

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4804806号  
(P4804806)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 15/088 (2006.01)

B 3 2 B 15/08

R

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-172060 (P2005-172060)	(73) 特許権者	000006644
(22) 出願日	平成17年6月13日 (2005. 6. 13)		新日鐵化学株式会社
(65) 公開番号	特開2006-346874 (P2006-346874A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)	(74) 代理人	100082739
審査請求日	平成20年1月21日 (2008. 1. 21)		弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100087343
			弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(72) 発明者	田内 茂顕
			千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
			式会社電子材料研究所内
		(72) 発明者	森田 浩行
			千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
			式会社木更津製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅張積層板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅箔の一方の面に絶縁性樹脂よりなる絶縁層が形成された銅張積層板の製造方法において、銅箔として、5  $\mu$ m以上の厚みを有し、熱処理前の結晶粒径が2  $\mu$ m未満の電解銅箔を使用し、該銅箔の一方の面にポリイミド前駆体樹脂溶液を直接塗布した後、280～400 で熱処理してポリイミド樹脂絶縁層を形成するとともに、該銅箔の結晶粒径を2  $\mu$ m以上とした積層体を得た後、この積層体の絶縁層と接していない面を、過酸化水素を0.5～10%及び硫酸を0.5～15%の濃度(wt%)で含有するエッチング液で化学研磨して、銅箔厚みの10～90%を除去すると共に、表面粗度R<sub>z</sub>を2.5  $\mu$ m以下とすることを特徴とする銅張積層板の製造方法。

【請求項2】

エッチング液で化学研磨して、銅箔厚みの10～90%を除去した後の銅箔厚みが3～18  $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載の銅張積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅張積層板及びその製造方法に関し、詳しくはCOF用途として微細加工が可能で、耐屈曲性に優れたフレキシブルプリント基板用の銅張積層板及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

電子機器の電子回路にはプリント基板が多く用いられているが、その中でも特にフレキシブルプリント基板（FPC）は、屈曲性を持つことと基板自体が薄いことから、テープキャリアにドライバICを実装するTAB方式（テープ・オートメיתיッド・ボンディング）に適用されてきた。最近では、より小さいスペースで、より高密度の実装を行う実装方法として、裸のICチップをフィルムキャリアテープ上に直接搭載するCOF方式（チップ・オン・フィルム）が開発され、配線の狭ピッチ化が進み、微細加工が可能であるフレキシブルプリント基板が必要とされている。

## 【 0 0 0 3 】

従来、微細加工が可能な銅張積層板を提供するための製造方法として主に、メタライジング法、ラミネート法、キャスト法がある。メタライジング法は、ポリイミドフィルムの表面にスパッタリングにより金属を薄く蒸着し、その上に所定の厚さに銅を無電解及び／又は電解メッキ法により形成する方法であるが、該製法ではピンホールと呼ばれる金属層に微小な穴が点在し、回路の耐エレクトロマイグレーション性に劣るといった微細回路形成において致命的な欠陥を有している。

## 【 0 0 0 4 】

ラミネート法は、銅箔をポリイミドフィルムに直接積層する方法であるが、特許文献1では、高い耐屈曲性を有する銅張積層板を得るために、結晶粒径が大きい圧延銅箔を使用することが開示されている。しかしながら、このような圧延銅箔は柔らかく、厚さが35μm以下の薄い銅箔では、積層板製造時のハンドリングで変形しやすい。一方、特許文献2では、エッチング性が良好なプリント基板用として、結晶配向性の小さい、すなわち結晶粒径が小さい電解銅箔をプリント配線基板に使用することが開示されている。しかしながら、結晶粒径が小さいと、高い耐屈曲性が得られにくい。

## 【 0 0 0 5 】

キャスト法は、ポリイミド前駆体樹脂溶液を銅箔上に塗布した後、乾燥・硬化することによりポリイミドフィルム層を形成する方法である。この方法に限らず、良好な品質の積層板を製造するためには銅箔はある程度の厚みが必要であり、薄い銅箔層であることが要求される場合は、一旦中間体の積層体（化学研磨を行う前の積層体をいう）を作り、それをエッチングして目的の積層板を得ることが行われている。例えば、特許文献3では、積層板製造における化学研磨による銅箔部の薄肉化において、化学研磨が均一に進み、かつ、化学研磨後の銅箔表面が平滑となる電解銅箔が公開されている。

## 【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特開2000-256765号公報

【特許文献2】特開平7-268678号公報

【特許文献3】特開平9-272994号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、積層板製造におけるハンドリング性を改善し、しかも30μmピッチ以下の微細加工が可能で、かつ、耐屈曲性に優れた積層板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本発明で製造しようとする銅張積層板は、銅箔の一方の面にポリイミド樹脂よりなる絶縁層が形成された銅張積層板において、該銅箔の結晶粒径が、熱処理前で2μm未満であり、340℃、9時間の熱処理後で2～7μmとなる電解銅箔であって、2μm以上の結晶粒径を有し、かつ、該銅箔の厚さが3～18μmであり、絶縁層と接していない面の表面粗度R<sub>z</sub>が2.5μm以下であることを特徴とする銅張積層板である。

この銅張積層板は、半導体素子の実装に使用されるCOF用積層板として優れる。

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、銅箔の一方の面に絶縁性樹脂よりなる絶縁層が形成された銅張積層板の製造

10

20

30

40

50

方法において、銅箔として、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みを有し、熱処理前の結晶粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満の電解銅箔を使用し、該銅箔の一方の面にポリイミド前駆体樹脂溶液を直接塗布した後、 $280\sim 400$  で熱処理してポリイミド樹脂絶縁層を形成するとともに、該銅箔の結晶粒径を $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上とした積層体を得た後、この積層体の絶縁層と接していない面を、過酸化水素を $0.5\sim 10\%$ 及び硫酸を $0.5\sim 15\%$ の濃度(wt%)で含有するエッチング液で化学研磨して、銅箔厚みの $10\sim 90\%$ を除去すると共に、表面粗度Rzを $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする銅張積層板の製造方法である。

#### 【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0011】

本発明の銅張積層板は、銅箔の一方の面にポリイミド樹脂よりなる絶縁層が形成された構造を有する。ここで、銅張積層板を構成する銅箔は、 $340$ 、9時間の熱処理の銅張積層板において、該銅箔の結晶粒径が、熱処理前で $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、 $340$ 、9時間の熱処理後で $2\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ となる電解銅箔である。ここで、熱処理前とは絶縁層が形成される前の状態が通常、該当する。例えば、市販の銅箔に絶縁層を形成して銅張積層板とする場合は、市販の銅箔が上記結晶粒径を有すればよい。そして、この銅箔に絶縁層を形成して積層体とする際又はその前若しくは後に、 $340$ 、9時間程の熱処理を行えばよい。絶縁層を形成する際に熱処理が行われるが、この熱処理では結晶粒径を所望の粒径とするには不十分である場合は、その前又は後において、必要な熱処理を付加することができる。更に、本発明の銅張積層板の銅箔層を構成する銅箔は結晶粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、厚さが $3\sim 18\text{ }\mu\text{m}$ であり、絶縁層と接していない面の表面粗度Rzが $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である必要がある。かかる銅張積層板は、本発明の製造方法により得ることができるので、製造方法の説明をしつつ、本発明の銅張積層板について説明する。

#### 【0012】

本発明の積層板を形成する銅箔には、電解銅箔を使用し、銅箔の結晶粒径は熱処理前で $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。銅箔の結晶粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると、銅箔自体が柔らかくなり、積層板製造時のハンドリングで変形しやすい。また、使用する銅箔の厚さは $5\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $9\sim 18\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $12\sim 18\text{ }\mu\text{m}$ であることがよい。銅箔の厚さが $35\text{ }\mu\text{m}$ より大きくなると、化学研磨による薄肉化に時間がかかる。また、銅箔の厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、積層板製造時のハンドリングで変形しやすい。かかる特性を有する銅箔は、市販品から選定することができる。

#### 【0013】

銅箔の絶縁層を設ける側の表面粗度Rzは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがよい。この表面粗度Rzが $3\text{ }\mu\text{m}$ より大きくなると、この上に絶縁層を形成し導体を除去し微細加工を行う際に、エッチング残りをおこし、回路の直線性が損なわれる。また、絶縁層と直接接していない銅箔の表面粗度Rzは $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがよい。この表面粗度Rzが $3.5\text{ }\mu\text{m}$ より大きくなると、後記する化学研磨による表面粗度を制御しにくい。

#### 【0014】

積層板を形成する絶縁層については、ポリイミド前駆体樹脂溶液を塗布した後、乾燥・硬化することにより形成する。ポリイミド前駆体樹脂溶液は、公知のジアミンと酸無水物とを溶媒の存在下で重合して製造することができる。

#### 【0015】

用いられるジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2'-メトキシ4,4'-ジアミノベンズアニリド、1,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド等が挙げられる。また、酸無水物

10

20

30

40

50

としては、例えば、無水ピロメリット酸、3,3',4,4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4' - オキシジフタル酸無水物等が挙げられる。ジアミン、酸無水物はそれぞれ、その1種のみを使用してもよく2種以上を併用して使用することも出来る。

#### 【0016】

溶媒は、ジメチルアセトアミド、n - メチルピロリジノン、2 - ブタノン、ジグリム、キシレン等が挙げられ、1種若しくは2種以上併用して使用することもできる。

#### 【0017】

上記ポリイミド前駆体樹脂溶液については、前駆体状態で銅箔層上に直接塗布して形成することが好ましく、重合された樹脂粘度を500cps ~ 35,000cpsの範囲とすることが好ましい。ポリイミド樹脂層は、単層のみから形成されるものでも、複数層からなるものでも良い。ポリイミド樹脂層を複数層とする場合、異なる構成成分からなるポリイミド前駆体樹脂層の上に他のポリイミド前駆体樹脂溶液を順次塗布、乾燥して形成することができるし、多層を同時に塗布することもできる。ポリイミド樹脂層が3層以上からなる場合、同一の構成のポリイミド前駆体樹脂を2層以上使用しても良い。

#### 【0018】

ポリイミド前駆体樹脂液が銅箔層上に塗布されたのち、熱処理される。この熱処理は100 ~ 150 を2 ~ 4分大気中で乾燥し、その後、真空加熱を9時間程行うのがよい。ここでの加熱温度は、150 ~ 400 であり、好ましくは200 ~ 370 であり、更に好ましくは280 ~ 360 である。上記温度に加熱することにより、ポリイミド前駆体樹脂はポリイミド樹脂となり、中間体の積層体が得られる。

#### 【0019】

上記の熱処理によって得られる中間体の積層体は、銅箔層と絶縁層とからなる。この熱処理条件を調整することにより、銅箔層を形成する銅箔の結晶粒径を2 ~ 7 μm、好ましくは2 ~ 5 μmとすることがよい。この銅箔の結晶粒径が2 μm未満であると、高い耐屈曲性が得られにくい。

#### 【0020】

上記で製造した積層体については、絶縁層と直接接していない銅箔を、過酸化水素0.5 ~ 10% (wt%) 及び硫酸0.5 ~ 15% (wt%) を含有するエッチング液で化学研磨することによって、銅箔厚みの10 ~ 90%を除去して本発明の銅張積層体とする。そして、銅箔の厚さは3 ~ 18 μm、好ましくは5 ~ 12 μmとすることがよい。銅箔の厚さが18 μmよりも大きくなると、耐屈曲性が低くなるばかりでなく、回路での微細加工が困難となる。銅箔の厚さが3 μm未満になると、回路の耐エレクトロマイグレーション性が劣る。化学研磨後の銅箔の表面粗度Rzは2.5 μm以下であり、好ましくは1.5 μm以下であり、更に好ましくは1.0 μm以下である。銅箔の表面粗度が2.5 μmよりも大きくなると、回路での微細加工が困難となる。

#### 【発明の効果】

#### 【0021】

屈曲性に優れる結晶粒径の大きな電解銅箔をベースに、導体と絶縁体の間の接着力が高く、耐エレクトロマイグレーション性に優れ、30 μmピッチ以下の微細加工が可能で、かつ、耐屈曲性に優れる銅張積層板が得られる。これによりフレキシブルプリント基板用のCOF用途として有効に利用できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### 【0023】

積層板体の作成にあたり、下記4種類の銅箔を準備した。

1) 銅箔1：電解銅箔、絶縁層側Rz0.6 μm、レジスト面側Rz0.7 μm、熱処理前の結晶粒径0.4 μm、日本電解(株)製HLS箔12 μm

10

20

30

40

50

2) 銅箔2: 電解銅箔、絶縁層側  $R_z 1.3 \mu\text{m}$ 、レジスト面側  $R_z 0.9 \mu\text{m}$ 、熱処理前の結晶粒径  $0.5 \mu\text{m}$ 、日本電解(株)製HLB箔  $12 \mu\text{m}$

3) 銅箔3: 電解銅箔、絶縁層側  $R_z 0.6 \mu\text{m}$ 、レジスト面側  $R_z 0.7 \mu\text{m}$ 、熱処理前の結晶粒径  $0.4 \mu\text{m}$ 、日本電解(株)製USLP-S箔  $12 \mu\text{m}$

4) 銅箔4: 電解銅箔、絶縁層側  $R_z 0.8 \mu\text{m}$ 、レジスト面側  $R_z 1.7 \mu\text{m}$ 、熱処理前の結晶粒径  $0.4 \mu\text{m}$ 、三井金属(株)製NA-VLP箔  $15 \mu\text{m}$

#### 【0024】

積層体の化学研磨剤として、下記のエッチング液を用意した。

エッチング液: 過酸化水素 / 硫酸系化学研磨液 (硫酸濃度  $20 \text{ g/L}$ 、過酸化水素濃度  $80 \text{ g/L}$ )

#### 【0025】

##### 合成例1

熱電対、攪拌機、窒素導入可能な反応容器に、*n*-メチルピロリジノンを入れる。この反応容器を氷水に浸けた後、反応容器に無水ピロメリット酸 (PMDA) を投入し、その後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、(DAPE) と2'-メトキシ4,4'-ジアミノベンズアニリド (MABA) を投入した。モノマーの投入総量が  $15 \text{ wt}\%$  で、各ジアミンのモル比率は、 $\text{MABA} : \text{DAPE} = 60 : 40$  となり、酸無水物とジアミンのモル比が  $0.98 : 1.0$  となるよう投入した。その後、更に攪拌を続け、反応容器内の温度が、室温から  $\pm 5$  の範囲となった時に反応容器を氷水から外した。室温のまま3時間攪拌を続け、得られたポリアミック酸の溶液粘度は、 $15,000 \text{ cps}$  であった。

#### 【0026】

##### 合成例2

*n*-メチルピロリジノンを入れた反応容器を氷水に浸けた後、反応容器にPMDAと3,4'-3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) を投入し、その後、DAPEを投入した。モノマーの投入総量が  $15 \text{ wt}\%$  で、各酸無水物のモル比率は、 $\text{BTDA} : \text{PMDA} = 70 : 30$  となり、酸無水物とジアミンのモル比が  $1.03 : 1.0$  となるよう投入した。その後、更に攪拌を続け、反応容器内の温度が、室温から  $\pm 5$  の範囲となった時に反応容器を氷水から外した。室温のまま3時間攪拌を続け、得られたポリアミック酸の溶液粘度は、 $3,200 \text{ cps}$  であった。

#### 【0027】

##### 合成例3

*n*-メチルピロリジノンを入れた反応容器を氷水に浸けた後、反応容器に3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、PMDAを投入し、その後、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (TPE-R) を投入した。モノマーの投入総量が  $15 \text{ wt}\%$  で、各酸無水物のモル比率は、 $\text{DSDA} : \text{PMDA} = 90 : 10$  となり、酸無水物とジアミンのモル比が  $1.03 : 1.0$  となるよう投入した。その後、更に攪拌を続け、反応容器内の温度が、室温から  $\pm 5$  の範囲となった時に反応容器を氷水から外した。室温のまま3時間攪拌を続け、得られたポリアミック酸の溶液粘度は、 $3,200 \text{ cps}$  であった。

#### 【実施例1】

#### 【0028】

銅箔として、銅箔1を使用した。この電解銅箔上に合成例1、2及び3のポリアミック酸溶液をそれぞれ質量比  $3 : 14 : 3$  で塗布、乾燥を繰り返し、銅箔層上にポリイミド前駆体樹脂層が形成された中間体の積層体を得た。この積層体を  $340^\circ\text{C}$  で、8時間かけて熱処理し、ポリイミド樹脂の厚みが  $40 \mu\text{m}$  である片面銅箔の積層体を得た。この熱処理後の銅箔の結晶粒径は  $2.2 \mu\text{m}$  であった。この積層体をエッチング液で、化学研磨して導体厚  $8.0 \mu\text{m}$  になるようにして、積層板を得た。

このようにして得られた積層板において、絶縁層と接していない導体層の表面粗度  $R_z$  は  $0.8 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0029】

10

20

30

40

50

上記で得られた積層板に配線パターンを形成してC O F フィルムキャリアテープとした。この時、インナーリード部の回路パターンを30  $\mu\text{m}$ ピッチで作製した。

また、上記で得られた積層板に、所定の回路加工を行い、M I T 耐折性試験を行った。

#### 【実施例2】

#### 【0030】

銅箔として、銅箔2を使用し、実施例1と同様に積層体を作製した。このときの結晶粒径は2.4  $\mu\text{m}$ であった。この積層体をエッチング液で8.0  $\mu\text{m}$ まで化学研磨を実施した結果、レジスト面側Rz0.6  $\mu\text{m}$ の積層板を得た。実施例1と同様の回路加工、M I T 試験を行った。

#### 【0031】

10

#### 比較例1

銅箔として、銅箔3を使用し、実施例1と同様に積層体を作製した。このときの結晶粒径は0.9  $\mu\text{m}$ であった。この積層体をエッチング液で8.0  $\mu\text{m}$ まで化学研磨を実施した結果、レジスト面側Rz0.4  $\mu\text{m}$ の積層板を得た。実施例1と同様の回路加工、M I T 試験を行った。

#### 【0032】

#### 比較例2

銅箔として、銅箔4を使用し、実施例1と同様に積層体を作製した。このときの結晶粒径は0.8  $\mu\text{m}$ であった。この積層体をエッチング液で8.0  $\mu\text{m}$ まで化学研磨を実施した結果、レジスト面側Rz1.0  $\mu\text{m}$ の積層板を得た。実施例1と同様の回路加工、M I T 試験を行った。

20

#### 【0033】

結果をまとめて表1に示す。表1において、M I T 耐折性は、R=0.8mm、1/2milカバー材付きでの試験条件での結果である。

#### 【0034】

#### 【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	常態	0.4	0.5	0.4	0.4
	熱処理後	2.2	2.4	0.9	0.8
初期 Rz ( $\mu\text{m}$ )	絶縁層側	0.6	1.3	0.6	0.8
	レジスト面側	0.7	0.9	0.7	1.7
化学研磨後 Rz ( $\mu\text{m}$ )	絶縁層側	0.6	1.3	0.6	0.8
	レジスト面側	0.8	0.6	0.4	1.0
積層板銅箔層厚み ( $\mu\text{m}$ )		8	8	8	8
30 $\mu\text{m}$ ピッチ加工性		良好	良好	良好	良好
M I T 耐折性 (回)		800	750	250	270

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 谷口 大輔

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社木更津製造所内

審査官 河原 肇

(56)参考文献 特開平09-272994(JP,A)  
特開平07-202368(JP,A)  
特開2004-299305(JP,A)  
特開2003-193211(JP,A)  
特開2000-312059(JP,A)  
特開2000-212661(JP,A)  
特開平04-263488(JP,A)  
特開2000-252357(JP,A)  
特開2005-089691(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B	1/00 -	43/00
H05K	1/03、	1/09
	1/16、	3/00
	3/10 -	3/26
	3/38	