



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년06월29일  
(11) 등록번호 10-1634918  
(24) 등록일자 2016년06월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H05K 1/02 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
H05K 1/11 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H05K 1/0298 (2013.01)  
C08G 73/106 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7025530(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년01월18일  
심사청구일자 2015년09월16일
- (85) 번역문제출일자 2015년09월16일
- (65) 공개번호 10-2015-0113988
- (43) 공개일자 2015년10월08일
- (62) 원출원 특허 10-2014-7019600  
원출원일자(국제) 2013년01월18일  
심사청구일자 2014년07월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/050978
- (87) 국제공개번호 WO 2013/108890  
국제공개일자 2013년07월25일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2012-010515 2012년01월20일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2011228493 A\*  
JP2004176031 A\*  
JP2006057099 A  
JP2003124603 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
아사히 가세이 이-매터리얼즈 가부시키가이샤  
일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105
- (72) 발명자  
시모다 고이치로  
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105  
이이즈카 야스히토  
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 5 항

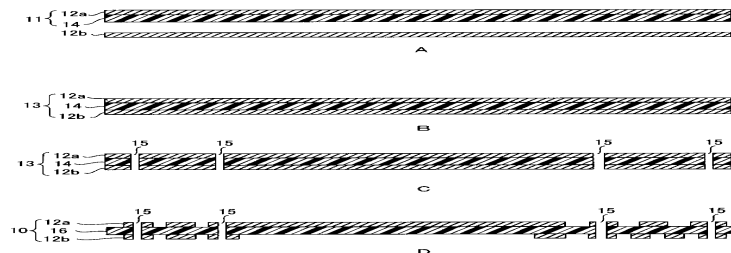
심사관 : 이상우

**(54) 발명의 명칭 수지 조성물, 적층체, 다층 프린트 배선판 및 다층 플렉시블 배선판 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

(A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와, (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물을 포함하는 수지 조성물로서, (a) 90℃, 10분의 열이력 후의 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 용해 속도가, 열이력 전을 1로 하여 0.95 이상이고, (b) 180℃, 60분의 열이력 후의 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 용 (뒷면에 계속)

**대표도**



해 속도가 0.001  $\mu\text{m}/\text{초}$  이상 0.02  $\mu\text{m}/\text{초}$  이하이고, (c) 180 $^{\circ}\text{C}$ , 60분의 열이력 후에 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2주간 유지했을 때의 블리트 아웃량이 50  $\text{mg}/\text{m}^2$  이하이며, 또한, (d) 열중량 분석(TG)에 의해, 40 $^{\circ}\text{C}$ 로부터 10 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 승온 조건에서 측정된 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 열중량 감소가 2.0% 이하이다. 수지 조성물을 이용하여 다층 플렉시블 배선판을 제조할 때, 알칼리 가공성, 프레스시의 매립성, 내열성, 굴곡성, 절연 신뢰성 및 도전층과의 밀착성이 우수한 수지층이 얻어진다.

(52) CPC특허분류

*C08G 73/1075* (2013.01)  
*H05K 1/0201* (2013.01)  
*H05K 1/115* (2013.01)  
*H05K 1/118* (2013.01)  
*H05K 3/0064* (2013.01)  
*H05K 2201/051* (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2012-071172 2012년03월27일 일본(JP)  
 JP-P-2012-252578 2012년11월16일 일본(JP)

(72) 발명자

**야마모토 마사키**

일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105

**사사키 요로**

일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105

**아다치 히로아키**

일본 3792147 군마켄 마에바시시 가메사토마치 786  
 스에히로 산교 가부시키키가이샤 나이

**가시와기 슈지**

일본 4660848 아이치켄 나고야시 쇼와쿠 나가토쵸  
 2-10-304 가부시키키가이샤 피씨 테크놀로지 서포트  
 나이

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

제1 도전층과, 상기 제1 도전층의 표면 상에 형성된 수지 조성물층과, 상기 수지 조성물층의 표면 상에 형성된 제2 도전층을 구비하는 적층체에 있어서, 상기 제2 도전층의 일부를 제거하여 개구부를 형성하고, 상기 개구부가 형성된 상기 제2 도전층을 마스크로 하여, 상기 개구부에 노출된 상기 수지 조성물층을, 알칼리 용액을 이용한 에칭에 의해 제거하여 상기 제1 도전층의 일부가 노출되도록 상기 수지 조성물층에 형성한 비아홀을 형성하고, 상기 비아홀의 내부를 포함하는 상기 제2 도전층의 표면에 도금을 실시하여 얻어지는 다층 프린트 배선판으로서,

상기 비아홀의 수직 단면을 관찰한 경우, 상기 제2 도전층의 상기 개구부 내측의 단부면으로부터 상기 비아홀의 상기 제2 도전층측의 단부까지의 수평 거리(x)가  $-30 \mu\text{m}$  이상  $0 \mu\text{m}$  이하이고,

상기 제2 도전층의 상기 개구부 내측의 단부면으로부터 상기 비아홀의 상기 제1 도전층측의 단부까지의 수평 거리(y)가  $-10 \mu\text{m}$  이상  $20 \mu\text{m}$  이하이며, 또한,

상기 비아홀의 수직 단면의 TOF-SIMS 측정에 있어서, 상기 비아홀의 측벽면을 형성하는 상기 수지 조성물층 중, 상기 알칼리 용액이 함유하는 알칼리 금속 이온의 잔존 농도 총량이 50 ppm 이상인 수지 변성 부분의 상기 측벽면으로부터 수평 방향의 두께(T)가  $10 \mu\text{m}$  이상인 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물층의 상기 제1 도전층에 접하는 수지 조성물면에 있어서,  $40^\circ\text{C}$ 에서 2주간 유지했을 때의 블리드 아웃량이  $50 \text{ mg/m}^2$  이하인 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지 조성물층을 형성하는 수지 조성물이,  $45^\circ\text{C}$ 에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 알칼리 용해 속도가, 열이력 전의 상태에서  $0.10 \mu\text{m}/\text{초}$  이상인 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지 조성물층을 형성하는 수지 조성물이 폴리아미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 물 형상인 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 수지 조성물, 적층체, 다층 프린트 배선판 및 다층 플렉시블 배선판 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 반도체 소자의 표면 보호막, 층간 절연막, 본딩 시트, 프린트 배선판용 보호 절연막, 프린트 배선판용 기재로는, 내열성이 우수한 폴리이미드가 이용되게 되었다. 또한, 전자·전기 기기의 박형·소형화에 따라, 프린트 배선판에 있어서는, 전자 부품 등을 고밀도로 실장할 것이 요구되고 있다. 이 때문에, 프린트 배선판의 도전층 사이를 고밀도로 도통시킬 수 있는 가공이 필요해졌다.

[0003] 일반적으로 프린트 배선판의 제조 공정에 있어서는, NC 드릴링, 플라즈마 에칭, 레이저 드릴링, 펀칭 등으로 비아홀이나 스루홀을 형성하고, 형성한 비아홀이나 스루홀에 도금을 실시하여 도전층 사이를 도통시킨다. 그러나, 미세 가공을 행하는 경우에 이용되는 레이저 드릴링에서는, 비아홀이나 스루홀을 1홀씩 형성할 필요가 있다. 이 때문에, 롤·투·롤법에 의한 연속 생산이 곤란해짐과 동시에, 비용 절감이나 생산성 향상의 면에서도 큰 장해가 되고 있다.

[0004] 한편으로, 화학 에칭에 의해 층간 절연막으로서 이용되는 폴리이미드를 용해 제거하여 비아홀이나 스루홀을 형성하는 제안도 이루어져 있다. 그러나, 화학 에칭은, 롤·투·롤법에 의한 가공에 적합한 한편, 폴리이미드의 화학 에칭에는 히드라진 등의 강한 환원제를 사용해야 해서, 보급에 방해가 되고 있다.

[0005] 또한, 일반적으로 폴리이미드는, 프린트 배선판의 제조 공정에서 일반적으로 이용되고 있는 수산화나트륨 용액에 대한 용해성이 낮다. 이 때문에, 화학 에칭의 에칭 속도가 충분하지 않아, 비용 절감이나 생산 향상의 면에서 큰 장해가 되고 있다. 알칼리 용액에 대한 용해성을 향상시키기 위해, 알칼리 용해성의 작용기를 갖는 폴리이미드와 옥사졸린 화합물을 이용한 접착성 조성물이 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 1 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 제2008-260907호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 접착성 조성물은, 폴리이미드의 알칼리 용해성의 작용기와 옥사졸린 화합물의 가교 반응이 저온에서 진행된다. 이 때문에, 특허문헌 1의 접착성 조성물의 용액을 도포하여 수지 조성물층을 형성한 후, 상기 수지 조성물층으로부터 용매를 제거할 때의 가열에 의해 열가소성 수지와 옥사졸린 화합물이 반

응하여 알칼리 용해성이 저하되고, 에칭 속도가 저하되는 문제가 있다.

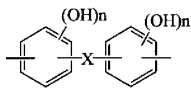
[0008] 본 발명은, 이러한 점을 감안하여 이루어진 것으로, 알칼리 가공성, 프레스시의 매립성, 내열성, 굴곡성, 절연 신뢰성 및 도전층과의 밀착성 등이 우수한 수지 조성물층 및 수지 경화물층이 얻어지는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은, 수지 조성물층을 구비한 적층체 및 다층 프린트 배선판을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 도금을 얇게 형성할 수 있는 다층 프린트 배선판을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 절곡 실장성이 양호하고, 배선 회로 및 비아홀 상의 수지 조성물층의 평활성이 우수한 다층 플렉시블 배선판 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명에 관련된 수지 조성물은, (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와, (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물을 포함하는 수지 조성물로서, (a) 상기 수지 조성물의, 90℃, 10분의 열이력 후의 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 용해 속도가, 열이력 전을 1로 하여 0.95 이상이고, (b) 상기 수지 조성물의, 180℃, 60분의 열이력 후의 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 용해 속도가 0.001 μm/초 이상 0.02 μm/초 이하이고, (c) 상기 수지 조성물의, 180℃, 60분의 열이력 후에 40℃에서 2주간 유지했을 때의 블리드 아웃량이 50 mg/m<sup>2</sup> 이하이며, 또한, (d) 열중량 분석(TG)에 의해, 40℃로부터 10℃/분의 승온 조건에서 측정된 260℃에서의 열중량 감소가 2.0% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명에 관련된 수지 조성물은, (A-1) 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드로서 하기 일반식(1)로 표시되는 구조를 갖는 폴리이미드와, (B-1) 옥사졸린 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 일반식 (1)



[0012] (식(1) 중, X는, 단결합 또는 -C(-CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, n은, 1 내지 4의 정수를 나타낸다.)

[0014] 본 발명에 관련된 다층 프린트 배선판은, 제1 도전층과, 상기 제1 도전층의 표면 상에 형성된 수지 조성물층과, 상기 수지 조성물층의 표면 상에 형성된 제2 도전층을 구비하는 적층체에 있어서, 상기 제2 도전층의 일부를 제거하여 개구부를 형성하고, 상기 개구부가 형성된 상기 제2 도전층을 마스크로 하여, 상기 개구부에 노출된 상기 수지 조성물층을, 알칼리 용액을 이용한 에칭에 의해 제거하여 상기 제1 도전층의 일부가 노출되도록 상기 수지 조성물층에 형성한 비아홀을 형성하고, 상기 비아홀의 내부를 포함하는 상기 제2 도전층의 표면에 도금을 실시하여 얻어지는 다층 프린트 배선판으로서, 상기 비아홀의 수직 단면을 관찰한 경우, 상기 제2 도전층의 상기 개구부 내측의 단부면으로부터 상기 비아홀의 상기 제2 도전층측의 단부까지의 수평 거리(x)가 -30 μm 이상 0 μm 이하이고, 상기 제2 도전층의 상기 개구부 내측의 단부면으로부터 상기 비아홀의 상기 제1 도전층측의 단부까지의 수평 거리(y)가 -10 μm 이상 20 μm 이하이며, 또한, 상기 비아홀의 수직 단면의 TOF-SIMS 측정에 있어서, 상기 비아홀의 측벽면을 형성하는 상기 수지 조성물층 중, 상기 알칼리 용액이 함유하는 알칼리 금속 이온의 잔존 농도 총량이 50 ppm 이상인 수지 변성 부분의 상기 측벽면으로부터 수평 방향의 두께(T)가 10 μm 이상인 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명에 관련된 다층 플렉시블 배선판은, 외층 도전층과, 상기 외층 도전층의 표면 상에 형성된 단일의 수지 경화물층을 구비한 외층 기관을, 배선 회로 또는 비아홀이 형성된 양면 플렉시블 기관으로 이루어지는 코어 기관에, 상기 코어 기관의 표면측에 상기 수지 경화물층이 배치되도록 적층하여 형성되는 다층 플렉시블 배선판으로서, 상기 외층 도전층의 일부를 제거하고 플렉시블부가 형성되어 있고, 상기 플렉시블부에서 상기 다층 플렉시블 배선판을 곡률(R) 0.5 mm로 굴곡시켰을 때의 반발력이 0.001~0.5 N/mm이고, 상기 코어 기관에 형성된 상기 배선 회로 상, 또는, 상기 비아홀의 개구부 상에서의 상기 수지 경화물층의 표면 요철량이 5 μm이고, 상기 수지 경화물층의 표면에서의, 180℃, 60분의 열이력 후에 40℃에서 2주간 유지했을 때의 블리드 아웃량이 50 mg/m<sup>2</sup> 이하이며, 또한, 상기 배선 회로 상에서의 상기 수지 경화물층의 두께가 5 μm 이상 40 μm 이하인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법은, 외층 도전층과, 상기 외층 도전층의 표면 상에 형성된 수지 조성물층을 구비한 외층 기관을, 배선 회로 및 비아홀이 형성된 양면 플렉시블 기관으로 이루어지는 코어

기관에, 상기 수지 조성물층이 상기 코어 기관의 표면층에 배치되도록, 중첩시키는 공정과, 중첩시킨 상기 외층 기관 및 상기 코어 기관을 소정의 적층 조건에서 가열 및 가압하여 적층하는 공정을 구비하는 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법으로서, 상기 외층 기관 및 상기 코어 기관을 적층하는 공정에서, 보강재와 일체화한 러버 기재를 갖는 가압 및 가열이 가능한 진공 적층 장치를 이용하는 것, 또한, 상기 적층 조건이, 70℃ 이상 180℃ 이하, 0.3 MPa 이상 3 MPa 이하일 때의, 상기 외층 도전층 주변으로부터의 수지 플로우량이 0.001 mm 이상 1 mm 이하인 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명에 의하면, 알칼리 가공성, 프레스시의 매립성, 내열성, 굴곡성, 절연 신뢰성 및 도전층과의 밀착성 등이 우수한 수지 조성물, 수지 조성물 용액, 적층체 및 다층 프린트 배선판을 제공할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명에 의하면, 도금을 얇게 형성할 수 있는 다층 프린트 배선판을 제공할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명에 의하면, 절곡 실장성이 양호하고, 배선 회로 및 비아홀 상의 수지 조성물층의 평활성이 우수한 다층 플렉시블 배선판을 제공할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에 의하면, 수지 조성물층의 표면 평활성을 개선할 수 있는 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은, 본 실시형태에 관련된 양면 플렉시블 배선판의 제조 방법의 각 공정을 도시한 단면 개략도이다.
- 도 2는, 본 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법의 각 공정을 도시한 단면 개략도이다.
- 도 3은, 제2 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에서의 비아홀 형성의 각 공정을 도시한 단면 개략도이다.
- 도 4는, 제2 실시형태에 관련된 배선판을 도시한 일부 개략 단면도이다.
- 도 5는, 제2 실시형태에 관련된 배선판에서의 비아홀을 도시한 단면 개략도이다.
- 도 6은, 제3 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판을 도시한 단면 개략도이다.
- 도 7은, 제4 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 공정을 도시한 단면 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 본 발명의 일 실시형태(이하, 「실시형태」라고 약기함)에 관해, 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 한편, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되지 않고, 그 요지의 범위 내에서 여러가지로 변형하여 실시할 수 있다.
- [0023] 본 실시형태에 관련된 배선판의 제조 방법에 관해, 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 우선, 도 1을 참조하여 양면 플렉시블 배선판(10)의 제조 방법에 관해 설명한다. 도 1은, 본 실시형태에 관련된 양면 플렉시블 배선판의 제조 방법의 각 공정을 도시한 단면 개략도이다. 이 양면 플렉시블 배선판(10)의 제조 방법에 있어서는, 적층체(11)를 이용한다(도 1의 A 참조). 이 적층체(11)는, 도전층(12a)(예컨대, 동박 F2-WS(12 μm))과, 이 도전층(12a) 상에 형성되고, 본 실시형태에 관련된, 상술한 알칼리 가용성 수지를 함유하는 수지 조성물층(14)(예컨대, 두께 12.5 μm)을 구비한다.
- [0024] 적층체(11)는, 도전층(12a) 상에 유기 용매에 용해시킨 본 실시형태에 관련된 수지 조성물을 도포하고 나서, 95℃에서 12분간 가열하여 수지 조성물층(14)에 포함되는 유기 용매를 건조시켜 제거함으로써 제조된다.
- [0025] 다음으로, 적층체(11)의 수지 조성물층(14)에 도전층(12b)을, 예컨대, 100℃에서 1분간, 4 MPa의 조건에서 진공 프레스하는 등의 방법에 의해, 적층체(13)를 얻는다(도 1의 B 참조). 다음으로, 적층체(13)의 도전층(12a, 12b) 상에 감광성의 레지스트층을 형성하고, 레지스트층의 노광·현상 및 도전층(12a, 12b)의 에칭에 의해, 도전층(12a, 12b)의 일부를 제거하여 컨포멀 마스크를 형성한다. 다음으로, 컨포멀 마스크를 통해 도전층(12a, 12b)의 에칭 부위에 노출된 수지 조성물층(14)을 알칼리 용액에 의해 용해 제거하여 스루홀(15)을 형성함과 동시에, 레지스트층을 박리한다(도 1의 C 참조).
- [0026] 다음으로, 산세정을 하고 나서 경화 건조로를 이용하여, 예컨대, 180℃에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층

(14)을 열경화시켜 수지 경화물층(16)으로 한다.

- [0027] 다음으로, 스루홀(15)의 내벽에, 카본 블랙을 부착시킨 후에 전해 도금을 실시하는 등의 방법에 의해, 도전층(12a, 12b) 사이를 전기적으로 접속한다. 다음으로, 서브트랙티브법 등에 의해 도전층(12a, 12b)을 패터닝하여 회로 형성을 행함으로써, 양면 플렉시블 배선판(10)을 제조한다(도 1의 D 참조).
- [0028] 다음으로, 도 2를 참조하여 다층 플렉시블 배선판(1)의 제조 방법에 관해 설명한다. 도 2는, 본 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법의 각 공정을 도시한 단면 개략도이다. 이 다층 플렉시블 배선판(1)의 제조 방법에 있어서는, 도 1에 도시한 제조 방법에 의해 얻어진 양면 플렉시블 배선판(10)을 사용한다(도 2의 A 참조). 또, 여기서는, 시판되는 양면 구리 피복 적층판(에스파넥스 M(등록 상표) : 절연층의 두께 25  $\mu\text{m}$ , 신닛테즈 화학사 제조)을 이용해도 좋다. 이 양면 플렉시블 배선판(10)은, 수지 경화물층(16)과, 수지 경화물층(16)의 양 주면 상에 형성된 한쌍의 도전층(동박)(12a, 12b)을 구비한다.
- [0029] 우선, 도전층(12a, 12b) 상에 외층 기관(21a, 21b)을 적층한다(도 2의 B 참조). 이 외층 기관(21a, 21b)은, 도전층(22a, 22b)(동박 : F2-WS(18  $\mu\text{m}$ ), 후루카와 서킷 포일사 제조)과, 도전층(22a, 22b) 상에 본 실시형태에 관련된 수지 조성물 및 유기 용매를 포함하는 접착성 수지 바니시를 도포하고, 유기 용매를 제거하여 형성된 수지 조성물층(23a, 23b)을 구비한다.
- [0030] 외층 기관(21a, 21b)은, 예컨대, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간, 4 MPa의 조건에서 진공 프레스하는 등의 방법에 의해, 양면 플렉시블 배선판(10) 상에 적층된다. 이에 의해, 양면 플렉시블 배선판(10)의 도전층(12a, 12b) 상에, 각각 수지 조성물층(23a, 23b)이 형성됨과 동시에, 이들 수지 조성물층(23a, 23b) 상에 도전층(22a, 22b)이 순차로 적층된다(도 2의 C 참조).
- [0031] 이 적층 공정에서는, 수지 조성물층(23a, 23b)의 경화가 진행되지 않을 정도의 조건(예컨대, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2분 정도)에서 가열하여, 수지 조성물층(23a, 23b)을 용융시켜, 도전층(22a, 22b)의 회로 패턴 사이에 매립, 압착한다. 또한, 양면 플렉시블 배선판(10)에 형성된 스루홀(15) 내의 공공(空孔)은, 미리 전해 도금, 도전성 페이스트, 구멍 매립용 절연 수지로 완전히 막아도 좋지만, 적층시에 수지 조성물층(23a, 23b)으로 충전할 수도 있다. 그 경우, 프레스시의 수지의 용융이 불충분하면, 구멍 내에 보이드가 발생할 가능성이 있다. 스루홀(15)에 수지를 충전할 때의 난이도는, 양면 플렉시블 배선판(10)의 총두께/구멍 직경으로 정의되는 에스펙트비에 의존하는데, 본 실시형태에 관련된 수지 조성물에 있어서는, 에스펙트비가 0.5 이상인 스루홀(15) 내에도 충전이 가능하다.
- [0032] 다음으로, 도전층(22a, 22b) 상에, 감광성의 레지스트층(도시되지 않음)을 형성하고, 레지스트층의 노광·현상 및 도전층(22a, 22b)의 에칭에 의해, 도전층(22a, 22b)의 일부를 제거하여 컨포멀 마스크를 형성한다. 다음으로, 컨포멀 마스크를 통해 도전층(22a, 22b)의 에칭 부위에 노출된 수지 조성물층(23a, 23b)을 알칼리 용액에 의해 용해 제거하여 비아홀(24)을 형성함과 동시에, 레지스트층을 박리한다(도 2의 D 참조).
- [0033] 다음으로, 경화 건조로를 이용하여, 예컨대, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층(23a, 23b)을 열경화시켜 수지 경화물층(31a, 31b)으로 한다.
- [0034] 다음으로, 비아홀(24)의 내벽의 수지 경화물층(31a, 31b)에 도금 등을 실시하여, 도전층(12a)과 도전층(22a) 사이, 및, 도전층(12b)과 도전층(22b) 사이를 전기적으로 접속한다.
- [0035] 다음으로, 서브트랙티브법 등에 의해 도전층(22a, 22b)을 패터닝하여 회로 형성을 행한다(도 2의 E 참조). 다음으로, 커버 코트(25)의 형성 등의 표면 처리를 행하여, 다층 플렉시블 배선판(1)을 제조한다(도 2의 F 참조).
- [0036] 또한, 본 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 플렉시블 배선판의 표면 보호막으로서 이용할 수 있고, 양호한 절연 특성이 얻어진다. 본 실시형태에 관련된 표면 보호막은, 상술한 양면 플렉시블 배선판(10)의 도전층(12a, 12b)이나 다층 플렉시블 배선판(1)의 도전층(22a, 22b) 상에 상기 수지 조성물의 용액을 도공·건조하여 형성한 수지 조성물층을 열경화시킴으로써 얻어진다. 또한, 이 표면 보호막에 있어서는, 열경화 전에 알칼리 용액으로 처리함으로써, 불필요한 표면 보호막을 제거할 수도 있다.
- [0037] 본 실시형태에 관련된 수지 조성물을 표면 보호막에 이용하는 경우, 표면 보호막의 막두께가 1  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 막두께를 1  $\mu\text{m}$  이상으로 함으로써 취급이 용이해지고, 50  $\mu\text{m}$  이하로 함으로써 절곡하기 쉬워 도입이 용이해지기 때문이다.
- [0038] 본 실시형태에 관련된 수지 조성물에 의하면, 알칼리 가용성 수지를 포함하고 있기 때문에, 예컨대, 플렉시블 프린트 배선판의 제조 공정에서의 배선 가공의 드라이 필름의 박리를 위해 범용적으로 사용되는 수산화나트륨

수용액을 이용하여, 블라인드 비아 또는 스루홀 등의 비아홀 가공이 가능하다.

- [0039] 그러나, 본 실시형태에 관련된 수지 조성물을 이용한 배선판의 제조 방법에 있어서는, 알칼리로 비아홀을 가공하는 것이 가능하지만, 반드시 이것에 한정되지 않고, 종래 기술인 드릴, 레이저에 의한 가공도 가능하다.
- [0040] 또, 이하의 본 실시형태의 설명에 있어서, 간단히 「비아홀」이라고 하는 경우에는, 관통 비아홀, 즉 스루홀, 및, 비관통 비아홀이 포함된다. 비관통 비아홀에는, 외층으로부터 내층으로의 접속에 이용되는 비아홀인 블라인드 비아와, 내층끼리의 접속에 이용되는 비아홀인 베리드 비아가 포함된다.
- [0041] 이하, 제1 실시형태부터 제4 실시형태에 관해 설명한다. 제1 실시형태는, 상술한 본 발명의 실시형태에 관련된 배선판의 제조 방법에 있어서, 수지 조성물층(14, 23a 및 23b)에 적합하게 이용할 수 있는 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0042] 제2 실시형태는, 무전해 구리 도금을 한층 더 얇게 형성할 수 있는 비아홀 형성 기술에 관한 것이다.
- [0043] 제3 실시형태는, 칩 실장, 절곡 실장성이 양호한 배선 회로 상 및 비아홀 상에서의 수지 조성물층의 평활성이 우수한 저반발의 다층 플렉시블 배선판에 관한 것이다.
- [0044] 제4 실시형태는, 수지 조성물층(23a, 23b)의 표면 평활성을 개선하기 위한 프레스 방법에 관한 것이다.
- [0045] (제1 실시형태)
- [0046] 최근, 휴대 전화 등의 전자 기기의 고기능화 및 경량화에 따라, 전자 기기에 이용되는 플렉시블 프린트 기관의 박형화나 부품 실장 등의 고기능화가 진행되고 있다. 플렉시블 프린트 기관의 제조 공정에 있어서는, 에폭시계 수지 등의 접착제를 고탄성의 폴리이미드 필름에 접합시킨 것 등이 이용되고 있다.
- [0047] 그러나, 에폭시계의 수지는, 유연성, 저반발성, 난연성이 충분히 얻어지지 않는다는 문제를 갖고 있다. 이에 더하여, 에폭시계 수지는, 반응성을 갖기 때문에 보존 안정성이 부족하다. 또한, 에폭시계 수지를 용매에 용해시킨 수지 조성물 용액을 도포한 후 용매 건조 공정이나 프레스 공정 등의 가열 공정에서, 현저하게 가교 반응이 진행되기 때문에, 배선 사이나, 스루홀 및 비아홀에 대한 매립성이 충분히 얻어지지 않는다. 매립성은, 플렉시블 프린트 기관의 박형화에 따라 특히 중요해진다.
- [0048] 한편, 종래의 고탄성 폴리이미드 필름에 관해서는, 휨의 저감이나 높은 내열성을 실현할 수 있지만, 단체(單體)로는 도전층에 접착할 수 없다.
- [0049] 또한, 열가소성 폴리이미드에 관한 개발도 진행되고 있다. 그러나 열가소성 폴리이미드는, 경화막으로 하기 위해 가교제를 첨가할 필요가 있다. 가교제를 첨가한 경우, 에폭시계 수지와 마찬가지로 저온에서 반응이 진행되어, 프레스시에 충분한 매립성이 얻어지지 않는다는 문제나, 가교 반응시의 부생물에 의한 아웃 가스의 문제나, 경화 후에는 굴곡성이 얻어지지 않는 등의 문제가 발생한다.
- [0050] 본 발명자들은, 산성 작용기를 갖는 열가소성 폴리이미드와 상기 반응성 작용기와 반응하는 특성의 화합물을 이용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.
- [0051] 이하, 본 실시형태의 제1 실시형태에 관해 설명한다. 또, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 도 1 및 도 2에 도시한 수지 조성물층(14, 23a 및 23b)에 이용할 수 있으며, 또한, 스루홀(15) 및 비아홀(블라인드 비아)(24)은 알칼리 수용액에 의해 형성할 수 있지만, 종래의 드릴, 레이저 가공에 의한 형성도 가능하다.
- [0052] 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와 (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물을 포함하는 수지 조성물로서, 이하의 파라미터 (a)~(d)를 만족하는 것이다.
- [0053] (a) 수지 조성물의, 90℃, 10분의 열이력 후의 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 용해 속도가, 열이력 전을 1로 하여 0.95 이상이다.
- [0054] (b) 수지 조성물의, 180℃, 60분의 열이력 후의 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 용해 속도가 0.001 μm/초~0.02 μm/초이다.
- [0055] (c) 수지 조성물의, 180℃, 60분의 열이력 후에 40℃에서 2주간 유지했을 때의 블리드 아웃량이 50 mg/m<sup>2</sup> 이하이다.
- [0056] (d) 수지 조성물의, 열중량 분석(TG)에 의해, 40℃로부터 10℃/분의 승온 조건에서 측정된 260℃에서의 열중량 감소가 2.0% 이하이다.



- [0057] 이하, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물의 파라미터 (a)~(d)에 관해 설명한다.
- [0058] 상술한 본 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 공정에 있어서는, 도 2의 B에 도시한 바와 같이, 수지 조성물층(23a, 23b)을 코어 기관(10)에, 예컨대 70~140℃에서 가열 프레스한다. 이 때에 코어 기관(10)의 도전층(12a, 12b)의 배선 사이나 스루홀(15) 내에도 수지 조성물을 완전히 충전할 것이 요구된다. 이 가열 프레스시에, 수지 조성물의 구성 성분인 (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와, (B) 산성 작용기와 반응하는 반응성 작용기를 갖는 화합물의 사이에서 반응이 진행된다면, 수지 조성물의 유동성이 현저히 저하되어, 매립성이 저하된다. 따라서, 프레스시의 가열에서는 상기 반응성 작용기 사이의 반응을 억제할 필요가 있다. 한편, 수지 조성물층(23a, 23b)을, 예컨대 150~220℃에서 열경화시켜, 수지 경화물층(31a, 31b)을 형성한다. 이 때, (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와, (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물의 사이의 반응이 충분히 활발할 필요가 있다.
- [0059] (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와, (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물의 반응성은, 수지 조성물의 알칼리 용해 속도의 저하 상태에 의해 판단하는 것이 가능하다. 이에 의해, 상술한 프레스시의 가열에 의한 반응을 억제한다는 요건을, 이하와 같이 바꿔 말할 수 있다. 즉, 열이력 후의 수지 조성물의 알칼리 용해 속도를 1로 한 경우, 90℃, 10분의 열이력 후의 알칼리 용해 속도비가 0.95 이상이다. 이 열이력 조건은, 프레스시의 가열 조건을 상정하고 있다. 수지 조성물은, 이 파라미터 (a)를 만족함으로써, 프레스시의 매립성을 향상시킬 수 있다.
- [0060] 알칼리 용해 속도비는, 동일한 농도 및 온도 및 염기종의 용액으로 알칼리 용해 속도를 측정함으로써 산출할 수 있다. 본 실시형태에서는, 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 이용하여 알칼리 용해 속도를 산출한다. 이 알칼리 수용액을 이용하여 미리 동박 등의 기재 상에 도공 건조한 수지 조성물을 준비하고, 사전에 막두께를 측정된 수지 조성물에 알칼리를 스프레이 분사하고, 수지 조성물이 완전히 제거되기까지의 시간을 측정함으로써, 알칼리 용해 속도를 산출할 수 있다.
- [0061] 또한, 상술한 본 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 공정에 있어서는, 수지 조성물층(23a, 23b) 중의 잔존 용매나 부생물은, 수지 조성물층(23a, 23b)의 가열 경화 공정 및 프린트 배선판의 땀납 리플로우시에 있어서, 아웃 가스가 발생하는 요인이 된다. 아웃 가스가 발생한 경우, 도전층(12a, 12b, 22a, 22b)과 수지 조성물층(23a, 23b) 사이에 층간 박리(디라미네이션)가 발생한다. 이 때문에, 수지 조성물층(23a, 23b)은, 아웃 가스의 발생을 억제하기 위해, 잔존 용매를 저감시킴과 동시에, 가열 경화시의 부생물을 억제하여 아웃 가스를 저감시킬 필요가 있다.
- [0062] 이상과 같은 관점에서, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 이후의 열경화 공정의 온도 조건인 상술한 70℃로부터 220℃, 및, 무연 땀납 사용시에 상정되는 리플로우 온도 260℃까지의 온도 영역에서의 아웃 가스를 저감시킨 것일 필요가 있다. 즉, 경화 전의 열중량 분석에 의한 40℃로부터 10℃/분의 승온 조건에서 측정된 260℃에서의 열중량 감소가 2.0% 이하일 필요가 있다. 수지 조성물이 이 파라미터 (d)를 만족함으로써, 수지 조성물층(23a, 23b) 중의 잔존 용매나 부생물의 휘발에 기초한 아웃 가스의 발생을 저감시킬 수 있다. 이에 의해, 수지 조성물층(23a, 23b)의 열경화 공정이나 프린트 배선판의 땀납 리플로우시에서의 아웃 가스의 발생을 저감시킬 수 있기 때문에, 동박(12, 22)과 수지 조성물층(23a, 23b) 사이의 디라미네이션을 저감시킬 수 있고, 내열성이 향상된다.
- [0063] 또한, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 180℃, 1시간으로 열경화시킨 후의 수지 경화물의 상태에 있어서, 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 알칼리 용해 속도가 0.001 μm/초~0.02 μm/초의 범위 내일 필요가 있다. 수지 경화물의 알칼리 용해 속도가 0.02 μm/초 이하임으로써, 층간 절연막에 요구되는 알칼리 내성을 충분한 것으로 할 수 있어, 양호한 절연 신뢰성을 얻을 수 있다. 한편, 수지 경화물의 알칼리 용해 속도가 0.001 μm/초 이상임으로써, (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와 (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물의 사이에서 형성되는 3차원 가교 구조를 적절한 밀도로 할 수 있어, 양호한 굴곡성을 얻을 수 있다. 상술한 바와 같이, 수지 조성물이 이 파라미터 (b)를 만족함으로써, 본 실시형태에 관련된 수지 조성물을 이용한 수지 경화물층(31a, 32b)의 알칼리 내성 및 절연 신뢰성과 굴곡성을 양립시키는 것이 가능해진다. 이들 물성을 보다 높은 레벨로 양립시키는 관점에서, 수지 경화물의 알칼리 용해 속도는, 0.002 μm/초~0.01 μm/초의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 수지 경화물의 알칼리 용해 속도는 상술한 방법으로 산출할 수 있다. 다만, 수지 경화물은 알칼리에 난용이기 때문에, 최대 1000초간 스프레이를 분사하고, 잔존한 수지 경화물의 수분을 건조 제거한 후에 재차 막두께를 측

정하고, 스프레이 분사 전후의 막두께차로부터 산출한다.

[0065] 또한, 상술한 본 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판(1)의 제조 공정을 거쳐 제조된, 도 2의 F에 도시한 다층 플렉시블 배선판(1)의 수지 경화물층(31a, 31b)에서, 수지 경화물 중의 수지와 상용되지 않은 물질이 경시적으로 표면에 블리드 아웃되는 경우가 있다. 그 경우, 블리드 아웃된 성분이 수지 경화물과 도전층(12a, 12b)의 접촉을 저해하여, 후공정의 실장 리플로우, 서멀 사이클 시험 등의 열부하 혹은 굴곡 시험 등의 물리 충격에 의해, 수지 경화물층(31a, 31b)과 도전층(12a, 12b) 사이에서, 디라미네이션이 발생할 우려가 있다.

[0066] 이상의 관점에서, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물로부터 형성되는 수지 경화물은, 블리드 아웃을 저감시킨 것이다. 즉, 수지 조성물을 180℃, 60분의 열이력 후에 40℃에서 2주간 유지했을 때의 블리드 아웃량이 50 mg/m<sup>2</sup> 이하일 필요가 있다.

[0067] 또한, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물을 이용하여 알칼리 가공에 의해 비아홀을 형성하는 경우, 열이력 전의 상태에 있어서, 45℃에서의 3 질량% 수산화나트륨 수용액에 대한 알칼리 용해 속도가 0.10 μm/sec 이상이면, 우선, 경화 전의 수지 조성물층(23a, 23b)을 알칼리 용액 및 수세에 의해 신속히 제거할 수 있기 때문에, 경화 전의 알칼리 가공성이 우수한 수지 조성물층(23a, 23b)을 실현할 수 있다. 따라서, 다층 플렉시블 배선판(1)의 제조 방법에 있어서, 비아홀(24)의 형성이 용이해진다. 또한, 내층의 도전층(12a, 12b) 상의 수지 잔사를 저감시킬 수 있고, 비아홀(24)의 접속 신뢰성을 양호한 것으로 할 수 있다.

[0068] 본 실시형태에서의 수지 조성물에 있어서는, 상기한 제1 실시형태에 관련된 파라미터를 전부 만족하고 있기 때문에, 프레스시의 매립성, 내열성, 굴곡성, 절연 신뢰성 및 도전층과의 밀착성이 우수하여, 반도체 소자의 표면 보호막, 층간 절연막, 프린트 배선판용 보호 절연막, 층간 절연막 등의 재료로서 적합하게 사용할 수 있는 수지 조성물을 실현할 수 있다.

[0069] 이하, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물의 구성 요소에 관해 상세히 설명한다.

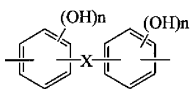
[0070] (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드

[0071] (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드로는, 산성 작용기를 갖는 것이면, 특별히 제한은 없고, (A-1) 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드나 (A-2) 카르복실기를 갖는 폴리이미드, (A-3) 산이무수물 말단을 갖는 폴리이미드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물과 경화 후에 적절한 3차원 가교를 형성한다는 관점, 및 경화 전의 수지 조성물에 알칼리 가공성을 부여하는 관점에서, (A-1) 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드나, (A-2) 카르복실기를 갖는 폴리이미드가 바람직하고, 수지 조성물 용액 상태에서의 상온에서의 보존 안정성과, 용매 건조시 및 프레스시에 (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물과의 가교 반응의 진행을 억제하여, 회로 사이, 스트루홀, 비아홀에 대한 매립성을 손상시키지 않는다는 관점에서, (A-1) 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드가 보다 바람직하다. (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드는, 상기한 본 실시형태에 관련된 파라미터의 범위 내이면, (A-1) 내지 (A-3)의 폴리이미드를 복수 조합하여 사용해도 좋고, 페놀성 수산기, 카르복실기, 산이무수물 말단 등의 반응성 작용기를 1종류의 폴리이미드의 분자 내에 복수 도입해도 좋고, 또한, 페놀 수지, 레졸 수지, 노볼락 수지, 폴리스티렌 수지, 아크릴 수지 및 폴리비닐페놀 수지 등의 그 밖의 수지와 조합하여 사용해도 좋다.

[0072] (A-1) 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드

[0073] 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드로는, 페놀성 수산기를 구조 중에 갖고 있으면 특별히 제한은 없지만, 유기 용매에 대한 용해성, 중합시의 반응성, 입수성 등의 관점에서, 하기 일반식(1)로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0074] 일반식 (1)

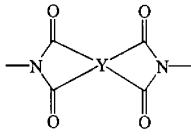


[0075] (식(1) 중, X는, 단결합, -C(-CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, n은 1 내지 4의 정수를 나타낸다.)

[0077] 또한, 폴리이미드로는, 하기 일반식(2)로 표시되는 구조를 포함하는 것이, 내열성 및 용매 가용성의 관점에서 바람직하다. 방향족기는 내열성의 관점에서, 지환기는 용매 선택 범위가 넓은 용매 가용성의 관점에서 바람직하

다.

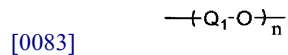
[0078] 일반식 (2)



[0079] (식(2) 중, Y는, 방향족기 및/또는 지환기를 포함하는 4가의 유기기를 나타낸다.)

[0081] 또한, 폴리이미드로는, 하기 일반식(3)의 구조를 포함하는 것이, 굴곡성, 스루홀에 대한 수지 매립성의 관점에서 바람직하다.

[0082] 일반식 (3)



[0084] (식(3) 중 Q<sub>1</sub>은 탄소수 1~18의 알킬렌기를 나타내고, n은 1 이상의 정수이고, n의 반복 단위마다 Q<sub>1</sub>은 서로 상이해도 좋다.)

[0085] 일반식(3)으로 표시되는 폴리옥시알킬렌 골격은 산이무수물 유래의 것이든 디아민 유래의 것이든 제약은 없지만, 일반식(3)의 구조를 포함하는 산이무수물 및/또는 디아민의 함유량으로는, 전폴리이미드에 대하여, 25~55 질량%인 것이 바람직하고, 35~48 질량%인 것이 보다 바람직하다. 일반식(3)의 구조를 포함하는 산이무수물 및/또는 디아민의 함유량이 25 질량% 이상이면, 우수한 굴곡성, 스루홀 매립성을 나타내고, 55 질량% 이하이면, 알칼리 용해성, 땀납 내성이 우수하다.

[0086] 폴리머 중에서의 일반식(3)의 함유량은, 예컨대 열분해 GC/MS를 이용하여 측정할 수 있는데, 여기서는 다음과 같이 정의한다. 우선, 일반식(3)을 포함하는 원료(예컨대 폴리알킬에테르디아민) 중에서의 일반식(3)의 구조의 질량 함유율(p)을 구한다. 다음으로, 각 원료의 주입량의 총계로부터, 중합에 의해 발생하는 부생성물(이미드화에 의해 발생하는 물)의 이론 질량을 뺀 값을 폴리머의 총량(W)으로 한다. 일반식(3)을 포함하는 원료의 주입량을 w로 하고, 일반식(3)의 함유 질량%는 (w×p)/W의 식으로 표시된다.

[0087] 또한, 상기 일반식(3)의 알킬렌기가 직쇄형 테트라메틸렌기의 골격을 포함하는 것이, 용매 가용성, 알칼리 가공성, 스루홀에 대한 수지 매립성의 관점에서 더욱 바람직하다.

[0088] 폴리이미드는, 테트라카르복실산이무수물과 디아민을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0089] 테트라카르복실산이무수물로는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산이무수물, 3,3'-옥시디프탈산이무수물, 4,4'-옥시디프탈산이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물, 폴리디메틸실록산 함유 산이무수물, 비시클로[2,2,2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산이무수물, 5,5'-메틸렌-비스(안트라닐산) 등이 바람직하다. 이들 테트라카르복실산이무수물은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다. 또한, 수지 조성물의 탄성률을 저감시키고, 굴곡성, 스루홀에 대한 매립성을 향상시키는 관점에서, 상기 일반식(3)으로 표시되는 폴리옥시알킬렌 골격 함유 산이무수물을 사용해도 좋다.

[0090] 폴리옥시알킬렌 골격을 포함하는 산이무수물로서, 도호 화학 공업사 제조의 비스페놀 A 골격에 알킬렌옥사이드를 부가한 양말단 산이무수물의 CRD-2(에틸렌옥사이드 2몰 부가체), CRD-18(에틸렌옥사이드 18몰 부가체), CRD-30(에틸렌옥사이드 30몰 부가체), CRD-060(프로필렌옥사이드 6몰 부가체), CRD-101(프로필렌옥사이드 10몰 부가체), CRD-181(프로필렌옥사이드 18몰 부가체) 등을 예시할 수 있다.

[0091] 또한, 테트라카르복실산이무수물로는, 본 실시형태의 효과를 나타내는 범위에서 종래 공지된 다른 테트라카르복실산이무수물을 이용할 수도 있다. 다른 테트라카르복실산이무수물로는, 예컨대, 방향족 테트라카르복실산이무수물이나 지방족 테트라카르복실산이무수물 등을 들 수 있다.

[0092] 방향족 테트라카르복실산이무수물로는, 예컨대, 피로멜리트산이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄이무수물, 1,1-비스

(2,3-디카르복시페닐)에탄이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄이무수물, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 1,3-디히드로-1,3-디옥소-5-이소벤조푸란카르복실산-1,4-페닐렌에스테르, 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산이무수물, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산이무수물, 3,4,9,10-페틸렌테트라카르복실산이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판이무수물, 2,2-비스(4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐)헥사플루오로프로판이무수물, 2,2-비스(4-(3,4-디카르복시벤조일옥시)페닐)헥사플루오로프로판이무수물, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)비페닐이무수물 등을 들 수 있다.

[0093] 지방족 테트라카르복실산이무수물로는, 예컨대, 시클로부탄테트라카르복실산이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산이무수물, 2,3,5,6-시클로헥산테트라카르복실산이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산이무수물 등을 들 수 있다. 이들 테트라카르복실산이무수물은, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.

[0094] 이들 테트라카르복실산이무수물 중에서도, 폴리이미드의 유연성, 용해성, 절연 신뢰성이나 중합 속도의 관점에서, 4,4'-옥시디프탈산이무수물, 폴리디메틸실록산 함유 산이무수물, 비시클로[2,2,2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물이 바람직하다.

[0095] 디아민으로는, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디올, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디올, 4,3'-디아미노비페닐-3,4'-디올, 4,4'-디아미노비페닐-3,3',5,5'-테트라올, 3,3'-디아미노비페닐-4,4',5,5'-테트라올, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(3-아미노-2,4-디히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노-3,5-디히드록시페닐)헥사플루오로프로판 등을 들 수 있다. 이들 디아민은, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.

[0096] 이들 디아민 중에서도, 폴리이미드의 용해성, 절연 신뢰성이나 중합 속도나 입수성의 관점에서, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디올, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판이 바람직하다.

[0097] 또한, 디아민으로는, 본 실시형태의 효과를 나타내는 범위 내에서, 종래 공지된 다른 디아민을 이용할 수도 있다. 다른 디아민으로는, 예컨대, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스(3-(3-아미노페녹시)페닐)에테르, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)에테르, 1,3-비스(3-(3-아미노페녹시)페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-(4-아미노페녹시)페녹시)벤젠, 비스(3-(3-(3-아미노페녹시)페녹시)페닐)에테르, 비스(4-(4-(4-아미노페녹시)페녹시)페닐)에테르, 1,3-비스(3-(3-(3-아미노페녹시)페녹시)페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-(4-(4-아미노페녹시)페녹시)페녹시)벤젠, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 비스(3-아미노페닐)술폰, 비스(4-아미노페닐)술폰, 비스(3-아미노페닐)술폰, 비스(4-아미노페닐)술폰, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]부탄 등의 디아민이나,  $\alpha, \omega$ -비스(2-아미노에틸)폴리디메틸실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(4-아미노부틸)폴리디메틸실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(4-아미노페닐)폴리디메틸실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(3-아미노프로필)폴리디페닐실록산 등의 실리콘디아민 등을 들 수 있다.

[0098] 또한, 수지 조성물의 탄성률을 저감시키고, 굴곡성, 스루홀에 대한 매립성을 향상시키는 관점에서, 상기 일반식(3)의 구조를 갖는 폴리옥시에틸렌디아민, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시테트라메틸렌디아민, 기타 탄소쇄수가 상이한 옥시알킬렌기를 포함하는 폴리옥시알킬렌디아민(폴리알킬에테르디아민) 등을 사용해도 좋다. 일반식(3)의 구조를 갖는 디아민류로는, 미국 한츠만사 제조의 제파민 ED-600, ED-900, ED-2003, EDR-148, HK-511 등의 폴리옥시에틸렌디아민이나, 제파민 D-230, D-400, D-2000, D-4000, 독일 BASF사 제조의 폴리에테르아민 D-230, D-400, D-2000 등의 폴리옥시프로필렌디아민이나, 제파민 XTJ-542, XTJ-533, XTJ-536 등의 폴리옥시테트라메틸렌기를 갖는 것 등을 사용예로서 들 수 있고, 스루홀 매립성의 관점에서는 폴리옥시테트라메틸렌기를 포함하는 제파민 XTJ-542, XTJ-533, XTJ-536의 사용이 보다 바람직하다.

[0099] 상기 일반식(2)로 표시되는 디아민의 함유량으로는, 전디아민에 대하여 5 몰%~30 몰%인 것이 바람직하고, 10 몰%~25 몰%인 것이 보다 바람직하다. 디아민의 함유량이 5 몰% 이상이면, 알칼리 용해성을 나타내고, 30 몰% 이하이면, 용매 용해성이 우수하다.

- [0100] 다음으로, 폴리이미드의 제조 방법에 관해 서술한다. 제1 실시형태에 관련된 폴리이미드의 제조 방법은, 공지된 방법을 포함하여, 폴리이미드를 제조할 수 있는 방법을 모두 적용할 수 있다. 그 중에서도, 유기 용매 중에서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 반응에 있어서 이용되는 용매로서, 예컨대, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈,  $\gamma$ -부티로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 디메틸술폰, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌, 페놀, 크레졸, 안식향산에틸, 안식향산부틸 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.
- [0101] 이 반응에서의 반응 원료의 농도로는, 통상, 2 질량%~80 질량%, 바람직하게는 20 질량%~50 질량%이다.
- [0102] 반응시키는 테트라카르복실산이무수물과 디아민의 몰비로는, 0.8~1.2의 범위 내이다. 이 범위 내인 경우, 분자량을 높일 수 있고, 신도 등도 우수하다. 몰비로는, 0.9~1.1인 것이 바람직하고, 0.92~1.07인 것이 보다 바람직하다.
- [0103] 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량은, 5000 이상 100000 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 중량 평균 분자량이란, 이미 알려진 수 평균 분자량의 폴리스티렌을 표준으로 하여, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 측정되는 분자량을 말한다. 중량 평균 분자량은 10000 이상 60000 이하가 보다 바람직하고, 15000 이상 50000 이하가 가장 바람직하다. 중량 평균 분자량이 5000 이상 100000 이하이면 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 보호막의 강신도가 개선되고, 기계 물성이 우수하다. 또한 도공시에 원하는 막두께로 번짐 없이 도공할 수 있다.
- [0104] 폴리이미드는, 이하와 같은 방법으로 얻어진다. 우선 반응 원료를 실온 내지 80℃에서 중축합 반응시킴으로써, 폴리아미드산 구조로 이루어지는 폴리이미드 전구체가 제조된다. 다음으로, 이 폴리이미드 전구체를 100℃~400℃로 가열하여 이미드화하거나, 또는 무수아세트산 등의 이미드화제를 이용하여 화학 이미드화함으로써, 폴리아미드산에 대응하는 반복 단위 구조를 갖는 폴리이미드가 얻어진다. 가열하여 이미드화하는 경우, 부생하는 물을 제거하기 위해, 공비제(예컨대, 톨루엔이나 크실렌)를 공존시키고, 디스타크형 탈수 장치를 이용하여, 환류하, 탈수를 행하는 것도 바람직하다.
- [0105] 또한, 80℃~220℃에서 반응을 행함으로써, 폴리이미드 전구체의 생성과 열이미드화 반응을 함께 진행시켜, 폴리이미드를 얻을 수도 있다. 즉, 디아민 성분과 산이무수물 성분을 유기 용매 중에 현탁 또는 용해시키고, 80℃~220℃의 가열하에 반응을 행하여, 폴리이미드 전구체의 생성과 탈수 이미드화를 함께 진행시킴으로써, 폴리이미드를 얻는 것도 바람직하다.
- [0106] 또한, 본 실시형태의 폴리이미드로는, 또한 모노아민 유도체 또는 카르복실산 유도체로 이루어지는 말단 밀봉제로 말단 밀봉되어 있는 것이 수지 조성물의 저장 안정성의 관점에서 바람직하다.
- [0107] 모노아민 유도체로 이루어지는 말단 밀봉제로는, 예컨대, 아닐린, o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이딘, 2,3-크실리딘, 2,6-크실리딘, 3,4-크실리딘, 3,5-크실리딘, o-클로로아닐린, m-클로로아닐린, p-클로로아닐린, o-브로모아닐린, m-브로모아닐린, p-브로모아닐린, o-니트로아닐린, p-니트로아닐린, m-니트로아닐린, o-아미노페놀, p-아미노페놀, m-아미노페놀, o-아니시딘, m-아니시딘, p-아니시딘, o-페네티딘, m-페네티딘, p-페네티딘, o-아미노벤즈알데히드, p-아미노벤즈알데히드, m-아미노벤즈알데히드, o-아미노벤즈니트릴, p-아미노벤즈니트릴, m-아미노벤즈니트릴, 2-아미노비페닐, 3-아미노비페닐, 4-아미노비페닐, 2-아미노페닐페닐에테르, 3-아미노페닐페닐에테르, 4-아미노페닐페닐에테르, 2-아미노벤조페논, 3-아미노벤조페논, 4-아미노벤조페논, 2-아미노페닐페닐술폰, 3-아미노페닐페닐술폰, 4-아미노페닐페닐술폰,  $\alpha$ -나프틸아민,  $\beta$ -나프틸아민, 1-아미노-2-나프톨, 5-아미노-1-나프톨, 2-아미노-1-나프톨, 4-아미노-1-나프톨, 5-아미노-2-나프톨, 7-아미노-2-나프톨, 8-아미노-1-나프톨, 8-아미노-2-나프톨, 1-아미노안트라센, 2-아미노안트라센, 9-아미노안트라센 등의 방향족 모노아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아닐린의 유도체를 이용하는 것이 바람직하다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.
- [0108] 카르복실산 유도체로 이루어지는 말단 밀봉제로는, 주로 무수카르복실산 유도체를 들 수 있다. 무수카르복실산 유도체로는, 무수프탈산, 2,3-벤조페논디카르복실산무수물, 3,4-벤조페논디카르복실산무수물, 2,3-디카르복시페닐페닐에테르무수물, 3,4-디카르복시페닐페닐에테르무수물, 2,3-비페닐디카르복실산무수물, 3,4-비페닐디카르복실산무수물, 2,3-디카르복시페닐페닐술폰무수물, 3,4-디카르복시페닐페닐술폰무수물, 2,3-디카르복시페닐페닐술폰무수물, 3,4-디카르복시페닐페닐술폰무수물, 1,2-나프탈렌디카르복실산무수물, 2,3-나프탈렌디카르복실산무수물, 1,8-나프탈렌디카르복실산무수물, 1,2-안트라센디카르복실산무수물, 2,3-안트라센디카르복실산무수물, 1,9-안트라센디카르복실산무수물 등의 방향족 디카르복실산무수물을 들 수 있다. 이들 방향족 디카르복실산무수물 중에서도, 무수프탈산을 이용하는 것이 바람직하다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여

이용해도 좋다.

- [0109] 얻어진 폴리이미드 용액은, 탈용매하지 않고, 그대로 이용해도 좋고, 필요한 용매, 첨가제 등을 더 배합하여 제 1 실시형태에 관련된 수지 조성물 용액으로서 이용해도 좋다.
- [0110] (A-2) 카르복실기를 갖는 폴리이미드
- [0111] 카르복실기를 갖는 폴리이미드로는, 수산기 함유 폴리이미드의 수산기가 카르복실기가 되는 것 이외에는, 상술한 수산기 함유 폴리이미드와 동일한 것을 이용할 수 있다. 카르복실기 함유 폴리이미드는, 카르복실기 함유 디아민을 이용하여 합성된다. 얻어지는 카르복실기 함유 폴리이미드의 알칼리 용해성, 중합 속도, 용액을 구성하는 유기 용매에 대한 용해성의 관점이나 입수성의 관점에서, 카르복실기 함유 디아민으로는, 3,5-디아미노노안식향산, 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노디페닐메탄(이하 MBAA라고도 약칭함) 등을 이용할 수 있다.
- [0112] 또한, 카르복실기를 갖는 폴리이미드에 관해서도, 수지 조성물의 용매 가용성이나 내열성의 관점이나 수지 조성물을 저탄성화하고, 유연성, 굴곡성을 부여하는 관점에서, 일반식(2)의 구조와 일반식(3)의 유연 세그먼트를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0113] 카르복실기를 갖는 폴리이미드의 경우, 경화시에 반응성 작용기를 갖는 화합물과 반응하여, 가교 구조를 형성하기 때문에, 절연 신뢰성, 굴곡성 등의 관점에서는 유용하지만, 단독 사용으로 제1 실시형태에 관련된 파라미터를 전부 만족시키는 것은 곤란하고, 일반적으로 저온에서도 반응성 작용기와의 반응이 진행되기 쉬운 경향이 있기 때문에, 보존 안정성이나 프레스시에 스트루홀에 대한 매립성을 충분히 부여할 수 없다는 관점에서, (A-1) 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드 등과 병용하거나, 폴리이미드의 동일 분자 내에 페놀성 수산기와 카르복실기를 갖는 폴리이미드를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0114] (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물
- [0115] 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물로는, (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와 반응하는 작용기를 갖는 화합물이며, 또한, 반응시의 부생물에서 유래되는 아웃 가스 성분의 발생에 의한 열중량 감소가 상술한 파라미터 (d)의 범위 내이면 특별히 제한은 없다. 이러한 화합물로는, 예컨대 (B-1) 옥사졸린 화합물, (B-2) 에폭시 화합물, (B-3) 이소시아네이트 화합물, (B-4) 벤조옥사진 화합물, 메틸올 화합물, 멜라민 수지, 요소 수지, 카르보디이미드 화합물, 옥세탄 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 반응성, 입수성 등의 관점에서, (B-1) 옥사졸린 화합물, (B-2) 에폭시 화합물, (B-3) 이소시아네이트 화합물, (B-4) 벤조옥사진 화합물이 바람직하다. 절연 신뢰성의 관점에서 (B-1) 옥사졸린 화합물, (B-2) 에폭시 화합물, (B-3) 이소시아네이트 화합물이 보다 바람직하다. 수지 조성물 용액 상태에서의 상온에서의 보존 안정성과 용매 건조시 및 프레스시에 (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와의 가교 반응의 진행을 억제하는 관점, 상술한 파라미터 (a)에서 규정한 90℃, 10분의 열이력 후의 알칼리 용해 속도비를 만족하는 관점, 및, 열경화 후에 적절한 3차원 가교 구조를 형성함으로써, 상술한 파라미터 (b)에서 규정한 0.001 μm/초~0.02 μm/초의 알칼리 용해 속도를 실현한다는 관점에서, (B-1) 옥사졸린 화합물이 더욱 바람직하다.
- [0116] (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물의 첨가량으로는, (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드의 산성 작용기(예컨대 페놀성 수산기, 카르복실기)의 수량과, (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기(이하, 반응성 작용기라고도 기재함)를 갖는 화합물의 작용기(예컨대, 옥사졸린기, 에폭시기)의 수량의 비, 즉, 산성 작용기/반응성 작용기가 4.0~0.5의 범위인 것이 바람직하고, 1.5~0.7의 범위인 것이 보다 바람직하다. 산성 작용기/반응성 작용기가 4.0 이하임으로써, 수지 조성물의 알칼리 용해성이 향상되고, 산성 작용기/반응성 작용기가 0.5 이상임으로써, 수지 조성물의 유연성, 저분자 잔존 성분에서 기인하는 아웃 가스를 저감시킬 수 있고, 또한 저분자 잔존 성분에서 기인하는 블리드 아웃을 저감시킬 수 있다.
- [0117] (B-1) 옥사졸린 화합물
- [0118] 옥사졸린 화합물이란, 분자 내에 적어도 1개의 옥사졸린기를 갖는 화합물이다. 옥사졸린 화합물로는, 폴리이미드의 수산기를 밀봉하고, 또한 폴리이미드와의 사이에 가교를 형성하는 관점에서, 분자 내에 2개 이상의 옥사졸린기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0119] 옥사졸린 화합물로는, 예컨대, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(이하, PBO라고도 기재함), 닛폰 쇼쿠바이사 제조의 K-2010E, K-2020E, K-2030E, 2,6-비스(4-이소프로필-2-옥사졸린-2-일)피리딘, 2,6-비스(4-페닐-2-옥사졸린-2-일)피리딘, 2,2'-이소프로필렌디텐비스(4-페닐-2-옥사졸린), 2,2'-이소프로필렌디텐비스(4-터셔리부틸-2-옥사졸린) 등을 들 수 있다. 또한, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린,

2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린 등의 중합성 단량체의 공중합체를 들 수 있다. 이들 옥사졸린 화합물은, 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0120] 상기 (B-1) 옥사졸린 화합물은, (A) 폴리이미드의 산성 작용기와 저온 영역에서의 반응이 억제되고, 또한 고온 영역에서는 현저히 반응하여, 적절한 3차원 가교 구조를 형성하고, 가교 반응시에 부생되는 저분자량체도 존재하지 않기 때문에, 제1 실시형태에 관련된 파라미터 (a)~(d)를 만족하기에 적합하다. 또한, 제1 실시형태에 관련된 파라미터 (a)~(d)의 범위 내이면, (B-2) 에폭시 화합물, (B-3) 이소시아네이트 화합물, (B-4) 벤조옥사진 화합물과 조합하여 사용해도 좋다.

[0121] (B-2) 에폭시 화합물

[0122] 에폭시 화합물이란, 분자 내에 적어도 1개의 에폭시기를 갖는 화합물이다. 에폭시 화합물로는, 폴리이미드의 산성 작용기를 밀봉하고, 또한 폴리이미드와의 사이에 가교를 형성하는 관점에서, 분자 내에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 것이 바람직하다.

[0123] 에폭시 화합물의 경우, 경화시에 폴리이미드의 산성 작용기와 반응하여, 밀접한 가교 구조를 형성하기 때문에, 절연 신뢰성 등의 관점에서는 유용하지만, 단독 사용으로 제1 실시형태에 관련된 파라미터를 전부 만족시키는 것은 곤란하고, 일반적으로 저온에서도 산성 작용기와의 반응이 진행되어 버리기 때문에, 알칼리 가공성 및 프레스시의 스트루홀 매립성을 충분히 부여할 수 없다는 점과, 가교 밀도가 높아져, 굴곡성의 관점에서 문제가 있기 때문에, (B-1) 옥사졸린 화합물이나 (B-4) 벤조옥사진 화합물 등과 병용하는 것이 바람직하다.

[0124] 2작용 에폭시 화합물로는, 예컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀형 노볼락 등의 노볼락형 에폭시 수지, 변성 노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔과 각종 페놀류와 반응시켜 얻어지는 각종 디시클로펜타디엔 변성 페놀 수지의 에폭시화물인 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 2작용 에폭시 화합물 중에서도, 내열성, 내용제성, 도금액 내성이 우수한 관점에서, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 변성 노볼락형 에폭시 수지 및 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지를 이용하는 것이 바람직하다.

[0125] 비스페놀 A형의 에폭시 화합물로서 DIC사 제조의 EPICRON(등록 상표) 840(이하 840), 미츠비시 화학사 제조의 jER 828EL, jER 1001, jER 1004, 신닛폰 리카사 제조의 리카레진 BEO-60E 등을 들 수 있다.

[0126] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지로는, 예컨대, XD-1000(상품명 : 닛폰 카야쿠사 제조), HP-7200(상품명 : DIC사 제조) 등을 들 수 있다. 노볼락형 에폭시 수지로는, NC-7000L(상품명 : 닛폰 카야쿠사 제조), 에피칼론 N-680(상품명 : DIC사 제조) 등을 들 수 있다. 변성 노볼락형 에폭시 수지로는, 예컨대, NC-3000(상품명 : 닛폰 카야쿠사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 화합물(에폭시 수지)은, 단독으로 이용해도 좋고, 또는 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다. 또한, 이들 에폭시 수지에는 불순물 이온인, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온, 할로겐 이온, 특히 염소 이온이나 가수분해성 염소 등을 300 ppm 이하로 저감시킨 고순도품을 이용하는 것이 일렉트로마이그레이션 방지나 금속 도체 회로의 부식 방지를 위해 바람직하다.

[0127] 상기 에폭시 수지를 사용하는 경우에는, 필요에 따라 경화제를 사용할 수도 있다. 경화제로는, 예컨대, 페놀계 화합물, 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 폴리아민, 폴리아미드, 지방족 산무수물, 지환족 산무수물, 방향족 산무수물, 디시안디아미드, 유기산디히드라이드, 삼불화붕소아민 착체, 이미다졸류, 제3급 아민 등을 들 수 있고, 그 중에서도 페놀계 화합물이 바람직하고, 분자 중에 적어도 2개의 페놀성 수산기를 갖는 페놀계 화합물이 보다 바람직하다. 이러한 화합물로는, 예컨대, 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, t-부틸페놀 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔크레졸 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔페놀 노볼락 수지, 크실릴렌 변성 페놀 노볼락 수지, 나프톨계 화합물, 트리스페놀계 화합물, 테트라키스페놀 노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지, 폴리-p-비닐페놀 수지, 페놀아라칼 수지 등을 들 수 있다. 이들 화합물은, 수 평균 분자량이 400~1500의 범위 내인 것이 바람직하다. 이에 의해, 반도체 장치 조립 가열시에, 반도체 소자 또는 장치 등의 오염의 원인이 되는 아웃 가스를 유효하게 저감시킬 수 있다.

[0128] (B-3) 이소시아네이트 화합물

[0129] 이소시아네이트 화합물이란, 분자 내에 적어도 1개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이다. 이소시아네이트 화합물로는, 폴리이미드의 산성 작용기를 밀봉하고, 또한 폴리이미드와의 사이에 가교를 형성하는 관점에서, 분자 내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 것이 바람직하고, 예컨대, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 ;

3,2'-, 3,3'-, 4,2'-, 4,3'-, 5,2'-, 5,3'-, 6,2'- 또는 6,3'-디메틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 ; 3,2'-, 3,3'-, 4,2'-, 4,3'-, 5,2'-, 5,3'-, 6,2'- 또는 6,3'-디에틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 ; 3,2'-, 3,3'-, 4,2'-, 4,3'-, 5,2'-, 5,3'-, 6,2'- 또는 6,3'-디메톡시디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 ; 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 ; 디페닐메탄-3,3'-디이소시아네이트 ; 디페닐메탄-3,4'-디이소시아네이트 등의 디페닐메탄디이소시아네이트 화합물 및 이들의 수소첨가물 ; 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트 ; 벤조페논-4,4'-디이소시아네이트 ; 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트 ; 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 ; 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트 ; 2,4-톨릴렌디이소시아네이트 ; 2,6-톨릴렌디이소시아네이트 ; m-크실릴렌디이소시아네이트 ; p-크실릴렌디이소시아네이트 ; 1,5-나프탈렌디이소시아네이트 ; 4,4'-[2,2비스(4-페녹시페닐)프로판]디이소시아네이트 등의 방향족 이소시아네이트 화합물이나 핵사메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸핵사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 트랜스시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 수소첨가 m-크실릴렌디이소시아네이트, 및 리신디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환식 이소시아네이트를 사용할 수 있지만, 저온에서의 반응성을 억제한다는 관점에서 지방족 또는 지환식 이소시아네이트 화합물이 바람직하다.

[0130] 이소시아네이트 화합물의 경우, 경화시에 폴리이미드의 산성 작용기와 반응하여, 적절한 가교 구조를 형성하기 때문에, 절연 신뢰성, 굴곡성 등의 관점에서는 유용하지만, 단독 사용으로, 제1 실시형태에 관련된 파라미터를 전부 만족시키는 것은 곤란하고, 일반적으로 저온에서도 산성 작용기와의 반응이 진행되어 버리기 때문에, 보존 안정성이나 프레스시의 스루홀에 대한 매립성을 충분히 부여할 수 없고, 가교 밀도가 높아져, 굴곡성의 관점에서 문제가 있기 때문에, (B-1) 옥사졸린 화합물 등과 병용하는 것이 바람직하다.

[0131] 한편, 2 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 다작용 이소시아네이트 화합물에 블록체를 반응시킴으로써 얻어지는 블록 이소시아네이트기를 함유하는 블록 이소시아네이트에 관해서는, 저온에서의 반응을 억제하는 관점에서는 유용하지만, 이 경우에 있어서는, 열경화시에 블록체가 탈리하여 아웃 가스가 발생하기 때문에, 내열성의 관점에서는 적합하지 않다.

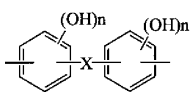
[0132] (B-4) 벤조옥사진 화합물

[0133] 벤조옥사진 화합물로는, 모노머만으로 이루어지는 것을 이용해도 좋고, 여러 분자가 중합하여 올리고머 상태로 되어 있는 것을 이용해도 좋다. 또한, 벤조옥사진 화합물로는, 상이한 구조를 갖는 복수의 벤조옥사진 화합물을 병용해도 좋다. 벤조옥사진 화합물로는, 비스페놀형 벤조옥사진 등을 들 수 있다. 고니시 화학 공업사 제조의 비스페놀 F형 벤조옥사진(상품명 : BF-BXZ), 비스페놀 S형 벤조옥사진(상품명 : BS-BXZ), 비스페놀 A형 벤조옥사진(상품명 : BA-BXZ) 등의 시판품을 이용할 수 있다.

[0134] 벤조옥사진 화합물의 경우, 저온에 있어서, 폴리이미드의 산성 작용기와의 반응을 적절히 억제하고, 또한 경화시에 폴리이미드의 산성 작용기와 반응하여, 적절한 가교 구조를 형성하기 때문에, 프레스시의 스루홀에 대한 매립성, 굴곡성 등의 관점에서는 유용하지만, 열경화시에 벤조옥사진끼리의 자기 반응에 의해 페놀성 수산기가 부생하기 때문에, 경화막의 알칼리 용해 속도를 충분히 저감시킬 수 없어, 알칼리 내성이나 절연 신뢰성의 관점에서 문제가 있고, 또한 상술한 부생 페놀성 수산기가 폴리이미드에 잔존한 카르복실기와 리플로우 공정에서 에스테르를 형성하여 물을 부생하기 때문에, 내열성의 관점에서도 문제가 있어, 단독 사용으로, 제1 실시형태에 관련된 파라미터를 전부 만족시키는 것은 곤란하고, (B-1) 옥사졸린 화합물이나 (B-2) 에폭시 화합물 등과 병용하는 것이 바람직하다.

[0135] 상술한 바와 같이, 제1 실시형태에 관련된 파라미터를 만족시키기에 최적인 (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와, (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물의 조합은, (A-1) 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드와 (B-2) 옥사졸린 화합물이고, (A-1)은 하기 일반식(1)로 표시되는 구조를 갖는 폴리이미드이다.

[0136] 일반식 (1)



[0137] [0138] (식(1) 중, X는, 단결합, -C(-CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-를 나타내고, n은 1 내지 4의 정수를 나타낸다.)

[0139] 옥사졸린 화합물의 첨가량으로는, 수산기를 갖는 폴리이미드의 수산기의 수량과 옥사졸린기의 수량의 비, 즉, 수산기/옥사졸린기가 4.0~0.5의 범위인 것이 바람직하고, 3.0~0.7의 범위인 것이 보다 바람직하다. 수산기/옥



사졸린기가 4.0 이하임으로써, 수지 조성물의 알칼리 가공성이 향상되고, 수산기/옥사졸린기가 0.5 이상임으로써, 수지 조성물의 유연성, 내열성이 향상된다.

[0140] 이 수지 조성물에 의하면, 폴리이미드의 페놀성 수산기의 옥사졸린 화합물의 옥사졸린기에 대한 반응성이 적절히 낮아지기 때문에, 수지 조성물의 용액으로부터 일반적인 건조 조건(예컨대, 95℃, 30분간)에 있어서, 용매를 제거할 때의 폴리이미드와 옥사졸린 화합물의 가교 반응을 억제할 수 있다. 이에 의해, 용매 제거 후의 수지 조성물의 알칼리 용해성의 저하를 막을 수 있기 때문에, 알칼리 가공성이 우수한 수지 조성물층이 얻어진다.

[0141] 또한, 이 수지 조성물에 의하면, 수지 조성물층의 열경화 조건(예컨대, 180℃, 1시간)에 있어서는, 폴리이미드의 페놀성 수산기와 옥사졸린 화합물의 옥사졸린기가 반응하여 가교 결합이 형성되기 때문에, 열경화 후의 수지 조성물층은, 높은 알칼리 내성을 갖는다. 이 때, 이 수지 조성물에 있어서는, 폴리이미드와 옥사졸린 화합물의 반응 온도가 적절히 높아지기 때문에, 가열에 의한 용매 제거 후에 열경화가 가능해진다. 이 결과, 열경화 후의 수지 조성물층 중의 잔존 용매량을 저감시킬 수 있기 때문에, 열경화 후의 수지 조성물층을 가열한 경우에 있어서도, 잔존 용매의 휘발에 기초한 수지 조성물층의 팽창 등을 저감시킬 수 있어, 높은 내열성이 얻어진다. 또한, 이 수지 조성물에 있어서는, 열경화 후의 수지 조성물층의 가교 밀도를 적절히 제어할 수 있기 때문에, 열경화 후의 수지 조성물층은, 높은 굴곡성이 얻어진다. 또한, 사용 목적에 따라 X를 적절히 선택함으로써, 폭넓은 용매 용해성을 얻을 수 있다. 이러한 결과, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 반도체 소자의 표면 보호막 등으로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0142] (C) 2 이상의 수산기를 갖는 다작용 수산기 함유 화합물

[0143] 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물에 관해서는, 경화시에 (A) 산성 작용기를 갖는 폴리이미드와 (B) 산성 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물의 가교를 보조하며, 또한 유연성이나 굴곡성 등을 부여할 목적으로 다작용 수산기 화합물을 첨가해도 좋다.

[0144] 다작용 수산기 함유 화합물은, 분자쇄 1개에 대하여 2 이상의 수산기를 포함하는 것을 가리킨다. 다작용 수산기 함유 화합물의 구체예로는, PTMG1000(미츠비시 화학사 제조) 등의 폴리테트라메틸렌디올, G-1000(닛폰 소다사 제조) 등의 폴리부타디엔디올, GI-1000(닛폰 소다사 제조) 등의 수소첨가 폴리부타디엔디올, 듀라놀 T5651, 듀라놀 T5652, 듀라놀 T4671(아사히 카세이 케미컬사 제조) 및 프락셀 CD(다이셀 화학사 제조) 등의 폴리카보네이트디올, 프락셀 200(다이셀 화학사 제조) 등의 폴리카프로락톤디올, 비스페놀 A(다이셀 화학사 제조) 등의 비스페놀류, 리카비놀 HB(신닛폰 리카사 제조) 등의 수소첨가 비스페놀류, 양말단형의 페놀 변성 실리콘 X-22-1821(신에츠 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0145] 또한, 다작용 수산기 함유 화합물은, 휨 저감과 유기 용제에 대한 용해성의 면에서 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 분자량으로는 500~3000인 것이 바람직하고, 특히 분자량이 500~2000인 것이 바람직하다.

[0146] 다작용 수산기 함유 화합물의 첨가량은, 3 질량% 미만인 것이 바람직하다. 3 질량% 미만임으로써, 열경화 후의 미반응 성분에서 기인하는 블리드 아웃을 억제할 수 있고, 수지 조성물층(14, 23a, 23b)과 도전층(12a, 12b, 22a, 22b)의 높은 밀착성이 얻어진다.

[0147] (D) 난연제

[0148] 또한, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물에 있어서는, 난연성을 향상시키는 관점에서, 난연제를 함유시켜 이용할 수도 있다. 난연제의 종류로는, 특별히 제한은 없지만, 할로젠 화합물, 함인 화합물 및 무기 난연제 등을 들 수 있다. 이들 난연제는, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.

[0149] 난연제의 첨가량으로는, 특별히 제한은 없고, 이용하는 난연제의 종류에 따라 적절히 변경 가능하다. 난연제의 첨가량으로는, 일반적으로 수지 조성물 중의 폴리이미드를 기준으로 하여, 5 질량% 내지 50 질량%의 범위에서 이용되는 것이 바람직하다.

[0150] 할로젠 화합물로는, 염소 원자나 브롬 원자를 포함하는 유기 화합물 등을 들 수 있다. 할로젠 화합물 난연제로는, 예컨대, 펜타브로모디페닐에테르, 옥타브로모디페닐에테르, 데카브로모디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀 A, 헥사브로모시클로로데칸테트라브로모비스페놀 A 등을 들 수 있다.

[0151] 함인 화합물로는, 포스파젠, 포스핀, 포스핀옥사이드, 인산에스테르, 및 아인산에스테르 등을 들 수 있다. 특히, 수지 조성물과의 상용성의 관점에서, 포스파젠, 포스핀옥사이드, 또는 인산에스테르가 바람직하게 이용된다. 포스파젠으로는, 예컨대, 시아노기나 히드록실기 등을 갖는 치환 헥사(페녹시)시클로트리포스파젠 등을 이

용할 수 있다.

- [0152] 또, 함인계의 난연제의 첨가량은 40 질량% 미만인 것이 바람직하다. 40 질량% 미만임으로써, 열경화 후의 미반응 성분에서 기인하는 블리드 아웃을 억제할 수 있어, 도전층과의 높은 밀착성이 얻어진다.
- [0153] 무기 난연제로는, 안티몬 화합물이나 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 안티몬 화합물로는, 삼산화안티몬이나 오산화안티몬을 들 수 있다. 안티몬 화합물과 상기 할로젠 화합물을 병용함으로써, 플라스틱의 열분해 온도역에서, 산화안티몬이 난연제로부터 할로젠 원자를 뽑아내어 할로젠화안티몬을 생성하기 때문에, 상승적으로 난연성을 높일 수 있다. 금속 수산화물로는, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등을 들 수 있다.
- [0154] 무기 난연제는, 유기 용매에 용해되지 않는다. 이 때문에, 무기 난연제로는, 그 분말의 입경이 100  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 분말의 입경이 100  $\mu\text{m}$  이하이면, 수지 조성물에 혼입하기 쉽고, 경화 후의 수지의 투명성을 손상시키지 않아 바람직하다. 또한, 난연성을 향상시키는 관점에서, 분말의 입경으로는, 50  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 10  $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0155] 도공막으로 할 때, 그 도공 방식에 따라 점도 및 틱스토로피의 조정을 행한다. 필요에 따라, 필러나 틱스토로피성 부여제를 첨가하여 이용하는 것도 가능하다. 또한, 공지된 소포제나 레벨링제나 안료 등의 첨가제를 첨가하는 것도 가능하다.
- [0156] (E) 기타 첨가제
- [0157] 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물에 있어서는, 수지 조성물의 산화를 막는 관점에서, 산화 방지제를 이용할 수도 있다. 산화 방지제로는, 예컨대, 비스[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피온산][에틸렌비스(옥시에틸렌)](상품명 : 이르가녹스 245 (IRGANOX245), BASF사 제조) 등을 이용할 수 있다.
- [0158] 또한, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물에 있어서는, 수지 조성물을 포함하는 수지 조성물층과 도전층 사이의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 밀착제를 함유시켜 이용할 수도 있다. 밀착제로는 특별히 한정되지 않지만, 페놀 화합물, 함질소 유기 화합물, 아세틸아세톤 금속 착체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 페놀 화합물이 바람직하다.
- [0159] 또한, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 아크릴 모노머와 광 라디칼 발생제를 더 첨가함으로써, 네거티브형 감광성 수지 조성물로서 이용할 수 있다. 또한, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 광산 발생제를 첨가함으로써, 포지티브형 감광성 수지 조성물로서 이용할 수 있다.
- [0160] <수지 조성물 용액>
- [0161] 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 유기 용매에 용해시켜, 수지 조성물 용액으로서 사용할 수 있다.
- [0162] 이러한 유기 용매로는, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 등의 아미드 용매,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등의 락톤 용매, 디메틸술폭시드, 디에틸술폭시드, 헥사메틸술폭시드 등의 황계 용매, 크레졸, 페놀 등의 페놀계 용매, 디에틸렌글리콜디메틸에테르(디글라임), 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(트리글라임), 테트라글라임, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매, 안식향산부틸, 안식향산에틸, 안식향산메틸 등의 에스테르계 용매를 들 수 있다. 또한, 이들 유기 용매는, 단독으로 사용해도 좋고, 복수 병용해도 좋다.
- [0163] 또한, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물 용액은, PET 등의 수지 필름 상이나 도체(도전층) 상에 도포하여 건조시킴으로써, 다층 플렉시블 배선판 등의 층간 절연막이나, 기판 재료로서 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물 용액은, 기재 상에 형성된 배선 패턴을 덮도록 직접 도포함으로써, 배선판의 배선 패턴의 보호막으로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0164] <적층체>
- [0165] 제1 실시형태에 관련된 적층체는, 기재와, 기재 상에 형성된 상술한 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물을 구비한다.
- [0166] 제1 실시형태에 관련된 적층체에 있어서, 기재가 캐리어 필름인 것이 바람직하다.
- [0167] 또한, 제1 실시형태에 관련된 적층체에 있어서, 수지 조성물 상에 커버 필름을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0168] 또한, 제1 실시형태에 관련된 적층체에 있어서, 기재가, 예컨대, 동박과 같은 도전체인 것이 바람직하다.

- [0169] 제1 실시형태에 관련된 적층체는, 수지 조성물 용액을 도포 후 가열함으로써 얻을 수 있다. 가열의 실시형태에 관해서는 특별히 제한되지 않지만, 용매, 잔존 모노머 등의 휘발 성분을 충분히 제거하고, 알칼리 수용액에 가용으로 하는 관점에서, 70℃~140℃에서 1분간~60분간 가열하는 것이 바람직하고, 진공 건조법 등으로 실시해도 좋다.
- [0170] 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 70℃~140℃에서 1분간~60분간 가열한 후에도 알칼리 수용액에 가용이다. 이 때문에, 플렉시블 프린트 배선판의 제조에서 이용되는 레이저 드릴링 가공 등을 필요로 하지 않고, 알칼리 수용액으로 비아홀 가공, 스루홀 가공할 때의 층간 절연 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0171] 또한, 제1 실시형태에 관련된 적층체에 있어서는, 수지 조성물층의 두께가 5 μm~50 μm인 것이 바람직하다. 수지 조성물층의 두께가 5 μm 이상이면, 취급이 용이해지고, 수지 조성물층의 두께가 50 μm 이하이면, 플렉시블 프린트 배선판에 이용한 경우에 절곡이나 도입이 용이해진다.
- [0172] 또한, 제1 실시형태에 관련된 적층체는, 배선판의 제조에 이용할 수 있다. 즉, 상기 적층체를 이용한 배선판의 제조 방법은, 상기한 바와 같이 하여 제조된 적층체의 도체를 패터닝하는 공정과, 패터닝한 수지 조성물층을 열경화시키는 공정과, 도체를 패터닝하는 공정을 포함한다. 또한, 수지 조성물층을 열경화시키는 공정에서는, 150℃~220℃에서 10분~100분간 가열하는 것이 바람직하다.
- [0173] <다층 프린트 배선판>
- [0174] 상술한 제1 실시형태에 있어서는, 도 1 및 도 2를 참조하여, 다층 플렉시블 배선판(1)을 예로 들어 설명했지만, 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물은, 다층 플렉시블 배선판에 한정되지 않고, 다층 프린트 배선판에 적용할 수 있다. 즉, 제1 실시형태에 관련된 다층 프린트 배선판은, 배선을 갖는 기재와, 상기 배선을 덮도록 형성된 상술한 제1 실시형태에 관련된 수지 조성물을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0175] 제1 실시형태에 관련된 다층 프린트 배선판은, 물 형상인 것이, 프린트 배선판의 취급의 관점에서 바람직하다.
- [0176] (제2 실시형태)
- [0177] 종래의 다층 플렉시블 배선판에 있어서, 층 사이를 전기적으로 접속하는 비아홀은 탄산 가스 레이저, 또는 YAG 레이저 가공기를 이용하여 레이저광을 조사하여, 수지 조성물층을 부분 제거하고, 양면 플렉시블 기판을 과망간산칼륨액 등의 강알칼리 가열액에 침지하고, 레이저 가공시에 동반면에 부착된 수지의 잔사(스미어)를 제거한 후, 무전해 구리 도금 공정을 거쳐, 전해 구리 도금을 실시한다는 제조 방법을 이용하고 있다. 현상 상황에서, 무전해 구리 도금 두께는 1.0 μm 내지 2.0 μm가 일반적이지만, 비용이 드는 무전해 구리 도금액의 소비량 삭감 및 배선 패턴의 한층 더 미세화의 요구가 높아지는 가운데, 한층 더 박화(薄化)가 요구되고 있다.
- [0178] 제2 실시형태에 관련된 발명은 이러한 점을 감안하여 이루어진 것으로, 상술한 본 실시형태에 관련된 배선판의 제조 방법에 있어서, 도 2의 D에 도시한 바와 같이, 수지 조성물층(23a, 23b)을 알칼리 용액 및 수세에 의해 제거하여 비아홀(24)을 형성하는 공정에서 잔존한 비아홀(24)의 측면면을 형성하는 수지 조성물층(23a, 23b)이 알칼리 용액을 포함한 것에 의해 형성되는 수지 변성 부분이 무전해 금속 도금의 균일 전착성을 높여, 무전해 금속 도금의 박화가 가능해지는 것을 본 발명자들은 알아냈다.
- [0179] 즉, 제2 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판은, 제1 도전층과, 상기 제1 도전층의 표면 상에 형성된 수지 조성물층과, 상기 수지 조성물층의 표면 상에 형성된 제2 도전층을 구비하는 적층체에 있어서, 상기 제2 도전층의 일부를 제거하여 개구부를 형성하고, 상기 개구부가 형성된 상기 제2 도전층을 마스크로 하여, 상기 개구부에 노출된 상기 수지 조성물층을, 알칼리 용액을 이용한 에칭에 의해 제거하여 상기 제1 도전층의 일부가 노출되도록 상기 수지 조성물층에 형성한 비아홀을 형성하고, 상기 비아홀의 내부를 포함하는 상기 제2 도전층의 표면에 도금을 실시하여 얻어지는 배선판으로서, 상기 비아홀의 수직 단면을 관찰한 경우, 상기 제2 도전층의 상기 개구부 내측의 단부면으로부터 상기 비아홀의 상기 제2 도전층측의 단부까지의 수평 거리(x)가 -30 μm 이상 0 μm 이하이고, 상기 제2 도전층의 상기 개구부 내측의 단부면으로부터 상기 비아홀의 상기 제1 도전층측의 단부까지의 수평 거리(y)가 -10 μm 이상 20 μm 이하이며, 또한, 상기 비아홀의 수직 단면의 TOF-SIMS 측정에 있어서, 상기 비아홀의 측면면을 형성하는 상기 수지 조성물층 중, 상기 알칼리 용액이 함유하는 알칼리 금속 이온의 잔존 농도 총량이 50 ppm 이상인 수지 변성 부분의 상기 측면면으로부터 수평 방향의 두께(T)가 10 μm 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0180] 이하, 제2 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판에 관해 설명한다. 제2 실시형태에 관련된 다층 프린트 배선판(1)의 제조 방법에 있어서, 도 2의 D에 도시한 바와 같이, 수지 조성물층(23a)에 대한 비아홀(24)의 형성을

예로 들어 설명한다.

- [0181] 도 3은, 제2 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에서의 비아홀 형성의 각 공정을 도시한 단면 개략도이다. 도 3의 A에 도시한 바와 같이, 코어 기판(10)의 도전층(12a)의 표면 상에는, 수지 조성물층(23a)이 형성되어 있고, 수지 조성물층(23a)의 표면 상에는, 도전층(22a)이 형성되어 있다. 이러한 도전층(12a)/수지 조성물층(23a)/도전층(22a)으로 구성되는 적층체에 대하여, 도 3의 B에 도시한 바와 같이, 도전층(22a)의 표면 상에 드라이 필름을 이용한 레지스트 마스크(101)를 형성한다. 다음으로, 레지스트 마스크(101)에 형성된 개구부(101a)에 노출되는 도전층(22a)을 에칭 제거하여 컨포멀 마스크를 형성한다.
- [0182] 계속해서, 컨포멀 마스크의 개구부(22a-1)에 노출되는 수지 조성물층(23a)을, 알칼리 용액을 이용한 에칭에 의해 제거하여, 도 3의 C에 도시한 바와 같이, 비아홀(블라인드 비아)(24)을 형성한다. 알칼리 용액을 이용한 에칭은, 예컨대, 수산화나트륨 용액을 스프레이 분사하고, 계속해서, 스프레이를 이용하여 수세함으로써 행할 수 있다. 또한, 이 에칭시에 레지스트 마스크(101)는 박리된다.
- [0183] 계속해서, 도 3의 D에 도시한 바와 같이, 비아홀(24)의 측벽면을 형성하는 수지 조성물층(23a)과, 비아홀(24)에 노출되는 도전층(12a)의 표면을 포함하는 도전층(22a)의 표면 상에 무전해 구리 도금 처리를 실시하여, 구리 도금층(102)을 형성하고, 도전층(12a)과 도전층(22a) 사이의 전기적 도통을 얻는다.
- [0184] 도 4는, 제2 실시형태에 관련된 배선판을 도시한 일부 개략 단면도이다. 도 4에 도시한 바와 같이, 알칼리 용액을 이용한 에칭에 의해, 비아홀(24)의 측벽면을 형성하는 수지 조성물층(23a)의 일부분에 알칼리 용액을 포함하여 변성한 수지 변성 부분(103)이 형성되어 있다.
- [0185] 제2 실시형태에 있어서, 수지 변성 부분(103)은, 비아홀(24)의 수직 단면의 TOF-SIMS 측정에 있어서, 비아홀(24)의 측벽면을 형성하는 수지 조성물층(23a) 중, 알칼리 용액이 함유하는 알칼리 금속 이온의 잔존 농도 총량이 50 ppm 이상인 부분으로 정의한다. 알칼리 금속 이온은, 예컨대, 알칼리 용액으로서 수산화나트륨 용액을 이용한 경우에는 나트륨 이온이고, 수산화칼륨을 이용한 경우에는 칼륨 이온이다.
- [0186] 여기서, TOF-SIMS 측정이란, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법으로, 우선 1차 이온을 비아홀(24)의 수직 단면 상에 조사하고, 발생한 2차 이온의 질량을 리플렉트론형 질량 분석기로 측정하여, 2차 이온 질량 스펙트럼을 얻는다. 또한, 2차 이온 질량 스펙트럼을 해석하고, 규격화한 2차 이온의 검출 강도로부터 수지 조성물에 함유하고 있는 알칼리 금속 이온의 총량을 산출할 수 있다.
- [0187] 수지 변성 부분(103)에 관해서는, 도 4에 도시한 바와 같이, 그 두께(T)는, 비아홀(24)의 측벽면(24a)으로부터 수평 방향의 거리의 최대치로 한다. 수지 변성 부분(103)의 두께(T)가 10  $\mu\text{m}$  이상임으로써, 무전해 금속 도금액의 수지 변성 부분(103)에 대한 침투성이 높아져, 도금의 균일 전착성이 현저히 향상된다.
- [0188] 두께(T)가 10  $\mu\text{m}$  이상인 수지 변성 부분(103)을 형성하기 위해서는, 알칼리 가공에 의해 비아홀(24)을 형성할 필요가 있다. 이 때문에, 수지 조성물의 알칼리 에칭 속도가 0.10  $\mu\text{m}/\text{초}$  이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.20  $\mu\text{m}/\text{초}$  이상이다. 종래 기술의 히드라진 등을 포함하는 특수한 약액에 의한 폴리이미드 에칭법에서는, 알칼리 에칭 속도가 현저히 낮기 때문에, 두께(T)가 10  $\mu\text{m}$  이상인 수지 변성 부분을 형성할 수 없다.
- [0189] 다음으로, 비아홀(24)의 형상에 관해 설명한다. 도 5는, 제2 실시형태에 관련된 배선판에서의 비아홀을 도시한 단면 개략도이다. 도 5에 도시한 바와 같이, 우선, 비아홀(24)의 수직 단면을 관찰한 경우, 도전층(22a)의 개구부(22a-1)의 내측의 단부면(105)으로부터 비아홀(24)의 도전층(22a)측(도 5 중의 상측)의 단부(106)까지의 수평 거리를 파라미터 x로 규정한다. 여기서, 단부면(105)보다 비아홀(24)의 단부(106)가 내측인 경우 파라미터 x를 +, 외측인 경우를 -로 했다.
- [0190] 또한, 도전층(22a)의 개구부(22a-1)의 내측의 단부면(105)으로부터 비아홀(24)의 도전층(12a)측(도 5 중의 하측)의 단부(107)까지의 수평 거리를 파라미터 y로 규정한다. 보다 상세히 설명하면, 파라미터 y는, 도전층(22a)의 개구부(22a-1)의 내측의 단부면(105)으로부터 도전층(12a)을 향해(바뀌 말하면, 비아홀(24)의 바닥부를 향해) 수선 A를 긋고, 비아홀(24)의 도전층(12a)측의 단부(107)로부터의 거리이다. 여기서, 수선 A보다 비아홀(24)의 단부(107)가 내측인 경우 파라미터 y를 +, 외측인 경우 -로 했다.
- [0191] 제2 실시형태에 관련된 배선판에 있어서는, 파라미터 x가 -30  $\mu\text{m}$  이상 0  $\mu\text{m}$  이하이며, 또한, 파라미터 y가 -10  $\mu\text{m}$  이상 20  $\mu\text{m}$  이하일 필요가 있다. 파라미터 x가 -30  $\mu\text{m}$  이상 및/또는 파라미터 y가 -10  $\mu\text{m}$  이상임으로써, 외측 도전층인 도전층(22a)의 수지 조성물층(23a)과는 반대측의 표면에 대한 무전해 금속 도금액의 침투성이 향상되어 도금 균일 전착성이 현저히 향상된다. 도전층에 대한 무전해 금속 도금의 침투성이라는 관점에서, 파라미

터  $x$ 는  $-20 \mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 파라미터  $y$ 는  $-10 \mu\text{m}$  이상이면, 비아홀(24)의 바닥부의 랜드와 끊김 없이 접합할 수 있고,  $20 \mu\text{m}$  이하임으로써 도전층(12a)층의 접속 신뢰성을 충분히 부여할 수 있을 만큼의 비아 접지 면적을 확보할 수 있다.

[0192] 알칼리 용액을 이용한 에칭에 의해 비아홀을 형성하는 경우에 있어서, 알칼리 용액은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 용액인 것이 바람직하고, 알칼리 분사 처리 시간은 완전히 수지가 에칭되는 시간의 0.1~0.6배인 것이, 블라인드 비아의 파라미터  $x$ 를 저감시키는 관점에서 바람직하다. 또한 0.1~0.3배인 것이, 파라미터  $x$ 를 더욱 저감시키고, 무전해 금속 도금 균일 전착성의 관점에서 더욱 바람직하다. 알칼리 분사 처리 시간이 완전히 수지가 에칭되는 시간의 1.0배에 미치지 않은 경우, 수지가 비아홀(24)의 바닥부에 잔존하지만, 그 후, 연속하여 수세 처리를 행함으로써 수지를 완전히 제거할 수 있다. 이 때, 0.1 MPa 이상 0.3 MPa 이하의 수압으로 30초 이상 120초 이하 처리하는 것이 바람직하고, 또한, 코어 기관(10)의 도전층(12a)으로부터의 수지 박리를 억제하는 관점에서, 0.1 MPa 이상 0.2 MPa 이하의 수압으로 60초 이상 120초 이하 처리하는 것이 특히 바람직하다.

[0193] 이와 같이 하여 얻어진 비아홀(24)의 수지 조성물층(23a)으로 형성되는 측벽은, 비아홀 가공시에 알칼리에 노출되기 때문에, 알칼리 금속 이온을 포함한 채로 경화됨으로써 두께(T)가  $10 \mu\text{m}$  이상인 수지 변성 부분을 형성하고, 비아홀(24)의 형상에 관해서는 비아홀에 관한 파라미터  $x$  및  $y$ 가 상기 범위를 만족할 수 있다.

[0194] 상술한 바와 같이 알칼리 금속 이온을 포함한 수지 변성 부분은 흡수율이 높아진다. 이 때문에, 무전해 금속 도금(예컨대 무전해 구리 도금)액의 침투성이 높아지며, 또한, 금속 이온(예컨대 구리 이온)과 이온 교환하기 때문에 무전해 금속(예컨대 무전해 구리)의 균일 전착성이 향상된다.

[0195] 또한, 제2 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판에 있어서는, 도전층(12a)에 접하는 수지 조성물층(23a)의 표면에 있어서,  $40^\circ\text{C}$ 에서 2주간 유지했을 때의 블리드 아웃량이  $50 \text{ mg/m}^2$  이하인 것이 도체층과 수지 조성물층의 밀착성의 관점에서 바람직하다.

[0196] 이상 설명한 제2 실시형태에서는, 도 2에 도시한 코어 기관(10)의 양면에 도전층(22a, 22b)을 배치한 다층 플렉시블 배선판(1)을 예로 들어 설명했지만, 이것에 한정되지 않고, 본 발명은, 적어도 2층의 도전층을 갖고, 이들 도전층 사이를, 알칼리 가용성 수지를 포함하는 수지 조성물을 이용한 수지 조성물층을 배치하여 절연한 배선판에서의 비아홀 형성에 응용할 수 있다. 예컨대, 도 1에 도시한 코어 기관의 스루홀(15)의 형성에도 응용할 수 있다. 또한, 배선판은 다층 플렉시블 배선판에 한정되지 않고, 다층 프린트 배선판이어도 좋다.

[0197] (제3 실시형태)

[0198] 종래의 다층 플렉시블 배선판에 있어서, 진공 프레스 장치 등을 이용하여 양면 플렉시블 배선판 등으로 이루어지는 코어 기관층에 접착성을 갖는 수지 조성물층을 통해 편면 플렉시블 배선판을 적층하고, 계속해서 상기 편면 플렉시블 배선판에 반도체 소자 등을 실장하기 위한 단자부와 그곳에서 과생되는 배선 회로를 형성함과 동시에, 코어 기관에 미리 형성되어 있는 랜드부와 전기적으로 접속을 취하기 위한 블라인드 비아, 또는 스루홀을 형성하여 다층 플렉시블 배선판의 실장부를 형성한다.

[0199] 현상황에서, 스마트폰이나 태블릿 PC 등의 전자 기기에서는 한층 더 소형화, 박형화, 고밀도화에 의해, 실장되는 반도체 소자도 소형화, 고집적화가 진행되고, 또한 실장 방법도 표면 실장이 주류를 이루고 있다. 이 때문에 다층 플렉시블 배선판에는 절곡 반경을 작게 하여 마더 보드나 모듈 기관, 또는 표시 장치 등과 함께 절곡하여 실장되기 때문에, 실장부의 박리 내성이나 접속 신뢰성, 도입 작업의 용이성의 요구로부터, 절곡 반경의 소직경화에서의 낮은 반발력이 요구된다. 또한 다층 플렉시블 배선판의 반도체 소자 실장부에서는 실장 접속 신뢰성의 요구로부터는, 한층 더 기관의 표면 평활성이 요구된다.

[0200] 제3 실시형태에 관련된 발명은 이러한 점을 감안하여 이루어진 것으로, 플렉시블부의 곡률 반경을 작게 하여 절곡했을 때의 반발력을 작게 하고, 코어 기관의 배선 회로 상에 적층되는 외층 기관의 수지 조성물층의 막두께를 얇게, 또한 평활하게 형성시킴으로써 플렉시블부의 절곡 실장성, 및 실장부에서의 반도체 소자의 실장성을 개선할 수 있는 것을 본 발명자들은 알아냈다.

[0201] 즉, 제3 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판은, 외층 도전층과, 상기 외층 도전층의 표면 상에 형성된 수지 조성물층을 구비한 외층 기관을, 배선 회로 또는 비아홀이 형성된 양면 플렉시블 기관으로 이루어지는 코어 기관에, 상기 코어 기관의 표면층에 상기 수지 조성물층이 배치되도록 적층하여 형성되는 다층 플렉시블 배선판으로서, 상기 외층 도전층의 일부를 제거하고 플렉시블부가 형성되어 있고, 상기 플렉시블부에서 상기 다층 플렉시블 배선판을 곡률(R)  $0.5 \text{ mm}$ 로 굴곡시켰을 때의 반발력이  $0.001 \sim 0.5 \text{ N/mm}$ 이고, 상기 코어 기관에 형성된

상기 배선 회로 상, 또는, 상기 비아홀의 개구부 상에서의 상기 수지 조성물층의 표면의 요철의 높이가 5  $\mu\text{m}$ 이고, 상기 수지 조성물층의 상기 코어 기판층의 표면에서의, 180 $^{\circ}\text{C}$ , 60분의 열이력 후에 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2주간 유지했을 때의 블리드 아웃량이 50  $\text{mg}/\text{m}^2$  이하이며, 또한, 상기 배선 회로 상에서의 상기 수지 조성물층의 두께가 5  $\mu\text{m}$  이상 40  $\mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 한다.

[0202] 이하, 제3 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판에 관해 설명한다. 도 6은, 제3 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판을 도시한 단면 개략도이다. 도 6에 도시한 다층 플렉시블 배선판(200)은, 도 2에 도시한 다층 플렉시블 배선판(1)과 동일한 구성을 갖지만, 도전층(12b), 수지 경화물층(31b) 및 도전층(22a, 22b)을 부분적으로 제거하고, 플렉시블부(201)를 형성한 점에서 상이하다. 도 2에 도시한 다층 플렉시블 배선판(1)과 동일한 구성에 관해서는 동일한 부호를 붙이고, 설명을 생략한다. 플렉시블부(201)는, 굴곡성이나 절곡성을 가지며, 또한, 절곡된 후의 반발력이 작을 것이 요구되는 부위이다.

[0203] 제3 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판(200)에 있어서는, 수지 경화물층(31a, 31b)은, 제1 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판(1)과 같이, 알칼리 가용성 수지를 함유하는 수지 조성물이 경화된 수지 경화물에 한정되는 것은 아니다. 그러나, 수지 경화물층(31a, 31b)은, 폴리이미드 수지를 포함하는 것이, 굴곡성, 절연 신뢰성의 관점에서 바람직하다.

[0204] 제3 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판(200)이 롤 형상인 것이, 프린트 배선판의 취급의 관점에서 바람직하다.

[0205] 제3 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판(200)은, 코어 기판(10) 상에, 외층 기판(26a, 26b)으로서 도전층(22a, 22b)과 단일의 수지 경화물층으로서 수지 경화물층(31a, 31b)이 적층되어 형성되어 있다. 수지 경화물층(31a, 31b)은 실장부에서는 층간 절연층으로서 기능하고 있다. 또한, 플렉시블부(201)에서는 도전층(12a, 12b, 22a, 22b) 및 수지 조성물층의 일부를 예칭 제거하고, 수지 조성물을 경화시켜 수지 경화물층(31a, 31b)으로 함으로써, 코어 기판(10)의 배선 회로를 구성하는 도전층(12a, 12b)의 커버 코트층으로서 기능한다. 외층 기판(26a, 26b)의 수지 경화물층(31a, 31b)에 관해서는, 단일의 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물로 이루어지는 것이, 박형화나 생산성, 또한 플렉시블부(201)의 저반발성이나, 실장부에서의 블라인드 비아 가공성의 면에서 바람직하다.

[0206] 플렉시블부(201)의 반발력에 관해서는, 전자 기기의 소형화, 박형화의 관점에서 절곡 반경을 가능한 한 작게 하여 사용된다. 이 절곡 반경이 작은 경우에서의 반발력이 작은 것이 바람직하고, 곡률(R)이 0.5 mm인 경우의 반발력이, 0.001 N/mm 이상 0.5 N/mm 이하인 것이 절곡의 핸들링성이나, 전자 기기에 대한 도입 용이성의 관점에서 바람직하다. 또한, 0.005 N/mm 이상 0.25 N/mm 이하인 것이 절곡 실장부의 접촉 신뢰성의 관점에서 보다 바람직하다. 또한, 더 나은 소형화, 박형화나, 롤·투·롤 프로세스를 통해 다층 플렉시블 배선판(200)의 롤 형상화의 관점에서, 0.005 N/mm 이상 0.1 N/mm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 반발력이 0.5 N/mm보다 작으면 절곡 실장시에 실장 접속부가 잘 박리되지 않게 되고, 또한 절곡했을 때의 배선 회로 또는 비아홀의 단선 등을 억제할 수 있다. 또한, 다층 플렉시블 배선판(200)의 총두께 400  $\mu\text{m}$  이하의 박형화가 가능해진다. 0.001 N/mm보다 큰 것에 의해 기판의 강성이 얻어지고, 핸들링성이 양호해진다.

[0207] 코어 기판(10)의 실장부에 적층된 수지 경화물층(31a, 31b)에 이용되는 수지 조성물은, 코어 기판(10) 상에 형성된 도전층(12a, 12b)에서 형성되는 배선 회로나, 스루홀(15) 또는 비아홀(블라인드 비아)(24)을 매립 가능하며, 또한, 경화시켜 경화물층으로 했을 때의 표면의 평활성이 구해진다. 이 경우, 수지 경화물층(31a, 31b)의 외층측 표면의 요철의 높이가 5  $\mu\text{m}$ 인 것이, 반도체 소자의 마운터 등의 양산 생산기에 의한 실장성의 관점에서 바람직하다. 또한, 요철의 높이가 3  $\mu\text{m}$  이하인 것이 실장 형상이나 신뢰성의 관점에서 보다 바람직하다.

[0208] 또한, 코어 기판(10)의 배선 회로나 스루홀(15)에 대한 수지 매립성의 관점에서, 도전층(12a, 12b)으로 이루어지는 배선 회로층 상의 수지 경화물층(31a, 31b)의 막두께는 5  $\mu\text{m}$  이상 40  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 5  $\mu\text{m}$  이상 20  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하다. 막두께가 40  $\mu\text{m}$  이하임으로써 다층 플렉시블 배선판(200)의 박육화가 가능해지고, 저반발성을 부여할 수 있다. 5  $\mu\text{m}$  이상임으로써, 층간 절연 신뢰성이나 배선 회로의 단부에서의 피복성이 양호해진다.

[0209] 또한, 수지 경화물층(31a, 31b)의 표면에 있어서, 180 $^{\circ}\text{C}$ , 60분의 열이력 후에 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2주간 유지했을 때의 블리드 아웃량이 50  $\text{mg}/\text{m}^2$  이하인 것이, 실장시의 땀납 리플로우 내성이나 코어 기판(10)의 도전층(12a, 12b)과 수지 경화물층(31a, 31b)의 밀착성의 관점에서 바람직하고, 절곡 실장시에도 도전층(12a, 12b)이나 수지 경화물

층(31a, 31b)의 디라미네이션에서 기인하는 배선 회로의 단선이나 비아홀의 단선을 막을 수 있다.

- [0210] (제4 실시형태)
- [0211] 종래의 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에 있어서는, 내층 기관(코어 기관)에 형성된 배선 회로나 스루홀, 비아홀의 형상에 의존하여, 적층 후의 외층 기관에서의 원하는 표면 평활성 및/또는 막두께 균일성을 얻을 수 없고, 부품 실장성이나 층간 절연 신뢰성이 열화되는 사태가 발생할 수 있다. 이를 해결하기 위해서는, 프레스압을 고압으로 하거나, 프레스 시간을 장시간으로 하거나 하는 방법을 들 수 있지만, 그 경우, 수지 조성물이 배선판의 단부로부터 유출되어, 배선부의 단부의 절연층의 두께가 얇아지고, 절연성이 저하될 우려가 있다.
- [0212] 제4 실시형태에 관련된 발명은 이러한 점을 감안하여 이루어진 것으로, 수지 조성물의 배선판 단부로부터의 유출량을 억제하면서, 회로 사이, 스루홀, 비아홀 내에 대한 수지 매립성, 기관의 표면 평활성이 우수하며, 또한 부품 실장성 및 층간 절연 신뢰성이 우수한 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법이다.
- [0213] 본 발명자들은, 다층 플렉시블 배선판의 층간 절연체로서 기능하는 수지 조성물층과 이 수지 조성물층 상에 형성되는 도전층으로 이루어지는 외층 기관을, 보강재와 일체화한 러버 기재를 갖는 가열 및 가압 가능한 진공 적층 장치 등을 이용하여 일정한 적층 조건하에서 코어 기관에 적층함으로써, 코어 기관의 배선 회로의 형상에 의존하지 않고 원하는 표면 평활성 및 막두께 균일성을 얻을 수 있는 것을 알아냈다.
- [0214] 즉, 제4 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법은, 외층 도전체층과, 상기 외층 도전체층의 표면 상에 형성된 수지 조성물층을 구비한 외층 기관을, 배선 회로 및 비아홀이 형성된 양면 플렉시블 기관으로 이루어지는 코어 기관에, 상기 수지 조성물층이 상기 코어 기관의 표면측에 배치되도록, 중첩시키는 공정과, 중첩시킨 상기 외층 기관 및 상기 코어 기관을 소정의 적층 조건에서 가열 및 가압하여 적층하는 공정을 구비하는 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법으로서, 상기 외층 기관 및 상기 코어 기관을 적층하는 공정에서, 보강재와 일체화한 러버 기재를 갖는 가압 및 가열이 가능한 진공 적층 장치를 이용하는 것, 또한, 상기 적층 조건이, 70℃ 이상 180℃ 이하, 0.3 MPa 이상 3 MPa 이하일 때의 상기 외부 도전체층 주변으로부터의 수지 플로우량이 0.001 mm 이상 1 mm 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0215] 제4 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에 있어서, 매립하는 수지 조성물의 반응성을 억제하고, 유동성을 유지한다는 관점에서, 보다 바람직한 온도 조건은 70℃~120℃이다.
- [0216] 또한, 수지 조성물층을 형성하는 수지 조성물의 콘플레이트형 레오미터를 이용하여, 5℃/분으로 승온시켰을 때의 용융 점도가 100 Pa·s 이상인 온도이며, 또한, 최저 용융 점도보다 낮은 온도가, 상기한 적층 온도 조건의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 용융 점도에 관련된 온도가, 적층 온도 조건의 범위 내인 것에 의해 적층 공정에서, 상기 도체층 주변으로부터의 수지 플로우량을 적절히 억제하면서, 높은 매립성을 발휘할 수 있다.
- [0217] 제4 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법은, 상기 러버 기재에 있어서, 상기 보강재가 클로스 또는 부직포로 이루어지며, 또한 러버가 표면 경도 30도 이상 70도 이하의 실리콘 혹은 우레탄으로 이루어지는 시트 또는 롤 형상인 것이 바람직하다. 표면 경도가 30도 이상인 러버가 상기 보강재를 겸비한 구조임으로써, 수지 조성물층을 휨 없이 배선층을 갖는 기재 상에 적층할 수 있고, 표면 경도가 70도 이하인 러버를 이용함으로써, 요철이 있는 배선층 및 스루홀을 갖는 기재 상에, 수지 조성물층을 평활하게 매립하는 것이 가능해진다.
- [0218] 제4 실시형태에 관련된 플렉시블 배선판의 제조 방법에 있어서는, 접촉층으로서의 수지 조성물층과, 이 수지 상에 형성된 도전층으로 이루어지는 외층 기관(외부 도전층)을, 보강판과 일체화한 러버 기재를 갖는 진공 적층 장치를 이용하여 코어 기관을 구성하는 양면 플렉시블 기관에 적층하는 다층 플렉시블 배선판이다. 제4 실시형태에 있어서, 진공 적층 장치란, 예컨대, 0.01 kPa~50 kPa의 진공도로 적층을 행하는 적층 장치를 가리킨다.
- [0219] 제4 실시형태에 있어서는, 보강재와 일체화한 러버 기재를 갖는 진공 적층 장치로 적층함으로써, 코어 기관에 형성된 배선 회로의 형상에 의존하지 않고 표면 평활성이나 막두께 균일성을 확보할 수 있다. 표면 평활성이 우수하면, 칩 실장에서의 들뜸이나 기울기 등을 방지할 수 있고, 부품 실장성을 양호한 것으로 할 수 있다. 또한, 막두께가 균일함으로써, 배선 단차부에서 극단적으로 수지 두께가 얇아지는 부분이 생기는 것을 회피할 수 있고, 층간 절연 신뢰성을 개선할 수 있다. 이 결과, 부품 실장성이나 층간 절연 신뢰성을 개선할 수 있다.
- [0220] 이하, 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에 관해 설명한다.
- [0221] (블라인드 비아를 이용한 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법)
- [0222] 우선, 블라인드 비아를 이용한 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에 관해 설명한다. 도 7은, 제4 실시형태에 관

련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 공정을 도시한 단면 개략도이다.

- [0223] 도 7의 A~도 7의 E에 도시한 바와 같이, 제4 실시형태에 있어서는, 코어 기판(10)으로서의 양면 플렉시블 배선판을 이용하여 다층 플렉시블 배선판을 제조한다. 또, 코어 기판(10)으로는, 수지 경화물층(16)의 양 주면 상에 도전층으로서의 도전층(12a, 12b)을 구비한 양면 플렉시블 배선판을 이용한다(도 7의 A). 또, 코어 기판(10)으로는, 편면 플렉시블 배선판, 양면 플렉시블 배선판, 또는 다층 플렉시블 배선판 등, 각종 플렉시블 배선판을 이용하여 제조할 수도 있다. 또한, 상술한 제조 방법으로 제조되는 양면 플렉시블 배선판을 코어 기판(10)으로서 이용해도 좋다.
- [0224] 우선, 코어 기판(10)의 도전층(12a, 12b) 상에, 수지 조성물층(23a, 23b)을 형성하고, 이 수지 조성물층(23a, 23b) 상에 도전층(22a, 22b)을 순차 적층한다(도 7의 B). 이 적층 공정에서는, 수지의 경화가 진행되지 않는 조건, 예컨대 100℃에서 20분 정도의 가열이 필요하다. 또, 이들 수지 조성물층(23a, 23b) 및 도전층(22a, 22b)에 의해 외층 기판(21a, 21b)이 구성된다.
- [0225] 다음으로, 이와 같이 적층된 외층 기판(21a, 21b)이 러버 기재(100)에 의해 압착된다. 여기서, 러버 기재(100)는, 외층 기판(21a, 21b)을 코어 기판(10)에 적층하기 위한 적층 장치에 구비된다. 이 적층 장치는, 외층 기판(21a, 21b)을 구성하는 도전층(22a, 22b)측에 러버 기재(100)를 접한 상태에서 가열 및 가압 가능하게 구성되어 있다. 또, 러버 기재(100)는, 외층 기판(21a, 21b)을 구성하는 도전층(22a, 22b)보다 광폭의 접촉 면적을 갖는 보강판과 일체화되어 있다.
- [0226] 다음으로, 도전층(22a, 22b) 상에, 드라이 필름(DF)을 라미네이트한 후, 드라이 필름의 노광·현상, 및 도전층(22a, 22b)의 에칭에 의해, 도전층(22a, 22b)의 일부를 제거하여 컨포멀 마스크를 형성한다.
- [0227] 다음으로, 알칼리 가공에 의해 블라인드 비아를 형성하는 경우에 있어서는, 컨포멀 마스크를 통해 도전층(22a, 22b)의 에칭 부위에 노출된 수지 조성물층(23a, 23b)을 알칼리 용액에 의해 제거하여 비아홀(블라인드 비아)(24)을 형성한다(도 7의 C).
- [0228] 다음으로, 경화 건조로를 이용하여, 70℃~220℃에서, 10분~5시간 가열함으로써, 수지 조성물층(23a, 23b)에 포함되는 수지 조성물을 경화시킨다. 레이저 가공에 의해 블라인드 비아를 형성하는 경우에 있어서는, 상기 가열 공정에 의해, 수지를 열경화시킨 후에 비아를 형성한다.
- [0229] 필요에 따라 과망간산칼륨 수용액 또는 과망간산나트륨 수용액 등을 이용하여 디스미어(desmear) 처리하고, 비아홀(24)의 내벽의 수지 경화물층(31a, 31b)에 무전해 구리 도금, 또는 카본 미립자를 부착시킨 후, 전해 구리 도금을 실시하여 비아홀(24) 및 도전층(12a, 12b)의 표면에 도금을 형성한다. 이 도금에 의해, 코어 기판(10)의 한쪽의 주면측의 도전층(12a)과, 외층 기판(26a)의 도전층(22a) 사이, 및 코어 기판(10)의 다른쪽의 주면측의 도전층(12b)과, 외층 기판(26b)의 도전층(22b) 사이가 각각 전기적으로 접속된다.
- [0230] 다음으로, 서브트랙티브법에 의해 외층 기판(26a, 26b)의 도전층(22a, 22b)을 패터닝하여 회로 형성을 행한다(도 7의 D). 다음으로, 종래의 플렉시블 기판의 배선판 방법과 동일하게 하여, 커버 코트(25)의 형성 등의 절연 처리를 행하여, 다층 플렉시블 배선판(300)을 제조한다(도 7의 E).
- [0231] 상술한 제4 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에 있어서는, 수지 조성물층(23a, 23b)을 이용하여, 또한, 보강재와 일체화한 러버 기재(100)를 갖는 진공 적층 장치로 적층함으로써, 코어 기판(10)의 배선 회로의 형상에 의존하지 않고 표면 평활성이나 막두께 균일성을 확보할 수 있는 점에서, 부품 실장성이나 층간 절연 신뢰성이 우수한 다층 플렉시블 배선판을 제조하는 것이 가능해진다.
- [0232] 제4 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에 있어서는, 상술한 바와 같은 수지 조성물층과의 접착성이나, 코어 기판(10)을 구성하는 양면 플렉시블 기판에 형성되어 있는 스루홀이나 배선 회로에 대한 수지 매립성의 관점에서, 열진공 라미네이트 등을 실행 가능한 진공 적층 장치를 이용한다.
- [0233] 이 진공 적층 장치에 있어서는, 진공 적층할 때에 프레스 정반(定盤)과 적층체 사이에 보강재를 포함하는 러버 기재를 구비하고 있다. 러버 기재는, 진공 적층 장치에 고정되어 있어도 좋고 독립되어 있어도 좋다. 보강재로는 클로스나 부직포를 이용하는 것이 러버 기재의 변형을 억제하고, 프레스면 내의 압력 변동을 억제하여, 균일하게 적층할 수 있는 점에서 바람직하다. 재질은, 내열성을 구비하면 유리 섬유든 스틸 섬유든 특별히 어느것이든 상관없다. 또한, 러버 기재는, 200℃ 정도까지의 내열성을 구비하는 것이면 특별히 어느것이든 상관없지만, 보다 바람직하게는 실리콘, 또는 우레탄 소재가 바람직하다. 또한, 러버의 표면 경도는 30도 이상 70도 이하가 바람직하지만, 보다 바람직하게는 30도 이상 50도 이하이다. 또한, 롤·투·롤 제조 장치 등에 의한 연속 생산



성의 관점에서, 러버 표면에는 미소한 요철 구조가 있는 엠보스 가공 등이 실시되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0234] 또한, 러버 기재의 크기는, 적층체보다 큰 것이, 수지 조성물의 기관 단부로부터의 불필요한 수지 플로우의 억제나, 프레스 정반의 열전도, 압력 균일성, 어떠한 적층체의 크기에 대해서도 사이즈에 의한 변경의 필요성이 없고, 프레스 장치의 크기에도 의존하지 않는 점 등으로부터 바람직하다.

[0235] 프레스 적층할 때의 적층 조건은, 온도가 70℃ 이상, 180℃ 이하, 압력이 0.3 MPa 이상 3 MPa 이하에 있어서, 수지 조성물층(23a, 23b)을 구성하는 수지 조성물이 용융하여 도전층(22a, 22b)의 외주 단부로부터 비어져 나오는 양인 수지 플로우량이, 0.001 mm 이상 1 mm 이하인 것이 내층 기관의 배선 회로나 비아에 대한 수지 매립성의 관점에서 바람직하다. 또한 0.001 mm 이상 0.2 mm 이하인 것이 표면 평활성의 면에서 특히 바람직하다. 매립성이나 평활성을 양호하게 하는 관점에서, 온도가 70℃ 이상, 압력이 0.3 MPa 이상인 것이 바람직하다. 또한, 수지의 비어져 나온 양을 제어하고, 막두께를 균일화하는 관점에서, 온도가 180℃ 이하, 압력이 3 MPa 이하인 것이 바람직하고, 프레스시에 수지 조성물의 반응을 억제하고, 유동성을 유지하는 관점에서, 온도는 120℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 제4 실시형태의 적층 조건 범위에서는, 진공 프레스 또는 진공 라미네이터 장치에 특별히 의존하지 않기 때문에, 생산 시간의 단축화에 있어서는 진공 라미네이터나 퀵 프레스 장치 등에 적합하게 이용할 수 있다.

[0236] (수지 조성물)

[0237] 다음으로, 제4 실시형태에 관련된 플렉시블 배선판의 제조 방법에 이용되는 수지 조성물에 관해 설명한다. 상기 수지 조성물은, 접착제로서의 기능과 열경화 후에 플렉시블 배선판의 층간 절연막의 기능을 더불어 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0238] 수지 조성물은, 플렉시블 배선판의 플렉시블부에서의 유연성을 부여하기 위해, 혹은, 롤·투·롤법에 의한 성형을 가능하게 하기 위해, 저탄성률인 것이 바람직하다. 수지 조성물의 탄성률이 0.05 GPa~3.0 GPa, 유리 전이 온도가 150℃ 이하인 것이 바람직하고, 특히 탄성률이 0.2 GPa~2.0 GPa인 것이 보다 바람직하다.

[0239] 수지 조성물층의 탄성률이 0.05 GPa~3.0 GPa이면, 기관의 휨이 작으며, 또한, 유연성, 굴곡성이 우수하다. 유리 전이 온도가 150℃ 이하, 바람직하게는 50℃~120℃이면, 일반적인 라미네이트 장치를 이용한 라미네이트 가공이 가능해진다.

[0240] 제4 실시형태에 관련된 다층 플렉시블 배선판의 제조 방법에 있어서는, 소정의 적층 조건(온도 조건, 압력 조건)하에서 일정한 수지 플로우량을 갖는 수지 조성물을 수지 조성물층에 이용하며, 또한, 보강재와 일체화한 러버 기재를 갖는 진공 적층 장치로 적층함으로써, 코어 기관(10)에 형성된 배선 회로의 형상에 의존하지 않고 표면 평활성이나 막두께 균일성을 확보할 수 있는 점에서, 부품 실장성이나 층간 절연 신뢰성을 개선할 수 있다.

[0241] **실시예**

[0242] 이하, 본 발명의 효과를 명확하게 하기 위해서 행한 실시예에 관해 설명한다. 또, 본 발명은, 이하의 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다.

[0243] (제1 실시형태)

[0244] 제1 실시형태에 관한 실시예 1~25에 관해 설명한다.

[0245] 우선, 실시예 1~25에서의 평가 방법에 관해 설명한다.

[0246] (적층체 A의 제조)

[0247] 실시예 또는 비교예의 수지 조성물을 용매에 용해시킨 수지 조성물 용액을, 12 μm 두께의 전해 동박(F2-WS)(후루카와 전공사 제조)의 매트면에 바 코터를 이용하여 도포하고, 실온에서 5분간~10분간 레벨링을 행했다. 이 수지 조성물 용액을 도포한 동박을, 상압 건조법 및 감압 건조법에 의해 순차 건조시켜, 25 μm 두께의 수지 조성물층이 동박 상에 적층된 적층체 A를 얻었다. 또, 상압 건조법은, 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)으로 95℃에서 15분간 가열하여 행했다. 또한, 감압 건조법은, 진공 건조기(DRR420DA)(ADVANTEC사 제조), 및 벨트 구동형 유회전 진공 펌프(TSW-150)(사토 전공사 제조)를 이용하여, 90℃에서 30분간 진공 건조(약 6.7×10<sup>-2</sup> Pa의 감압하)시켜 행했다.

- [0248] (평가 A : 알칼리 용해 속도 및 속도비)
- [0249] A-1 : 경화 전의 알칼리 용해 속도
- [0250] 적층체 A를, 그대로 및 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)으로 90℃에서 10분의 가열 처리를 실시했다. 그 후, 적층체 A의 수지면에, 48℃에서 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 0.18 MPa로 스프레이 분무하고, 수지가 용해 또는 팽윤 박리되는 시간을 측정하여 구한 막감소 속도에 의해 평가했다. 평가 후의 샘플은 10배의 실제 현미경 관찰로 구리의 표면을 관찰하여, 수지 조성물의 얇은 피막이 도체 표면에 잔존하고 있는지 확인했다. 만일 피막이 잔존하고 있는 경우, 재차 평가를 실시하고, 샘플의 막두께를 피막을 완전히 제거할 수 있을 때까지의 시간으로 나누어, 알칼리 용해 속도를 산출했다. 1000초간 스프레이해도 피막을 완전히 제거할 수 없는 경우 「피막 있음」이라고 기재했다.
- [0251] A-2 : 알칼리 용해 속도비
- [0252] 90℃, 10분의 열이력 후의 알칼리 용해 속도비는, 열이력 전의 수지 조성물의 알칼리 용해 속도를 1로 하여 산출했다.
- [0253] A-3 : 경화 후의 알칼리 용해 속도
- [0254] 또한, 수지 경화물층의 알칼리 용해 속도에 관해서는, 적층체 A에 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)으로 180℃에서 60분의 가열 처리를 실시하고, 얻어진 수지 경화물층을 갖는 적층체에 관해, 1000초간 알칼리로 스프레이 후에 수지 경화물층을 100℃, 30분 건조시키고 나서 막두께를 측정하고, 스프레이 전후의 막감소량을 1000으로 나누어 산출했다.
- [0255] (평가 B : 열중량 분석(TG))
- [0256] PET 필름(N152Q)(데이진 듀폰 필름사 제조)을 진공 흡착 및 가열할 수 있는 도공대(마츠키 과학사 제조) 상에 깔고, 진공 흡착에 의해 첩부한 후, 갭이 125 μm인 애플리케이터(마츠키 과학사 제조)를 이용하여, 이 PET 상에 실시예 또는 비교예의 수지 조성물 용액을 도포했다. 그 후, 적층체 A의 제조와 동일한 상압 건조법 및 감압 건조법에 의해, 일정 시간 탈용매를 행했다. 또한, 얻어진 적층체에 대하여, 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)을 이용하여, 80℃에서 2시간, 탈습 건조를 실시했다. 이 후, 얻어진 수지 조성물의 막을 PET 필름 상으로부터 벗겨냈다. 이 수지 조성물의 막에 관해, 시차열 열중량 동시 측정 장치(TG/DTA6200)(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조)를 이용하여, 대기중에서 40℃로부터 10℃/분의 속도로 300℃까지 승온시켜, 40℃일 때의 중량을 100%로 한 경우의, 260℃에서의 중량 감소율을 측정했다.
- [0257] (평가 C : 블리드 아웃의 평가)
- [0258] 적층체 A를, 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)에 의해, 180℃, 60분의 조건에서 열경화시켜, 수지 경화물층을 갖는 적층체를 얻었다. 이것을 세로 250 mm×가로 250 mm로 잘라내고, 수지 경화물층의 표면을 순수로 세정하고, 물방울을 가제로 닦아낸 후, 필름을 칭량(W1)했다. 이것을 40℃의 항온조에 넣고, 2주간 방치하고, 블리드 아웃된 가소제를 형겅으로 닦아내고, 필름을 칭량(W2)했다. 시간 경과 전후의 질량으로부터, 블리드 아웃량을 다음 식(1)에 의해 산출했다.
- [0259] 식(1)
- [0260] 블리드 아웃량(%)=(W1-W2)/W1×100
- [0261] (평가 D : 땀납 내성의 평가)
- [0262] 적층체 A의 수지면과 동박의 매트면을 140℃에서 2분, 4 MPa의 조건에서 진공 프레스에 의해 적층하고, 계속해서 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)으로 180℃, 60분간 가열한 것을, 땀납 내성의 평가용 시료로 했다.
- [0263] 땀납 내성은, JPCA-BM02 규격에 준하여, 3 cm×3 cm로 절단한 상기 시료를 땀납욕에 260℃에서 10초간 침지하는 시험에 의해 평가했다. 500배의 현미경으로 관찰하여, 막 표면에 팽창 등의 이상이 전혀 보이지 않은 경우를 ◎로 하고, 일부에 팽창 등의 이상이 보였지만, 2 mm□ 이상의 팽창이 보이지 않은 경우를 ○로 하고, 2 mm□ 이상의 팽창이 보인 경우를 ×로 했다. 또, 여기서의 팽창이란, 상기한 땀납욕 침지를 한 후에 보인, 경화막 표면의 5 μm 이상의 부풀어오름을 가리킨다.
- [0264] (평가 E : 굴곡성의 평가)

- [0265] 적층체 A의 수지면과 동박의 매트면을 140℃에서 2분, 4 MPa의 조건에서 진공 프레스에 의해 적층하고, 계속해서 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)으로 180℃, 60분간 가열한 것을 굴곡성 평가용 시료로 했다.
- [0266] 굴곡성은, 상기 시료를 180도로 절곡하고, 가중 500 g/(cm×cm)을 5분간 가한 후에 원래로 되돌리고, 다시 동일한 절곡을 합계 5회 행하는 시험에 의해 평가했다. 5회 행한 후에도, 크랙이나 균열 등의 이상이 보이지 않은 경우를 ◎로 하고, 3회째~5회째 사이에 이상이 보인 경우를 ○로 하고, 2회째에서 이상이 보인 경우를 △로 하고, 1회째부터 이상이 보인 경우를 ×로 했다.
- [0267] (평가 F : 스루홀 매립성의 평가)
- [0268] 미리, 동박 두께 12 μm, 절연성 수지층 두께 20 μm의 양면 플렉시블 배선 기판(에스파넥스(등록 상표) M)(신닛테츠 화학사 제조)에 직경 100 μm의 스루홀을 뚫고, 15 μm 두께의 스루홀 도금을 실시한 것을 준비했다(스루홀의 에스펙트비=1.1).
- [0269] 이 스루홀을 갖는 기체의 양면에 적층체 A를, 적층체 A의 수지면을 기체에 접하는 방향으로 배치하고, 140℃에서 2분, 4 MPa의 조건에서 진공 프레스에 의해 적층했다. 그 후, 얻어진 적층체를, 스루홀부 근방을 가위로 커트하여, 내수 연마지(예비 연마 : #600 및 본연마 : #1200)로 스루홀부의 단면을 관찰할 수 있을 때까지 연마하여, 스루홀 단면을 10홀 관찰하고, 매립성에 관해 하기 기준에 기초하여 평가했다.
- [0270] [평가 기준]
- [0271] ◎ : 10홀 모두 스루홀이 완전히 매립되고, 보이드가 확인되지 않았다.
- [0272] ○ : 10홀 중 1홀에서, 단면적의 10% 미만의 보이드가 확인되었다.
- [0273] △ : 10홀 중 1홀에서, 단면적의 10% 이상의 보이드가 확인되었다. 또는, 10홀 중 2홀에서, 단면적의 10% 미만의 보이드가 확인되었다.
- [0274] × : 10홀 중 2홀 이상에서, 단면적의 10% 이상의 보이드가 확인되었다. 또는, 10홀 중 3홀 이상에 보이드가 확인되었다.
- [0275] (평가 G : 절연 신뢰성 평가(이온 마이그레이션 시험))
- [0276] 절연 신뢰성 평가는, 이하와 같이 실시했다. 실시예 또는 비교예의 수지 조성물 용액을 PET 필름에 도포하고, 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)으로 대기중 90℃에서 30분간 용매 건조를 행했다. 얻어진 수지 조성물층이 부착된 PET 필름을 라인 앤드 스페이스가 20 μm/20 μm인 빗살형 기판 상에, 진공 프레스기(기타가와 정기사 제조)로, 100℃, 1.0 MPa로 1분간 가압하고, PET 필름을 벗겨낸 후에 열풍 오븐(SPHH-101)(ESPEC사 제조)으로, 180℃에서 60분간 가열 경화시켜, 수지 경화물층을 갖는 기판을 얻었다. 기판에 마이그레이션 테스트의 케이블을 납땀하고, 하기 조건에서 절연 신뢰성 시험을 행했다.
- [0277] 절연 열화 평가 시스템 : SIR-12(쿠스모토 화성사 제조)
- [0278] 향온 향습 챔버 : SH-641(에스펙크사 제조)
- [0279] 온도 : 85℃
- [0280] 습도 : 85%
- [0281] 인가 전압 : 20 V
- [0282] 인가 시간 : 1000시간
- [0283] 절연 저항치가  $1.0 \times 10^6 \Omega$  미만인 경우를 ×로 하고,  $1.0 \times 10^6 \Omega$  이상  $1.0 \times 10^8 \Omega$  미만인 경우를 △로 하고,  $1.0 \times 10^8 \Omega$  이상  $1.0 \times 10^9 \Omega$  미만인 경우를 ○로 하고,  $1.0 \times 10^9 \Omega$  이상인 경우를 ◎로 했다.
- [0284] (평가 H : 밀착성 : 동박과 수지 경화물층의 필 강도)
- [0285] 실시예 또는 비교예의 수지 조성물 용액을, 12 μm 두께의 전해 동박(F2-WS)(후루카와 전공사 제조) 상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 그 후 95℃로 가온된 오븐 중에서 15분간 가열하고, 그 후 95℃에서 30분간 진공 건조시켜 용매를 제거하여, 외층재가 되는 25 μm 두께의 수지 조성물층을 갖는 수지 부착 동박을 얻었다. 이 수지 부착 동박의 수지 조성물층측을, 동박 두께 12 μm, 절연성 수지층 두께 20 μm의 편면 플렉시블 배선 기판(에스

파넥스(등록 상표) M)(신닛테츠 화학사 제조)의 동박 상에 증착시켜 놓고, 또한 양면에서 이형용 필름으로 사이에 끼운 적층체를 준비했다.

[0286] 또한, 동박 두께 12  $\mu\text{m}$ , 절연성 수지층 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 양면 플렉시블 배선 기판(에스파넥스(등록 상표) M)(신닛테츠 화학사 제조)을 준비하고, 3% 염산 수용액으로 산세정했다. 이 양면 플렉시블 배선 기판의 한쪽의 도전층 상에, 전술한 적층체의 수지 조성물층을 진공 프레스기(기타가와 정기사 제조)로, 100~120 $^{\circ}\text{C}$ , 1.0 MPa로 1~2분간 가압하여 적층했다. 이것을 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에 넣고, 2주간 방치했다. 얻어진 다층 플렉시블 배선판을, 이하에서 설명하는 평가에 이용했다.

[0287] 필 강도의 측정법은 JIS C6471 규격에 준하여 행했다. 다층 플렉시블 배선판을 길이 15 cm×폭 2.5 cm의 크기로 절단했다. 얻어진 시험편에 대하여, 마스킹 테이프를 이용하여, 양면 플렉시블 배선 기판측의 표면에 2.5 cm 폭의 마스킹을 행하고, 한편, 적층체측의 표면에 중심폭 1 cm의 마스킹을 행하고, 염화제2철 용액을 이용하여 동박을 에칭했다. 에칭한 시험편을 건조기 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 방치하여 건조시켰다. 그 후, 시험편을, 두께 3 mm의 FR-4 기판에 양면 점착 테이프로 부착했다. 시험편의 적층체측 표면의 동박의 일부를 폭 1 cm로 수지 조성물층과의 계면에서 벗겨내고, 벗겨낸 동박의 일부에 그림부로서의 알루미늄제 테이프로 붙여, 시료를 제조했다.

[0288] 얻어진 시료를 인장 시험기(시마크 제작소사 제조, 오토그래프 AG-10KNI)에 고정시켰다. 고정시킬 때, 확실하게 90 $^{\circ}$  방향으로 벗겨내기 위해 시료에 지그를 부착했다. 약 50 mm/분의 속도로 50 mm 벗겨냈을 때의 하중을 측정하여, 1 mm당의 점착 강도로서 산출했다. 필 강도가 0.7 N/mm 이상인 경우를  $\odot$ , 0.5 N/mm 이상 0.7 N/mm 미만인 경우를  $\circ$ , 0.2 N/mm 이상 0.5 N/mm 미만인 경우를  $\triangle$ , 0.2 N/mm 미만인 경우를  $\times$ 로 했다.

[0289] (평가 I : 알칼리 가공성)

[0290] 절연층의 두께 25  $\mu\text{m}$ , 도전층이 12  $\mu\text{m}$  두께인 전해 동박(F2-WS)(후루카와 전공사 제조)의 양면 플렉시블 기판(에스파넥스(등록 상표) M)(신닛테츠 화학사 제조)을 준비했다. 이 양면 플렉시블 기판을 3% 염산 수용액으로 산세정했다. 그 후, 양면 플렉시블 기판의 한쪽의 도전층 상에, 적층체 A의 수지 조성물층을 진공 프레스기(기타가와 정기사 제조)로, 100~120 $^{\circ}\text{C}$ , 1.0 MPa로 1~2분간 가압하여 적층했다.

[0291] 다음으로, 적층체 A의 도전층 상에 드라이 필름 레지스트(산포트(등록 상표) AQ2578)(아사히 카세이 이머티리얼 사 제조)를 라미네이트하고, 500  $\mu\text{m}\phi$ 의 원구멍 패턴을 형성한 후, 염화제2철 에칭액으로 원구멍 형성부의 도전층을 에칭 제거했다.

[0292] 그 후, 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온한 3 질량%의 수산화나트륨 수용액을 수지 조성물층에 압력 0.18 MPa로 스프레이하고, 그 후, 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 이온 교환수로 압력 0.20 MPa로 2분간 스프레이하여 비아홀을 형성했다. 40  $\mu\text{m}$  두께의 수지 조성물층을 3분 이내의 알칼리 스프레이 시간으로 제거할 수 있고, 비아홀의 바닥에 양면 플렉시블 기판의 도전층이 완전히 노출된 경우를  $\circ$ 로 하고, 3분의 스프레이 시간으로는 비아홀의 바닥에 수지 조성물층이 잔존한 경우를  $\times$ 로 했다.

[0293] [폴리이미드 A의 합성예]

[0294] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 120.4 g, 톨루엔 45 g, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 21.5 g을 넣고 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 실리콘디아민(KF-8010, 신에츠 화학사 제조) 21.1 g, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디올(HAB) 9 g을 조금씩 첨가한 후, 180 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중에 부생하는 물은, 톨루엔 환류하, 톨루엔과의 공비 탈수에 의해 반응계 내에서 제거했다. 수분 분리 트랩으로부터 부생한 물을 빼낸 후, 환류를 멈추고 톨루엔을 제거하고 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu\text{m}$ 의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 A 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 4.2만이었다.

[0295] [폴리이미드 B의 합성예]

[0296] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 117 g, 톨루엔 45 g, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 21.5 g을 넣고 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 실리콘디아민(KF-8010, 신에츠 화학사 제조) 20 g, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디올(HAB) 8.5 g을 조금씩 첨가한 후, 180 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중에 부생하는 물은, 톨루엔 환류하, 톨루엔과의 공비 탈수에 의해 반응계 내에서 제거했다. 수분 분리 트랩으로부터 부생한 물을 빼낸 후, 환류를 멈추고 톨루엔을 제거하고 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu\text{m}$ 의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 B 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 2.1만이었다.

- [0297] [폴리이미드 C의 합성예]
- [0298] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(DMI) 344 g, 톨루엔 90 g, 디메틸술폰(DMSO) 78.4 g, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 48.8 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : Baxxodur(등록 상표) EC302, BASF사 제조) 112.8 g을 넣고 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA) 120 g을 조금씩 첨가한 후, 180℃까지 승온시키고, 3시간 가열했다. 반응중에 부생하는 물은, 톨루엔 환류하, 톨루엔과의 공비 탈수에 의해 반응계 내에서 제거했다. 수분 분리 트랩으로부터 부생한 물을 빼낸 후, 환류를 멈추고 톨루엔을 제거하고 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 C 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 2.8만이었다. 폴리머 C의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는 35%였다.
- [0299] [폴리이미드 D의 합성예]
- [0300] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, γ-부티로락톤(GBL) 121 g, 톨루엔 45 g, 비스클로[2,2,2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물(BTA) 23.1 g을 넣고 80℃로 승온시킨 후에, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 17.2 g, 실리콘디아민(KF-8010, 신에츠 화학사 제조) 40.3 g을 넣고 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중에 부생하는 물은, 톨루엔 환류하, 톨루엔과의 공비 탈수에 의해 반응계 내에서 제거했다. 수분 분리 트랩으로부터 부생한 물을 빼낸 후, 환류를 멈추고 톨루엔을 제거하고 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 D 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 1.9만이었다.
- [0301] [폴리이미드 E의 합성예]
- [0302] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, γ-부티로락톤(GBL) 121 g, 톨루엔 45 g, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산이무수물 18.7 g을 넣고 80℃로 승온시킨 후에, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 17.2 g, 실리콘디아민(KF-8010, 신에츠 화학사 제조) 40.3 g을 넣고 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중에 부생하는 물은, 톨루엔 환류하, 톨루엔과의 공비 탈수에 의해 반응계 내에서 제거했다. 수분 분리 트랩으로부터 부생한 물을 빼낸 후, 환류를 멈추고 톨루엔을 제거하고 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 E 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 1.8만이었다.
- [0303] [폴리이미드 F의 합성예]
- [0304] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, γ-부티로락톤 181.4 g, 톨루엔 50.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 18.13 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : 제파민(XTJ-542), 한츠만사 제조) 48.50 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 31.02 g을 조금씩 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 F 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 11.4만이었다. 폴리머 F의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는 48%였다.
- [0305] [폴리이미드 G의 합성예]
- [0306] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, γ-부티로락톤 175.7 g, 톨루엔 50.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 21.02 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : 제파민(XTJ-542), 한츠만사 제조) 42.60 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 30.09 g을 조금씩 첨가했다. 30분 후, 무수프탈산 0.89 g을 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 G 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 8.3만이었다. 폴리머 G의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는, 42%였다.

[0307] [폴리이미드 H의 합성에]

[0308] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서,  $\gamma$ -부티로락톤 72.7 g, 톨루엔 38.0 g, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 30.09 g을 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : 제파민(XTJ-542), 한츠만사 제조) 42.32 g을 조금씩 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 3시간 가열 교반했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 이 반응 용액을 일단 35℃까지 냉각시킨 후, 무수프탈산 0.89 g을 첨가하고, 균일해질 때까지 교반하고,  $\gamma$ -부티로락톤 101.9 g, 톨루엔 12.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 21.12 g을 조금씩 첨가하고, 70℃에서 3시간 가열 교반했다. 또한 반응 용액을 180℃까지 승온시키고, 3시간 환류했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu$ m의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 H 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 8.7만이었다. 폴리머 H의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는, 42%였다.

[0309] [폴리이미드 I의 합성에]

[0310] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서,  $\gamma$ -부티로락톤 45.1 g, 톨루엔 40.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 5.02 g, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(상품명 : APB-N, 미즈이 화학사 제조) 4.91 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 1.46 g, 양말단 산이무수물 변성 실리콘(상품명 : X-22-2290AS, 신에츠 화학사 제조) 25.50 g을 조금씩 첨가했다. 그 후, 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu$ m의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 I 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 2.2만이었다.

[0311] [폴리이미드 J의 합성에]

[0312] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서,  $\gamma$ -부티로락톤 151.6 g, 톨루엔 50.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 28.53 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : 제파민(XTJ-542), 한츠만사 제조) 22.10 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 30.09 g을 조금씩 첨가했다. 30분 후, 무수프탈산 0.89 g을 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu$ m의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 J 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 9.1만이었다. 폴리머 J의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는, 25%였다.

[0313] [폴리이미드 K의 합성에]

[0314] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서,  $\gamma$ -부티로락톤 130.0 g, 톨루엔 50.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 22.71 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : Baxxodur(등록 상표) EC302, BASF사 제조) 16.34 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 29.47 g을 조금씩 첨가했다. 30분 후, 무수프탈산 1.48 g을 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu$ m의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 K 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 3.2만이었다. 폴리머 K의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는, 20%였다.

[0315] [폴리이미드 L의 합성에]

[0316] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서,  $\gamma$ -부티로락톤 145.6 g, 톨루엔 50.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 30.4 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : 제파민(XTJ-542), 한츠만사 제조) 17.00 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(OPDA) 30.09 g을 조금씩 첨가했다. 30분 후, 무수

프탈산 0.89 g을 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 L 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 9.1만이었다. 폴리머 L의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는, 20%였다.

[0317] [폴리이미드 M의 합성에]

[0318] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, γ-부티로락톤 199.7 g, 톨루엔 50.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 13.55 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : 제파민(XTJ-542), 한츠만사 제조) 63.00 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA) 30.09 g을 조금씩 첨가했다. 30분 후, 무수프탈산 0.89 g을 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 M 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 8.6만이었다. 폴리머 M의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는 55%였다.

[0319] [폴리이미드 N의 합성에]

[0320] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, γ-부티로락톤 213.8 g, 톨루엔 50.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 9.16 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : 제파민(XTJ-542), 한츠만사 제조) 75.00 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA) 30.09 g을 조금씩 첨가했다. 30분 후, 무수프탈산 0.89 g을 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 N 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 9.1만이었다. 폴리머 N의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는 61%였다.

[0321] [폴리이미드 O의 합성에]

[0322] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 80℃에서, γ-부티로락톤 171.6 g, 톨루엔 50 g, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA) 16.31 g을 넣고 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 실리콘디아민(LP-7100, 신에츠 화학사 제조) 1.37 g, 5,5'-메틸렌-비스(안트라닐산)(MBAA) 1.86 g, 폴리알킬에테르디아민(Baxxodur(등록 상표) EC302, BASF사 제조) 15.83 g을 조금씩 첨가한 후, 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중에 부생하는 물은, 톨루엔 환류하, 톨루엔과의 공비 탈수에 의해 반응계 내에서 제거했다. 수분 분리 트랩으로부터 부생한 물을 빼낸 후, 환류를 멈추고 톨루엔을 제거하고 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 O 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 2.8만이었다. 폴리머 O의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는 42%였다.

[0323] [폴리이미드 P의 합성에]

[0324] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, γ-부티로락톤 171.6 g, 톨루엔 50.0 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 10.99 g, 5,5'-메틸렌-비스(안트라닐산)(MBAA) 7.84 g, 폴리알킬에테르디아민(상품명 : 제파민(XTJ-542), 한츠만사 제조) 42.60 g을 넣고 60℃에서 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA) 30.09 g을 조금씩 첨가했다. 30분 후, 무수프탈산 0.89 g을 첨가한 후에 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5 μm의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 P 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 7.6만이었다. 폴리머 P의 전체 질량 중의 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유율을 주입량으로부터 계산한 결과는 45%였다.

[0325] [포스파젠 화합물 A의 합성]

- [0326] 시아노기를 갖는 포스파겐 화합물 A는, 일본 특허 공개 제2002-114981호 공보의 합성에 17에 기재된 방법으로 합성했다.
- [0327] 교반 장치, 가열 장치, 온도계 및 탈수 장치를 구비한 용량 2 리터의 4구 플라스크에 4-시아노페놀 1.32몰 (157.2 g), 페놀 2.20몰(124.2 g), 수산화나트륨 2.64몰(105.6 g) 및 톨루엔 1000 ml를 첨가했다. 이 혼합물을 가열 환류하고, 계에서 물을 제거하고, 시아노페놀 및 페놀의 나트륨염의 톨루엔 용액을 조제했다. 이 시아노페놀 및 페놀의 나트륨염의 톨루엔 용액에, 1 유닛몰(115.9 g)의 디클로로포스파겐 올리고머를 포함하는 20% 클로르벤젠 용액 580 g을 교반하면서 내부 온도 30℃ 이하에서 적하했다. 이 혼합 용액을 12시간 환류한 후, 반응 혼합물에 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 2회 세정했다. 다음으로 유기층을 묽은황산으로 중화한 후, 수세를 2회 행하고, 유기층을 여과하고, 농축, 진공 건조시켜, 목적물(포스파겐 화합물 A)을 얻었다.
- [0328] [포스파겐 화합물 B의 합성]
- [0329] 페놀성 수산기를 갖는 포스파겐 화합물 B는, 국제 공개 제2005/019231호 팜플렛의 합성에 4에 기재된 방법으로 합성했다.
- [0330] 환류 냉각기, 온도계, 교반기, 적하 깔때기를 구비한 2 L의 4구 플라스크에 순도 99.9%의 헥사클로로시클로트리포스파겐 58 g(0.5 유닛몰, NPC12를 1 유닛으로 함), THF 100 mL를 주입하여 용액을 얻었다. 다음으로, 별도로 조제한 4-메톡시페놀의 Na염의 THF 용액(4-메톡시페놀 68.3 g(0.55몰), 나트륨 11.1 g(0.44 g-atom), THF 200 mL)을 교반하면서, 1시간에 걸쳐 상기 헥사클로로시클로트리포스파겐의 THF 용액에 적하했다. 그 때, 반응 온도가 30℃를 초과하지 않도록 적절히 냉각시켜 반응을 행했다. 적하 종료 후, 계속해서 6시간 60℃에서 교반 반응을 행했다. 다음으로, 별도로 조제한 나트륨페놀레이트의 THF 용액(페놀 61.2 g(0.65몰), 나트륨 13.8 g(0.6 g-atom), THF 200 mL)을, 반응 온도가 30℃ 이하가 되도록 냉각 제어하여 1시간에 걸쳐 적하했다. 계속해서 실온 하에서 5시간, 환류 온도에서 3시간 반응을 행하여, 반응을 완결했다. 반응 종료 후, 용매의 THF를 감압하에 증류 제거하고, 다음으로 톨루엔 500 mL를 첨가하여 생성물을 재용해시키고, 또한 물 300 mL를 첨가하여 수세 분액했다. 유기층을 5% 수산화나트륨 수용액에 의한 세정 및 2% 수산화나트륨 수용액에 의한 세정을 각각 1회 행한 후에, (1+9)염산 수용액으로 1회 세정, 5% 탄산수소나트륨수로 1회 세정하고, 또한 물로 2회 세정하고, 수층을 중성으로 했다. 다음으로 유기층을 분액하고, 무수황산마그네슘으로 탈수하고, 톨루엔을 증류 제거하여 담황색 유상의 생성물을 얻었다. 잔존 염소량은 0.01% 이하였다. 상기한 방법으로 얻은 4-메톡시페놀시기와 페놀시기가 혼합 치환한 시클로트리포스파겐 116.2 g(0.45 유닛몰)과 피리딘염산염 583.6 g(5.05몰)을, 2 L의 4구 플라스크에 주입하고, 서서히 승온시켜, 205~210℃에서 1시간 반응을 행했다. 그 후, 생성물을 정제하여, 목적물(포스파겐 화합물 B)을 얻었다.
- [0331] [실시에 1]
- [0332] 폴리이미드 A의 고형분이 84 질량%, 옥사졸린 화합물로서의 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 16 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고,  $\gamma$ -부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석했다. 이 수지 조성물 용액을 이용하여 적층체를 제조하고, 제조한 적층체를 평가했다.
- [0333] [실시에 2~실시에 25, 실험예 1]
- [0334] 표 1 및 표 2에 나타내는 조성이 되도록, 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 2~실시예 25 및 실험예 1의 수지 조성물을 조제하고, 수지 조성물을 이용하여 적층체를 제조하고, 제조한 적층체를 평가했다.
- [0335] 또, 에폭시 화합물로서, 비스페놀 A 비스(트리에틸렌글리콜글리시딜에테르)에테르(상품명 : BEO-60E, 신닛폰 리카사 제조), 벤조옥사진 화합물로서, 비스페놀 S형 벤조옥사진(상품명 : BS-BXZ, 고니시 화학 공업사 제조), 이소시아네이트 화합물로서, 헥사메틸렌디이소시아네이트계 화합물(상품명 : TPA-100, 아사히 카세이 케미컬사 제조), 양말단형의 페놀 변성 실리콘으로서 X-22-1821(수산기가 38 mgKOH/g, 신에츠 화학사 제조), 난연제로서 시아노기를 갖는 포스파겐 화합물 A, 페놀성 수산기를 갖는 포스파겐 화합물 B, 복합 수산화마그네슘(상품명 : MGZ-5R, 사카이 화학 공업사 제조), 산화 방지제로서 이르가녹스 245(IRG245, BASF사 제조)를 이용했다. 실시예 1과 동일하게  $\gamma$ -부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석한 용액을 이용하여 적층체를 제조하고, 제조한 적층체를 평가했다. 실시예 1~실시예 25 및 실험예 1의 평가 결과를 표 4 및 표 5에 나타낸다.
- [0336] [비교예 1~비교예 10]
- [0337] 표 3에 나타내는 조성이 되도록, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 조제하고, 수지 조성물을 사용하여



적층체를 제조하고, 제조한 적층체를 평가했다.

[0338] 또, 에폭시 화합물로서, 3작용 에폭시 수지(상품명 : VG3101, 프린테크사 제조), 블록 이소시아네이트로서, 헥사메틸렌디이소시아네이트계의 블록 이소시아네이트(상품명 : SBN-70D, 아사히 카세이 케미컬사 제조)를 이용했다.

[0339] 비교예 1~비교예 10의 수지 조성물의 평가 결과를 표 6에 나타낸다.

표 1

조성물	실시예												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(A) 폴리아미드													
폴리아미드 A													
폴리아미드 B	84	73	63	57									
폴리아미드 C					84	73							
폴리아미드 D							80						
폴리아미드 E								65					
폴리아미드 F									66				
폴리아미드 G										88			
폴리아미드 H											51		
폴리아미드 I												86	
폴리아미드 J													92
폴리아미드 K													
폴리아미드 L													
폴리아미드 M													
폴리아미드 N													
폴리아미드 O													
폴리아미드 P													
PBO	16	27	12	21	16	27	15	5	4	10	7	12	8
VG3101													
(B) 반응성 화합물													
BEO-60E													
BS-BXZ													
TPA-100													
SBN-70D													
X-22-1821													
(C) 디올													
T5651													
포스파겐 A			25	22									
(D) 난연제													
포스파겐 B							6	30	30				
MGZ-5R							18						
기타													
IRG245							1			2	2	2	
수산화/복합물	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	1.7	2.3	1.0	1.0	1.0	1.0
산성 작용기/반응성 작용기	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	1.7	2.3	1.0	1.0	1.0	1.0

[0340]

표 2

기준종-원산지	실제												실제 1																
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25																	
(A) 폴리에미드	폴리에미드A																												
	폴리에미드B																												
	폴리에미드C																												
	폴리에미드D																												
	폴리에미드E																												
	폴리에미드F																												
	폴리에미드G																												
	폴리에미드H																												
	폴리에미드I																												
	폴리에미드J																												
	폴리에미드K																												
	폴리에미드L																												
폴리에미드M																													
폴리에미드N																													
폴리에미드O																													
폴리에미드P																													
PBO																													
VG3101																													
BEO-60E																													
BS-BXZ																													
TPA-100																													
SBN-70D																													
X-22-1821																													
(C) 디올																													
TS651																													
포스파젠A																													
포스파젠B																													
MGZ-5R																													
기타																													
수산화/염기/염산																													
산성 적용기/반응성 적용기																													

표 3

비교예	비교예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
(A) 폴리이미드	폴리이미드A										
	폴리이미드B										
	폴리이미드C										
	폴리이미드D										
	폴리이미드E										
	폴리이미드F										
	폴리이미드G	98									
	폴리이미드H						68	76	81	73	70
	폴리이미드I										
	폴리이미드J										
(B) 반응성 화합물	폴리이미드K										
	폴리이미드L										
	폴리이미드M										
	폴리이미드N										
	폴리이미드O	84	79	94	91						
(C) 디올	PBO		16	11	4	2					
	VG3101			3							
	BEO-60E			7		30					
	TPA-100						22		17		
(D) 난연제	SBN-70D									25	
	X-22-1821									10	
기타	TS651										
수산화/목시졸린기	포스페렌A										
산성 작용기/반응성 작용기	포스페렌B										
	MGZ-5R	2			2	2	2	2	2	2	
	IRG245	0	0	0	2	0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		0.2	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	

[0342]

표 4

평가항목	실시예												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
알칼리 용해 속도 ( $\mu\text{m}/\text{sec}$ )	0.14	0.15	0.15	0.16	0.2	0.2	0.55	0.2	0.2	0.22	0.26	0.29	0.18
	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.0	0.99
열중량 감소량(%)	0.3	0.3	0.6	0.5	0.3	0.3	1.7	0.5	0.5	1.5	1.8	1.5	0.4
경화 후 알칼리 용해 속도 (180℃, 60분) 블리드 아웃 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002
	<20	<20	22	20	<20	<20	<20	22	25	<20	<20	<20	<20
스루홀 매립성	△	△	△	△	△	△	○	△	△	◎	◎	◎	○
팽창 내열성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
굴곡성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
절연 신뢰성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
알칼리 기공성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
민첩성	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎

[0343]

표 5

	실시예														실험예 1
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25			
경화 전	알칼리 용해 속도 ( $l/m/sec$ )	0.23	0.35	0.23	0.23	0.22	0.17	0.26	0.21	0.11	0.13	0.23	0.16	0.11	
	알칼리 용해 속도 비 90℃ 10분	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95	0.99	0.96	0.98	0.95	0.96	0.98	-	
경화 후 (180℃, 60분)	알칼리 용해 속도 ( $l/m/sec$ )	0.003	0.002	0.003	0.003	0.004	0.001	0.017	0.002	0.003	0.003	0.002	0.012	0.003	
	블리드 아웃 ( $mg/m^2$ )	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	43	40	<20	<20	75	
평가	스톡홀름 매립성	◎	△	○	◎	◎	△	◎	△	○	△	△	○	○	
	편납 내열성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	굴곡성	○	△	○	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	절연 신뢰성	◎	◎	◎	○	○	◎	△	◎	◎	◎	◎	△	◎	
	알칼리 기공성	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	
밀착성	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	x		

[0344]

표 6

평가 항목	비교예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	알칼리 용해 속도 ( $\mu\text{m}/\text{sec}$ )	0.31	0.06	0.09	0.09	0.08	0.04	0.27	0.08	0.27	피막 있음
	알칼리 용해 속도 비 90℃ 10분	1.0	0.9	0.92	0.93	0.91	0.92	0.98	0.9	1.0	-
경화 전 열중량 감소량(%)	1.4	1.7	1.8	1.6	1.6	1.6	2.6	1.7	4	1.7	
경화 후 (180℃, 60분) 블리드 아웃 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	0.3	0.002	0	0.002	0	0	0.033	0.002	0.002	0.002	
스루홀 매립성	◎	×	×	×	×	×	◎	×	◎	×	
핀내열성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	
굴곡성	○	○	×	◎	×	×	◎	◎	◎	◎	
절연 신뢰성	×	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	
알칼리 가공성	○	×	×	×	×	×	○	×	○	×	
밀착성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	

[0345]

[0346]

표 4~표 6으로부터 알 수 있듯이, 폴리이미드 A~폴리이미드 N 및 옥사졸린 화합물(PBO)을 포함하는 수지 조성물은, 알칼리 용해 속도비가 0.95 이상이고, 프레스시의 스루홀의 매립성이 양호해진다(실시예 1~18). 이 결과, 폴리이미드 A~폴리이미드 N은, 상기 일반식(A-1)로 표시되는 폐놀성 수산기의 구조를 갖는 점에서, 적층체의 용매 건조 조건(95℃, 15분간 가열한 후, 90℃, 30분 진공 건조)하 및 90℃, 10분의 열이력 후의 폴리이미드 A~폴리이미드 N과 (B-1) 옥사졸린 화합물(PBO)의 가교 반응이 억제되어, 유동성이 손상되지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

[0347]

특히 폴리이미드의 말단을 밀봉한 폴리이미드 G, H, J, K, L, M, N을 이용한 실시예 11, 12, 14~18에 관해서는, 매우 양호한 알칼리 용해 속도비를 나타내고 있고, 매립성도 양호했다. 이것은 미밀봉 폴리이미드의 폴리머 말단인 산이무수물과 옥사졸린 화합물의 반응성은 비교적 높지만, 밀봉되어 반응이 진행되지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

[0348]

또한, 일반식(3)으로 표시되는 구조(유연 세그먼트)를 갖는 폴리이미드 C, F, G, H, J, M을 이용한 실시예 7, 10, 11, 12, 14, 17에 관해서는, 스루홀의 매립성이 양호하지만, 특히 폴리머 직쇄형의 테트라메틸렌기를 포함하는 폴리이미드 F, G, H, J, M을 이용한 실시예 10~12, 14, 17에 관해서는, 1.0을 초과하는 고에스펙트비의 스루홀을 갖는 기재에도 적합하게 사용할 수 있는 것을 알 수 있다.

- [0349] 폴리이미드 A~폴리이미드 N 및 옥사졸린 화합물(PBO)을 포함하는 수지 조성물은, 열경화 후의 알칼리 용해 속도가 0.002~0.005  $\mu\text{m}/\text{초}$ 의 범위 내이고, 굴곡성과 절연 신뢰성이 모두 양호하고, 이 결과는, 폴리이미드와 옥사졸린 화합물의 가교 밀도가 적절히 제어되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한 일반식(3)으로 표시되는 구조의 함유량이 25~55 질량%의 범위 내인 폴리이미드 C, F, G, H, J, M을 이용한 실시예 7, 10, 11, 12, 14, 17에 관해서는 특히 굴곡성이 우수하다.
- [0350] 실시예 1~25의 수지 조성물은 어느 것이나 열중량 감소량이 2.0% 이하이고, 가열시의 아웃 가스량이 저감되어 있기 때문에, 높은 내열성이 얻어진 것을 알 수 있다.
- [0351] 또한, 실시예 1~24는 어느 것이나 용매 건조 후의 초기의 알칼리 용해 속도 및 알칼리 용해 속도비가 0.95 이상이고, 알칼리 가공성의 평가가 양호해진다. 이 결과는 상술한 바와 같이, 폴리이미드 A~폴리이미드 N은, 상기 일반식(A-1)로 표시되는 페놀성 수산기의 구조를 갖는 점에서, 적층체의 용매 건조 조건(95 $^{\circ}\text{C}$ , 15분간 가열한 후, 90 $^{\circ}\text{C}$  30분 진공 건조)하 및 90 $^{\circ}\text{C}$  10분의 열이력 후의 폴리이미드 A~폴리이미드 N과 (B-1) 옥사졸린 화합물(PBO)의 가교 반응이 억제되었기 때문인 것으로 생각된다.
- [0352] 한편, (B-1) 옥사졸린 화합물의 일부를 (B-2) 에폭시 화합물, (B-3) 벤조옥사진 화합물, (B-4) 이소시아네이트 화합물로 치환한 실시예 19~21 및 3 질량%의 (C) 다작용 수산기 함유 화합물을 포함하는 실시예 22, 23 및 (A-2) 페놀성 수산기 함유 폴리이미드의 페놀성 수산기를 절반량 카르복실기로 치환한 폴리이미드 P를 포함하는 실시예 24에 관해서도 제1 실시형태에 관련된 파라미터를 전부 만족하고 있어, 양호한 결과가 얻어졌다.
- [0353] 또한, 실시예 1~25는, (A-1) 페놀성 수산기를 갖는 폴리이미드의 페놀성 수산기와 (B-1) 옥사졸린 화합물이 갖는 옥사졸린기의 비율이 0.5~4.0의 범위 내이다. 이 범위에서는, 제1 실시형태에 관련된 파라미터 (a)~(d)를 전부 만족하고 있어, 양호한 평가 결과가 얻어졌다.
- [0354] 이들 결과로부터, 실시예 1~25에 관련된 수지 조성물은, 반도체 소자의 표면 보호막 등으로서 적합하게 이용할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0355] 이에 대하여, (A-2) 카르복실기를 갖는 폴리이미드인 폴리이미드 0를 포함하는 수지 조성물은, 초기의 알칼리 용해 속도 및 알칼리 용해 속도비가 낮아지고, 스루홀 매립성, 알칼리 가공성의 평가가 불량이었다(비교예 2~5). 이 결과는, 상기 건조 조건하에서, 폴리이미드 0와 옥사졸린 화합물(PBO)의 가교 반응이 진행되었기 때문인 것으로 생각된다.
- [0356] 또한, 비교예 3, 5, 6에 있어서는, 반응성이 풍부한 (B-2) 에폭시 화합물을 포함하는 점에서, 저온에서 반응이 진행되어, 스루홀 매립성이 나쁘고, 특히 에폭시의 첨가량이 많은 비교예 6에 관해서는 열경화시에 가교 밀도가 향상되어 경화물의 알칼리 용해 속도가 0이었다. 이 경우 절연 신뢰성은 양호하지만, 굴곡성이 불충분했다.
- [0357] 비교예 7은 (B-3) 벤조옥사진을 많이 포함하고, 경화 후의 알칼리 용해성이 크다. 이것은 열경화시에 벤조옥사진이 자기 반응하여, 페놀성 수산기가 부생했기 때문인 것으로 생각되며, 절연 신뢰성 및 내열성이 불충분했다.
- [0358] 비교예 8은 반응성이 풍부한 (B-4) 이소시아네이트 화합물을 많이 포함하는 점에서 에폭시 화합물과 마찬가지로, 저온에서 반응이 진행되어, 스루홀 매립성이 악화되었다.
- [0359] 비교예 9는 블록 이소시아네이트를 함유하는 점에서 저온에서의 반응성은 억제되어, 스루홀 매립성은 양호했지만, 260 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 승온 과정에서, 블록제가 벗어나 휘발되기 때문에, 열중량 감소량이 매우 크고, 내열성 시험에서는 구리와 수지 경화물 사이에서 전면적으로 디라미네이션이 발생했다.
- [0360] 비교예 10에 관해서는, 알칼리 용해 속도 평가에 있어서 1000초간 알칼리를 스프레이한 후에도 구리 상에 육안으로 확인할 수 있는 얇은 피막이 잔존하고, 알칼리 가공성이 불충분했다.
- [0361] 또한, 실험예 1 및 비교예 10에 관해서는, 블리드 아웃 시험에 있어서 표면에 점착상의 물질이 스며 나오는 현상이 확인되어, 밀착성이 불충분했다. 이 결과는 열경화시에 미반응으로 남은 (C) 다작용 수산기 함유 화합물이 폴리이미드의 가교체와의 상용성이 나쁘기 때문에 경시적으로 블리드 아웃된 것으로 생각된다.
- [0362] 이들 결과로부터, 비교예 1~비교예 10에 관련된 수지 조성물은, 반도체 소자의 표면 보호막 등으로서 충분한 성능이 얻어지지 않는 것을 알 수 있다.
- [0363] (제2 실시형태)
- [0364] 제2 실시형태에 관한 실시예 26~실시예 31에 관해 설명한다.

- [0365] (적층체 및 비아 형성용 컨포멀 마스크 제작)
- [0366] 수지 조성물 용액을, 12  $\mu\text{m}$  두께의 전해 동박(F2-WS)(후루카와 전공사 제조) 상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 그 후 95 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온된 오븐 중에서 15분간 가열하고, 그 후 95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 진공 건조시켜 용매를 제거하여, 외층체가 되는 25  $\mu\text{m}$  두께의 수지 조성물층을 갖는 수지 부착 동박을 얻었다. 이 수지 부착 동박의 수지 조성물층층을, 동박 두께 12  $\mu\text{m}$ , 절연성 수지층 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 편면 플렉시블 배선 기관(에스파넥스(등록 상표) M)(신닛테츠 화학사 제조)의 동박 상에 중첩시켜 놓고, 또한 양면에서 이형용 필름으로 사이에 끼운 것을 준비했다.
- [0367] 다음으로 상기한 적층체를, 상하 양면 정반에 경도 50도의 내열 실리콘 러버를 접합시킨 진공 프레스 장치(기타가와 정기사 제조)를 미리 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 후에, 상기 적층체를 넣고, 2분간 가압하지 않는 상태로 진공 배기를 행한 후, 압력 1 MPa로 2분간 가압하여 압착시켰다.
- [0368] 다음으로, 외층의 동박 상에 드라이 필름 레지스트(산포트(등록 상표) AQ2578)(아사히 카세이 이머티리얼사 제조)를 롤 라미네이터에 의해 접합시킨 후, 노광·현상, 및 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 에칭 제거하고, 300  $\mu\text{m}$  피치 간격으로 100  $\mu\text{m}\phi$ 의 컨포멀 마스크 및, 직경 3 mm의 원구멍 패턴을 형성했다.
- [0369] (평가 J : 블라인드 비아 형상 평가)
- [0370] 각 실시예에 기재된 방법에 의해 제조한 플렉시블 배선판의 블라인드 비아는, 에폭시 수지로 포매하고, 포매된 배선판에 수직으로 연마 장치(마루모토 스토라토스사 제조)를 이용하여 블라인드 비아 직경의 중앙 위치까지 단면 연마 가공을 행한 후, 측정(測長) 기능이 부여된 광학 현미경에 의해 관찰하여, 형성된 블라인드 비아에서의, 도 5를 참조하여 설명한 비아 형상의 파라미터 x, y의 값을 측정했다. 또, 평가에 관해서는 블라인드 비아 10홀의 관찰을 행하고, 파라미터 x, y의 평균치를 산출했다.
- [0371] (평가 K : 수지 변성 부분 두께 평가)
- [0372] 상술한 평가 J의 단면 관찰용 샘플의 표층을 Ar 이온 빔으로 3  $\mu\text{m}$  드라이 에칭하고, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법(TOF-SIMS)에 의해 분석하여, 층간 수지층의 비아의 벽면에 접하는 부위로부터 나트륨(Na)과 칼륨(K)이 합계 50 ppm 포함되어 있는 부위까지의 수평 방향의 거리의 최대치(수지 변성 부분의 최대 두께)를 측정했다.
- [0373] TOF-SIMS의 측정 조건을 하기에 나타낸다.
- [0374] 장치 : 독일 ION TOF사 제조의 TOF-SIM 5
- [0375] 1차 이온 : Bi<sup>3+</sup>
- [0376] 가속 전압 : 25 keV, 전류량 : 0.3 pA-10 kHz
- [0377] 또, 블라인드 비아는 1 수준에 관해 2홀 관찰하고, 수지 변성 부분 두께는 2홀의 최대치로 했다.
- [0378] (평가 L : 얇게 형성한 무전해 구리 피복성 평가)
- [0379] 우선, 사전에 동박 두께 12  $\mu\text{m}$ , 절연성 수지층 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 편면 플렉시블 배선 기관(에스파넥스(등록 상표) M)(신닛테츠 화학사 제조)의 기재를 100 $\times$ 30 mm로 잘라내고, 사전에 중량을 측정해 두고, 기재의 구리 상에 무전해 구리 도금 처리한 후, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분간 건조시켜 흡습 성분을 제거하고 나서 중량을 측정함으로써 도금 구리의 질량을 산출하고, 그것에 기초하여 산출했다. 이렇게 하여 산출한 결과를 바탕으로 0.5  $\mu\text{m}$  두께 무전해 구리 도금 조건 및 1.0  $\mu\text{m}$  두께 무전해 구리 도금 조건을 결정했다.
- [0380] 각 실시예 26~31에 기재된 방법에 의해 제조한 플렉시블 배선판의 블라인드 비아에, 무전해 구리 도금 약액(무전해 구리 도금 OPC-750)(오쿠노 제약사 제조)을 이용하여 상기한 조건에서 0.5~1  $\mu\text{m}$  두께의 무전해 구리 도금을 실시한 후, 황산구리 도금 약액에 의해 전해 구리 도금 두께가 10  $\mu\text{m}$  두께인 조건에서 구리 도금 층을 형성했다. 계속해서 에폭시 수지로 포매하고, 포매된 배선판에 수직으로 연마 장치(마루모토 스토라토스사 제조)를 이용하여 블라인드 비아 직경의 중앙 위치까지 단면 연마 가공을 행하고, 또한 알루미늄 연마재로 경면 연마를 실시한 후, 광학 현미경 관찰에 의해 평가했다. 블라인드 비아 단면에 관해, 구리 도금 두께가 7  $\mu\text{m}$  이상으로 균일하게 구리 도금되어 있는 것을 ◎로 하고, 구리 도금 두께가 5  $\mu\text{m}$  이상 7  $\mu\text{m}$  미만으로 균일하게 구리 도금되어 있는 것을 ○, 5  $\mu\text{m}$  미만으로 균일하게 구리 도금되어 있는 것을 △, 5  $\mu\text{m}$  미만으로 부분적으로 불균일하게 구리 도금되어 있는 것을 ×로 했다.
- [0381] (평가 M : 접속 신뢰성 평가)



- [0382] 각 실시예 26~31에 기재된 방법에 의해 제조한 플렉시블 배선판에 있어서, 100  $\mu\text{m}\phi$  블라인드 비아를 통해 코어 기관의 배선 회로와 외층 기관의 배선 회로를 무전해/전해 구리 도금에 의해 테이지 체인 접속시켜 형성한 배선 회로를 이용하여, 125 $^{\circ}\text{C}$ 와 -40 $^{\circ}\text{C}$ 의 각각의 항온조를 15분마다 교대로 왕복시키고, 그 때의 접속 저항치를 측정했다. 각 온도에서의 접속 저항치의 초기값으로부터의 변동폭이 10% 이내인 사이클수가, 1000 사이클 이상인 경우를  $\odot$ , 500 사이클 이상 1000 사이클 미만인 경우를  $\circ$ 로 하고, 500 사이클 미만인 경우를  $\times$ 로 했다.
- [0383] [실시예 26]
- [0384] 폴리이미드 G의 고형분이 51 질량%, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 7 질량%, 복합 수산화마그네슘(상품명 : MGZ-5R, 사카이 화학 공업사 제조)이 40 질량%, 산화 방지제로서 이르가녹스 245(IRG245, BASF사 제조)가 2 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고,  $\gamma$ -부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석하고, 이 수지 조성물 용액을 이용하여 적층체 및 비아 형성용 컨포멀 마스크를 형성했다.
- [0385] 상기 적층체에 형성한 상기 3 mm 원구멍 패턴의 노출된 수지 조성물층에 45 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 0.18 MPa(분출량 0.92 L/분)의 풀콘형 스프레이 노즐을 이용하여 분사 처리한 바, 수지 조성물층의 에칭 속도는 0.26  $\mu\text{m}$ /초였다.
- [0386] 다음으로, 상기 적층체에 형성한 상기 100  $\mu\text{m}\phi$ 의 컨포멀 마스크 부위로부터, 노출된 수지 조성물층에, 45 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 0.18 MPa(분출량 0.92 L/분)의 풀콘형 스프레이 노즐을 이용하여 30초간 스프레이 분사 처리하고, 그 후 0.12 MPa(분출량 0.75 L/분)의 스프레이를 120초간 수세 처리하고, 컨포멀 마스크로부터 노출된 수지 조성물층을 에칭 제거하여 블라인드 비아를 형성했다.
- [0387] 다음으로, 건조로를 이용하여, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층을 경화시켰다.
- [0388] 또한 상기 평가 L의 방법에 기초하여, 0.5  $\mu\text{m}$  두께의 무전해 구리 도금을 실시하고, 10  $\mu\text{m}$  조건의 전해 구리 도금 처리를 행하여, 도금이 실시된 블라인드 비아를 얻었다.
- [0389] 이렇게 하여 얻어진 기관의 블라인드 비아의 형상을 단면 관찰에 의해 조사한 바 상기 도 5에서의 x는 -15  $\mu\text{m}$ , y는 20  $\mu\text{m}$ 이고, 도 3에서의 수지 변성 부분 두께는 15  $\mu\text{m}$ 였다. 또한 이 기관에 있어서는, 얇게 형성한 무전해 구리 피복성 평가가  $\odot$ , 접속 신뢰성도  $\odot$ 였다.
- [0390] [실시예 27]
- [0391] 45 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 0.18 MPa(분출량 0.92 L/분)의 풀콘형 스프레이 노즐을 이용하여 45초간 스프레이 분사 처리한 것 이외에는 실시예 26과 동일하게 비아홀 형성 기관을 제조하고, 평가했다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0392] [실시예 28]
- [0393] 무전해 구리 도금 두께를 1.0  $\mu\text{m}$ 로 한 것 이외에는 실시예 27과 동일하게 비아홀 형성 기관을 제조하고, 평가했다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0394] [실시예 29]
- [0395] 무전해 구리 도금을 실시하기 전에 KMnO 용액(니혼 맥데미드사)으로 디스미어 처리를 한 것 이외에는 실시예 26과 동일하게 비아홀 형성 기관을 제조하고, 평가했다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0396] [실시예 30]
- [0397] 폴리이미드 C의 고형분이 52 질량%, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 6 질량%, 포스파겐 화합물 A가 10 질량%, 복합 수산화마그네슘(상품명 : MGZ-5R, 사카이 화학 공업사 제조)이 30 질량%, 산화 방지제로서 이르가녹스 245(IRG245, BASF사 제조)가 2 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고,  $\gamma$ -부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석하여, 이 수지 조성물 용액을 이용했다. 또한, 45 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 0.18 MPa(분출량 0.92 L/분)의 풀콘형 스프레이 노즐을 이용하여 25초간 스프레이 분사 처리하고, 그 후 0.12 MPa(분출량 0.75 L/분)의 스프레이를 120초간 수세 처리하고, 컨포멀 마스크로부터 노출된 수지 조성물층을 에칭 제거하여 블라인드 비아를 형성했다. 그 이외에는, 실시예 26과 동일하게 비아홀 형성 기관을 제조하고, 평가했다. 실시예 30에서의 수지 조성물층의 에칭 속도는 0.48  $\mu\text{m}$ /초였다. 기타 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0398] [실시예 31]

- [0399] 폴리이미드 I의 고형분이 51 질량%, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 9 질량%, 포스파겐 화합물 B가 10 질량%, 복합 수산화마그네슘(상품명 : MGZ-5R, 사카이 화학 공업사 제조)이 30 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고,  $\gamma$ -부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석하여, 이 수지 조성물 용액을 이용했다. 또한, 45℃로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 0.18 MPa(분출량 0.92 L/분)의 풀콘형 스프레이 노즐을 이용하여 35초간 스프레이 분사 처리하고, 그 후 0.12 MPa(분출량 0.75 L/분)의 스프레이를 120초간 수세 처리하고, 키포멀 마스크로부터 노출된 수지 조성물층을 에칭 제거하여 블라인드 비아를 형성했다.
- [0400] 그 이외에는, 실시예 26과 동일하게 비아홀 형성 기판을 제조하고, 평가했다. 실시예 30에서의 수지 조성물층의 에칭 속도는 0.15  $\mu\text{m}/\text{초}$ 였다. 기타 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0401] [비교예 11]
- [0402] 45℃로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 0.18 MPa(분출량 0.92 L/분)의 풀콘형 스프레이 노즐을 이용하여 11초간 스프레이 분사 처리한 것 이외에는 실시예 26과 동일하게 비아홀 형성 기판을 제조하고, 평가했다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0403] [비교예 12]
- [0404] 45℃로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 0.18 MPa(분출량 0.92 L/분)의 풀콘형 스프레이 노즐을 이용하여 75초간 스프레이 분사 처리한 것 이외에는 실시예 26과 동일하게 비아홀 형성 기판을 제조하고, 평가했다. 평가 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0405] [비교예 13]
- [0406] 양면 플렉시블 배선판으로서 에스파넥스 M(신닛테츠 화학 제조, 동박 두께 12  $\mu\text{m}$ , 절연성 수지층 두께 25  $\mu\text{m}$ )을 이용하여 동박 상에 드라이 필름 레지스트(산포트(등록 상표) AQ2578)(아사히 카세이 이머티리얼사 제조)를 롤라미네이터에 의해 접합시킨 후, 노광·현상, 및 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 한면만 에칭 제거하고, 300  $\mu\text{m}$  피치 간격으로 100  $\mu\text{m}\phi$ 의 키포멀 마스크 및, 직경 3 mm의 원구멍 패턴을 형성했다.
- [0407] 우선 상기 3 mm 원구멍 패턴의 노출된 절연성 수지층에 80℃로 가온하여 폴리이미드 케미컬 에칭액(상품명 : TPE3000, 도레 엔지니어링사 제조)을 이용하여 액 중에서 분사 처리한 바, 에스파넥스 M의 수지층의 에칭 속도는 0.04  $\mu\text{m}/\text{초}$ 였다.
- [0408] 상기 공정에서 얻어진 샘플을, 이하의 조건에서 웨트 에칭을 행했다. 전처리로서, 논이온계 계면 활성제인 닛신 화학 공업 제조의 사피놀 104E(상품명)의 0.5% 수용액에, 30초 침지시킨 후에, 액 중 스프레이 방식 수평 반송형 에칭 장치에 투입했다. 에칭액은 도레 엔지니어링사 제조의 에칭액 TPE-3000을 이용하고, 처리 온도는 80℃로 했다. 우선 상기 3 mm 원구멍 패턴의 노출된 절연성 수지층에 80℃로 가온하여 폴리이미드 케미컬 에칭액(상품명 : TPE3000, 도레 엔지니어링사 제조)을 이용하여 액 중에서 분사 처리한 바, 에스파넥스 M의 절연성 수지층의 에칭 속도는 0.04  $\mu\text{m}/\text{초}$ 였다.
- [0409] 다음으로 상기 100  $\mu\text{m}\phi$ 의 키포멀 마스크를 형성한 샘플에 관해, 상기 전처리액으로 처리한 후, 80℃에서 600초간 상기 폴리이미드 에칭액을 액 중 스프레이한 후, 0.12 MPa(분출량 0.75 L/분)의 스프레이를 120초간 수세 처리하여, 블라인드 비아를 형성했다.
- [0410] 또한 상기 평가 L의 방법에 기초하여, 0.5  $\mu\text{m}$  두께의 무전해 구리 도금을 실시하고, 10  $\mu\text{m}$  조건의 전해 구리 도금 처리를 행하여 도금이 실시된 블라인드 비아를 얻었다.
- [0411] 이렇게 하여 얻어진 비아홀 형성 기판에 관해, 실시예 26과 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0412] [비교예 14]
- [0413] 80℃에서 700초간, 상기 폴리이미드 케미컬 에칭액을 액 중 스프레이한 후, 0.12 MPa(분출량 0.75 L/분)의 스프레이를 120초간 수세 처리하여, 블라인드 비아를 형성한 것 이외에는, 비교예 13과 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 7에 나타낸다.
- [0414] [비교예 15]
- [0415] 비교예 13과 동일한 방법으로 300  $\mu\text{m}$  피치 간격으로 100  $\mu\text{m}\phi$ 의 키포멀 마스크를 형성한 양면 플렉시블 배선판

을 이용하고, 이 컨포멀 마스크로부터 절연성 수지층에 탄산 가스 레이저(히타치 건기사 제조)를 조사하여 블라인드 비아를 형성했다. 디스미어 처리는 행하지 않았다.

[0416] 이렇게 하여 얻어진 비아홀 형성 기관에 관해, 실시예 26과 동일하게 평가를 행했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

[0417] [비교예 16]

[0418] 탄산 가스 레이저(히타치 건기사 제조)를 조사하여 블라인드 비아를 형성한 후, KMnO 용액(니혼 맥더미드사)에 의한 디스미어 처리를 실시한 것 이외에는 비교예 15와 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

조건 중성 % 기타	시판 재료 (에스피엑스 M)		실시예													비교예			
	폴리이미드C 이미드 폴리이미드G	폴리이미드F	26	27	28	29	30	31	11	12	13	14	15	16					
	반응성 화합물 PBO	포스파겐A 포스파겐B MGZ-5R FRG245	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 TPE3000	습식 TPE3000	레이저	레이저				
난연제																			
평가			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
비아 형성	에칭액		습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 3%NaOH	습식 TPE3000	습식 TPE3000	레이저	레이저				
	예칭 속도 ( $\mu\text{m}/\text{sec}$ )		0.26	0.26	0.26	0.26	0.48	0.15	0.26	0.26	0.04	0.04	—	—					
비아 형성	스프레이 시간 (sec)		30	45	45	30	25	45	9	60	550	700	—	—					
	디스미어 무전해 구리 도금 두께 ( $\mu\text{m}$ )		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음					
파라미터	수지 변성 부분		15	20	20	15	17	15	7	25	<1	<1	0	0					
	비아 형성 파라미터		-15	-25	-25	-17	-18	-15	-10	-35	-3	-5	-3	-5					
평가	도금 균일 전착성		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎					
	접속 신뢰성		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎					

[0419]

[0420] 표 7에 나타내는 결과로부터, 실시예 26~31에 관해서는, 알칼리에 의한 수지 에칭 속도가 0.10  $\mu\text{m}/\text{초}$  이상이고, 두께 25  $\mu\text{m}$ 의 수지 조성물층을 알칼리로 완전히 제거하는 데 요하는 시간×0.2배~0.5배만큼 알칼리 스프레이하고, 그 후 수세로 비아의 바닥부의 수지를 완전히 제거한다는 방식의 비아 가공 방법에 있어서, 비아의 측면의 수지 변성 부분의 두께가 10  $\mu\text{m}$  이상이며, 또한, 도 5를 참조하여 설명한 비아홀의 형상에 관한 파라미터 x가 -15~-25  $\mu\text{m}$ 의 범위 내이고, 파라미터 y는 -5~20  $\mu\text{m}$ 의 범위 내였다. 이 범위 내에서, 무전해 구리 도금 두께가 종래보다 얇은 0.5  $\mu\text{m}$  조건하에 있더라도, 도금의 균일 전착성이 양호하고, 목표치에 가깝고, 균일한 전해 도금 두께의 비아가 얻어졌다. 이들 비아의 접속 신뢰성 시험 결과도 양호했다. 또한, 파라미터 x가 -20

$\mu\text{m}$  이상인 실시예 26, 29~31에 관해서는, 특히 도금의 균일 전착성이 양호하고, 비아의 접속 신뢰성에서의 저항치가 1000 사이클까지 10% 이내의 변동에 머물러 있었다. 실시예 26~28, 30, 31에 있어서는, 비아 형성 후에 디스미어 처리를 실시하지 않았다. 그 경우에 있어서도 도금 균일 전착성, 접속 신뢰성은 양호했다. 실시예 26~31에 있어서는, 나트륨 이온 및/또는 칼륨 이온을 포함한 수지 변성 부분을 형성한다. 이러한 수지 변성 부분은 흡수율이 높아지기 때문에, 무전해 구리 도금액의 침투성이 높아지며, 또한 구리 이온과 이온 교환하기 때문에 무전해 구리의 균일 전착성이 향상되는 것으로 생각된다.

[0421] 이상의 결과로부터, 제2 실시형태에 관련된 수평 방향 두께 10  $\mu\text{m}$  이상의 수지 변성 부분과 특정의 비아 형상을 조합시킨 비아에 있어서는, 도금의 균일 전착성이 비약적으로 향상될 수 있기 때문에, 한층 더 무전해 구리의 박화가 요구되고 있는 다층 프린트 배선판에 적합하게 사용할 수 있는 것이 확인되었다. 또, 제2 실시형태에 관한 실시예에 있어서, 수지 조성물을 열경화시킨 후에, 표층의 구리를 전면 에칭하고 나서 무전해 구리 도금을 실시함으로써, 세미에더티브 프로세스에도 적용이 가능하다. 세미에더티브 프로세스에 있어서는 미세화의 관점에서 더욱 무전해 구리 도금의 박막화가 요망되고 있다.

[0422] 한편, 비교예 11에 있어서는, 수지 조성물층을 완전히 제거하는 데 요하는 시간 $\times$ 0.1배보다 알칼리 스프레이 시간이 적고, 이 경우 x는 -10  $\mu\text{m}$ 로 양호했지만, y가 40  $\mu\text{m}$ 가 되어, 100  $\mu\text{m}$  직경의 비아로서, 비아 바닥부에서의 접지 면적을 충분히 확보할 수 없어, 접속 신뢰성 시험의 초기에서 단선이 확인되었다.

[0423] 반대로 수지층을 완전히 제거하는 데 요하는 시간 $\times$ 0.6배보다 알칼리 스프레이 시간이 많은 비교예 12에 있어서는, x가 -35  $\mu\text{m}$ 가 되어, 제2 도체층의 금속박층의 이면에 대한 무전해 구리 도금액의 침투성이 부족하여, 종래의 1  $\mu\text{m}$  두께의 무전해 도금 조건하에서도 도금의 균일 전착성, 접속 신뢰성이 뒤떨어진다는 결과가 되었다.

[0424] 비교예 13, 14는 종래 기술의 폴리이미드 에칭을 이용하여 비아를 형성한 예인데, 에칭 시간이 완전히 제거하는 데 요하는 시간 $\times$ 1배보다 짧은 비교예 13에 있어서는, 비아 바닥이 완전히 개구되지 않고, 도금의 균일 전착성 및 접속 신뢰성이 나쁜 결과가 되고, 비교예 14에 있어서는, 비아 형상에 관련된 파라미터 x는 양호하지만, 파라미터 y가 큰 값이 되었다. 또한, 이들 폴리이미드 에칭에서는 수지 변성 부분을 확인할 수 없었다. 그 때문에, 0.5  $\mu\text{m}$ 의 무전해 구리 도금 조건에 있어서, 도금의 균일 전착성이 나쁘고, 접속 신뢰성이 뒤떨어지는 결과가 되었다. 종래의 폴리이미드 에칭에서 수지 변성 부분이 형성되지 않는 이유로는, 에칭 속도가 매우 느린 것과, 수지가 고탄성, 고Tg이기 때문에, 분자간 상호 작용이 강하고, 에칭액이 막의 내부까지 침투하기 어렵기 때문인 것으로 추찰된다.

[0425] 비교예 15, 16은 종래 기술의 레이저 비아 가공기를 이용하여 비아를 형성한 예이다. 레이저 비아이며 또한 디스미어를 실시하지 않은 실시예 15에 관해서는, 도금의 균일 전착성, 접속 신뢰성 모두 나쁜 결과가 되었다. 디스미어를 실시한 실시예 16에 관해서도, 파라미터 x는 양호하지만, 파라미터 y가 큰 값이 되었다. 또한, 디스미어를 실시한 레이저 비아의 벽면에 관해서도, 수지 변성 부분을 확인할 수 없었다. 그 때문에, 0.5  $\mu\text{m}$ 의 무전해 구리 도금 조건에 있어서, 도금의 균일 전착성이 나쁘고, 접속 신뢰성이 뒤떨어지는 결과가 되었다.

[0426] 이상의 결과로부터, 비교예 11~16에 있어서는, 무전해 구리 도금을 박화하는 경우에 있어서, 충분한 성능을 발휘할 수 없는 것을 알 수 있다.

[0427] (제3 실시형태)

[0428] 제3 실시형태에 관련된 실시예 32~37에 대해 설명한다.

[0429] (내층 코어 기관의 제조)

[0430] 이하와 같이 하여 내층 코어 기관을 제조했다. 우선, 동박 두께 12  $\mu\text{m}$ , 절연성 수지층 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 양면 플렉시블 배선 기관(에스펙티브스(등록 상표) M)(신닛테츠 화학사 제조)을 준비했다. 이 양면 플렉시블 배선 기관의 기재 구리를 하프 에칭 처리하여, 동박 두께를 5  $\mu\text{m}$ 로 박화한 후, 직경 100  $\mu\text{m}$ 의 스루홀을 NC 드릴로 뚫고, 15  $\mu\text{m}$  두께의 스루홀 도금을 실시했다. 여기서, 스루홀의 에스펙트비는 0.9였다. 계속해서, 스루홀을 갖는 양면 플렉시블 기관에 있어서, 스루홀 주위에 300  $\mu\text{m}\phi$ 의 랜드와 라인 앤드 스페이스(L/S)가 50/50  $\mu\text{m}$ 가 되는 배선 회로 패턴을, 드라이 필름 레지스트(산포트(등록 상표) AQ2578)(아사히 카세이 이머티리얼사 제조)를 이용하여 동박 상에 형성하고, 계속해서, 동박에 에칭을 실시하고, 구리 배선 회로를 형성했다. 이 때의 구리 배선 회로는 20  $\mu\text{m}$  두께로 형성했다.

[0431] (수지 부착 동박의 제조)

[0432] 이하와 같이 하여, 상기 내층 코어 기관의 외층에 적층하는 수지 부착 동박을 제조했다. 실시예 32~37의 수지

조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 전해 동박(F2-WS)(후루카와 전공 제조) 상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 그 후 95 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온된 오븐 중에서 15분 가열 처리하고, 그 후 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 진공 건조 처리를 하여 수지 두께 15~60  $\mu\text{m}$ 인 수지 부착 동박을 얻었다.

[0433] (평가 N : 배선 상의 수지층 두께 및 표면 요철량)

[0434] 실시예 32~37에 기재된 방법에 의해 제조한 다층 플렉시블 배선판을, 에폭시 수지로 포매한 후에 100  $\mu\text{m}$  피치 배선 회로의 중심부를 단면 연마하고, 측정 기능이 부여된 광학 현미경으로 관찰했다. 100  $\mu\text{m}$  피치 배선 회로를 10개소 관찰하고, 회로 상 수지 두께는 10개소 중, 가장 얇은 배선 회로 상의 수지층 두께(평가 N-1)로 하고, 아울러 수지층의 표면 요철량(평가 N-2)은 10개소의 평균치로 했다. 수지층의 표면 요철성이  $\pm 3 \mu\text{m}$  이하인 경우를  $\odot$ ,  $\pm 3 \mu\text{m}$  초과  $\pm 5 \mu\text{m}$  이하인 경우를  $\circ$ 로 하고,  $\pm 5 \mu\text{m}$  초과인 경우를  $\times$ 로 했다.

[0435] (평가 O : 반발력 평가)

[0436] 실시예 32~37에 기재된 방법에 의해 제조한 다층 플렉시블 배선판의 플렉시블부의 반발력은, 이하의 방법에 의해 실시했다. 우선 플렉시블부를 10 mm $\times$ 5 mm 사이즈로 잘라냈다. 계속해서 반발력의 측정 장치로는, 일정 속도로 상하 이동 가능하고, 클리어런스 정밀도 0.1 mm 이하의 자동 서보 게이지에, 포스 게이지를 부착한 것을 사용했다. 포스 게이지의 선단에 가로세로 50 mm의 평행 평판을 부착하고, 포스 게이지를 600 mm/분의 일정 속도로 가동하며, 또한 평행 평판의 클리어런스가 1 mm에서 정지하도록 설정했다.

[0437] 계속해서 평행 평판 간격을 20 mm로 하고, 이 사이에 잘라낸 기판을 절곡하지 않고 만곡시킨 상태로 끼웠다. 이것을 상기 조건에서 클리어런스 1 mm까지 가동했을 때, 플렉시블 기판은 굴곡 반경 0.5 mm까지 절곡되게 된다. 그대로의 상태에서 1분간 경과한 후의 포스 게이지의 하중을 측정하고, 이것을 기판쪽으로 나눈 것을 반발력으로서 산출했다. 반발력은 0.1 N/mm 미만을  $\odot$ , 0.1 N/mm 이상 0.2 N/mm 미만을  $\circ$ , 0.2 N/mm 이상 0.3 N/mm 미만을  $\triangle$ , 0.3 N/mm 이상 또는 도중에 균열이나 박리가 발생한 것은  $\times$ 로 했다.

[0438] (평가 P : 블리드 아웃량)

[0439] 실시예 32~37에 있어서 제조한 적층체를 이용하여, 상술한 평가 C에서 설명한 방법에 따라 블리드 아웃량을 산출했다.

[0440] (평가 Q : 반도체칩 실장성 평가)

[0441] 실시예 32~37에 기재된 방법에 의해 제조한 다층 플렉시블 배선판의 외층에 형성한 회로 패턴에 뿔납 페이스트(납프리 뿔납 M705)(센주 금속사 제조)를 인쇄한 후, 칩 마운터에 의해 칩 저항기(1005 칩)(엔에스아이사 제조)를 자동으로 실은 후, 최고 도달 온도 조건이 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5초간의 리플로우 처리를 4회 통과시켜 부품 실장을 행하고, 육안 확인 검사에 의해 뿔납 실장의 위치 어긋남, 부품의 들뜸, 기울기를 평가했다. 4회 통과시킨 후에도, 이들 이상이 모두 확인되지 않고, 또한 필렛 형상에도 이상이 확인되지 않은 것을  $\circ$ , 4회째에 이상이 확인된 것을  $\triangle$ , 1~3회째 중 어느 것에 이상이 확인된 것을  $\times$ 로 했다.

[0442] (평가 R : 절곡 실장성 평가)

[0443] 각 실시예 32~37에 기재된 방법에 의해 제조한, 다층 플렉시블 배선판의 플렉시블부의 일단을, 1 mm 두께의 유리 기판의 한변과 ACF(히타치 카세이 제조)로 고착한 후, 플렉시블부의 다른 일단을, 외층 기판의 수지층이 내측이 되도록 절곡하여 유리 기판의 배면에 양면 테이프를 고착했다. 이것을 -40 $^{\circ}\text{C}$ /125 $^{\circ}\text{C}$ 의 각 온도에서의 15분 유지를 1 사이클로 하여, 1000 사이클까지 온도 사이클 시험을 실시했다. 1000 사이클 후에 박리나 팽창의 발생이 확인되지 않은 것을  $\circ$ , 박리나 팽창의 발생이 확인된 것을  $\times$ 로 했다.

[0444] [실시예 32]

[0445] 폴리이미드 G의 고형분이 51 질량%, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 7 질량%, 복합 수산화마그네슘(상품명 : MGZ-5R, 사카이 화학 공업사 제조)이 40 질량%, 산화 방지제로서 이르가녹스 245(IRG245, BASF사 제조)가 2 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고,  $\gamma$ -부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석하고, 이 수지 조성물 용액을 이용하여 15  $\mu\text{m}$  두께의 수지 조성물층을 갖는 적층체를 제조했다. 이 적층체에 관해 평가 P의 블리드 아웃 시험을 실시한 바, 블리드 아웃량은 20  $\text{mg}/\text{m}^2$  이하였다.

[0446] 이 수지 부착 동박을 상기 내층 코어 기판의 상하면에 증착시켜 놓고, 또한 양면에서 이형용 필름으로 사이에 끼운 것을 미리 준비했다.

- [0447] 적층 장치로서 물·투·물에 의한 적층이 가능한 다이아프램형 진공 라미네이터(메이키 제작소 제조)를 이용했다. 적층 방법으로는, 다이아프램의 실리콘 러버 표면 온도를 140℃로 설정하고, 상기한 적층체를 진공 라미네이터 내부에 반송한 후, 2분간 라미네이트 가압하지 않는 상태로 진공 배기를 행하고, 그 후 압력 0.9 MPa로 2분간 가압하여, 압착했다. 또한, 외층의 동박 상에 드라이 필름 레지스트(산포트/아사히 카세이 이머티리얼사 제조)를 물 라미네이터에 의해 접합시킨 후, 노광, 현상 및 에칭에 의해, 부품을 실장하는 소정 위치의 동박을 에칭 제거하고, 내층 코어 기판에 형성된 구리 랜드의 상방에 위치하도록 100 μmφ의 컨포멀 마스크를 형성했다.
- [0448] 다음으로, 경화 건조로를 이용하여, 180℃에서 1시간 가열하여 수지 조성물층을 경화시킨 후, 이 수지 경화물층의 컨포멀 마스크 부위에 탄산 가스 레이저(히타치 건기사 제조)를 조사하여 블라인드 비아를 형성하고, KMnO 용액(니혼 맥데미드사)에 의한 디스미어 처리를 실시했다.
- [0449] 다음으로, 내층 코어 기판과의 전기적 접속을 취하기 위해 블라인드 비아에 대한 도금 처리를 행했다. 우선 구멍 내벽의 수지 경화물층에 팔라듐 촉매를 부착시켜 활성화 처리하고, 무전해 구리 도금욕에서 에어레이션을 시키면서 무전해 구리 도금층을 형성했다. 그 후, 전해 구리 도금을 실시하여 내층 코어 기판의 도전층과 외층 도전층의 전기적 접속을 완료시켰다.
- [0450] 다음으로, 종래의 다층 플렉시블 배선판과 동일한 외층 기판에 회로 형성 공정을 행했다. 동시에 절곡하여 사용하는 플렉시블 부위에 관해서는 외층 기판 상의 불필요한 구리층을 에칭 제거하고, 외층 기판의 수지 경화물층이 내층 코어 기판에 형성된 배선 회로의 커버층이 되도록 형성했다. 이에 의해 이 부위에 추가로 커버층의 형성은 불필요해져 얇게 형성하는 것이 가능해졌다. 또한 반발력은 0.07 N/mm였다.
- [0451] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판을, 에폭시 수지로 포매한 후에 단면 연마를 행하고, 광학 현미경으로 관찰을 행했다. 내층 코어 기판에 형성된 에스펙트비 0.9의 스루홀이나 L/S=50/50 μm의 배선 회로에 대한 외층 기판의 수지층 매립성은 보이드 등의 매립 부족은 없어 양호하고, 또한 수지 조성물층의 표면 요철량은 5 μm 이하로 매우 평활했다. 또한 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께는 약 5 μm였다.
- [0452] 얻어진 기판에 관해, 별도로, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시한 바, 칩 실장성은 ○, 절곡 실장성은 ◎였다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0453] [실시예 33]
- [0454] 상기 수지 부착 동박의 수지 조성물층이 25 μm 두께인 것 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기판의 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0455] [실시예 34]
- [0456] 상기 수지 부착 동박의 수지 조성물층이 40 μm 두께인 것 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기판의 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0457] [실시예 35]
- [0458] 폴리이미드 I의 고형분이 65 질량%, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 5 질량%, 포스파겐 화합물 A가 30 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고, γ-부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석하고, 이 수지 조성물 용액을 이용하여 25 μm 두께의 수지 조성물층을 갖는 적층체를 제조했다.
- [0459] 그 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기판의 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0460] [실시예 36]
- [0461] 폴리이미드 G의 고형분이 47 질량%, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 11 질량%, 포스파겐 화합물 B가 10 질량%, 복합 수산화마그네슘(상품명 : MGZ-5R, 사카이 화학 공업사 제조)이 30 질량%, 산화 방지제로서 이르가녹스 245(IRG245, BASF사 제조)가 2 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고, γ-부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석하고, 이 수지 조성물 용액을 이용하여 25 μm 두께의 수지 조성물층

을 갖는 적층체를 제조했다.

- [0462] 그 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기관의 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0463] [실시예 37]
- [0464] 폴리이미드 G의 고형분이 49 질량%, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 5 질량%, 3작용 에폭시 수지(상품명 : VG3101, 프린테크사 제조)가 4 질량%, 복합 수산화마그네슘(상품명 : MGZ-5R, 사카이 화학 공업사 제조)이 40 질량%, 산화 방지제로서 이르기녹스 245(IRG245, BASF사 제조)가 2 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고,  $\gamma$ -부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석하고, 이 수지 조성물 용액을 이용하여 25  $\mu\text{m}$  두께의 수지 조성물층을 갖는 적층체를 제조했다.
- [0465] 그 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기관의 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0466] [비교예 17]
- [0467] 상기 수지 부착 동박의 수지 조성물층이 10  $\mu\text{m}$  두께인 것 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기관의 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0468] [비교예 18]
- [0469] 상기 수지 부착 동박의 수지 조성물층이 60  $\mu\text{m}$  두께인 것 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기관의 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0470] [비교예 19]
- [0471] 폴리이미드 I의 고형분이 57 질량%, 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 8 질량%, 양말단형의 페놀 변성 실리콘으로서 X-22-1821(수산기가 38 mgKOH/g, 신에츠 화학사 제조)을 5 질량%, 포스파젠 화합물 A가 30 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고,  $\gamma$ -부티로락톤으로 수지 조성물의 총고형분이 40 질량%가 되도록 희석하고, 이 수지 조성물 용액을 이용하여 25  $\mu\text{m}$  두께의 수지 조성물층을 갖는 적층체를 제조했다. 이 적층체에 관해 블리드 아웃 시험을 실시한 바, 블리드 아웃량은 110 mg/m<sup>2</sup>였다.
- [0472] 그 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기관의 배선 회로층 상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0473] [폴리이미드 Q의 합성에]
- [0474] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 330 g, 2,2'-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판 40 g, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산이무수물 50 g을 조금씩 첨가한 후, 180℃까지 승온시키고, 3시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu\text{m}$ 의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 Q 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 110000이었다.
- [0475] [에폭시 수지 A의 조제예]
- [0476] 나프탈렌 골격 에폭시 수지(닛폰 카야쿠(주) 제조의 「NC-7000L」) 29.9 g, 폴리이미드이미드 수지(도요 방직(주) 제조의 「HR15ET」) 30 g, 스티렌·부타디엔계 엘라스토머(아사히 카세이 케미컬(주) 제조의 「타후푸렌」) 15 g을 고형분 농도가 40 질량%가 되도록 N-메틸-2-피롤리돈으로 희석하여, 에폭시 수지 A의 용액을 얻었다.
- [0477] [비교예 20]

- [0478] 에폭시 수지 A의 고형분이 75 질량%, 에폭시의 경화제로서 아미노트리아진 노볼락 수지(DIC(주) 제조의 「LA-1356」)가 10 질량%, 포스파겐 화합물 A가 30 질량%, 경화 촉진제로서 2-에틸-4-메틸이미다졸(시코쿠 화성 공업(주) 제조의 「2E4MZ」)이 0.1 질량%가 되도록 수지 조성물을 조제하고, N-메틸-2-피롤리돈으로 수지 조성물의 충고형분이 40 질량%가 되도록 희석하고, 이 수지 조성물 용액을 이용하여 25  $\mu\text{m}$  두께의 수지 조성물층을 갖는 적층체를 제조했다.
- [0479] 그 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기관의 배선 회로층상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.
- [0480] [비교예 21]
- [0481] 하기의 순서로, 수지 2층의 적층체를 제작했다. 우선, 폴리이미드 Q의 수지 조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 전해 동박(F2-WS, 후루카와 진공 제조) 상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 그 후 95 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온된 오븐 중에서 15분 가열 처리하고, 그 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 진공 건조 처리를 하여 수지 두께 12.5  $\mu\text{m}$ 인 수지 부착 동박을 얻었다. 또한 이 수지 부착 동박의 수지면층에 비교예 20의 수지 조성물이 15  $\mu\text{m}$  두께가 되도록 도공하고 나서 95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 가열 처리하고, 그 후 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 진공 건조시켜, 수지 총두께 27.5  $\mu\text{m}$ 의 2층 구조의 적층체를 제조했다.
- [0482] 그 이외에는, 실시예 32와 동일하게 실시하여, 다층 플렉시블 배선판을 제조했다. 얻어진 기관의 배선 회로층상의 수지층 최소 두께 및 표면 요철량을 단면 관찰에 의해 측정하고, 칩 실장성, 절곡 실장성 평가를 실시했다. 결과를 표 8에 나타낸다.



표 8

조성·질량률 %	실시에										비교예						
	32	33	34	35	36	37	17	18	19	20	21	32	33	34	35	36	37
수지	폴리이미드 G	폴리이미드 I	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q	폴리이미드 Q
반응성	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010	VG3010
디올	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH	양말단 OH
난연제	포스펜겐 A	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B	포스펜겐 B
경화제	MGZ-5R	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356	LA-1356
기타	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245	IRG245
수지층구성	두께 T1(μm)	두께 T2(μm)	두께 T1(μm)	두께 T2(μm)	두께 T1(μm)	두께 T2(μm)	두께 T1(μm)	두께 T2(μm)	두께 T1(μm)	두께 T2(μm)	두께 T1(μm)	두께 T2(μm)	두께 T1(μm)	두께 T2(μm)	두께 T1(μm)	두께 T2(μm)	두께 T1(μm)
	15	10	40	25	12	40	10	60	25	12	15	10	25	12	12.5+15	15	15
	5	0.07	0.09	0.15	0.06	0.08	0.05	0.3	0.08	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5	1.5
	0	◎	◎	◎	◎	△	x	◎	◎	x	x	x	x	x	x	x	x
블리드 아웃 (mg/m <sup>2</sup> )	<20	<20	<20	25	<20	<20	<20	<20	110	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
평가	◎	◎	◎	◎	◎	△	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

[0483]

[0484]

[0485]

[0486]

[0487]

한편, 표 8 중, 두께 T1은, 프레스 전의 수지 조성물층 두께를 나타낸다. 두께 T2는, 회로 배선 상의 수지층 최소 두께를 나타낸다.

표 8의 결과로부터, 실시예 32~37의 두께 15~40 μm의 수지 부착 동박을 이용하여 제조한 플렉시블 기판에 있어서, 플렉시블부의 반발력이 0.06~0.28 N/mm인 결과가 얻어졌다. 또한, 블리드 아웃량도 적고, 구리와의 밀착성이 우수하기 때문에, 절곡 실장성의 평가는 모두 양호했다.

옥사졸린 화합물을 포함하는 수지 조성물인 실시예 32~36에 있어서는, 특히 절곡 실장성이 우수하며, 또한 골격 중에 테트라메틸렌옥사이드기를 함유하는 폴리이미드 G를 포함하는 실시예 32~34, 36에 관해서는 특히 절곡 실장성이 우수했다. 또한, 막두께 15~25 μm의 수지 부착 동박을 이용한 플렉시블 기판에 관해서도 특히 절곡 실장성이 우수했다.

또한, 실시예 32~37에 있어서는, 배선 상의 수지 조성물층 최소 두께가, 5~30 μm의 영역에서, 에스펙트비 0.9의 스루홀 바로 위 및 구리 두께 12 μm로 L/S=50/50 μm의 회로 바로 위에서의 수지층 표면의 요철이 5 μm 이하이고, 또한 실시예 33~36에 있어서는, 수지층 표면의 요철이 3 μm 이하이고, 평활성이 우수함과 동시에 칩 실장성이 우수했다.

- [0488] 다층 플렉시블 배선판에는 절곡 반경을 작게 하여 마더 보드나 모듈 기관 또는 표시 장치 등과 함께 절곡하여 실장되기 때문에, 실장부의 박리 내성이나 접속 신뢰성, 도입 작업의 용이성의 요구로부터, 절곡 반경의 소직경화에서의 낮은 반발력이 요구된다.
- [0489] 이상의 결과로부터, 실시예 32~37은, 플렉시블부의 곡률 반경을 작게 하여 절곡했을 때의 반발력이 작고, 코어 기관의 배선 회로 상에 적층되는 외층 기관의 수지 조성물층의 막두께를 얇게 할 수 있기 때문에, 절곡 실장성, 및 실장부에서의 반도체 소자의 실장성을 개선하는 데 적합하게 이용하는 것을 알 수 있다.
- [0490] 한편, 막두께 10  $\mu\text{m}$ 의 수지 부착 동박을 이용한 비교예 17에 있어서는, 도체층형의 수지층 최소 두께가 2  $\mu\text{m}$ 이고, 피복이 불충분함과 동시에 스루홀 내에도 보이드가 확인되고, 표면 평활성도 나쁜 결과가 되었고, 칩 실장 평가의 리플로우에 있어서 칩의 들뜸이 확인되었다. 또한, 막두께 60  $\mu\text{m}$ 의 수지 부착 동박을 이용한 비교예 18에 있어서는, 표면 평활성은 양호하지만, 반발력이 크고, 절곡 실장성이 나쁜 결과가 되었다.
- [0491] 비교예 19에 있어서는, 표면 평활성이 양호하고 저반발력이지만, 절곡 실장성 평가시에 수지층과 내층 코어 기관의 구리와의 계면에서 디라미네이션이 발생했다. 비교예 19의 수지 조성물에 있어서는 경시적으로 표면에 블리드 아웃이 확인되고 있고, 절곡 실장성 평가의 온도 사이클 중에 블리드 아웃 성분 유래의 구리와의 밀착력의 저하가 발생하고, 절곡에 의한 응력에 견디지 못하고, 구리와의 계면에서 박리된 것으로 생각된다.
- [0492] 또한, 에폭시 수지를 이용한 비교예 20 및 에폭시 수지와 고탄성물의 폴리이미드 Q의 2층 구조인 수지 부착 동박을 이용한 비교예 21에 있어서는, 반발력이 높으며, 또한 수지면의 평활성도 뒤떨어지기 때문에, 칩 실장 평가, 절곡 실장 평가 모두 나쁜 결과가 되었다.
- [0493] 이들 결과로부터, 비교예 17~비교예 21에 관련된 수지 조성물은, 절곡 실장성, 및 실장부에서의 반도체 소자의 실장성을 개선한다는 관점에서 부적합한 것을 알 수 있다.
- [0494] (제4 실시형태)
- [0495] 이하, 제4 실시형태에 관련된 실시예 38~43에 관해 설명한다.
- [0496] [페놀 노볼락 수지 A]
- [0497] 교반 장치, 콘텐서, 및 질소 가스 도입관을 구비한 유리제 반응 가마에, 페놀 404.2 g(4.30몰), 4,4'-디(클로로메틸)비페닐 150.70 g(0.6몰)을 주입하여 100℃에서 3시간 반응시키고, 그 후 42% 포르말린 수용액 28.57 g(0.4몰)을 첨가하고, 그 후, 100℃에서 3시간 반응시켰다. 그 사이, 생성되는 메탄올을 증류 제거했다. 반응 종료 후, 얻어진 반응 용액을 냉각시키고, 수세를 3회 행했다. 유층을 분리하고, 감압 증류에 의해 미반응 페놀을 증류 제거함으로써 251 g의 페놀 노볼락 수지 A를 얻었다.
- [0498] [폴리이미드 R]
- [0499] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘(DMI) 344 g, 톨루엔 90 g, 디메틸술폰 78.4 g, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 48.8 g, 폴리알킬에테르디아민 Baxxodur(TM) EC302(BASF사 제조) 112.8 g을 넣고 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA) 120 g을 조금씩 첨가한 후, 180℃까지 승온시키고, 3시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추고, 톨루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu\text{m}$ 의 필터로 가압 여과함으로써 폴리이미드 R 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 28000이었다.
- [0500] 이 폴리이미드 A 바니시를 증류수 중에 투입하여, 재침전시키고, 얻어진 침전물을 진공 건조기로 건조시켜, 폴리이미드 R 고형물을 얻었다.
- [0501] [폴리이미드 S]
- [0502] 3구 세퍼러블 플라스크에 질소 도입관, 온도계, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 부착했다. 오일 배스 실온에서, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(22.5 g),  $\gamma$ -부티로락톤(52.5 g), 톨루엔(20.0 g), 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA) 1.00 g, 양말단 산이무수물 변성 실리콘(X-22-2290AS, 신에츠 화학(주) 제조) 35.00 g을 넣고 균일해질 때까지 교반했다. 또한, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(6FAP) 14.00 g을 조금씩 첨가한 후, 180℃까지 승온시키고, 2시간 가열했다. 반응중, 부생하는 물은, 톨루엔과 공비하고, 수분 분리 트랩을 구비한 구슬 달린 냉각관을 이용하여, 환류하, 탈수를 행했다. 부생수를 빼낸 후, 환류를 멈추

고, 틀루엔을 전체 빼내고, 실온까지 냉각시켰다. 다음으로 생성물을 5  $\mu\text{m}$ 의 필터로 가압 여과함으로써 폴리미드 S 바니시를 얻었다. 중량 평균 분자량은 27000이었다.

- [0503] [평가 S : 고무 정도]
- [0504] 고무 정도는, JISK6253에 따라, 듀로미터(타입 A)로 측정했다.
- [0505] [평가 T : 표면 평활성의 평가]
- [0506] 실시예 38~43에 기재된 방법에 의해 제조한 다층 플렉시블 배선판의 코어 기관의 배선 회로(구리 배선 두께 평균 25  $\mu\text{m}$ , 배선 피치 130  $\mu\text{m}$ ~500  $\mu\text{m}$ )나 관통 비아(비아 직경 100  $\mu\text{m}\phi$ , 비아 깊이 약 60  $\mu\text{m}$ )에서의 표면 평활성의 평가는 단면 구조 해석에 의해 실시했다. 우선 기관을 에폭시 수지로 포매하고, 관통 비아나 배선 회로의 단면 방향으로 연마 가공을 행한 후, 측정 기능이 부여된 광학 현미경 관찰에 의해 평가했다. 표면 평활성은 구리 배선 회로 상과 회로 사이의 단차가 5  $\mu\text{m}$  이내이면 ○로 하고, 5  $\mu\text{m}$ 를 초과한 경우에는 ×로 했다.
- [0507] [부품 실장성]
- [0508] 실시예 38~43에 기재된 방법에 의해 제조한 다층 플렉시블 배선판의 외층에 형성한 회로 패턴에 뱀납 페이스트(납프리 뱀납 M705, 센주 금속사 제조)를 인쇄한 후, 칩 마운터에 의해 칩 저항기(1005 칩, 엔에스아이사 제조)를 자동으로 실은 후, 최고 도달 온도 조건이 250℃에서 5초간의 리플로우 처리를 2회 통과시켜 부품 실장을 행하고, 육안 확인 검사에 의해 뱀납 실장의 위치 어긋남, 부품의 들뜸, 기울기가 모두 확인되지 않고, 또한 필렛 형상에도 이상이 확인되지 않은 것을 ○, 어느 것에 이상이 확인된 것을 ×로 했다.
- [0509] [층간 절연 신뢰성]
- [0510] 실시예 38~43에 기재된 방법에 의해 제조한 다층 플렉시블 배선판의 절연층의 내층 및 외층이 상대하는 위치에 형성한 0.5 mm $\phi$ 의 원형 전극 패턴을 이용하여, 85℃ 85% RH의 항온 항습 오븐 내에서 50VDC를 1000시간 연속으로 인가했을 때의 절연 저항치를 측정했다. 절연 저항치가 10<sup>6</sup>  $\Omega$  이상인 것을 ○, 10<sup>6</sup>  $\Omega$  미만이 된 것을 ×로 했다.
- [0511] [실시예 38]
- [0512] 내층의 코어 기관으로서 양면 플렉시블 배선판으로서 에스파닉스 M(신닛테츠 화학 제조, 동박 두께 12  $\mu\text{m}$ , 절연성 수지층 두께 20  $\mu\text{m}$ )을 이용했다. 양면 플렉시블 배선판에는, 드릴 가공 및 구리 도금 처리에 의해 100  $\mu\text{m}\phi$ 를 형성했다. 또한 최소 130  $\mu\text{m}$  피치의 구리 배선 회로(28  $\mu\text{m}$  두께)를 형성했다.
- [0513] 다음으로 페놀 노볼락 수지 A를 10 g, 옥사졸린기를 함유하는 화합물로서 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)을 2 g, 난연제로서 포스파겐 화합물 A를 4 g, 용제로서 N-메틸피롤리돈을 40 g 이용하여, 수지 조성물 용액을 조합했다.
- [0514] 외층제가 되는 수지 부착 동박은, 상기 수지 조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 전해 동박(F2-WS, 후루카와 전공 제조) 상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 그 후 95℃로 가온된 오븐 중에서 12분 건조 처리를 하여 얻었다. 이 수지 부착 동박을 코어 기관의 상하면에 중첩시켜 놓고, 또한 양면에서 이형용 필름으로 사이에 끼운 것을 준비했다.
- [0515] 진공 적층 장치는, 진공 프레스 장치(기타가와 정기 제조)의 상하 양면 정반의 전면에, 내부에 유리 클로스를 포함하고 있는 경도 50도의 내열 실리콘 러버를 전면에 접합시킨 것을 이용했다. 실리콘 러버는 가로세로 50 cm 사이즈로 했다. 적층 방법으로는, 실리콘 러버 표면 온도를 120℃로 미리 가온한 상태에서, 상기한 적층체를 넣고, 2분간 가압하지 않는 상태로 진공 배기를 행하고, 그 후 압력 1 MPa로 5분간 가압하여 적층했다. 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 50  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0516] 다음으로, 외층의 동박과 내층의 동박 사이의 접착을 위해, 외층의 동박 상에 DF를 라미네이트한 후, 노광·현상, 및 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 제거하여 블라인드 비아가 필요한 부위에 200  $\mu\text{m}\phi$ 의 컨포멀 마스크를 형성했다.
- [0517] 다음으로, 동박이 제거된 부위에, 노출된 수지 조성물층에, 50℃로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 약 45초간 스프레이하여 수지 조성물층을 제거할 수 있고, 블라인드 비아를 형성했다.
- [0518] 다음으로, 경화 건조로를 이용하여, 180℃에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층을 경화시켰다. 얻어진 블라인드 비아의 벽면이나 바닥부에는, 수지 잔사가 관측되지 않고, 블라인드 비아 형성은 양호하고, 과망간산칼륨

수용액 등에 의한 디스미어 공정은 불필요했다.

- [0519] 다음으로, 내층 코어 기관과의 전기적 접속을 취하기 위해 블라인드 비아에 대한 도금 처리를 행했다. 우선 구멍 내벽의 수지 경화물층에 카본 미립자를 부착시켜 도전성 입자층을 형성했다. 형성 방법으로서 카본 블랙 분산액에 침지 후, 산계 수용액으로 분산매를 제거했다. 그 후 전해 구리 도금을 실시하여 양면의 전기적 접속을 완료시켰다.
- [0520] 다음으로, 종래의 다층 플렉시블 배선판과 동일한 회로 형성 공정을 행했다. 이후의 공정도 종래의 플렉시블 배선판의 제조 방법과 동일하게 하여 실시했다.
- [0521] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기관에 대한 수지 매립성이나, 구리 배선 회로에서의 표면 평활성에 관해서는, 에폭시 수지로 포매한 후에 단면 연마를 행하고, 광학 현미경으로 관찰을 행했다. 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0522] 내층 기관의 관통 구멍에 대한 수지 매립에서는 매립 불량에 의한 공극 등은 확인되지 않았다. 또한 표면 평활성에 관해서도 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기관 두께의 차이는 5  $\mu\text{m}$  이내였다. 또한 부품 실장된 칩 저항기의 땀납 실장성 불량은 확인되지 않았다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 양호했다.
- [0523] 이상과 같이, 실시예 38에서 제조한 다층 플렉시블 기관은, 부품 실장성 및 층간 절연 신뢰성이 우수했다.
- [0524] [실시예 39]
- [0525] 실시예 38에서 제조한 양면 플렉시블 배선판을 코어 기관으로서 이용했다. 다음으로 폴리이미드 R 고형물에, 수지 조성물 용액의 고형분이 40 질량%가 되도록  $\gamma$ -부티로락톤 : 디메틸설폭시드(DMSO)=80 : 20의 혼합 용매를 첨가하며, 또한 접착성 수지 바니시의 고형분 함계를 100 질량%로 했을 때에, 수지 조성물 용액 중의 폴리이미드 R이 60 질량%, 옥사졸린기를 함유하는 화합물로서 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 15 질량%, 난연제로서 포스파겐 화합물 A와 포스파겐 화합물 B를 각각 6 질량%와 18 질량%, 산화 방지제로서 이르기녹스 245(IRG245, BASF 제조)를 1 질량%가 되도록 수지 조성물 용액을 조합했다.
- [0526] 외층재가 되는 수지 부착 동박은, 상기 수지 조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 전해 동박(F2-WS, 후루카와 전공 제조) 상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 그 후 110 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온된 오븐 중에서 12분 건조 처리를 하여 얻었다. 이 수지 부착 동박을 코어 기관의 상하면에 중첩시켜 놓고, 또한 양면에서 이형용 필름으로 사이에 끼운 것을 준비했다.
- [0527] 계속해서, 진공 프레스 장치의 상하 양면 정반의 전면에, 내부에 유리 클로스를 포함하고 있는 경도 50도의 내열 실리콘 러버를 전면에 접합시킨 것을 이용하여, 실시예 1과 동일하게 적층했다. 적층 방법으로는, 실리콘 러버 표면 온도를 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 미리 가온한 상태에서, 상기한 적층체를 넣고, 2분간 가압하지 않는 상태로 진공 배기를 행하고, 그 후 압력 1 MPa로 2분간 가압하여 적층했다. 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 80  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0528] 다음으로, 외층의 동박과 내층의 동박 사이의 접속을 위해, 외층의 동박 상에 DF를 라미네이트한 후, 노광·현상, 및 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 제거하여 블라인드 비아가 필요한 부위에 150  $\mu\text{m}\phi$ 의 컨포멀 마스크를 형성했다.
- [0529] 다음으로, 동박이 제거된 부위에, 노출된 수지 조성물층(알칼리 가용성 수지)에, 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 약 30초간 스프레이하여 수지 조성물층을 제거하고, 블라인드 비아를 형성했다.
- [0530] 다음으로, 경화 건조로를 이용하여, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층을 경화시켰다. 얻어진 블라인드 비아의 벽면이나 바닥부에는, 수지 잔사가 관측되지 않고, 블라인드 비아 형성은 양호하고, 과망간산칼륨 수용액 등에 의한 디스미어 공정은 불필요했다.
- [0531] 다음으로, 내층 코어 기관과의 전기적 접속을 취하기 위해 블라인드 비아에 대한 도금 처리를 행했다. 우선 구멍 내벽의 수지 경화물층에 카본 미립자를 부착시켜 도전성 입자층을 형성했다. 형성 방법으로서 카본 블랙 분산액에 침지 후, 산계 수용액으로 분산매를 제거했다. 그 후 전해 구리 도금을 실시하여 양면의 전기적 접속을 완료시켰다.
- [0532] 다음으로, 종래의 다층 플렉시블 배선판과 동일한 회로 형성 공정을 행했다. 이후의 공정도 종래의 플렉시블 배선판의 제조 방법과 동일하게 하여 실시했다.
- [0533] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기관에 대한 미경화 접착성 수지 매립성이나, 구리 배선

회로에서의 표면 평활성에 관해서는, 에폭시 수지로 포매한 후에 단면 연마를 행하고, 광학 현미경으로 관찰을 행했다. 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

- [0534] 내층 기관의 관통 구멍에 대한 수지 매립에서는 매립 불량에 의한 공극 등은 확인되지 않았다. 또한 표면 평활성에 관해서도 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기관 두께의 차이는 3  $\mu\text{m}$  이내였다. 또한 부품 실장된 칩 저장기의 땀납 실장성 불량은 확인되지 않았다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 양호했다.
- [0535] 이상과 같이, 실시예 39에서 제조한 다층 플렉시블 기관은, 부품 실장성 및 층간 절연 신뢰성이 우수했다.
- [0536] [실시예 40]
- [0537] 실시예 38에서 제조한 양면 플렉시블 배선판을 코어 기관으로서 이용했다. 외층재가 되는 수지 부착 동박은, 실시예 39로부터 얻어진 수지 조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 전해 동박(F2-WS, 후루카와 전공 제조) 상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 그 후 95℃로 가온된 오븐 중에서 12분 건조 처리를 하여 얻었다. 이 미경화 접착성 수지 부착 동박을 코어 기관의 상하면에 중첩시켜 놓고, 또한 양면에서 이형용 필름으로 사이에 끼운 것을 준비했다.
- [0538] 계속해서, 진공 프레스 장치의 상하 양면 정반의 전면에, 내부에 유리 클로스를 포함하고 있는 경도 50도의 내열 실리콘 러버를 전면에 접합시킨 것을 이용하여, 실시예 38과 동일하게 적층했다. 적층 방법으로는, 실리콘 러버 표면 온도를 120℃로 미리 가온한 상태에서, 상기한 적층체를 넣고, 2분간 가압하지 않는 상태로 진공 배기를 행하고, 그 후 압력 1 MPa로 2분간 가압하여 적층했다. 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 150  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0539] 다음으로, 외층의 동박과 내층의 동박 사이의 접착을 위해, 외층의 동박 상에 DF를 라미네이트한 후, 노광·현상, 및 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 제거하여 블라인드 비아가 필요한 부위에 75  $\mu\text{m}\phi$ 의 컨포멀 마스크를 형성했다.
- [0540] 다음으로, 동박이 제거된 부위에, 노출된 수지 조성물층에, 50℃로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 약 20초간 스프레이하여 수지 조성물층을 제거하고, 블라인드 비아를 형성했다.
- [0541] 다음으로, 경화 건조로를 이용하여, 95℃에서 3시간 가열한 후, 또한 180℃에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층을 경화시켰다. 얻어진 블라인드 비아의 벽면이나 바닥부에는, 수지 잔사가 관측되지 않고, 블라인드 비아 형성은 양호하고, 과광간산칼륨 수용액 등에 의한 디스미어 공정은 불필요했다.
- [0542] 다음으로, 내층 코어 기관과의 전기적 접속을 취하기 위해 블라인드 비아에 대한 도금 처리를 행했다. 우선 구멍 내벽의 수지 경화물층에 카본 미립자를 부착시켜 도전성 입자층을 형성했다. 형성 방법으로서 카본 블랙 분산액에 침지 후, 산계 수용액으로 분산매를 제거했다. 그 후 전해 구리 도금을 실시하여 양면의 전기적 접속을 완료시켰다.
- [0543] 다음으로, 종래의 다층 플렉시블 배선판과 동일한 회로 형성 공정을 행했다. 이후의 공정도 종래의 플렉시블 배선판의 제조 방법과 동일하게 하여 실시했다.
- [0544] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기관에 대한 수지 매립성이나, 구리 배선 회로에서의 표면 평활성에 관해서는, 에폭시 수지로 포매한 후에 단면 연마를 행하고, 광학 현미경으로 관찰을 행했다. 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0545] 내층 스루홀에 대한 수지 매립에서는 매립 불량에 의한 공극 등은 확인되지 않았다. 또한 표면 평활성에 관해서는 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기관 두께의 차이가 5  $\mu\text{m}$  이내였다. 또한 부품 실장된 칩 저장기의 땀납 실장성 불량은 확인되지 않았다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 양호했다.
- [0546] 이상과 같이, 실시예 40에서 제조한 다층 플렉시블 기관은, 부품 실장성 및 층간 절연 신뢰성이 우수했다.
- [0547] [실시예 41]
- [0548] 진공 프레스 장치의 상하 양면 정반의 전면에, 내부에 유리 클로스를 포함하고 있는 경도 30도의 내열 실리콘 러버를 전면에 접합시킨 것을 이용하여, 적층한 것 이외에는 실시예 40과 동일하게 기관을 제조했다. 실시예 41에 있어서, 적층 공정 후의 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 60  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0549] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기관에 대한 수지 매립성이나, 구리 배선 회로에서의 표면 평활성에 관해서는, 에폭시 수지로 포매한 후에 단면 연마를 행하고, 광학 현미경으로 관찰을 행했다. 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0550] 내층 스루홀에 대한 수지 매립에서는 매립 불량에 의한 공극 등은 확인되지 않았다. 또한 표면 평활성에 관해서

는 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기판 두께의 차이가 5  $\mu\text{m}$  이내였다. 또한 부품 실장된 칩 저항기의 땀납 실장성 불량은 확인되지 않았다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 양호했다.

- [0551] 이상과 같이, 실시예 41에서 제조한 다층 플렉시블 기판은, 부품 실장성 및 층간 절연 신뢰성이 우수했다.
- [0552] [실시예 42]
- [0553] 진공 프레스 장치의 상하 양면 정반의 전면에, 내부에 유리 클로스를 포함하고 있는 경도 70도의 내열 실리콘 러버를 전면에 접합시킨 것을 이용하여, 적층한 것 이외에는 실시예 40과 동일하게 기판을 제조했다. 실시예 42에 있어서, 적층 공정 후의 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 100  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0554] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기판에 대한 수지 매립성이나, 구리 배선 회로에서의 표면 평활성에 관해서는, 에폭시 수지로 포매한 후에 단면 연마를 행하고, 광학 현미경으로 관찰을 행했다. 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0555] 내층 스루홀에 대한 수지 매립에서는 매립 불량에 의한 공극 등은 확인되지 않았다. 또한 표면 평활성에 관해서는 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기판 두께의 차이가 5  $\mu\text{m}$  이내였다. 또한 부품 실장된 칩 저항기의 땀납 실장성 불량은 확인되지 않았다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 양호했다.
- [0556] 이상과 같이, 실시예 42에서 제조한 다층 플렉시블 기판은, 부품 실장성 및 층간 절연 신뢰성이 우수했다.
- [0557] [실시예 43]
- [0558] 실시예 1에서 제조한 양면 플렉시블 배선판을 코어 기판으로서 이용했다.
- [0559] 수지 조성물 용액 중의 폴리이미드 S가 69 질량%, 옥사졸린기를 함유하는 화합물로서 1,3-비스(4,5-디히드로-2-옥사졸릴)벤젠(PBO)이 6 질량%, 난연제로서 포스파겐 화합물 A가 25 질량%가 되도록 수지 조성물 용액을 조합했다. 외층체가 되는 수지 부착 동박은, 상기 수지 조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 전해 동박(F2-WS, 후루카와 전공 제조) 상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 그 후 95 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온된 오븐 중에서 12분 건조 처리를 하여 얻었다. 이 수지 부착 동박을 코어 기판의 상하면에 중첩시켜 놓고, 또한 양면에서 이형용 필름으로 사이에 끼운 것을 준비했다.
- [0560] 진공 적층 장치는, 진공 프레스 장치의 상하 양면 정반의 전면에, 내부에 유리 클로스를 포함하고 있는 경도 50도의 내열 실리콘 러버를 전면에 접합시킨 것을 이용했다. 실리콘 러버는 가로세로 50 cm 사이즈로 했다. 적층 방법으로는, 실리콘 러버 표면 온도를 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 미리 가온한 상태에서, 상기한 적층체를 넣고, 2분간 가압하지 않는 상태로 진공 배기를 행하고, 그 후 압력 1 MPa로 2분간 가압하여 적층했다. 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 50  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0561] 다음으로, 외층의 동박과 내층의 동박 사이의 접속을 위해, 외층의 동박 상에 DF를 라미네이트한 후, 노광·현상, 및 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 제거하여 블라인드 비아가 필요한 부위에 75  $\mu\text{m}\phi$ 의 컨포멀 마스크를 형성했다. 동시에 플렉시블부가 되는 부위도 동일한 공정으로 동박을 제거했다.
- [0562] 다음으로, 동박이 제거된 부위에, 노출된 수지 조성물층에, 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 가온한 3 질량% 수산화나트륨 수용액을 약 20초간 스프레이하여 수지 조성물층을 제거하고, 블라인드 비아의 형성과 플렉시블부 알칼리 가용성 수지의 제거를 행했다.
- [0563] 다음으로, 경화 건조로를 이용하여, 95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 가열한 후, 또한 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층을 경화시켰다. 얻어진 블라인드 비아의 벽면이나 바닥부에는, 수지 잔사가 관측되지 않고, 블라인드 비아 형성은 양호하고, 과망간산칼륨 수용액 등에 의한 디스미어 공정은 불필요했다.
- [0564] 다음으로, 내층 코어 기판과의 전기적 접속을 취하기 위해 블라인드 비아에 대한 도금 처리를 행했다. 우선 구멍 내벽의 수지 경화물층에 카본 미립자를 부착시켜 도전성 입자층을 형성했다. 형성 방법으로서 카본 블랙 분산액에 침지 후, 산계 수용액으로 분산매를 제거했다. 그 후 전해 구리 도금을 실시하여 양면의 전기적 접속을 완료시켰다. 이 공정에서 동시에 플렉시블부에도, 베이스 필름 상에 구리 도금이 실시되었다.
- [0565] 다음으로, 종래의 다층 플렉시블 배선판과 동일한 회로 형성 공정을 행했다. 이 공정에서, 플렉시블부에 형성한 구리 도금을 동시에 에칭에 의해 제거하여, 외층을 제거한 구조를 형성했다. 이 이후의 공정에 관해서는, 종래의 플렉시블 배선판의 제조 방법과 동일하게 하여 실시했다.
- [0566] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기판에 대한 수지 매립성이나, 구리 배선 회로에서의 표면

평활성에 관해서는, 에폭시 수지로 포매한 후에 단면 연마를 행하고, 광학 현미경으로 관찰을 행했다. 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

- [0567] 내층 스루홀에 대한 수지 매립에서는 매립 불량에 의한 공극 등은 확인되지 않았다. 또한 표면 평활성에 관해서도 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기판 두께의 차이는 5  $\mu\text{m}$  이내였다. 또한 부품 실장된 칩 저항기의 땀납 실장성 불량은 확인되지 않았다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 양호했다.
- [0568] 이상과 같이, 실시예 43에서 제조한 플렉시블부를 갖는 다층 플렉시블 배선판은, 부품 실장성 및 층간 절연 신뢰성이 우수했다.
- [0569] [비교예 22]
- [0570] 실시예 38에서 제조한 양면 플렉시블 배선판을 코어 기판으로서 이용했다. 외층재가 되는 수지 부착 동박은, 실시예 43에서 이용한 수지 조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름 상에 다이 코터를 이용하여 도포하고, 95 $^{\circ}\text{C}$ , 30분 건조시켜, 막두께 25  $\mu\text{m}$ 의 필름을 제조했다. 이 적층 필름을 전해 동박(두께 12  $\mu\text{m}$ , F1-WS/후루카와 전공사 제조)의 조면(粗面)측에 중첩시키고 진공 프레스를 이용하여 90 $^{\circ}\text{C}$ , 0.5 MPa로 1분 라미네이트하여, 편면 플렉시블 기판을 제조했다. 이 동박 상에 드라이 필름을 라미네이트하고, 노광, 현상한 후, 염화제2철 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 제거하고, 부위에 75  $\mu\text{m}\phi$  원구멍의 컨포멀 마스크를 형성했다. 또한 동박이 제거된 부위에, 3 질량%의 수산화나트륨 용액을 30초 스프레이하여 수지 조성물층을 용해 제거하고, 블라인드 비아를 형성했다. 다음으로 이면의 폴리에스테르 필름을 박리한 후, 경화 건조로를 이용하여, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층을 경화시킨 것을 제조했다.
- [0571] 다음으로, 코어 기판의 상하 양면에, 블라인드 비아가 형성된 편면 플렉시블 기판을 각각 소정의 위치에 위치 맞춤하고, 진공 프레스 장치의 상하 양면 정반의 전면에, 내부에 보강재를 포함하지 않는 경도 50도의 내열 실리콘 러버를 부착한 것을 이용하여, 120 $^{\circ}\text{C}$ , 4.0 MPa로 5분 라미네이트를 행하여 접합시켜 다층 플렉시블 기판을 제조했다. 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 1.3 mm였다.
- [0572] 다음으로 다층 플렉시블 배선판과 동일한 블라인드 비아 도금을 행하고, 전기적 접속을 완료시켰다. 다음으로 종래의 다층 플렉시블 배선판과 동일한 회로 형성 공정을 행했다.
- [0573] 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0574] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기판에 대한 미수지 매립성이나, 구리 배선 회로에서의 표면 평활성의 평가에서는, 내층 기판의 관통 구멍에 대한 수지 매립에서는 공극이 확인되었다. 또한 표면 평활성에 관해서도 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기판 두께의 차이는 10  $\mu\text{m}$  이상이었다. 또한 부품 실장된 칩 저항기의 일부에 있어서, 땀납 실장부에서 필렛 불량이 확인되었다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 불량이었다. 보강재를 포함하지 않는 러버재를 이용한 것으로 인해, 가압시의 표면의 추종성이 충분하지 않아, 평활성을 부여할 수 없었던 것으로 추정된다. 또한, 수지의 플로우량이 크고, 막두께가 극단적으로 얇은 부위가 먼 내에 존재했기 때문에, 층간 절연 불량이 발생한 것으로 추측된다.
- [0575] [비교예 23]
- [0576] 실시예 38에서 제조한 양면 플렉시블 배선판을 코어 기판으로서 이용했다. 외층재가 되는 수지 부착 동박은, 실시예 39에서 이용한 수지 조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름 상에 다이 코터를 이용하여 도포하고, 95 $^{\circ}\text{C}$ , 30분 건조시켜, 막두께 25  $\mu\text{m}$ 의 필름을 제조했다. 이 적층 필름을 두께 12  $\mu\text{m}$ 의 전해 동박(F1-WS)(후루카와 전공사 제조)의 조면측에 중첩시키고 진공 프레스를 이용하여 90 $^{\circ}\text{C}$ , 0.5 MPa로 1분 라미네이트하여, 편면 플렉시블 기판을 제조했다. 이 동박 상에 드라이 필름을 라미네이트하고, 노광, 현상한 후, 염화제2철 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 제거하고, 부위에 75  $\mu\text{m}\phi$  원구멍의 컨포멀 마스크를 형성했다. 또한 동박이 제거된 부위에, 3 질량%의 수산화나트륨 용액을 30초 스프레이하여 수지 조성물층을 용해 제거하고, 블라인드 비아를 형성했다. 다음으로 이면의 폴리에스테르 필름을 박리한 후, 경화 건조로를 이용하여, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층을 경화시킨 것을 제조했다.
- [0577] 다음으로, 코어 기판의 상하 양면에, 블라인드 비아가 형성된 편면 플렉시블 기판을 각각 소정의 위치에 위치 맞춤하고, 진공 프레스 장치의 상하 양면 정반의 전면에, 내부에 보강재를 포함하지 않는 경도 50도의 내열 실리콘 러버를 부착한 것을 이용하여, 120 $^{\circ}\text{C}$ , 4.0 MPa로 5분 라미네이트를 행하여 접합시켜 다층 플렉시블 기판을 제조했다. 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 1.5 mm였다. 다음으로 다층 플렉시블 배선판과 동일한 블라인드 비아 도금을 행하고, 전기적 접속을 완료시켰다. 다음으로 종래의 다층 플렉시블 배선판과 동일한 회로 형성 공

정을 행했다.

[0578] 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0579] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기판에 대한 수지 매립성이나, 구리 배선 회로에서의 표면 평활성의 평가에서는, 내층 기판의 관통 구멍에 대한 수지 매립에서는 공극이 확인되었다. 또한 표면 평활성에 관해서도 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기판 두께의 차이는 10  $\mu\text{m}$  이상이었다. 또한 부품 실장된 칩 저항기의 일부에 있어서, 땀납 실장부에서 필렛 불량이 확인되었다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 불량이었다.

[0580] [비교예 24]

[0581] 실시예 38에서 제조한 양면 플렉시블 배선판을 코어 기판으로서 이용했다. 외층재가 되는 수지 부착 동박은, 실시예 39에서 이용한 수지 조성물 용액을 12  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에스테르 필름 상에 다이 코터를 이용하여 도포하고, 95 $^{\circ}\text{C}$ , 30분 건조시켜, 막두께 25  $\mu\text{m}$ 의 필름을 제조했다. 이 적층 필름을 두께 12  $\mu\text{m}$ 의 전해 동박(F1-WS)(후루카와 전공사 제조)의 조면층에 중첩시키고 진공 프레스를 이용하여 90 $^{\circ}\text{C}$ , 0.5 MPa로 1분 라미네이트하여, 편면 플렉시블 기판을 제조했다. 이 동박 상에 드라이 필름을 라미네이트하고, 노광, 현상한 후, 염화제2철 에칭에 의해, 소정 위치의 동박을 제거하고, 부위에 75  $\mu\text{m}\phi$  원구멍의 키포멀 마스크를 형성했다. 또한 동박이 제거된 부위에, 3 질량%의 수산화나트륨 용액을 30초 스프레이하여 수지 조성물층을 용해 제거하고, 블라인드 비아를 형성했다. 다음으로 이면의 폴리에스테르 필름을 박리한 후, 경화 건조로를 이용하여, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열함으로써, 수지 조성물층을 경화시킨 것을 제조했다.

[0582] 다음으로, 코어 기판의 상하 양면에, 블라인드 비아가 형성된 편면 플렉시블 기판을 각각 소정의 위치에 위치 맞춤하고, 진공 프레스 장치의 상하 양면 SUS 정반 상에 보강재나 러버도 아무것도 사이에 끼우지 않고, 120 $^{\circ}\text{C}$ , 4.0 MPa로 5분 라미네이트를 행하여 접합시켜 다층 플렉시블 기판을 제조했다. 주변으로부터의 수지 플로우량은 약 2.5 mm였다. 다음으로 다층 플렉시블 배선판과 동일한 블라인드 비아 도금을 행하고, 전기적 접속을 완료시켰다. 다음으로 종래의 다층 플렉시블 배선판과 동일한 회로 형성 공정을 행했다.

[0583] 수지 조성물의 조성, 프레스 조건, 수지 플로우량 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0584] 이와 같이 제조한 다층 플렉시블 배선판의 내층 코어 기판에 대한 수지 매립성이나, 구리 배선 회로에서의 표면 평활성의 평가에서는, 내층 기판의 관통 구멍에 대한 수지 매립에서는 공극이 확인되었다. 또한 표면 평활성에 관해서도 구리 배선 상과 배선 사이에서의 기판 두께의 차이는 10  $\mu\text{m}$  이상이었다. 또한 부품 실장된 칩 저항기의 일부에 있어서, 땀납 실장부에서 필렛 불량이 확인되었다. 또한 층간 절연 신뢰성을 평가한 바, 불량이었다. 보강재도 러버재도 이용하지 않고 SUS 정반으로 가압하면, 표면의 추종성을 전혀 취할 수 없어, 평활성을 부여할 수 없었던 것으로 추정된다. 또한, 수지의 플로우량이 크고, 막두께가 극단적으로 얇은 부위가 면 내에 존재했기 때문에, 층간 절연 불량이 발생한 것으로 추측된다.



표 9

조성·절량 %	폴리이미드		폴리이미드 R		폴리이미드 S		실시에						비교예		
	노블락	노블락 A	노블락	노블락 A	노블락	노블락 A	38	39	40	41	42	43	22	23	24
가교제	PBO														
난연제	포스파겐 A														
	포스파겐 B														
기타	IRG245														
온도 (°C)	120	100	120	100	100	100	120	120	120	120	100	120	120	120	120
압력 (MPa)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0	4.0	4.0	4.0
시간 (sec)	300	120	120	120	120	120	300	300	300	300	300	300	300	300	300
보강제	있음	있음	있음	있음	있음	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
리버 경도	50	50	50	30	70	50	50	50	50	50	50	50	50	50	SUS
수지 팽윤율 (mm)	0.05	0.08	0.15	0.06	0.1	0.05	1.3	1.5	1.5	2.5					
평가	표면 평활성 (μm)	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	부품 실장성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	층간 절연성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0585]

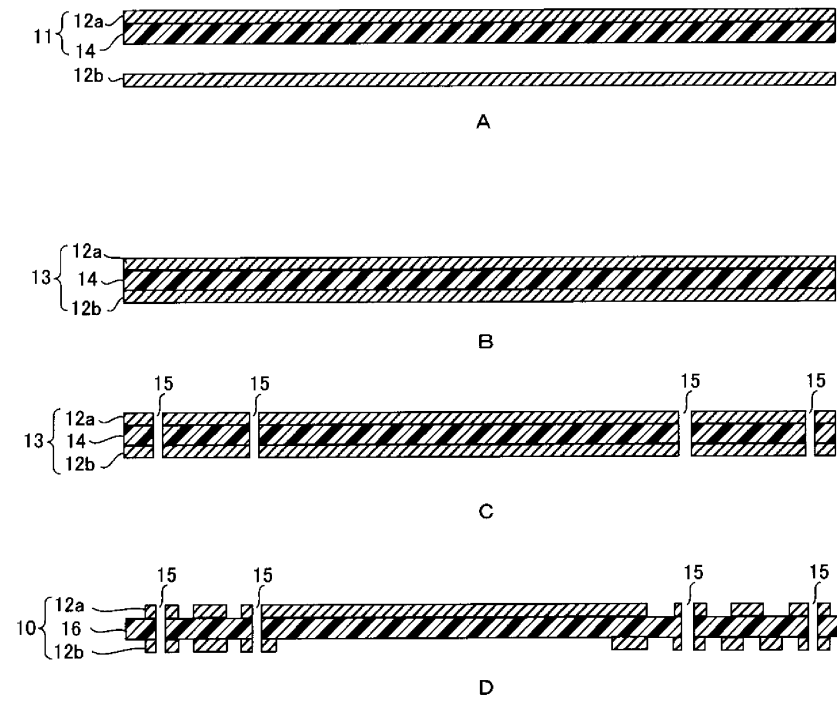
[0586] 산업상 이용 가능성

[0587] 본 발명은, 특히, 반도체 소자의 표면 보호막, 층간 절연막, 분딩 시트, 프린트 배선판용 보호 절연막, 프린트 배선판용 기판에 적합하게 이용할 수 있다.

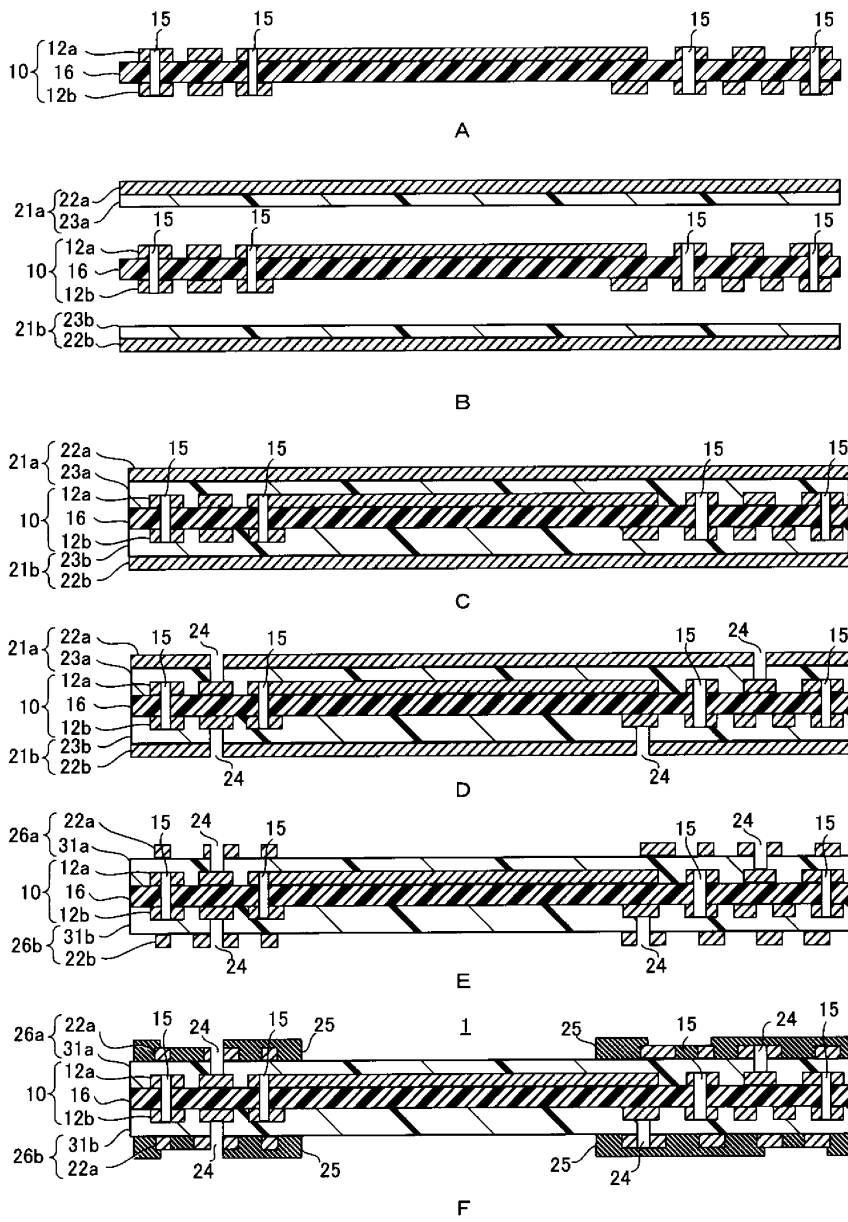
[0588] 본 출원은, 2012년 1월 20일 출원의 일본 특허 출원 제2012-010515호, 2012년 3월 27일 출원의 일본 특허 출원 제2012-71172호, 및 2012년 11월 16일 출원의 일본 특허 출원 제2012-252578호에 기초한다. 이 내용 및 본 명세서 중에서 인용하는 일본 특허 공개 제2002-114981호 공보 및 국제 공개 제2005/019231호 팜플렛의 내용은 전부 여기에 포함시켜 둔다.

도면

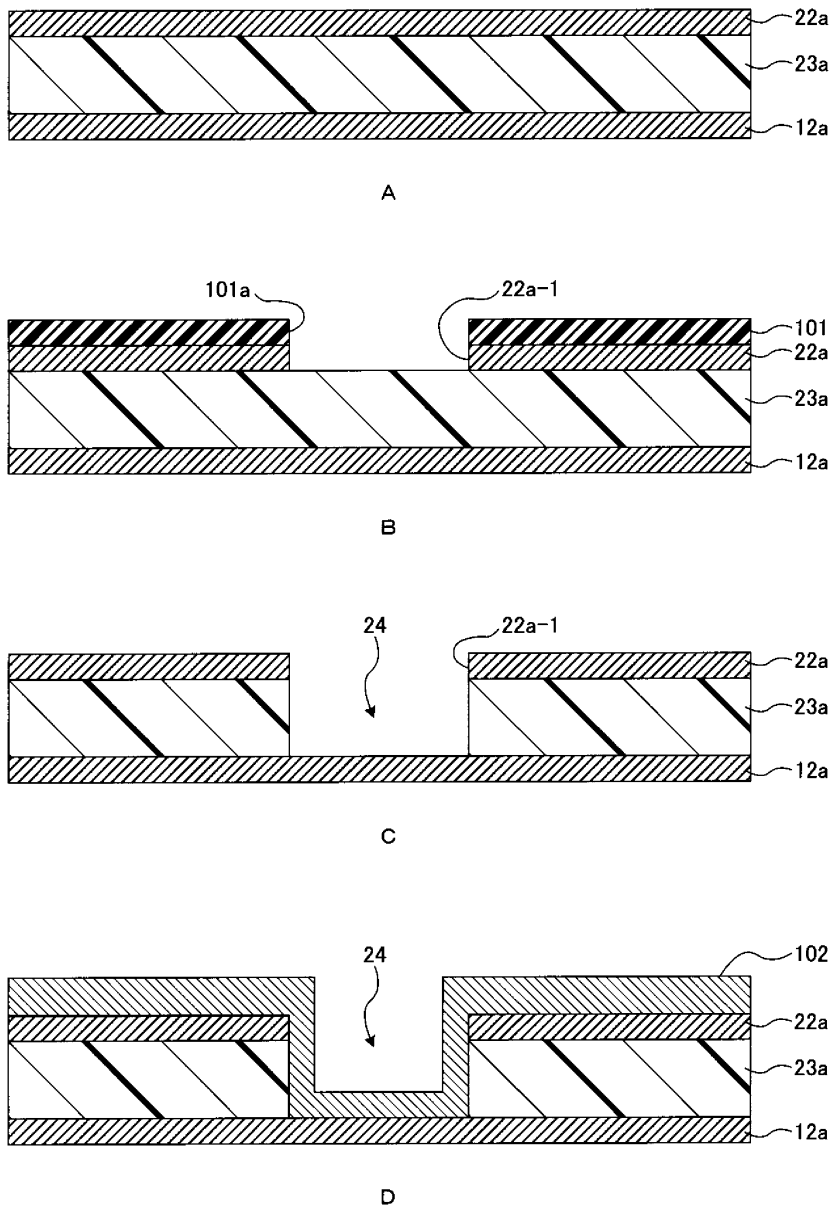
도면1



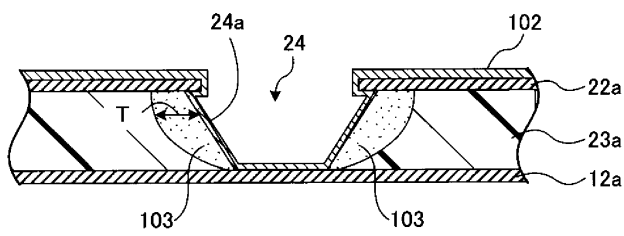
도면2



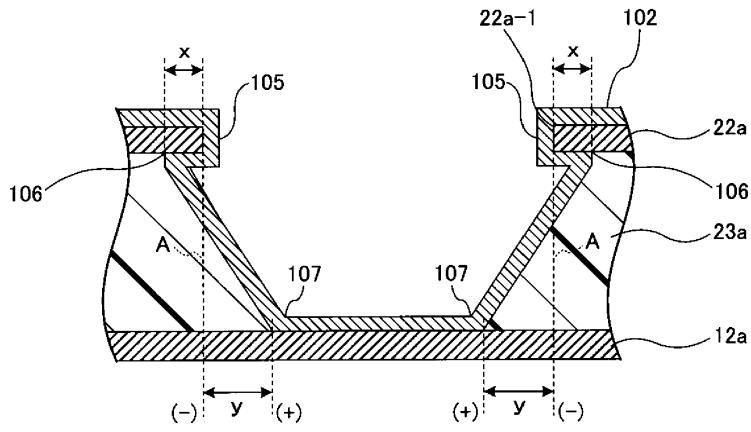
도면3



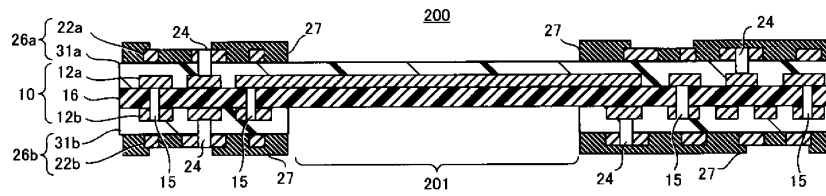
도면4



도면5



도면6



도면7

