

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、積層体、多層プリント配線板及び多層フレキシブル配線板並びにその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、積層体、多層プリント配線板及び多層フレキシブル配線板並びにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、ボンディングシート、プリント配線板用保護絶縁膜、プリント配線板用基材としては、耐熱性に優れるポリイミドが用いられるようになってきている。また、電子・電気機器の薄型・小型化に伴い、プリント配線板においては、電子部品などを高密度に実装することが要求されている。このため、プリント配線板の導電層間を高密度に導通させることができる加工が必要とされている。

[0003] 一般的にプリント配線板の製造工程においては、NCドリリング、プラズマエッチング、レーザドリリング、パンチングなどでビアホールやスルーホールを形成し、形成したビアホールやスルーホールにメッキを施して導電層間を導通させる。しかしながら、微細加工を行う場合に用いられるレーザドリリングでは、ビアホールやスルーホールを1穴ずつ形成する必要がある。このため、ロール・ツー・ロール法による連続生産が困難になると共に、コストダウンや生産性向上の面でも大きな障害となっている。

[0004] 一方で、化学エッチングによって層間絶縁膜として用いられるポリイミドを溶解除去してビアホールやスルーホールを形成する提案もなされている。しかしながら、化学エッチングは、ロール・ツー・ロール法による加工に適している一方、ポリイミドの化学エッチングにはヒドラジンなどの強い還元剤を使用しなければならず、普及の妨げとなっている。

[0005] また、一般的にポリイミドは、プリント配線板の製造工程で一般的に用い

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-260907号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

られている水酸化ナトリウム溶液に対する溶解性が低い。このため、化学エッチングのエッチング速度が十分ではなく、コストダウンや生産上の面で大きな障害となっている。アルカリ溶液に対する溶解性を向上するべく、アルカリ溶解性の官能基を有するポリイミドとオキサゾリン化合物とを用いた接着性組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0007] しかしながら、特許文献1記載の接着性組成物は、ポリイミドのアルカリ溶解性の官能基とオキサゾリン化合物との架橋反応が低温で進行する。このため、特許文献1の接着性組成物の溶液を塗布して樹脂組成物を設けた後、当該樹脂組成物層から溶媒を除去する際に加熱で熱可塑性樹脂とオキサゾリン化合物とが反応してアルカリ溶解性が低下し、エッチング速度が低下する問題がある。

[0008] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、アルカリ加工性、プレス時の埋め込み性、耐熱性、屈曲性、絶縁信頼性及び導電層との密着性などに優れた樹脂組成物層及び樹脂硬化物層が得られる樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、樹脂組成物を備えた積層体及び多層プリント配線板を提供することを目的とする。また、本発明は、めっきの薄付け可能な多層プリント配線板を提供することを目的とする。また、本発明は、折り曲げ実装性が良好で、配線回路及びビアホール上の樹脂組成物層の平滑性に優れた多層フレキシブル配線板及びその製造方法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

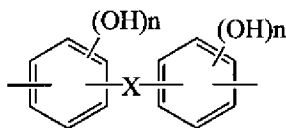
[0009] 本発明に係る樹脂組成物は、(A) 酸性官能基を有するポリイミドと、(

B) 酸性官能基と反応する官能基を有する化合物と、を含む樹脂組成物であって、(a) 前記樹脂組成物の、90℃、10分の熱履歴後における45℃での3質量%水酸化ナトリウム水溶液への溶解速度が、熱履歴前を1として0.95以上であり、(b) 前記樹脂組成物の、180℃、60分の熱履歴後における45℃での3質量%水酸化ナトリウム水溶液への溶解速度が0.001 $\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上0.02 $\mu\text{m}/\text{秒}$ 以下であり、(c) 前記樹脂組成物の、180℃、60分の熱履歴後に40℃で2週間保持した際のブリードアウト量が50 mg/m^2 以下であり、且つ、(d) 熱重量分析(TG)により、40℃から10℃/分の昇温条件で測定した260℃における熱重量減少が2.0%以下である、ことを特徴とする。

[0010] 本発明に係る樹脂組成物は、(A-1) フェノール性水酸基を有するポリイミドとして下記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドと、(B-1) オキサゾリン化合物と、を含むことを特徴とする。

[化1]

一般式(1)



(式(1)中、Xは、単結合又は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表し、nは、1から4の整数を表す。)

[0011] 本発明に係る多層プリント配線板は、第1導電層と、前記第1導電層の表面上に設けられた樹脂組成物層と、前記樹脂組成物層の表面上に設けられた第2導電層と、を具備する積層体において、前記第2導電層の一部を除去して開口部を形成し、前記開口部が形成された前記第2導電層をマスクとして、前記開口部に露出した前記樹脂組成物層を、アルカリ溶液を用いたエッチングにより除去して前記第1導電層の一部が露出するように前記樹脂組成物層に形成したビアホールを形成し、前記ビアホールの内部を含む前記第2導電層の表面にめっきを施して得られる多層プリント配線板であって、前記ビアホールの垂直断面を観察した場合、前記第2導電層の前記開口部内側の端

面から、前記ビアホールの前記第2導電層側の端部までの水平距離 x が、 $-30\mu\text{m}$ 以上 $0\mu\text{m}$ 以下であり、前記第2導電層の前記開口部内側の端面から、前記ビアホールの前記第1の導電層側の端部までの水平距離 y が、 $-10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、前記ビアホールの垂直断面のT O FーS I M S測定において、前記ビアホールの側壁面を形成する前記樹脂組成物層のうち、前記アルカリ溶液が含有するアルカリ金属イオンの残存濃度総量が 50ppm 以上である樹脂変性部分の前記側壁面から水平方向の厚み T が $10\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。

[0012] 本発明に係る多層フレキシブル配線板は、外層導電層と、前記外層導電層の表面上に設けられた単一の樹脂硬化物層とを備えた外層基板を、配線回路又はビアホールが形成された両面フレキシブル基板からなるコア基板に、前記コア基板の表面側に前記樹脂硬化物層が配置されるように積層して形成される多層フレキシブル配線板であって、前記外層導電層の一部を除去してフレキシブル部が形成されており、前記フレキシブル部において前記多層フレキシブル配線板を曲率 $R0.5\text{mm}$ で屈曲させたときの反発力が $0.001\sim0.5\text{N/mm}$ であり、前記コア基板に形成された前記配線回路上、又は、前記ビアホールの開口部上における前記樹脂硬化物層の表面凹凸量が $5\mu\text{m}$ であり、前記樹脂硬化物層の表面における、 180°C 、 60 分の熱履歴後に 40°C で2週間保持した際のブリードアウト量が 50mg/m^2 以下であり、且つ、前記配線回路上における前記樹脂硬化物層の厚さが $5\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

[0013] 本発明に係る多層フレキシブル配線板の製造方法は、外層導電層と、前記外層導電層の表面上に設けられた樹脂組成物層と、を備えた外層基板を、配線回路及びビアホールが形成された両面フレキシブル基板からなるコア基板に、前記樹脂組成物層が前記コア基板の表面側に配置されるように、重ね合わせる工程と、重ね合わせた前記外層基板及び前記コア基板を所定の積層条件で加熱及び加圧して積層する工程と、を具備する多層フレキシブル配線板の製造方法であって、前記外層基板及び前記コア基板を積層する工程におい

て、補強材と一体化したラバー基材を有する加圧及び加熱が可能な真空積層装置を用いること、且つ、前記積層条件が、 70°C 以上 180°C 以下、 0.3 MPa 以上 3 MPa 以下であるときの、前記外層導電層周辺からの樹脂フロ一量が 0.001 mm 以上 1 mm 以下であることを特徴とする。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、アルカリ加工性、プレス時の埋め込み性、耐熱性、屈曲性、絶縁信頼性及び導電層との密着性などに優れた樹脂組成物、樹脂組成物溶液、積層体及び多層プリント配線板を提供することができる。
- [0015] また、本発明によれば、めっきの薄付けが可能な多層プリント配線板を提供することができる。
- [0016] また、本発明によれば、折り曲げ実装性が良好で、配線回路及びビアホール上の樹脂組成物層の平滑性に優れた多層フレキシブル配線板を提供することができる。
- [0017] また、本発明によれば、樹脂組成物層の表面平滑性を改善できる多層フレキシブル配線板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本実施の形態に係る両面フレキシブル配線板の製造方法の各工程を示す断面概略図である。
- [図2]本実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法の各工程を示す断面概略図である。
- [図3]第2の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法におけるビアホール形成の各工程を示す断面概略図である。
- [図4]第2の実施の形態に係る配線板を示す一部概略断面図である。
- [図5]第2の実施の形態に係る配線板におけるビアホールを示す断面概略図である。
- [図6]第3の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板を示す断面概略図である。
- [図7]第4の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造工程を示す断面

概略図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の一実施の形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について、添付図面を参照して詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0020] 本実施の形態に係る配線板の製造方法について、添付図面を参照して詳細に説明する。まず、図1を参照して両面フレキシブル配線板10の製造方法について説明する。図1は、本実施の形態に係る両面フレキシブル配線板の製造方法の各工程を示す断面概略図である。この両面フレキシブル配線板10の製造方法においては、積層体11を用いる（図1A参照）。この積層体11は、導電層12a（例えば、銅箔F2-WS（ $12\mu\text{m}$ ））と、この導電層12a上に設けられ、本実施の形態に係る、上述のアルカリ可溶性樹脂を含有する樹脂組成物を含む樹脂組成物層14（例えば、厚さ $12.5\mu\text{m}$ ）と、を備える。

[0021] 積層体11は、導電層12a上に有機溶媒に溶解させた本実施の形態に係る樹脂組成物を塗布してから、 95°C にて12分間加熱して樹脂組成物層14に含まれる有機溶媒を乾燥して除去することにより製造される。

[0022] 次に、積層体11の樹脂組成物層14に導電層12bを、例えば、 100°C にて1分間、4MPaの条件で真空プレスする方法により、積層体13を得る（図1B参照）。次に、積層体13の導電層12a、12b上に感光性のレジスト層を形成し、レジスト層の露光・現像及び導電層12a、12bのエッチングにより、導電層12a、12bの一部を除去してコンフォーマルマスクを形成する。次に、コンフォーマルマスクを介して導電層12a、12bのエッチング部位に露出した樹脂組成物層14をアルカリ溶液により溶解除去してスルーホール15を形成すると共に、レジスト層を剥離する（図1C参照）。

[0023] 次に、酸洗浄をしてから硬化乾燥炉を用いて、例えば、 180°C にて1時

間加熱することにより、樹脂組成物層 1 4 を熱硬化して樹脂硬化物層 1 6 とする。

[0024] 次に、スルーホール 1 5 の内壁に、カーボンブラックを付着させた後で電解メッキを施すなどの方法により、導電層 1 2 a, 1 2 b 間を電氣的に接続する。次に、サブトラクティブ法などにより導電層 1 2 a, 1 2 b をパターンニングして回路形成を行うことにより、両面フレキシブル配線板 1 0 を製造する（図 1 D 参照）。

[0025] 次に、図 2 を参照して多層フレキシブル配線板 1 の製造方法について説明する。図 2 は、本実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法の各工程を示す断面概略図である。この多層フレキシブル配線板 1 の製造方法においては、図 1 に示した製造方法により得られた両面フレキシブル配線板 1 0 を使用する（図 2 A 参照）。なお、ここでは、市販の両面銅張積層板（エスパネックス M（登録商標）：絶縁層の厚さ $25\ \mu\text{m}$ 、新日鉄化学社製）を用いてもよい。この両面フレキシブル配線板 1 0 は、樹脂硬化物層 1 6 と、樹脂硬化物層 1 6 の両主面上に設けられた一对の導電層（銅箔） 1 2 a, 1 2 b とを備える。

[0026] まず、導電層 1 2 a, 1 2 b 上に外層基板 2 1 a, 2 1 b を積層する（図 2 B 参照）。この外層基板 2 1 a, 2 1 b は、導電層 2 2 a, 2 2 b（銅箔：F 2 -WS（ $18\ \mu\text{m}$ ）、古河サーキットフォイル社製）と、導電層 2 2 a, 2 2 b 上に本実施の形態に係る樹脂組成物及び有機溶媒を含む接着性樹脂ワニス塗布し、有機溶媒を除去して設けられた樹脂組成物層 2 3 a, 2 3 b とを備える。

[0027] 外層基板 2 1 a, 2 1 b は、例えば、 100°C にて 1 分間、 $4\ \text{MPa}$ の条件で真空プレスするなどの方法により、両面フレキシブル配線板 1 0 上に積層される。これにより、両面フレキシブル配線板 1 0 の導電層 1 2 a, 1 2 b 上に、それぞれ樹脂組成物層 2 3 a, 2 3 b が設けられると共に、これらの樹脂組成物層 2 3 a, 2 3 b 上に導電層 2 2 a, 2 2 b が順次積層される（図 2 C 参照）。

- [0028] この積層工程では、樹脂組成物層 23 a, 23 b の硬化が進まない程度の条件（例えば、100℃で2分程度）で加熱し、樹脂組成物層 23 a, 23 b を溶融させて、導電層 22 a, 22 b の回路パターン間に埋め込み、圧着する。また、両面フレキシブル配線板 10 に形成されたスルーホール 15 内の空孔は、あらかじめ電解めっき、導電性ペースト、穴埋め用絶縁樹脂で完全に塞いでもよいが、積層時に樹脂組成物層 23 a, 23 b で充填することもできる。その場合、プレス時の樹脂の溶融が不十分であると、孔内にボイドが発生する可能性がある。スルーホール 15 に樹脂を充填する際の難易度は、両面フレキシブル配線板 10 の総厚／孔径で定義されるアスペクト比に依存するが、本実施の形態に係る樹脂組成物においては、アスペクト比が 0.5 以上のスルーホール 15 内にも充填が可能である。
- [0029] 次に、導電層 22 a, 22 b 上に、感光性のレジスト層（不図示）を形成し、レジスト層の露光・現像及び導電層 22 a, 22 b のエッチングにより、導電層 22 a, 22 b の一部を除去してコンフォーマルマスクを形成する。次に、コンフォーマルマスクを介して導電層 22 a, 22 b のエッチング部位に露出した樹脂組成物層 23 a, 23 b をアルカリ溶液により溶解除去してビアホール 24 を形成すると共に、レジスト層を剥離する（図 2 D 参照）。
- [0030] 次に、硬化乾燥炉を用いて、例えば、180℃にて1時間加熱することにより、樹脂組成物層 23 a, 23 b を熱硬化して樹脂硬化物層 31 a, 31 b とする。
- [0031] 次に、ビアホール 24 の内壁の樹脂硬化物層 31 a, 31 b にめっきなどを施して、導電層 12 a と導電層 22 a との間、及び、導電層 12 b と導電層 22 b との間を電氣的に接続する。
- [0032] 次に、サブトラクティブ法などにより導電層 22 a, 22 b をパターンニングして回路形成を行う（図 2 E 参照）。次に、カバーコート 25 の形成などの表面処理を行い、多層フレキシブル配線板 1 を製造する（図 2 F 参照）。
- [0033] また、本実施の形態に係る樹脂組成物は、フレキシブル配線板の表面保護

膜として用いることができ、良好な絶縁特性が得られる。本実施の形態に係る表面保護膜は、上述した両面フレキシブル配線板 10 の導電層 12 a, 12 b や多層フレキシブル配線板 1 の導電層 22 a, 22 b 上に上記樹脂組成物の溶液を塗工・乾燥して設けた樹脂組成物層を熱硬化することにより得られる。また、この表面保護膜においては、熱硬化の前にアルカリ溶液で処理することにより、不要な表面保護膜を除去することもできる。

[0034] 本実施の形態に係る樹脂組成物を表面保護膜に用いる場合、表面保護膜の膜厚が $1\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。膜厚を $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることにより取り扱いが容易となり、 $50\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより折り曲げやすく組み込みが容易となるためである。

[0035] 本実施の形態に係る樹脂組成物によれば、アルカリ可溶性樹脂を含んでいるので、例えば、フレキシブルプリント配線板の製造工程における配線加工のドライフィルムの剥離のために汎用的に使用される水酸化ナトリウム水溶液を用いて、ブラインドビア又はスルーホールなどのビアホール加工が可能である。

[0036] しかしながら、本実施の形態に係る樹脂組成物を用いた配線板の製造方法においては、アルカリでビアホールを加工することが可能であるが、必ずしもこれに限定されず、従来技術であるドリル、レーザでの加工も可能である。

[0037] なお、以下の本実施の形態の説明において、単に「ビアホール」という場合には、貫通ビアホール、即ちスルーホール、及び、非貫通ビアホールが包含される。非貫通ビアホールには、外層から内層への接続に用いられるビアホールであるブラインドビアと、内層同士の接続に用いられるビアホールであるベリードビアとが包含される。

[0038] 以下、第 1 の実施の形態から第 4 の実施の形態について説明する。第 1 の実施の形態は、上述の本発明の実施の形態に係る配線板の製造方法において、樹脂組成物層 14, 23 a 及び 23 b に好適に用いることが可能な樹脂組成物に関する。

[0039] 第2の実施の形態は、無電解銅めっきの更なる薄付けが可能なビアホール形成技術に関する。

[0040] 第3の実施の形態は、チップ実装、折り曲げ実装性が良好である配線回路上及びビアホール上での樹脂組成物層の平滑性に優れた低反発の多層フレキシブル配線板に関する。

[0041] 第4の実施の形態は、樹脂組成物層23a, 23bの表面平滑性を改善するためのプレス方法に関する。

[0042] (第1の実施の形態)

近年、携帯電話などの電子機器の高機能化及び軽量化に伴い、電子機器に用いられるフレキシブルプリント基板の薄型化や部品実装などの高機能化が進められている。フレキシブルプリント基板の製造工程においては、エポキシ系樹脂などの接着剤を高弾性のポリイミドフィルムに貼り合わせたものなどが用いられている。

[0043] しかし、エポキシ系の樹脂は、柔軟性、低反発性、難燃性が十分に得られないという問題を有している。それに加えて、エポキシ系樹脂は、反応性を有するため保存安定性に欠ける。また、エポキシ系樹脂を溶媒に溶解した樹脂組成物溶液を塗布した後溶媒乾燥工程やプレス工程などの加熱工程において、顕著に架橋反応が進行するため、配線間や、スルーホール及びビアホールへの埋め込み性が十分に得られない。埋め込み性は、フレキシブルプリント基板の薄型化に伴い特に重要となる。

[0044] 一方、従来の高弾性ポリイミドフィルムに関しては、反りの低減や高い耐熱性を実現できるが、単体では導電層に接着することができない。

[0045] また、熱可塑性ポリイミドに関しての開発も進められている。しかし熱可塑性ポリイミドは、硬化膜にするために架橋剤を添加する必要がある。架橋剤を添加した場合、エポキシ樹脂系と同様に低温で反応が進行し、プレス時に十分な埋め込み性が得られないという問題や、架橋反応時の副生物によるアウトガスの問題や、硬化後には屈曲性が得られない、などの問題が生じる。

[0046] 本発明者らは、酸性官能基を有する熱可塑性ポリイミドと前記反応性官能基と反応する特定の化合物を用いることで上記課題を解決できることを見出した。

[0047] 以下、本実施の形態の第1の実施の形態について説明する。なお、第1の実施の形態に係る樹脂組成物は、図1及び図2に示した樹脂組成物層14、23a及び23bに用いることができ、かつ、スルーホール15及びビアホール（ブラインドビア）24はアルカリ水溶液により形成することができるが、従来のドリル、レーザ加工での形成も可能である。

[0048] 第1の実施の形態に係る樹脂組成物は、（A）酸性官能基を有するポリイミドと（B）酸性官能基と反応する官能基を有する化合物と、を含む樹脂組成物であって、以下のパラメータ（a）～（d）を満たすものである。

[0049] （a）樹脂組成物の、90℃、10分の熱履歴後における45℃での3質量%水酸化ナトリウム水溶液への溶解速度が、熱履歴前を1として0.95以上である。

（b）樹脂組成物の、180℃、60分の熱履歴後における45℃での3質量%水酸化ナトリウム水溶液への溶解速度が0.001 $\mu\text{m}/\text{秒}$ ～0.02 $\mu\text{m}/\text{秒}$ である。

（c）樹脂組成物の、180℃、60分の熱履歴後に40℃で2週間保持した際のブリードアウト量が50 mg/m^2 以下である。

（d）樹脂組成物の、熱重量分析（TG）により、40℃から10℃/分の昇温条件で測定した260℃における熱重量減少が2.0%以下である。

[0050] 以下、第1の実施の形態に係る樹脂組成物のパラメータ（a）～（d）に関して説明する。

[0051] 上述した本実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造工程においては、図2Bに示すように、樹脂組成物層23a、23bをコア基板10に、例えば70～140℃で加熱プレスする。この際にコア基板10の導電層12a、12bの配線間やスルーホール15内にも樹脂組成物を完全に充填することが要求される。この加熱プレスの際、樹脂組成物の構成成分である（

A) 酸性官能基を有するポリイミドと、(B) 酸性官能基と反応する反応性官能基を有する化合物と、の間で反応が進行すると、樹脂組成物の流動性が顕著に低下し、埋め込み性が低下する。従って、プレス時の加熱では前記反応性官能基間の反応を抑制する必要がある。一方、樹脂組成物層 23 a, 23 b を、例えば 150~220℃で熱硬化して、樹脂硬化物層 31 a, 31 b を形成する。この際、(A) 酸性官能基を有するポリイミドと、(B) 酸性官能基と反応する官能基を有する化合物と、の間の反応が十分に活発であることが必要である。

[0052] (A) 酸性官能基を有するポリイミドと、(B) 酸性官能基と反応する官能基を有する化合物と、の反応性は、樹脂組成物のアルカリ溶解速度の低下具合で判断することが可能である。これにより、上述のプレス時の加熱による反応を抑制するという要件を、以下のように言い換えることができる。即ち、熱履歴後の樹脂組成物のアルカリ溶解速度を 1 とした場合、90℃、10 分の熱履歴後のアルカリ溶解速度比が 0.95 以上である。この熱履歴条件は、プレス時の加熱条件を想定している。樹脂組成物は、このパラメータ (a) を満足することにより、プレス時の埋め込み性が向上できる。

[0053] アルカリ溶解速度比は、同一の濃度及び温度及び塩基種の溶液でアルカリ溶解速度を測定することで算出することができる。本実施の形態では、45℃での 3 質量%水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルカリ溶解速度を算出する。このアルカリ水溶液を用いてあらかじめ銅箔などの基材上に塗工乾燥した樹脂組成物を準備し、事前に膜厚を測定した樹脂組成物にアルカリをスプレー噴射し、樹脂組成物が完全に除去されるまでの時間を測定することで、アルカリ溶解速度を算出することができる。

[0054] また、上述した本実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造工程においては、樹脂組成物層 23 a, 23 b 中の残存溶媒や副生物は、樹脂組成物層 23 a, 23 b の加熱硬化工程及びプリント配線板のはんだリフロー時において、アウトガスが発生する要因となる。アウトガスが発生した場合、導電層 12 a, 12 b, 22 a, 22 b と樹脂組成物層 23 a, 23 b との

間に層間剥離（デラミネーション）が発生する。このため、樹脂組成物層 23 a, 23 b は、アウトガスの発生を抑制するべく、残存溶媒を低減すると共に、加熱硬化時の副生物を抑制してアウトガスを低減する必要がある。

[0055] 以上のような観点から、第 1 の実施の形態に係る樹脂組成物は、後の熱硬化工程の温度条件である先述の 70℃から 220℃、及び、鉛フリーはんだ使用時に想定されるリフロー温度 260℃までの温度領域におけるアウトガスを低減したものであることが必要である。即ち、キュア前の熱重量分析による 40℃から 10℃/分の昇温条件で測定した 260℃における熱重量減少が 2.0%以下であることが必要である。樹脂組成物がこのパラメータ（d）を満足することにより、樹脂組成物層 23 a, 23 b 中の残存溶媒や副生物の揮発に基づくアウトガスの発生を低減できる。これにより、樹脂組成物層 23 a, 23 b の熱硬化工程やプリント配線板のはんだリフロー時におけるアウトガスの発生を低減できるので、銅箔 12, 22 と樹脂組成物層 23 a, 23 b との間のデラミネーションを低減でき、耐熱性が向上する。

[0056] また、第 1 の実施の形態に係る樹脂組成物は、180℃、1 時間で熱硬化した後の樹脂硬化物の状態において、45℃での 3 質量%水酸化ナトリウム水溶液に対するアルカリ溶解速度が 0.001 $\mu\text{m}/\text{秒}$ ～0.02 $\mu\text{m}/\text{秒}$ の範囲内であることが必要である。樹脂硬化物のアルカリ溶解速度が 0.02 $\mu\text{m}/\text{秒}$ 以下であることで、層間絶縁膜に要求されるアルカリ耐性を充分なものとすることができ、良好な絶縁信頼性を得ることができる。一方、樹脂硬化物のアルカリ溶解速度が 0.001 $\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上であることで、（A）酸性官能基を有するポリイミドと（B）酸性官能基と反応する官能基を有する化合物との間で形成される 3 次元架橋構造が適度な密度とすることができ、良好な屈曲性を得ることができる。上述の通り、樹脂組成物がこのパラメータ（b）を満足することで、本実施の形態に係る樹脂組成物を用いた樹脂硬化物層 31 a, 32 b のアルカリ耐性及び絶縁信頼性と屈曲性とを両立することが可能になる。これらの物性をより高いレベルで両立する観点から、樹脂硬化物のアルカリ溶解速度は、0.002 $\mu\text{m}/\text{秒}$ ～0.01 $\mu\text{m}/\text{秒}$

秒の範囲であることがより好ましい。

- [0057] 樹脂硬化物のアルカリ溶解速度は上述の方法で算出することができる。但し、樹脂硬化物はアルカリに難溶のため、最大1000秒間スプレーを噴射し、残存した樹脂硬化物の水分を乾燥除去したのちに再度膜厚を測定し、スプレー噴射前後の膜厚差から算出する。
- [0058] また、上述した本実施の形態に係る多層フレキシブル配線板1の製造工程を経て製造された、図2Fに示す多層フレキシブル配線板1の樹脂硬化物層31a, 31bにおいて、樹脂硬化物中の樹脂と相溶していない物質が経時で表面にブリードアウトする場合がある。その場合、ブリードアウトした成分が樹脂硬化物と導電層12a, 12bとの接着を阻害し、後工程の実装リフロー、サーマルサイクル試験などの熱負荷あるいは屈曲試験などの物理衝撃により、樹脂硬化物層31a, 31bと導電層12a, 12bと間で、デラミネーションが発生するおそれがある。
- [0059] 以上の観点で、第1の実施の形態に係る樹脂組成物から形成される樹脂硬化物は、ブリードアウトを低減したものである。即ち、樹脂組成物を180℃、60分の熱履歴後に40℃で2週間保持した際のブリードアウト量が50mg/m²以下であることが必要である。
- [0060] また、第1の実施の形態に係る樹脂組成物を用いてアルカリ加工によってビアホールを形成する場合、熱履歴前の状態において、45℃での3質量%水酸化ナトリウム水溶液に対するアルカリ溶解速度が0.10μm/sec以上であれば、まず、キュア前の樹脂組成物層23a, 23bをアルカリ溶液及び水洗により速やかに除去することができるので、キュア前のアルカリ加工性に優れた樹脂組成物層23a, 23bを実現できる。従って、多層フレキシブル配線板1の製造方法において、ビアホール24の形成が容易となる。また、内層の導電層12a, 12b上の樹脂残渣が低減でき、ビアホール24の接続信頼性を良好なものとすることができる。
- [0061] 本実施の形態における樹脂組成物においては、上記の第1の実施の形態に係るパラメータを全て満たしているため、プレス時の埋め込み性、耐熱性、

屈曲性、絶縁信頼性及び導電層との密着性に優れており、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、プリント配線板用保護絶縁膜、層間絶縁膜などの材料として好適に使用できる樹脂組成物を実現できる。

[0062] 以下、第1の実施の形態に係る樹脂組成物の構成要素について詳細に説明する。

[0063] (A) 酸性官能基を有するポリイミド

(A) 酸性官能基を有するポリイミドとしては、酸性官能基を有するものであれば、特に制限はなく、(A-1) フェノール性水酸基を有するポリイミドや(A-2) カルボキシル基を有するポリイミド、(A-3) 酸二無水物末端を有するポリイミド、などが挙げられる。これらの中でも、(B) 酸性官能基と反応する官能基を有する化合物と硬化後に適度な3次元架橋を形成するという観点、及び硬化前の樹脂組成物にアルカリ加工性を付与する観点から、(A-1) フェノール性水酸基を有するポリイミドや、(A-2) カルボキシル基を有するポリイミドが好ましく、樹脂組成物溶液の状態における常温での保存安定性と、溶媒乾燥時及びプレス時に(B) 酸性官能基と反応する官能基を有する化合物との架橋反応の進行を抑制し、回路間、スルーホール、ビアホールへの埋め込み性を損なわないという観点で、(A-1) フェノール性水酸基を有するポリイミドがより好ましい。(A) 酸性官能基を有するポリイミドは、前記の本実施の形態に関わるパラメータの範囲内であれば、(A-1) から(A-3) のポリイミドを複数組み合わせ使用しても良く、フェノール性水酸基、カルボキシル基、酸二無水物末端などの反応性官能基を1種類のポリイミドの分子内に複数導入しても良く、また、フェノール樹脂、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂及びポリビニルフェノール樹脂などのその他の樹脂と組み合わせて使用しても良い。

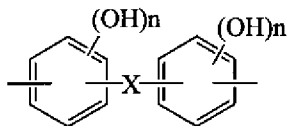
[0064] (A-1) フェノール性水酸基を有するポリイミド

フェノール性水酸基を有するポリイミドとしては、フェノール性水酸基を構造中に有していれば特に制限はないが、有機溶媒への溶解性、重合時の反

応性、入手性などの観点から、下記一般式（１）で表される構造を有することが好ましい。

[0065] [化2]

一般式（１）

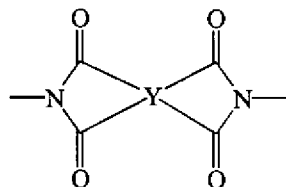


（式（１）中、Xは、単結合、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表し、nは１から４の整数を表す。）

[0066] また、ポリイミドとしては、下記一般式（２）で表される構造を含むことが、耐熱性及び溶媒可溶性の観点から好ましい。芳香族基は耐熱性の観点から、脂環基は溶媒選択範囲の広い溶媒可溶性の観点から好ましい。

[化3]

一般式（２）

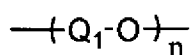


（式（２）中、Yは、芳香族基及び／又は脂環基を含む四価の有機基を表す。）

[0067] また、ポリイミドとしては、下記一般式（３）の構造を含むことが、屈曲性、スルーホールへの樹脂埋め込み性の観点で好ましい。

[0068] [化4]

一般式（３）



（式（３）中Q 1は炭素数１～１８のアルキレン基と示し、nは１以上の整数であり、nの繰り返し単位ごとにQ 1は互いに異なってもよい。）

[0069] 一般式（３）で表されるポリオキシアルキレン骨格は酸二無水物由来のものでジアミン由来のもので制約はないが、一般式（３）の構造を含む酸二無水物及び／又はジアミンの含有量としては、全ポリイミドに対して、２

5～55質量%であることが好ましく、35～48質量%であることがより好ましい。一般式(3)の構造を含む酸二無水物及び／又はジアミンの含有量が25質量%以上であれば、優れた屈曲性、スルーホール埋め込み性を示し、55質量%以下であれば、アルカリ溶解性、はんだ耐性に優れる。

[0070] ポリマー中における一般式(3)の含有量は、例えば熱分解GC/MSを用いて測定することができるが、ここでは次のように定義する。まず、一般式(3)を含む原料(例えばポリアルキルエーテルジアミン)中における一般式(3)の構造の質量含有率(p)を求める。次に、各原料の仕込み量の総計から、重合によって発生する副生成物(イミド化によって発生する水)の理論質量を引いた値をポリマーの総量(W)とする。一般式(3)を含む原料の仕込み量をwとし、一般式(3)の含有質量%は $(w \times p) / W$ の式で表される。

[0071] また、前記一般式(3)のアルキレン基が直鎖状テトラメチレン基の骨格を含むことが、溶媒可溶性、アルカリ加工性、スルーホールへの樹脂埋め込み性の観点でさらに好ましい。

[0072] ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得られる。

[0073] テトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ポリジメチルシロキサン含有酸二無水物、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-メチレンビス(アントラニリックアシッド)などが好ましい。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよく、2種以上

を混合しても用いてもよい。さらに、樹脂組成物の弾性率を低減させ、屈曲性、スルーホールへの埋め込み性を向上させる観点から、上記一般式（3）で表されるポリオキシアルキレン骨格含有酸二無水物を使用しても良い。

[0074] ポリオキシアルキレン骨格を含む酸二無水物として、東邦化学工業社製のビスフェノールA骨格にアルキレンオキシドを付加した両末端酸二無水物のCRD-2（エチレンオキシド2モル付加体）、CRD-18（エチレンオキシド18モル付加体）、CRD-30（エチレンオキシド30モル付加体）、CRD-060（プロピレンオキシド6モル付加体）、CRD-101（プロピレンオキシド10モル付加体）CRD-181（プロピレンオキシド18モル付加体）などが例示できる。

[0075] また、テトラカルボン酸二無水物としては、本実施の形態の効果を奏する範囲で従来公知の他のテトラカルボン酸二無水物を用いることもできる。他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物や脂肪族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0076] 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2,2-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1,1-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1,1-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、2,2-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパン、1,3-ジヒドロ-1,3-ジオキソ-5-イソベンゾフランカルボン酸-1,4-フェニレンエステル、4-（2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル）-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）

ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物などが挙げられる。

[0077] 脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0078] これらのテトラカルボン酸二無水物の中でも、ポリイミドの柔軟性、溶解性、絶縁信頼性や重合速度の観点から、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ポリジメチルシロキサン含有酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0079] ジアミンとしては、3, 3'-ジアミノビフェニル-4, 4'-ジオール、3, 3'-ジアミノビフェニル-4, 4'-ジオール、4, 3'-ジアミノビフェニル-3, 4'-ジオール、4, 4'-ジアミノビフェニル-3, 3', 5, 5'-テトラオール、3, 3'-ジアミノビフェニル-4, 4', 5, 5'-テトラオール、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。これらのジアミンは、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0080] これらのジアミンの中でも、ポリイミドの溶解性、絶縁信頼性や重合速度

や入手性の観点から、3, 3'-ジアミノビフェニル-4, 4'-ジオール、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

[0081] さらに、ジアミンとしては、本実施の形態の効果を奏する範囲内で、従来公知の他のジアミンを用いることもできる。他のジアミンとしては、例えば、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、ビス(3-(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェニル)エーテル、1, 3-ビス(3-(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブ

タンなどのジアミンや、 α , ω -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノブチル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサンなどのシリコーンジアミンなどが挙げられる。

[0082] さらに、樹脂組成物の弾性率を低減させ、屈曲性、スルーホールへの埋め込み性を向上させる観点から、上記一般式(3)の構造を有するポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシテトラメチレンジアミン、その他炭素鎖数の異なるオキシアルキレン基を含むポリオキシアルキレンジアミン(ポリアルキルエーテルジアミン)などを使用しても良い。一般式(3)の構造を有するジアミン類としては、米ハンツマン社製のジェファーマインED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、HK-511などのポリオキシエチレンジアミンや、ジェファーマインD-230、D-400、D-2000、D-4000、独BASF社製のポリエーテルアミンD-230、D-400、D-2000などのポリオキシプロピレンジアミンや、ジェファーマインXTJ-542、XTJ-533、XTJ-536などのポリオキシテトラメチレン基をもつものなどが使用例として挙げられ、スルーホール埋め込み性の観点ではポリオキシテトラメチレン基を含むジェファーマインXTJ-542、XTJ-533、XTJ-536の使用がより好ましい。

[0083] 上記一般式(2)で表されるジアミンの含有量としては、全ジアミンに対して5モル%~30モル%であることが好ましく、10モル%~25モル%であることがより好ましい。ジアミンの含有量が5モル%以上であれば、アルカリ溶解性を示し、30モル%以下であれば、溶媒溶解性に優れる。

[0084] 次に、ポリイミドの製造方法について述べる。第1の実施の形態に係るポリイミドの製造方法は、公知方法を含め、ポリイミドを製造可能な方法が全て適用できる。中でも、有機溶媒中で反応を行うことが好ましい。このよう

な反応において用いられる溶媒として、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1，2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1，3-ジオキサン、1，4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、フェノール、クレゾール、安息香酸エチル、安息香酸ブチルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0085] この反応における反応原料の濃度としては、通常、2質量%～80質量%、好ましくは20質量%～50質量%である。

[0086] 反応させるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとのモル比としては、0.8～1.2の範囲内である。この範囲内の場合、分子量を上げることができ、伸度などにも優れる。モル比としては、0.9～1.1であることが好ましく、0.92～1.07であることがより好ましい。

[0087] ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、5000以上100000以下であることが好ましい。ここで、重量平均分子量とは、既知の数平均分子量のポリスチレンを標準として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定される分子量をいう。重量平均分子量は10000以上60000以下がより好ましく、15000以上50000以下が最も好ましい。重量平均分子量が5000以上100000以下であると樹脂組成物を用いて得られる保護膜の強伸度が改善され、機械物性に優れる。さらに塗工時に所望する膜厚にて滲み無く塗工できる。

[0088] ポリイミドは、以下のような方法で得られる。まず反応原料を室温から80℃で重縮合反応することにより、ポリアミド酸構造からなるポリイミド前駆体が製造される。次に、このポリイミド前駆体を100℃～400℃に加熱してイミド化するか、又は無水酢酸などのイミド化剤を用いて化学イミド化することにより、ポリアミド酸に対応する繰り返し単位構造を有するポリイミドが得られる。加熱してイミド化する場合、副生する水を除去するために、共沸剤（例えば、トルエンやキシレン）を共存させて、ディーンシュタ

ーク型脱水装置を用いて、還流下、脱水を行うことも好ましい。

[0089] また、80℃～220℃で反応を行うことにより、ポリイミド前駆体の生成と熱イミド化反応を共に進行させて、ポリイミドを得ることもできる。即ち、ジアミン成分と酸二無水物成分とを有機溶媒中に懸濁又は溶解させ、80℃～220℃の加熱下に反応を行い、ポリイミド前駆体の生成と脱水イミド化とを共に行わせることにより、ポリイミドを得ることも好ましい。

[0090] また、本実施の形態のポリイミドとしては、さらにモノアミン誘導体又はカルボン酸誘導体からなる末端封止剤で末端封止されていることが樹脂組成物の貯蔵安定性の観点で好ましい。

[0091] モノアミン誘導体からなる末端封止剤としては、例えば、アニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、2,3-キシリジン、2,6-キシリジン、3,4-キシリジン、3,5-キシリジン、*o*-クロロアニリン、*m*-クロロアニリン、*p*-クロロアニリン、*o*-ブromoアニリン、*m*-ブromoアニリン、*p*-ブromoアニリン、*o*-ニトロアニリン、*p*-ニトロアニリン、*m*-ニトロアニリン、*o*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、*m*-アミノフェノール、*o*-アニシジン、*m*-アニシジン、*p*-アニシジン、*o*-フェネチジン、*m*-フェネチジン、*p*-フェネチジン、*o*-アミノベンズアルデヒド、*p*-アミノベンズアルデヒド、*m*-アミノベンズアルデヒド、*o*-アミノベンズニトリル、*p*-アミノベンズニトリル、*m*-アミノベンズニトリル、2-アミノビフェニル、3-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、2-アミノフェニルフェニルエーテル、3-アミノフェニルフェニルエーテル、4-アミノフェニルフェニルエーテル、2-アミノベンゾフェノン、3-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、2-アミノフェニルフェニルスルフィド、3-アミノフェニルフェニルスルフィド、4-アミノフェニルフェニルスルフィド、2-アミノフェニルフェニルスルホン、3-アミノフェニルフェニルスルホン、4-アミノフェニルフェニルスルホン、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン、1-アミノ-2-ナフトール、5-アミノ-1-ナフトール、2-アミノ-1-ナフ

トール、4-アミノ-1-ナフトール、5-アミノ-2-ナフトール、7-アミノ-2-ナフトール、8-アミノ-1-ナフトール、8-アミノ-2-ナフトール、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノアントラセンなどの芳香族モノアミンが挙げられる。これらの中でも、アニリンの誘導体を用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0092] カルボン酸誘導体からなる末端封止剤としては、主に無水カルボン酸誘導体が挙げられる。無水カルボン酸誘導体としては、無水フタル酸、2,3-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、2,3-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、3,4-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、2,3-ビフェニルジカルボン酸無水物、3,4-ビフェニルジカルボン酸無水物、2,3-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、3,4-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、2,3-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、3,4-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、1,2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,2-アントラセンジカルボン酸無水物、2,3-アントラセンジカルボン酸無水物、1,9-アントラセンジカルボン酸無水物などの芳香族ジカルボン酸無水物が挙げられる。これらの芳香族ジカルボン酸無水物の中でも、無水フタル酸を用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0093] 得られたポリイミド溶液は、脱溶媒することなく、そのまま用いてもよく、さらに必要な溶媒、添加剤などを配合して第1の実施の形態に係る樹脂組成物溶液として用いてもよい。

[0094] (A-2) カルボキシル基を有するポリイミド

カルボキシル基を有するポリイミドとしては、水酸基含有ポリイミドの水酸基がカルボキシル基となること以外は、上述した水酸基含有ポリイミドと同様のものを用いることができる。カルボキシル基含有ポリイミドは、カル

ボキシル基含有ジアミンを用いて合成される。得られるカルボキシル基含有ポリイミドのアルカリ溶解性、重合速度、溶液を構成する有機溶媒への溶解性の観点や入手性の観点から、カルボキシル基含有ジアミンとしては、3, 5-ジアミノ安息香酸、3, 3'-ジカルボキシー-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（以下MBAとも略称する）などを用いることができる。

[0095] また、カルボキシル基を有するポリイミドに関しても、樹脂組成物の溶媒可溶性や耐熱性の観点や樹脂組成物を低弾性化し、柔軟性、屈曲性を付与する観点から、一般式（2）の構造と一般式（3）の柔軟セグメントを含むものが好ましい。

[0096] カルボキシル基を有するポリイミドの場合、硬化時に反応性官能基を有する化合物と反応し、架橋構造を形成するため、絶縁信頼性、屈曲性などの観点では有用であるが、単独使用で第1の実施の形態に係るパラメータを全て満たすのは困難であり、一般に低温でも反応性官能基との反応が進行しやすい傾向があるため、保存安定性やプレス時にスルーホールへの埋め込み性を十分付与できないという観点で、（A-1）フェノール性水酸基を有するポリイミドなどと併用するか、ポリイミドの同一分子内にフェノール性水酸基とカルボキシル基を有するポリイミドを用いることが好ましい。

[0097] （B）酸性官能基と反応する官能基を有する化合物

酸性官能基と反応する官能基を有する化合物としては、（A）酸性官能基を有するポリイミドと反応する官能基を有する化合物であり、かつ、反応時の副生物に由来するアウトガス成分の発生による熱重量減少が上述のパラメータ（d）の範囲内であれば特に制限はない。このような化合物としては、例えば（B-1）オキサゾリン化合物、（B-2）エポキシ化合物、（B-3）イソシアネート化合物、（B-4）ベンゾオキサジン化合物、メチロール化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、カルボジイミド化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。これらの中でも、反応性、入手性などの観点で、（B-1）オキサゾリン化合物、（B-2）エポキシ化合物、（B-3）イソシアネート化合物、（B-4）ベンゾオキサジン化合物が好ましい。絶縁信

頼性の観点で（Ｂ－１）オキサゾリン化合物、（Ｂ－２）エポキシ化合物、（Ｂ－３）イソシアネート化合物がより好ましい。樹脂組成物溶液の状態での常温での保存安定性と溶媒乾燥時及びプレス時に（Ａ）酸性官能基を有するポリイミドとの架橋反応の進行を抑制する観点、上述のパラメータ（ａ）で規定した90℃、10分の熱履歴後のアルカリ溶解速度比を満たす観点、及び、熱硬化後に適度な3次元架橋構造を形成することにより、上述のパラメータ（ｂ）で規定した0.001 μm/秒の～0.02 μm/秒のアルカリ溶解速度を実現するという観点で、（Ｂ－１）オキサゾリン化合物がさらに好ましい。

[0098] （Ｂ）酸性官能基と反応する官能基を有する化合物の添加量としては、（Ａ）酸性官能基を有するポリイミドの酸性官能基（例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基）の数量と、（Ｂ）酸性官能基と反応する官能基（以下、反応性官能基とも記す）を有する化合物の官能基（例えば、オキサゾリン基、エポキシ基）の数量との比、即ち、酸性官能基／反応性官能基が4.0～0.5の範囲であることが好ましく、1.5～0.7の範囲であることがより好ましい。酸性官能基／反応性官能基が4.0以下であることにより、樹脂組成物のアルカリ溶解性が向上し、酸性官能基／反応性官能基が0.5以上であることで、樹脂組成物の柔軟性、低分子残存成分に起因するアウトガスを低減でき、また低分子残存成分に起因するブリードアウトを低減することができる。

[0099] （Ｂ－１）オキサゾリン化合物

オキサゾリン化合物とは、分子内に少なくとも1個のオキサゾリン基を有する化合物である。オキサゾリン化合物としては、ポリイミドの水酸基を封止し、さらにポリイミドとの間に架橋を形成する観点から、分子内に2個以上のオキサゾリン基を有するものが好ましい。

[0100] オキサゾリン化合物としては、例えば、1,3-ビス（4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル）ベンゼン（以下、PBOとも記す）、日本触媒社製のK-2010E、K-2020E、K-2030E、2,6-ビス（4-イ

ソプロピル-2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン、2, 6-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-ターシャルブチル-2-オキサゾリン)などが挙げられる。また、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリンなどの重合性単量体の共重合体を挙げることができる。これらのオキサゾリン化合物は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0101] 上記(B-1)オキサゾリン化合物は、(A)ポリイミドの酸性官能基と低温領域においての反応が抑制され、また高温領域では顕著に反応し、適度な3次元架橋構造を形成し、架橋反応時に副生される低分子量体も存在しないため、第1の実施の形態に係るパラメータ(a)~(d)を満たすのに好適である。また、第1の実施の形態に係るパラメータ(a)~(d)の範囲内であれば、(B-2)エポキシ化合物、(B-3)イソシアネート化合物、(B-4)ベンゾオキサジン化合物と組み合わせて使用しても良い。

[0102] (B-2)エポキシ化合物

エポキシ化合物とは、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物である。エポキシ化合物としては、ポリイミドの酸性官能基を封止し、さらにポリイミドとの間に架橋を形成する観点から、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。

[0103] エポキシ化合物の場合、硬化時にポリイミドの酸性官能基と反応し、密な架橋構造を形成するため、絶縁信頼性などの観点では有用であるが、単独使用で第1の実施の形態に係るパラメータを全て満たすのは困難であり、一般に低温でも酸性官能基との反応が進行してしまうため、アルカリ加工性及びプレス時のスルーホール埋め込み性を十分付与できないという点と、架橋密度が高くなって、屈曲性の観点で問題があるため、(B-1)オキサゾリン

化合物や（B-4）ベンゾオキサジン化合物などと併用するのが好ましい。

[0104] 2官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型ノボラックなどのノボラック型エポキシ樹脂、変性ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物であるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの2官能エポキシ化合物の中でも、耐熱性、耐溶剤性、メッキ液耐性に優れる観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、変性ノボラック型エポキシ樹脂及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0105] ビスフェノールA型のエポキシ化合物としてDIC社製EPICRON（登録商標）840（以下840）、三菱化学社製JER 828EL、JER 1001、JER 1004、新日本理化社製リカレジンBEO-60Eなどが挙げられる。

[0106] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、例えば、XD-1000（商品名：日本化薬社製）、HP-7200（商品名：DIC社製）などが挙げられる。ノボラック型エポキシ樹脂としては、NC-7000L（商品名：日本化薬社製）、エピクロンN-680（商品名：DIC社製）などが挙げられる。変性ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000（商品名：日本化薬社製）などが挙げられる。これらのエポキシ化合物（エポキシ樹脂）は、単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して用いてもよい。また、これらのエポキシ樹脂には不純物イオンである、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、特に塩素イオンや加水分解性塩素などを300ppm以下に低減した高純度品を用いることがエレクトロマイグレーション防止や金属導体回路の腐食防止のために好ましい。

[0107] 上記エポキシ樹脂を使用する場合は、必要に応じて硬化剤を使用することもできる。硬化剤としては、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミンなどが挙げられ、中でもフェノール系化合物が好ましく、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物がより好ましい。このような化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、*t*-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ナフトール系化合物、トリスフェノール系化合物、テトラキスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-*p*-ビニルフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂などが挙げられる。これらの化合物は、数平均分子量が400～1500の範囲内のものが好ましい。これにより、半導体装置組立加熱時に、半導体素子又は装置などの汚染の原因となるアウトガスを有効に低減できる。

[0108] (B-3) イソシアネート化合物

イソシアネート化合物とは、分子内に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物である。イソシアネート化合物としては、ポリイミドの酸性官能基を封止し、さらにポリイミドとの間に架橋を形成する観点から、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するものが好ましく、例えば、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート；3, 2'-、3, 3'-、4, 2'-、4, 3'-、5, 2'-、5, 3'-、6, 2'-又は6, 3'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート；3, 2'-、3, 3'-、4, 2'-、4, 3'-、5, 2'-、5, 3'-、6, 2'-又は6, 3'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート；3, 2'-、3, 3'-、4, 2'-、4, 3'-、5, 2'-、5, 3'-、6, 2'-又は6, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジ

イソシアネート；ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート；ジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート；ジフェニルメタン-3, 4'-ジイソシアネートなどのジフェニルメタンジイソシアネート化合物及びこれらの水添物；ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート；ベンゾフェノン-4, 4'-ジイソシアネート；ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート；トリレン-2, 4'-ジイソシアネート；トリレン-2, 6'-ジイソシアネート；2, 4-トリレンジイソシアネート；2, 6-トリレンジイソシアネート；m-キシリレンジイソシアネート；p-キシリレンジイソシアネート；1, 5-ナフタレンジイソシアネート；4, 4'-[2, 2ビス（4-フェノキシフェニル）プロパン]ジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート化合物やヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4'-ジイソシアネート、水添m-キシリレンジイソシアネート、及びリジンジイソシアネートなどの脂肪族又は脂環式イソシアネートを使用することができるが、低温での反応性を抑制するという観点で脂肪族又は脂環式イソシアネート化合物が好ましい。

[0109] イソシアネート化合物の場合、硬化時にポリイミドの酸性官能基と反応し、適度な架橋構造を形成するため、絶縁信頼性、屈曲性などの観点では有用であるが、単独使用で、第1の実施の形態に係るパラメータを全て満たすのは困難であり、一般に低温でも酸性官能基との反応が進行してしまうため、保存安定性やプレス時のスルーホールへの埋め込み性を十分付与できず、架橋密度が高くなり、屈曲性の観点で問題があるため、(B-1)オキサゾリン化合物などと併用するのが好ましい。

[0110] 一方、2以上のイソシアネート基を含有する多官能イソシアネート化合物にブロック剤を反応させることにより得られるブロックイソシアネート基を含有するブロックイソシアネートに関しては、低温での反応を抑制する観点では有用であるが、この場合においては、熱硬化時にブロック剤が脱離して

アウトガスが発生するため、耐熱性の観点では適さない。

[0111] (B-4) ベンゾオキサジン化合物

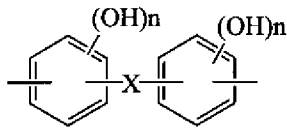
ベンゾオキサジン化合物としては、モノマーのみからなるものを用いてもよく、数分子が重合してオリゴマー状態となっているものを用いてもよい。また、ベンゾオキサジン化合物としては、異なる構造を有する複数のベンゾオキサジン化合物を併用してもよい。ベンゾオキサジン化合物としては、ビスフェノール型ベンゾオキサジンなどが挙げられる。小西化学工業社製のビスフェノールF型ベンゾオキサジン（商品名：BF-BXZ）、ビスフェノールS型ベンゾオキサジン（商品名：BS-BXZ）、ビスフェノールA型ベンゾオキサジン（商品名：BA-BXZ）などの市販品を用いることができる。

[0112] ベンゾオキサジン化合物の場合、低温において、ポリイミドの酸性官能基との反応を適度に抑制し、また硬化時にポリイミドの酸性官能基と反応し、適度な架橋構造を形成するため、プレス時のスルーホールへの埋め込み性、屈曲性などの観点では有用であるが、熱硬化時にベンゾオキサジン同士の自己反応によりフェノール性水酸基が副生するため、硬化膜のアルカリ溶解速度を十分に低減できず、アルカリ耐性や絶縁信頼性の観点で問題があり、さらに前述の副生フェノール性水酸基がポリイミドに残存したカルボキシル基とリフロー工程においてエステルを形成して水を副生するため、耐熱性の観点でも問題があり、単独使用で、第1の実施の形態に係るパラメータを全て満たすのは困難であり、(B-1) オキサゾリン化合物や(B-2) エポキシ化合物などと併用するのが好ましい。

[0113] 上述の通り、第1の実施の形態に係るパラメータを満たすのに最適な(A) 酸性官能基を有するポリイミドと、(B) 酸性官能基と反応する官能基を有する化合物の組み合わせは、(A-1) フェノール性水酸基を有するポリイミドと(B-2) オキサゾリン化合物であり、(A-1) は下記一般式(1) で表される構造を有するポリイミドである。

[化5]

一般式 (1)



(式 (1) 中、X は、単結合、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表し、n は 1 から 4 の整数を表す。)

[0114] オキサゾリン化合物の添加量としては、水酸基を有するポリイミドの水酸基の数量とオキサゾリン基の数量との比、即ち、水酸基／オキサゾリン基が 4.0～0.5 の範囲であることが好ましく、3.0～0.7 の範囲であることがより好ましい。水酸基／オキサゾリン基が 4.0 以下であることにより、樹脂組成物のアルカリ加工性が向上し、水酸基／オキサゾリン基が 0.5 以上であることで、樹脂組成物の柔軟性、耐熱性が向上する。

[0115] この樹脂組成物によれば、ポリイミドのフェノール性水酸基のオキサゾリン化合物のオキサゾリン基に対する反応性が適度に低くなるので、樹脂組成物の溶液から一般的な乾燥条件（例えば、95℃、30分間）において、溶媒を除去する際のポリイミドとオキサゾリン化合物との架橋反応を抑制できる。これにより、溶媒除去後の樹脂組成物のアルカリ溶解性の低下を防ぐことができるので、アルカリ加工性に優れた樹脂組成物層が得られる。

[0116] また、この樹脂組成物によれば、樹脂組成物層の熱硬化条件（例えば、180℃、1時間）においては、ポリイミドのフェノール性水酸基とオキサゾリン化合物のオキサゾリン基とが反応して架橋結合が形成されるので、熱硬化後の樹脂組成物層は、高いアルカリ耐性を有する。このとき、この樹脂組成物においては、ポリイミドとオキサゾリン化合物との反応温度が適度に高くなるので、加熱による溶媒除去の後に熱硬化が可能となる。この結果、熱硬化後の樹脂組成物層中の残存溶媒量を低減できるので、熱硬化後の樹脂組成物層を加熱した場合においても、残存溶媒の揮発に基づく樹脂組成物層の膨れなどを低減でき、高い耐熱性が得られる。さらに、この樹脂組成物においては、熱硬化後の樹脂組成物層の架橋密度を適度に制御できるので、熱硬

化後の樹脂組成物層は、高い屈曲性が得られる。また、使用目的に応じてXを適宜選択することにより、幅広い溶媒溶解性を得ることができる。これらの結果、第1の実施の形態に係る樹脂組成物は、半導体素子の表面保護膜などとして好適に用いることができる。

[0117] (C) 2以上の水酸基を有する多官能水酸基含有化合物

第1の実施の形態に係る樹脂組成物に関しては、硬化時に(A)酸性官能基を有するポリイミドと(B)酸性官能基と反応する官能基を有する化合物との架橋を補助し、かつ柔軟性や屈曲性などを付与する目的で多官能水酸基化合物を添加しても良い。

[0118] 多官能水酸基含有化合物は、分子鎖一本に対して2以上の水酸基を含むものを指す。多官能水酸基含有化合物の具体例としては、PTMG1000(三菱化学社製)などのポリテトラメチレンジオール、G-1000(日本曹達社製)などのポリブタジエンジオール、GI-1000(日本曹達社製)などの水添ポリブタジエンジオール、デュラノールT5651、デュラノールT5652、デュラノールT4671(旭化成ケミカルズ社製)及びプラクセルCD(ダイセル化学社製)などのポリカーボネートジオール、プラクセル200(ダイセル化学社製)などのポリカプロラクトンジオール、ビスフェノールA(ダイセル化学社製)などのビスフェノール類、リカビノールHB(新日本理化社製)などの水添ビスフェノール類、両末端型のフェノール変性シリコンX-22-1821(信越化学社製)などが挙げられる。

[0119] また、多官能水酸基含有化合物は、反り低減と有機溶剤への溶解性の点から室温において液状のものが好ましい。分子量としては500~3000のものが好ましく、特に分子量が500~2000のものが好ましい。

[0120] 多官能水酸基含有化合物の添加量は、3質量%未満であることが望ましい。3質量%未満であることで、熱硬化後の未反応成分に起因するブリードアウトを抑制することができ、樹脂組成物層14、23a、23bと導電層12a、12b、22a、22bとの高い密着性が得られる。

[0121] (D) 難燃剤

また、第1の実施の形態に係る樹脂組成物においては、難燃性を向上する観点から、難燃剤を含有させて用いることもできる。難燃剤の種類としては、特に制限はないが、含ハロゲン化合物、含リン化合物及び無機難燃剤などが挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0122] 難燃剤の添加量としては、特に制限はなく、用いる難燃剤の種類に応じて適宜変更可能である。難燃剤の添加量としては、一般的に樹脂組成物中のポリイミドを基準として、5質量%から50質量%の範囲で用いられることが好ましい。

[0123] 含ハロゲン化合物としては、塩素原子や臭素原子を含む有機化合物などが挙げられる。含ハロゲン化合物難燃剤としては、例えば、ペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロデカントラブロモビスフェノールAなどが挙げられる。

[0124] 含リン化合物としては、ホスファゼン、ホスフィン、ホスフィンオキサイド、リン酸エステル、及び亜リン酸エステルなどが挙げられる。特に、樹脂組成物との相溶性の観点から、ホスファゼン、ホスファイオキサイド、又はリン酸エステルが好ましく用いられる。ホスファゼンとしては、例えば、シアノ基やヒドロキシル基などを有する置換ヘキサ（フェノキシ）シクロトリホスファゼンなどを用いることができる。

[0125] なお、含リン系の難燃剤の添加量は40質量%未満であることが望ましい。40質量%未満であることで、熱硬化後の未反応成分に起因するブリードアウトを抑制することができ、導電層との高い密着性が得られる。

[0126] 無機難燃剤としては、アンチモン化合物や金属水酸化物などが挙げられる。アンチモン化合物としては、三酸化アンチモンや五酸化アンチモンが挙げられる。アンチモン化合物と上記含ハロゲン化合物とを併用することにより、プラスチックの熱分解温度域で、酸化アンチモンが難燃剤からハロゲン原子を引き抜いてハロゲン化アンチモンを生成するため、相乗的に難燃性を上

げることができる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

[0127] 無機難燃剤は、有機溶媒に溶解しない。このため、無機難燃剤としては、その粉末の粒径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粉末の粒径が $100\mu\text{m}$ 以下であれば、樹脂組成物に混入しやすく、硬化後の樹脂の透明性を損ねることなく好ましい。さらに、難燃性を向上する観点から、粉末の粒径としては、 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0128] 塗工膜にする時、その塗工方式に応じて粘度及びチクソトロピーの調整を行う。必要に応じて、フィラーやチクソトロピー性付与剤を添加して用いることも可能である。また、公知の消泡剤やレベリング剤や顔料などの添加剤を加えることも可能である。

[0129] (E) その他添加剤

第1の実施の形態に係る樹脂組成物においては、樹脂組成物の酸化を防ぐ観点から、酸化防止剤を用いることもできる。酸化防止剤としては、例えば、ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸][エチレンビス(オキシエチレン)](商品名:イルガノックス245(IRGANOX 245)、BASF社製)などを用いることができる。

[0130] また、第1の実施の形態に係る樹脂組成物においては、樹脂組成物を含む樹脂組成物層と導電層との間の密着性を向上する観点から、密着材を含有させて用いることもできる。密着材としては特に限定されないが、フェノール化合物、含窒素有機化合物、アセチルアセトン金属錯体などを挙げることができる。これらの中でも、フェノール化合物が好ましい。

[0131] さらに、第1の実施の形態に係る樹脂組成物は、さらにアクリルモノマーと光ラジカル発生剤とを加えることにより、ネガ型感光性樹脂組成物として用いることができる。また、第1の実施の形態に係る樹脂組成物は、光酸発生剤を加えることにより、ポジ型感光性樹脂組成物として用いることができ

る。

[0132] <樹脂組成物溶液>

第1の実施の形態に係る樹脂組成物は、有機溶媒に溶解して、樹脂組成物溶液として使用することができる。

[0133] このような有機溶媒としては、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどのアミド溶媒、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトンなどのラクトン溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホキシドなどの含硫黄系溶媒、クレゾール、フェノールなどのフェノール系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、テトラグリム、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、安息香酸ブチル、安息香酸エチル、安息香酸メチルなどのエステル系溶媒が挙げられる。また、これらの有機溶媒は、単独で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0134] さらに、第1の実施の形態に係る樹脂組成物溶液は、PETなどの樹脂フィルム上や導体（導電層）上に塗布して乾燥することにより、多層フレキシブル配線板などの層間絶縁膜や、基板材料として好適に用いることができる。また、第1の実施の形態に係る樹脂組成物溶液は、基材上に形成された配線パターンを覆うように直接塗布することにより、配線板の配線パターンの保護膜として好適に用いることができる。

[0135] <積層体>

第1の実施の形態に係る積層体は、基材と、基材上に設けられた上述の第1の実施の形態に係る樹脂組成物と、を具備する。

[0136] 第1の実施の形態に係る積層体において、基材がキャリアフィルムであることが好ましい。

[0137] また、第1の実施の形態に係る積層体において、樹脂組成物上にカバーフ

ィルムをもうけることが好ましい。

[0138] また、第1の実施の形態に係る積層体において、基材が、例えば、銅箔のような導電体であることが好ましい。

[0139] 第1の実施の形態に係る積層体は、樹脂組成物溶液を塗布後加熱することによって得ることができる。加熱の実施の形態については特に制限されないが、溶媒、残存モノマーなどの揮発成分を十分に除去し、アルカリ水溶液に可溶とする観点から、70℃～140℃において1分間～60分間加熱することが好ましく、真空乾燥法などで実施しても良い。

[0140] 第1の実施の形態に係る樹脂組成物は、70℃～140℃において1分間～60分間加熱した後もアルカリ水溶液に可溶である。このため、フレキシブルプリント配線板の製造で用いられるレーザドリリング加工などを不要とし、アルカリ水溶液でビアホール加工、スルーホール加工する際の層間絶縁材料として好適に使用できる。

[0141] また、第1の実施の形態に係る積層体においては、樹脂組成物層の厚さが5μm～50μmであることが好ましい。樹脂組成物層の厚さが5μm以上であれば、取り扱いが容易となり、樹脂組成物層の厚さが50μm以下であれば、フレキシブルプリント配線板に用いた場合に折り曲げや組み込みが容易となる。

[0142] また、第1の実施の形態に係る積層体は、配線板の製造に用いることができる。即ち、上記積層体を用いた配線板の製造方法は、上記のようにして製造された積層体の導体をパターニングする工程と、パターニングした樹脂組成物層を熱硬化する工程と、導体をパターニングする工程とを含む。また、樹脂組成物層を熱硬化する工程においては、150℃～220℃で10分～100分間加熱することが好ましい。

[0143] <多層プリント配線板>

上述の第1の実施の形態においては、図1及び図2を参照して、多層フレキシブル配線板1を例に挙げて説明したが、第1の実施の形態に係る樹脂組成物は、多層フレキシブル配線板に限定されず、多層プリント配線板に適用

することができる。即ち、第１の実施の形態に係る多層プリント配線板は、配線を有する基材と、前記配線を覆うように設けられた上述の第１の実施の形態に係る樹脂組成物と、を具備することを特徴とする。

[0144] 第１の実施の形態に係る多層プリント配線板は、ロール形状であることが、プリント配線板の取り回しの観点で好ましい。

[0145] (第２の実施の形態)

従来の多層フレキシブル配線板において、層間を電氣的に接続するビアホールは炭酸ガスレーザー、又はＹＡＧレーザー加工機を用いてレーザー光を照射し、樹脂組成物層を部分除去し、両面フレキシブル基板を過マンガン酸カリウム液などの強アルカリ加熱液に浸漬し、レーザー加工時に銅箔面に付着した樹脂の残渣（スミア）を除去した後、無電解銅めっき工程を経て、電解銅めっきを施すという製造方法を用いている。現状、無電解めっき銅厚は１．０μmから２．０μmが一般的であるが、コストのかかる無電解銅めっき液の消費量削減及び配線パターンの更なる微細化の要求が高まる中、更なる薄化が要求されている。

[0146] 第２の実施の形態に係る発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、上述した本実施の形態に係る配線板の製造方法において、図２Ｄに示すように、樹脂組成物層２３ａ，２３ｂをアルカリ溶液及び水洗により除去してビアホール２４を形成する工程で残存したビアホール２４の側壁面を形成する樹脂組成物層２３ａ，２３ｂがアルカリ溶液を含んだことにより形成される樹脂変性部分が無電解金属めっきの付き回り性を高め、無電解金属めっきの薄化が可能になることを本発明者らは見出した。

[0147] 即ち、第２の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板は、第１導電層と、前記第１導電層の表面上に設けられた樹脂組成物層と、前記樹脂組成物層の表面上に設けられた第２導電層と、を具備する積層体において、前記第２導電層の一部を除去して開口部を形成し、前記開口部が形成された前記第２導電層をマスクとして、前記開口部に露出した前記樹脂組成物層を、アルカリ溶液を用いたエッチングにより除去して前記第１導電層の一部が露出する

ように前記樹脂組成物層に形成したビアホールを形成し、前記ビアホールの内部を含む前記第2導電層の表面にめっきを施して得られる配線板であって、前記ビアホールの垂直断面を観察した場合、前記第2導電層の前記開口部内側の端面から、前記ビアホールの前記第2導電層側の端部までの水平距離 x が、 $-30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記第2導電層の前記開口部内側の端面から、前記ビアホールの前記第1の導電層側の端部までの水平距離 y が、 $-10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、前記ビアホールの垂直断面のTOF-SIMS測定において、前記ビアホールの側壁面を形成する前記樹脂組成物層のうち、前記アルカリ溶液が含有するアルカリ金属イオンの残存濃度総量が 50 ppm 以上である樹脂変性部分の前記側壁面から水平方向の厚み T が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。

[0148] 以下、第2の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板について説明する。第2の実施の形態に係る多層プリント配線板1の製造方法において、図2Dに示すように、樹脂組成物層23aへのビアホール24の形成を例に挙げて説明する。

[0149] 図3は、第2の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法におけるビアホール形成の各工程を示す断面概略図である。図3Aに示すように、コア基板10の導電層12aの表面上には、樹脂組成物層23aが設けられており、樹脂組成物層23aの表面上には、導電層22aが設けられている。このような導電層12a／樹脂組成物層23a／導電層22aで構成される積層体に対して、図3Bに示すように、導電層22aの表面上にドライフィルムを用いたレジストマスク101を形成する。次に、レジストマスク101に形成された開口部101aに露出する導電層22aをエッチング除去してコンフォーマルマスクを形成する。

[0150] 次いで、コンフォーマルマスクの開口部22a-1に露出する樹脂組成物層23aを、アルカリ溶液を用いたエッチングにより除去し、図3Cに示すように、ビアホール（ブラインドビア）24を形成する。アルカリ溶液を用いたエッチングは、例えば、水酸化ナトリウム溶液をスプレー噴射し、次い

で、スプレーを用いて水洗することにより行うことができる。また、このエッチングの際にレジストマスク 101 は剥離される。

[0151] 次いで、図 3 D に示すように、ビアホール 24 の側壁面を形成する樹脂組成物層 23 a と、ビアホール 24 に露出する導電層 12 a の表面を含む導電層 22 a の表面上に無電解銅めっき処理を施して、銅めっき層 102 を形成し、導電層 12 a と導電層 22 a との間の電氣的導通を得る。

[0152] 図 4 は、第 2 の実施の形態に係る配線板を示す一部概略断面図である。図 4 に示すように、アルカリ溶液を用いたエッチングにより、ビアホール 24 の側壁面を形成する樹脂組成物層 23 a の一部分にアルカリ溶液を含んで変性した樹脂変性部分 103 が形成されている。

[0153] 第 2 の実施の形態において、樹脂変性部分 103 は、ビアホール 24 の垂直断面の TOF-SIMS 測定において、ビアホール 24 の側壁面を形成する樹脂組成物層 23 a のうち、アルカリ溶液が含有するアルカリ金属イオンの残存濃度総量が 50 ppm 以上である部分と定義する。アルカリ金属イオンは、例えば、アルカリ溶液として水酸化ナトリウム溶液を用いた場合にはナトリウムイオンであり、水酸化カリウムを用いた場合にはカリウムイオンである。

[0154] ここで、TOF-SIMS 測定とは、飛行時間型二次イオン質量分析法であり、まず一次イオンをビアホール 24 の垂直断面上に照射して、発生した二次イオンの質量をリフレクトロン型質量分析器で測定し、二次イオン質量スペクトルを得る。さらに、二次イオン質量スペクトルを解析し、規格化した二次イオンの検出強度から樹脂組成物に含有しているアルカリ金属イオンの総量を算出することができる。

[0155] 樹脂変性部分 103 については、図 4 に示す通り、その厚み T は、ビアホール 24 の側壁面 24 a から水平方向の距離の最大値とする。樹脂変性部分 103 の厚み T が 10 μ m 以上であることで、無電解金属めっき液の樹脂変性部分 103 への浸透性が高まり、めっきの付き回り性が著しく向上する。

[0156] 厚み T が 10 μ m 以上の樹脂変性部分 103 を形成するためには、アルカ

り加工によりビアホール24を形成する必要がある。このために、樹脂組成物のアルカリエッチング速度が $0.10\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.20\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上である。従来技術のヒドラジンなどを含む特殊な薬液によるポリイミドエッチング法では、アルカリエッチング速度が著しく低いため、厚みTが $10\mu\text{m}$ 以上の樹脂変性部分を形成することができない。

[0157] 次に、ビアホール24の形状について説明する。図5は、第2の実施の形態に係る配線板におけるビアホールを示す断面概略図である。図5に示すように、まず、ビアホール24の垂直断面を観察した場合、導電層22aの開口部22a-1の内側の端面105から、ビアホール24の導電層22a側（図5中の上方）の端部106までの水平距離を、パラメータxと規定する。ここで、端面105よりもビアホール24の端部106が内側である場合パラメータxを+、外側である場合を-とした。

[0158] また、導電層22aの開口部22a-1の内側の端面105から、ビアホール24の導電層12a側（図5中の下方）の端部107までの水平距離を、パラメータyと規定する。より詳細に説明すると、パラメータyは、導電層22aの開口部22a-1の内側の端面105から導電層12aに向かって（言い換えれば、ビアホール24の底部に向かって）垂線Aをひき、ビアホール24の導電層12a側の端部107からの距離である。ここで、垂線Aよりもビアホール24の端部107が内側である場合パラメータyを+、外側である場合-とした。

[0159] 第2の実施の形態に係る配線板においては、パラメータxが $-30\mu\text{m}$ 以上 $0\mu\text{m}$ 以下あり、かつ、パラメータyが $-10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。パラメータxが $-30\mu\text{m}$ 以上及び／又はパラメータyが $-10\mu\text{m}$ 以上であることで、外層導電層である導電層22aの樹脂組成物層23aとは反対側の表面への無電解金属めっき液の浸透性が向上してめっき付き回り性が著しく向上する。導電層への無電解金属めっきの浸透性という観点で、パラメータxは $-20\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい

。一方、パラメータ y は $-10\ \mu\text{m}$ 以上であれば、ビアホール 24 の底部のランドと座切れなく接合することができ、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることで導電層 12a 側の接続信頼性を十分に付与できるだけのビア接地面積を確保することができる。

[0160] アルカリ溶液を用いたエッチングによりビアホールを形成する場合において、アルカリ溶液は水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム溶液であることが好ましく、アルカリ噴射処理時間は完全に樹脂がエッチングされる時間の $0.1 \sim 0.6$ 倍であることが、ブラインドビアのパラメータ x を低減する観点から好ましい。さらに $0.1 \sim 0.3$ 倍であることが、パラメータ x をさらに低減し、無電解金属めっき付き回り性の観点からさらに好ましい。アルカリ噴射処理時間が完全に樹脂がエッチングされる時間の 1.0 倍に満たない場合、樹脂がビアホール 24 の底部に残存するが、その後、連続して水洗処理を行うことで樹脂を完全に除去することができる。この際、 $0.1\ \text{MPa}$ 以上 $0.3\ \text{MPa}$ 以下の水圧で 30 秒以上 120 秒以下処理することが好ましく、また、コア基板 10 の導電層 12a からの樹脂剥離を抑制する観点から、 $0.1\ \text{MPa}$ 以上 $0.2\ \text{MPa}$ 以下の水圧で 60 秒以上 120 秒以下処理することが特に好ましい。

[0161] このようにして得られたビアホール 24 の樹脂組成物層 23a で形成される側壁は、ビアホール加工時にアルカリに曝されるために、アルカリ金属イオンを含んだまま硬化することで厚み T が $10\ \mu\text{m}$ 以上の樹脂変性部分を形成し、ビアホール 24 の形状に関してはビアホールに関するパラメータ x 及び y が上記範囲を満たすことができる。

[0162] 上述のようなアルカリ金属イオンを含んだ樹脂変性部分は吸水率が高まる。このため、無電解金属めっき（例えば無電解銅めっき）液の浸透性が高まり、かつ、金属イオン（例えば銅イオン）とイオン交換するため無電解金属（例えば無電解銅）の付き回り性が向上する。

[0163] さらに、第 2 の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板においては、導電層 12a に接する樹脂組成物層 23a の表面において、 40°C で 2 週間保

持した際のブリードアウト量が 50 mg/m^2 以下であることが導電層と樹脂組成物層との密着性の観点で好ましい。

[0164] 以上説明した第2の実施の形態では、図2に示すコア基板10の両面に導電層22a, 22bを配置した多層フレキシブル配線板1を例に挙げて説明したが、これに限定されず、本発明は、少なくとも2層の導電層を有し、これら導電層間を、アルカリ可溶性樹脂を含む樹脂組成物を用いた樹脂組成物層を配して絶縁した配線板におけるビアホール形成に応用することができる。例えば、図1に示すコア基板のスルーホール15の形成にも応用できる。また、配線板は多層フレキシブル配線板に限定されず、多層プリント配線板であっても良い。

[0165] (第3の実施の形態)

従来の多層フレキシブル配線板において、真空プレス装置などを用い両面フレキシブル配線板などからなるコア基板層に接着性を有する樹脂組成物層を介して片面フレキシブル配線板を積層し、次いで前記片面フレキシブル配線板に半導体素子など実装するための端子部とそこから派生する配線回路を形成すると共に、コア基板に予め形成されているランド部と電氣的に接続を取るためのブラインドビア、又はスルーホールを形成して多層フレキシブル配線板の実装部を形成する。

[0166] 現状、スマートフォンやタブレットPCなどの電子機器では更なる小型化、薄型化、高密度化により、実装される半導体素子も小型化、高集積化が進み、また実装方法も表面実装が主流となっている。このため多層フレキシブル配線板には折り曲げ半径を小さくしてマザーボードやモジュール基板、又は表示装置などと共に折り曲げて実装されるため、実装部の剥離耐性や接続信頼性、組み込み作業のし易さの要求から、折り曲げ半径の小径化での低い反発力が求められる。また多層フレキシブル配線板の半導体素子実装部においては実装接続信頼性の要求からは、更なる基板の表面平滑性が求められる。

[0167] 第3の実施の形態に係る発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、フ

レキシブル部の曲率半径を小さくして折り曲げた時の反発力を小さくし、コア基板の配線回路上に積層される外層基板の樹脂組成物層の膜厚を薄く、且つ平滑に形成させることによりフレキシブル部の折り曲げ実装性、及び実装部での半導体素子の実装性を改善できることを本発明者らは見出した。

[0168] 即ち、第3の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板は、外層導電層と、前記外層導電層の表面上に設けられた樹脂組成物層とを備えた外層基板を、配線回路又はビアホールが形成された両面フレキシブル基板からなるコア基板に、前記コア基板の表面側に前記樹脂組成物層が配置されるように積層して形成される多層フレキシブル配線板であって、前記外層導電層の一部を除去してフレキシブル部が形成されており、前記フレキシブル部において前記多層フレキシブル配線板を曲率 $R0.5\text{ mm}$ で屈曲させたときの反発力が $0.001\sim0.5\text{ N/mm}$ であり、前記コア基板に形成された前記配線回路上、又は、前記ビアホールの開口部上における前記樹脂組成物層の表面の凹凸の高さが $5\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記樹脂組成物層の前記コア基板側の表面における、 180°C 、60分の熱履歴後に 40°C で2週間保持した際のブリードアウト量が 50 mg/m^2 以下であり、且つ、前記配線回路上における前記樹脂組成物層の厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

[0169] 以下、第3の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板について説明する。図6は、第3の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板を示す断面概略図である。図6に示す多層フレキシブル配線板200は、図2に示す多層フレキシブル配線板1と同様の構成を有するが、導電層12b、樹脂硬化物層31b及び導電層22a、22bを部分的に除去し、フレキシブル部201を形成した点で相違している。図2に示す多層フレキシブル配線板1と同様の構成については同一の符号を付し、説明を省略する。フレキシブル部31は、屈曲性や折り曲げ性を有し、且つ、折り曲げた後の反発力が小さいことが望まれる部位である。

[0170] 第3の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板200においては、樹脂硬化物層31a、31bは、第1の実施の形態に係る多層フレキシブル配線

板 1 のように、アルカリ可溶性樹脂を含有する樹脂組成物が硬化した樹脂硬化物に限定されるものでない。しかし、樹脂硬化物層 3 1 a, 3 1 b は、ポリイミド樹脂を含むことが、屈曲性、絶縁信頼性の観点で好ましい。

[0171] 第 3 の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板 2 0 0 がロール形状であることが、プリント配線板の取り回しの観点で好ましい。

[0172] 第 3 の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板 2 0 0 は、コア基板 1 0 上に、外層基板 2 6 a, 2 6 b として導電層 2 2 a, 2 2 b と単一の樹脂硬化物層として樹脂硬化物層 3 1 a, 3 1 b が積層されて形成されている。樹脂硬化物層 3 1 a, 3 1 b は実装部では層間絶縁層として機能している。また、フレキシブル部 2 0 1 では導電層 1 2 a, 1 2 b, 2 2 a, 2 2 b 及び樹脂組成物層の一部をエッチング除去し、樹脂組成物を硬化して樹脂硬化物層 3 1 a, 3 1 b とすることにより、コア基板 1 0 の配線回路を構成する導電層 1 2 a, 1 2 b のカバーコート層として機能する。外層基板 2 6 a, 2 6 b の樹脂硬化物層 3 1 a, 3 1 b については、単一の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物からなることが、薄型化や生産性、またフレキシブル部 2 0 1 の低反発性や、実装部でのブラインドビア加工性の点から好ましい。

[0173] フレキシブル部 2 0 1 の反発力については、電子機器の小型化、薄型化の観点から折り曲げ半径が可能な限り小さくして使用される。この折り曲げ半径が小さい場合での反発力が小さいことが好ましく、曲率 R が 0.5 mm である場合の反発力が、0.001 N/mm 以上 0.5 N/mm 以下であることが折り曲げのハンドリング性や、電子機器への組み込み易さの観点から好ましい。また、0.005 N/mm 以上 0.25 N/mm 以下であることが折り曲げ実装部の接続信頼性の観点からより好ましい。また、更なる小型化、薄型化や、ロール・ツー・ロールプロセスを介して多層フレキシブル配線板 2 0 0 のロール形状化の観点から、0.005 N/mm 以上 0.1 N/mm 以下であることがさらに好ましい。反発力が 0.5 N/mm より小さいと折り曲げ実装時に実装接続部が剥離しにくくなり、また折り曲げた際の配線回路又はビアホールの断線などを抑制することができる。また、多層フレキ

シブル配線板 200 の総厚 $400\ \mu\text{m}$ 以下の薄型化が可能となる。 $0.001\ \text{N/mm}$ より大きいことで基板の腰が得られ、ハンドリング性が良好となる。

[0174] コア基板 10 の実装部に積層された樹脂硬化物層 31 a, 31 b に用いられる樹脂組成物は、コア基板 10 上に形成された導電層 12 a, 12 b で形成される配線回路や、スルーホール 15 又はビアホール（ブラインドビア）24 を埋め込み可能であり、且つ、硬化して硬化物層としたときの表面の平滑性が求められる。この場合、樹脂硬化物層 31 a, 31 b の外層側表面の凹凸の高さが $5\ \mu\text{m}$ であることが、半導体素子のマウンタなどの量産生産機による実装性の観点から好ましい。また、凹凸の高さが $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが実装形状や信頼性の観点からより好ましい。

[0175] また、コア基板 10 の配線回路やスルーホール 15 への樹脂埋め込み性の観点から、導電層 12 a, 12 b からなる配線回路層上の樹脂硬化物層 31 a, 31 b の膜厚は $5\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。膜厚が $40\ \mu\text{m}$ 以下であることで多層フレキシブル配線板 200 の肉薄化が可能となり、低反発性を付与することができる。 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることで、層間絶縁信頼性や配線回路の端部での被覆性が良好となる。

[0176] さらに、樹脂硬化物層 31 a, 31 b の表面において、 180°C 、60 分の熱履歴後に 40°C で 2 週間保持した際のブリードアウト量が $50\ \text{mg/m}^2$ 以下であることが、実装時のはんだリフロー耐性やコア基板 10 の導電層 12 a, 12 b と樹脂硬化物層 31 a, 31 b との密着性の観点で好ましく、折り曲げ実装時にも導電層 12 a, 12 b や樹脂硬化物層 31 a, 31 b のデラミネーションに起因する配線回路の断線やビアホールの断線を防ぐことができる。

[0177] （第 4 の実施の形態）

従来の多層フレキシブル配線板の製造方法においては、内層基板（コア基板）に形成された配線回路やスルーホール、ビアホールの形状に依存して、

積層後の外層基板における所望の表面平滑性及び／又は膜厚均一性を得ることができず、部品実装性や層間絶縁信頼性が劣化する事態が発生し得る。これを解決するためには、プレス圧を高圧にしたり、プレス時間を長時間にしたり、する方法が挙げられるが、その場合、樹脂組成物が配線板の端部から流れ出してしまう、配線部の端部の絶縁層の厚みが薄くなり、絶縁性が低下する恐れがある。

[0178] 第4の実施の形態に係る発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、樹脂組成物の配線板端部からの流れ出し量を抑制しながら、回路間、スルーホール、ビアホール内への樹脂埋め込み性、基板の表面平滑性に優れ、かつ部品実装性及び層間絶縁信頼性に優れた多層フレキシブル配線板の製造方法である。

[0179] 本発明者らは、多層フレキシブル配線板の層間絶縁体として機能する樹脂組成物層とこの樹脂組成物層上に設けられる導電層からなる外層基板を、補強材と一体化したラバー基材を有する加熱及び加圧可能な真空積層装置などを用いて一定の積層条件下でコア基板に積層することにより、コア基板の配線回路の形状に依存することなく所望の表面平滑性及び膜厚均一性を得ることができることを見出した。

[0180] 即ち、第4の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法は、外層導電体層と、前記外層導電体層の表面上に設けられた樹脂組成物層と、を備えた外層基板を、配線回路及びビアホールが形成された両面フレキシブル基板からなるコア基板に、前記樹脂組成物層が前記コア基板の表面側に配置されるように、重ね合わせる工程と、重ね合わせた前記外層基板及び前記コア基板を所定の積層条件で加熱及び加圧して積層する工程と、を具備する多層フレキシブル配線板の製造方法であって、前記外層基板及び前記コア基板を積層する工程において、補強材と一体化したラバー基材を有する加圧及び加熱が可能な真空積層装置を用いること、且つ、前記積層条件が、70℃以上180℃以下、0.3MPa以上3MPa以下であるときの前記外部導電体層周辺からの樹脂フロー量が0.001mm以上1mm以下であることを

特徴とする。

- [0181] 第4の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法において、埋め込む樹脂組成物の反応性を抑制し、流動性を維持するという観点で、より好ましい温度条件は70℃～120℃である。
- [0182] また、樹脂組成物層を形成する樹脂組成物のコーンプレート型レオメータを用いて、5℃/分で昇温した時の溶融粘度が100Pa・s以上である温度で、且つ、最低溶融粘度より低い温度が、前記の積層温度条件の範囲内であることが好ましい。前記溶融粘度に係る温度が、積層温度条件の範囲内であることで積層工程において、前記導体層周辺からの樹脂フロー量を適度に抑制しつつ、高い埋め込み性を発現することができる。
- [0183] 第4の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法は、前記ラバー基材において、前記補強材がクロス、又は不織布からなり、且つラバーが表面硬度30度以上70度以下のシリコン若しくはウレタンからなるシート又はロール形状であることが好ましい。表面硬度が30度以上のラバーが前記補強材を兼ね備えた構造であることにより、樹脂組成物層をたわみなく配線層を有する基材上に積層することができ、表面硬度が70度以下のラバーを用いることにより、凹凸がある配線層及びスルーホールを有する基材上に、樹脂組成物層を平滑に埋め込むことが可能となる。
- [0184] 第4の実施の形態に係るフレキシブル配線板の製造方法においては、接着層としての樹脂組成物層と、この樹脂上に設けられた導電層からなる外層基板（外部導電層）を、補強板と一体化したラバー基材を有する真空積層装置を用いてコア基板を構成する両面フレキシブル基板に積層する多層フレキシブル配線板である。第4の実施の形態において、真空積層装置とは、例えば、0.01kPa～50kPaの真空度で積層を行う積層装置を指す。
- [0185] 第4の実施の形態においては、補強材と一体化したラバー基材を有する真空積層装置で積層することにより、コア基板に設けられた配線回路の形状に依存することなく表面平滑性や膜厚均一性を確保できる。表面平滑性が優れると、チップ実装での浮きや傾きなどを防止でき、部品実装性を良好なもの

とできる。また、膜厚が均一なことで、配線段差部で極端に樹脂厚が薄くなる部分が生じることを回避でき、層間絶縁信頼性を改善することができる。この結果、部品実装性や層間絶縁信頼性を改善することができる。

[0186] 以下、多層フレキシブル配線板の製造方法について説明する。

(ブラインドビアを用いた多層フレキシブル配線板の製造方法)

まず、ブラインドビアを用いた多層フレキシブル配線板の製造方法について説明する。図7は、第4の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造工程を示す断面概略図である。

[0187] 図7A～図7Eに示すように、第4の実施の形態においては、コア基板10としての両面フレキシブル配線板を用いて多層フレキシブル配線板を製造する。なお、コア基板10としては、樹脂硬化物層16の両主面上に導電層としての導電層12a, 12bを備えた両面フレキシブル配線板を用いる(図7A)。なお、コア基板10としては、片面フレキシブル配線板、両面フレキシブル配線板、又は、多層フレキシブル配線板など、各種フレキシブル配線板を用いて製造することもできる。また、上述した製造方法で製造される両面フレキシブル配線板をコア基板10として用いても良い。

[0188] まず、コア基板10の導電層12a, 12b上に、樹脂組成物層23a, 23bを設け、この樹脂組成物層23a, 23b上に導電層22a, 22bを順次積層する(図7B)。この積層工程では、樹脂の硬化が進まない条件、例えば100℃で20分程度の加熱が必要である。なお、これらの樹脂組成物層23a, 23b及び導電層22a, 22bにより外層基板21a, 21b、外層基板21a, 21bが構成される。

[0189] 次に、このように積層された外層基板21a, 21bがラバー基材100により圧着される。ここで、ラバー基材100は、外層基板21a, 21bをコア基板10に積層するための積層装置に備えられる。この積層装置は、外層基板21a, 21bを構成する導電層22a, 22b側にラバー基材100を接した状態で加熱及び加圧可能に構成されている。なお、ラバー基材100は、外層基板21a, 21bを構成する導電層22a, 22bよりも

幅広の接触面積を有する補強板と一体化されている。

[0190] 次に、導電層 22 a, 22 b 上に、ドライフィルム (DF) をラミネートした後、ドライフィルムの露光・現像、及び導電層 22 a, 22 b のエッチングにより、導電層 22 a, 22 b の一部を除去してコンフォーマルマスクを形成する。

[0191] 次に、アルカリ加工によりブラインドビアを形成する場合においては、コンフォーマルマスクを介して導電層 22 a, 22 b のエッチング部位に露出した樹脂組成物層 23 a, 23 b をアルカリ溶液により除去してビアホール (ブラインドビア) 24 を形成する (図 7 C)。

[0192] 次に、硬化乾燥炉を用いて、70℃～220℃で、10分～5時間加熱することにより、樹脂組成物層 23 a, 23 b に含まれる樹脂組成物を硬化させる。レーザ加工によりブラインドビアを形成する場合においては、前記加熱工程により、樹脂を熱硬化させた後にビアを形成する。

[0193] 必要に応じて過マンガン酸カリウム水溶液又は過マンガン酸ナトリウム水溶液などを用いてデスミア処理し、ビアホール 24 の内壁の樹脂硬化物層 31 a, 31 b に無電解銅めっき、又はカーボン微粒子を付着させた後、電解銅めっきを施してビアホール 24 及び導電層 12 a, 12 b の表面にめっきを形成する。このめっきにより、コア基板 10 の一方の主面側の導電層 12 a と、外層基板 26 a の導電層 22 a との間、及びコア基板 10 の他方の主面側の導電層 12 b と、外層基板 26 b の導電層 22 b との間がそれぞれ電氣的に接続される。

[0194] 次に、サブトラクティブ法により外層基板 26 a, 26 b の導電層 22 a, 22 b をパターンニングして回路形成を行う (図 7 D)。次に、従来のフレキシブル基板の配線板方法と同様にして、カバーコート 25 の形成などの絶縁処理を行い、多層フレキシブル配線板 300 を製造する (図 7 E)。

[0195] 上述の第 4 の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法においては、樹脂組成物層 23 a, 23 b を用い、且つ、補強材と一体化したラバー基材 100 を有する真空積層装置で積層することにより、コア基板 10 の

配線回路の形状に依存することなく表面平滑性や膜厚均一性を確保できることから、部品実装性や層間絶縁信頼性に優れた多層フレキシブル配線板を製造することが可能となる。

[0196] 第4の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法においては、上述したような樹脂組成物層との接着性や、コア基板10を構成する両面フレキシブル基板に形成されているスルーホールや配線回路への樹脂埋め込み性の観点から、熱真空ラミネートなどを実行可能な真空積層装置を用いる。

[0197] この真空積層装置においては、真空積層する時にプレス定盤と積層体との間に補強材を含むラバー基材を備えている。ラバー基材は、真空積層装置に固定されていても独立していても良い。補強材としてはクロスや不織布を用いることがラバー基材の変形を抑制し、プレス面内の圧力バラツキを抑え、均一に積層できる点から好ましい。材質は、耐熱性を具備すればガラス繊維でもスチール繊維でも特に何でも良い。また、ラバー基材は、200℃程度までの耐熱性を具備するものであれば特に何でも良いが、より好ましくはシリコン、又はウレタン素材が好ましい。また、ラバーの表面硬度は30度以上70度以下が好ましいが、より好ましくは30度以上50度以下である。また、ロール・ツー・ロール製造装置などによる連続生産性の観点から、ラバー表面には微小な凹凸構造のあるエンボス加工などが施されていることがより好ましい。

[0198] また、ラバー基材の大きさは、積層体より大きいことが、樹脂組成物の基板端部からの不必要な樹脂フローの抑制や、プレス定盤の熱伝導、圧力均一性、どのような積層体の大きさに対してもサイズによる変更の必要性が無く、プレス装置の大きさにも依存しない点などから好ましい。

[0199] プレス積層する時の積層条件は、温度が70℃以上、180℃以下、圧力が0.3MPa以上3MPa以下において、樹脂組成物層23a, 23bを構成する樹脂組成物が溶融して導電層22a, 22bの外周端部からはみ出す量である樹脂フロー量が、0.001mm以上1mm以下であることが内層基板の配線回路やビアへの樹脂埋め込み性の観点から好ましい。さらには

0.001 mm以上0.2 mm以下であることが表面平滑性の点から特に好ましい。埋め込み性や平滑性を良好とする観点から、温度が70℃以上、圧力が0.3 MPa以上であることが好ましい。また、樹脂のはみ出し量を制御し、膜厚を均一化する観点から、温度が180℃以下、圧力が3 MPa以下であることが好ましく、プレス時に樹脂組成物の反応を抑制し、流動性を保持する観点で、温度は120℃以下であることがさらに好ましい。第4の実施の形態の積層条件範囲においては、真空プレス又は真空ラミネータ装置に特に依存しないため、生産時間の短縮化においては真空ラミネータやクイックプレス装置などに好適に用いることができる。

[0200] (樹脂組成物)

次に、第4の実施の形態に係るフレキシブル配線板の製造方法に用いられる樹脂組成物について説明する。前記樹脂組成物は、接着剤としての機能と熱硬化後にフレキシブル配線板の層間絶縁膜の機能を併せ持つものであれば特に限定されない。

[0201] 樹脂組成物は、フレキシブル配線板のフレキシブル部での柔軟性を付与するため、或いは、ロール・ツー・ロール法での成型を可能にするために、低弾性率であることが好ましい。樹脂組成物の弾性率が0.05 GPa～3.0 GPa、ガラス転移温度が150℃以下であることが好ましく、特に弾性率が0.2 GPa～2.0 GPaであることがより好ましい。

[0202] 樹脂組成物層の弾性率が0.05 GPa～3.0 GPaであれば、基板の反りが小さく、且つ、柔軟性、屈曲性に優れる。ガラス転移温度が150℃以下、好ましくは、50℃～120℃であれば、一般的なラミネート装置を用いてのラミネート加工が可能となる。

[0203] 第4の実施の形態に係る多層フレキシブル配線板の製造方法においては、所定の積層条件（温度条件、圧力条件）下で一定の樹脂フロー量を有する樹脂組成物を樹脂組成物層に用い、且つ、補強材と一体化したラバー基材を有する真空積層装置で積層することにより、コア基板10に設けられた配線回路の形状に依存することなく表面平滑性や膜厚均一性を確保できることから

、部品実装性や層間絶縁信頼性を改善することができる。

実施例

[0204] 以下、本発明の効果を明確にするために行った実施例について説明する。

なお、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0205] (第1の実施の形態)

第1の実施の形態に関する実施例1～25について説明する。

[0206] まず、実施例1～25における評価方法について説明する。

(積層体Aの作製)

実施例又は比較例の樹脂組成物を溶媒に溶解した樹脂組成物溶液を、12 μm 厚の電解銅箔(F2-WS)(古河電工社製)のマット面にバーコートを用いて塗布し、室温で5分間～10分間レベリングを行った。この樹脂組成物溶液を塗布した銅箔を、常圧乾燥法及び減圧乾燥法により順次乾燥して、25 μm の厚みの樹脂組成物層が銅箔上に積層された積層体Aを得た。なお、常圧乾燥法は、熱風オーブン(SPHH-10I)(ESPEC社製)にて95℃で15分間加熱して行った。また、減圧乾燥法は、真空乾燥器(DRR420DA)(ADVANTEC社製)、及び、ベルト駆動型油回転真空ポンプ(TSW-150)(佐藤真空社製)を用い、90℃にて30分間真空乾燥(約 $6.7 \times 10^{-2} \text{Pa}$ の減圧下)して行った。

[0207] (評価A：アルカリ溶解速度及び速度比)

A-1：硬化前のアルカリ溶解速度

積層体Aを、そのまま及び熱風オーブン(SPHH-10I)(ESPEC社製)にて90℃で10分の加熱処理を施した。その後、積層体Aの樹脂面に、48℃にて3質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.18MPaでスプレー噴霧し、樹脂が溶解又は膨潤剥離する時間を測定して求めた減膜速度により評価した。評価後のサンプルは10倍の実体顕微鏡観察にて銅の表面を観察し、樹脂組成物の薄い被膜が導体表面に残存しているか確認した。もし被膜が残存していた場合、再度評価を実施し、サンプルの膜厚を被膜が完全に除去できるまでの時間で除して、アルカリ溶解速度を算出した。1000

秒間スプレーしても被膜が完全に除去できない場合「被膜あり」と記載した。

[0208] A-2 : アルカリ溶解速度比

90℃、10分の熱履歴後におけるアルカリ溶解速度比は、熱履歴前の樹脂組成物のアルカリ溶解速度を1として算出した。

[0209] A-3 : 硬化後のアルカリ溶解速度

また、樹脂硬化物層のアルカリ溶解速度に関しては、積層体Aに熱風オーブン（SPHH-101）（ESPEC社製）にて180℃で60分の加熱処理を施し、得られた樹脂硬化物層を有する積層体に関して、1000秒間アルカリでスプレー後に樹脂硬化物層を100℃、30分乾燥させてから膜厚を測定し、スプレー前後の減膜量を1000で除して算出した。

[0210] （評価B：熱重量分析（TG））

PETフィルム（N152Q）（帝人デュポンフィルム社製）を真空吸着及び加熱できる塗工台（マツキ科学社製）上に敷き、真空吸着により貼り付けた後、ギャップが125μmのアプリケーター（マツキ科学社製）を用いて、このPET上に実施例又は比較例の樹脂組成物溶液を塗布した。その後、積層体Aの作製と同様の常圧乾燥法及び減圧乾燥法により、一定時間脱溶媒を行った。さらに、得られた積層体に対して、熱風オーブン（SPHH-101）（ESPEC社製）を用いて、80℃で2時間、脱湿乾燥を実施した。この後、得られた樹脂組成物の膜をPETフィルム上から引き剥がした。この樹脂組成物の膜について、示差熱重量同時測定装置（TG/DTA6200）（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用いて、大気中で40℃から10℃/分の速度で300℃まで昇温し、40℃の際の重量を100%とした場合の、260℃における重量減少率を測定した。

[0211] （評価C：ブリードアウトの評価）

積層体Aを、熱風オーブン（SPHH-101）（ESPEC社製）により、180℃、60分の条件で熱硬化し、樹脂硬化物層を有する積層体を得た。これを縦250mm×横250mmに切り出し、樹脂硬化物層の表面を

純水で洗浄し、水滴をガーゼで拭き取った後、フィルムを秤量（W1）した。これを40℃の恒温槽に入れ、2週間放置し、ブリードアウトした可塑剤をウェスで拭き取って、フィルムを秤量（W2）した。経時前後の質量から、ブリードアウト量を次式（1）により算出した。

式（1）

$$\text{ブリードアウト量（\%）} = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

[0212] （評価D：はんだ耐性の評価）

積層体Aの樹脂面と銅箔のマット面とを140℃にて2分、4MPaの条件で真空プレスにより積層し、次いで熱風オーブン（SPHH-101）（ESPEC社製）にて180℃、60分間加熱したものを、はんだ耐性の評価用の試料とした。

[0213] はんだ耐性は、JPCA-BM02規格に準じ、3cm×3cmに切断した上記試料をハンダ浴に260℃で10秒間浸漬する試験により評価した。500倍の顕微鏡で観察し、膜表面に膨れなどの異常が全く見られなかった場合を◎とし、一部に膨れなどの異常が見られたが、2mm□以上の膨れが見られなかった場合を○とし、2mm□以上の膨れが見られた場合を×とした。なお、ここでの膨れとは、上記のハンダ浴浸漬をした後に見られた、硬化膜表面の5μm以上の盛り上がりを目指す。

[0214] （評価E：屈曲性の評価）

積層体Aの樹脂面と銅箔のマット面とを140℃にて2分、4MPaの条件で真空プレスにより積層し、次いで熱風オーブン（SPHH-101）（ESPEC社製）にて180℃、60分間加熱したものを屈曲性評価用の試料とした。

[0215] 屈曲性は、上記試料を180度に折り曲げ、加重500g／（cm×cm）を5分間加えた後に元に戻し、さらに同様の折り曲げを計5回行う試験により評価した。5回行った後でも、クラックや割れなどの異常が見られなかった場合を◎とし、3回目～5回目の間に異常が見られた場合を○とし、2回目で異常が見られた場合を△とし、1回目から異常が見られた場合を×と

した。

[0216] (評価F：スルーホール埋め込み性の評価)

あらかじめ、銅箔厚み $12\mu\text{m}$ 、絶縁性樹脂層厚み $20\mu\text{m}$ の両面フレキシブル配線基板（エスパネックス（登録商標）M）（新日鉄化学社製）に直径 $100\mu\text{m}$ のスルーホールを穴あけし、 $15\mu\text{m}$ 厚のスルーホールめっきを施したものを準備した（スルーホールのアスペクト比＝1.1）。

[0217] このスルーホールを有する基材の両面に積層体Aを、積層体Aの樹脂面を基材に接する向きに配置し、 140°C にて2分、 4MPa の条件で真空プレスにより、積層した。その後、得られた積層体を、スルーホール部近傍をはさみでカットし、耐水研磨紙（荒削り：＃600及び本削り：＃1200）でスルーホール部の断面が観察できるまで研磨し、スルーホール断面を10穴観察して、埋め込み性について下記基準に基づいて評価した。

[0218] [評価基準]

◎：10穴ともスルーホールが完全に埋め込まれ、ボイドが認められなかった。

○：10穴中1穴において、断面積の10%未満のボイドが認められた。

△：10穴中1穴において、断面積の10%以上のボイドが認められた。又は、10穴中2穴において、断面積の10%未満のボイドが認められた。

×：10穴中2穴以上において、断面積の10%以上のボイドが認められた。又は、10穴中3穴以上にボイドが確認された。

[0219] (評価G：絶縁信頼性評価（イオンマイグレーション試験）)

絶縁信頼性評価は、以下のように実施した。実施例又は比較例の樹脂組成物溶液をPETフィルムに塗布し、熱風オーブン（SPHH-101）（ESPEC社製）にて大気中 90°C で30分間溶媒乾燥を行った。得られた樹脂組成物層付のPETフィルムをラインアンドスペースが $20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ のくし型基板上に、真空プレス機（北川精機社製）にて、 100°C 、 1.0MPa で1分間加圧し、PETフィルムを引きはがした後に熱風オーブン（SPHH-101）（ESPEC社製）にて、 180°C で60分間加熱硬

化して、樹脂硬化物層を有する基板を得た。基板にマイグレーションテストのケーブルをはんだ付けし、下記条件にて絶縁信頼性試験を行った。

[0220] 絶縁劣化評価システム：SIR-12（楠本化成社製）

恒温恒湿チャンバー：SH-641（エスペック社製）

温度：85℃

湿度：85%

印加電圧：20V

印加時間：1000時間

[0221] 絶縁抵抗値が $1.0 \times 10^6 \Omega$ 未満の場合を×とし、 $1.0 \times 10^6 \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 未満の場合を△とし、 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^9 \Omega$ 未満の場合を○とし、 $1.0 \times 10^9 \Omega$ 以上の場合を◎とした。

[0222] （評価H：密着性：銅箔と樹脂硬化物層のピール強度）

実施例又は比較例の樹脂組成物溶液を、 $12 \mu\text{m}$ 厚の電解銅箔（F2-W S）（古河電気社製）上にバーコータを用いて塗布し、その後95℃に加温されたオーブン中で15分間加熱し、その後95℃で30分間真空乾燥して溶媒を除去して、外層材となる $25 \mu\text{m}$ の厚みの樹脂組成物層を有する樹脂付き銅箔を得た。この樹脂付き銅箔の樹脂組成物層側を、銅箔厚み $12 \mu\text{m}$ 、絶縁性樹脂層厚み $20 \mu\text{m}$ の片面フレキシブル配線基板（エスパネックス（登録商標）M）（新日鉄化学社製）の銅箔上に重ねて置き、さらに両面から離形用フィルムで挟んだ積層体を準備した。

[0223] また、銅箔厚み $12 \mu\text{m}$ 、絶縁性樹脂層厚み $20 \mu\text{m}$ の両面フレキシブル配線基板（エスパネックス（登録商標）M）（新日鉄化学社製）を用意し、3%塩酸水溶液で酸洗浄した。この両面フレキシブル配線基板の一方の導電層上に、前述の積層体の樹脂組成物層を真空プレス機（北川精機社製）にて、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 1.0 MPa で1～2分間加圧して積層した。これを 40°C の恒温槽に入れ、2週間放置した。得られた多層フレキシブル配線板を、以下で説明する評価に用いた。

[0224] ピール強度の測定法はJIS C6471規格に準じて行った。多層フレ

キシブル配線板を長さ15cm×幅2.5cmの大きさに切断した。得られた試験片に対し、マスキングテープを用いて、両面フレキシブル配線基板側の表面に2.5cm幅のマスキングを行い、一方、積層体側の表面に中心幅1cmのマスキングを行い、塩化第二鉄溶液を用いて銅箔をエッチングした。エッチングした試験片を乾燥器105℃にて1時間放置し乾燥させた。その後、試験片を、厚み3mmのFR-4基板に両面粘着テープにて取り付けした。試験片の積層体側の表面の銅箔の一部を幅1cmで樹脂組成物層との界面で引剥がし、引きはがした銅箔の一部に掴み代としてのアルミ製テープに張りつけて、試料を作製した。

[0225] 得られた試料を引っ張り試験機（島津製作所社製、オートグラフAG-10KN1）に固定した。固定する際、確実に90°の方向に引き剥がすために試料に治具をとりつけた。約50mm/分の速度にて50mm引き剥がした際の荷重を測定し、1mmあたりの接着強度として算出した。ピール強度が0.7N/mm以上の場合を◎、0.5N/mm以上0.7N/mm未満の場合を○、0.2N/mm以上0.5N/mm未満の場合を△、0.2N/mm未満の場合を×とした。

[0226] （評価I：アルカリ加工性）

絶縁層の厚さ25μm、導電層が12μm厚の電解銅箔（F2-WS）（古河電工社製）の両面フレキシブル基板（エスパネックス（登録商標）M）（新日鉄化学社製）を用意した。この両面フレキシブル基板を3%塩酸水溶液で酸洗浄した。その後、両面フレキシブル基板の一方の導電層上に、積層体Aの樹脂組成物層を真空プレス機（北川精機社製）にて、100～120℃、1.0MPaで1～2分間加圧して積層した。

[0227] 次に、積層体Aの導電層上にドライフィルムレジスト（サンフォート（登録商標）AQ2578）（旭化成イーマテリアルズ社製）をラミネートし、500μmφの円孔パターンを形成した後、塩化第二鉄エッチング液で円孔形成部の導電層をエッチング除去した。

[0228] その後、50℃に加温した3質量%の水酸化ナトリウム水溶液を樹脂組成

物層に圧力0.18MPaでスプレーし、その後、20℃のイオン交換水にて圧力0.20MPaで2分間スプレーしてビアホールを形成した。40μmの厚みの樹脂組成物層を3分以内のアルカリスプレー時間で除去でき、ビアホールの底に両面フレキシブル基板の導電層が完全に露出した場合を○とし、3分のスプレー時間ではビアホールの底に樹脂組成物層が残存した場合を×とした。

[0229] [ポリイミドAの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス80℃で、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）120.4g、トルエン45g、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）21.5gを入れ均一になるまで攪拌した。さらに、シリコーンジアミン（KF-8010、信越化学社製）21.1g、3,3'-ジアミノビフェニル-4,4'-ジオール（HAB）9gを少しずつ添加した後、180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中に副生する水は、トルエン還流下、トルエンとの共沸脱水により反応系内から除去した。水分分離トラップから副生した水を抜いた後、還流を止めてトルエンを除去して室温まで冷却した。次に生成物を5μmのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドAワニスを得た。重量平均分子量は4.2万であった。

[0230] [ポリイミドBの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス80℃で、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）117g、トルエン45g、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）21.5gを入れ均一になるまで攪拌した。さらに、シリコーンジアミン（KF-8010、信越化学社製）20g、3,3'-ジアミノビフェニル-4,4'-ジオール（HAB）8.5gを少しずつ添加した後、180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中に副生する水は、トルエン還流下、トルエンとの共沸脱水により反応系内から除去した。水分分離トラップから副生した水を抜いた後、還流を止めてトルエンを除去して室

温まで冷却した。次に生成物を 5 μ m のフィルターで加圧ろ過すること
 リイミド B フニスを得た。重量平均分子量は 2.1 万であった。

[0231] [ポリイミド C の合成例]

三口セパラフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備え

た玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、1,3-ジメチル-2-イ

ミダゾリジン (DMI) 344 g、トルエン 90 g、ジメチルスルホキシ

ド 78.4 g、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキ

サフルオロプロパン (6FAP) 48.8 g、ポリアルキルエーテルジアミ

ン (商品名: Baxxodur (登録商標) EC302、BAS F 社製) 1

12.8 g を入れ均一になるまで攪拌した。さらに、3,3',4,4'-

ビフェニルトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 120 g を少しずつ添加

した後、180℃まで昇温し、3 時間加熱した。反応中に副生する水は、ト

ルエン還流下、トルエンとの共沸脱水により反応系内から除去した。水分分

離トラップから副生した水を抜いた後、還流を止めてトルエンを除去して室

温まで冷却した。次に生成物を 5 μ m のフィルターで加圧ろ過すること

ポリイミド C フニスを得た。重量平均分子量は 2.8 万であった。ポリマー C

の全質量中の一般式 (3) で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果

は 35% であった。

[0232] [ポリイミド D の合成例]

三口セパラフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備え

た玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、γ-ブチロラクトン (GB

L) 121 g、トルエン 45 g、ビスクロ [2,2,2] オクト-7-エン

-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物 (BTA) 23.1 g を入れ

80℃に昇温した後に、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェ

ニル)ヘキサフルオロプロパン (6FAP) 17.2 g、シリコーンジアミ

ン (KF-8010、信越化学社製) 40.3 g を入れ均一になるまで攪拌

した。さらに、180℃まで昇温し、2 時間加熱した。反応中に副生する水

は、トルエン還流下、トルエンとの共沸脱水により反応系内から除去した。

水分分離トラップから副生した水を抜いた後、還流を止めてトルエンを除去して室温まで冷却した。次に生成物を5 μ mのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドDワニスを得た。重量平均分子量は1.9万であった。

[0233] [ポリイミドEの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン (GBL) 121 g、トルエン45 g、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物18.7 gを入れ80℃に昇温した後に、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (6FAP) 17.2 g、シリコーンジアミン (KF-8010、信越化学社製) 40.3 gを入れ均一になるまで攪拌した。さらに、180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中に副生する水は、トルエン還流下、トルエンとの共沸脱水により反応系内から除去した。水分分離トラップから副生した水を抜いた後、還流を止めてトルエンを除去して室温まで冷却した。次に生成物を5 μ mのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドEワニスを得た。重量平均分子量は1.8万であった。

[0234] [ポリイミドFの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン181.4 g、トルエン50.0 g、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (6FAP) 18.13 g、ポリアルキルエーテルジアミン (商品名: ジェファーミン (XTJ-542)、ハンツマン社製) 48.50 gを入れ60℃で均一になるまで攪拌した。さらに、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) 31.02 gを少しずつ添加した後に180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を5 μ mのフィルターで加圧ろ過すること

でポリイミドFワニスを得た。重量平均分子量は11.4万であった。ポリマーFの全質量中の一般式(3)で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は48%であった。

[0235] [ポリイミドGの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン175.7g、トルエン50.0g、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP)21.02g、ポリアルキルエーテルジアミン(商品名:ジェファーマン(XTJ-542)、ハンツマン社製)42.60gを入れ60℃で均一になるまで攪拌した。さらに、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)30.09gを少しずつ添加した。30分後、無水フタル酸0.89gを添加した後に180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を5 μ mのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドGワニスを得た。重量平均分子量は8.3万であった。ポリマーGの全質量中の一般式(3)で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は、42%であった。

[0236] [ポリイミドHの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン72.7g、トルエン38.0g、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)30.09gを60℃で均一になるまで攪拌した。さらに、ポリアルキルエーテルジアミン(商品名:ジェファーマン(XTJ-542)、ハンツマン社製)42.32gを少しずつ添加した後に180℃まで昇温し、3時間加熱攪拌した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。この反応溶液を一旦35℃まで冷却した後、無水フタル酸0.89gを加え、均一になるま

で攪拌し、 γ -ブチロラクトン 101.9 g、トルエン 12.0 g、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP) 21.12 g を少しずつ加え、70℃で3時間加熱攪拌した。さらに反応溶液を180℃まで昇温し、3時間還流した。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を5 μ mのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドHワニスを得た。重量平均分子量は8.7万であった。ポリマーHの全質量中の一般式(3)で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は、42%であった。

[0237] [ポリイミドIの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン 45.1 g、トルエン 40.0 g、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP) 5.02 g、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(商品名: APB-N、三井化学社製) 4.91 g を入れ60℃で均一になるまで攪拌した。さらに、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA) 1.46 g、両末端酸二無水物変性シリコーン(商品名: X-22-2290AS、信越化学社製) 25.50 g を少しずつ添加した。その後、180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を5 μ mのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドIワニスを得た。重量平均分子量は2.2万であった。

[0238] [ポリイミドJの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン 151.6 g、トルエン 50.0 g、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP) 28.53 g、ポリアル

キルエーテルジアミン（商品名：ジェファーマミン（XTJ-542）、ハンツマン社製）22.10gを入れ60℃で均一になるまで攪拌した。さらに、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）30.09gを少しずつ添加した。30分後、無水フタル酸0.89gを添加した後に180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を5μmのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドJワニスを得た。重量平均分子量は9.1万であった。ポリマーJの全質量中の一般式（3）で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は、25%であった。

[0239] [ポリイミドKの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、γ-ブチロラクトン130.0g、トルエン50.0g、2,2'-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（6FAP）22.71g、ポリアルキルエーテルジアミン（商品名：Baxxodur（登録商標）EC302、BASF社製）16.34gを入れ60℃で均一になるまで攪拌した。さらに、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）29.47gを少しずつ添加した。30分後、無水フタル酸1.48gを添加した後に180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を5μmのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドKワニスを得た。重量平均分子量は3.2万であった。ポリマーKの全質量中の一般式（3）で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は、20%であった。

[0240] [ポリイミドLの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備え

た玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン 145.6 g、トルエン 50.0 g、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP) 30.4 g、ポリアルキルエーテルジアミン(商品名: ジェファーマン(XTJ-542)、ハンツマン社製) 17.00 g を入れ 60°C で均一になるまで攪拌した。さらに、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA) 30.09 g を少しずつ添加した。30分後、無水フタル酸 0.89 g を添加した後に 180°C まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を 5 μ m のフィルターで加圧ろ過することでポリイミドLワニスを得た。重量平均分子量は 9.1 万であった。ポリマーLの全質量中の一般式(3)で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は、20%であった。

[0241] [ポリイミドMの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン 199.7 g、トルエン 50.0 g、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP) 13.55 g、ポリアルキルエーテルジアミン(商品名: ジェファーマン(XTJ-542)、ハンツマン社製) 63.00 g を入れ 60°C で均一になるまで攪拌した。さらに、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA) 30.09 g を少しずつ添加した。30分後、無水フタル酸 0.89 g を添加した後に 180°C まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を 5 μ m のフィルターで加圧ろ過することでポリイミドMワニスを得た。重量平均分子量は 8.6 万であった。ポリマーMの全質量中の一般式(3)で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は 55%であった。

[0242] [ポリイミドNの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン 213.8 g、トルエン 50.0 g、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP) 9.16 g、ポリアルキルエーテルジアミン(商品名:ジェファーマン(XTJ-542)、ハンツマン社製) 75.00 g を入れ 60℃ で均一になるまで攪拌した。さらに、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA) 30.09 g を少しずつ添加した。30分後、無水フタル酸 0.89 g を添加した後に 180℃ まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を 5 μ m のフィルターで加圧ろ過することでポリイミドLワニスを得た。重量平均分子量は 9.1 万であった。ポリマーLの全質量中の一般式(3)で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は 61% であった。

[0243] [ポリイミドOの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス 80℃ で、 γ -ブチロラクトン 171.6 g、トルエン 50 g、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA) 16.31 g を入れ均一になるまで攪拌した。さらに、シリコーンジアミン(LP-7100、信越化学社製) 1.37 g、5, 5'-メチレンビス(アントラニリックアシッド)(MBAA) 1.86 g、ポリアルキルエーテルジアミン(Baxxodur(登録商標)EC302、BASF社製) 15.83 g を少しずつ添加した後、180℃ まで昇温し、2時間加熱した。反応中に副生する水は、トルエン還流下、トルエンとの共沸脱水により反応系内から除去した。水分分離トラップから副生した水を抜いた後、還流を止めてトルエンを除去して室温まで冷却した。次に生成物を 5 μ m のフィルターで加圧ろ過することでポリイミドOワニスを得た。重量平均分子量

は2.8万であった。ポリマーOの全質量中の一般式(3)で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は42%であった。

[0244] [ポリイミドPの合成例]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、 γ -ブチロラクトン171.6g、トルエン50.0g、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP)10.99g、5,5'-メチレンビス(アントラニリックアシッド)(MBAA)7.84g、ポリアルキルエーテルジアミン(商品名:ジェファーマン(XTJ-542)、ハンツマン社製)42.60gを入れ60℃で均一になるまで攪拌した。さらに、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)30.09gを少しずつ添加した。30分後、無水フタル酸0.89gを添加した後に180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共に沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を5 μ mのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドPワニスを得た。重量平均分子量は7.6万であった。ポリマーPの全質量中の一般式(3)で示す構造の含有率を仕込み量から計算した結果は45%であった。

[0245] [ホスファゼン化合物Aの合成]

シアノ基を有するホスファゼン化合物Aは、特開2002-114981号公報の合成例17記載の方法で合成した。

[0246] 攪拌装置、加熱装置、温度計及び脱水装置を備えた容量2リットルの四ツ口フラスコに4-シアノフェノール1.32モル(157.2g)、フェノール2.20モル(124.2g)、水酸化ナトリウム2.64モル(105.6g)及びトルエン1000mlを添加した。この混合物を加熱還流し、系から水を除き、シアノフェノール及びフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液を調製した。このシアノフェノール及びフェノールのナトリウム塩

のトルエン溶液に、1ユニットモル（115.9g）のジクロロホスファゼンオリゴマーを含む20%クロルベンゼン溶液580gを攪拌しながら内温30℃以下で滴下した。この混合溶液を12時間還流した後、反応混合物に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加し2回洗浄した。次に有機層を希硫酸で中和した後、水洗を2回行い、有機層を濾過し、濃縮、真空乾燥して、目的物（ホスファゼン化合物A）を得た。

[0247] [ホスファゼン化合物Bの合成]

フェノール性水酸基を有するホスファゼン化合物Bは、国際公開第2005/019231号パンフレットの合成例4記載の方法で合成した。

[0248] 還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン58g（0.5ユニットモル、NPCl₂を1ユニットとする）、THF100mLを仕込んで溶液を得た。次に、別に調製した4-メトキシフェノールのNa塩のTHF溶液（4-メトキシフェノール68.3g（0.55モル）、ナトリウム11.1g（0.44g-atom）、THF200mL）を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。その際、反応温度が30℃を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60℃で攪拌反応を行った。次に、別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液（フェノール61.2g（0.65モル）、ナトリウム13.8g（0.6g-atom）、THF200mL）を、反応温度が30℃以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて生成物を再溶解し、さらに水300mLを加えて水洗分液した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、（1+9）塩酸水溶液で1回洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエ

ンを留去して淡黄色油状の生成物を得た。残存塩素量は0.01%以下であった。上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン116.2g(0.45ユニットモル)とピリジン塩酸塩583.6g(5.05モル)を、2Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。その後、生成物を精製し、目的物(ホスファゼン化合物B)を得た。

[0249] [実施例1]

ポリイミドAの固形分が84質量%、オキサゾリン化合物としての1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン(PBO)が16質量%になるように樹脂組成物を調製し、 γ -ブチロラクトンで樹脂組成物の総固形分が40質量%になるように希釈した。この樹脂組成物溶液を用いて積層体を作製し、作製した積層体を評価した。

[0250] [実施例2~実施例25、実験例1]

表1及び表2に示す組成になるように、実施例1と同様にして、実施例2~実施例25及び実験例1の樹脂組成物を調製し、樹脂組成物を用いて積層体を作製し、作製した積層体を評価した。

[0251] なお、エポキシ化合物として、ビスフェノールAビス(トリエチレングリコールグリシジルエーテル)エーテル(商品名: BEO-60E、新日本理化社製)、ベンゾオキサジン化合物として、ビスフェノールS型ベンゾオキサジン(商品名: BS-BXZ、小西化学工業社製)、イソシアネート化合物として、ヘキサメチレンジイソシアネート系化合物(商品名: TPA-100、旭化成ケミカルズ社製)、両末端型のフェノール変性シリコーンとしてX-22-1821(水酸基価38mg KOH/g、信越化学社製)、難燃剤としてシアノ基を有するホスファゼン化合物A、フェノール性水酸基を有するホスファゼン化合物B、複合水酸化マグネシウム(商品名: MGZ-5R、堺化学工業社製)、酸化防止剤としてイルガノックス245(IRG 245、BASF社製)を用いた。実施例1と同様に γ -ブチロラクトンで樹脂組成物の総固形分が40質量%になるように希釈した溶液を用いて積層

体を作製し、作製した積層体を評価した。実施例 1 ～実施例 25 及び実験例 1 の評価結果を表 4 及び表 5 に示す。

[0252] [比較例 1 ～比較例 10]

表 3 に示す組成になるように、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を調製し、樹脂組成物を使用して積層体を作製し、作製した積層体を評価した。

[0253] なお、エポキシ化合物として、3 官能エポキシ樹脂（商品名：VG3101、プリンテック社製）、ブロックイソシアネートとして、ヘキサメチレンジイソシアネート系のブロックイソシアネート（商品名：SBN-70D、旭化成ケミカルズ社製）を用いた。

[0254] 比較例 1 ～比較例 10 の樹脂組成物の評価結果を表 6 に示す。

[0255]

[表1]

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(A)ポリイミド	ポリイミドA	84	73	63	57		73							
	ポリイミドB					84								
	ポリイミドC						73							
	ポリイミドD							60						
	ポリイミドE								65					
	ポリイミドF									66				
	ポリイミドG										88			
	ポリイミドH											51		
	ポリイミドI												86	
	ポリイミドJ													92
	ポリイミドK													
	ポリイミドL													
	ポリイミドM													
	ポリイミドN													
	ポリイミドO													
	ポリイミドP													
(B)反応性化合物	PBO	16	27	12	21	16	27	15	5	4	10	7	12	8
	VG3101													
	BEO-60E													
	BS-BXZ													
	TPA-100													
(C)ジオール	SBN-70D													
	X-22-1821													
(D)難燃剤	T5651													
	ホスファゼンA			25	22			6	30	30				
	ホスファゼンB							18						
	MGZ-5R											40		
その他	IRG245							1			2	2	2	
	水酸基／オキサゾリン基	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
	酸性官能基／反応性官能基	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

組成・質量%

[0256] [表2]

[illegible]

[0257] [表3]

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A)ポリイミド	ポリイミドA										
	ポリイミドB										
	ポリイミドC										
	ポリイミドD										
	ポリイミドE										
	ポリイミドF										
	ポリイミドG										
	ポリイミドH	98					68	76	81	73	70
	ポリイミドI										
	ポリイミドJ										
	ポリイミドK										
	ポリイミドL										
	ポリイミドM										
	ポリイミドN										
	ポリイミドO		84	79	94	91					
	ポリイミドP										
(B)反応性化合物	PBO		16	11	4	2					
	VG3101					2					
	BEO-60E			3		2					
	BS-BXZ			7		3	30				
	TPA-100							22			
(C)ジオール	SBN-70D								17		18
	X-22-1821									25	
(D)難燃剤	T5651										10
	ホスファゼンA										
	ホスファゼンB										
	MGZ-5R										
その他	IRG245	2				2	2	2	2	2	2
	水酸基／オキシソリン基	—	0	0	0	0	—	—	—	—	—
酸性官能基／反応性官能基		—	0.2	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

組成・質量%

[0258]

[表4]

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
パラメータ	アルカリ溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	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
	硬化前 アルカリ溶解速度 比 90°C10分	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.0	1.0	0.99
	熱重量減少量(%)	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
	アルカリ溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	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
	硬化後 (180°C, 60分) ブリードアウト (mg/m^2)	<20	<20	22	20	<20	<20	<20	22	25	<20	<20	<20	<20
評価	スルーホール埋め込み性	△	△	△	△	△	△	○	△	△	◎	◎	◎	○
	はんだ耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	屈曲性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	絶縁信頼性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	アルカリ加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎

[0259] [表5]

		実施例													実験例 1
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
パラメータ	アルカリ溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	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	
	硬化前	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95	0.99	0.96	0.98	0.95	0.96	0.98	—	
	熱重量減少量(%)	1.4	1.3	1.4	1.7	1.7	1.6	2.0	1.6	0.8	1.7	1.6	0.4	0.9	
	硬化後 (180℃、 60分)	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	
	ブリードアウト (mg/m^2)	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	43	40	<20	<20	75
評価	スルーホール埋め込み性	◎	△	○	◎	◎	△	◎	△	○	△	△	○	○	
	はんだ耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	屈曲性	○	△	○	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	絶縁信頼性	◎	◎	◎	○	○	◎	△	◎	◎	◎	◎	△	◎	
	アルカリ加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	密着性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	×	

[0260] [表6]

[illegible]

- [0261] 表4～表6から分かるように、ポリイミドA～ポリイミドN及びオキサゾリン化合物（PBO）を含む樹脂組成物は、アルカリ溶解速度比が0.95以上であり、プレス時のスルーホールの埋め込み性が良好となる（実施例1～18）。この結果は、ポリイミドA～ポリイミドNは、上記一般式（A-1）で表されるフェノール性水酸基の構造を有することから、積層体の溶媒乾燥条件（95℃、15分間加熱した後、90℃、30分真空乾燥）下及び90℃、10分の熱履歴後におけるポリイミドA～ポリイミドNと（B-1）オキサゾリン化合物（PBO）との架橋反応が抑制され、流動性が損なわれなかったためと考えられる。
- [0262] 特にポリイミドの末端を封止したポリイミドG、H、J、K、L、M、Nを用いた実施例11、12、14～18に関しては、極めて良好なアルカリ溶解速度比を示しており、埋め込み性も良好であった。これは未封止ポリイミドのポリマー末端である酸二無水物とオキサゾリン化合物の反応性は比較的高いが、封止されて反応が進行しなかったためと考えられる。
- [0263] また、一般式（3）で示す構造（柔軟セグメント）を有するポリイミドC、F、G、H、J、Mを用いた実施例7、10、11、12、14、17に関しては、スルーホールの埋め込み性が良好であるが、とりわけポリマー直鎖状のテトラメチレン基を含むポリイミドF、G、H、J、Mを用いた実施例10～12、14、17に関しては、1.0を超える高アスペクト比のスルーホールを有する基材にも好適に使用できることが分かる。
- [0264] ポリイミドA～ポリイミドN及びオキサゾリン化合物（PBO）を含む樹脂組成物は、熱硬化後のアルカリ溶解速度が0.002～0.005 $\mu\text{m}/\text{秒}$ の範囲内であり、屈曲性と絶縁信頼性が共に良好であり、この結果は、ポリイミドとオキサゾリン化合物との架橋密度が適度に制御されたためと考えられる。さらに一般式（3）で示す構造の含有量が25～55質量%の範囲内であるポリイミドC、F、G、H、J、Mを用いた実施例7、10、11、12、14、17に関してはとりわけ屈曲性が優れている。
- [0265] 実施例1～25の樹脂組成物はいずれも熱重量減少量が2.0%以下であ

り、熱時のフウトガス量が低減されているため、高い耐熱性が得られていることがわかる。

[0266] また、実施例 1～24 はいずれも溶媒乾燥後の初期のアルカリ溶解速度及びアルカリ溶解速度比が 0.95 以上であり、アルカリ加工性の評価が良好となる。この結果は先述の通り、ポリイミド A～ポリイミド N は、上記一般式 (A-1) で表されるフェノール性水酸基の構造を有することから、積層体の溶媒乾燥条件 (95℃、15 分間加熱した後、90℃30 分真空乾燥) 下及び 90℃10 分の熱履歴後におけるポリイミド A～ポリイミド N と (B-1) オキサゾリン化合物 (PBO) との架橋反応が抑制されたためであると考えられる。

[0267] 一方、(B-1) オキサゾリン化合物の一部を (B-2) エポキシ化合物、(B-3) ベンゾオキサジン化合物、(B-4) イソシアネート化合物で置き換えた実施例 19～21 及び 3 質量%の (C) 多官能水酸基含有化合物を含む実施例 22、23 及び (A-2) フェノール性水酸基含有ポリイミドのフェノール性水酸基を半量カルボキシル基に置き換えたポリイミド P を含む実施例 24 に関しても第 1 の実施の形態に係るパラメータを全て満たしており、良好な結果が得られた。

[0268] また、実施例 1～25 は、(A-1) フェノール性水酸基を有するポリイミドのフェノール性水酸基と (B-1) オキサゾリン化合物が有するオキサゾリン基との比率が 0.5～4.0 の範囲内である。この範囲においては、第 1 の実施の形態に係るパラメータ (a)～(d) を全て満たしており、良好な評価結果が得られた。

[0269] これらの結果から、実施例 1～25 に係る樹脂組成物は、半導体素子の表面保護膜などとして好適に利用できることが分かる。

[0270] これに対して、(A-2) カルボキシル基を有するポリイミドであるポリイミド O を含む樹脂組成物は、初期のアルカリ溶解速度及びアルカリ溶解速度比が低くなり、スルーホール埋め込み性、アルカリ加工性の評価が不良となった (比較例 2～5)。この結果は、上記乾燥条件下において、ポリイミ

ドOとオキサゾリン化合物（PBO）との架橋反応が進行したためと考えられる。

[0271] また、比較例3、5、6においては、反応性に富む（B-2）エポキシ化合物を含むことから、低温で反応が進行し、スルーホール埋め込み性が悪く、とりわけエポキシの添加量の多い比較例6に関しては熱硬化時に架橋密度が向上して硬化物のアルカリ溶解速度が0であった。この場合絶縁信頼性は良好であるが、屈曲性が不十分であった。

[0272] 比較例7は（B-3）ベンゾオキサジンを多く含み、硬化後のアルカリ溶解性が大きい。これは熱硬化時にベンゾオキサジンが自己反応し、フェノール性水酸基が副生したためと考えられ、絶縁信頼性及び耐熱性が不十分であった。

[0273] 比較例8は反応性に富む（B-4）イソシアネート化合物を多く含むことからエポキシ化合物と同様、低温で反応が進行し、スルーホール埋め込み性が悪化した。

[0274] 比較例9はブロックイソシアネートを含有することから低温での反応性は抑制され、スルーホール埋め込み性は良好であったが、260℃までの昇温過程において、ブロック剤が外れて揮発するため、熱重量減少量が非常に大きく、耐熱性試験では銅と樹脂硬化物間で全面的にデラミネーションが発生した。

[0275] 比較例10に関しては、アルカリ溶解速度評価において1000秒間アルカリをスプレーした後も銅上に肉眼で確認できる薄い被膜が残存し、アルカリ加工性が不十分であった。

[0276] また、実験例1及び比較例10に関しては、ブリードアウト試験において表面に粘着状の物質が染み出す現象が確認され、密着性が不十分であった。この結果は熱硬化時に未反応で残った（C）多官能水酸基含有化合物がポリイミドの架橋体との相溶性が悪いために経時でブリードアウトしたと考えられる。

[0277] これらの結果から、比較例1～比較例10に係る樹脂組成物は、半導体素

子の表面保護膜などとして十分な性能が得られないことが分かる。

[0278] (第2の実施の形態)

第2の実施の形態に関する実施例26～実施例31について説明する。

(積層体及びビア形成用コンフォーマルマスク製作)

樹脂組成物溶液を、 $12\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔(F2-WS)(古河電工社製)上にバーコータを用いて塗布し、その後 95°C に加温されたオーブン中で15分間加熱し、その後 95°C で30分間真空乾燥して溶媒を除去して、外層材となる $25\mu\text{m}$ の厚みの樹脂組成物層を有する樹脂付き銅箔を得た。この樹脂付き銅箔の樹脂組成物層側を、銅箔厚み $12\mu\text{m}$ 、絶縁性樹脂層厚み $20\mu\text{m}$ の片面フレキシブル配線基板(エスパネックス(登録商標)M)(新日鉄化学社製)の銅箔上に重ねて置き、さらに両面から離形用フィルムで挟んだものを準備した。

[0279] 次に前記の積層体を、上下両面定盤に硬度50度の耐熱シリコンラバーを貼り合せられた真空プレス装置(北川精機社製)を予め 100°C に加熱された後に、前記積層体を入れ、2分間加圧しない状態で真空引きを行った後、圧力 1MPa で2分間加圧し圧着させた。

[0280] 次に、外層の銅箔上にドライフィルムレジスト(サンフォート(登録商標)AQ2578)(旭化成イーマテリアルズ社製)をロールラミネータにより貼り合せた後、露光・現像、及びエッチングにより、所定の位置の銅箔をエッチング除去し、 $300\mu\text{m}$ ピッチ間隔で $100\mu\text{m}\phi$ のコンフォーマルマスク及び、直径 3mm の円孔パターンを形成した。

[0281] (評価J：ブラインドビア形状評価)

各実施例記載の方法により作製したフレキシブル配線板のブラインドビアは、エポキシ樹脂で包埋し、包埋された配線板に垂直に研磨装置(丸本ストラトス社製)を用いてブラインドビア径の中央位置まで断面研磨加工を行った後、測長機能付光学顕微鏡により観察し、形成されたブラインドビアにおける、図5を参照して説明したビア形状のパラメータ x 、 y の値を測定した。なお、評価に関してはブラインドビア10穴の観察を行い、パラメータ x

、 y の平均値を算出した。

[0282] (評価K：樹脂変性部分厚み評価)

前述の評価Jの断面観察用サンプルの表層をA rイオンビームで $3\mu\text{m}$ ドライエッチし、飛行時間型二次イオン質量分析法(T O F - S I M S)により分析し、層間樹脂層のビアの壁面に接する部位からナトリウム(N a)とカリウム(K)が計 50ppm 含まれている部位までの水平方向の距離の最大値(樹脂変性部分の最大厚み)を測長した。

[0283] T O F - S I M Sの測定条件を下記に示す。

装置：独 I O N T O F社製 T O F - S I M 5

一次イオン：B i 3

加速電圧： 25keV 、電流量： 0.3pA - 10kHz

[0284] なお、ブラインドビアは1水準につき2穴観察し、樹脂変性部分厚みは2穴の最大値とした。

[0285] (評価L：薄付け無電解銅被覆性評価)

まず、事前に銅箔厚み $12\mu\text{m}$ 、絶縁性樹脂層厚み $20\mu\text{m}$ の片面フレキシブル配線基板(エスパネックス(登録商標)M)(新日鉄化学社製)の基材を $100\times 30\text{mm}$ に切り出し、事前に重量を測定しておき、基材の銅上に無電解銅めっき処理した後、 100°C で60分間乾燥して吸湿成分を除去してから重量を測定することでめっき銅の質量を算出し、それに基づき算出した。こうして算出した結果を元に $0.5\mu\text{m}$ 厚無電解銅めっき条件及び $1.0\mu\text{m}$ 厚無電解銅めっき条件を決定した。

[0286] 各実施例26～31記載の方法により作製したフレキシブル配線板のブラインドビアに、無電解銅めっき薬液(無電解銅めっきO P C - 7 5 0)(奥野製薬社製)を用いて前記の条件で $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 厚の無電解銅めっきを施した後、硫酸銅めっき薬液により電解銅めっき厚が $10\mu\text{m}$ 厚の条件で銅めっき層を形成した。次いでエポキシ樹脂で包埋し、包埋された配線板に垂直に研磨装置(丸本ストラトス社製)を用いてブラインドビア径の中央位置まで断面研磨加工を行い、さらにアルミナ研磨材で鏡面研磨を実施した後、光

学顕微鏡観察により評価した。ブラインドビア断面について、銅めっき厚が $7\mu\text{m}$ 以上で均一に銅めっきされているものを◎とし、銅めっき厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 未満で均一に銅めっきされているものを○、 $5\mu\text{m}$ 未満で均一に銅めっきされているものを△、 $5\mu\text{m}$ 未満で部分的に不均一に銅めっきされているものを×とした。

[0287] (評価M：接続信頼性評価)

各実施例26～31記載の方法により作製したフレキシブル配線板において、 $100\mu\text{m}\phi$ ブラインドビアを介してコア基板の配線回路と外層基板の配線回路を無電解／電解銅めっきによりデージーチェーン接続させて形成した配線回路を用い、 125°C と -40°C のそれぞれの恒温槽を15分毎に交互に往復させ、その時の接続抵抗値を測定した。各温度での接続抵抗値の初期値からの変動幅が10%以内であるサイクル数が、1000サイクル以上の場合を◎、500サイクル以上1000サイクル未満の場合を○とし、500サイクル未満の場合を×とした。

[0288] [実施例26]

ポリイミドGの固形分が51質量%、1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン(PBO)が7質量%、複合水酸化マグネシウム(商品名:MGZ-5R、堺化学工業社製)が40質量%、酸化防止剤としてイルガノックス245(IRG245、BASF社製)が2質量%になるように樹脂組成物を調製し、 γ -ブチロラクトンで樹脂組成物の総固形分が40質量%になるように希釈し、この樹脂組成物溶液を用いて積層体及びビア形成用コンフォーマルマスクを形成した。

[0289] 前記積層体に形成した前記3mm円孔パターンの露出した樹脂組成物層に 45°C に加温した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.18MPa(噴量0.92L/分)のフルコーン型スプレーノズルを用いて噴射処理したところ、樹脂組成物層のエッチング速度は $0.26\mu\text{m}/\text{秒}$ であった。

[0290] 次に、前記積層体に形成した前記 $100\mu\text{m}\phi$ のコンフォーマルマスク部位から、露出した樹脂組成物層に、 45°C に加温した3質量%水酸化ナトリ

ウム水溶液を0.18MPa（噴出量0.92L／分）のフルコーン型スプレーノズルを用いて30秒間スプレー噴射処理し、その後0.12MPa（噴出量0.75L／分）のスプレーを120秒間水洗処理し、コンフォーマルマスクから露出した樹脂組成物層をエッチング除去しブラインドビアを形成した。

[0291] 次に、乾燥炉を用いて、180℃で1時間加熱することにより、樹脂組成物層を硬化させた。

[0292] さらに前記評価Lの方法に基づき、0.5μm厚の無電解銅めっきを施し、10μm条件の電解銅めっき処理を行って、めっき付ブラインドビアを得た。

[0293] こうして得られた基板のブラインドビアの形状を断面観察により調べたところ前記図5におけるxは-15μm、yは20μmであり、図3における樹脂変性部分厚みは15μmであった。さらにこの基板においては、薄付け無電解銅被覆性評価が◎、接続信頼性も◎であった。

[0294] [実施例27]

45℃に加温した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.18MPa（噴出量0.92L／分）のフルコーン型スプレーノズルを用いて45秒間スプレー噴射処理した以外は実施例26と同様にビアホール付基板を作製し、評価した。評価結果を表7に示す。

[0295] [実施例28]

無電解銅めっき厚を1.0μmにした以外は実施例27と同様にビアホール付基板を作製し、評価した。評価結果を表7に示す。

[0296] [実施例29]

無電解銅めっきを実施する前にKMnO₄溶液（日本マクダーミッド社）でデスミア処理をした以外は実施例26と同様にビアホール付基板を作製し、評価した。評価結果を表7に示す。

[0297] [実施例30]

ポリイミドCの固形分が52質量%、1,3-ビス（4,5-ジヒドロ-

2-オキサゾリル)ベンゼン(PBO)が6質量%、ホスファゼン化合物Aが10質量%、複合水酸化マグネシウム(商品名:MGS-5R、堺化学工業社製)が30質量%、酸化防止剤としてイルガノックス245(IRG245、BASF社製)が2質量%になるように樹脂組成物を調製し、γ-ブチロラクトンで樹脂組成物の総固形分が40質量%になるように希釈し、この樹脂組成物溶液を用いた。また、45℃に加温した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.18MPa(噴出量0.92L/分)のフルコーン型スプレーノズルを用いて25秒間スプレー噴射処理し、その後0.12MPa(噴出量0.75L/分)のスプレーを120秒間水洗処理し、コンフォースルラスクから露出した樹脂組成物層をエッチング除去しブライドピアを形成した。それ以外は、実施例26と同様にピアホール付基板を作製し、評価した。実施例30における樹脂組成物層のエッチング速度は0.48μm/秒であった。その他評価結果を表7に示す。

[0298] [実施例31]

ポリイミド1の固形分が51質量%、1,3-ビス(4,5-ジヒドロ2-オキサゾリル)ベンゼン(PBO)が9質量%、ホスファゼン化合物Bが10質量%、複合水酸化マグネシウム(商品名:MGS-5R、堺化学工業社製)が30質量%になるように樹脂組成物を調製し、γ-ブチロラクトンで樹脂組成物の総固形分が40質量%になるように希釈し、この樹脂組成物溶液を用いた。また、45℃に加温した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.18MPa(噴出量0.92L/分)のフルコーン型スプレーノズルを用いて35秒間スプレー噴射処理し、その後0.12MPa(噴出量0.75L/分)のスプレーを120秒間水洗処理し、コンフォースクから露出した樹脂組成物層をエッチング除去しブライドピアを形成した。それ以外は、実施例26と同様にピアホール付基板を作製し、評価した。実施例30における樹脂組成物層のエッチング速度は0.15μm/秒であった。その他評価結果を表7に示す。

[0300] [比較例11]

45℃に加温した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.18MPa（噴出量0.92L／分）のフルコーン型スプレーノズルを用いて11秒間スプレー噴射処理した以外は実施例26と同様にビアホール付基板を作製し、評価した。評価結果を表7に示す。

[0301] [比較例12]

45℃に加温した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を0.18MPa（噴出量0.92L／分）のフルコーン型スプレーノズルを用いて75秒間スプレー噴射処理した以外は実施例26と同様にビアホール付基板を作製し、評価した。評価結果を表7に示す。

[0302] [比較例13]

両面フレキシブル配線板としてエスパネックスM（新日鉄化学製、銅箔厚み12μm、絶縁性樹脂層厚25μm）を用いて銅箔上にドライフィルムレジスト（サンフォート（登録商標）AQ2578）（旭化成イーマテリアルズ社製）をロールラミネータにより貼り合せた後、露光・現像、及びエッチングにより、所定の位置の銅箔を片面のみエッチング除去し、300μmピッチ間隔で100μmφのコンフォーマルマスク及び、直径3mmの円孔パターンを形成した。

[0303] まず前記3mm円孔パターンの露出した絶縁性樹脂層に80℃に加温しポリイミドケミカルエッチング液（商品名：TPE3000、東レエンジニアリング社製）を用いて液中で噴射処理したところ、エスパネックスMの樹脂層のエッチング速度は0.04μm／秒であった。

[0304] 上記工程で得られたサンプルを、以下の条件でウェットエッチングを行った。前処理として、ノニオン系界面活性剤である日信化学工業製サーフィノール104E（商品名）の0.5%水溶液に、30秒浸漬させた後に、液中スプレー方式水平搬送型エッチング装置に投入した。エッチング液は東レエンジニアリング社製エッチング液TPE-3000を用い、処理温度は80℃とした。まず前記3mm円孔パターンの露出した絶縁性樹脂層に80℃に加温しポリイミドケミカルエッチング液（商品名：TPE3000、東レエ

ン지니어リング社製)を用いて液中で噴射処理したところ、エスパネックス Mの絶縁性樹脂層のエッチング速度は $0.04\text{ }\mu\text{m}/\text{秒}$ であった。

[0305] 次に前記 $100\text{ }\mu\text{m}\phi$ のコンフォーマルマスクを形成したサンプルに関して、前記前処理液で処理した後、 80°C で600秒間前記ポリイミドエッチング液を液中スプレーした後、 0.12 MPa (噴出量 $0.75\text{ L}/\text{分}$)のスプレーを120秒間水洗処理して、ブラインドビアを形成した。

[0306] さらに前記評価Lの方法に基づき、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の無電解銅めっきを施し、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 条件の電解銅めっき処理を行ってめっき付ブラインドビアを得た。

[0307] こうして得られたビアホール付基板について、実施例26と同様に評価を実施した。結果を表7に示す。

[0308] [比較例14]

80°C で700秒間、前記ポリイミドケミカルエッチング液を液中スプレーした後、 0.12 MPa (噴出量 $0.75\text{ L}/\text{分}$)のスプレーを120秒間水洗処理して、ブラインドビアを形成した以外は、比較例13と同様に評価を実施した。結果を表7に示す。

[0309] [比較例15]

比較例13と同様の方法で $300\text{ }\mu\text{m}$ ピッチ間隔で $100\text{ }\mu\text{m}\phi$ のコンフォーマルマスクを形成した両面フレキシブル配線板を用い、このコンフォーマルマスク部から絶縁性樹脂層に炭酸ガスレーザー (日立建機社製)を照射してブラインドビアを形成した。デスミア処理は行わなかった。

[0310] こうして得られたビアホール付基板に関して、実施例26と同様に評価を行った。結果を表7に示す。

[0311] [比較例16]

炭酸ガスレーザー (日立建機社製)を照射してブラインドビアを形成した後、 KMnO 溶液 (日本マクダーミッド社)によるデスミア処理を実施した以外は比較例15と同様に評価を実施した。結果を表7に示す。

[0312]

[表7]

		実施例										比較例				
		26	27	28	29	30	31	11	12	13	14	15	16			
組成・質量%	ポリイミド															
	ポリイミドC					52										
	ポリイミドG	51	51	51	51			51	51							
	ポリイミドI						51									
	反応性化合物	7	7	7	7	6	9	7	7							
	PBO					10										
難燃剤	ホスファゼンA															
	ホスファゼンB															
	MGZ-5R	40	40	40	40	30	40	40	40							
	その他	2	2	2	2	2		2	2							
市販材料 (エスバネックスM)										100	100	100	100	100	100	
	方式	wet	wet	wet	wet	wet	wet	wet	wet	wet	wet	wet	Laser	Laser	Laser	
ビア形成	エッチング液	3%NaOH	3%NaOH	3%NaOH	3%NaOH	3%NaOH	3%NaOH	3%NaOH	3%NaOH	3%NaOH	TPE3000	TPE3000				
	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.48	0.15	0.26	0.26	0.26	0.04	0.04	0.04	—	—	
	スプレー時間 (sec)	30	45	45	30	25	45	9	60	550	700			—	—	
	デスミア	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	
	無電解銅めっき厚(μm)	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
パラメータ	樹脂変性部分	15	20	20	15	17	15	7	25	<1	<1	0	0	0	0	
	厚み(μm)															
	ビア形状	-15	-25	-25	-17	-18	-15	-10	-35	-3	-5	-3	-3	-5	-5	
	めっき付き回り性	20	-5	-5	18	18	20	40	-15	開口せず	30	28	28	25	25	
評価	接線信頼性	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	△	x	x	x	x	x	x	
	接線信頼性	◎	○	◎	◎	◎	◎	x	△	x	△	x	x	△	△	

[0313] 表7に示す結果から、実施例26～31に関しては、アルカリによる樹脂エッチング速度が $0.10\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上であり、厚み $25\mu\text{m}$ の樹脂組成物層をアルカリで完全に除去するのに要する時間 $\times 0.2$ 倍～ 0.5 倍だけアルカリスプレーし、その後水洗にてビアの底部の樹脂を完全に除去するという方式のビア加工方法において、ビアの側壁の樹脂変性部分の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、図5を参照して説明したビアホール形状に関するパラメータ x が $-15\sim -25\mu\text{m}$ の範囲内であり、パラメータ y は $-5\sim 20\mu\text{m}$ の範囲内であった。この範囲内において、無電解銅めっき厚みが従来よりも薄い $0.5\mu\text{m}$ 条件下であっても、めっきの付き回り性が良好で、狙い値に近く、均一な電解めっき厚のビアが得られた。これらのビアの接続信頼性試験結果も良好であった。さらに、パラメータ x が $-20\mu\text{m}$ 以上である実施例26、29～31に関しては、とりわけめっきの付き回り性が良好で、ビアの接続信頼性における抵抗値が 1000 サイクルまで 10% 以内の変動に留まっていた。実施例26～28、30、31においては、ビア形成後にデスマア処理を実施していない。その場合においてもめっき付き回り性、接続信頼性は良好であった。実施例26～31においては、ナトリウムイオン及び／又はカリウムイオンを含んだ樹脂変性部分を形成する。このような樹脂変性部分は吸水率が高まるため、無電解銅めっき液の浸透性が高まり、かつ銅イオンとイオン交換するため無電解銅の付き回り性が向上すると考えられる。

[0314] 以上の結果から、第2の実施の形態に係る水平方向厚さ $10\mu\text{m}$ 以上の樹脂変性部分と特定のビア形状を組み合わせたビアにおいては、めっきの付き回り性が飛躍的に向上することができるため、更なる無電解銅の薄化が要求されている多層プリント配線板に好適に使用することができることが確認された。なお、第2の実施の形態に関する実施例において、樹脂組成物を熱硬化後した後に、表層の銅を全面エッチングしてから無電解銅めっきを付けることで、セミアディティブプロセスにも適用が可能である。セミアディティブプロセスにおいては微細化の観点でさらに無電解銅めっきの薄膜化が所望

されている。

[0315] 一方、比較例 1 1 においては、樹脂組成物層を完全に除去するのに要する時間 $\times 0.1$ 倍よりもアルカリスプレー時間が少なく、この場合 x は $-10 \mu m$ であり良好であったが、 y が $40 \mu m$ になり、 $100 \mu m$ 径のビアとして、ビア底部における接地面積を十分に確保することができず、接続信頼性試験の初期において断線が確認された。

[0316] 逆に樹脂層を完全に除去するのに要する時間 $\times 0.6$ 倍よりもアルカリスプレー時間が長い比較例 1 2 においては、 x が $-35 \mu m$ になっており、第 2 導体層の金属箔層の裏側への無電解銅めっき液の浸透性が不足して、従来の $1 \mu m$ 厚の無電解めっき条件下においてもめっき付きまわり性、接続信頼性に劣るという結果となった。

[0317] 比較例 1 3、1 4 は従来技術のポリイミドエッチングを用いてビアを形成した例であるが、エッチング時間が完全に除去するのに要する時間 $\times 1$ 倍よりも短い比較例 1 3 においては、ビア底が完全に開口せず、めっき付回り性及び接続信頼性が悪い結果になり、比較例 1 4 においては、ビア形状に係るパラメータ x は良好であるものの、パラメータ y が大きい値になった。また、これらのポリイミドエッチングでは樹脂変性部分が確認できなかった。そのため、 $0.5 \mu m$ の無電解銅めっき条件において、めっきの付き回り性が悪く、接続信頼性が劣る結果となった。従来のポリイミドエッチングでは樹脂変性部分が形成されない理由としては、エッチング速度が非常に遅いことと、樹脂が高弾性、高 T_g であるため、分子間相互作用が強く、エッチング液が膜の内部まで浸透しにくいためと推察される。

[0318] 比較例 1 5、1 6 は従来技術のレーザビア加工機を用いてビアを形成した例である。レーザビアでかつデスミアを実施していない実施例 1 5 に関しては、めっきの付きまわり性、接続信頼性いずれも悪い結果となった。デスミアを実施した実施例 1 6 に関しても、パラメータ x は良好であるものの、パラメータ y が大きい値になった。また、デスミアを実施したレーザビアの壁面に関しても、樹脂変性部分が確認できなかった。そのため、 $0.5 \mu m$ の

無電解銅めっき条件において、めっきの付き回り性が悪く、接続信頼性が劣る結果となった。

[0319] 以上の結果より、比較例 11～16 においては、無電解銅めっきを薄化する場合において、十分な性能を発揮することができないことが分かる。

[0320] (第3の実施の形態)

第3の実施の形態に係る実施例 32～37 について説明する。

(内層コア基板の作製)

以下のようにして内層コア基板を作製した。まず、銅箔厚み $12\ \mu\text{m}$ 、絶縁性樹脂層厚み $20\ \mu\text{m}$ の両面フレキシブル配線基板（エスパネックス（登録商標）M）（新日鉄化学社製）を用意した。この両面フレキシブル配線基板の基材銅をハーフエッチング処理をして、銅箔厚みを $5\ \mu\text{m}$ に薄化した後、直径 $100\ \mu\text{m}$ のスルーホールを NC ドリルで穴あけし、 $15\ \mu\text{m}$ 厚のスルーホールめっきを施した。ここで、スルーホールのアスペクト比は 0.9 であった。次いで、スルーホールを有する両面フレキシブル基板において、スルーホール周囲に $300\ \mu\text{m}\ \phi$ のランドとラインアンドスペース（L/S）が $50/50\ \mu\text{m}$ となる配線回路パターンを、ドライフィルムレジスト（サンフォート（登録商標）AQ2578）（旭化成イーマテリアルズ社製）を用いて銅箔上に形成し、次いで、銅箔にエッチングを施し、銅配線回路を形成した。このときの銅配線回路は $20\ \mu\text{m}$ 厚で形成した。

[0321] (樹脂付き銅箔の作製)

以下のようにして、前記内層コア基板の外層に積層する樹脂付き銅箔を作製した。実施例 32～37 の樹脂組成物溶液を $12\ \mu\text{m}$ 厚の電解銅箔（F2-WS）（古河電工製）上にバーコータを用いて塗布し、その後 95°C に加温されたオーブン中で 15 分加熱処理し、その後 90°C で 30 分間真空乾燥処理をして樹脂厚 $15\sim60\ \mu\text{m}$ である樹脂付き銅箔を得た。

[0322] (評価 N：配線上の樹脂層厚み及び表面凹凸量)

実施例 32～37 記載の方法により作製した多層フレキシブル配線板を、エポキシ樹脂で包埋した後に $100\ \mu\text{m}$ ピッチ配線回路の中心部を断面研磨

し、測長機能付光学顕微鏡で観察した。100 μm ピッチ配線回路を10か所観察し、回路上樹脂厚は10か所のうち、最も薄い配線回路上の樹脂層厚（評価N-1）とし、併せて樹脂層の表面凹凸量（評価N-2）は10か所の平均値とした。樹脂層の表面凹凸性が $\pm 3 \mu\text{m}$ 以下である場合を◎、 $\pm 3 \mu\text{m}$ 超 $\pm 5 \mu\text{m}$ 以下である場合を○とし、 $\pm 5 \mu\text{m}$ 超である場合を×とした。

[0323] （評価O：反発力評価）

実施例32～37記載の方法により作製した多層フレキシブル配線板のフレキシブル部の反発力は、以下の方法により実施した。まずフレキシブル部を10mm×5mmサイズに切り出した。次いで反発力の測定装置としては、一定速度で上下動可能であり、クリアランス精度0.1mm以下の自動サーボゲージに、フォースゲージを取り付けたものを使用した。フォースゲージの先端に50mm角の平行平板を取り付け、フォースゲージを600mm/分の一定速度で稼働し、且つ平行平板のクリアランスが1mmで停止する様に設定した。

[0324] 次いで平行平板間隔を20mmとし、この間に切り出した基板を折り曲げず湾曲させた状態で挟んだ。これを前記条件でクリアランス1mmまで稼働したとき、フレキシブル基板は屈曲半径0.5mmまで折り曲げられることになる。そのままの状態ですぐ1分間経過した後のフォースゲージの荷重を測定し、これを基板幅で割ったものを反発力として算出した。反発力は0.1N/mm未満を◎、0.1N/mm以上0.2N/mm未満を○、0.2N/mm以上0.3N/mm未満を△、0.3N/mm以上又は途中で割れや剥離が発生したものは×とした。

[0325] （評価P：ブリードアウト量）

実施例32～37において作成した積層体を用いて、上述の評価Cで説明した方法に従ってブリードアウト量を算出した。

[0326] （評価Q：半導体チップ実装性評価）

実施例32～37記載の方法により作製した多層フレキシブル配線板の外

層に形成した回路パターンにはんだペースト（鉛フリーはんだM705）（千住金属社製）を印刷した後、チップアウターによりチップ抵抗器（1005チップ）（エヌエスアイ社製）を自動で乗せた後、最高到達温度条件が250℃で5秒間のリフロー処理を4回通して部品実装を行い、目視検査によりはんだ実装の位置ずれ、部品の浮き、傾きを評価した。4回通した後も、これらの異常がいずれも認められず、またフ illet 形状にも異常が認められなかったものを○、4回目に異常が認められたものを△、1～3回目のいずれかに異常が認められたものを×とした。

[0327]（評価R：折り曲げ実装性評価）

各実施例32～37記載の方法により作製した、多層フレキシブル配線板のフレキシブル部の一端を、1mm厚のガラス基板の一边とACF（日立化成製）で固着した後、フレキシブル部のもう一端を、外層基板の樹脂層が内側となる様に折り曲げてガラス基板の背面に両面テープで固着した。これを40℃/125℃の各温度での15分保持を1サイクルとし、1000サイクルまで温度サイクル試験を実施した。1000サイクル後に剥離や膨らみの発生が認められなかったものを○、剥離や膨らみの発生が認められたものを×とした。

[0328] [実施例32]

ポリイミドGの固形分が51質量%、1,3-ビス（4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル）ベンゼン（PBO）が7質量%、複合水酸化マグネシウム（商品名：MGZ-5R、堺化学工業社製）が40質量%、酸化防止剤としてイルガノックス245（IRG245、BASF社製）が2質量%になるように樹脂組成物を調製し、γ-ブチロラクトンで樹脂組成物の総固形分が40質量%になるように希釈し、この樹脂組成物溶液を用いて15μm厚みの樹脂組成物層を有する積層体を作製した。この積層体に関して評価Pのブリーフトアウト試験を実施したところ、ブリーフトアウト量は20mg/m²以下であった。

[0329] この樹脂付き銅箔を前記内層コア基板の上下面に重ねて置き、さらに両面

から離形用フィルムで挟んだものを予め準備した。

[0330] 積層装置としてロール・ツー・ロールでの積層が可能なダイヤフラム型真空ラミネータ（名機製作所製）を用いた。積層方法としては、ダイヤフラムのシリコンラバー表面温度を 140°C に設定し、前記の積層体を真空ラミネータ内部に搬送した後、2分間ラミネート加圧しない状態で真空引きを行い、その後圧力 0.9MPa で2分間加圧し、圧着した。さらに、外層の銅箔上にドライフィルムレジスト（サンフォート／旭化成イーマテリアルズ社製）をロールラミネータにより貼り合せた後、露光、現像及びエッチングにより、部品を実装する所定の位置の銅箔をエッチング除去し、内層コア基板に形成された銅ランドの上方に位置する様に $100\mu\text{m}\phi$ のコンフォーマルマスクを形成した。

[0331] 次に、硬化乾燥炉を用いて、 180°C で1時間加熱して樹脂組成物層を硬化した後、この樹脂硬化物層のコンフォーマルマスク部位に炭酸ガスレーザー（日立建機社製）を照射してブラインドビアを形成し、 KMnO 溶液（日本マクダーミッド社）によるデスミア処理を実施した。

[0332] 次に、内層コア基板との電氣的接続を取るためブラインドビアへのめっき処理を行った。まず穴内壁の樹脂硬化物層にパラジウム触媒を付着させ活性化処理し、無電解銅めっき浴でエアレーションをさせながら無電解銅めっき層を形成した。その後、電解銅めっきを施して内層コア基板の導電層と外層導電層との電氣的接続を完了させた。

[0333] 次に、従来の多層フレキシブル配線板と同様の外層基板に回路形成工程を行った。同時に折り曲げて使用するフレキシブル部位については外層基板上の不要な銅層をエッチング除去し、外層基板の樹脂硬化物層が内層コア基板に形成された配線回路のカバー層なるように形成した。これによりこの部位にさらにカバー層の形成は不要となり薄く形成することが可能となった。また反発力は 0.07N/mm であった。

[0334] このように製造した多層フレキシブル配線板を、エポキシ樹脂で包埋した後断面研磨を行い、光学顕微鏡で観察を行った。内層コア基板に形成され

たアスペクト比0.9のスルーホールやL/S=50/50μmの配線回路への外層基板の樹脂層埋め込み性はボイドなどの埋め込み不足はなく良好であり、また樹脂組成物層の表面凹凸量は5μm以下と非常に平滑であった。また配線回路層上の樹脂層最小厚みは約5μmであった。

[0335] 得られた基板に関して、別途、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施したところ、チップ実装性は○、折り曲げ実装性は◎であった。結果を表8に示す。

[0336] [実施例33]

前記樹脂付き銅箔の樹脂組成物層が25μm厚であること以外は、実施例32と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製した。得られた基板の配線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面観察により測定し、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施した。結果を表8に示す。

[0337] [実施例34]

前記樹脂付き銅箔の樹脂組成物層が40μm厚であること以外は、実施例32と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製した。得られた基板の配線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面観察により測定し、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施した。結果を表8に示す。

[0338] [実施例35]

ポリイミド1の固形分が65質量%、1,3-ビス(4,5-ジクロロ-2-オキサゾリル)ベンゼン(PBO)が5質量%、ホスファゼン化合物Aが30質量%になるように樹脂組成物を調製し、レーザークロットで樹脂組成物の総固形分が40質量%になるように希釈し、この樹脂組成物溶液を用いて25μm厚みの樹脂組成物層を有する積層体を作製した。

[0339] それ以外は、実施例32と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製した。得られた基板の配線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面観察により測定し、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施した。結果を表8に示す。

[0340] [実施例36]

ポリイミドGの固形分が47質量%、1，3-ビス（4，5-ジヒドロ
2-オキサゾリル）ベンゼン（PBO）が11質量%、ホスファゼン化合物
Bが10質量%、複合水酸化マグネシウム（商品名：MGZ-5R、堺化学
工業社製）が30質量%、酸化防止剤としてイルガノックス245（IRG
245、BASF社製）が2質量%になるように樹脂組成物を調製し、γ-
ブチロラクトンで樹脂組成物の総固形分が40質量%になるように希釈し、
この樹脂組成物溶液を用いて25μm厚みの樹脂組成物層を有する積層体を
作製した。

[0341] それ以外は、実施例32と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製
した。得られた基板の配線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面
観察により測定し、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施した。結果を
表8に示す。

[0342] [実施例37]

ポリイミドGの固形分が49質量%、1，3-ビス（4，5-ジヒドロ
2-オキサゾリル）ベンゼン（PBO）が5質量%、3官能エポキシ樹脂（
商品名：VG3101、プリンテック社製）が4質量%、複合水酸化マグネ
シウム（商品名：MGZ-5R、堺化学工業社製）が40質量%、酸化防止
剤としてイルガノックス245（IRG245、BASF社製）が2質量%
になるように樹脂組成物を調製し、γ-ブチロラクトンで樹脂組成物の総固
形分が40質量%になるように希釈し、この樹脂組成物溶液を用いて25μ
m厚みの樹脂組成物層を有する積層体を作製した。

[0343] それ以外は、実施例32と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製
した。得られた基板の配線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面
観察により測定し、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施した。結果を
表8に示す。

[0344] [比較例17]

前記樹脂付銅箔の樹脂組成物層が10μm厚であること以外は、実施例3
2と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製した。得られた基板の配

線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面観察により測定し、チップ美装性、折り曲げ美装性評価を実施した。結果を表 8 に示す。

[0345] [比較例 18]

前記樹脂付銅箔の樹脂組成物層が $60\mu\text{m}$ 厚であること以外は、実施例3
2と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製した。得られた基板の配
線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面観察により測定し、チッ
プ美装性、折り曲げ美装性評価を実施した。結果を表8に示す。

[0346] [比較例 19]

ポリイミド I の固形分が 57 質量%、1, 3-ビス (4, 5-ジヒドロ
2-オキサゾリル) ベンゼン (PBO) が 8 質量%、両末端型のフェノール
変性シリコンとして X-22-1821 (水酸基価 38 mg KOH/g、
信越化学社製) を 5 質量%、ホスファゼン化合物 A が 30 質量%になるよう
に樹脂組成物を調製し、γ-ブチロラクトンで樹脂組成物の総固形分が 40
質量%になるように希釈し、この樹脂組成物溶液を用いて 25 μm 厚みの樹
脂組成物層を有する積層体を作製した。この積層体に関してブリアウト
試験を実施したところ、ブリアウト量は 110 mg/m²であった。

それ以外は、実施例 3 と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製した。得られた基板の配線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面観察により測定し、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施した。結果を表 8 に示す。

[0348] [ホリノミツの合成例]

三口セパツアルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温でN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 330g、2, 2'-エース (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパノール 40g、3, 3', 4, 4'-ジフェニルアルホソテトラカルボクシ酸二無水物 50g を少しずつ添加した後、180℃まで昇温し、3時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、

還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を 5 μ m のフィルタで加圧ろ過することによりイミド化を得た。重量平均分子量は 110000 であった。

[0349] [エポキシ樹脂 A の調製例]

ナフタレン骨格エポキシ樹脂 (日本化薬 (株) 製「NC-7000L」) 29.9g、ポリアミドイミド樹脂 (東洋紡績 (株) 製「HR15ET」) 30g、スチレン・ブタジエン系エラストマー (旭化成ケミカルズ (株) 製「タフレン」) 15g を固形分濃度が 40 質量% になるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈し、エポキシ樹脂 A の溶液を得た。

[0350] [比較例 20]

エポキシ樹脂 A の固形分が 75 質量%、エポキシの硬化剤としてアミノリアジノポラック樹脂 (DIC (株) 製「LA-1356」) が 10 質量%、ホスファゼン化合物 A が 30 質量%、硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製「2E4MZ」) が 0.1 質量% になるように樹脂組成物を調製し、N-メチル-2-ピロリドンで樹脂組成物の総固形分が 40 質量% になるように希釈し、この樹脂組成物溶液を用いて 25 μ m 厚みの樹脂組成物層を有する積層体を作製した。

[0351] それ以外は、実施例 32 と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製した。得られた基板の配線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面観察により測定し、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施した。結果を表 8 に示す。

[0352] [比較例 21]

下記の手順で、樹脂 2 層の積層体を作製した。まず、ポリイミドの樹脂組成物溶液を 12 μ m 厚の電解銅箔 (F2-WS、古河電工製) 上にバコータを用いて塗布し、その後 95℃ に加温されたオーブン中で 15 分加熱処理し、その後 120℃ で 3 時間真空乾燥処理をして樹脂厚 12.5 μ m である樹脂付き銅箔を得た。さらにこの樹脂付き銅箔の樹脂面側に比較例 20 の樹脂組成物が 15 μ m 厚みになるように塗工してから 95℃ で 15 分加熱処

理し、その後 90℃で 30 分間真空乾燥し、樹脂総厚 27.5 μm の 2 層構造の積層体を作製した。

[0353] それ以外は、実施例 32 と同様に実施し、多層フレキシブル配線板を作製した。得られた基板の配線回路層上の樹脂層最小厚み及び表面凹凸量を断面観察により測定し、チップ実装性、折り曲げ実装性評価を実施した。結果を表 8 に示す。

[0354]

[表8]

		実施例										比較例				
		32	33	34	35	36	37	17	18	19	20	21				
組成・質量%	樹脂	ポリイミドG	51	51		47	49	51	51							
		ポリイミドI			65					57						
		ポリイミドQ										100				
		エポキシ樹脂A									75	75				
	反応性化合物	PBO	7	7	5	11	5	7	7	8						
	ジオール	VG3010					4									
	両末端OHシリアル									5						
	難燃剤	ホスファゼンA			30					30	15	15				
		ホスファゼンB				10										
	硬化剤	MGZ-5R	40	40		30	40	40	40							
パラメータ	その他	LA-1356	2	2		2	2	2	2		10	10				
	樹脂層構成	IRG245														
	厚みT1(μm)	2E4MZ	1層	1層	1層	1層	1層	1層	1層	1層	0.1	0.1				
			15	25	40	25	40	10	60	25	1層	2層				
	厚みT2(μm)		5	10	30	10	15	2	50	5	12	15				
	反発力(N/mm)		0.07	0.09	0.15	0.06	0.28	0.05	0.3	0.08	0.9	1.5				
	表面凹凸(μm)		○	◎	◎	◎	△	×	◎	◎	×	×				
	ブリードアウト(mg/m ²)		<20	<20	25	<20	<20	<20	<20	110	<20	<20				
	チップ実装性		○	○	○	○	△	×	○	○	×	×				
	折り曲げ実装性		◎	◎	◎	◎	○	◎	×	×	×	×				

- [0355] なお、表 8 中、厚み T 1 は、プレス前の樹脂組成物層厚みを示す。厚み T 2 は、回路配線上の樹脂層最小厚みを示す。
- [0356] 表 8 の結果より、実施例 3 2 ～ 3 7 の厚み 1 5 ～ 4 0 μm の樹脂付き銅箔を用いて作製したフレキシブル基板において、フレキシブル部の反発力が 0 . 0 6 ～ 0 . 2 8 N / mm の結果が得られた。また、ブリードアウト量も少なく、銅との密着性が優れているため、折り曲げ実装性の評価はいずれも良好であった。
- [0357] オキサゾリン化合物を含む樹脂組成物である実施例 3 2 ～ 3 6 においては、特に折り曲げ実装性に優れ、かつ骨格中にテトラメチレンオキシド基を含有するポリイミド G を含む実施例 3 2 ～ 3 4 、 3 6 に関してはとりわけ折り曲げ実装性に優れていた。また、膜厚 1 5 ～ 2 5 μm の樹脂付銅箔を用いたフレキシブル基板に関しても特に折り曲げ実装性に優れていた。
- [0358] また、実施例 3 2 ～ 3 7 においては、配線上の樹脂組成物層最小厚みが、5 ～ 3 0 μm の領域において、アスペクト比 0 . 9 のスルーホール直上及び銅厚 1 2 μm で $L / S = 5 0 / 5 0 \mu\text{m}$ の回路直上における樹脂層表面の凹凸が 5 μm 以下であり、さらに実施例 3 3 ～ 3 6 においては、樹脂層表面の凹凸が 3 μm 以下であり、平滑性に優れていると共にチップ実装性に優れていた。
- [0359] 多層フレキシブル配線板には折り曲げ半径を小さくしてマザーボードやモジュール基板又は表示装置などと共に折り曲げて実装されるため、実装部の剥離耐性や接続信頼性、組み込み作業のし易さの要求から、折り曲げ半径の小径化での低い反発力が求められる。
- [0360] 以上の結果より、実施例 3 2 ～ 3 7 は、フレキシブル部の曲率半径を小さくして折り曲げた時の反発力が小さく、コア基板の配線回路上に積層される外層基板の樹脂組成物層の膜厚を薄くすることができるため、折り曲げ実装性、及び実装部での半導体素子の実装性を改善するのに好適に用いることが分かる。
- [0361] 一方、膜厚 1 0 μm の樹脂付銅箔を用いた比較例 1 7 においては、導体層

状の樹脂層最小厚みが $2\mu\text{m}$ であり、被覆が不十分であると共にスルーホール内にもボイドが確認され、表面平滑性も悪い結果となっており、チップ実装評価のリフローにおいてチップの浮きが確認された。また、膜厚 $60\mu\text{m}$ の樹脂付銅箔を用いた比較例18においては、表面平滑性は良好なものの、反発力が大きく、折り曲げ実装性が悪い結果となった。

[0362] 比較例19においては、表面平滑性が良好で低反発力であるが、折り曲げ実装性評価時に樹脂層と内層コア基板の銅との界面でデラミネーションが発生した。比較例19の樹脂組成物においては経時で表面にブリードアウトが確認されており、折り曲げ実装性評価の温度サイクル中にブリードアウト成分由来の銅との密着力の低下が発生し、折り曲げによる応力に耐え切れず、銅との界面で剥離したと考えられる。

[0363] また、エポキシ樹脂を用いた比較例20及びエポキシ樹脂と高弾性率のポリイミドQの2層構造である樹脂付き銅箔を用いた比較例21においては、反発力が高く、かつ樹脂面の平滑性にも劣るため、チップ実装評価、折り曲げ実装評価共に悪い結果となった。

[0364] これらの結果から、比較例17～比較例21に係る樹脂組成物は、折り曲げ実装性、及び実装部での半導体素子の実装性を改善するという観点で不向きであることが分かる。

[0365] (第4の実施の形態)

以下、第4の実施の形態に係る実施例38～43について説明する。

[フェノールノボラック樹脂A]

攪拌装置、コンデンサー、及び窒素ガス導入管を備えたガラス製反応釜に、フェノール 404.2g (4.30mol)、4,4'-ジ(クロロメチル)ビフェニル 150.70g (0.6mol)を仕込み 100°C で3時間反応させ、その後42%ホルマリン水溶液 28.57g (0.4mol)を添加し、その後、 100°C で3時間反応させた。その間、生成するメタノールを留去した。反応終了後、得られた反応溶液を冷却し、水洗を3回行った。油層を分離し、減圧蒸留により未反応フェノールを留去することにより 251g

のフェノールノボラック樹脂Aを得た。

[0366] [ポリイミドR]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 344 g、トルエン90 g、ジメチルスルホキシド78.4 g、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (6FAP) 48.8 g、ポリアルキルエーテルジアミンBaxxodur (TM) EC302 (BASF社製) 112.8 gを入れ均一になるまで攪拌した。さらに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 120 gを少しずつ添加した後、180℃まで昇温し、3時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共に沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を5 μmのフィルターで加圧ろ過することでポリイミドRワニスを得た。重量平均分子量は28000であった。

[0367] このポリイミドAワニスを蒸留水中に投じて、再沈殿させ、得られた沈殿物を真空乾燥機で乾燥し、ポリイミドR固形物を得た。

[0368] [ポリイミドS]

三口セパラブルフラスコに窒素導入管、温度計、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。オイルバス室温で、トリエチレングリコールジメチルエーテル (22.5 g)、γ-ブチロラクトン (52.5 g)、トルエン (20.0 g)、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) 1.00 g、両末端酸二無水物変性シリコーン (X-22-2290AS、信越化学(株)製) 35.00 gを入れ均一になるまで攪拌した。さらに、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (6FAP) 14.00 g、を少しずつ添加した後、180℃まで昇温し、2時間加熱した。反応中、副生する水は、トルエンと共に沸し、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を用いて、還流下、脱水を行った。副生水を抜

いた後、還流を止め、トルエンを全抜きし、室温まで冷却した。次に生成物を $5\mu\text{m}$ のフィルターで加圧ろ過することでポリイミドSワニスを得た。重量平均分子量は27000であった。

[0369] [評価S：ゴム硬度]

ゴム硬度は、JISK6253に従い、デュロメータ（タイプA）にて測定した。

[0370] [評価T：表面平滑性の評価]

実施例38～43記載の方法により作製した多層フレキシブル配線板のコア基板の配線回路（銅配線厚み平均 $25\mu\text{m}$ 、配線ピッチ $130\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ ）や貫通ビア（ビア径 $100\mu\text{m}\phi$ 、ビア深さ約 $60\mu\text{m}$ ）での表面平滑性の評価は断面構造解析により実施した。まず基板をエポキシ樹脂で包埋し、貫通ビアや配線回路の断面方向に研磨加工を行った後、測長機能付光学顕微鏡観察により評価した。表面平滑性は銅配線回路上と回路間との段差が $5\mu\text{m}$ 以内ならば○とし、 $5\mu\text{m}$ を超えた場合は×とした。

[0371] [部品実装性]

実施例38～43記載の方法により作製した多層フレキシブル配線板の外層に形成した回路パターンにはんだペースト（鉛フリーはんだM705、千住金属社製）を印刷した後、チップマウンターによりチップ抵抗器（1005チップ、エヌエスアイ社製）を自動で乗せた後、最高到達温度条件が 250°C で5秒間のリフロー処理を2回通して部品実装を行い、目視検査によりはんだ実装の位置ずれ、部品の浮き、傾きがいずれも認められず、またフィレット形状にも異常が認められなかったものを○、いずれかに異常が認められたものをとした×とした。

[0372] [層間絶縁信頼性]

実施例38～43記載の方法により作製した多層フレキシブル配線板の絶縁層の内層及び外層の相対する位置に形成した $0.5\text{mm}\phi$ の円形電極パターンを用いて、 $85^{\circ}\text{C}85\%\text{RH}$ の恒温恒湿オープン内で 50VDC を1000時間連続で印加した時の絶縁抵抗値を測定した。絶縁抵抗値が $10^6\Omega$ 以

上であったものを○、 $10^6\Omega$ 未満になったものを×とした。

[0373] [実施例38]

内層のコア基板として両面フレキシブル配線板としてエスパネックスM（新日鉄化学製、銅箔厚み $12\mu\text{m}$ 、絶縁性樹脂層厚 $20\mu\text{m}$ ）を用いた。両面フレキシブル配線板には、ドリル加工及び銅めっき処理により $100\mu\text{m}$ φを形成した。また最少 $130\mu\text{m}$ ピッチの銅配線回路（ $28\mu\text{m}$ 厚）を形成した。

[0374] 次にフェノールノボラック樹脂Aを 10g 、オキサゾリン基を含有する化合物として1,3-ビス（4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル）ベンゼン（PBO）を 2g 、難燃剤としてホスファゼン化合物Aを 4g 、溶剤としてN-メチルピロリドンを用いて、樹脂組成物溶液を調合した。

[0375] 外層材となる樹脂付き銅箔は、前記樹脂組成物溶液を $12\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔（F2-WS、古河電工製）上にバーコータを用いて塗布し、その後 95°C に加温されたオーブン中で12分乾燥処理をして得た。この樹脂付き銅箔をコア基板の上下面に重ねて置き、さらに両面から離形用フィルムで挟んだものを準備した。

[0376] 真空積層装置は、真空プレス装置（北川精機製）の上下両面定盤の全面に、内部にガラスクロスを含んでいる硬度50度の耐熱シリコンラバーを全面に貼りあわせたものを用いた。シリコンラバーは 50cm 角サイズとした。積層方法としては、シリコンラバー表面温度を 120°C に予め加温した状態で、前記の積層体を入れ、2分間加圧しない状態で真空引きを行い、その後圧力 1MPa で5分間加圧し積層した。周辺からの樹脂フロー量は約 $50\mu\text{m}$ であった。

[0377] 次に、外層の銅箔と内層の銅箔との間の接続のため、外層の銅箔上にDFをラミネートした後、露光・現像、及びエッチングにより、所定の位置の銅箔を除去してブラインドビアが必要な部位に $200\mu\text{m}$ φのコンフォーマルマスクを形成した。

[0378] 次に、銅箔が除去された部位に、露出した樹脂組成物層に、 50°C に加温

した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を約45秒間スプレーして樹脂組成物を除去でき、フライノビアを形成した。

[0379] 次に、硬化乾燥炉を用いて、180℃で1時間加熱することにより、樹脂組成物を硬化させた。得られたフライノビアの壁面や底部には、樹脂残渣が観測されず、フライノビア形成は良好であり、過マンガン酸カリウム水溶液などによるテスミア工程は不要であった。

[0380] 次に、内層コア基板との電氣的接続を取るためフライノビアへのめっき処理を行った。まず穴内壁の樹脂硬化物層にカーボン微粒子を付着させ導電性粒子層を形成した。形成方法としてカーボンフック分散液に浸漬後、酸系水溶液で分散媒を除去した。その後電解銅めっきを施して両面の電氣的接続を完了させた。

[0381] 次に、従来の多層フレキシブル配線板と同様の回路形成工程を行った。以降の工程も従来のフレキシブル配線板の製造方法と同様にして実施した。

[0382] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への樹脂埋め込み性や、銅配線回路での表面平滑性については、エポキシ樹脂で包埋した後に断面研磨を行い、光学顕微鏡で観察を行った。樹脂組成物の組成、プロセス条件、樹脂フロー量及び評価結果を表9に示す。

[0383] 内層基板の貫通孔への樹脂埋め込みでは埋め込み不良による空隙などは確認されなかった。また表面平滑性についても銅配線と配線間での基板厚の差異は5μm以内であった。また部品実装されたチップ抵抗器のはんだ実装性不良は確認されなかった。また層間絶縁信頼性を評価したところ、良好であった。

[0384] 以上のように、実施例38で作製した多層フレキシブル基板は、部品実装性及び層間絶縁信頼性に優れていた。

[0385] [実施例39]

実施例38で作製した両面フレキシブル配線板をコア基板として用いた。次にポリイミドR固形物に、樹脂組成物溶液の固形分が40質量%になるようにγ-ブチロラクトン：ジメチルスルホキシド(DMSO) = 80 : 20

の混合溶媒を添加し、かつ接着性樹脂ワニスの固形分合計を100質量%とした際に、樹脂組成物溶液の中のポリイミドRが60質量%、オキサゾリン基を含有する化合物として1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン(PBO)が15質量%、難燃剤としてホスファゼン化合物Aとホスファゼン化合物Bをそれぞれ6質量%と18質量%、酸化防止剤としてイルガノックス245(IRG245、BASF製)を1質量%になるように樹脂組成物溶液を調合した。

[0386] 外層材となる樹脂付き銅箔は、前記樹脂組成物溶液を12 μ m厚の電解銅箔(F2-WS、古河電工製)上にバーコータを用いて塗布し、その後110 $^{\circ}$ Cに加温されたオーブン中で12分乾燥処理をして得た。この樹脂付き銅箔をコア基板の上下面に重ねて置き、さらに両面から離形用フィルムで挟んだものを準備した。

[0387] 次に、真空プレス装置の上下両面定盤の全面に、内部にガラスクロスを含んでいる硬度50度の耐熱シリコンラバーを全面に貼りあわせたものを用いて、実施例1と同様に積層した。積層方法としては、シリコンラバー表面温度を100 $^{\circ}$ Cに予め加温した状態で、前記の積層体を入れ、2分間加圧しない状態で真空引きを行い、その後圧力1MPaで2分間加圧し積層した。周辺からの樹脂フロー量は約80 μ mであった。

[0388] 次に、外層の銅箔と内層の銅箔との間の接続のため、外層の銅箔上にDFをラミネートした後、露光・現像、及びエッチングにより、所定の位置の銅箔を除去してブラインドビアが必要な部位に150 μ m ϕ のコンフォーマルマスクを形成した。

[0389] 次に、銅箔が除去された部位に、露出した樹脂組成物層(アルカリ可溶性樹脂)に、50 $^{\circ}$ Cに加温した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を約30秒間スプレーして樹脂組成物層を除去し、ブラインドビアを形成した。

[0390] 次に、硬化乾燥炉を用いて、180 $^{\circ}$ Cで1時間加熱することにより、樹脂組成物層を硬化させた。得られたブラインドビアの壁面や底部には、樹脂残渣が観測されず、ブラインドビア形成は良好であり、過マンガン酸カリウム

水溶液などによるデスミア工程は不要であった。

[0391] 次に、内層コア基板との電氣的接続を取るためブラインドビアへのめっき処理を行った。まず穴内壁の樹脂硬化物層にカーボン微粒子を付着させ導電性粒子層を形成した。形成方法としてカーボンブラック分散液に浸漬後、酸系水溶液で分散媒を除去した。その後電解銅めっきを施して両面の電氣的接続を完了させた。

[0392] 次に、従来の多層フレキシブル配線板と同様の回路形成工程を行った。以降の工程も従来のフレキシブル配線板の製造方法と同様にして実施した。

[0393] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への未硬化接着性樹脂埋め込み性や、銅配線回路での表面平滑性については、エポキシ樹脂で包埋した後に断面研磨を行い、光学顕微鏡で観察を行った。樹脂組成物の組成、プレス条件、樹脂フロー量及び評価結果を表9に示す。

[0394] 内層基板の貫通孔への樹脂埋め込みでは埋め込み不良による空隙などは確認されなかった。また表面平滑性についても銅配線上と配線間での基板厚の差異は3 μm 以内であった。また部品実装されたチップ抵抗器のはんだ実装性不良は確認されなかった。また層間絶縁信頼性を評価したところ、良好であった。

[0395] 以上のように、実施例39で製造した多層フレキシブル基板は、部品実装性及び層間絶縁信頼性に優れていた。

[0396] [実施例40]

実施例38で作製した両面フレキシブル配線板をコア基板として用いた。外層材となる樹脂付き銅箔は、実施例39より得られた樹脂組成物溶液を12 μm 厚の電解銅箔（F2-WS、古河電工製）上にバーコータを用いて塗布し、その後95℃に加温されたオーブン中で12分乾燥処理をして得た。この未硬化接着性樹脂付き銅箔をコア基板の上下面に重ねて置き、さらに両面から離形用フィルムで挟んだものを準備した。

[0397] 次いで、真空プレス装置の上下両面定盤の全面に、内部にガラスクロスを含んでいる硬度50度の耐熱シリコンラバーを全面に貼りあわせたものを用

いて、実施例 38 と同様に積層した。積層方法としては、シリコンラバー表面温度を 120℃ に予め加温した状態で、前記の積層体を入れ、2 分間加圧しない状態で真空引きを行い、その後圧力 1 MPa で 2 分間加圧し積層した。周辺からの樹脂フロー量は約 150 μm であった。

[0398] 次に、外層の銅箔と内層の銅箔との間の接続のため、外層の銅箔上に DF をラミネートした後、露光・現像、及びエッチングにより、所定の位置の銅箔を除去してブラインドビアが必要な部位に 75 μm ϕ のコンフォーマルマスクを形成した。

[0399] 次に、銅箔が除去された部位に、露出した樹脂組成物層に、50℃ に加温した 3 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を約 20 秒間スプレーして樹脂組成物層を除去し、ブラインドビアを形成した。

[0400] 次に、硬化乾燥炉を用いて、95℃ で 3 時間加熱した後、さらに 180℃ で 1 時間加熱することにより、樹脂組成物層を硬化させた。得られたブラインドビアの壁面や底部には、樹脂残渣が観測されず、ブラインドビア形成は良好であり、過マンガン酸カリウム水溶液などによるデスミア工程は不要であった。

[0401] 次に、内層コア基板との電氣的接続を取るためブラインドビアへのめっき処理を行った。まず穴内壁の樹脂硬化物層にカーボン微粒子を付着させ導電性粒子層を形成した。形成方法としてカーボンブラック分散液に浸漬後、酸系水溶液で分散媒を除去した。その後電解銅めっきを施して両面の電氣的接続を完了させた。

[0402] 次に、従来の多層フレキシブル配線板と同様の回路形成工程を行った。以降の工程も従来のフレキシブル配線板の製造方法と同様にして実施した。

[0403] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への樹脂埋め込み性や、銅配線回路での表面平滑性については、エポキシ樹脂で包埋した後断面研磨を行い、光学顕微鏡で観察を行った。樹脂組成物の組成、プレス条件、樹脂フロー量及び評価結果を表 9 に示す。

[0404] 内層スルーホールへの樹脂埋め込みでは埋め込み不良による空隙などは確

認められなかった。また表面平滑性については銅配線上と配線間での基板厚の差異が $5\mu\text{m}$ 以内であった。また部品実装されたチップ抵抗器のはんだ実装性不良は確認されなかった。また層間絶縁信頼性を評価したところ、良好であった。

[0405] 以上のように、実施例40で作製した多層フレキシブル基板は、部品実装性及び層間絶縁信頼性に優れていた。

[0406] [実施例41]

真空プレス装置の上下両面定盤の全面に、内部にガラスクロスを含んでいる硬度30度の耐熱シリコンラバーを全面に貼りあわせたものを用いて、積層した以外は実施例40と同様に基板を作製した。実施例41において、積層工程後の周辺からの樹脂フロー量は約 $60\mu\text{m}$ であった。

[0407] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への樹脂埋め込み性や、銅配線回路での表面平滑性については、エポキシ樹脂で包埋した後に断面研磨を行い、光学顕微鏡で観察を行った。樹脂組成物の組成、プレス条件、樹脂フロー量及び評価結果を表9に示す。

[0408] 内層スルーホールへの樹脂埋め込みでは埋め込み不良による空隙などは確認されなかった。また表面平滑性については銅配線上と配線間での基板厚の差異が $5\mu\text{m}$ 以内であった。また部品実装されたチップ抵抗器のはんだ実装性不良は確認されなかった。また層間絶縁信頼性を評価したところ、良好であった。

[0409] 以上のように、実施例41で作製した多層フレキシブル基板は、部品実装性及び層間絶縁信頼性に優れていた。

[0410] [実施例42]

真空プレス装置の上下両面定盤の全面に、内部にガラスクロスを含んでいる硬度70度の耐熱シリコンラバーを全面に貼りあわせたものを用いて、積層した以外は実施例40と同様に基板を作製した。実施例42において、積層工程後の周辺からの樹脂フロー量は約 $100\mu\text{m}$ であった。

[0411] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への樹脂埋め

込み性や、銅配線回路での表面平滑性については、エポキシ樹脂で包埋した後に断面研磨を行い、光学顕微鏡で観察を行った。樹脂組成物の組成、プレス条件、樹脂フロー量及び評価結果を表9に示す。

[0412] 内層スルーホールへの樹脂埋め込みでは埋め込み不良による空隙などは確認されなかった。また表面平滑性については銅配線上と配線間での基板厚の差異が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以内であった。また部品実装されたチップ抵抗器のはんだ実装性不良は確認されなかった。また層間絶縁信頼性を評価したところ、良好であった。

[0413] 以上のように、実施例42で作製した多層フレキシブル基板は、部品実装性及び層間絶縁信頼性に優れていた。

[0414] [実施例43]

実施例1で作製した両面フレキシブル配線板をコア基板として用いた。

[0415] 樹脂組成物溶液の中のポリイミドSが69質量%、オキサゾリン基を含有する化合物として1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼン(PBO)が6質量%、難燃剤としてホスファゼン化合物Aが25質量%となるように樹脂組成物溶液を調合した。外層材となる樹脂付き銅箔は、前記樹脂組成物溶液を $12\text{ }\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔(F2-WS、古河電工製)上にバーコータを用いて塗布し、その後 95°C に加温されたオーブン中で12分乾燥処理をして得た。この樹脂付き銅箔をコア基板の上下面に重ねて置き、さらに両面から離形用フィルムで挟んだものを準備した。

[0416] 真空積層装置は、真空プレス装置の上下両面定盤の全面に、内部にガラスクロスを含んでいる硬度50度の耐熱シリコンラバーを全面に貼りあわせたものを用いた。シリコンラバーは 50 cm 角サイズとした。積層方法としては、シリコンラバー表面温度を 120°C に予め加温した状態で、前記の積層体を入れ、2分間加圧しない状態で真空引きを行い、その後圧力 1 MPa で2分間加圧し積層した。周辺からの樹脂フロー量は約 $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0417] 次に、外層の銅箔と内層の銅箔との間の接続のため、外層の銅箔上にDFをラミネートした後、露光・現像、及びエッチングにより、所定の位置の銅

箔を除去してブラインドビアが必要な部位に $75\ \mu\text{m}\ \phi$ のコンフォーマルマスクを形成した。同時にフレキシ部となる部位も同じ工程にて銅箔を除去した。

[0418] 次に、銅箔が除去された部位に、露出した樹脂組成物層に、 50°C に加温した3質量%水酸化ナトリウム水溶液を約20秒間スプレーして樹脂組成物層を除去し、ブラインドビアを形成とフレキシ部アルカリ可溶性樹脂の除去を行った。

[0419] 次に、硬化乾燥炉を用いて、 95°C で3時間加熱した後、さらに 180°C で1時間加熱することにより、樹脂組成物層を硬化させた。得られたブラインドビアの壁面や底部には、樹脂残渣が観測されず、ブラインドビア形成は良好であり、過マンガン酸カリウム水溶液などによるデスミア工程は不要であった。

[0420] 次に、内層コア基板との電氣的接続を取るためブラインドビアへのめっき処理を行った。まず穴内壁の樹脂硬化物層にカーボン微粒子を付着させ導電性粒子層を形成した。形成方法としてカーボンブラック分散液に浸漬後、酸系水溶液で分散媒を除去した。その後電解銅めっきを施して両面の電氣的接続を完了させた。この工程で同時にフレキシ部にも、ベースフィルム上に銅めっきが施された。

[0421] 次に、従来の多層フレキシブル配線板と同様の回路形成工程を行った。この工程において、フレキシ部に付いた銅めっきを同時にエッチングにより除去し、外層を除去した構造を形成した。これ以降の工程については、従来のフレキシブル配線板の製造方法と同様にして実施した。

[0422] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への樹脂埋め込み性や、銅配線回路での表面平滑性については、エポキシ樹脂で包埋した後断面研磨を行い、光学顕微鏡で観察を行った。樹脂組成物の組成、プレス条件、樹脂フロー量及び評価結果を表9に示す。

[0423] 内層スルーホールへの樹脂埋め込みでは埋め込み不良による空隙などは確認されなかった。また表面平滑性についても銅配線上と配線間での基板厚の

差異は5 μm 以内であった。また部品実装されたチップ抵抗器のはんだ実装性不良は確認されなかった。また層間絶縁信頼性を評価したところ、良好であった。

[0424] 以上のように、実施例43で作製したフレキシブルを有する多層フレキシブル配線板は、部品実装性及び層間絶縁信頼性に優れていた。

[0425] [比較例22]

実施例38で作製した両面フレキシブル配線板をコア基板として用いた。外層材となる樹脂付き銅箔は、実施例43で用いた樹脂組成物溶液を12 μm 厚のポリエステルフィルム上にダイコーターを用いて塗布し、95℃、30分乾燥して、膜厚25 μm のフィルムを作成した。この積層フィルムを電解銅箔（厚み12 μm 、F1-WS／古河電工社製）の粗面側に重ねて真空プレスを用いて90℃、0.5 MPaで1分ラミネートして、片面フレキシブル基板を製作した。この銅箔上にドライフィルムをラミネートし、露光、現像した後、塩化第二鉄エッチングにより、所定の位置の銅箔を除去し、部位に75 μm ϕ 円孔のコンフォーマルマスクを形成した。さらに銅箔が除去された部位に、3質量%の水酸化ナトリウム溶液を30秒スプレーし樹脂組成物層を溶解除去して、ブラインドビアを形成した。次に裏面のポリエステルフィルムを剥離した後、硬化乾燥炉を用いて、180℃で1時間加熱することにより、樹脂組成物層を硬化させたものを作製した。

[0426] 次に、コア基板の上下両面に、ブラインドビアが形成された片面フレキシブル基板をそれぞれ所定の位置に位置あわせして、真空プレス装置の上下両面定盤の全面に、内部に補強材を含まない硬度50度の耐熱シリコンラバーを貼りあわせたものを用いて、120℃、4.0 MPaで5分ラミネートを行い貼り合わせて多層フレキシブル基板を作製した。周辺からの樹脂フロー量は約1.3 mmであった。

[0427] 次に多層フレキシブル配線板と同様のブラインドビアめっきを行い、電気的接続を完了させた。次に従来の多層フレキシブル配線板と同様の回路形成工程を行った。

[0428] 樹脂組成物の組成、プレス条件、樹脂フロー量及び評価結果を表9に示す。

[0429] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への未樹脂埋め込み性や、銅配線回路での表面平滑性の評価では、内層基板の貫通孔への樹脂埋め込みでは空隙が確認された。また表面平滑性についても銅配線上と配線間での基板厚の差異は $10\mu\text{m}$ 以上であった。また部品実装されたチップ抵抗器の一部において、はんだ実装部でフィレット不良が確認された。また層間絶縁信頼性を評価したところ、不良であった。補強材を含まないラバー材を用いたことで、加圧時の表面の追従性が十分でなく、平滑性を付与することができなかったと推定される。また、樹脂のフロー量が大きく、膜厚が極端に薄い部位が面内に存在したため、層間絶縁不良が発生したと推測される。

[0430] [比較例23]

実施例38で作製した両面フレキシブル配線板をコア基板として用いた。外層材となる樹脂付き銅箔は、実施例39で用いた樹脂組成物溶液を $12\mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム上にダイコーターを用いて塗布し、 95°C 、30分乾燥して、膜厚 $25\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。この積層フィルムを厚み $12\mu\text{m}$ の電解銅箔（F1-WS）（古河電工社製）の粗面側に重ねて真空プレスを用いて 90°C 、 0.5MPa で1分ラミネートして、片面フレキシブル基板を製作した。この銅箔上にドライフィルムをラミネートし、露光、現像した後、塩化第二鉄エッチングにより、所定の位置の銅箔を除去し、部位に $75\mu\text{m}\phi$ 円孔のコンフォーマルマスクを形成した。さらに銅箔が除去された部位に、3質量%の水酸化ナトリウム溶液を30秒スプレーし樹脂組成物層を溶解除去して、ブラインドビアを形成した。次に裏面のポリエステルフィルムを剥離した後、硬化乾燥炉を用いて、 180°C で1時間加熱することにより、樹脂組成物層を硬化させたものを作製した。

[0431] 次に、コア基板の上下両面に、ブラインドビアが形成された片面フレキシブル基板をそれぞれ所定の位置に位置あわせして、真空プレス装置の上下両

面定盤の全面に、内部に補強材を含まない硬度50度の耐熱シリコンラバーを貼りあわせたものを用いて、120℃、4.0MPaで5分ラミネートを行い貼り合わせて多層フレキシブル基板を作製した。周辺からの樹脂フロー量は約1.5mmであった次に多層フレキシブル配線板と同様のブラインドビアめっきを行い、電氣的接続を完了させた。次に従来の多層フレキシブル配線板と同様の回路形成工程を行った。

[0432] 樹脂組成物の組成、プレス条件、樹脂フロー量及び評価結果を表9に示す。

[0433] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への樹脂埋め込み性や、銅配線回路での表面平滑性の評価では、内層基板の貫通孔への樹脂埋め込みでは空隙が確認された。また表面平滑性についても銅配線上と配線間での基板厚の差異は10μm以上であった。また部品実装されたチップ抵抗器の一部において、はんだ実装部でフィレット不良が確認された。また層間絶縁信頼性を評価したところ、不良であった。

[0434] [比較例24]

実施例38で作製した両面フレキシブル配線板をコア基板として用いた。外層材となる樹脂付き銅箔は、実施例39で用いた樹脂組成物溶液を12μm厚のポリエステルフィルム上にダイコーターを用いて塗布し、95℃、30分乾燥して、膜厚25μmのフィルムを作成した。この積層フィルムを厚み12μmの電解銅箔(F1-WS)(古河電工社製)の粗面側に重ねて真空プレスを用いて90℃、0.5MPaで1分ラミネートして、片面フレキシブル基板を製作した。この銅箔上にドライフィルムをラミネートし、露光、現像した後、塩化第二鉄エッチングにより、所定の位置の銅箔を除去し、部位に75μmφ円孔のコンフォーマルマスクを形成した。さらに銅箔が除去された部位に、3質量%の水酸化ナトリウム溶液を30秒スプレーし樹脂組成物層を溶解除去して、ブラインドビアを形成した。次に裏面のポリエステルフィルムを剥離した後、硬化乾燥炉を用いて、180℃で1時間加熱することにより、樹脂組成物層を硬化させたものを作製した。

[0435] 次に、コア基板の上下両面に、ライソドビアが形成された片面フレキシ

ブル基板をそれぞれ所定の位置に位置あわせして、真空プレス装置の上下両面SUS定盤上に補強材やラバーも何も挟まずに、120℃、4.0MPaで5分ラミネートを行い貼り合わせて多層フレキシブル基板を作製した。周辺からの樹脂フロア量は約2.5mmであった。次に多層フレキシブル配線板と同様のライソドビアめっきを行い、電氣的接続を完了させた。次に従来の多層フレキシブル配線板と同様の回路形成工程を行った。

[0436] 樹脂組成物の組成、プレス条件、樹脂フロア量及び評価結果を表9に示す

。

[0437] このように製造した多層フレキシブル配線板の内層コア基板への樹脂埋め込み性や、銅配線回路での表面平滑性の評価では、内層基板の貫通孔への樹脂埋め込みみでは空隙が確認された。また表面平滑性についても銅配線と配線間での基板厚の差異は10μm以上であった。また部品実装されたチップ抵抗器の一部において、はんだ実装部でフリット不良が確認された。また層間絶縁信頼性を評価したところ、不良であった。補強材もラバー材も用いずにSUS定盤で加圧すると、表面の追従性が全く取れず、平滑性を付与することができなかったと推定される。また、樹脂のフロア量が大きく、膜厚が極端に薄い部位が面内に存在したため、層間絶縁不良が発生したと推測される。

[0438]

[表9]

		実施例										比較例		
		38	39	40	41	42	43	22	23	24				
組成・質量%	ポリイミド			60	60	60								
	ポリイミドR													
	ノボラック	63							69					
	架橋剤	12	15	15	15	15	6	6	15	15	15			
	難燃剤	25	6	6	6	6	25	25	6	6	6			
	その他		18	18	18	18			18	18	18			
プレス	温度(°C)	120	100	120	100	100	100	120	120	120	120	2	2	
	圧力(MPa)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	時間(sec)	300	120	120	120	120	120	300	300	300	300	なし	なし	
	補強材	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
	ラバー硬度	50	50	50	30	70	50	50	50	50	50	SUS	SUS	
	樹脂フロー量(mm)	0.05	0.08	0.15	0.06	0.1	0.05	1.3	1.5	1.5	1.5	2.5	2.5	
評価	表面平滑性(μm)	○	◎	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	
	部品実装性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	
	層間絶縁性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	

産業上の利用可能性

[0439] 本発明は、特に、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、ボンディングシート、プリント配線板用保護絶縁膜、プリント配線板用基板に好適に利用することができる。

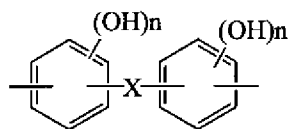
[0440] 本出願は、2012年1月20日出願の日本特許出願特願2012-010515、2012年3月27日出願の日本特許出願特願2012-71172、及び、2012年11月16日出願の日本特許出願特願2012-252578に基づく。この内容及び本明細書中で引用する日本特許特開2002-114981号公報及び国際公開第2005/019231号パンフレットの内容は全てここに含めておく。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 酸性官能基を有するポリイミドと、(B) 酸性官能基と反応する官能基を有する化合物と、を含む樹脂組成物であって、
- (a) 前記樹脂組成物の、90℃、10分の熱履歴後における45℃での3質量%水酸化ナトリウム水溶液への溶解速度が、熱履歴前を1として0.95以上であり、
- (b) 前記樹脂組成物の、180℃、60分の熱履歴後における45℃での3質量%水酸化ナトリウム水溶液への溶解速度が0.001 μm/秒以上0.02 μm/秒以下であり、
- (c) 前記樹脂組成物の、180℃、60分の熱履歴後に40℃で2週間保持した際のブリードアウト量が50 mg/m²以下であり、
- 且つ、
- (d) 熱重量分析(TG)により、40℃から10℃/分の昇温条件で測定した260℃における熱重量減少が2.0%以下である、
- ことを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 前記樹脂組成物の、熱履歴前の45℃での3質量%水酸化ナトリウム水溶液への溶解速度が0.10 μm/秒以上であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリイミド(A)の酸性官能基がフェノール性水酸基を含む構造であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記化合物(B)がオキサゾリン基を含む構造であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] (A-1) フェノール性水酸基を有するポリイミドとして下記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドと、(B-1) オキサゾリン化合物と、を含むことを特徴とする樹脂組成物。

[化1]

一般式 (1)

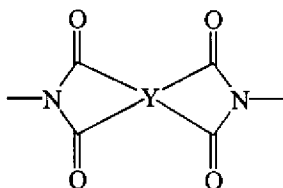


(式 (1) 中、X は、単結合又は $\text{—C}(\text{—CF}_3)_2\text{—}$ を表し、n は、1 から 4 の整数を表す。)

[請求項6] 前記ポリイミドが、下記一般式 (2) で表される構造を有することを特徴とする請求項 5 記載の樹脂組成物。

[化2]

一般式 (2)



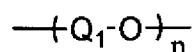
(一般式 (2) 中、Y は、芳香族基及び／又は脂環基を含む四価の有機基を表す。)

[請求項7] 前記ポリイミドが有する水酸基と、前記オキサゾリン化合物が有するオキサゾリン基 (B-1) との比 (水酸基／オキサゾリン基) が、4.0 ～ 0.5 の範囲であることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記ポリイミドが、さらに下記一般式 (3) の構造を有することを特徴とする請求項 5 から請求項 7 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化3]

一般式 (3)



(一般式 (3) 中 Q_1 は炭素数 1 ～ 18 のアルキレン基と示し、n は 1 以上の整数であり、n の繰返し単位ごとに Q_1 は互いに異なってもよい。)

[請求項9] 前記ポリイミドのポリマー全質量中に前記一般式 (3) の構造を 2

5～55質量%含むことを特徴とする請求項8記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記ポリイミド中の前記一般式(3)中の Q_1 が直鎖状テトラメチレン基である構造を含むことを特徴とする請求項8又は請求項9記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記ポリイミドが、モノアミン誘導体又はカルボン酸誘導体からなる末端封止剤で末端封止されていることを特徴とする請求項5から請求項10のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項12] 180℃、60分の熱履歴後に40℃で2週間保持した際のブリードアウト量が50mg/m²以下であることを特徴とする請求項5から請求項11のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項13] (C)2以上の水酸基を有する多官能水酸基含有化合物の含有率が0以上3質量%以下であることを特徴とする請求項5から請求項12のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項14] 請求項1から請求項13のいずれかに記載の樹脂組成物を、有機溶媒に溶かしてなることを特徴とする樹脂組成物溶液。

[請求項15] 基材と、前記基材上に設けられた請求項1から請求項13のいずれかに記載の樹脂組成物と、を具備することを特徴とする積層体。

[請求項16] 前記基材が、キャリアフィルムであることを特徴とする請求項15記載の積層体。

[請求項17] 前記樹脂組成物上に設けられたカバーフィルムをさらに具備することを特徴とする請求項15又は請求項16記載の積層体。

[請求項18] 前記基材が、導電体であることを特徴とする請求項15から請求項17のいずれかに記載の積層体。

[請求項19] 前記導電体が、銅箔であることを特徴とする、請求項18記載の積層体。

[請求項20] 配線を有する基材と、前記配線を覆うように設けられた請求項1から請求項13のいずれかに記載の樹脂組成物と、を具備することを特徴とする多層プリント配線板。

[請求項21] ロール形状であることを特徴とする請求項20記載の多層プリント配線板。

[請求項22] 第1導電層と、前記第1導電層の表面上に設けられた樹脂組成物層と、前記樹脂組成物層の表面上に設けられた第2導電層と、を具備する積層体において、前記第2導電層の一部を除去して開口部を形成し、前記開口部が形成された前記第2導電層をマスクとして、前記開口部に露出した前記樹脂組成物層を、アルカリ溶液を用いたエッチングにより除去して前記第1導電層の一部が露出するように前記樹脂組成物層に形成したビアホールを形成し、前記ビアホールの内部を含む前記第2導電層の表面にめっきを施して得られる多層プリント配線板であって、

前記ビアホールの垂直断面を観察した場合、前記第2導電層の前記開口部内側の端面から、前記ビアホールの前記第2導電層側の端部までの水平距離 x が、 $-30\mu\text{m}$ 以上 $0\mu\text{m}$ 以下であり、

前記第2導電層の前記開口部内側の端面から、前記ビアホールの前記第1の導電層側の端部までの水平距離 y が、 $-10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、

前記ビアホールの垂直断面のTOF-SIMS測定において、前記ビアホールの側壁面を形成する前記樹脂組成物層のうち、前記アルカリ溶液が含有するアルカリ金属イオンの残存濃度総量が 50ppm 以上である樹脂変性部分の前記側壁面から水平方向の厚み T が $10\mu\text{m}$ 以上である

ことを特徴とする多層プリント配線板。

[請求項23] 前記樹脂組成物層の前記第1導電層に接する樹脂組成物面において、 40°C で2週間保持した際のブリードアウト量が $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項22記載の多層プリント配線板。

[請求項24] 前記樹脂組成物層を形成する樹脂組成物が、 45°C での3質量%水酸化ナトリウム水溶液へのアルカリ溶解速度が、熱履歴前の状態で0

． $10\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上であることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載の多層プリント配線板。

[請求項25] 前記樹脂組成物層を形成する樹脂組成物がポリイミドを含むことを特徴とする請求項22から請求項24のいずれかに記載の多層プリント配線板。

[請求項26] ロール形状であることを特徴とする請求項22から請求項25のいずれかに記載の多層プリント配線板。

[請求項27] 外層導電層と、前記外層導電層の表面上に設けられた単一の樹脂硬化物層とを備えた外層基板を、配線回路又はビアホールが形成された両面フレキシブル基板からなるコア基板に、前記コア基板の表面側に前記樹脂硬化物層が配置されるように積層して形成される多層フレキシブル配線板であって、

前記外層導電層の一部を除去してフレキシブル部が形成されており、前記フレキシブル部において前記多層フレキシブル配線板を曲率 $R0.5\text{mm}$ で屈曲させたときの反発力が $0.001\sim0.5\text{N}/\text{mm}$ であり、前記コア基板に形成された前記配線回路上、又は、前記ビアホールの開口部上における前記樹脂硬化物層の表面凹凸量が $5\mu\text{m}$ であり、

前記樹脂硬化物層の表面における、 180°C 、60分の熱履歴後に 40°C で2週間保持した際のブリードアウト量が $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、且つ、

前記配線回路上における前記樹脂硬化物層の厚さが $5\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である

ことを特徴とする多層フレキシブル配線板。

[請求項28] 前記樹脂硬化物層がポリイミドを含むことを特徴とする請求項27に記載の多層フレキシブル配線板。

[請求項29] ロール形状であることを特徴とする請求項27又は請求項28記載の多層フレキシブル配線板。

[請求項30] 外層導電層と、前記外層導電層の表面上に設けられた樹脂組成物層

と、を備えた外層基板を、配線回路及びビアホールが形成された両面
フレキシブル基板からなるコア基板に、前記樹脂組成物層が前記コア
基板の表面側に配置されるように、重ね合わせる工程と、

重ね合わせた前記外層基板及び前記コア基板を所定の積層条件で加
熱及び加圧して積層する工程と、

を具備する多層フレキシブル配線板の製造方法であって、

前記外層基板及び前記コア基板を積層する工程において、補強材と
一体化したラバー基材を有する加圧及び加熱が可能な真空積層装置を
用いること、且つ、

前記積層条件が、70℃以上180℃以下、0.3MPa以上3M
Pa以下であるときの、前記外層導電層周辺からの樹脂フロー量が0
.001mm以上1mm以下である

ことを特徴とする多層フレキシブル配線板の製造方法。

[請求項31]

前記積層条件において、70℃以上120℃以下、0.3MPa以
上3MPa以下であるときの前記外層導電層周辺からの樹脂フロー量
が、0.005mm以上1mm以下であることを特徴とする請求項3
0記載の多層フレキシブル配線板の製造方法。

[請求項32]

前記積層条件において、コーンプレート型シオメータを用いて5℃
／分で昇温したときの溶融粘度が100Pa・s以上である温度で、
且つ、最低溶融粘度より低い温度であることを特徴とする請求項30
又は請求項31記載の多層フレキシブル配線板の製造方法。

[請求項33]

前記積層条件において、加圧時間が20秒以上10分以下であると
きの前記外層導電層周辺からの樹脂フロー量が、0.001mm以上
1mm以下であることを特徴とする請求項30から請求項32のい
ずれかに記載の多層フレキシブル配線板の製造方法。

[請求項34]

前記補強材がガラス又は不織布からなり、且つ、前記ラバー基材が
表面硬度30度以上70度以下のシリコン又はウレタンからなるシ

ート又はロール形状であることを特徴とする請求項30から請求項33のいずれかに記載の多層フレキシブル配線板の製造方法。