

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3921991号
(P3921991)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.	F I		
B 3 2 B 15/088 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	R	
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	J	
H 0 5 K 1/02 (2006.01)	H 0 5 K 1/02	F	
H 0 5 K 1/03 (2006.01)	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N	
H 0 5 K 3/06 (2006.01)	H 0 5 K 3/06	A	
請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-324445 (P2001-324445)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成13年10月23日(2001.10.23)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2003-127275 (P2003-127275A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成15年5月8日(2003.5.8)	(72) 発明者	勝木 省三
審査請求日	平成16年3月4日(2004.3.4)		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
		審査官	佐藤 健史
		(56) 参考文献	特開平08-276534 (JP, A) 特開2001-277424 (JP, A)) 特開昭59-117290 (JP, A) 特開平05-200574 (JP, A) 特開平06-143491 (JP, A) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅積層基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミド層を支持層として有し、表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層である厚み7～125 μ mのポリイミドフィルムの該柔軟性ポリイミド層表面が減圧放電処理されており、処理面が網目構造の凸部を有するRa(平均粗さ)を0.03～0.1 μ mの凹凸形状を有し、減圧放電処理面に少なくとも2層の金属薄膜さらに銅メッキ層からなる金属層が形成されている銅積層基板。

【請求項2】

減圧放電処理が、放電処理ガス圧力6～50Paの減圧放電処理であることを特徴とする請求項1に記載の銅積層基板。

【請求項3】

減圧放電処理が、減圧真空プラズマ放電処理である請求項1又は請求項2に記載の銅積層基板。

【請求項4】

少なくとも2層の金属薄膜は、クロム、チタン、パラジウム、亜鉛、錫、モリブデン、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、ジルコニウム、タングステン及び鉄より選ばれる下地金属層と、下地金属層の上に形成する銅又は銅と前記の下地金属との合金の層であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の銅積層基板。

【請求項5】

10

20

金属層が、 0.8 Kg f / cm 以上の初期剥離強度、特に 1 Kg f / cm 以上の初期剥離強度を示す請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の銅積層基板。

【請求項 6】

ポリイミドフィルムが、ビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミドと主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミドとの多層構造を有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の銅積層基板。

【請求項 7】

高耐熱性の芳香族ポリイミドが、10モル%以上の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と5モル%以上のp-フェニレンジアミンからなる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の銅積層基板。

10

【請求項 8】

柔軟性ポリイミド層が、引張弾性率 $200 \sim 700 \text{ Kg / mm}^2$ の芳香族ポリイミド層である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の銅積層基板。

【請求項 9】

主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層を両面に有し、ポリイミドフィルムの他の面に熱伝導性を改良するための金属蒸着層あるいはセラミック蒸着層を有する請求項 1 ~ 8 記載のいずれかに記載の銅積層基板。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の銅積層基板の金属層にエッチング加工して配線を形成し、次いで、ポリイミドフィルムにレーザー加工あるいはケミカルエッチング法によって孔空加工した後、金属メッキしてなる銅積層基板。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は銅張積層基板に関し、さらに詳しくは熱硬化性の接着剤等をまったく使用せずに直接に金属層を形成して大きな接着力を示す銅張積層基板に関するものである。この発明の銅張積層基板は、フレキシブル印刷回路基板、TABテープ、多層基板等に有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来、TABテープは、ポリイミドフィルムを熱硬化性の接着剤で銅箔と張合わせた複合材料が一般的である。しかし、使用できる接着剤の耐熱性が 200 以下であり、ハンダ工程等で高温にさらされる場合は使用できなかつたり、電気特性がポリイミドフィルムに比べ満足できないという問題があり、銅箔とポリイミドフィルムとの張合わせ複合材料としてはより耐熱性のあるものが期待されていた。また、この場合、銅箔の厚さに制限があり、薄い複合材料を製造できないという問題がある。すなわち、エッチングでファインパターンの回路を形成することが困難となり、一部の用途に適用できなくなる。

30

【0003】

その対策として接着剤を使用しないで、ポリイミドフィルム支持体に銅層が形成されている「無接着剤型の複合材料」を製造する方法が提案されている。

40

しかし、ポリイミドフィルムは接着性が低いため、ポリイミドフィルムの接着性を改善するために種々の試みがなされている。例えば、デスミア処理やアルカリ処理等の湿式処理が挙げられるが、湿式処理後の洗浄を十分に行う必要があり金属薄膜を形成する前に十分な乾燥が必要なため、工程上不利でありコストも高くなる。また、表面改質法としてプラズマ放電処理やコロナ放電処理等が知られているが、表面張力の改善には効果があるものの金属薄膜に対する十分な密着力は得られない。

【0004】

一方、ベ-スフィルムとして、剛性が高く、熱収縮が小さく、吸湿が小さいビフェニルテトラカルボン酸成分とフェニレンジアミン成分を使用したポリイミドフィルム、例えば、UPILEX-S(宇部興産社製)をフィルム基材として金属層を無電解メッキまたは蒸

50

着・スパッタにより直接形成した二層フィルムの検討がされている。しかし、UPILEX-Sはその特長である分子鎖の剛直性や面配向性のため、真空蒸着や無電解メッキ等によって形成される金属層との接合性（接着性）が悪いという問題がある。

【0005】

この問題を解決する目的で、金属層との接合性の良いピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエ-テルから得られるポリイミド（PMDA系ポリイミド）を上記UPILEX-Sの表面に塗布、加熱した後、PMDA系ポリイミド層の中間層を形成し、その上に金属蒸着層や金属メッキ層を設ける方法（特開平6-124978号、特開平6-210794号公報）が提案されている。しかし、この方法ではUPILEX-SのフィルムとPMDA系ポリイミドとの接着強度が小さく、フィルム表面をアルカリ等で処理しても満足出来る剥離強度の大きい銅張積層基板を得ることは困難である。

10

【0006】

また、ピロメリット酸系のポリイミドフィルム（カプトン）をグロー-放電プラズマ処理により表面張力を54 dyne/cm以上としたポリイミドフィルムを使用して金属蒸着層を設け、その上に電気メッキ法で厚膜の銅層を積層してフレキシブルプリント配線用基板を得た例が特開平1-321687号公報に記載されている。しかし、実施例によればフレキシブルプリント配線用基板の初期剥離強度が0.8 Kg f/cm以下であり、しかも、この発明を3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物系のポリイミドフィルム、例えばユ-プレックス-S（宇部興産社製）に適用すると、銅張積層基板の初期剥離強度は0.5 Kg f/cm未満と小さく、フレキシブル基板として使用できない。

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、耐熱性を有するポリイミド層と金属層とが、高い接着力で一体に接合されて積層され、接着剤を使用することなくポリイミドからなる支持体と金属層との剥離強度の大きい、微細配線用基板として使用可能である銅張積層基板を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この発明者らは、ポリイミドフィルム表面を減圧放電処理、特に減圧プラズマ放電処理して適当量エッチングすることによって銅張積層基板の剥離強度を改善することができることを見出し、この発明を完成した。

30

【0009】

すなわち、この発明は、ピフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミド層を支持層として有し、表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層である厚み7~125 μmのポリイミドフィルムの該柔軟性ポリイミド層表面が減圧放電処理されてなり、処理面が網目構造の凸部を有する凹凸形状を有し、減圧放電処理面に少なくとも2層の金属薄膜さらに銅メッキ層からなる金属層が形成されてなる銅張積層基板に関する。

【0010】

また、この発明は、上記の銅張積層基板の金属層にエッチング加工して配線を形成し、次いで、ポリイミドフィルムにレ-ザ-加工あるいはケミカルエッチング法によって孔空加工した後、金属メッキしてなる銅張積層基板に関する。

40

【0011】

この明細書において、処理面が網目構造の凸部を有する凹凸形状を有しとは、処理面の少なくとも(0.1~90%)一部の凸部が網目構造であることを意味する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) 金属層が、0.8 Kg f/cm以上の初期剥離強度、特に1 Kg f/cm以上の初期剥離強度を示す上記の銅張積層基板。

50

2) ポリイミドフィルムが、ビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミドと主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミドとの多層構造を有する上記の銅張積層基板。

【0013】

3) 高耐熱性の芳香族ポリイミドが、10モル%以上の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と5モル%以上のp-フェニレンジアミンからなる上記の銅張積層基板。

4) 柔軟性ポリイミド層が、引張弾性率200~700Kg/mm²の芳香族ポリイミド層である上記の銅張積層基板。

5) 減圧放電処理が、減圧真空プラズマ放電処理である上記の銅張積層基板。

10

【0014】

この発明におけるポリイミドフィルムは、ビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミドの層を支持層として有し、片面あるいは両面の表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層であるポリイミドフィルムを挙げることができる。

【0015】

このようなポリイミドフィルムとしては、例えば高耐熱性ポリイミドを与えるビフェニルテトラカルボン酸成分を含むポリアミック酸成分と主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層を与えるポリアミック酸成分との混合物から得られるブロック共重合ポリイミドあるいはブレンドポリイミドからなる単一層のポリイミドフィルムであってもよいが、好適には支持層がビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミド層で表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層の2層構造あるいは3層構造の多層ポリイミドフィルムが挙げられる。

20

【0016】

前記の多層ポリイミドフィルムとしては、好適には多層押出ポリイミドフィルムが挙げられる。

多層押出ポリイミドフィルムは、好適にはビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液と主鎖中に屈曲性結合を有する芳香族ポリイミドの前駆体溶液とを多層押出法によって押出した後、得られた積層物を80~200の範囲内の温度で乾燥し、次いで熱300以上の温度、好ましくは300~550の範囲内の温度での熱処理段階を含む熱処理に付すことにより製造した主鎖中に屈曲性結合を有する芳香族ポリイミド層を表面に有する多層芳香族ポリイミドフィルムが挙げられる。前記の前駆体溶液はいずれも500~5000ポイズであることが好ましい。

30

【0017】

特に、高耐熱性の芳香族ポリイミドとして、10モル%以上、特に15モル%以上のビフェニルテトラカルボン酸成分と5モル%以上、特に15モル%以上のp-フェニレンジアミン成分とから、重合およびイミド化によって得られる芳香族ポリイミドであることが、耐熱性、機械的強度、寸法安定性の点から好ましい。他の残部の(もし2種類のテトラカルボン酸二無水物および/またはジアミンを使用する場合)芳香族テトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物が、また芳香族ジアミンとしては4,4'-ジアミノジフェニルエ-テルが好ましい。

40

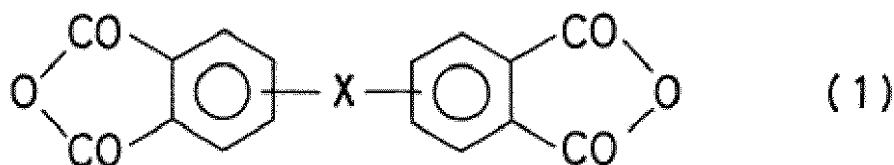
【0018】

上記の有機極性溶媒としては、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-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタムのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホルアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、ピリジン、エチレングリコール等を挙げることができる。

【0019】

この発明における主鎖中に屈曲性結合を含む芳香族ポリイミドは、一般式(1)

【化1】



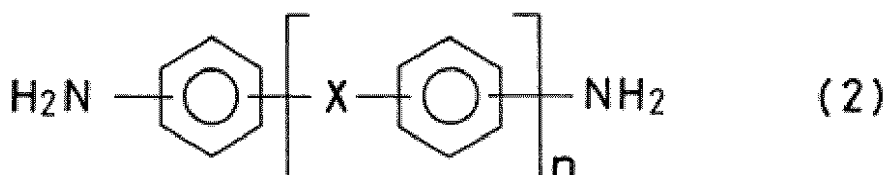
【0020】

(但し、XはO、CO、S、SO₂、CH₂、C(CH₃)₂から選ばれた基である。)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体、あるいは一般式(2)

10

【0021】

【化2】



【0022】

(但し、XはO、CO、S、SO₂、CH₂、C(CH₃)₂から選ばれた基であり、nは0 ~ 4の整数である。)

20

で示される芳香族ジアミン化合物の少なくとも一方を必須成分として使用した芳香族ポリイミドが好適である。

【0023】

前記一般式(1)の芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体としては、芳香族テトラカルボン酸、およびその酸無水物、エステル等を挙げることができるが、特に、酸二無水物が好ましい。芳香族テトラカルボン酸としては、例えば、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン等を挙げることができ、それらを単

30

【0024】

前記一般式(2)の芳香族ジアミン化合物として、一般式(2)で示される化合物が使用される場合には、芳香族テトラカルボン酸として、さらに3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリット酸等を単独あるいは混合物として使用でき、さらに、上記一般式(1)の成分との混合物としても使用できる。

【0025】

前記一般式(2)で示される芳香族ジアミン化合物としては、4,4'-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、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル等のジフェニル(チオ)エーテル系ジアミン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系ジアミン、3,3'-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、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン等のジフェニルアルキレン系ジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド等のジフェニルスルフィド系ジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン系ジアミン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン等のビス(アミノフェノキシ)ベンゼン系ジアミン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ

40

50

) ビフェニル等のビス(アミノフェノキシ)ビフェニル系ジアミン、ビス[(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(アミノフェノキシ)フェニル]スルホン系、等を挙げることができ、それらを単独、あるいは混合物として使用できる。

【0026】

芳香族テトラカルボン酸化合物として、一般式(1)で示される化合物が使用される場合には、ジアミン化合物として、さらに、1,4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1,3-ジアミノベンゼン、1,2-ジアミノベンゼン等のベンゼン系ジアミン、ベンチジン、3,3'-ジメチルベンチジン等のベンチジン類等を単独、あるいは混合物として使用でき、さらに上記一般式(2)のジアミン成分との混合物としても使用できる。

10

【0027】

多層押出ポリイミドフィルムの厚さは、7~100 μm 、特に7~50 μm が好ましい。また、主鎖中に屈曲性結合を含む芳香族ポリイミド層の厚さ(単層)は0.1~10 μm 、特に0.2~5 μm であり、残部が高耐熱性の芳香族ポリイミド層であることが好ましい。

【0028】

この発明におけるポリイミドフィルムは、高耐熱性の芳香族ポリイミドの層を支持層として有し、表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層であるポリイミドフィルムの該柔軟性ポリイミド層を使用することおよび減圧放電処理によりエッチングする組み合わせによって、処理面に網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成することができる。

20

【0029】

前記の減圧放電処理で使用するガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe、N₂、CF₄、O₂などの単体あるいは混合ガスが挙げられる。なかでもArは安価でフィルム表面の処理効果が良好であり好ましい。圧力は0.3~50Pa、特に6~27Paが好適である。温度は通常室温でよく、必要であれば-20~20 前後で冷却してもよい。

【0030】

この発明においては減圧放電処理が必要であり、常圧プラズマ放電処理やコロナ放電処理によっては、目的とする剥離強度の大きい銅張積層基板を得ることが困難である。

【0031】

また、この発明における前記の放電処理したポリイミドフィルムは、処理面が網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成せしめたもので、好適には凹凸(粗さRa:平均粗さ)が0.03~0.1 μm 、特に0.04~0.08 μm の網目の構造となっていることが好ましい。

30

【0032】

この発明において、ビフェニルテトラカルボン酸成分を含む高耐熱性の芳香族ポリイミド層を支持層として有し表面層が主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層であるポリイミドフィルムの該柔軟性ポリイミド層表面を減圧放電処理によりエッチングして処理面に網目構造の凸部を有する凹凸形状を形成せしめた後連続して、あるいは減圧放電処理後一旦大気中に置いた後プラズマスクリーニング処理によって清浄化した後、蒸着法によって金属薄膜を形成してもよい。

40

【0033】

この発明における少なくとも2層の金属薄膜としては、好適には下地金属蒸着層と、その上の銅蒸着層からなる2層の金属蒸着層が挙げられる。また、前記の少なくとも2層の金属薄膜として、上記の2層の金属蒸着層に無電解金属メッキ層を設けた金属薄膜が挙げられる。

【0034】

この発明において、金属蒸着または金属蒸着と無電解金属メッキ層とで金属薄膜を形成するための金属を蒸着する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法などの蒸着法を挙げることができる。

前記の蒸着法としては、それ自体公知の方法によって行うことができる。

50

真空蒸着法において、真空度が、 $10^{-5} \sim 1$ Pa 程度であり、蒸着速度が $5 \sim 500$ nm / 秒程度であることが好ましい。スパッタリング法において、特に DC マグネットスパッタリング法が好適であり、その際の真空度が 1 Pa 以下、特に $0.1 \sim 1$ Pa 程度であり、その層の形成速度が $0.05 \sim 50$ nm / 秒程度であることが好ましい。得られる金属蒸着膜の厚みは 10 nm 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以下であり、そのなかでも $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0035】

金属薄膜の材質としては、種々の組み合わせが可能である。金属蒸着膜として下地層と表面蒸着金属層を有する 2 層以上の構造としてもよい。下地層としては、クロム、チタン、パラジウム、亜鉛、モリブデン、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、鉄等が挙げられる。中間層としては銅または銅と前記の金属との合金が挙げられる。蒸着層上に設ける無電解金属メッキ層の材質としては、銅、銅合金、銀、パラジウム等、特に銅が好適である。

10

【0036】

また、真空プラズマ放電処理したポリイミドフィルムの片面に、クロム、チタン、パラジウム、亜鉛、錫、モリブデン、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、ジルコニウム、タングステン、鉄等の下地金属層を形成し、その上に中間層として銅または銅と前記の金属との合金の蒸着層を形成した後、無電解銅メッキ層を形成し（無電解メッキ層を形成することは発生したピンホールをつぶすのに有効である。）、あるいは、金属蒸着層の厚みを大きくして、例えば $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ として銅などの無電解金属メッキ層を省略し、表面層として電解銅メッキ層を形成してもよい。

20

【0037】

また、この発明において、放電処理ポリイミドフィルムにレザ加工、機械加工あるいは湿式法によって穴あけ加工した後、2 層の金属蒸着層および銅メッキ層を形成してもよい。

この発明において、金属薄膜層の厚みは、蒸着用タレット金属の均一部分を用いたり、電気メッキの外周部（厚くなる）を除いたりして、5% 以内の均一にすることができる。

【0038】

また、この発明の銅張積層基板は、主鎖中に屈曲性結合を含む柔軟性ポリイミド層を両面に有するポリイミドフィルムの片面に 2 層の金属薄膜および銅メッキ層を形成したものであればよく、他の面に熱伝導性を改良するために金属（例えば前記の金属）を使用して金属層あるいはセラミック層を形成したものであってもよい。

30

前記の金属としては、ニッケル、パラジウム、金、錫、白金などを挙げることができる。

【0039】

この発明における表面層としての電解銅メッキ層は、例えば、硫酸銅メッキ浴を適用する電気銅メッキ法によって形成することができる。

通常、下地金属層の電気抵抗が非常に高く（例えば、クロム / 銅 = $10 \text{ nm} / 300 \text{ nm}$ で約 $1.83 \text{ } \Omega \cdot \mu\text{m}$ ）、高電流密度（ $4.0 \text{ A} / \text{dm}^2$ ）でメッキを行うとメッキ析出不良が発生し易くなるため、まず低電流密度（ $0.5 \sim 4.0 \text{ A} / \text{dm}^2$ ）で少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以上の銅層を析出させることが好ましい。この場合、メッキ浴の組成は硫酸銅 $50 \sim 75 \text{ g} / \text{l}$ 以上、硫酸 $165 \sim 210 \text{ g} / \text{l}$ の範囲が適しており、硫酸の濃度を高くすることによりメッキ液の電気抵抗を低減し、浴の温度上昇を抑え結晶の微細なメッキ面を得ることができる。次に、銅の薄層を形成した後、所望の膜厚まで厚付けする際には硫酸銅濃度を多くして高電流密度でメッキするのが好ましい。具体的には、硫酸銅 $125 \sim 250 \text{ g} / \text{l}$ 、硫酸 $30 \sim 150 \text{ g} / \text{l}$ が好ましい。

40

この発明において電解銅メッキ層は、厚みが約 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0040】

前記の銅張積層基板の金属層にエッチング加工して配線を形成し、次いで、ポリイミドフィルムにレザ加工あるいはケミカルエッチング法によって孔空加工した後、金属メッキしてなる銅張積層基板。

前記の金属メッキの金属としては、ニッケル、鉄、パラジウム、金、錫、白金などを挙げ

50

ることができる。

【0041】

この発明の銅張積層基板は、金属層とポリイミドフィルムとの剥離強度が大きく、フレキシブル印刷回路基板、TABテープ、多層基板等の微細配線用基板として好適に使用することができる。

【0042】

【実施例】

以下にこの発明の実施例を示す。以下の各例において部は重量部を示し、各例の測定は以下に示す試験方法によって行った。

表面張力：フィルム表面の接触角をJIS K6766に準じて測定した。

10

フィルム表面状態：SEMにより50000倍にて観察し、網目構造の有無を確認した。

【0043】

ポリイミドフィルムの表面状態は、SEMにより50000倍にて観察し、網目構造の有無を確認した。

ポリイミドフィルムの表面粗さ(Ra)は、非接触式表面粗さ計にて測定。

ポリイミドフィルムの厚み：柔軟性ポリイミド層と高耐熱性ポリイミド層の厚みを、各々断面を光学顕微鏡により測定した。

ポリイミドフィルムの電気特性である、体積抵抗率、表面絶縁抵抗率はASTM D257により測定し、誘電率、誘電正接はASTM D150により測定した。

ポリイミドフィルムの機械特性および熱特性である、引張り伸び率、引張り弾性率はASTM D882により測定し、線膨張係数は50~200における寸法変化を測定し、吸水率は23、24時間後の重量変化をIPC-TM-650により測定した。

20

【0044】

銅張積層基板の剥離強度は、IPC-FC-241Bにより90度剥離強度を測定した。

銅張積層基板の寸法安定性は、銅エッチング後、熱処理(150、30分)後、IPC-FC-241により測定した。

銅張積層基板の半田耐熱性は、300で1分後、IPC-FC-241Bにより測定した。

銅張積層基板の耐折性は、JPCA C6471により測定した。

【0045】

30

参考例1

p-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との高耐熱性ポリイミド層と、4,4'-ジアミノジフェニルエテルと3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物との柔軟性ポリイミド層とを有する共押出流延法により、最高加熱温度480で3層ポリイミドフィルムを得た。

このポリイミドフィルムは、柔軟性ポリイミド層/高耐熱性ポリイミド層/柔軟性ポリイミド層の厚みが3μm/44μm/3μmの構成の50μmの厚みであり、表面張力が42dyne/cmであった。

このポリイミドフィルムの評価結果を次の表1に示す。

【0046】

40

【表1】

測定項目		単位	測定値
体積抵抗率		$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{16}
表面抵抗率		Ω	$>10^{17}$
誘電率	1KHz	—	3.2
	1MHz	—	3.2
誘電正接	1KHz	—	0.0021
	1MHz	—	0.0017
絶縁破壊強さ		KV/50 μm	10
引張り伸び率		%	70
引張り弾性率		MPa	7800
吸水率:23°C24H 水中浸漬		%	1.6
線膨張係数(50~200°C)		ppm/°C	13
熱収縮率(200°C×2hr)		%	0.1

10

【0047】

比較参考例 1

他社の単一層ポリイミドフィルムは、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、p - フェニレンジアミンおよび4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルの4成分系の組成で、50 μm の厚みであった。

20

このポリイミドフィルムの評価結果を次の表1に示す。

【0048】

【表2】

測定項目		単位	測定値
体積抵抗率		$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{16}
表面抵抗率		Ω	$>10^{16}$
誘電率	1KHz	—	3.2
	1MHz	—	3.2
誘電正接	1KHz	—	0.004
	1MHz	—	0.004
絶縁破壊強さ		KV/50 μm	11
引張り伸び率		%	59
引張り弾性率		MPa	7000
吸水率:23°C24H 水中浸漬		%	1.9
線膨張係数(50~200°C)		ppm/°C	18
熱収縮率(200°C×2hr)		%	0.04

30

【0049】

参考例 2

この3層ポリイミドフィルムおよび他社の単一層ポリイミドフィルムを放電処理した。放電処理の条件は次の通りである。

40

処理1: 減圧プラズマ処理装置によるエッチング

減圧プラズマ処理装置内にポリイミドフィルムを設置後、0.1 Pa以下に減圧後、Arガスを導入しAr = 100%、圧力 = 13.3 Pa、パワー = 5 kW (40 KHz) にて2分処理を行った。

この放電処理したポリイミドフィルムは、表面張力が56 dyne/cmで、SEMにて観察した処理面の凸部のほぼ全部が網目構造であり、表面粗さ(Ra)は0.05 μm であった。

【0050】

50

処理 2 : フィルム表面クリ - ニング

スパッタリング装置に処理 1 後のポリイミドフィルムを基板フォルダ - に設置し、 2×10^{-4} Pa 以下の真空中に排気後、Ar を導入し、0.67 Pa とした後、ポリイミドフィルムが接した電極に 13.56 MHz の高周波電力 300 W で 1 分間処理した。

このクリ - ニング処理したポリイミドフィルムは、SEM にて観察した処理面が放電処理したポリイミドフィルムの処理面の網目構造および表面粗さを実質的に保持していた。

【 0 0 5 1 】

比較参考例 2

前記の他社の単層ポリイミドフィルムを使用した他は参考例 2 と同様にして、放電処理した。

この放電処理したポリイミドフィルムは、SEM にて観察した処理面には網目構造は確認できなかった。

【 0 0 5 2 】

実施例 1

前記の処理 2 に連続して、3 層ポリイミドフィルムについて Ar 0.67 Pa 雰囲気にて DC スパッタリングにより、150 W にて、Cr 薄膜を 10 nm 形成後 Cu 薄膜を 300 nm 形成し、大気中に取り出した。さらに、酸性硫酸銅溶液を用いて電解メッキを行い、金属膜を 20 μ m となるように銅メッキを施した。

なお、酸性硫酸銅電解メッキは、アルカリ脱脂 - 水洗 - 酸洗 - メッキ処理の手順、電流値が 1 A / dm² (5 分) 次いで 4.5 A / dm² (20 分) にて行った。

ただし、耐折性試験においては、金属膜が 8 μ m となるように銅メッキを施した。その際の電流値は、1 A / dm² (5 分) 次いで 4.5 A / dm² (8 分) とした。

得られた銅張積層基板について測定した結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

比較例 1

前記の処理 2 に連続して、他社単層ポリイミドフィルムについて実施例 1 と同様にして、銅張積層基板を得た。測定した結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 4 】

【 表 3 】

測定項目	処理内容		単位	実施例	比較例 1
銅層 ピール 強度	初期強度		N/m	1400	900
	耐熱性	PCT × 100hr 後	N/m	1000	700
		150°C × 24hr 後 (air)	N/m	1000	650
		200°C × 24hr 後 (N ₂)	N/m	900	300
	耐薬品性	2N-HCl	N/m	1200	750
2N-NaOH		N/m	1000	750	
寸法 安定性	Cu エッチング後	MD	変化率%	0.03	0.20
		TD	変化率%	0.04	0.15
	熱処理後 150°C × 30 分	MD	変化率%	0.03	0.20
		TD	変化率%	0.03	0.20
ハンダ耐熱性: 300°C × 1 分				異常なし	異常なし
耐折性	MD	回	110	67	
	TD	回	110	74	

【 0 0 5 5 】

以上の結果から、この発明によって得られる銅張積層基板は、配線用回路基板として高い接着力を有し、耐薬品性、寸法安定性、半田耐熱性、耐折性に優れていることを示す。

【 0 0 5 6 】

比較例 2

10

20

30

40

50

処理1の減圧放電処理を行わない他は実施例1と同様に実施した。

得られた金属薄膜付きポリイミドフィルムは、初期剥離強度が1.2 Kgf/cmであったが、耐熱性評価の前記200 処理後の剥離強度が0.2 Kgf/cmと著しく低下した

【0057】

比較例3

処理1、処理2を行った後、下地金属層：Crの形成を行わず、直接Cu膜をDCスパッタリングにて形成した。得られた金属薄膜付きポリイミドフィルムは、初期剥離強度が1.6 Kgf/cmであったが、耐熱性評価の150 処理にて剥離強度0.3 Kgf/cm、200 処理後の剥離強度が0.1 Kgf/cm、PCT後の剥離強度は0.02 Kgf/cmと著しく低下した。

10

【0058】

比較例4

ポリイミドフィルムとしてカプトンH(厚み50 μm)を使用した他は実施例1と同様に実施した。得られた金属薄膜付きポリイミドフィルムは、初期剥離強度が0.6 Kgf/cmと低く、PCT後の剥離強度は0.6 Kgf/cmと初期強度と変わなかったが、耐熱性評価の150 処理にて剥離強度0.3 Kgf/cm、200 処理後の剥離強度が0.02 Kgf/cmと著しく低下した。

【0059】

実施例2

実施例1で得られたCu蒸着した金属薄膜積層ポリイミドフィルムを、奥野製薬社製のOPC-50(40、2分)、OPC-150(25、5分)で処理し、さらに奥野製薬社製のカップ-LP(60、10分)でポリイミドフィルムの表面に0.5 μmの無電解メッキして銅被膜を形成した。さらにこの上に硫酸銅浴により銅電解メッキ層10 μmの厚さに形成し、銅張積層基板を得た。

評価結果は実施例1と同等であった。

【0060】

実施例3~7

蒸着金属として、Crに代えてDCスパッタリング法により、チタン、パラジウム、モリブデン、ニッケル、またはコバルトである金属膜を10 nm形成し、次いで銅を300 nm形成した後、銅を電解メッキした他は実施例1と同様に実施して、銅張積層基板を得た。

20

30

評価はいずれも実施例1と同等である。

【0061】

実施例8

実施例1、3~7と同様にして、フィルム両面にDCスパッタリング法によってクロム、チタン、パラジウム、モリブデン、ニッケル、またはコバルトの金属層を設けた後、銅層を形成し、さらに銅を電解メッキして得られた銅張積層基板に、常法によって感光性レジストをコートし、60 μmピッチ(30 μm/30 μm)の回路パターンのマスクを使用し、紫外線露光と現像を行い、塩化第二鉄エッチング液で回路パターンを形成する。

40

次に、IC実装部および端子部以外をポリイミド系のレジストをコートした後、露出した銅回路パターン部に無電解ニッケルを5 μm、さらに無電解ボンディング用金メッキ0.5 μmを行い、ファインピッチ2層型プリント回路基板を得る。

【0062】

【発明の効果】

この発明の銅張積層基板は、主鎖中に屈曲性結合を含む芳香族ポリイミド層を表面に有する芳香族ポリイミドフィルムと金属薄膜との接合が、熱硬化性の接着剤等をまったく使用せず、主鎖中に屈曲性結合を含む芳香族ポリイミド層に直接金属蒸着層が大きな剥離強度で積層されていて、金属層が金属蒸着層と銅メッキ層とからなるため、銅箔積層基板に

50

比べて薄い金属層とすることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 5 K 3/38 (2006.01) H 0 5 K 3/38 A
H 0 5 K 3/42 (2006.01) H 0 5 K 3/42 6 4 0 B

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B32B1/00 ~ 43/00、

B29C71/04、

C08J7/00 ~ 7/02、 7/12 ~ 7/18