(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2005-298670
(P2005-298670A)
(43)公開日　平成17年10月27日(2005.10.27)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C09J 7/00	C09J 7/00		4J004
C08G 59/42	C08G 59/42		4J036
C09J 7/02	C09J 7/02	Z	4J040
C09J 163/00	C09J 163/00		5E343
H05K 1/03	H05K 1/03	610H	5E346

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 14 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-116548 (P2004-116548)
(22)出願日　平成16年4月12日 (2004.4.12)

(71)出願人　000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島３丁目２番４号
(72)発明者　下大迫　寛司
大阪府摂津市鳥飼西５－２－２３
(72)発明者　田中　滋
大阪府摂津市鳥飼西５－５－３５
(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

Ｆターム(参考)　4J004 AA07 AA10 AA11 AA13 AA15 AA16 AB04 BA02 CA06 CA08 CC02 FA05
4J036 AA01 DB15 JA08

最終頁に続く

(54)【発明の名称】絶縁接着フィルム、プリント配線板

(57)【要約】
【課題】　絶縁接着フィルム表面に無電解めっき皮膜を形成した場合、該フィルムの表面粗度が小さくとも充分な接着強度を有することを特徴とする絶縁接着フィルム、及び該フィルムを用いたプリント配線板を提供することである。
【解決手段】　（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、を必須成分として含有する絶縁接着フィルムであって、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した該フィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満であるとともに、該フィルム表面に無電解めっき皮膜を形成したとき、該フィルムと無電解めっき皮膜との接着強度が４Ｎ／ｃｍ以上であることを特徴とする絶縁接着フィルムにより上記課題を解決する。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、を必須成分として含有する絶縁接着フィルムであって、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した該フィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満であるとともに、該フィルム表面に無電解めっき皮膜を形成したとき、該フィルムと無電解めっき皮膜との接着強度が４Ｎ／ｃｍ以上であることを特徴とする絶縁接着フィルム。
【請求項２】
上記絶縁接着フィルムは、さらに（Ｃ）熱可塑性樹脂成分を含有することを特徴とする請求項１に記載の絶縁接着フィルム。
【請求項３】
上記（Ｃ）熱可塑性樹脂成分が、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系重合体および又は共重合体、から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項２に記載の絶縁接着フィルム。
【請求項４】
上記絶縁接着フィルムは、支持体上に形成されてなることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の絶縁接着フィルム。
【請求項５】
（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、を必須成分として含有する、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した該フィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満であり、（Ａ）エポキシ樹脂成分に含まれるエポキシ基のモル数に対する、（Ｂ）酸無水物成分に含まれる酸無水物基のモル数で表されるモル混合比（Ｃ）／（Ｂ）が０．４以上１．５以下の範囲内であるとともに、該フィルムは、無電解めっきにより金属層を形成して用いられる絶縁接着フィルム。
【請求項６】
（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、（Ｄ）有機溶媒を必須成分として含有する樹脂溶液であって、該接着溶液は、フィルム状に成型され、該フィルム上に無電解めっきにより金属層を形成して用いられる、絶縁接着フィルム用樹脂溶液。
【請求項７】
請求項１～５のいずれか１項に記載の絶縁接着フィルムを有していることを特徴とするプリント配線板。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、フレキシブルプリント配線板やビルドアップ配線板等のプリント配線板に用いられる絶縁接着フィルム、及び該フィルムを用いてなるプリント配線板に関するものであり、該フィルムを用いて形成された絶縁層の表面粗度が小さい場合でも、無電解めっき皮膜との充分な接着強度が得られることを特徴とする絶縁接着フィルム、及び該フィルムを用いてなるプリント配線板に関する。
【背景技術】
【０００２】
表面に配線を形成したプリント配線板が、電子部品や半導体素子等を実装するために広く用いられ、近年の電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、その様なプリント配線板には、配線の高密度化や薄型化が強く望まれている。特にライン／スペースの間隔が２５μｍ／２５μｍ以下であるような微細配線形成方法の確立はプリント配線板分野の重要な課題である。
微細配線形成のために、絶縁層には、微細配線との接着性が高いこと、表面粗度が微細配線形成に悪影響を与えない程度小さいことが求められる。
プリント配線板の場合には、配線板の両面を導通させるビアホールの形成が不可欠である

。そのため、その様なプリント配線板は通常、レーザーによるビアホール形成工程、デスミア工程、触媒付与工程、無電解めっき銅を施す工程、等を経て配線形成がおこなわれる。さらに、通常、微細配線形成はレジスト膜を形成する工程、無電解めっき膜が露出している部分への電解銅めっき工程、レジスト被膜の除去工程、余分な無電解銅めっき皮膜のエッチング工程から成る、いわゆるセミアディティブ法により製造される。したがって、微細配線と絶縁層間の接着性はこれらのプロセスに耐えるものである必要がある。
また、微細配線形成の場合、絶縁層表面の凹凸を極力小さくしないと、配線形状や配線幅、配線厚みなどを設計通りに良好に形成することができない。
よって、微細配線形成のために最も好ましい絶縁層は、表面の凹凸が極めて小さく、且つ微細配線との接着性が十分高い絶縁層である。
しかし、通常プリント配線板においては、絶縁層と配線との間の接着はアンカー効果と呼ばれる表面の凹凸によって達成されているため、形成する表面凹凸を小さくし、若しくは特に凹凸を形成せずに配線との充分な接着力を得ることは困難であった。
例えば、特許文献１には、エポキシ樹脂、酸化剤の水溶液に可溶または分解される粗化成分、塩基性含窒素化合物とポリリン酸の塩、硬化剤を必須成分としてなる樹脂組成物が記載されており、この組成物をフィルム状にし、表面に凹凸を形成して無電解銅めっき、電解銅めっきを施した積層板が開示されている。しかし、特許文献１に記載されているフィルムは、表面粗度が比較的粗い場合には充分な接着力が得られるものの、表面粗度を小さくする、若しくは粗化を行わない場合には充分な接着力が得られていない。よって、微細配線形成には限界がある。また、特許文献１には、酸無水物を併用することは開示されていない。
また、特許文献２には、フィルム表面にチタン原子を存在させ、該フィルムに、蒸着、スパッタなどの物理的方法で導体層を形成する方法が開示されいる。特許文献２の方法は、ポリイミドフィルムに特定の処理を施すものであり、エポキシ樹脂と酸無水物を用いる記載がない。また、無電解めっきをフィルム上に直接形成させた場合の接着強度については記載がない。
【０００３】
以上のように、形成する表面凹凸を小さくし、若しくは特に表面に凹凸を形成せずに、且つ煩雑な方法をとらないでも、配線との充分な接着力が得られ、しかも高温・高湿の環境においても接着力を維持することができるプリント配線板用の絶縁接着フィルムは未だ見出されていない。
【特許文献１】特開２０００－１９８９０７
【特許文献２】特開平１１－７１４７４
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
従って本発明の解決しようとする課題は、絶縁接着フィルムを用いて形成された絶縁層に無電解めっき皮膜を形成した場合、該絶縁層の表面粗度が小さくとも充分な接着強度を有することを特徴とする絶縁接着フィルム、該フィルムを用いたプリント配線板を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分を必須成分とした絶縁接着フィルムを用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、以下の新規な絶縁接着フィルム、樹脂溶液、プリント配線板により上記課題を解決しうる。
１）（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、を必須成分として含有する絶縁接着フィルムであって、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した該フィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満であるとともに、該フィルム表面に無電解めっき皮膜を形成したとき、該フィルムと無電解めっき皮膜との接着強度が４Ｎ／ｃｍ以上であることを特徴

とする絶縁接着フィルム。
２）上記絶縁接着フィルムは、さらに（Ｃ）熱可塑性樹脂成分を含有することを特徴とする請求項１に記載の絶縁接着フィルム。
３）上記（Ｃ）熱可塑性樹脂成分が、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン、ビニルトルエンなどのビニル系モノマーの重合体及び共重合体、から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする２）に記載の絶縁接着フィルム。
４）上記絶縁接着フィルムは、支持体上に形成されてなることを特徴とする１）～３）のいずれか１項に記載の絶縁接着フィルム。
５）（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、を必須成分として含有する、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した該フィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満であり、（Ａ）エポキシ樹脂成分に含まれるエポキシ基のモル数に対する、（Ｂ）酸無水物成分に含まれる酸無水物基のモル数で表されるモル混合比（Ｃ）／（Ｂ）が０．４以上１．５以下の範囲内であるとともに、該フィルムは、無電解めっきにより金属層を形成して用いられる絶縁接着フィルム。
６）（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、（Ｄ）有機溶媒を必須成分として含有する樹脂溶液であって、該接着溶液は、フィルム状に成型され、該フィルム上に無電解めっきにより金属層を形成して用いられる、絶縁接着フィルム用樹脂溶液。
７）１）～５）のいずれか１項に記載の絶縁接着フィルムを有していることを特徴とするプリント配線板。
【発明の効果】
【０００６】
本発明に係る絶縁接着フィルム、該フィルムを用いたプリント配線板は、該フィルムを用いて形成した絶縁層表面に無電解めっき皮膜を形成した場合、該絶縁層の表面粗度が小さくとも充分な接着強度を有するため、微細配線パターンを良好に形成でき、工業的に極めて利用価値が高いという利点を有する。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００７】
本発明の絶縁接着フィルムは、（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、を必須成分として含有する絶縁接着フィルムである。本発明者らは、（Ａ）エポキシ樹脂成分の硬化剤として、特に、酸無水物成分を配合した樹脂組成物を用いてフィルムは、その表面凹凸を少なくしても、該フィルム上に、無電解めっきを形成した場合の接着強度の高いフィルムとすることができ、特に微細な配線が形成されるプリント配線板の絶縁層として、好適に用いることができることを見出した。以下、本発明の絶縁接着フィルム、及び該フィルムを用いたプリント配線板について具体的に説明する。
【０００８】
＜（Ａ）エポキシ樹脂成分＞
本発明の絶縁接着フィルムを構成するエポキシ樹脂成分としては特に限定はないが、耐熱性、無電解めっき皮膜との接着性の観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック系エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリシロキサン、及びこれらのハロゲン化エポキシ樹脂から選ばれた１種または２種以上のエポキシ樹脂を含有することが好ましい。
【０００９】
さらに（Ａ）エポキシ樹脂成分は、エポキシ当量が７０～７００の範囲となっていることが好ましい。エポキシ当量が７００を超えると、硬化反応で生成する官能基が少なく、無電解めっき皮膜との接着性が損なわれる傾向にある。また、７０より少ないと、樹脂組

成物の吸水率が高くなり、無電解めっき皮膜との接着性が損なわれる傾向にある。ここで、エポキシ当量とは、エポキシ基１ｍｏｌを含むエポキシ樹脂の重量（ｇ数）を意味し、一般にｇ／ｅｑなる単位で表現される。

【００１０】

＜（Ｂ）酸無水物成分＞

酸無水物成分としては特に限定はなく、使用する酸無水物の酸無水物当量にも特に制限はない。ここで、酸無水物当量とは、酸無水物基１ｍｏｌを含む酸無水物の重量（ｇ数）を意味し、一般にｇ／ｅｑなる単位で表現される。

【００１１】

以上のように、本発明の酸無水物成分としては特に限定はないが、無電解めっき皮膜との接着性の観点から、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水アルケニル酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、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）から選ばれた１種または２種以上の酸無水物を含有することが好ましい。上記の中でも、無電解めっき皮膜との接着性や入手しやすい点から、無水フタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸の中から選ばれる酸無水物を含有することが特に好ましい。

【００１２】

（Ｂ）酸無水物成分は、（Ａ）エポキシ樹脂成分の硬化剤として配合する。（Ａ）エポキシ樹脂成分と（Ｂ）酸無水物成分とが反応した際、水酸基やエステル基等の極性基を生成するが、これら極性基と無電解めっき皮膜との化学的相互作用により、表面粗度が小さい場合においても高い接着強度を示すと考えられる。

【００１３】

＜（Ｃ）熱可塑性樹脂成分＞

本発明の絶縁接着フィルムには、上記（Ａ）、（Ｂ）成分の他に、（Ｃ）熱可塑性樹脂成分を含有させることもできる。これにより、可とう性、耐熱性、接着性などのバランスのとれた樹脂組成物とすることができる。本発明の熱可塑性樹脂は可溶性であることが必須である。可溶性ポリイミド樹脂の「可溶性」とは、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、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－メチル－２－ピロリドン、等から選択される少なくとも１種の溶媒に、室温～１００℃の温度範囲において１重量％以上溶解することをいう。

【００１４】

上記要件を満たせば、本発明で用いられる熱可塑性樹脂成分としては特に限定はないが、得られる樹脂組成物の耐熱性、強靭性、無電解めっき皮膜との接着性の観点から、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、環状オレフィン共重合体などのポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン、ビニルトルエンなどのビニル系モノマーの重合体及び共重合体、から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

【００１５】

＜その他の成分＞

上記した（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、（Ｃ）熱可塑性樹脂成分、の他にも、耐熱性、加工性等の諸特性を改善させるために、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て混合することが可能である。

【００１６】

また、硬化促進剤として、イミダゾール化合物類、ジヒドラジン化合物類、ジシアンジアミド、ユリア樹脂類、メラミン樹脂類、ポリメルカプタン化合物類、イソシアネート化合物類等を単独または適宜組み合わせて混合することが可能である。上記硬化促進剤は、エポキシ樹脂成分１００重量部に対して、０．０１重量部以上１０重量部以下の範囲内で用いることが好ましい。

【００１７】

＜樹脂組成物＞

本発明の絶縁接着フィルムに用いられる樹脂組成物は、（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、を必須成分として含有することであることを特徴とする。（Ａ）エポキシ樹脂成分と（Ｂ）酸無水物成分との配合比率に特に制限はないが、（Ａ）エポキシ樹脂成分に含まれるエポキシ基のモル数に対する、（Ｂ）酸無水物成分に含まれる酸無水物基のモル数で表されるモル混合比（ａ）／（ｂ）が０．４以上１．５以下の範囲内であるように配合することが好ましい。

【００１８】

なお、エポキシ基のモル数は、配合したエポキシ樹脂量ｅ（ｇ）、該エポキシ樹脂のエポキシ当量ｆ（ｇ／ｅｑ）とすると、配合したエポキシ樹脂に含まれるエポキシ基のモル数（ａ）（ｍｏｌ）は、下式（１）により求められる。

（ａ）＝ｅ／ｆ　・・・　（１）

また、酸無水物のモル数は、配合した酸無水物量ｈ（ｇ）、該酸無水物の酸無水物当量ｉ（ｇ／ｅｑ）とすると、配合した酸無水物に含まれる酸無水物基のモル数（ｂ）（ｍｏｌ）は、下式（２）により求められる。

（ｂ）＝ｈ／ｉ　（２）

モル混合比（ｂ）／（ａ）が０．４よりも小さい場合、硬化が不十分となり、無電解めっき皮膜との接着性を損なう恐れがあり、１．５よりも大きい場合、未反応の酸無水物が残存することにより、誘電特性等を損なう恐れがある。

【００１９】

酸無水物の好ましい配合量は、エポキシ樹脂成分１００重量部に対して、１０重量部～８００重量部の範囲にあることが好ましい。１０重量部よりも少ないと硬化反応が不十分になる可能性があり、８００重量部よりも多いと未反応の酸無水物が残存し、耐熱性に悪影響を与える恐れがある。

【００２０】

さらに、（Ｃ）熱可塑性樹脂成分を配合する場合、配合比率に特に制限はないが、（Ａ）エポキシ樹脂成分１００重量部に対して、（Ｃ）熱可塑性樹脂成分は１０重量部以上１０００重量部以下の範囲内であることが好ましく、３０重量部以上９００重量部以下の範囲内であることがさらに好ましい。上記（Ｃ）熱可塑性樹脂成分が３０重量部未満の場合は、得られる絶縁接着フィルムのハンドリング性が悪くなる傾向にある。また、（Ｃ）熱可塑性樹脂成分が９００重量部よりも多い場合は、無電解めっき皮膜との接着性が低下する傾向にある。

【００２１】

さらには、上記したように、その他の成分として熱硬化性樹脂や硬化促進剤を配合することも可能である。

【００２２】

上記の組成からなる樹脂組成物は、例えば、適当な溶媒に添加して攪拌することによって樹脂溶液として使用することができる。あるいは、該樹脂溶液は、上記樹脂組成物の各成分を適当な溶媒に溶解してなる各成分ごとの溶液を混合することによっても得ることができる。

【００２３】

樹脂溶液に用いることができる溶媒としては、樹脂組成物又は該樹脂組成物の各成分を溶解し得る溶媒であれば特に限定されないが、絶縁接着フィルムを作製する際の発泡の観点から、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、トリグライム、ジエチレングリコール、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等の鎖状エーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、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－メチルピロリドン、環状シロキサン、鎖状シロキサン等から選ばれるうちの１種若しくは２種以上を好ましく用いることができる。

【００２４】

＜絶縁接着フィルム＞

本発明の絶縁接着フィルムは、（Ａ）エポキシ樹脂成分、（Ｂ）酸無水物成分、を必須成分として含有する絶縁接着フィルムであって、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した該フィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満であるとともに、該フィルム表面に無電解めっき皮膜を形成したとき、該フィルムと無電解めっき皮膜との接着強度が４Ｎ／ｃｍ以上であることを特徴とする。

【００２５】

カットオフ値０．００２ｍｍで測定したフィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満と表面粗度が小さいことから、微細配線形成を施すことが可能であり、また、その際に４Ｎ／ｃｍ以上と十分な接着強度を有することから、形成した微細配線が剥離等により欠損することを防ぐ。よって、本発明の絶縁接着フィルムは、良好な微細配線形成性を有する。上記フィルムは、（Ａ）エポキシ樹脂成分と（Ｂ）酸無水物成分との硬化反応で水酸基やエステル基等の極性基を生成するが、この極性基と無電解銅めっき皮膜との化学的相互作用により、表面粗度が小さい場合においても高い接着強度を示す、すなわち、良好な微細配線形成性を有すると考えられる。

【００２６】

ここで、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　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で測定した算術平均粗さＲａは、０μｍとなる。

【００２７】

本発明の絶縁接着フィルムは、例えば、樹脂組成物を溶解して得た樹脂溶液を支持体上に流延又は塗布し、該流延又は塗布した樹脂溶液を乾燥させることにより得られる。このとき、絶縁接着フィルムは半硬化状態にある。従って、半硬化状態のフィルムを支持体から剥離すれば、単層の絶縁接着フィルムを得ることができる。ここで、半硬化状態とは、表面は乾燥しているが、硬化反応が１００％進行していないため、熱流動性及び金属や高分子フィルムなどに対する接着性を維持している状態である。

【００２８】

また、本発明の絶縁接着フィルムは、カットオフ値０．００２ｍｍで測定したフィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満であるが、支持体上に形成した該フィルムの支持体と反対の面に無電解めっきを行う場合は、特に該面を荒らす工程を施さなければ、公知の方法で樹脂溶液を支持体上に流延又は塗布することにより、カットオフ値０．００２ｍｍで測定したフィルム表面の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ未満の表面が得られる。

【００２９】

一方、支持体上に形成した該フィルムの支持体に接している面に無電解めっきを行う場合は、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した支持体の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ

未満であることが好ましい。カットオフ値０．００２ｍｍで測定した支持体の算術平均粗さＲａが０．３５μｍ以上である場合は、得られる絶縁接着フィルムの支持体と接している面の表面は、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した算術平均粗さＲａが０．３５μｍ以上になる場合がある。

【００３０】

本発明の絶縁接着フィルムは、酸無水物を硬化剤として使用しているが、酸無水物は比較的高温の場合にしかエポキシ樹脂との硬化反応を起こさないため、半硬化状態のフィルムを作製しやすい、また半硬化状態のフィルムの貯蔵安定性が良いという利点を有する。

【００３１】

支持体としては特に制限はなく、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などの樹脂フィルムや銅箔等の金属箔を挙げることができる。ただし、支持体付きのまま該接着フィルムを内層配線板に積層する際は、支持体と接する該フィルム表面上に微細配線形成を行うこととなるため、、算術平均粗さのカットオフ値０．００２ｍｍで測定した該フィルム表面のＲａが、０．３５μｍ未満となるような支持体を用いることが好ましい。

【００３２】

＜プリント配線板＞

上記絶縁接着フィルムを使用したプリント配線板について説明する。表面凹凸の少ないフィルムの接着性を向上させるには、蒸着やスパッタにより形成される層を存在させることも有効であるが、本発明によれば、直接に無電解めっきを形成しても、充分な接着強度が得られるので、これを用いてプリント配線板を製造する場合、工程を簡略化することが可能となり、微細配線形成が可能である。また、無電解めっきを施す工程を含むセミアディティブ工法を適用可能である。もちろん、プリント配線板の製造工程において、蒸着やスパッタにより形成される層を除外するものではない。

【００３３】

以下に、本発明にかかるプリント配線板の製造方法の一例を示す。

（１）内層配線板の配線面に絶縁層を形成する。

本発明の絶縁接着フィルムと内層配線板の配線面とが対向するように、加熱および／または加圧を伴った油圧プレス、真空プレス、真空ラミネート等の方法で積層することにより、絶縁層を形成することができる。内層配線の埋め込み性の観点から、真空プレス、真空ラミネートが好ましく使用される。最高積層温度は３００℃以下、好ましくは２５０℃以下、更に好ましくは２００℃以下である。また、積層時間は１０秒～３時間程度、好ましくは３０秒～２時間である。真空プレス、真空ラミネートの場合、チャンバー内圧力は１０ｋＰａ以下、更に好ましくは１ｋＰａ以下である。積層する際の圧力は、好ましくは０．５ＭＰａ以上、更に好ましくは０．７ＭＰａ以上である。また、支持体を剥離して使用する場合、絶縁接着フィルム上には合紙を積層することが好ましい。合紙には特に制限はなく、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、フッ素樹脂等の樹脂フィルムや銅箔等の金属箔を挙げることができるが、微細配線形成を可能とするため、カットオフ値０．００２ｍｍで測定した絶縁層表面の算術平均粗さＲａが、０．３５μｍ未満となるような合紙を用いることが好ましい。また、積層した後、熱風オーブン等の硬化炉に投入することも可能であり、特に積層時間を短くした場合、好ましくは２０分以下にした場合、生産性向上の観点より好ましい。

【００３４】

（２）レーザー等のヴィア穴あけ加工を施す。

穴あけ加工方法としては公知のドリルマシン、ドライプラズマ装置、炭酸ガスレーザー、ＵＶレーザー、エキシマレーザー等を用いることができるが、ＵＶ－ＹＡＧレーザー、エキシマレーザーが小径のヴィアを形成しやすい、良好な形状のヴィアを形成しやすいという点から好ましい。ヴィア径は、５０μｍ以下であることが好ましく、特に好ましくは３０μｍ以下である。言うまでも無くドリルマシンによる貫通スルーホールを形成した後、無電解めっきによるパネルめっきを行っても良い。また、穴あけ加工の後、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などの公知の技術でデスミアすることも可能である。

【００３５】

（３）無電解めっきを施す。

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。無電解めっきの種類としては無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっき、無電解銀めっき、無電解錫めっき、等を挙げる事ができ本発明に使用可能であるが、工業的観点、耐マイグレーション性等の電気特性の観点より、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっきが好ましく、特に好ましくは無電解銅めっきである。また、本発明のプリント配線板の製造方法における無電解めっきの厚みは、レーザードリリング等の方法により形成されたビアの内面および／または貫通スルーホールの内面にめっき皮膜を形成し、給電電極となる必要がある。したがって、その厚さは１００ｎｍ～１０００ｎｍであることが好ましく、更には２００ｎｍ～８００ｎｍであることが好ましい。１００ｎｍより薄いと給電電極とした際の面内の電気めっきの厚みばらつきとなり、逆に１０００ｎｍ以上の場合、エッチング工程で余分にエッチングを行う必要があり、配線設計値よりも配線厚みが薄くなったり、配線幅が狭くなったりする。さらに、アンダーカット等が発生し、配線形状が劣化するという問題が生じる場合がある。

【００３６】

（４）めっきレジストを形成する。

感光性めっきレジストとしては広く市販されている公知の材料を用いることができる。本発明のプリント配線板においては、狭ピッチ化に対応するために５０μｍピッチ以下の解像度を有する感光性めっきレジストを用いることが好ましい。無論、本発明のプリント配線板の配線ピッチとして、５０μｍ以上のピッチを有する場合でもよく、５０μｍ以下のピッチを有する配線とそれ以上のピッチを有する配線が混在しても良い。

【００３７】

（５）電解めっきによるパターンめっきを行う。

電解めっきは公知の多くの方法を適用することができる。具体的には電解銅めっき、電解はんだめっき、電解錫めっき、電解ニッケルめっき、電解金めっき等を挙げる事ができる。工業的観点、耐マイグレーション性等の電気特性の観点より、電解銅めっき、電解ニッケルめっきが好ましく、特に好ましくは電解銅めっきである。

（６）レジスト剥離を行う。

レジスト剥離には、使用しためっきレジストの剥離に適した材料を使用することができ、特に制限はない。例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等を用いることができる。

（７）エッチング処理を行う。

給電層として機能した化学めっき層をクイックエッチングすることにより配線を形成する。クイックエッチングには、公知のクイックエッチャントを用いることができる。例えば、硫酸・過酸化水素系エッチャント、過硫酸アンモニウム系エッチャント、過硫酸ナトリウム系エッチャントや希釈した塩化第二鉄系エッチャント、希釈した塩化第二銅系エッチャント等を好ましく用いることができる。

【００３８】

（８）その他の工程

絶縁層と無電解めっき皮膜との接着性を向上させるため、必要に応じて加熱する工程を取り入れることが可能である。上記のプリント配線板の製造方法の一例においては、配線形成時に金属層と絶縁層との剥離が発生しないように充分に接着させるという意図で、（３）の無電解メッキ銅を施した直後に加熱を施すことも可能であるし、最終的に配線と絶縁層とを強固に接着させるという意図で、（７）の配線形成後に加熱を施すことも可能である。加熱により、金属層表面には酸化皮膜が形成される場合があるが、公知の方法で酸化皮膜を除去する工程を取り入れても構わないし、防錆処理を施す工程を取り入れても構わ

ない。
加熱は、通常の熱風オーブン、加圧プレス等公知の装置を適用することが可能である。尚、加熱は、必要に応じて真空下、不活性雰囲気下等いずれの条件下でも実施可能である。加熱温度は、好ましくは、３００℃以下である。加熱温度が３００℃よりも高いと、金属層の劣化に伴い、絶縁層と金属層との接着力が低下する恐れがある。加熱する時間に特に限定はないが、製造効率の観点から、１分～１２０分であることが好ましい。
【００３９】
　このようにして得られる本発明のプリント配線板は、絶縁層の表面粗度が小さくとも、該表面に形成した微細配線が強固に接着するため、良好な微細配線形成性を有しており、微細配線を有するフレキシブルプリント配線板、ビルドアップ配線板等のプリント配線板に適用可能である。
【００４０】
　以上、本発明の絶縁接着フィルム、及び該フィルムを用いたプリント配線板について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき種々なる改良、修正、変形を加えた態様で実施できることはいうまでもない。
【実施例】
【００４１】
　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、実施例中の各種合成・測定・評価は以下の方法で行った。
【００４２】
　［熱可塑性ポリイミドの合成法］
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－４，４’－ジアミノビフェニルとをモル比９５：５でＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（以下、ＤＭＦと呼ぶ）に溶解し、撹拌しながら４，４´－（４，４´－イソプロピリデンジフェノキシ）ビスフタル酸無水物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時間撹拌し、固形分濃度２０％ポリアミド酸のＤＭＦ溶液を得た。上記ポリアミド酸溶液をテフロン（Ｒ）コートしたバットにとり、真空オーブンで、２００℃、１８０分、６６５Ｐａで減圧加熱し、熱可塑性ポリイミド樹脂を得た。
【００４３】
　［その他の熱可塑性樹脂］
ポリスルホン（ＵＣＣ社製、Ｐ－１７００）、ポリエーテルスルホン（ＩＣＩ社製、４１００Ｇ）、ポリフェニレンエーテル（ＧＥ社製、ノリル１１５）は市販品を使用した。
【００４４】
　［デスミア方法］
アトテック株式会社製過マンガン酸デスミアシステムによる。詳細条件は下表に示す。
【００４５】
　＜デスミア条件＞
【００４６】

【表１】

工程	液組成	処理温度	処理時間
膨潤	スウエリングディップセキュリガントＰ　500ml/l 水酸化ナトリウム　3g/l	６０℃	２分
水洗			
ﾏｲｸﾛｴｯﾁ	コンセントレートコンパクトCP　550ml/l 水酸化ナトリウム　40g/l	８０℃	２分
水洗			
中和	リダクションソリューションセキュリガントP500　50ml/l 硫酸　70ml/l	８０℃	２分

［無電解銅めっき方法］
下表に示すアトテック社製無電解銅めっきプロセスを用いて行った。
【００４７】
＜無電解銅めっき条件＞
【００４８】
【表２】

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	クリーナーセキュリガント 902　40ml/l クリーナーアディティブ 902　3ml/l 水酸化ナトリウム　20g/l	６０℃	５分
水洗			
プレディップ	プレディップネオガントーＢ　20ml/l 硫酸　1ml/l	室温	１分
触媒付与	アクチベーターネオガント 834 コンク　40ml/l 水酸化ナトリウム　4g /l ホウ酸　5g / l	４０℃	５分
水洗			
活性化	リデューサーネオガント　1g /l 水酸化ナトリウム　5g / l	室温	２分
水洗			
無電解銅めっき	ベーシックソリューションプリントガント MSKDK　80ml/l カッパーソリューションプリントガント MSK　40ml/l リデューサーCu　14ml/l スタビライザープリントガント　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^{2}である。電解銅膜の厚さは約１８μｍとした。
【００４９】
［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。
【００５０】
［表面形状の測定］
光波干渉式表面粗さ計ＺＹＧＯ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。
【００５１】

（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
［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。尚、測定サンプルの前処理は以下のようにした。
前処理：測定サンプルを２３℃、湿度５０％の恒温室に２４時間放置した。
（実施例１）
上記で得た熱可塑性ポリイミド樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（Ｎ６６０、エポキシ当量２０８ｇ／ｅｑ、大日本インキ化学工業（株）社製）、無水フタル酸（酸無水物当量１４８ｇ／ｅｑ）をジオキソランに加えて撹拌、溶解させ、樹脂組成物溶液を得た（固形分率（ＳＣ）＝３０％）。尚、配合量は表３に記載の通りとした。この溶液を、厚み１２５μｍのＰＥＴフィルム（商品名セラピールＨＰ、東洋メタライジング社製）の表面上にコンマコーターにて塗布後、熱風オーブンにて、６０℃／１分、８０℃／１分、１００℃／３分、１２０℃／１分、１５０℃／３分の条件でステップ乾燥させて、シート厚みが４０μｍの半硬化状態のＰＥＴフィルム付き絶縁接着フィルムを得た。次に、ＰＥＴフィルムを剥離し、絶縁接着フィルムをピン枠に固定し、１８０℃／６０分加熱し、硬化フィルムを得た。次に、得られた硬化フィルムにデスミア処理を施した。このとき、デスミア前後での硬化フィルムの表面形状を観察した。その結果を表４に示す。
【００５２】
続いて、デスミア処理を施した硬化フィルムに無電解銅めっきおよび電解銅めっきを行い、厚さ約１８μｍの銅層を形成し、パターン幅３ｍｍのパターニングを施した後、熱風オーブンで１８０℃、３０分加熱した。このサンプルを用いてフィルムと無電解めっき銅との接着強度を測定した。その結果を表４に示す。
【００５３】
（実施例２～４）
表３に示すように、熱可塑性樹脂を、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテルとした以外は実施例１と同様にして、硬化フィルムを得た。
【００５４】
得られた硬化フィルムについて、表面粗度及び無電解めっき銅との接着強度を評価した。その結果を表４に示す。
【００５５】
（実施例５）
銅箔１８μｍのガラスエポキシ銅張積層板から内層配線板を作製し、実施例１で得た半硬化状態のＰＥＴフィルム付き絶縁接着フィルムのＰＥＴフィルムを剥離し、絶縁接着フィルムと内層配線とを対向させ、真空プレスにより温度１８０℃、熱板圧力３ＭＰａ、プレス時間６０分、真空条件１ＫＰａの条件で内層配線板に積層し、積層体を得た。（尚、真空プレス時に絶縁接着フィルムと接する箇所の合紙には、Ｒａが０．００６μｍであるフッ素樹脂フィルム（旭硝子（株）製アフレックス）を使用した。
上記積層体に、ＵＶ－ＹＡＧレーザーにより内層配線板の電極直上に該電極に至る内径３０μｍのビアホールを開け、続いて基板全面に無電解銅めっきを施した後１８０℃、３０分の加熱処理を施した。その後、形成した銅めっき層上にレジストパターンを形成し、厚み１０μｍの電解銅めっきを施した後、レジストパターンを剥離し、さらに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して、Ｌ／Ｓ＝１０μｍ／１０μｍの配線を有するプリント配線板を作製した。表５に示すように、Ｌ／Ｓ＝１０μｍ／１０μｍの

微細配線はほぼ設計値通りのライン／スペースを有し、配線形状は良好で、且つ配線剥がれは全くなかった。

【００５６】

（実施例６～８）

実施例２～４で作製した半硬化状態のＰＥＴフィルム付き絶縁接着フィルムを用いた以外は実施例５と同様にしてプリント配線板を作製した。表５に示すように、いずれのプリント配線板においてもＬ／Ｓ＝１０μｍ／１０μｍの微細配線はほぼ設計値通りのライン／スペースを有し、配線形状は良好で、且つ配線剥がれは全くなかった。

【００５７】

（比較例１～４）

無水フタル酸をメタフェニレンジアミン（アミン当量２７ｇ／ｅｑ）とし、表３に示す配合量にて配合した以外は実施例１と同様にして、硬化フィルムを得た。

得られた硬化フィルムについて、表面粗度及び無電解めっき銅との接着強度を評価した。その結果を表４に示す。

【００５８】

（比較例５～８）

比較例１～４で得たＰＥＴフィルム付き絶縁接着フィルムを用いた以外は実施例５と同様にして、プリント配線板を作製した。表５に示すように、Ｌ／Ｓ＝１０μｍ／１０μｍの微細配線は、剥がれ落ちている箇所が存在した。

【００５９】

【表３】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
エポキシ樹脂	N660	N660	N660	N660	N660	N660	N660	N660
配合量（g）	29	29	29	29	44	44	44	44
硬化剤	無水フタル酸				メタフェニレンジアミン			
配合量（g）	21	21	21	21	6	6	6	6
硬化剤／エポキシ樹脂 モル比	1	1	1	1	1	1	1	1
熱可塑性樹脂	熱可塑性ポリイミド	ポリスルホン	ポリエーテルスルホン	ポリフェニレンエーテル	熱可塑性ポリイミド	ポリスルホン	ポリエーテルスルホン	ポリフェニレンエーテル
配合量（g）	50	50	50	50	50	50	50	50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI			テーマコード（参考）
Ｈ０５Ｋ	3/38	Ｈ０５Ｋ	1/03	６１０Ｌ	
Ｈ０５Ｋ	3/46	Ｈ０５Ｋ	1/03	６１０Ｎ	
		Ｈ０５Ｋ	1/03	６７０Ａ	
		Ｈ０５Ｋ	3/38	Ａ	
		Ｈ０５Ｋ	3/46	Ｔ	

Ｆターム(参考) 4J040 DA002 DF052 DN002 EC001 ED002 EE062 EH032 EL022 EL032 HB47
JA01 KA03 KA23 LA09 PA23 PB20
5E343 AA02 AA16 AA17 AA18 AA33 AA39 BB15 BB24 BB71 CC62
CC73 DD33 DD43 DD76 EE17 ER18 GG02
5E346 AA12 AA15 BB01 CC08 CC09 CC10 CC32 DD02 DD22 DD33
EE31 EE38 GG02 GG17 GG28 HH11