

新規耐熱性ポリイミド樹脂銅張積層板及びプリプレグ

New Heat-Resistant Polyimide Resin Copper Clad Laminates and Prepreg

ポリイミド系樹脂を用いた多層印刷配線板用材料は、配線板の高密度化、高信頼性及び高耐熱性を目的として実用化されているが、積層作業性、硬化性などに問題がある。そこで、作業性、硬化性の優れた新規ポリイミド樹脂とこの樹脂を用いた多層印刷配線板用材料(銅張積層板及び多層化接着用プリプレグ)を開発した。銅張積層板は寸法安定性、耐熱性に優れ、多層化接着用プリプレグは成形性に優れ、高信頼性の多層印刷配線板が得られることが分かった。

本稿は、樹脂の特長、多層印刷配線板用材料の特性及び多層印刷配線板の特性について紹介する。

塚西憲次* Kenji Tsukanishi
横澤舜哉* Shunya Yokosawa
和嶋元世** Motoyo Wajima
高橋昭雄** Akio Takahashi
嶋崎 威** Takeshi Shimazaki

1 緒 言

高密度多層印刷配線板用材料は、配線板に対する高信頼性、耐熱性の要求から、ポリイミド樹脂系材料が検討され、実用化され始めている。しかし、現在実用化されているポリイミド樹脂系材料は、銅張積層板(以下、MCLという。)、多層化接着用プリプレグ(以下、プリプレグという。の製造及び多層印刷配線板(以下、多層板という。の製造で、従来から使用されているエポキシ樹脂系材料に比較して、成形サイクルが長い、成形作業幅が狭いなど作業性に問題がある。

そこで樹脂、硬化剤などの検討を行ない、作業性の良い新耐熱性ポリイミド樹脂“HI-L”と多層材料MCL-I-67、及びプリプレグGIA-67Nを開発した。本稿は、樹脂の特長と多層材料の実用上の諸特性、及び多層板製造条件について紹介する。

2 高密度多層板とその材料の動向

多層板は、内層に回路をもつ印刷配線板である。その製造工程の概要を図1に示す。MCLを回路加工した内層回路板とプリプレグを重ね合わせ、積層プレスによって加熱加圧し、一体化する。更に、両面印刷配線板と同様に、穴あけ、めっきなどの加工を行ない、多層板とする。現在3～8層の多層板が主流となっており、使用される材料は、ガラス布を基材とし、エポキシ樹脂を結合剤としたMCLとプリプレグである。

コンピュータなどの情報処理用電子機器は、大量のLSIを使用し、装置の大容量化、高速化及び多機能化が進んできた。このため、素子間の接続に重要な役割をもつ印刷配線板に対しても、より高度なものが要求されるようになってきた。処理速度向上のため配線長の短縮、素子の高密度実装^{1),2)}による配線数の増加に対処するための高密度配線(格子間隔の縮小、格子間ライン数の増加、層数の増加、インタースティシャルバイアホールの採用など。)が必要となってきた。

表1及び図2にその一例を示す。

このような高密度多層板用材料としては、寸法安定性、耐熱性に優れたポリイミド樹脂系材料が必要である²⁾。ポリイミド樹脂系材料は、エポキシ樹脂系材料に比較し、ドリル加工

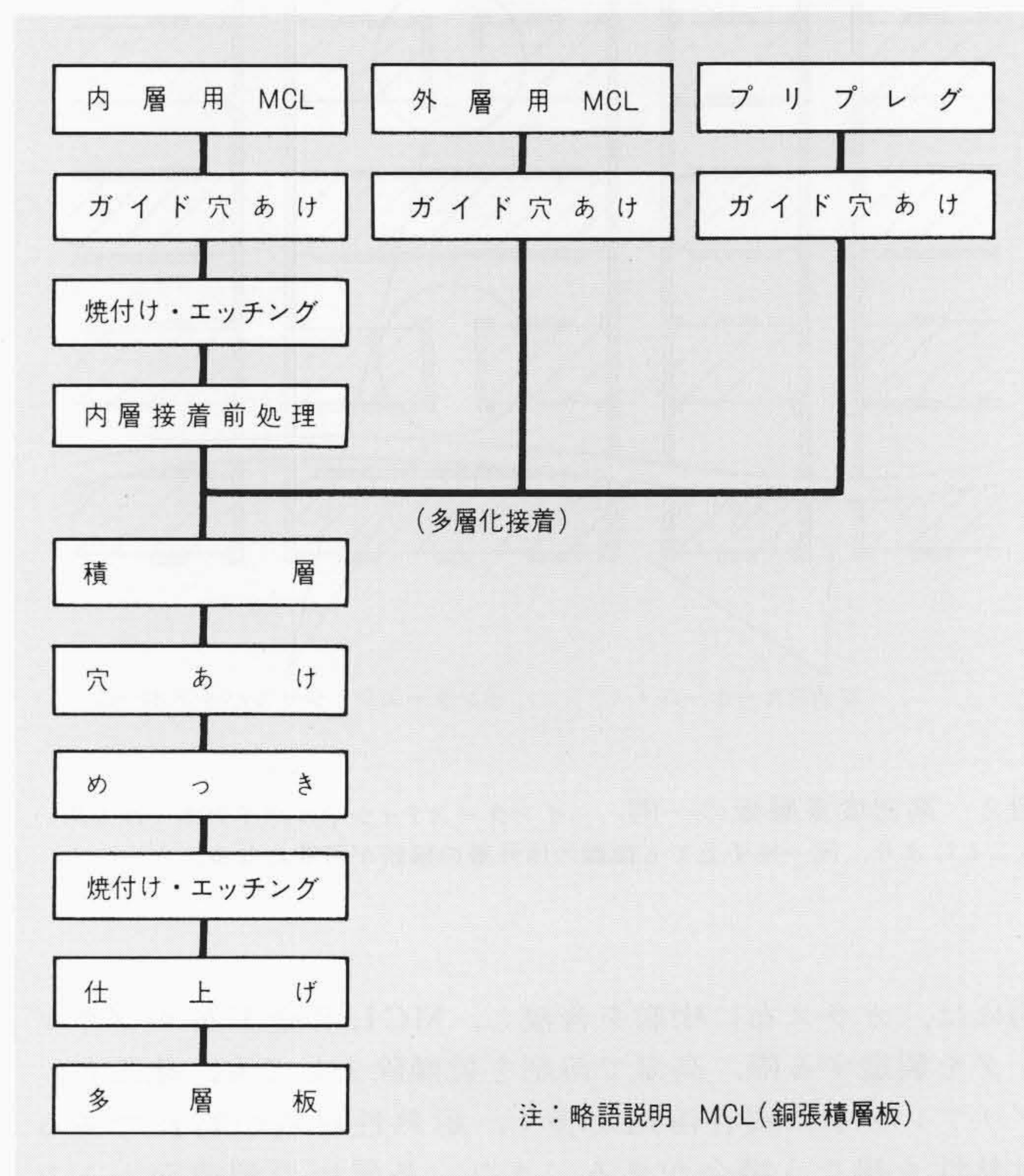


図1 多層板製造工程の概要 内層用MCLを回路加工し、外層用MCLとの間にプリプレグを重ね合わせ、加圧・加熱して多層化接着を行なう。

時の発熱によるスミアの発生がなく、高温加熱時の熱膨張が小さいため、熱衝撃時のスルーホール接続信頼性が高い。しかし現在、この用途に量産化されているポリイミド樹脂系材料は、エポキシ樹脂系材料に比較して、種々の問題がある。材料の製造面からみると、ポリイミド樹脂(及び変性ポリイミド樹脂)は、N-メチル-2-ピロリドンのような高沸点の特殊溶剤にしか溶解しないため、作業性が劣ることである。具体

* 日立化成工業株式会社下館工場 ** 日立製作所日立研究所

表1 高密度多層板の一例 一般多層板に比較して、層数、格子間隔、格子間ライン数などから高密度化を目的としていることが分かる。

項	目	高密度多層板	一般多層板
層	数 (層)	12~26	3~8
格	子 間 隔 (mm)	1.27, 2.54	2.54
格	子間ライン数 (本/格子)	1~2/1.27, 2~4/2.54	1~2/2.54
イ	ンタースティシャルバイアホール	あり	なし
板	厚 (mm)	3~5	1~2
穴	径(めっき後) (mm)	0.4~0.8	0.7~1.1
板	厚-穴径比(めっき後)	5~10	2~3

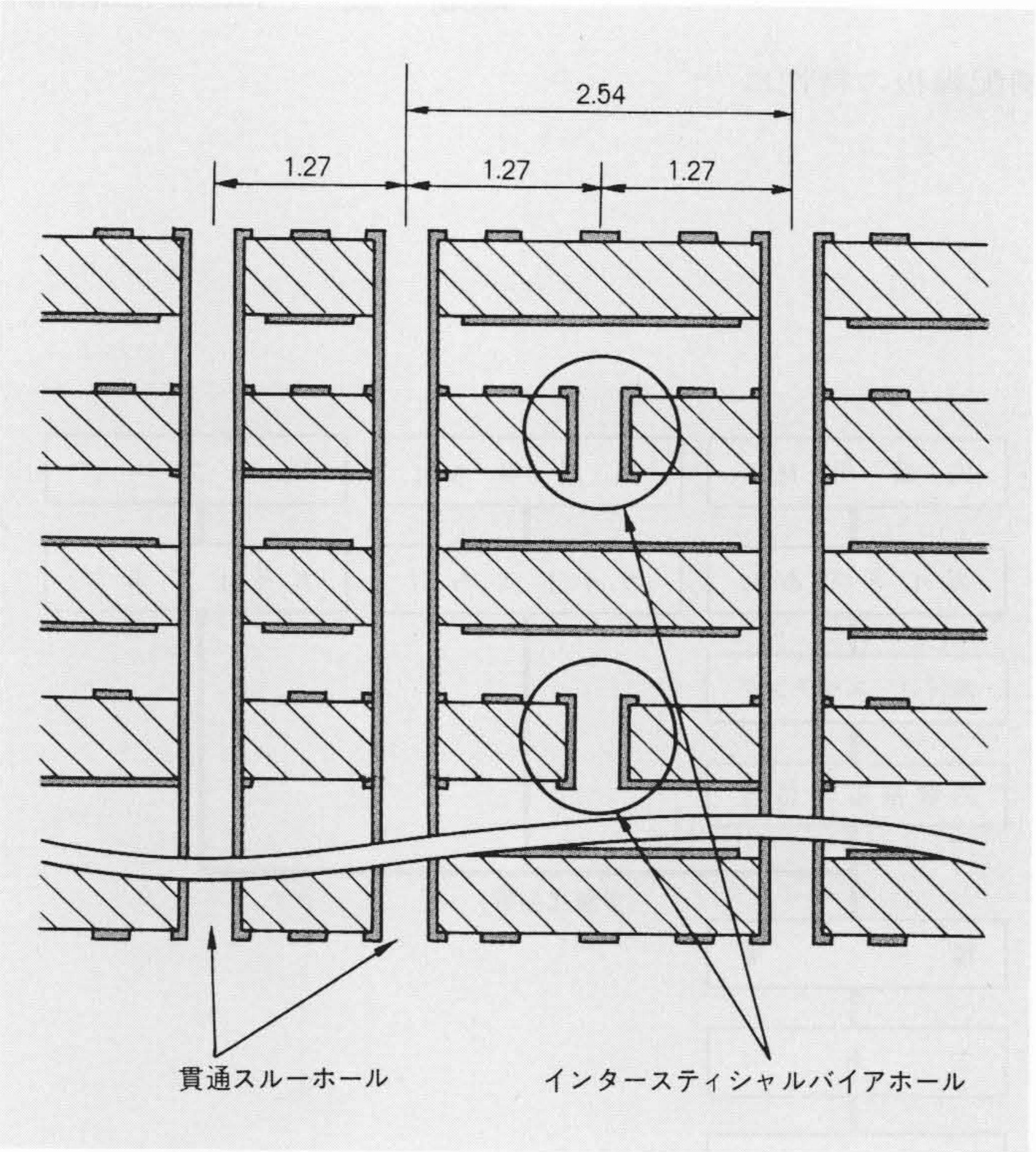


図2 高密度多層板の一例 インタースティシャルバイアホールを用いることにより、同一格子上でも複数の信号層の接続が可能となる。

的には、ガラス布に樹脂を含浸し、MCL用塗工布やプリプレグを製造する際、高温で溶剤を乾燥除去しても、塗工布、プリプレグ中の残存溶剤が多く、耐熱性材料の特長である耐熱性を損なう場合がある。また、多層板の製造面からみると、多層化接着作業では、プリプレグの溶融粘度が高いため成形性が悪い、反応が遅いため成形サイクルが長いなど作業性に劣ること、高温での後硬化による回路の位置ずれの発生や内層接着力の低下などの問題がある³⁾。

3 新規耐熱性ポリイミド樹脂“HI-L”の特長

新規耐熱性ポリイミド樹脂“HI-L”は、反応性の優れた数種の官能基を導入した樹脂であり、エポキシ樹脂の作業性とポリイミド樹脂の耐熱性をもっている。以下にその特長について述べる。

(1) 低沸点溶剤に溶けやすい。

“HI-L”は低沸点溶剤に溶けやすいため、塗工布製造時の乾燥温度の範囲が広くなり、反応度合の制御が容易であり、エポキシ樹脂と同様の作業が可能である。

(2) プリプレグ樹脂の溶融粘度が低い。

“HI-L”は低沸点溶剤を使用するため、低温で揮発分の低いプリプレグを得ることができる。また、反応度合を低く抑えることが可能となり、多層化接着時の溶融粘度の低いプリプレグが製造できるので、エポキシ樹脂と同様の温度、圧力で多層化接着が可能である。

(3) 硬化性が優れている。

反応性の優れた数種の官能基をもっているため、“HI-L”は、硬化性が従来のポリイミド樹脂に比較し優れている。

その一例として、JSR形キュラストメータによる170℃での硬化性の測定結果を図3に示した。この図から“HI-L”は、エポキシ樹脂と同様に約60分で十分に硬化することが分かる。また、170℃、60分の硬化条件でガラス転移温度が200℃以上のものが得られる。したがって、ポリイミド樹脂で必要とされていた高温での後硬化が不要となり、位置精度の良い多層板を得ることができる。

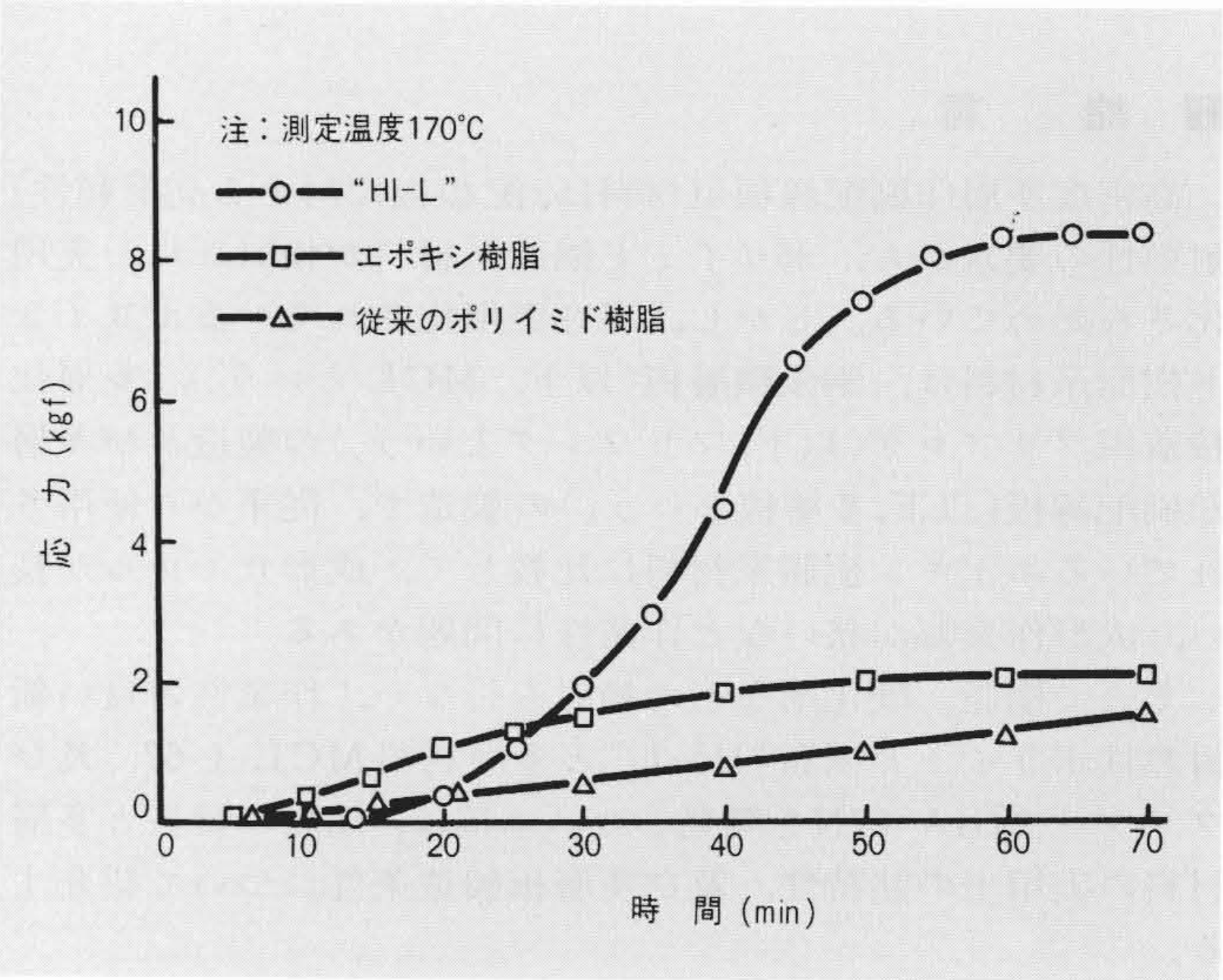


図3 プリプレグの樹脂の硬化特性 “HI-L”は応力が高く、短い時間で飽和し、硬化性に優れている。

4 MCL-I-67の諸特性

ポリイミド樹脂MCL(以下、ポリイミドMCLという。), MCL-I-67の特性を自消性エポキシ樹脂MCL(以下、エポキシMCLという。), MCL-E-67(FR-4)と比較し紹介する。試験は特殊なものを除き、JIS C6481に準拠して行なった。

4.1 一般特性

表2に一般特性を示す。MCL-I-67は300℃、180秒で、ふくれ、はがれなどの異常がないほか、熱的な特性はエポキシMCLよりも優れている。その他、特性はほぼ同等である。

4.2 熱的特性

表2にガラス転移温度(Tg)、厚さ方向の線膨張係数を、また、厚さ方向の寸法変化を図4に示す。エポキシMCLに比較して、厚さ方向の熱膨張が小さい。このため、熱ストレスが加えられたとき、スルーホールめっきのクラック発生に対して有利である。

4.3 熱劣化特性

耐熱寿命を推定するため、長時間高温処理後の曲げ強さを測定した。曲げ強さの初期値の50%まで低下する時間を求め、図5に示した。この結果から、200℃以上の高温での連続使用が可能であると推定できる。

表2 一般特性 MCL-I-67はエポキシMCLよりもはんだ耐熱性、ガラス転移温度に優れている。

項目	単位	処理条件*	MCL-I-67 (ポリイミド)	MCL-E-67 (エポキシ)
はんだ耐熱性	s	A	300℃, 180以上	300℃, 20~30
引きはがし強さ	kgf/cm	A	1.5~1.6	1.8~2.0
曲げ強さ	kgf/mm ²	A	50~55	50~55
絶縁抵抗	Ω	A	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵
		D-2/100	1.5~2.5×10 ¹³	1.0~2.0×10 ¹³
表面抵抗	Ω	A	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵
		C-96/40/90	10 ¹³ ~5×10 ¹⁴	10 ¹³ ~5×10 ¹⁴
体積抵抗率	Ω・cm	A	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵
		C-96/40/90	5×10 ¹³ ~10 ¹⁴	5×10 ¹³ ~10 ¹⁴
誘電正接 (1MHz)	—	A	0.010~0.015	0.017~0.020
		D-48/50	0.012~0.017	0.020~0.023
誘電率 (1MHz)	—	A	4.5~5.0	4.7~5.0
		D-48/50	4.6~5.0	4.9~5.1
吸水率	%	D-24/23	0.15~0.20	0.10~0.15
耐燃性 (UL-94)	—	A	3.5(0~15)	2.5(0~8)
		E-168/70	4.0(0~15)	2.0(0~9)
ガラス転移温度(T _g)	℃	—	210~220	115~125
熱膨張係数 (厚さ方向)	℃ ⁻¹	(T _g 以下)	5.0×10 ⁻⁵	5.5×10 ⁻⁵
		(T _g 以上)	1.5×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴

注：＊ 処理条件は次のことを表す。A(受理状態), D-2/100(100℃の煮沸水中に2時間浸せきする。), C-96/40/90(40℃90%RHの恒温、恒湿の気中で96時間処理する。), D-48/50(50℃の恒温水中に48時間浸せきする。), D-24/23(23℃の恒温水中に24時間浸せきする。), E-168/70(70℃の恒温の気中で168時間処理する。)

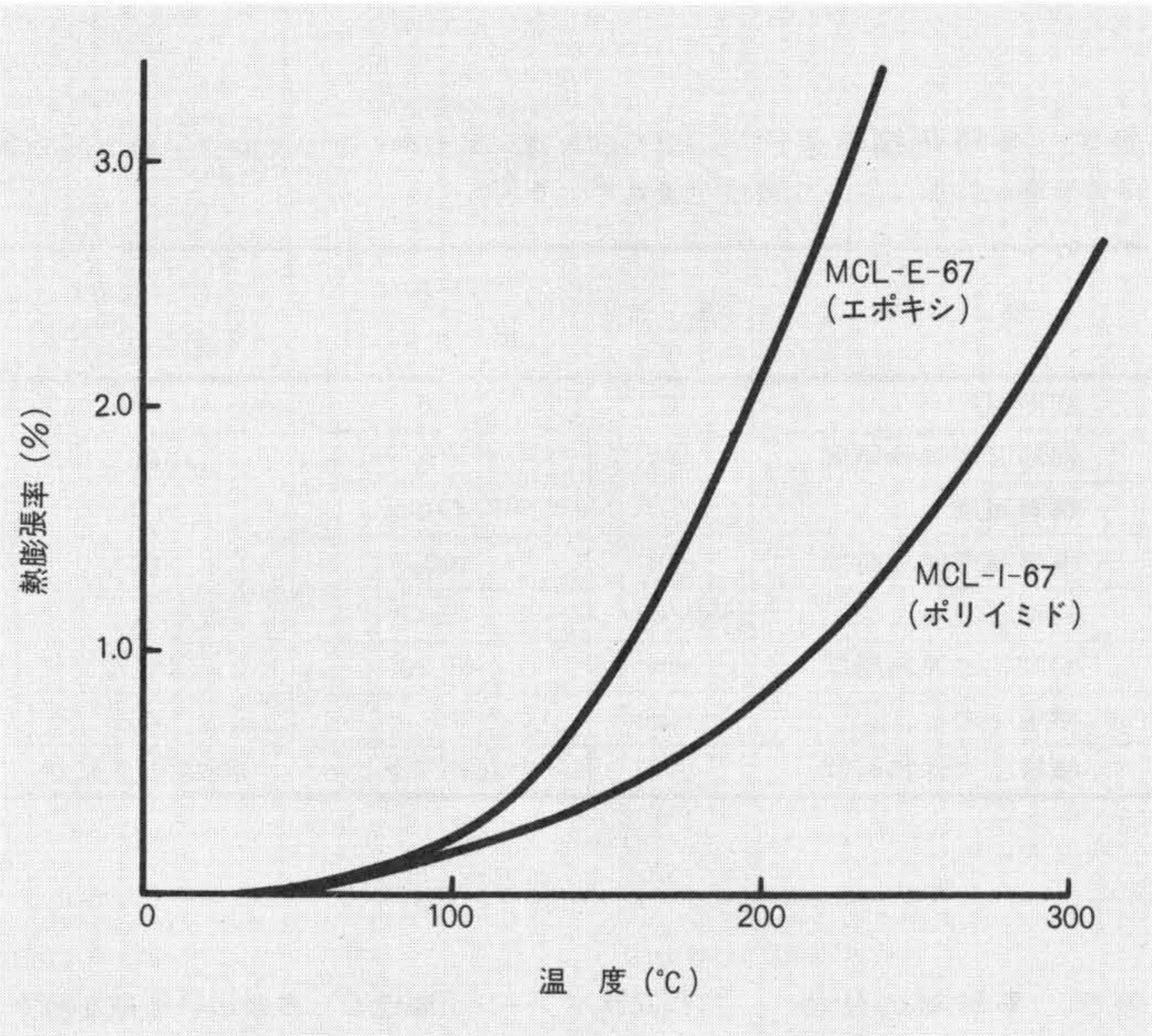


図4 厚さ方向の熱膨張 MCL-I-67は熱膨張が小さく、スルーホールめっきのクラック発生に対して有利である。

4.4 温度依存性

諸特性の温度依存性を、エポキシMCLと比較した。図6に引きはがし強さを、図7に曲げ強さを、図8に1MHzでの誘電率を示す。

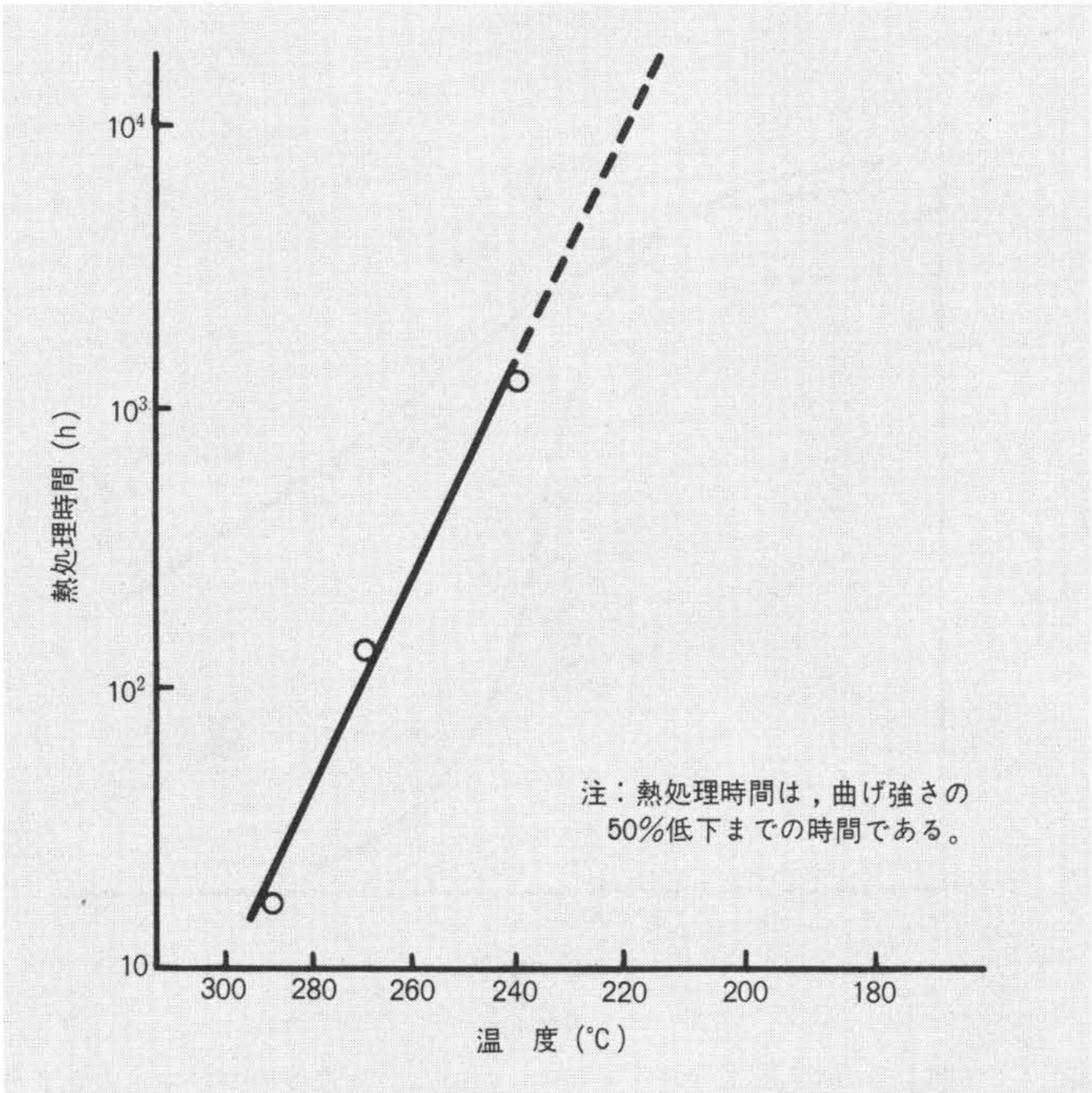


図5 MCL-I-67の熱劣化特性 240℃、270℃及び290℃での熱劣化特性から、200℃以上での連続使用が可能であると推定できる。

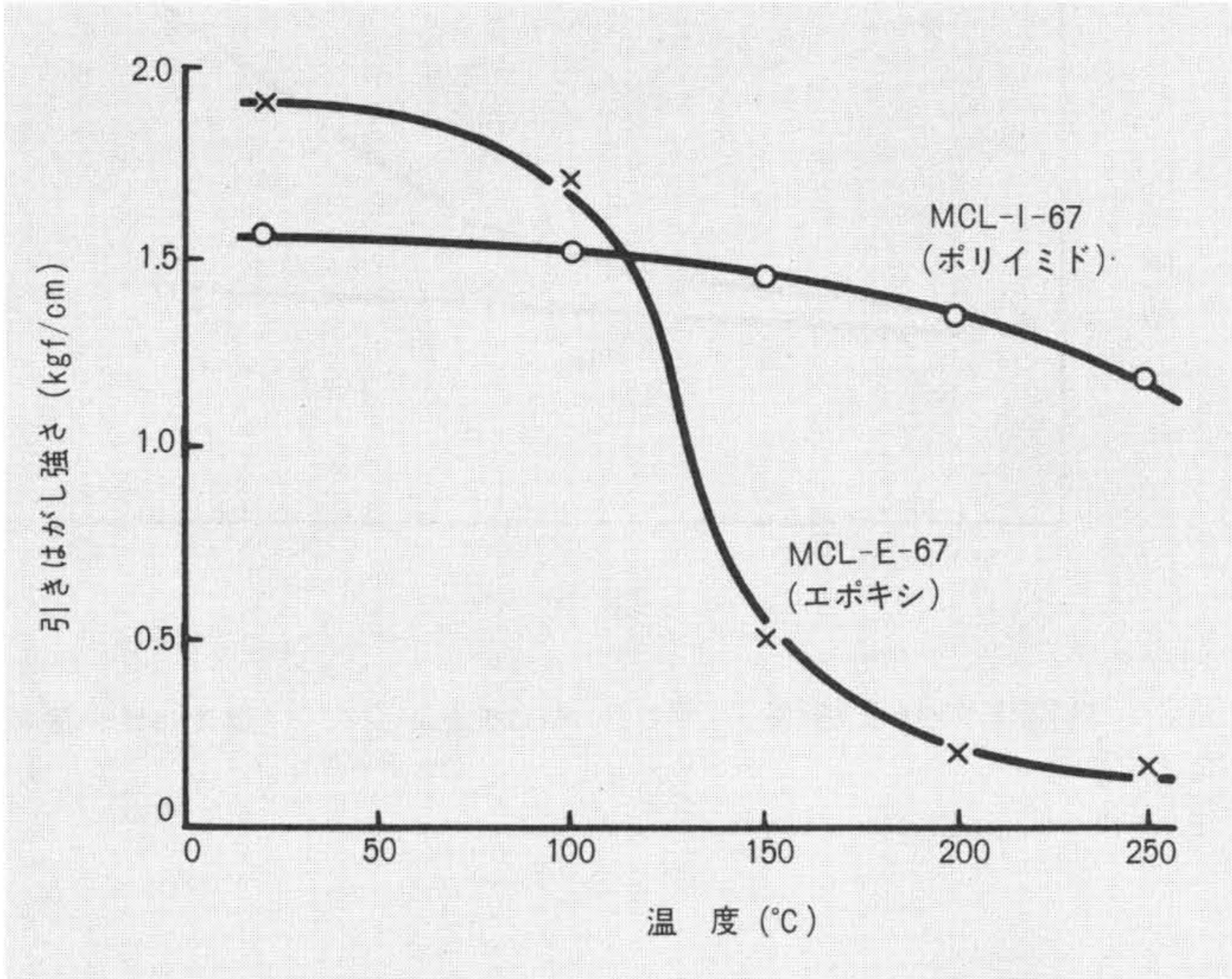


図6 引きはがし強さの温度特性 MCL-I-67は常温での値は低いが、高温での低下が少ない。

MCL-I-67は、温度変化に対して特性の変化が少なく、広い温度範囲で使用できる。

4.5 耐湿性

耐湿性を評価するために、40℃、90%RHの条件で処理を行なった場合の表面抵抗を、くし形パターンを用いて測定した。図9に示すように、エポキシMCLと同等であり耐湿性に優れている。

5 GIA-67Nの特性と多層化接着条件

5.1 プリプレグGIA-67Nの特性

表3に、GIA-67N及びエポキシプリプレグGEA-67Nの特性例を示す。GIA-67Nは、エポキシプリプレグと同様の範囲

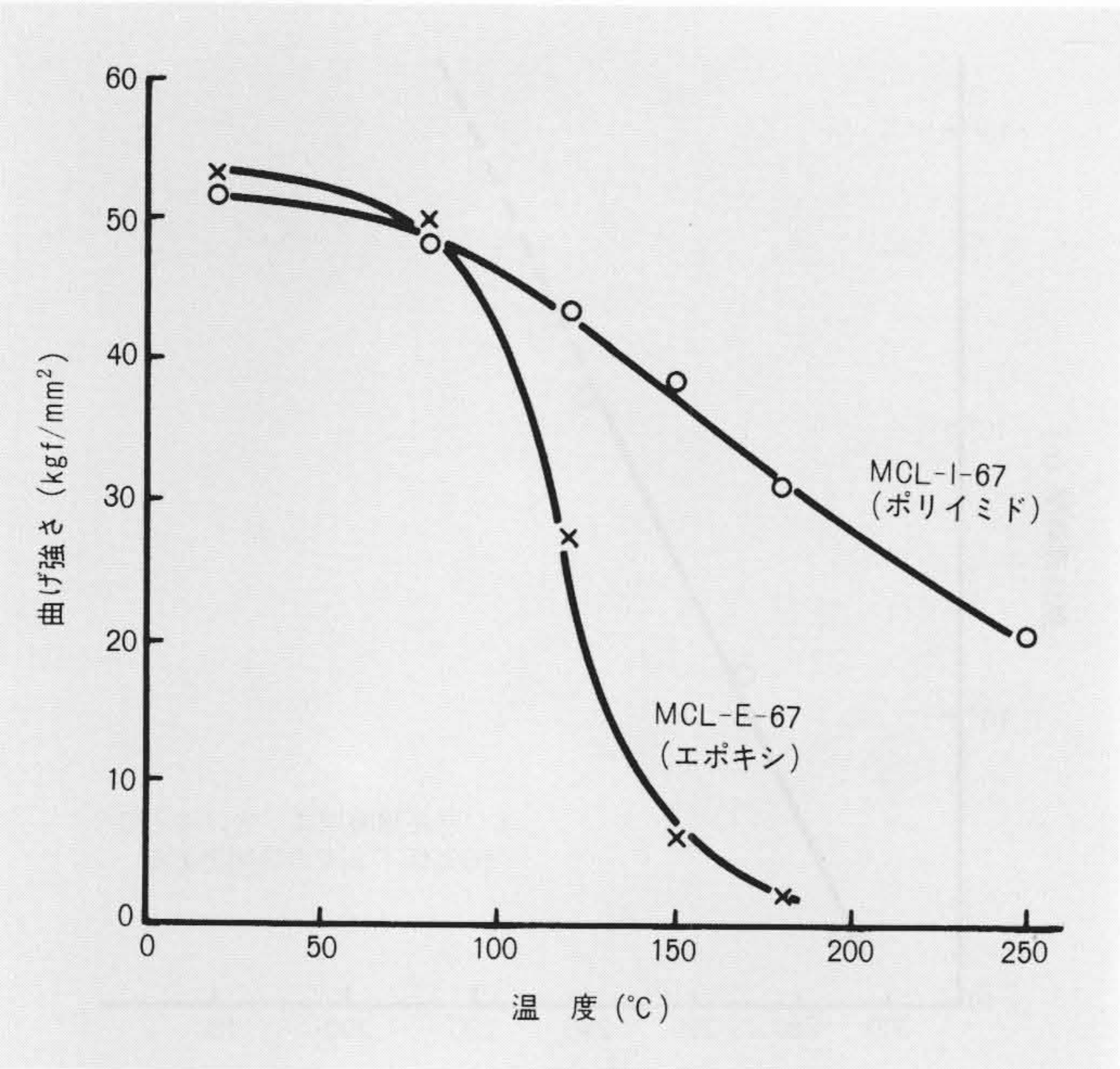


図7 曲げ強さの温度特性 MCL-I-67は、高温での曲げ強さの低下が少ない。

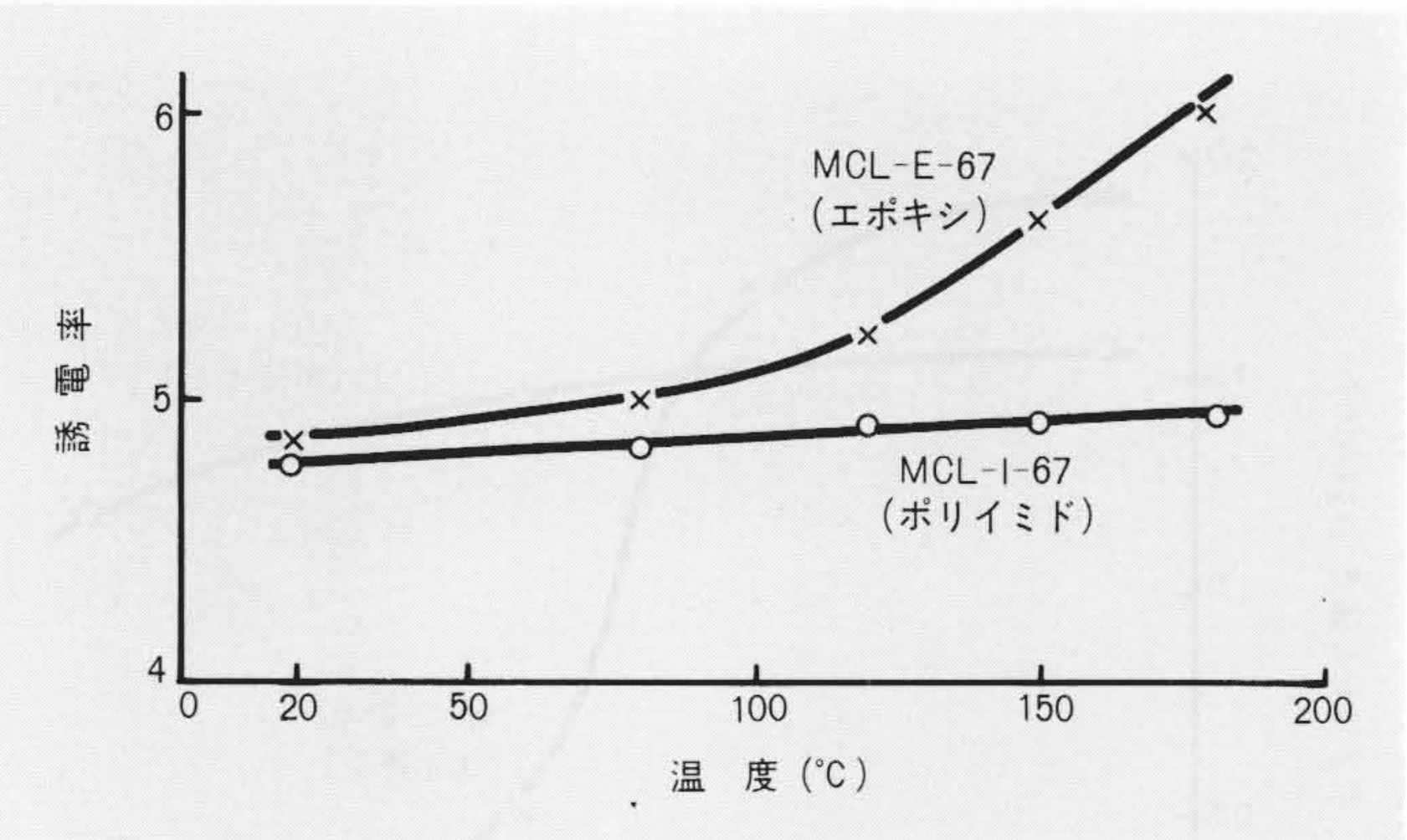


図8 誘電率の温度特性 MCL-I-67は変化が少なく、温度特性が優れている。

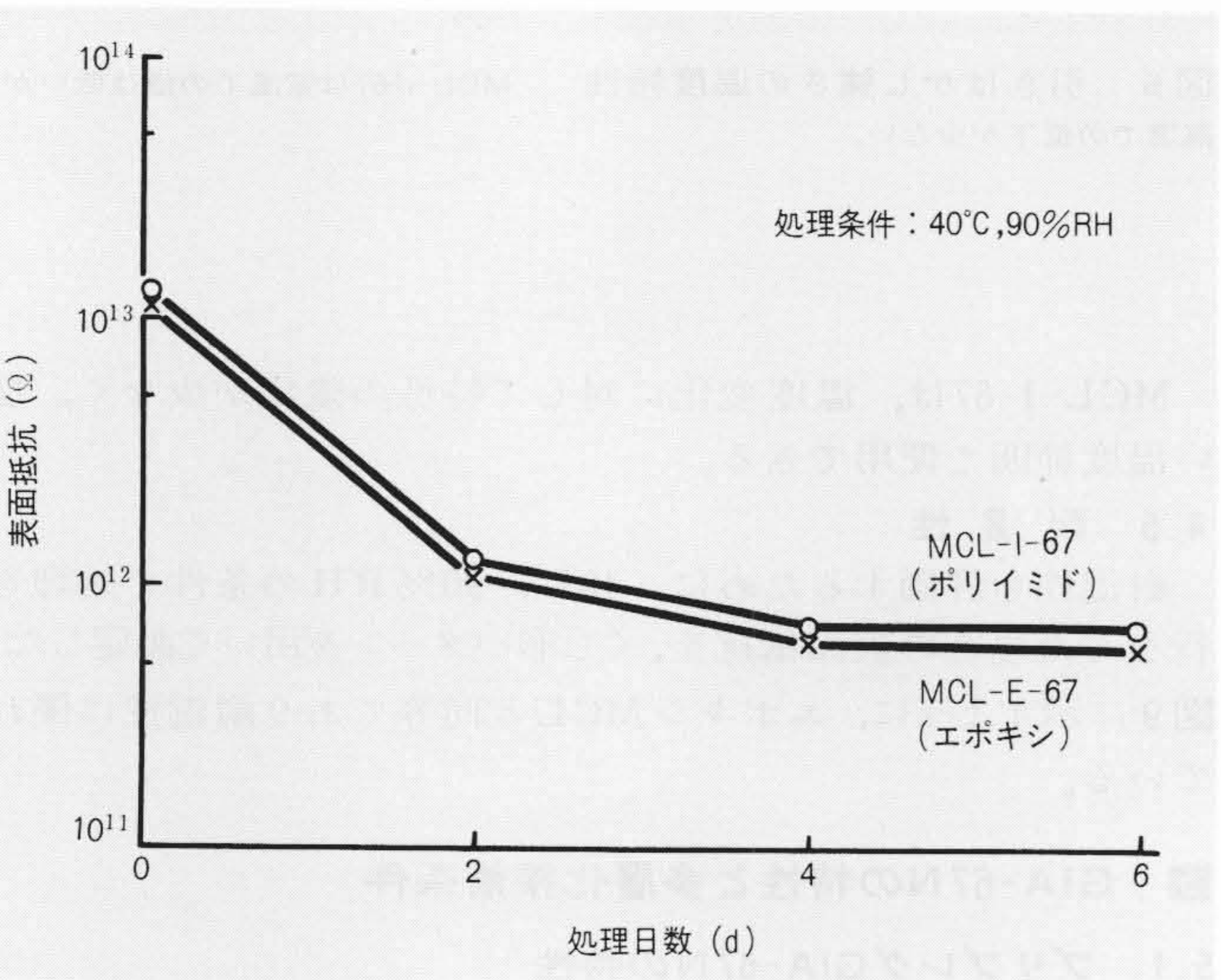


図9 表面抵抗の吸湿特性 エポキシMCLとほぼ同等であり、耐湿性に優れている。

で特性を変えられるので、多層化接着条件に合わせたプリプレグの製造が可能である。

5.2 多層化接着条件

GIA-67Nを使用した場合の多層化接着条件の一例を表4に示す。エポキシプリプレグの場合とほぼ同じ条件で、多層化接着が可能である。この条件で、ガラス転移温度は、200℃以上が得られるので、高温での後硬化は行なう必要がない。

6 多層板の特性

表4に示す条件で製造した多層板の特性を、以下に紹介する。

6.1 一般特性

表5に示す仕様で製造した多層板の耐熱性、銅はく引きはがし強さなど、一般特性を表6に示す。

6.2 寸法安定性

多層板を製造する際の大きな問題として、多層化接着前後の内層回路のずれがある。内層回路のずれは、多層化接着時の加熱、冷却による内層回路板の熱膨張収縮と、プリプレグの樹脂流れなどによる内層回路板の変形によって発生する。内層回路のずれ許容値の小さい高密度多層板では、ずれ量のばらつきを小さくする必要がある。

MCL-I-67は、図10に示すように多層化接着時の加熱、冷

表3 プリプレグの特性 GIA-67Nは、エポキシプリプレグと同等の特性をもっている。

項 目	単 位	GIA-67N (ポリイミド)	GEA-67N (エポキシ)
樹 脂 分	%	50～56	53～58
揮 発 分	%	0.3～0.5	0.2～0.5
樹 脂 流 れ	%	33～38	35～40
ゲル化時間(170℃)	s	200～300	120～200
溶 融 粘 度(130℃)	P	100	100

表4 多層化接着条件 GIA-67Nは、エポキシプリプレグとほぼ同一条件で多層化接着でき、作業性が優れている。

項 目	単 位	GIA-67N (ポリイミド)	GEA-67N (エポキシFR-4)
初期温度	℃	130	130
初期温度保持時間	min	25	20
積層温度	℃	170	170
積層温度保持時間	min	60	60
初期圧力	kgf/cm²	5	5
初期圧力保持時間	min	4～10	4～10
積層圧力	kgf/cm²	45	45
積層圧力保持時間	—	冷却終了まで	冷却終了まで

表5 多層板の仕様 試作回路パターンで製造した多層板の仕様を示す。

項 目	仕 様
板 厚	2.0mm
層 数	8 層
使 用 銅 は く	外層 18μm, 内層 70μm
内層接着前処理	黒色酸化処理
め っ き 厚 さ	30μm
スルーホール径	0.9mm

表 6 多層板の特性 ポリイミド多層板は、はんだ耐熱性、ガラス転移温度が優れていることが分かる。

項 目	単 位	処理条件*	ポリイミド多層板 (MCL-I-67) GIA-67N	エポキシ多層板 (MCL-E-67) GEA-67N
はんだ耐熱性	s	A	300℃, 60以上	260℃, 60以上
引きはがし 強 さ	kgf/cm	A	1.5~1.6	1.8~2.0
		S ₄	1.5~1.6	1.8~2.0
		A	0.9~1.2	1.6~1.8
絶 縁 抵 抗	Ω	A	1.0~2.5×10 ¹⁴	1.0~2.0×10 ¹⁴
		D-2/100	2.0~3.0×10 ¹³	1.5~2.0×10 ¹³
ガラス転移温度	℃	A	200~210	120~130

注：* 処理条件は、次のことを表わす。A(受理状態), S₄(260℃のはんだ浴に20秒間浮かべる。), D-2/100(100℃の煮沸水中に2時間浸せきする。)

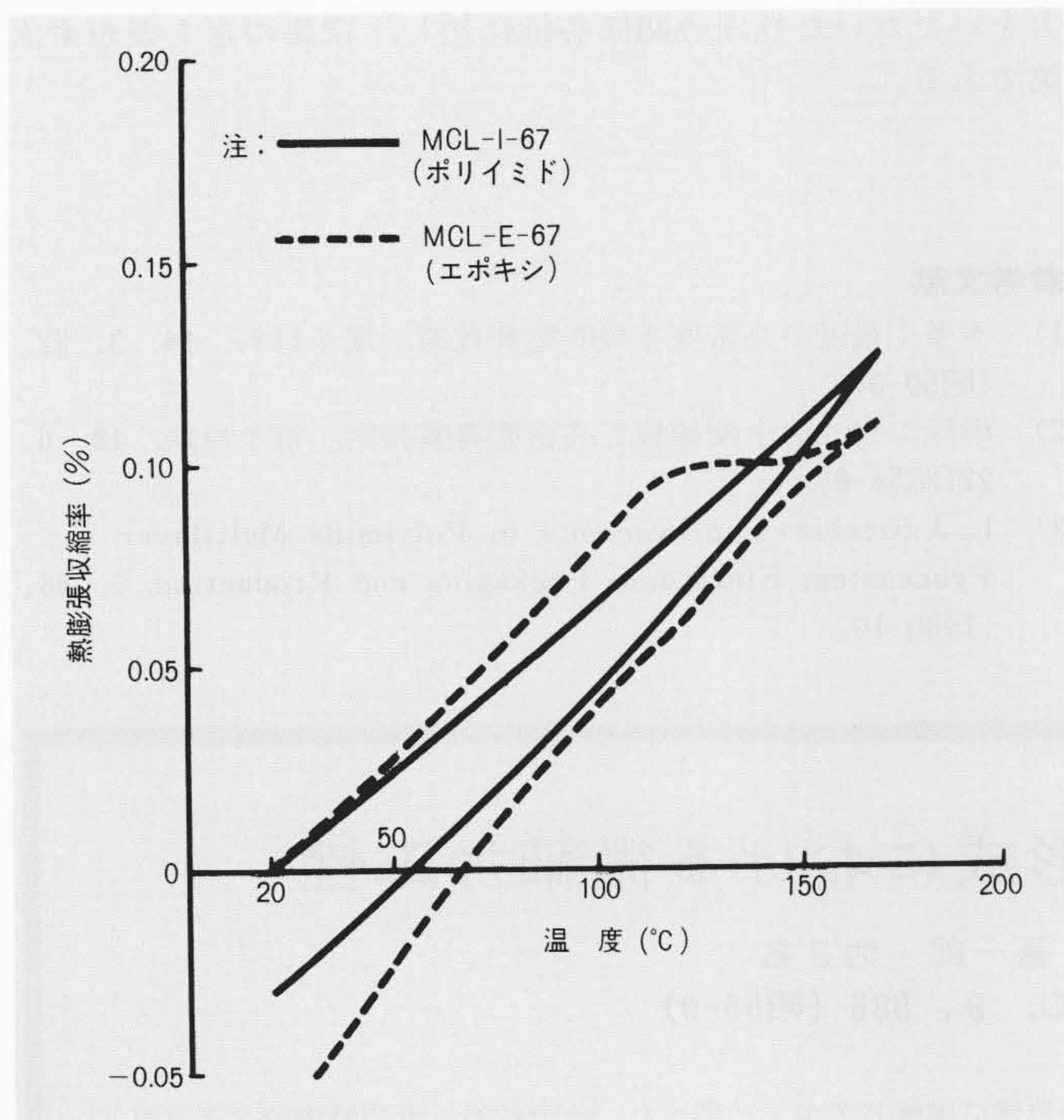


図 10 縦方向の熱膨張収縮 MCL-I-67の収縮量が少ないことが分かる。

表 7 寸法変化のばらつき(3σ) ポリイミド多層板は、寸法変化のばらつき(3σ)が小さいことが分かる。

種 類	変化量(μm)		変化率(%)	
	縦	横	縦	横
ポリイミド多層板	64	90	0.014	0.019
エポキシ多層板	110	151	0.024	0.033

注：サイズ(500mm×500mm)
層 数(50層)

却(20℃⇔170℃)に対し収縮量がエポキシMCLに比較して約半分である。また、変形に対してもガラス転移温度(215℃)が高く、多層化接着温度(170℃)で基板の強度がエポキシMCLに比較して大きいことから、ずれ量のばらつきが小さくなると予想される。厚さ0.05mmのMCL及び厚さ0.05mmのプリ

プレグを用い、50層の多層板を試作し、内層回路の寸法変化を測定した。その結果、表7に示すようにポリイミド多層板の内層回路のずれのばらつき(3σ)は0.02%以下であり、寸法安定性に優れていることが分かった。更にスルーホール断面を観察した結果、図11に示すように寸法精度の良いことが確認できた。

6.3 ドリル穴あけ加工性

多層板のドリル穴あけ加工で問題となるのは、内層銅はくとスルーホールめっきの接続を妨げるスミアの発生である。スミアは板厚が厚く、ドリル径が小さくなるほど発生し

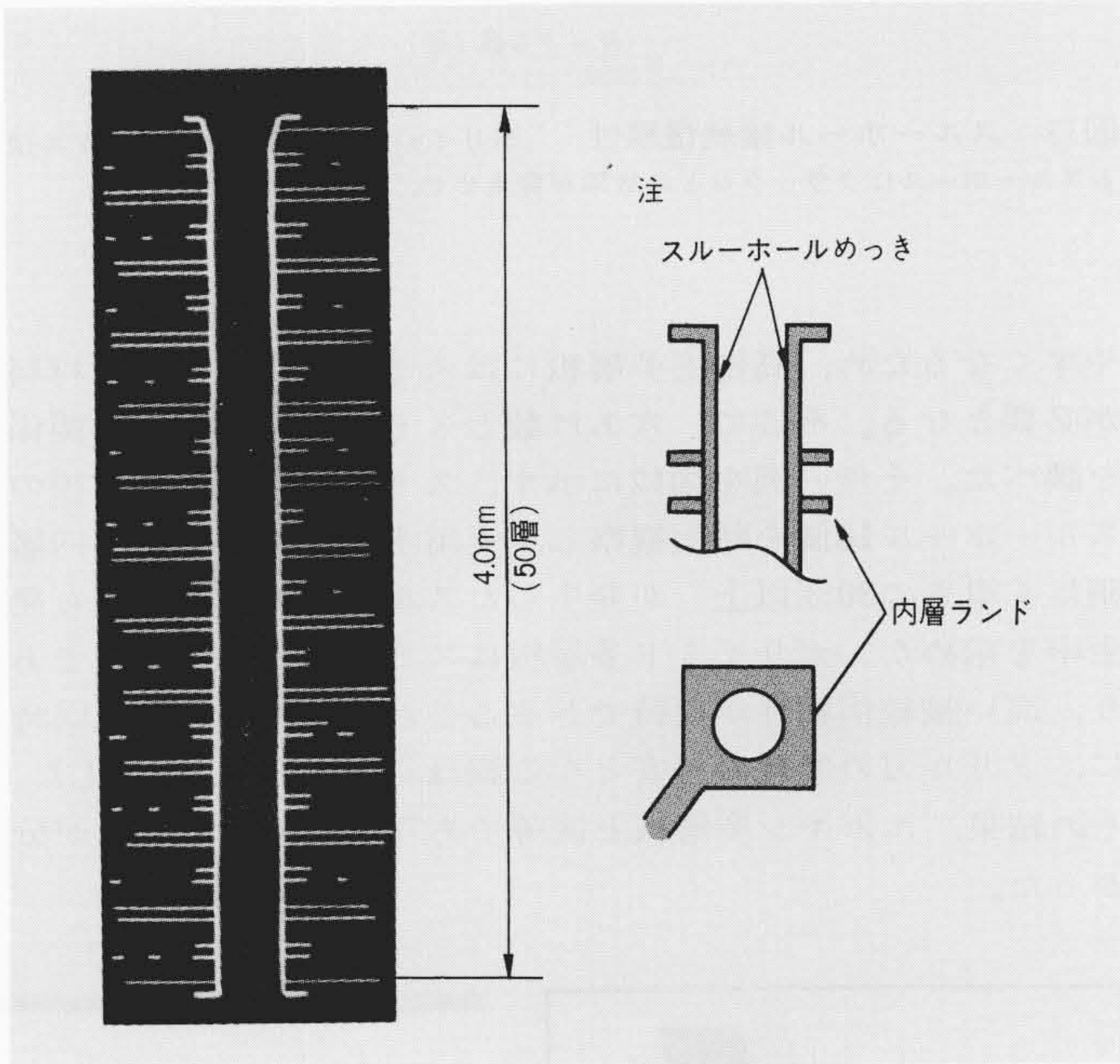


図 11 多層板のスルーホール断面 スルーホールがランドの中央に位置し、寸法精度の良いことが分かる。

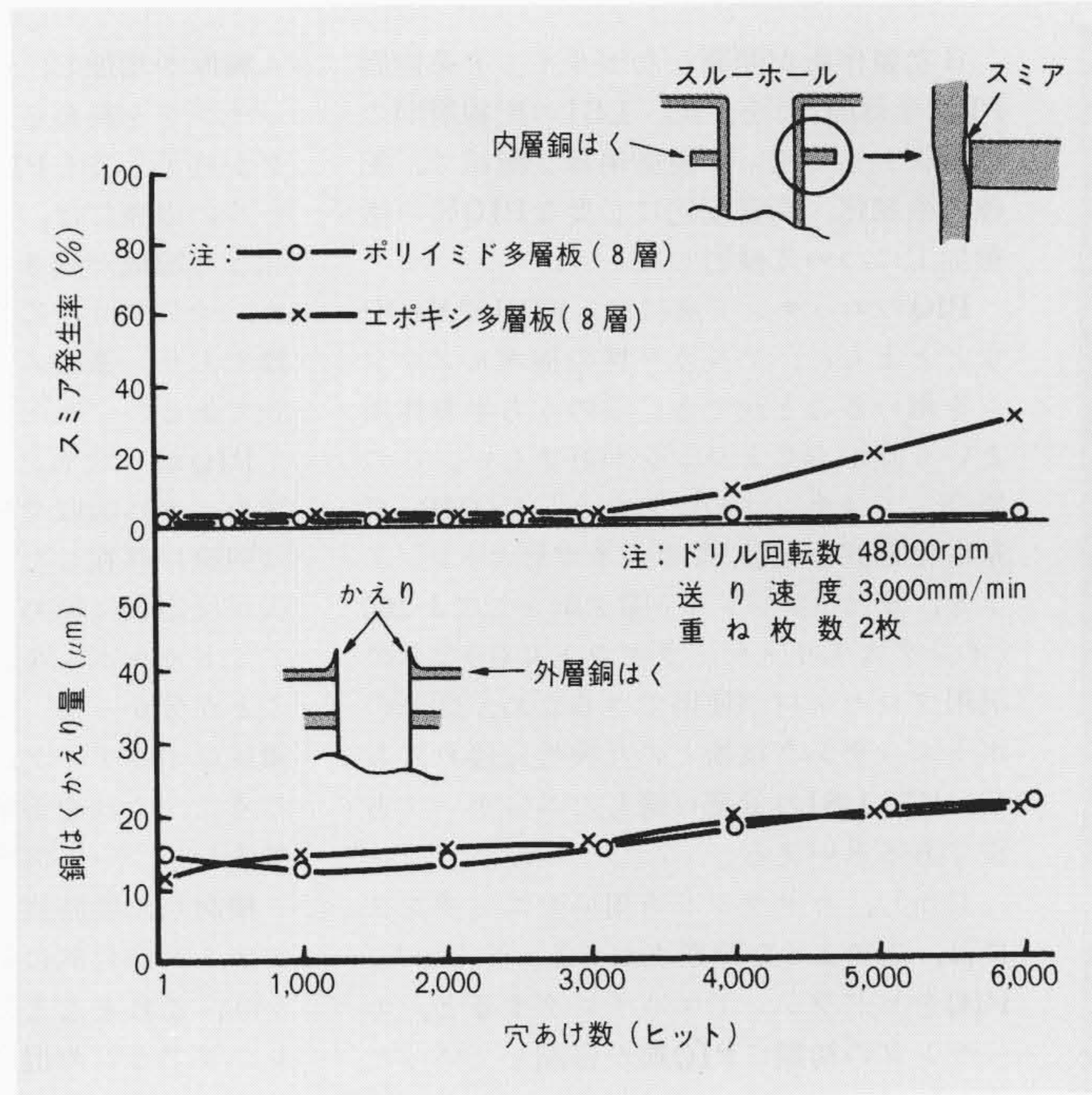


図 12 ドリル穴あけ加工性 ポリイミド多層板はスミアの発生がなく、接続信頼性に優れている。

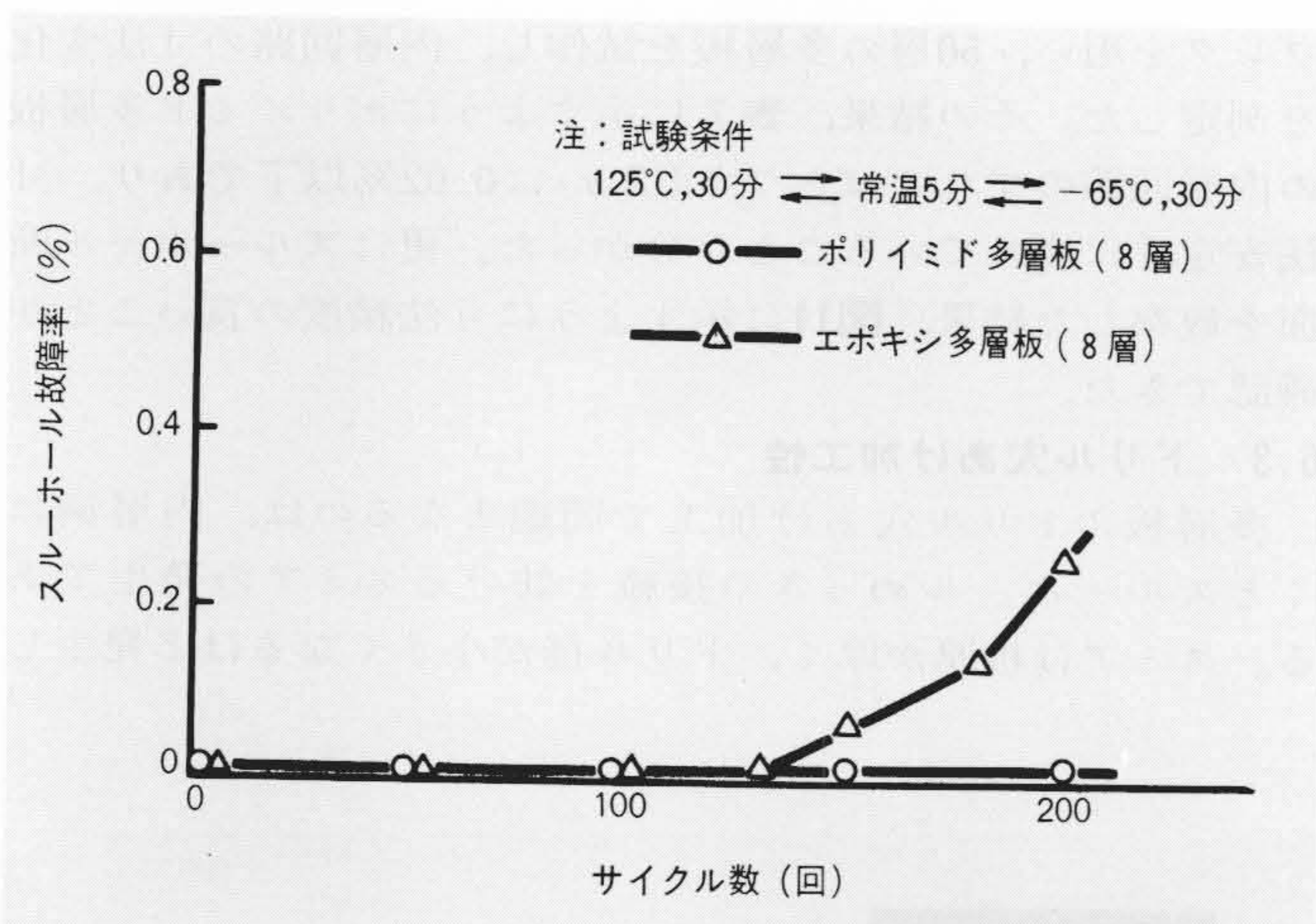


図13 スルーホール接続信頼性 ポリイミド多層板は、200サイクル後もスルーホールにクラックなどの故障が発生せず、信頼性に優れている。

やすくなるため、高密度多層板にはスミアの発生しない材料が必要となる。そこで、穴あけ数とスミアの発生率との関係を調べた。その一例を図12に示す。スミアは各測定点前後のスルーホール10個を断面観察し、実用上有害なスミア（内層銅はく厚さの30%以上）が発生したスルーホールの数から発生率を求めた。ポリイミド多層板はスミアの発生が皆無であり、高い接続信頼性が期待できることが分かった。また同時に、ドリル刃の摩耗の目安となる銅はくかえり量も測定した。その結果、エポキシ多層板と同等であり問題のないことが分かった。

6.4 接続信頼性

MILの温度サイクル(MIL-STD-202E 107D Cond. B)で多層板の接続信頼性を試験した。その結果を図13に示す。エポキシ多層板の場合、130サイクル後にスルーホールの故障が発生し、徐々に増加する。ポリイミド多層板は200サイクル後も故障の発生はなく、高い信頼性を示した。

7 結 言

高密度多層板用材料として、新規耐熱性ポリイミド樹脂“HI-L”及びこの樹脂を使用した銅張積層板MCL-I-67とプリプレグGIA-67Nを開発した。“HI-L”は、低沸点溶剤に溶けやすく、MCL、プリプレグ及び多層板製造時の作業性が大幅に改善された。また、得られた多層板は回路位置精度に優れ、スルーホール信頼性が高いので高密度多層板用材料として最適である。

終わりに、これら製品の開発について多大の御助言、御協力をいただいた社内の関係各位に対し、深謝の意を表わす次第である。

参考文献

- 1) 本多：最近の高密度多機能実装技術，電子材料，14，3，22（昭50-3）
- 2) 柳原：プリント配線板と高密度実装技術，電子材料，18，6，22（昭54-6）
- 3) L. J. Ritchie: Improvements in Polyimide Multilayer Processing, Electronic Packaging and Production, 6, 88, (1980-10)

論文抄録

樹脂絶縁法配線形成における微細加工性

日立製作所 斉木 篤・向 喜一郎・他2名
電子通信学会論文誌 J63-C, 9, 586 (昭55-9)

日立製作所が開発したポリイミド系樹脂PIQ(登録商標)を、IC、LSIの配線層間の絶縁膜として用いる樹脂絶縁法配線で、配線の微細化、高密度化に必要なPIQ膜の微細加工について検討した。

PIQのエッチング液には、KOHやNaOHなどとともに、アルカリ性の抱水ヒドラジンをを用いることができ、このうち半導体用という点からヒドラジンが好ましい。この場合、エッチングのマスクとしてOMR(東京応化株式会社製)などのネガ形ホトレジストを、またホトレジスト除去剤としてJ-100(インダストリ・ケミラボラトリ社)などの汎用プロセス材が使用できるため、従来のホトエッチング技術との互換性に優れており、IC、LSIの量産に適したエッチング方法であるといえる。

しかし、ヒドラジンをを用いたエッチングには、次のような問題点がある。すなわち、PIQをヒドラジンでエッチングすると、エッチングの初期にPIQ膜が膨潤していった

ん膜厚が増加し、その後急激に溶解してエッチングを終わる。したがって、エッチングが終了してもPIQ膜に形成したスルーホールの周囲には、ヒドラジンが浸透して膨潤した領域が残されることになる。このため、マスク寸法に忠実なパターン形成は困難であり、微細スルーホールの形成は不可能である。

PIQがヒドラジンと反応して膨潤した領域を、赤外吸収で分析した結果、反応前には明瞭に存在したイミドカルボニル基の吸収が反応後は極めて小さくなり、代わりにアミドカルボニル基の吸収が強く現われることが分かった。このことから、膨潤した領域はポリアミドに近い構造になっていると考え、これを溶解する能力の高い脂肪族アミンについて溶解性を調べた。

検討した脂肪族アミンのうち、エチレンジアミンが目的に最も適していることが分かり、これをもとに抱水ヒドラジンとエチレンジアミンの混合液のエッチング特性を

調べた。その結果、混合液中のエチレンジアミン濃度を大にするほど膨潤の量が小さくなり、60～80%の濃度ではほとんど膨潤しなくなることが分かった。

エチレンジアミンが膨潤した領域をエッチングする速度と、ヒドラジンがPIQを膨潤させる速度を調べた結果、前者は後者の4倍であった。したがって、この混合液によるエッチングの機構は、ヒドラジンがまずPIQ中に浸透してPIQを膨潤させ、この膨潤する速度よりもはるかに大きな速度でエチレンジアミンが膨潤した部分を溶解していくことにより、エッチングが進行していくと説明できる。

このエッチ液により、厚さ2 μ mのPIQ膜に3 μ m $\square$ スルーホールの安定形成が可能となり、また導通性も1スルーホール当たり100m Ω 以下と極めて良好であった。この結果、PIQを用いる樹脂絶縁法多層配線の、高密度・高集積LSIへの適用が可能になった。