

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-512305

(P2005-512305A)

(43) 公表日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

H05K 3/38

B32B 15/08

F I

H05K 3/38

B32B 15/08

A

J

テーマコード (参考)

4F100

5E343

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-586695 (P2002-586695)	(71) 出願人	501330466
(86) (22) 出願日	平成14年4月11日 (2002.4.11)		オークミツイ, インク.,
(85) 翻訳文提出日	平成15年10月31日 (2003.10.31)		アメリカ合衆国 12090 ニューヨー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/011801		ク州 フーシックホール, ファーススト
(87) 国際公開番号	W02002/089546		リート 80
(87) 国際公開日	平成14年11月7日 (2002.11.7)	(74) 代理人	100111774
(31) 優先権主張番号	09/846, 705		弁理士 田中 大輔
(32) 優先日	平成13年5月1日 (2001.5.1)	(72) 発明者	スコルプスキー エドワード シー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク 1217
			0, スチルウォーター, ルート 4 11
			9
		(72) 発明者	グレイ ジェフリー ティー
			アメリカ合衆国 ニューヨーク 1281
			6, ケンブリッジ, カントリー ルート
			59 1192

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板のフィルムに対する密着性の向上

(57) 【要約】

本発明は、改善された層間密着性を有するプリント回路基板の製造に関するものである。より詳細には、本発明は、優れた熱的性能を有し、高密度回路の製造に有用な非密着型フレキシブルプリント回路基板に関する。ポリイミド基板のエッチングされた表面にポリイミドフィルムを有し、そのポリイミドフィルムに金属箔を張り合わせる。基板表面をエッチングすることにより、純粋なポリイミドフィルムを基板にしっかりと密着させることが可能になるものである。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

プリント回路基板複合材を形成する方法であって、

- a) 平坦なポリマー基板の互いに反対側にある 2 つの表面の少なくとも一方をエッチングすること、
- b) エッチングされたポリマー基板の一方または両方の表面上にポリマーフィルムを付着させること、および
- c) ポリマーフィルムの上に金属箔を張り合わせ付着させることを含む方法。

【請求項 2】

ポリマーフィルムを、エッチングされた一方の基板表面上に付着させることを含む請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

ポリマーフィルムを、エッチングされた一方の基板表面上に張り合わせによって付着させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

ポリマーフィルムを、エッチングされた一方の基板表面上にコーティングによって付着させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

互いに反対側にある両方の基板表面をエッチングする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

ポリマーフィルムを、互いに反対側にあるエッチングされた両方の基板表面上に付着させ、両方のポリマーフィルムの上に金属箔を張り合わせて付着させることを含む請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 7】

それぞれのポリマーフィルムを、互いに反対側にあるエッチングされた基板表面上に張り合わせるによって付着させる請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

それぞれのポリマーフィルムを、互いに反対側にあるエッチングされた基板表面上にコーティングによって付着させる請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

ポリマーフィルムおよびポリマー基板が同じポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 10】

基板がポリエステルを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

基板がポリイミドを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

ポリマーフィルムがポリエステルを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

ポリマーフィルムがポリイミドを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

金属箔が、銅、亜鉛、真鍮、クロム、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、鉄、金、銀、チタン、ならびにこれらの組み合わせおよび合金からなる群から選択される材料を含む請求項 1 に記載の方法。 40

【請求項 15】

金属箔が銅を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

ポリマーフィルムが $3\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の厚さを有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

金属箔が $3\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の厚さを有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

エッチングするステップ (a) を、アルカリ水溶液を用いて実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

エッチングするステップ (a) を、I 族および II 族の水酸化物を含む水溶液を用いて実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

エッチングするステップ (a) を、NaOH または KOH を含むアルカリ水溶液を用いて実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

エッチングするステップ (a) を、プラズマのエッチャントを用いて実施する請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 22】

エッチングするステップ (a) を、酸素 (O₂) とテトラフルオロメタンの混合物を含むプラズマのエッチャントを用いて実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

プラズマのエッチャントが、少なくとも約 3 % のテトラフルオロメタンを含む請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

プラズマのエッチャントが、7 % 超のテトラフルオロメタンを含む請求項 22 に記載の方法。 20

【請求項 25】

エッチングするステップ (a) を、基板表面の少なくとも約 0 . 45 μm が除去されるように実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 26】

張り合わせを、オートクレーブによる張り合わせ、真空式液圧プレス、非真空式液圧プレス、熱間圧延による張り合わせにより実施するか、あるいは箔に電流を流してポリマーフィルムを軟化させるのに十分な量だけ金属箔を加熱し、ポリマーフィルムを基板に付着させることによって実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

プリント回路基板を形成する方法であって、 30
 a) 平坦なポリマー基板の互いに反対側にある 2 つの表面の少なくとも一方をエッチングすること、
 b) エッチングされたポリマー基板の一方または両方の表面上にポリマーフィルムを付着させること、
 c) ポリマーフィルムの上に金属箔を張り合わせ付着させること、
 d) 金属箔の上にフォトレジストを堆積させること、
 e) フォトレジストを露光および現像し、それによって下層の金属箔の一部を露出させること、および
 f) 露出した下層の金属箔の部分を除去することを含む方法。

【請求項 28】

ステップ (d) の前に、ポリマーフィルムと反対側の金属箔の表面を粗化することをさらに含む請求項 27 に記載の方法。 40

【請求項 29】

粗化された金属箔の表面が、1 ~ 10 μm の範囲の平均粗さ値を有する請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

粗化された金属箔表面が、粗化された表面上または表面内に、金属または合金からなる微小コブ (nodule) を含む請求項 28 に記載の方法。

【請求項 31】

粗化される金属箔表面が、マイクロエッチングによって粗化される請求項 28 に記載の方法。 50

方法。

【請求項 3 2】

ステップ (f) の後に、残存する、いかなるフォトリジストも除去するステップをさらに含む請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 3】

金属箔の露出した部分を酸エッチングによって除去する請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 4】

金属箔の露出した部分を、基板に対するアルカリエッチングによって除去する請求項 2 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、改善された層間密着性を有するプリント回路基板の製造に関する。より詳細には、本発明は、優れた熱的性能を有し、高密度回路の製造に有用な非密着型 (a d h e s i v e l e s s) フレキシブルプリント回路基板に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

プリント基板は、様々な用途に使用されている。これらは、例えば無線機およびテレビ受像機、電話装置、自動車の計器盤、ならびにコンピュータの内部に見られる。プリント基板はまた、航空機用のエビオニクス装置および誘導装置の動作にも重要な役割を果たしている。回路基板の製造では、ポリイミドフィルムが可撓性に優れ、電気的特性が良好であるという理由で用いられている。より詳細には、導電性の金属箔の層をポリイミドフィルムの表面に付着させて、電気導体のパターンをその上に設けることができる表面を形成することが一般的である。このような場合、当技術分野では、ポリマーフィルム上で金属箔が少しでも動くと、回路基板を実装した装置の性能を損なう恐れがあるものと認められる。この問題を回避するためには、導電性の金属層をポリマー基板にしっかりと密着させて、フィルム上で金属層が移動しないようにする必要がある。

20

【0 0 0 3】

良好な耐熱性および低い製造コストを維持しながら、プリント回路基板形成時における金属箔のポリマー基板への密着性を改善するため、当技術分野では様々な努力がなされてきた。特許文献 1 はこの問題に対する 1 つの解決案を提示しており、それは基板をプラズマのエッチャントを用いてエッチングし、次いでエッチングされた基板表面の上に金属を蒸着させるものである。この方法はエッチングされた基板上に金属を直接蒸着させる必要がある、大変な費用がかかる。特許文献 2 は、樹脂材料および無機の粒子状材料を含む基板の樹脂部分を選択的にエッチングすることにより、感光性材料の基板への密着性を改善する方法を提供している。特許文献 3 は、基板表面を低温プラズマで処理した後、中間のシリコンベースの密着層を介して金属箔を合成樹脂基板の表面に付着させる方法を教示している。使用される低温プラズマは、酸素などの無機ガスを含む有機シリコン化合物である。特許文献 4 は、分散性の無機粉末を含むポリイミドから製造されるポリイミドフィルムを提供している。無機粉末の粒子がフィルム表面から突き出して、フィルムを粗化する。次いで、フィルム表面をコロナ放電処理で処理して、フィルム表面の化学的特性を変化させる。特許文献 5 は、蒸着させたクロム層、蒸着させた銅層でコートし、続いて銅で電気めっきを施したポリイミドフィルムを教示している。特許文献 6 は、ポリイミドフィルム表面の密着性を向上させるための、機械研磨および投影研磨を用いるウェットな化学的方法を提供している。

30

40

【0 0 0 4】

【特許文献 1】米国特許第 4 , 3 8 2 , 1 0 1 号

【特許文献 2】米国特許第 4 , 6 1 5 , 7 6 3 号

【特許文献 3】米国特許第 4 , 6 3 9 , 2 8 5 号

【特許文献 4】米国特許第 4 , 7 5 5 , 4 2 4 号

50

【特許文献5】米国特許第4,863,808号

【特許文献6】米国特許第5,861,192号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来技術にまさる改善された解決策を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、エッチングされたポリマー基板の少なくとも一方の表面上にポリマーフィルムをコートし、続いてコートされたフィルムの上に金属箔を張り合わせる、プリント回路基板の形成方法を提供する。基板表面は、化学エッチャントを用いてもプラズマのエッチャントを用いてもエッチングすることが可能であり、またポリマーフィルムと同じ材料を含むことも、異なる材料を含むことも可能である。その結果、高い耐熱性および優れた電気絶縁特性を示す回路基板が得られる。

10

【0007】

本発明は、プリント回路基板複合材を形成する方法であって、a)平坦なポリマー基板の互いに反対側にある2つの表面の少なくとも一方をエッチングすること、b)エッチングされたポリマー基板の一方または両方の表面上にポリマーフィルムを付着させること、およびc)ポリマーフィルムの上に金属箔を張り合わせ付着させることを含む方法を提供する。

20

【0008】

本発明はさらに、プリント回路基板を形成する方法であって、a)平坦なポリマー基板の互いに反対側にある2つの表面の少なくとも一方をエッチングすること、b)エッチングされたポリマー基板の一方または両方の表面上にポリマーフィルムを付着させること、c)ポリマーフィルムの上に金属箔を張り合わせ付着させること、d)金属箔の上にフォトレジストを堆積させること、e)フォトレジストを露光および現像し、それによって下層の金属箔の一部を露出させること、およびf)露出した下層の金属箔の部分を除去することを含む方法を提供する。

【0009】

追加のポリマーフィルムまたは金属箔層を組み込むことにより、多層のプリント回路基板または複合材を形成することも、本発明の範囲のうちである。本明細書にはこれらの実施形態についての記載が含まれる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は、従来技術に比べて改善された層間密着性、向上した耐熱性および優れた電気絶縁特性を有する、プリント回路基板支持材を提供する。

【0011】

本発明に係る方法の第1のステップは、適切な基板の互いに反対側にある2つの表面の少なくとも一方を適切なエッチャントを用いてエッチングし、それによって第1のエッチングされた表面を形成することである。一般的な基板は、プリント回路または他のマイクロエレクトロニクスデバイスに加工するのに適したものである。本発明に好ましい基板はポリマー基板であり、ポリエステル、ポリイミド、液晶ポリマー、および繊維ガラス、アラミド(Kevlar)、アラミド紙(Thermount)、ポリベンゾオキサレート紙(polybenzoxolate paper)、またはこれらの組み合わせなどの材料で補強されたポリマーを含む材料が包括的に含まれる。これらのうち、ポリイミド基板が最も好ましい。また、ガリウムヒ素(GaAs)、シリコンおよび結晶性シリコン、ポリシリコン、非晶質シリコン、エピタキシャルシリコン、二酸化ケイ素(SiO₂)などシリコンを含む組成物、ならびにこれらの混合物などの半導体材料も適している。好ましい基板の厚さは約5 μm~約200 μmであり、より好ましくは約5 μm~約50 μmである。

40

50

【 0 0 1 2 】

適切なエッチャントは、基板表面の一部を選択的に除去することができるものである。本発明に好ましいエッチャントには、プラズマのエッチャントおよび高濃度の水性エッチング溶液が包括的に含まれる。アルカリ水溶液が好ましく、これには、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなど、周期律表のⅠ族またはⅡ族の元素の水酸化物を含む、Ⅰ族またはⅡ族の水酸化物が包括的に含まれる。水酸化アンモニウムを用いることもできる。有用な水性エッチャントの濃度は、エッチングすべき基板の化学組成によって異なる。一般に有用なエッチャント濃度は、エッチャント材料の重量で約 5 % ~ 約 25 %、好ましくは約 10 % ~ 約 20 % の範囲である。例えば、有用な水性エッチャントの 1 つに、約 8 % ~ 約 12 % の水酸化カリウム濃度を有する水酸化カリウム溶液がある。水酸化ナトリウム重量で約 8 % ~ 約 16 % 濃度の水酸化ナトリウム溶液も適している。

【 0 0 1 3 】

ポリマー基板をエッチングするのに適した、任意のプラズマエッチング技術を用いることができる。このプラズマのエッチャントは、正および負に帯電した活性種をフィルム表面に衝突させて、表面上の不純物の分解を引き起こし、フィルム表面をアブレートする多価のガスである。これには、プラズマエッチング材料を含むハロゲン、およびプラズマエッチング材料を含む酸素が含まれる。好ましいプラズマのエッチャントは、酸素 (O_2) とテトラフルオロメタン (CF_4) のガス混合物を含む。プラズマのエッチャントは、酸素プラズマと、少なくとも約 3 % のテトラフルオロメタンを含むテトラフルオロメタンプラズマとの混合物の状態であることが好ましく、より好ましくは約 3 % ~ 約 20 %、さらに好ましくは約 7 % ~ 約 20 % のテトラフルオロメタンを含み、残りは酸素である。このテトラフルオロメタンの最小量は、基板のオーバーエッチングを防止するために重要である。

【 0 0 1 4 】

本発明の方法のエッチングするステップは、ポリマーフィルムを塩基水溶液のエッチャントまたはプラズマのエッチャントに接触させることによって行う。エッチングは、エッチングすべき基板の領域をエッチャント材料に接触させることによって実施する。プラズマエッチングは、少なくとも一方の基板表面から少なくとも約 $0.45 \mu m$ のところで除去を行うのに十分な条件で実施する。このような処理は、当技術分野では周知である。本発明の他の実施形態では、両方の基板表面をエッチングして、基板に対する優れた密着性を有する追加の層を本発明のプリント回路基板支持材に加えることを可能にする。

【 0 0 1 5 】

塩基水溶液のエッチャントを用いる場合、エッチングするステップの持続時間も基板の化学組成に基づいて決まり、一般に約 10 秒 ~ 約 4 分の長さである。例えば、 KOH エッチャントを用いる場合、ポリイミド基板のエッチング時間は、約 20 秒 ~ 約 3 分である。エッチング溶液は、約 40 ~ 約 65 の温度に保つことが好ましい。表面を稀鉱酸で中和して可溶性の塩を生成し、続いて表面を脱イオン水できれに洗浄することが望ましいことが分かっている。さらに、フィルムの滞留時間を変えることにより、エッチング速度を変えることができる。

【 0 0 1 6 】

エッチングをプラズマエッチングで行う場合、当技術分野で周知のプラズマエッチングチャンバ内で実施することができる。

【 0 0 1 7 】

次のステップは、エッチングされたポリマー基板の一方または両方の表面の上に、ポリマーフィルムを施すことである。ポリマーの厚さの制御および均一性を可能にするために、コーティング、蒸発、または蒸着によってポリマーフィルムを液体としてフィルム上に堆積させることが好ましい。好ましいポリマー材料には、ポリイミド、ポリエステル、コポリマーを含むポリエステル、ポリアリーレンエーテル、液晶ポリマー、ポリフェニレンエーテル、アミン、およびこれらの組み合わせが含まれる。これらのうち、ポリイミドが最も好ましい。本発明の他の実施形態では、ポリマーフィルムおよびポリマー基板が同じ

ポリマーを含む。

【0018】

ポリイミドは、高い耐電圧、適切な絶縁特性および高い軟化点を有し、多くの化学物質に対して不活性であるため、ポリマーフィルムとして好ましい。好ましいのは約160～約320のガラス転移温度(T_g)を有するポリイミドであり、約190～約270のガラス転移温度を有するものが好ましい。ポリマーフィルムは、好ましくは約2μm～約100μm、より好ましくは約5μm～約50μmの厚さを有する。

【0019】

適切な溶液を基板上にコートし乾燥させることにより、ポリマーフィルムをポリマー基板に塗布することができる。溶液は、ポリマー前駆体、前駆体およびポリマーの混合物またはポリマーのみのものと、有機溶媒との混合物からなっているてもよい。各溶液に単一溶媒を用いることが好ましい。有用な溶媒には、アセトン、メチル・エチルケトン、N-メチルピロリドン、およびこれらの混合物が含まれる。最も好ましい単一溶媒は、N-メチルピロリドンである。ポリマー溶媒の溶液は、一般に約5,000～約35,000センチポアズの範囲の粘度を有し、好ましい粘度は15,000～27,000センチポアズの範囲である。この溶液は、約10重量%～約60重量%のポリマー、より好ましくは約15重量%～約30重量%のポリマーを含み、溶液の残りの部分は1種または複数の溶媒とすることができる。塗布後、溶媒を蒸発させて、基板上にポリマーフィルムを残す。あるいは、ポリマーの薄いシートを、加熱および加圧した状態で基板の上に張り合わせてもよい。他の実施形態では、溶融した多量のポリマー材料を基板の上に押出コートすることができる。

10

20

【0020】

任意選択で、ポリマーフィルムに充填材を混合することができる。好ましい充填材には、セラミックス、窒化ホウ素、シリカ、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムストロンチウム、石英、ガラスビーズ(微小球)、酸化アルミニウム、非セラミック充填材、およびこれらの組み合わせが包括的に含まれる。充填材を混合する場合、充填材は、好ましくはフィルムの重量で約5%～約80%、より好ましくはフィルムの重量で約10%～約50%の量だけ存在させる。

【0021】

次に、その上にポリマーフィルムを形成した基板表面に、金属箔を張り合わせる。張り合わせは、オートクレーブによる張り合わせ、真空式液圧プレス、非真空式液圧プレス、または熱間圧延による張り合わせによって実施することが好ましい。ADARA(商標)プレスを用いて張り合わせを行うことも可能であり、これは、箔に電流を流してポリマーフィルムを軟化させるのに十分な量だけ金属箔を加熱すること、およびポリマーフィルムを基板に付着させることを含む。真空プレスを用いる場合、張り合わせを、最低でも約275で約5～30分間実施することが好ましい。プレスは、少なくとも水銀柱28インチの真空状態にして、約150psiの圧力で維持することが好ましい。

30

【0022】

本発明のプリント回路基板支持材に好ましい金属箔は、銅、亜鉛、真鍮、クロム、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、鉄、金、銀、チタン、ならびにこれらの組み合わせおよび合金を含む。金属箔が銅を含むことが最も好ましい。銅箔は、当技術分野で周知のように、銅を溶液から回転金属ドラム上に電着させることによって製造することが好ましい。金属箔の厚さは、好ましくは約3μm～約200μm、より好ましくは約5μm～約50μmである。あるいは、展伸した銅箔を用いることもできる。しかし實際上、圧延処理は厚さが18μm以上の箔の製造に限られる。

40

【0023】

マイクロエッチング、光沢面上で電解処理をして粗い銅堆積物を形成すること、および/またはつや消し面上で電解処理をして表面上または表面内に金属または合金の微小コブ(nodule)を析出させることなどにより、金属箔の一方または両方の面を任意選択で粗化することができる。このコブは銅または銅合金であることが好ましく、ポリマーフ

50

イルムの密着性を高める。箔表面の微細構造は、M a h r F e i n p r u e f C o r p o r a t i o n (C i n c i n n a t i , O h a i o) から市販されている P e r t h o m e t e r m o d e l M 4 P、または S 5 P などの表面粗さ計で測定することができる。凹凸のある表面の粒状構造のトポグラフィ測定は、I n s t i t u t e f o r I n t e r c o n n e c t i n g a n d P a c k a g i n g C i r c u i t s (2 1 1 5 S a n d e r s R o a d , N o r t h b r o o k , I l l i n o i s 6 0 0 6 2) の工業規格 I P C - T M - 6 5 0 S e c t i o n 2 . 2 . 1 7 に従って行う。平均粗さ (R a) が約 1 ~ 約 1 0 μm の範囲、および平均高低差 (R z) が約 2 ~ 約 1 0 μm の範囲の粗さパラメータを示す、凹凸を有する表面構造が生成するように表面処理を行う。

10

【 0 0 2 4 】

任意選択の箔の光沢面の粗化は、R a が約 1 ~ 約 4 μm 、好ましくは約 2 ~ 約 4 μm 、最も好ましくは約 3 ~ 約 4 μm の範囲の粗さパラメータを示す、凹凸を有する表面構造が生成するように実施することが好ましい。R z の値は、約 2 ~ 約 4 . 5 μm 、好ましくは約 2 . 5 ~ 約 4 . 5 μm 、より好ましくは約 3 ~ 4 . 5 μm の範囲である。

【 0 0 2 5 】

任意選択の箔のつや消し面の粗化は、R a が約 4 ~ 約 1 0 μm 、好ましくは約 4 . 5 ~ 約 8 μm 、最も好ましくは約 5 ~ 約 7 . 5 μm の範囲の粗さパラメータを示す、凸凹を有する表面構造が生成するように実施することが好ましい。R z の値は、約 4 ~ 約 1 0 μm 、好ましくは約 4 ~ 約 9 μm 、より好ましくは約 4 ~ 7 . 5 μm の範囲である。

20

【 0 0 2 6 】

任意選択の箔の光沢面上への銅の析出は、平均の R a 値が 2 μm 以上を示すように、約 2 ~ 約 4 . 5 μm の厚さの銅の析出物を生成させることが好ましい。任意選択のつや消し面上へのコブ析出物は、約 4 ~ 約 7 . 5 μm の R a 値を有することが好ましい。金属または合金の微小コブの大きさは、約 0 . 5 μm である。所望の場合には、微小コブとして、例えば亜鉛、インジウム、スズ、コバルト、真鍮、青銅など、他の金属を析出させてもよい。この方法は、特許文献 7 により詳細に記載されている。

【 0 0 2 7 】

【特許文献 7】 米国特許第 5 , 6 7 9 , 2 3 0 号

【 0 0 2 8 】

本発明の好ましい実施形態では、光沢面の最小限の引きはがし強さが約 0 . 7 k g / リニア c m であることが好ましく、好ましくは約 0 . 7 k g / リニア c m ~ 約 1 . 6 k g / リニア c m、より好ましくは約 0 . 9 k g / リニア c m ~ 約 1 . 6 k g / リニア c m である。つや消し面は最小限の引きはがし強さが約 0 . 9 k g / リニア c m のであることが好ましく、好ましくは約 0 . 9 k g / c m ~ 約 2 k g / リニア c m、より好ましくは約 1 . 1 k g / リニア c m ~ 約 2 k g / リニア c m である。引きはがし強さは、工業規格 I P C - T M - 6 5 0 S e c t i o n 2 . 4 . 8 R e v i s i o n C に従って測定する。

30

【 0 0 2 9 】

本発明の他の実施形態では、金属箔をポリマーフィルム上に張り合わせる前に、任意選択で、金属箔のいずれの面上にも薄金属層を電解析出させることができる。金属箔をポリマーフィルムに張り合わせた後、任意選択で薄金属層をポリマーフィルムと反対側の箔の表面上に、コーティング、スパッタリング、蒸発、または箔層上への張り合わせによって配置することができる。好ましくは、任意選択の薄金属層は薄いフィルムであり、またニッケル、スズ、パラジウム白金、クロム、チタン、モリブデン、またはこれらの合金など、選択された材料を含む。薄金属層がニッケルまたはスズを含むことが最も好ましい。薄金属層は、好ましくは約 0 . 0 1 μm ~ 約 1 0 μm 、より好ましくは約 0 . 2 μm ~ 約 3 μm の厚さを有する。

40

【 0 0 3 0 】

その結果得られる積層体は、ポリマー層の厚さおよび基板表面の除去量によって大きく

50

異なる引きはがし強さを有する。例えば、少なくとも4ポンド/インチの適当な引きはがし強さを有する積層体を得るためには、基板表面から少なくとも0.45 μmを除去する必要がある。

【0031】

コートされた基板上に金属箔を張り合わせた後、次のステップは、金属箔、または金属箔と任意選択の薄金属層の一部を選択的にエッチング除去して、箔内または箔と任意選択の薄金属層内に、回路の並びおよび空間のエッチングパターンを形成することである。このエッチングパターンは、フォトレジスト組成物を用いる周知のフォトリソグラフィ技術によって形成される。まず、金属箔または任意選択の薄金属層の上にフォトレジストを堆積させる。フォトレジスト組成物は、ポジ型に作用するものでもネガ型に作用するものでもよく、一般に市販されている。適切なポジ型フォトレジストは当技術分野では周知であり、o-キノンジアジド系放射増感剤が含むことができる。o-キノンジアジド系増感剤には、特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、および特許文献14に記載されているo-キノン-4-または-5-スルホニル-ジアジドが含まれる。o-キノンジアジドを用いる場合、好ましい結合樹脂には、水不溶性の結合樹脂、アルカリ水溶液に可溶な結合樹脂、または膨潤可能な結合樹脂が含まれ、ノボラックが好ましい。適切なポジ型の光誘電性樹脂は、例えばShipley Inlineフォトレジストの他、Clariant Corporation (Somerville, New Jersey)からのAZ-P4620という商標のものなど、商業的に入手することができる。ネガ型フォトレジストも広く市販されている。

10

20

【0032】

【特許文献8】米国特許第2,797,213号

【特許文献9】米国特許第3,106,465号

【特許文献10】米国特許第3,148,983号

【特許文献11】米国特許第3,130,047号

【特許文献12】米国特許第3,201,329号

【特許文献13】米国特許第3,785,825号

【特許文献14】米国特許第3,802,885号

【0033】

次いで、フォトレジストを、可視光、スペクトルの紫外領域または赤外領域などの化学線に、マスクを通してイメージ通りに露光するか、もしくは電子ビーム、イオンまたは中性子ビーム、あるいはX線の放射によって走査する。化学線は、例えばレーザーからの光など干渉光の形で非干渉光の形でよい。次いで、フォトレジストを、例えばアルカリ水溶液など適切な溶媒を用いてイメージ通りに現像し、それによって下層の金属箔または任意選択の薄金属層の一部を露出させる。

30

【0034】

その後、露出した下層の金属箔または任意選択の薄金属層の部分は、酸エッチングまたはアルカリエッチングなど、周知のエッチング技術によって除去されるが、残存するフォトレジストの下にある部分は除去されない。適切なエッチャントには、(ニッケルのエッチングに好ましい)塩化第二銅、(スズのエッチングに好ましい)硝酸などの酸性溶液が包括的に含まれる。また、塩化第二鉄または硫酸過水(硫酸を含む過酸化水素)も好ましい。適切なエッチャントには、塩化アンモニウム/水酸化アンモニウムなどのアルカリ溶液も包括的に含まれる。

40

【0035】

任意選択の薄金属層が含まれる場合には、このステップにより、金属箔のエッチング除去された薄金属層の部分の下にある部分が露出する。このパターン形成された薄金属層は、次に金属箔をエッチングするための高品質のエッチングマスクとして役立つ。薄金属層をエッチングした後、次のステップは、露出した下層の金属箔の部分をエッチングによって除去して、ポリマーフィルムのエッチングされた金属箔の下にある部分を露出させることであるが、金属箔の任意選択の薄金属層が除去されていない部分の下にある部分は除去

50

されない。

【0036】

任意選択の薄金属層を含まない場合には、金属箔が直接エッチングされて、ポリマーフィルムのエッチング除去された金属箔の下にある部分が露出する。次いで、積層体を洗浄し、乾燥させてもよい。この結果、優れた解像度と均一性、適切な耐熱性、ならびに優れた層間密着性を有するプリント回路基板が得られる。

【0037】

回路の並びおよび空間を金属箔でエッチングした後、任意選択で、残存するフォトレジストを適切な溶媒を用いて取り除くか、または周知のアッシング技術でアッシングすることによって除去することができる。フォトレジストは、任意選択の薄金属層のエッチング後、金属箔のエッチング前に除去することもできる。

10

【0038】

本発明の他の実施形態では、上述の処理を基板の反対側の面で繰り返してもよい。この実施形態では、基板の互いに反対側にある2つの面を上述の技術でエッチングし、エッチングされたそれぞれの表面の上にポリマーフィルム材料の層をコートするか、または張り合わせ、続いてそれぞれのポリマーフィルムの上に金属箔の層を張り合わせることができる。次いで、それぞれの金属箔の層を任意選択の薄金属層を用いることを含めた上述の技術によってパターン形成しエッチングすることができる。

【0039】

以下の非限定的な例は、本発明を例示するためのものである。

20

【実施例1】

【0040】

ポリイミドフィルム基板を、酸素(O_2)とテトラフルオロメタン(CF_4)のガス混合物で7%の CF_4 を含む、多価のプラズマのエッチャントを用いてプラズマ処理する。プラズマのエッチャントは、フィルム表面に正および負に帯電した活性種を衝突させて、フィルム表面上の不純物の分解を引き起こし、フィルム表面をアブレートする。このエッチングするステップは、フィルム表面から約0.7 μm の材料を除去する。続いて、エッチングされた表面をポリイミドの連続層でコートして、層の厚みを8 μm にする。次いで、コートされた基板および銅箔の層を、真空プレス中で少なくとも水銀柱28インチの真空状態において、約275 で約30分間張り合わせ、約150 p s iの圧力で維持する。得られる積層体は、約4ポンド/インチの引きはがし強さを有する。

30

【実施例2】

【0041】

ポリイミド基板を、酸素(O_2)とテトラフルオロメタン(CF_4)のガス混合物からなり、7%の CF_4 を含むエッチャントを用いて、実施例1と同様の条件でプラズマ処理する。ただし、エッチングするステップは、フィルム表面から約0.475 μm の材料を除去するように実施する。実施例1のように、エッチングした表面をポリイミドフィルムでコートし、コートした基板に銅箔を張り合わせると、得られる積層体は、約4.5ポンド/インチの引きはがし強さを示す。

【実施例3】

40

【0042】

(比較) CF_4 を3%だけ含むエッチャントを用いて実施例1を繰り返す。ただし、エッチングするステップにフィルム表面から約0.7 μm の材料を除去するという制限を設けず、エッチングするステップを約15分間継続する。その結果、引きはがし強さが低下した、オーバーエッチングされた積層体を得られる。この積層体の15分後の引きはがし強さは、わずか約0.5ポンド/インチである。

【実施例4】

【0043】

実施例1を繰り返す。ただし、エッチングされた基板をわずか8 μm のポリイミド層でコートするのではなく、12 μm のポリイミドのコーティングを施す。この結果得られる

50

積層体は、約 7 ポンド / インチの引きはがし強さを示す。

【実施例 5】

【0044】

実施例 1 を繰り返す。ただし、エッチングされた基板をわずか 8 μm のポリイミド層でコートするのではなく、30 μm のポリイミドのコーティングを施す。この結果得られる積層体は、約 9 ポンド / インチの引きはがし強さを示す。

【実施例 6】

【0045】

実施例 1 と同様のエッチング条件を用いて、25 μm のポリイミド基板の両面でエッチングを行う。エッチングされたそれぞれの表面を 12 μm のポリイミド層でコートし、続いて実施例 1 と同様の条件で、基板の互いに反対にある面上のそれぞれのポリイミド層の上に銅箔を張り合わせる。得られる積層体は約 50 μm のポリイミド誘電体であり、7 ポンド / インチを超える引きはがし強さを有する。

10

【実施例 7】

【0046】

25 μm のポリイミド基板を、約 47 の 12 重量 % の NaOH 水溶液にフィルムを通すことによって化学的にエッチングし、続いて 5 % 硫酸で中和し、最後に脱イオン水で洗浄する。その後、基板を 5 μm のポリイミドでコートする。次いで、実施例 1 と同様の条件で、コートした基板に 9 μm の銅箔を張り合わせる。得られる積層体は、6 ポンド / インチの引きはがし強さを有する。

20

【実施例 8】

【0047】

(比較) エッチングされていない 25 μm のポリイミド基板を、5 μm のポリイミドでコートする。実施例 1 と同様の条件で、コートした基板に 9 μm の銅箔を張り合わせる。その結果、積層体の引きはがし強さは、わずか約 0.5 ポンド / インチになる。

【0048】

本発明を、好ましい実施形態を参照して具体的に示し記載したが、本発明の趣旨および範囲を逸脱することなく様々な変更および修正を加えることが可能であることが、当業者には容易に理解されよう。特許請求の範囲は、記載した実施形態、先に論じたこれらの代替形態、およびこれらと同等のものすべてを包含するものと解釈すべきものである。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/11801
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H05K3/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H05K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 806 432 A (EGUCHI ET AL.) 21 February 1989 (1989-02-21)	1,2,4-6, 8-10,12, 14-17, 21,26,27
Y	claims; examples	28-34
Y	--- US 5 679 230 A (FATCHERIC ET AL.) 21 October 1997 (1997-10-21) cited in the application column 1, line 11 - line 33 column 4, line 59 - column 5, line 46 ---	28-30
A	EP 0 442 197 A (MACDERMID INC) 21 August 1991 (1991-08-21)	27-29
Y	abstract; example 1 --- -/--	31,32,34
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 August 2002		21/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mes, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No

PCT/US 02/11801

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 382 101 A (POLAK) 3 May 1983 (1983-05-03) cited in the application examples	1,11,14, 15,17,21
Y	---	23,24,33
X	US 5 089 346 A (IMAZUMI ET AL.) 18 February 1992 (1992-02-18) column 7, line 2 -column 8, line 15; examples	1,2,4-6, 8,9,11, 13-18, 21,22,26
Y	---	23,24
X	US 4 634 631 A (GAZIT ET AL.) 6 January 1987 (1987-01-06) column 6, line 16 - line 45; claims; figures	1-3,5-7, 11, 14-20, 26,27
X	US 4 765 860 A (UENO ET AL.) 23 August 1988 (1988-08-23) examples	1,2,4-6, 8,11,12, 14-17,21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 542 (E-1290), 12 November 1992 (1992-11-12) & JP 04 207097 A (NITTO DENKO CORP), 29 July 1992 (1992-07-29) abstract	1,2,4, 14-16,21
X	DATABASE WPI Week 200121 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-385122 XP002209137 & JP 04 282844 A (TORAY IND INC), 7 October 1992 (1992-10-07) abstract	1,2,4, 11, 13-15,21
X	DATABASE WPI Week 200118 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-172004 XP002209138 & JP 2000 289165 A (KANEKA CORP), 17 October 2000 (2000-10-17) abstract	1,2,4-9, 11, 13-15,21
A	US 4 923 718 A (IIDA ET AL.) 8 May 1990 (1990-05-08) column 15, line 27 - line 36; claims	1,4,6,8, 10,11,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 02/11801

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4806432	A	21-02-1989	JP 1871911 C	26-09-1994
			JP 5082996 B	24-11-1993
			JP 62122193 A	03-06-1987
			JP 62122192 A	03-06-1987
			DE 3677714 D1	04-04-1991
			EP 0223716 A2	27-05-1987
US 5679230	A	21-10-1997	NONE	
EP 0442197	A	21-08-1991	US 5037482 A	06-08-1991
			CA 2029087 A1	17-08-1991
			EP 0442197 A2	21-08-1991
			JP 4218686 A	10-08-1992
US 4382101	A	03-05-1983	US 4337279 A	29-06-1982
			CA 1178240 A1	20-11-1984
			DE 3272651 D1	25-09-1986
			EP 0057374 A2	11-08-1982
			ES 508979 D0	16-11-1982
			ES 8301254 A1	16-02-1983
			JP 1370141 C	25-03-1987
			JP 57164132 A	08-10-1982
			JP 61034513 B	08-08-1986
US 5089346	A	18-02-1992	DE 69016477 D1	16-03-1995
			DE 69016477 T2	20-07-1995
			EP 0389951 A2	03-10-1990
			JP 3205474 A	06-09-1991
			US 5171826 A	15-12-1992
US 4634631	A	06-01-1987	DE 3623873 A1	19-02-1987
			FR 2584886 A1	16-01-1987
			GB 2177654 A , B	28-01-1987
			IT 1196486 B	16-11-1988
			JP 62025487 A	03-02-1987
US 4765860	A	23-08-1988	JP 59218789 A	10-12-1984
			CA 1211227 A1	09-09-1986
			DK 222084 A	05-11-1985
			EP 0124847 A2	14-11-1984
			KR 9105977 B1	09-08-1991
JP 04207097	A	29-07-1992	NONE	
JP 4282844	A	07-10-1992	JP 3151840 B2	03-04-2001
JP 2000289165	A	17-10-2000	NONE	
US 4923718	A	08-05-1990	JP 2537356 B2	25-09-1996
			JP 63224767 A	19-09-1988
			JP 1097638 A	17-04-1989
			JP 63299925 A	07-12-1988
			JP 2118635 C	06-12-1996
			JP 8022587 B	06-03-1996
			JP 63299926 A	07-12-1988
			JP 1071747 A	16-03-1989
			JP 2552502 B2	13-11-1996
			JP 1071745 A	16-03-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 02/11801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4923718	A	JP 2698868 B2	19-01-1998
		JP 2004524 C	20-12-1995
		JP 7025911 B	22-03-1995
		JP 63097637 A	28-04-1988
		DE 3784162 D1	25-03-1993
		DE 3784162 T2	27-05-1993
		EP 0285669 A1	12-10-1988
		WO 8802761 A1	21-04-1988
		US 5102722 A	07-04-1992

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH, GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,R U,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 アンドレサキス ジョーン エー

アメリカ合衆国 ニューヨーク 12065, クリフトン パーク, ロングウッド ドライブ 6
0

(72)発明者 ハーリック ウェンディ

アメリカ合衆国 ニューヨーク 12065, クリフトン パーク, キャボット ウエイ 22

Fターム(参考) 4F100 AB01C AB02C AB04C AB10C AB12C AB13C AB16C AB17C AB18C AB24C
AB25C AB31C AB33C AK01A AK01D AK41A AK41B AK49A AK49B BA03
BA04 BA07 BA10A BA10C BA10D DD07 EJ15A EJ42 EJ61A GB43
JK06 YY00B YY00C
5E343 AA15 AA16 AA18 AA22 BB34 BB38 BB39 BB44 BB48 BB52
BB67 CC43 CC62 CC63 DD76 EE36 EE37 ER12 GG02