マレイン酸等を用いることが出来る。無水マレイン酸の使用量は、芳香族ジアミン成分1モル当たり0.001~1.0モル比である。

本発明のポリアミド酸の合成時に使用する極性有機溶剤としては、原料モノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスル

10

20

30

40

50

ホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等があげられ、これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。極性有機溶媒の使用量は、仕込みモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、通常は5～50重量%であり、好ましくは10～20重量%の固形分を含むものであればよい。

**【0026】**

本発明で用いるポリアミド酸の有機溶媒溶液は、固形分を好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%を含有するものであって、またその粘度はブルックフィールド粘度計による測定で10～2000 Pa・s、好ましくは100～1000 Pa・sのものが、安定した送液が可能であることから好ましい。重合反応は、有機溶媒中で攪拌および/または混合しながら、0～80の温度範囲で、10分～30時間連続して進められるが、必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両反応体の添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸無水物類を添加するのが好ましい。

10

**【0027】**

本発明では閉環触媒を用いても良い。本発明で使用される閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミンおよびイソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどの複素環式第3級アミンなどが挙げられるが、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンを使用することが好ましい。

20

**【0028】**

重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の有機溶媒溶液を製造するのに有効な方法である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封鎖剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。

**【0029】**

本発明で使用される脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などの脂肪族カルボン酸無水物、および無水安息香酸などの芳香族カルボン酸無水物などが挙げられるが、無水酢酸および/または無水安息香酸が好ましい。ポリアミド酸に対する閉環触媒の含有量は、閉環触媒の含有量(モル)/ポリアミド酸の含有量(モル)が0.5～8となる範囲が好ましい。また、ポリアミド酸に対する脱水剤の含有量は、脱水剤の含有量(モル)/ポリアミド酸の含有量(モル)が0.1～4となる範囲が好ましい。尚、この場合には、アセチルアセトンなどのゲル化遅延剤を併用してもよい。

30

**【0030】**

本発明のポリイミドフィルムは、ポリアミド酸溶液を支持体にフィルム状に連続的に押し出し又は塗布し、次いで乾燥することにより得たグリーンフィルムを、前記支持体から剥離し、延伸、乾燥、熱処理することにより製造されるが、ポリアミド酸の有機溶媒からポリイミドフィルムを製造する代表的な方法としては、閉環触媒および脱水剤を含有しないポリイミド酸の有機溶媒溶液をスリット付き口金から支持体上に流延してフィルムに成形し、支持体上で加熱乾燥することにより自己支持性を有するグリーンフィルムにした後、支持体よりフィルムを剥離し、更に高温下で乾燥熱処理することによりイミド化する熱閉環法、および閉環触媒および脱水剤を含有せしめたポリアミド酸の有機溶媒をスリット付き口金から支持体上に流延してフィルム状に成形し、支持体上でイミド化を一部進行させて自己支持性を有するフィルムとした後、支持体よりフィルムを剥離し、加熱乾燥/イミド化し、熱処理を行う化学閉環法が挙げられる。

40

**【0031】**

本発明における支持体とは、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形する際に用いられるドラムまたはベルト状回転体である。ポリアミド酸溶液は支持体上に塗布され、加熱乾燥により自己支持性を与えられる。支持体の表面は金属、プラスチック、ガラス、磁器などが挙げられ、好ましくは金属であり、更に好ましくは錆びなくて耐腐食に優れるSUS材である。また、Cr、Ni、Snなどの金属メッキをしても良い。本発明における支持体表面は必要に応じて鏡面にしたり、あるいは梨地状に加工することができる。

50

## 【0032】

本発明では接着剤組成物として、ニトリル含有量が25～50重量%のニトリルブタジエンゴムと、一分子あたりエポキシ基を2個以上含有するエポキシ樹脂を必須成分とする樹脂組成物を用いる。

## 【0033】

本発明で用いられるニトリルブタジエンゴムは、中ニトリルから高ニトリルに分類される合成ゴムである。ニトリルブタジエンゴムのニトリル成分が多くなると分子内の極性が増加し、また、高度が増す。本発明において好ましく用いられるニトリル含有量は38～46重量%であり、さらに好ましくは31～42重量%である。ニトリル比がこの範囲を超えると接着剤の柔軟性が損なわれ接着性が低下する、またニトリル比がこの範囲に満たない場合にも接着性が低下する。

## 【0034】

本発明で使用するエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を持つもので、具体的にはビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、ブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテルタイプ、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステルタイプ、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン、あるいは3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の脂環族あるいは脂肪族エポキシサイドが挙げられる。エポキシ樹脂の配合量はポリウレタン中のカルボキシル基とエポキシ樹脂中のグリシジル基の当量比が1対0.5～1対5、望ましくは1対1～1対3の範囲で用いる。この当量比が1対0.5以下では架橋度が小さいため耐熱性が劣り、1対5を越えると未反応エポキシ樹脂が増えるため、耐熱性が劣る。

## 【0035】

本発明ではエポキシ樹脂とカルボキシル基との反応を促進するための触媒を必要により併用しても良い。触媒としてはトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリフェニルホスフィン、イミダゾール系化合物等の塩基性化合物が挙げられる。

## 【0036】

本発明における多層基板の製法は特に限定されず、旧来の貫通スルーホールを用いたML-PWB製法を用いてもよく、また、コア基板の有無を問わず、一層ずつ暫時導体層を積み上げるビルドアッププロセスを用いても良く、さらには、各層を独立して形成後に積層する一括積層プロセスを用いても良い。

## 【0037】

本発明において導体層に用いられる金属としては、銅、ないしアルミニウムを好ましく用いることが出来る。導体形成法は特に限定されず、サブトラクティブ法、セミアディティブ法、フルアディティブ法を用いることが出来る、導電化は金属箔の張り合わせを用いてもよく、あるいは無電解メッキ、ないしはスパッタリング、蒸着などの薄膜プロセスと電気メッキの組み合わせを用いても良く、さらにはフルアディティブ法にて前面を無電解メッキで形成しても良い。

## 【0038】

本発明における層間導通接続の方法としては、無電解メッキと電気メッキの組み合わせを用いても良く、また導電ペーストを用いても良い。さらに、予めメタルで形成したビアポストを打ち込む方法も好ましく用いることができる。本発明において用いられる導電ペーストとは、金属の微粒子を、熱可塑、ないし熱硬化型の樹脂に配合分散した物である。金属の微粉末としては銀、銅、銀被服銅、ニッケル、金、等の微粉末を用いることができる。樹脂としてはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いることができる。

## 【0039】

以下、図を用いて、本発明の多層プリント配線板の実現例についてより詳しく説明する

10

20

30

40

50

。図1は、本発明の一実施形態に係る、ビルドアップ多層配線板の模式的な加工工程図である。

【0040】

図1の1.は、ビルドアップ配線板のコアとなる基板である。コア基板としては公知の両面配線板から3ないし10層程度の多層配線板を用いることが出来る。なお、この図では、コア基板内にある貫通スルーホールにより層間導通接続された複数の導電層が省略されている。(2)はコア基板の最外層の導体パターンを示す。

【0041】

図1の2.は、コア基板の両面に、本発明のポリイミドフィルム(4)(耐熱フィルム)を接着剤(3)にて張り合わせた段階である。かかる張り合わせはプレス、ないしはロールラミネータにて行われる。

【0042】

図1の3.は、前行程で張り合わされた耐熱フィルムと接着剤に紫外線レーザーによりビアホールとなる孔あけが成された状態である。ビアホールは耐熱フィルムと接着剤を貫通し、銅箔面まで開けられる。この図では省略されているが、通常、レーザー孔あけ時のカス等を除去し、孔底を正常化するためにデスマアと呼ばれる工程が、この次に続く。

【0043】

図1の4.は、ビア内壁および耐熱フィルムの表面に金属箔(5)が形成された状態である。デスマア工程の後基板全体はコンディショナー液にて洗浄され、次いで塩化銀、塩化パラジウムのコロイド溶液に浸漬されて、前面に触媒が付与される。次いで触媒を活性化後に全面に無電解銅メッキが行われる。無電解銅メッキの厚みは、約1 $\mu$ m程度が好ましい。無電解メッキ後にパネルメッキが行われる。パネルメッキは、一般の両面スルーホール基板と同様に電気銅メッキが用いられる。本例ではビアホールの側壁だけでなく、ビアホール内をメッキ金属で埋め尽くすためのフィルドピアメッキも行われている。フィルドピアメッキの後、必要に応じて、平坦化のための研磨工程が用いられる場合がある。

【0044】

図1の5.は、ビア・フィルドメッキにより形成された銅箔を、パターニングした状態を示す。図では省略されているが、液状レジストを塗布乾燥、ドライフィルムレジストをラミネートした後、フォトマスクを用いて露光現像、あるいはスクリーン印刷インキにてポジ像を直接形成した後、エッチング、レジスト剥離を行った状態である。本例ではエッチングを用いるサブトラクティブ法を例示したが、より導体の断面密度を高める事ができるセミアディティブ法を用いても良い。以上の工程により第一のビルドアップ層が完成する。さらに多層に重ねるには、1の2.~5.を繰り返せばよい。この工程が図1の6.~9.までの項目となる。

【0045】

本例では説明のために第二導体層を形成するところまでとしたが、さらに多層に積み上げることが必要な場合には同様に1-6.~9.を順次繰り返せばよい。

【0046】

図2は、層間導通接続に半田メッキバンプを用いた一括積層プロセスの概略説明図である。

【0047】

図2の1.は片面に銅箔、片面に接着剤を塗布したポリイミドフィルム(耐熱フィルム)である。銅箔はポリイミドフィルムに接着剤を用いて貼り付けても良いし、スパッタリング、電気メッキを併用して形成しても良い。また、銅箔に耐熱フィルムの前駆体をコーティングし、加熱イミド化を行って形成したいいわゆる無接着剤型の銅張り積層板を用いても良い。ここに接着剤は常温では粘着性を持たない半硬化状態の接着剤が好ましい。

【0048】

図2の2.はビアホールとなる穴開けを行った状態である。穴開けは炭酸ガスレーザー、ないしYAGレーザー、エキシマレーザーを用いることが好ましい。特にYAGレーザー、エキシマレーザー等の短波長のレーザーの使用が分解能、孔壁の状態などから好まし

10

20

30

40

50

く用いられる。穴開けの後、必要に応じてデスマリア処理などが行われる。

【0049】

図2の3はビアフィルメッキが行われた状態である。かかるビアフィルメッキは、ビア孔の底部がメタルであるため電気メッキにて容易に行うことが出来る。なおビアフィルメッキ、及び次工程の半田バンプ形成の間、図では省略されているが、銅箔面側はレジスト、レジストインキ、マスキングテープ等で保護される。

【0050】

図2の4では、さらに電気半田メッキによりビアの上に半田バンプが形成された段階である。半田メッキは錫鉛合金メッキ、或いは錫メッキないしは錫-銅系、ないし錫-銀-銅系のメッキを用いることが出来る

10

【0051】

図2の5はパターン形成が行われた段階である。パターン形成は通常のサブトラクティブ法を用いて行うことが出来る。

【0052】

以上のようにして各層、各々独立にパターン形成が行われた基板は、図2の6に示す如く、重ね合わせて位置決めした後、図2の7の如く、一括にてプレスされる。なお本例では最外層に銅箔を用いており、最終的には最外層に所定のパターン形成がなされ、半田レジストなどを印刷ないしパターン形成しさらに必要に応じて錫メッキ、あるいはニッケル-金メッキが行われ、パッケージ基板となる。

【0053】

図3は層間導通接続に導電ペーストを用いた場合についての概略説明図である。全体はビア接続にメッキを使うプロセスと大差はない。フィールドピアメッキを行う工程にてメッキの代わりに導電ペーストを孔に埋め込む点異なるのみである。ここに導電ペーストは熱硬化樹脂に銅粉、銀粉、銀メッキ銅粉などが配合されたペーストである。

20

【実施例】

【0054】

以下、本発明の有効性を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

1. ポリアミド酸の還元粘度 ( sp / C )

ポリマー濃度が 0.2 g / dl となるように N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解した溶液をウペローデ型の粘度管により 30 で測定した。

30

【0055】

2. ポリイミドフィルムのフィルム厚さ

フィルムの厚さは、マイクロメーター ( ファインリ्यूフ社製、ミリトロン 1 2 4 5 D ) を用いて測定した。

【0056】

3. ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張破断強度および破断伸度

乾燥後のフィルムを長手方向 ( MD 方向 ) および幅方向 ( TD 方向 ) にそれぞれ長さ 100 mm、幅 10 mm の短冊状に切り出して試験片とし、引張試験機 ( 島津製作所製オートグラフ ( R ) 機種名 AG - 5000A ) を用い、引張速度 50 mm / 分、チャック間距離 40 mm で測定し、引張弾性率、引張強度及び破断伸度を求めた。

40

【0057】

4. ポリイミドフィルムの線膨張係数 ( C T E )

下記条件で伸縮率を測定し、30 ~ 300 までを 15 間隔で分割し、各分割範囲の伸縮率 / 温度の平均値より求めた。

装置名	;	MACサイエンス社製 TMA4000S
試料長さ	;	20 mm
試料幅	;	2 mm
昇温開始温度	;	25
昇温終了温度	;	400

50



昇温速度 ; 5 / min  
 雰囲気 ; アルゴン

## 【0058】

## 5. 融点、ガラス転位温度

試料を下記条件でDSC測定し、融点（融解ピーク温度 $T_p$ ）とガラス転移点（ $T_m$ ）をJIS K 7121に準拠して下記測定条件で求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製DSC3100S  
 パン ; アルミパン（非気密型）  
 試料重量 ; 4 mg  
 昇温開始温度 ; 30  
 昇温速度 ; 20 / min  
 雰囲気 ; アルゴン

10

## 【0059】

## 6. 熱分解温度

熱分解温度は、十分に乾燥した試料を下記条件でTGA測定（熱天秤測定）して、5%重量減をもって規定した。

装置名 ; MACサイエンス社製TG-DTA2000S  
 パン ; アルミパン（非気密型）  
 試料重量 ; 10 mg  
 昇温開始温度 ; 30  
 昇温速度 ; 20 / min  
 雰囲気 ; アルゴン

20

## 【0060】

## 7. ポリイミドフィルムの酸素透過率

MOCON社製酸素透過率測定装置OX-TRAN ten. fiftyを用い、23・65%RHにてJIS K7126 B法準拠の方法で測定した。

## 8. ポリイミドフィルムの水蒸気透過率

MOCON社製水蒸気透過率測定装置PERMATRAN-W 3/31を用い、40・90%RHにてJIS K7129準拠の方法で測定した。

30

## 【0061】

## (実施例1)

## &lt; ポリアミド酸の重合およびフィルムの製造例1 &gt;

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後，5 - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンズオキサゾール500重量部を仕込んだ。次いで，N - メチル - 2 - ピロリドン5000重量部を加えて完全に溶解させた後，ピロメリット酸二無水物485重量部を加え，25 の反応温度で15時間攪拌すると，褐色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた。このものの  $sp/C$  は2.0であった。

続いてこのポリアミド酸溶液をステンレスベルトにウエット膜厚180ミクロンとなるようにコーティングし，80 にて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離しグリーンフィルムを得た。得られたグリーンフィルムを、連続式の乾燥炉に通し，200 から400 まで、ほぼ直線的に20分間にて昇温し10分間で冷却、厚み25  $\mu$ mの褐色のポリイミドフィルム（フィルム1）を得た。得られたポリイミドフィルムの特性値を表1に示す。なお表1中のカプトン（R）Hは東レ・デュポン（株）製のポリイミドフィルムである。

40

## 【0062】

## &lt; 接着剤の調製 &gt;

温度計、攪拌機、還流式冷却管および蒸留管を具備した反応容器に、トルエン100重量部、ニトリルブタジエンゴムNIPOL（R）1001（日本ゼオン（株）製、ニトリル含有率40.5重量%）を38重量部、同じくNIPOL（R）1312（日本ゼオン（株）製、ニトリル含有率31~36重量%）4重量部を仕込み溶解後、フェノールノボ

50

ラック型エポキシ樹脂のBREN(R)S(日本化薬(株)製)58重量部、イミダゾール化合物のキュアゾール(R)2E4MZ-CN(四国化成(株)製)0.6重量部を加え、十分に混合し接着剤(A)溶液とした。

#### 【0063】

##### <ビルドアップ多層配線板の製造>

FR4の4層プリント配線板をコア層とし、図1に示されるビルドアップ多層プリント配線板を試作した。コア層表面の銅箔厚みは $25\mu\text{m}$ である。まずポリイミドフィルムの片面に接着剤溶液を塗布し、80～40分間にて乾燥させた。接着剤の乾燥膜厚は $25\mu\text{m}$ とした。ついで、コア基板の両面に接着剤を塗布したポリイミドフィルムを重ね真空ラミネータにて仮圧着し、次いで、 $150^\circ\text{C}$ に加熱した熱板プレスにて実加重 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ に30分間プレスした。穴開けにはYAGレーザーを用いた。ビア径は $150\mu\text{m}$ である。穴開け後、デスミア処理を行い、水洗後に基板全面をプラズマ処理した後に、コンディショニング、触媒付与、活性化を経て、ホルマリン還元浴にて $0.8\mu\text{m}$ 厚の無電解銅メッキを行い、次いで硫酸銅メッキ浴にて電気厚付けメッキ・ビアフィルメッキを実施、表面をバフ研磨して平面性を確保した段階の銅箔厚みは $15\mu\text{m}$ であった。パターン形成は $25\mu\text{m}$ 厚のドライフィルムレジストを、ラミネート、露光、現像し、塩化第二銅溶液にてエッチングした後にレジスト剥離、希硫酸洗浄を行い細線幅 $70\mu\text{m}$ の導体パターンを形成した。

10

#### 【0064】

##### <半田耐熱性>

第2ビルドアップ層形成は、ポリイミドフィルムに塗布する接着剤を $15\mu\text{m}$ とした他は、第一ビルドアップ層と同様に行った。以上の工程を経て、両面に各2層のビルドアップ層を有する、合計8層の多層プリント配線板を得た。

20

得られた多層プリント配線板を、 $280^\circ\text{C}$ に加熱した錫-銅-銀系の鉛フリー半田槽に10秒間浸漬し、剥離、膨れ等の有無を目視にて観察した。

次いで、エタック製温度サイクル試験装置に装填して、 $-50^\circ\text{C}$ の低温と $150^\circ\text{C}$ の高温との間を30分ごとに繰り返して加熱冷却させる加熱冷却サイクル試験を100時間実施、試験後に $280^\circ\text{C}$ に加熱した錫-銅-銀系の鉛フリー半田槽に10秒間浸漬し、剥離、膨れ等の有無を目視にて観察した。

30

#### 【0065】

##### <接点不良率>

得られた多層プリント配線板( $25.4\text{mm}\times 25.4\text{mm}$ )に $7\text{mm}\times 7\text{mm}$ の半導体チップをフェイスダウンボンディングにて搭載した。接点数は256である。

当該パッケージをエタック(R)温度サイクル試験装置(楠本化成(株)製)に装填し、 $-50^\circ\text{C}$ の低温と $150^\circ\text{C}$ の高温との間を30分ごとに繰り返して加熱冷却させるサイクル試験を500時間行い。試験後に導通検査を行い、接続点の不良率(接点不良率)を求めた。

結果を表2に示す。

#### 【0066】

##### (実施例2)

実施例1で得られたポリイミドフィルムを $25\text{cm}\times 25\text{cm}$ の正方形に切り取り、直径 $24\text{cm}$ の開口部を有するステンレス製の枠に挟んで固定した。次いでフィルム表面のプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件はキセノンガス中で、周波数 $13.56\text{MHz}$ 、出力 $100\text{W}$ 、ガス圧 $0.8\text{Pa}$ の条件であり、処理時の温度は $25^\circ\text{C}$ 、処理時間は5分間であった。次いで、周波数 $13.56\text{MHz}$ 、出力 $400\text{W}$ 、ガス圧 $0.8\text{Pa}$ の条件、ニッケル-クロム(3重量%)合金のターゲットを用い、キセノン雰囲気下にてRFスパッタ法により、 $10^\circ/\text{秒}$ のレートで厚さ $50^\circ$ のニッケル-クロム合金被膜を形成した。次いで、基板の温度を $250^\circ\text{C}$ にあげ、 $100^\circ/\text{秒}$ のレートで銅を蒸着し、厚さ $0.5\mu\text{m}$ の銅薄膜を形成させた。

40

得られた金属化フィルムをプラスチック製の枠に固定し直し、硫酸銅メッキ浴をもちい

50

て、厚さ10 $\mu\text{m}$ の厚付け銅メッキ層を形成し、引き続き300 で10分間熱処理し、金属化ポリイミドフィルムを得た。

【0067】

得られた金属化ポリイミドフィルムを用い、図2に示す一括積層方式による多層プリント配線板を作製した。銅箔が形成された反対の面には、接着剤が乾燥膜厚12 $\mu\text{m}$ となるように塗布され、実施例と同様に乾燥された。ビア穴開けにはYAGレーザーを用い、ビア径は150 $\mu\text{m}$ である。ビアフィルメッキには硫酸銅浴、半田メッキには錫-銅-銀系合金メッキを用いた。またビアフィルおよび半田バンプ形成中の銅箔面保護には、UV硬化型のエッチングレジストインキを用いた。パターン形成には、フォトレジスト：FR-200、シプレー社製を用い、レジストの塗布・乾燥後にガラスフォトマスクで密着露光し、さらに1.2重量% KOH水溶液にて現像、次に、HClと過酸化水素を含む塩化第二銅のエッチングラインで、40 、2kgf/cm<sup>2</sup>のスプレー圧でエッチングを行った。パターン形成後の基板を6層重ね合わせ、最外層には18 $\mu\text{m}$ 厚のロープロファイル電解銅箔を用い、真空プレスにて加圧接着した。プレ過ぎに最外層のパターン加工を行い、最外層を含め、7層の導体層を有する多層配線板を得た。

10

得られた多層プリント配線板を用い、以下実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

【0068】

(実施例3)

< ポリアミド酸の重合および金属化ポリイミドフィルムの製造 >

20

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール500重量部を仕込んだ。次いで、N-メチル-2-ピロリドン5000重量部を加えて完全に溶解させた後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物653重量部を加え、25 の反応温度で15時間攪拌すると、淡黄色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた。得られた溶液の sp/C は2.0であった。

続いて得られたポリアミド酸溶液をコンマコーターを用いて幅600mm、厚さが18 $\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗膜乾燥厚さが20 $\mu\text{m}$ となるようにコーティングして110 で20分間乾燥した後、塗膜面の両端に幅が9mm、厚さが150 $\mu\text{m}$ 、片面に粘着層を有するガラス繊維不織布テープを貼りながら銅箔面が外側になるように、直径75mmのアルミニウム管に巻取った。巻取ったロールを真空乾燥機にいれ、真空にしながらか、210 に昇温して10時間熱処理を行った結果、温度を430 に上げ30分間保持した後、3時間かけて室温まで冷却した。ポリアミド酸は脱水閉環によりポリイミド化しており、ソリ、ネジレ、カールのない金属化ポリイミドフィルムを得た。

30

【0069】

得られた金属化ポリイミドフィルムを用い、図3に示す一括積層方式による多層プリント配線板を作製した。銅箔が形成された反対の面には、接着剤が乾燥膜厚20 $\mu\text{m}$ となるように塗布され、実施例と同様に乾燥された。ビア穴開けにはYAGレーザーを用い、ビア径は150 $\mu\text{m}$ である。層間導通用の導電ペーストには、タツタシステムエレクトロニクス社製DDペーストAE1650を用いた。本導電ペーストは銀コート銅粉とエポキシ樹脂を用いた穴埋め用の導電ペーストである。パターン形成は実施例2に準ずる方法で行った。パターン形成後の基板を6層重ね合わせ、最外層には18 $\mu\text{m}$ 厚のロープロファイル電解銅箔を用い、真空プレスにて加圧接着した。プレ過ぎに最外層のパターン加工を行い、最外層を含め、7層の導体層を有する多層配線板を作製した。

40

得られた多層プリント配線板を用い、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

【0070】

(実施例4)

実施例3にて得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例1と同様に操作し、ポリイミドフィルム2を得た。ポリイミドフィルム2の特性を表1に示す。続いて、得られたポリイミドフィルム2を用いて、実施例1と同様にビルドアッププリント配線板を作製し、

50

同様に評価した結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 1 】

( 比較例 1 )

本発明のポリイミドフィルムに代えて、カプトン ( R ) フィルム 1 0 0 H ( 東レ・デュポン ( 株 ) 製 2 5  $\mu$  m 厚 ) を用いた以外は実施例 1 と同様に操作し、ビルドアップ多層配線板を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

( 比較例 2 )

本発明のポリイミドフィルムに代えて、ユーピレックス ( R ) フィルム 2 5 S ( 宇部興産 ( 株 ) 製 2 5  $\mu$  m 厚 ) を用いた以外は実施例 1 と同様に操作し、ビルドアップ多層配線板を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

10

【 0 0 7 2 】

( 比較例 3 )

本発明のポリイミドフィルムを用い、接着剤に U P A - 8 5 1 7 C ( 宇部興産 ( 株 ) 製、ポリイミド系接着剤 ) を用いる以外は実施例と同様に操作しビルドアップ多層プリント配線板を作製した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

( 比較例 4 )

< 接着剤の調製 >

実施例における N I P O L ( R ) 1 0 0 1、N I P O L ( R ) 1 3 1 2 の代わりに N I P O L ( R ) D N 4 0 1 ( 日本ゼオン ( 株 ) 製、ニトリル含有率 1 8 . 0 重量 % ) を 4 2 重量部用いた他は実施例 1 と同様に操作し接着剤 ( B ) 溶液とした。以下、実施例 1 と同様にビルドアッププリント配線板を作製し評価した。結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 7 4 】

【 表 1 】

フィルム		フィルム1	フィルム2	カプトンH	ユーピレックスS	
厚み	$\mu$ m	25	25	25	25	
引張破断強度	MD	MPa	360	370	300	350
	TD		340	360	280	310
引張り弾性率	MD	GPa	7.9	9.5	4.1	7.5
	TD		7.9	9.4	3.9	7.2
伸度	MD	%	30	25	58	47
	TD		31	24	55	44
CTE	MD	ppm	5	4	24	17
	TD		3	3	20	15
融点		°C	無	無	無	無
ガラス転位温度			無	無	無	無
熱分解温度			610	625	590	620
酸素透過率	$\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$	5.1	4.2	98	0.1	
水蒸気透過率	$\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$	36	45	74	1.2	

30

MD:フィルム長手方向、 TD:フィルム幅方向

40

【 0 0 7 5 】

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
フィルム		フィルム1	フィルム1	フィルム2	フィルム2
接着剤		A	A	A	A
プロセス		図1	図2	図3	図1
半田耐熱性	初期	良好	良好	良好	良好
	温度サイクル後	良好	良好	良好	良好
接点不良率	初期	0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
	温度サイクル後	0 ppm	10 ppm	0 ppm	0 ppm

10

【0076】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
フィルム		カプトンH	ユーピレックスS	フィルム1	フィルム1
接着剤		A	A	UPA-8517C	B
プロセス		図1	図1	図1	図1
半田耐熱性	初期	良好	良好	良好	良好
	温度サイクル後	膨れ 層間剥離	膨れ	膨れ	膨れ 層間剥離
接点不良率	初期	10 ppm	0 ppm	10 ppm	5 ppm
	温度サイクル後	800 ppm	600 ppm	1500 ppm	20000 ppm

20

【0077】

実施例においては、いずれの多層基板形成プロセスにおいても、接続信頼性の高い多層基板を得ることができ、半導体チップを搭載した場合の良好な温度サイクル試験結果からも、本発明の多層配線板が半導体チップ搭載用のインターポーザ基板として優れていることが解る。半田耐熱試験において生じるフクレは、基板に吸収された水分などが急激な加熱のためにガス化し、層間の剥離を生じせしめた物であり、層間の密着性と、吸湿された水分の基板内での移行性が関与すると考えられつので、基材フィルムが特定の酸素透過率、と水蒸気透過率を持つことと接着剤の特性が重要であると考えられる。。接着剤のみを代えた比較例3においては、高い耐熱性を有するポリイミド系の接着剤を用いたにも関わらず、同様に半田耐熱性試験にて膨れなどが生じている。これは本接着剤の接着性が本発明のポリイミドフィルムに対して強くないことを示している。さらに比較例4においては

30

40

【産業上の利用可能性】

【0078】

以上述べてきたように、当該発明の特定構造を有するポリイミドフィルムと、特定構造、組成の接着剤を用いた場合には、高い信頼性を有する高密度のプリント配線板を作製することが可能であり、産業上極めて有意義な物である。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】ビルドアップ多層配線板の概略工程図

50

【図2】一括積層（メッキピア）方式の概略工程図

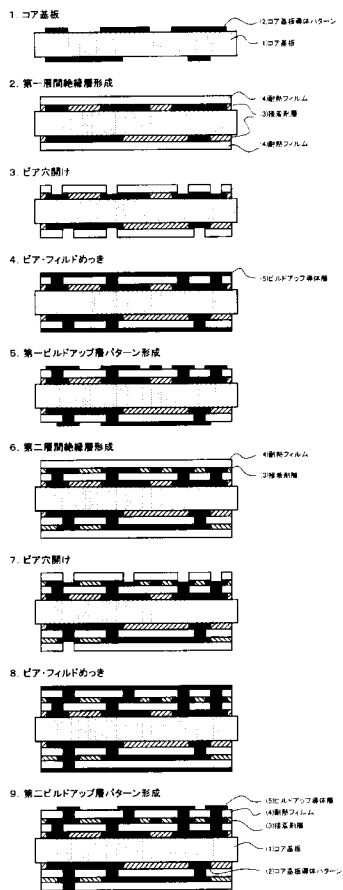
【図3】一括積層（導電ペーストピア）方式の概略工程図

【符号の説明】

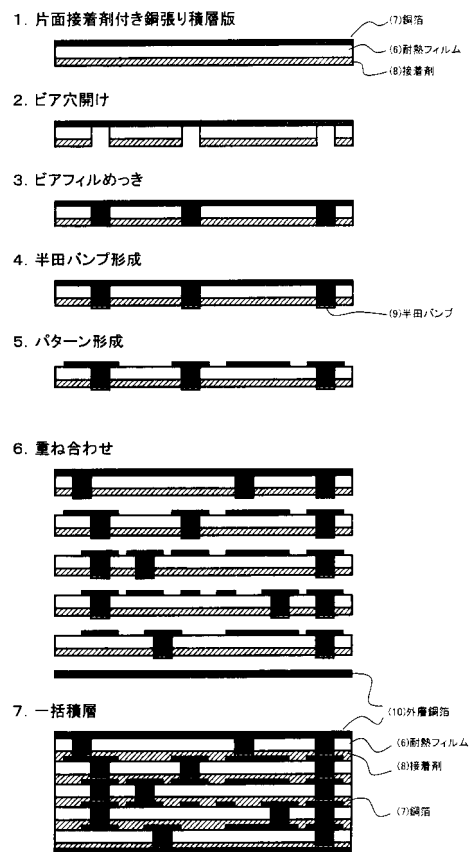
【0080】

- (1) コア基板
- (2) コア基板導体パターン
- (3) 接着剤層
- (4) 耐熱フィルム（ポリイミドフィルム）
- (5) ビルドアップ導体層
- (6) 耐熱フィルム（ポリイミドフィルム）
- (7) 銅箔
- (8) 接着剤
- (9) 半田バンプ
- (10) 最外層銅箔
- (11) 耐熱フィルム（ポリイミドフィルム）
- (12) 銅箔
- (13) 接着剤
- (14) 導電ペースト
- (15) 最外層銅箔

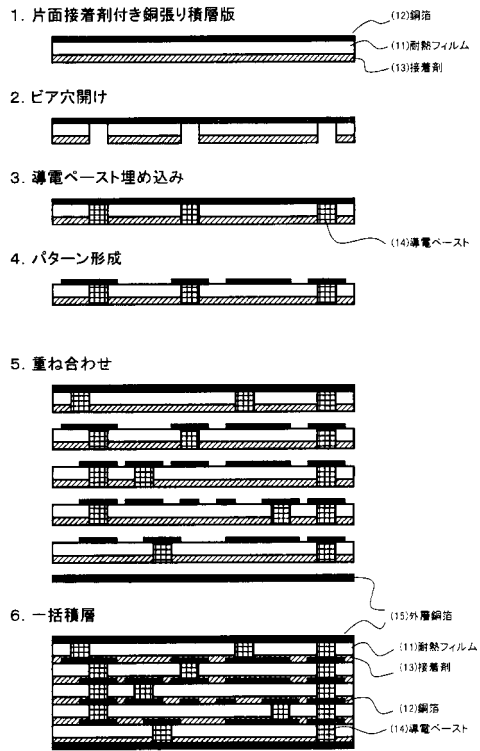
【図1】



【図2】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

B 3 2 B 15/08

R

Fターム(参考) 4F100 AB01C AK49A AK49K AK53B AK53K AR00A AR00B BA02 BA03 BA07  
BA10A BA10C GB41 JA02A JD03A JD04A JJ03 JJ03A JK06 JL11B  
YY00A  
5E346 AA12 AA32 AA43 CC10 DD33 DD34 FF07 FF18 FF22 GG28  
HH03 HH07