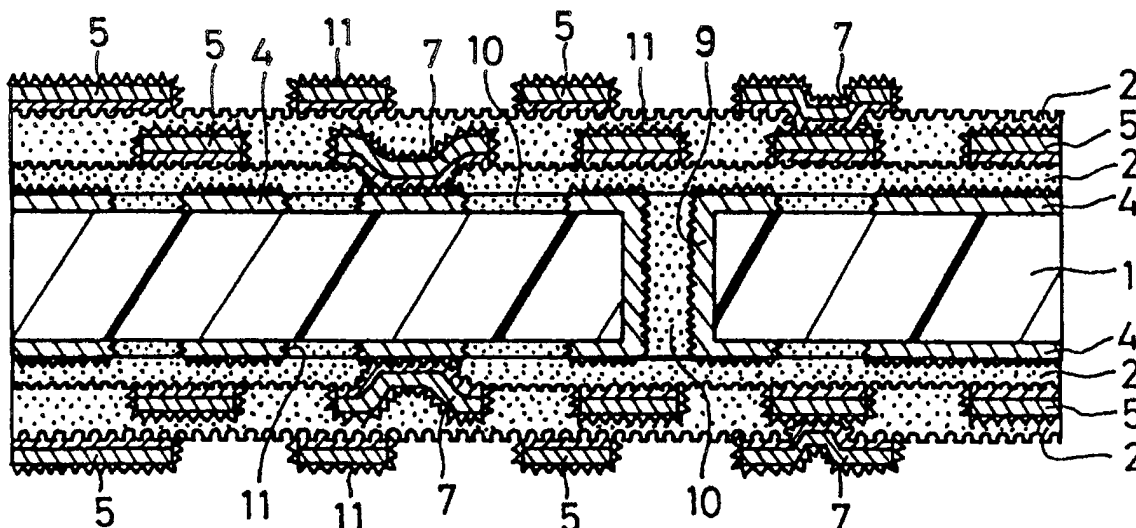




<p>(51) 国際特許分類 H05K 3/18, 3/38, 3/46, C23C 18/24, C09J 201/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/47328</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月22日(22.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01724</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月15日(15.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/97735 1997年4月15日(15.04.97) JP 特願平9/155201 1997年6月12日(12.06.97) JP 特願平9/335466 1997年12月5日(05.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) イビデン株式会社(IBIDEN CO., LTD.)(JP/JP) 〒503-0917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 浅井元雄(ASAI, Motoo)(JP/JP) 小野嘉隆(ONO, Yoshitaka)(JP/JP) 川出雅人(KAWADE, Masato)(JP/JP) 野田宏太(NODA, Kouta)(JP/JP) 西脇陽子(NISHIWAKI, Youko)(JP/JP) 〒501-0601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 小川順三(OGAWA, Junzo) 〒104-0061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: ADHESIVE FOR ELECTROLESS PLATING, RAW MATERIAL COMPOSITION FOR PREPARING ADHESIVE FOR ELECTROLESS PLATING AND PRINTED WIRING BOARD

(54)発明の名称 無電解めっき用接着剤、無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物およびプリント配線板



(57) Abstract

An adhesive for electroless plating and a printed wiring board each being advantageous for securing insulation reliability between wires and between layers while keeping a practical peel strength. Specifically an adhesive for electroless plating prepared by dispersing cured heat-resistant resin particles soluble in an acid or an oxidizing agent in an uncured heat-resistant resin matrix which becomes slightly soluble in an acid or an oxidizing agent upon curing treatment, characterized in that the heat-resistant resin particles have a mean particle size of less than 2 μm and comprise fine particles and coarse particles; and a printed wiring board made by using this adhesive.

(57)要約

実用的なピール強度を維持して、線間、層間の絶縁信頼性を確保するのに有利な無電解めっき用接着剤と、プリント配線板を提供することを目的とし、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤において、前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が2 μm未満であって、微粒子と粗粒子とで構成されていることを特徴とする無電解めっき用接着剤と、この接着剤を用いたプリント配線板を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボズニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明細書

無電解めっき用接着剤、無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物
およびプリント配線板

5

技術分野

本発明は、無電解めっき用接着剤、無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物およびプリント配線板に関する。特に、セミアディティブ法においては、実用的なピール強度を維持したまま線間の絶縁信頼性を確保でき、また、フルアディティブ法においては、実用的なピール強度を維持したまま高温、多湿条件でも線間の絶縁信頼性を保証できる、ファインパターンの形成に有利な無電解めっき用接着剤と、この接着剤調製用の原料組成物およびこの接着剤を用いたプリント配線板についての提案である。

10

背景技術

近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平4-55555号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる層間樹脂絶縁剤を塗布し、これを乾燥したのち露光、現像することにより、バイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層を形成し、次いで、この層間樹脂絶縁層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面に感光性の樹脂層を露光、現像処理してなるめっきレジストを設け、その後、めっきレジスト非形成部分に無電解めっきを施してバイアホールを含む導体回路パターンを形成し、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したアディティブ法によるビルドアップ配線基板が得られる。

20

25

このような方法で製造されるビルドアップ配線基板において、層間樹脂絶

縁層に用いられる無電解めっき用接着剤としては、特開昭63-158156号公報や特開平2-188992号公報(USP5055321号、USP5519177号)に記載されているように、平均粒径2~10 μ mの粗粒子と平均粒径2 μ m以下の微粒子とからなる溶解可能な硬化処理済の樹脂粒子を硬化処理によって難溶性となる耐熱性樹脂マトリックス中に分散させたものがある。

この接着剤を用いて基板上に形成される層間樹脂絶縁層は、表層に存在する耐熱性樹脂粒子が溶解除去されてその表面が粗化されるので、その粗化面上にめっきレジストを介して形成される導体回路との密着性に優れる。

しかしながら、フルアディティブ法によって製造した配線基板のように、めっきレジストが永久レジストとして残存するビルドアップ配線基板は、その永久レジストと導体回路の界面での密着性が悪い。このため、このビルドアップ配線基板は、ICチップを搭載すると、めっきレジストと導体回路の熱膨張率差に起因して、これらの界面を起点とするクラックが層間樹脂絶縁層に発生するという問題があった。

これに対し従来、層間樹脂絶縁層に発生するクラックを阻止できる技術として、めっきレジストを除去して導体回路の少なくとも側面を粗化処理することにより、その導体回路上に形成される層間樹脂絶縁層との密着性を改善する方法が提案されている。この方法を有利に適用できる配線板の製造方法として、セミアディティブ法が挙げられる。

このセミアディティブ法は、まず、層間樹脂絶縁層の表面を粗化し、その粗化面の全面に無電解めっきを薄く施し、次いで、その無電解めっき膜の非導体部分にめっきレジストを形成し、そのレジスト非形成部分に電解めっきを厚く施した後、そのめっきレジストとめっきレジスト下の無電解めっき膜を除去することにより、導体回路パターンを形成する方法である。

しかしながら、前述した接着剤を用いて製造したセミアディティブ法によるビルドアップ配線基板は、レジスト下にある接着剤層表面の粗化面の窪み

(アンカー) 内に無電解めっき膜が残り、線間の絶縁信頼性を低下させてしまうという問題があった。

また、上記接着剤を用いて製造したフルアディティブ法によるビルドアップ配線基板も、高温多湿条件下において導体回路間の絶縁抵抗値が低下する
5 という問題を抱えていた。

さらに、フルアディティブ法あるいはセミアディティブ法によって製造した配線基板は、いずれの場合も、接着剤中に平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以上の比較的大きな耐熱性樹脂粒子を含むと、層間絶縁を破壊するという問題を抱えていた。

本発明は、まず第1に、上述したフルアディティブ法あるいはセミアディ
10 ティブ法によって製造した配線板が抱える問題を解消するための技術を提案する。その主たる目的は、実用的なピール強度を維持して、線間、層間の絶縁信頼性を確保するのに有利な無電解めっき用接着剤を提供することにある。また他の目的は、上記無電解めっき用接着剤を用いて信頼性に優れたプリント配線板を提供することにある。

15 一方、上記無電解めっき用接着剤は、配線板を工業的に大量生産しようとする場合、実際にプリント配線板を製造するにあたって基板に塗布するまでの間、保存する必要がある。

このため、この保存の間に、上記無電解めっき用接着剤は、次第に硬化が進んだり、ゲル化して粘度が高くなったりするという問題があった。

20 そこで、本発明はさらに、接着剤保存時に不可避免的に発生するその接着剤の硬化を抑制することを目的とし、所定の物性を確保した無電解めっき用接着剤を確実にプリント配線板の製造に提供しようとするものである。

発 明 の 開 示

25 発明者は、上記目的の実現に向け鋭意研究した。その結果、上述したようなフルアディティブ法あるいはセミアディティブ法によって製造した配線板が抱える問題は、溶解除去される耐熱性樹脂粒子の平均粒径が大きすぎるこ

とに原因があると考え、以下のような知見を得た。

即ち、平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の粗粒子と平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の微粒子からなる溶解可能な樹脂粒子を難溶性の耐熱性樹脂マトリックス中に分散させた前述の接着剤からなる層間樹脂絶縁層は、その層表面に形成される粗化面の窪み（アンカー）の深さは $10 \mu\text{m}$ 程度（例えば、特開平 7-34048 号（USP 5519177号）公報の実施例 1）である。このため、セミアディティブ法では、無電解めっき膜がその窪みの深部にまで形成される結果、その無電解めっき膜が完全にエッチング除去できずに残留して線間絶縁性を低下させるものと考えられる。一方、フルアディティブ法では、粗化面の窪みが深いとその表面積が大きくなり、無電解めっき膜の触媒核であるパラジウムが線間のめっきレジスト下に多数付着することになる。その結果、そのパラジウムが、高温多湿条件下において、耐熱性樹脂中の塩素イオンなどと反応して導電性の化合物を形成し、線間の絶縁特性を低下させてしまうと考えられる。

また、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以上の耐熱性樹脂粒子が層間樹脂絶縁層中に存在している場合、粗化処理により、層間に空隙が発生しやすく、この空隙にめっき膜が析出して上層と下層の導体回路を電氣的に接続し、層間絶縁が破壊されてしまうと考えられる。

発明者は、このような知見に基づき、以下の点を特徴とする無電解めっき用接着剤を開発した。

(1) 本発明の無電解めっき用接着剤は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤において、前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であって、微粒子と粗粒子とで構成されていることを特徴とする。

ここで、前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $0.8 \mu\text{m}$ を超え $2.0 \mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粗粒子と、平均粒径が $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂微粒子との

混合物によって構成されていることが好ましい。

また、本発明のプリント配線板は、以下に示す構成を特徴とする。

- (2) 基板上に、表面が粗化された硬化処理済の無電解めっき用接着剤層を有し、その接着剤層表面の粗化面上に導体回路が形成されてなるプリント配線板において、前記接着剤層は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤からなり、その耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であって、微粒子と粗粒子とで構成されていることを特徴とする。

- 10 ここで、前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $0.8 \mu\text{m}$ を超え $2.0 \mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粗粒子と、平均粒径が $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂微粒子との混合物によって構成されていることが好ましい。

前記接着剤層表面の粗化面は、その窪みの深さが $R_{\text{max}} = 1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

- 15 前記接着剤層表面の粗化面上に形成した導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜とによって構成されていることが好ましく、また、その導体回路には、表面の少なくとも一部に粗化層が形成されていることが好ましい。

前記基板の表面には、少なくともその一部に粗化層を有する導体回路が形成されていることが好ましい。

- 20 さらに、接着剤保存時に不可避免的に発生するその接着剤の硬化を抑制した本発明の無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物は、

(3) 予め下記の形態に調製された各組成物；

グループ 1：硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物、

- 25 グループ 2：酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含む樹脂組成物、

グループ 3 : 硬化剤組成物、
をそれぞれ混合可能に準備し、かつそれぞれを隔離された状態に保持したことを特徴とする。

ここで、前記グループ 1 の熱硬化性樹脂とグループ 2 の熱可塑性樹脂の重量比は、1 / 4 ~ 4 / 1 であることが望ましい。

図面の簡単な説明

第 1 図~第 20 図は、本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたセミア
ディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図であ
る。第 21 図~第 24 図は、本発明にかかる無電解めっき用接着剤を用いたフル
アディティブ法による多層プリント配線板の製造における一工程を示す図で
ある。ここで、図中の符号 1 は基板、2 は層間樹脂絶縁層（無電解めっき用
接着剤層）、3 は永久レジスト（めっきレジスト）、4 は内層導体回路（内
層パターン）、5 は内層導体回路（第 2 層パターン）、6 はビアホール用
開口、7 はビアホール、8 は銅箔、9 はスルーホール、10 は樹脂充填剤、
11 は粗化層、12 は無電解めっき膜、13 は電解めっき膜、14 はソルダーレジス
ト層、15 はニッケルめっき層、16 は金めっき層、17 ははんだ体（はんだバン
プ）である。

発明を実施するための最良の形態

さて、セミアディティブ法の場合は、前述したように、めっきレジスト下
の無電解めっき膜を溶解除去する必要がある。このため、粗化面の窪みが深
いと、その窪み内に無電解めっき膜が残りやすく、線間絶縁抵抗値が低下す
る原因となってしまう。一方、その窪みが単純な形状で浅い場合には、め
っき膜のピール強度が低下して導体が剥がれやすくなってしまう。

フルアディティブ法の場合は、前述したように、めっきレジスト下にパラ
ジウム触媒が残存するので、粗化面の窪みが深いと、高温多湿条件下で線間
の絶縁抵抗値が低下してしまう。一方、その窪みが単純な形状で浅い場合に

は、セミアディティブ法の場合と同様に、めっき膜のピール強度が低下して導体が剥がれやすくなってしまう。

この点、本発明の無電解めっき用接着剤は、耐熱性樹脂粒子が、平均粒径が2 μm 未満であって、微粒子と粗粒子とで構成されていることに特徴がある。これにより、粗化面の窪みを浅くして、その窪み内での無電解めっき膜の溶解残渣をなくしたり、めっきレジスト下のパラジウム触媒量を少なくしたりし、一方で、複雑な形状の窪みを形成するようにしているので、窪みの浅い粗化面でも実用的なピール強度を維持しつつ、線間、層間の絶縁信頼性を確保することができる。

10 このような本発明の無電解めっき用接着剤において、上記耐熱性樹脂粒子は、粗粒子であっても平均粒径が2 μm 未満に調整されているので、溶解除去されて形造る窪みの深さは浅く、粗化が進行しすぎて空隙を発生させることがない。それ故に、この耐熱性樹脂粒子を含む接着剤を用いて製造したプリント配線板は、層間絶縁性に優れている。

15 しかも、本発明では、形造られる窪みが浅いので、セミアディティブ法あるいはフルアディティブ法のいずれを採用した場合でも、線間/線幅（以下、単にL/Sと称する）=40/40 μm 未満のファインパターンを形成できる。

また、上記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が互いに異なる微粒子と粗粒子の混合物によって構成されているので、溶解除去されて複雑な形状の窪みを形造る。それ故に、この耐熱性樹脂粒子を含む接着剤を用いて製造したプリント配線板は、粗化面の窪みが浅くても実用的なピール強度を維持できる。

20 例えば、フルアディティブ法の場合、粗化面にめっきレジスト形成のために設けた感光性樹脂層を露光、現像処理してめっきレジストを形成する。そのため、粗化面の窪みが深いと、その窪み内にめっきレジストの現像残りが生じやすくなる。この点、本発明では、形造られる窪みは浅く、その窪み内のレジストを容易に現像できるので、めっきレジストの現像残りが生じにく

く、窪みを浅くしてもピール強度の低下が比較的少ないのである。

一方、セミアディティブ法の場合は、粗化面に直に無電解めっき膜を形成する方法であるので、粗化面の窪み内にめっきレジストが残ることはなく、窪みを浅くしてもピール強度の低下が比較的少ない。

5 なお、バイアホール形成用の開口を露光、現像処理やレーザ加工等で形成する場合、バイアホール形成用の開口の底部には無電解めっき用接着剤が残渣として残る。この点に関し、本発明では、無電解めっき用接着剤中に酸や酸化剤に溶解する耐熱性樹脂粒子が存在し、その粒子径が微細であるため、このような残渣は酸や酸化剤による粗化処理によって容易に除去でき、残渣
10 除去のための層を接着剤層の下にわざわざ形成する必要がない。

 このような本発明にかかる耐熱性樹脂粒子は、構成する粗粒子および微粒子をいずれも破砕粒子ではなく球状粒子とすることが好ましい。この理由は、耐熱性樹脂粒子が破砕粒子であると、粗化面の窪み形状が角張ったものとなり、その角に応力集中が発生しやすく、ヒートサイクルによりその角からクラックが生じやすいからである。
15

 この耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ を超え $2.0\mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粗粒子と、平均粒径が $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂微粒子との混合物によって構成されていることが好ましい。

 このような構成とすることにより、前記耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて
20 形造る窪みの深さは、概ね $R_{\text{max}} = 3\mu\text{m}$ 程度となる。その結果、セミアディティブ法では、非導体部分の無電解めっき膜を容易にエッチング除去できるだけでなく、その無電解めっき膜下のPd触媒核をも容易に除去でき、しかも、導体部分のピール強度を、実用的なレベルである $1.0\sim 1.3\text{ kg/cm}$ に維持できるからである。一方、フルアディティブ法では、めっきレジスト
25 下のPd触媒核の量を減らすことができるだけでなく、導体部分のめっきレジスト残りをなくすことができるので、浅い窪みでも実用的なピール強度で

ある 1.0~1.3 kg/cmに維持できるからである。

この耐熱性樹脂粒子は、耐熱性樹脂粗粒子と耐熱性樹脂微粒子の混合割合が、重量比で、粗粒子/微粒子=35/10~10/10であることが好ましい。この理由は、粗粒子が多すぎると、粗化面の窪みが深くなりすぎて非導体部分
5 の無電解めっき膜をエッチング除去しにくくなり、一方、粗粒子が少なすぎると、粗化面の窪みが浅くなりすぎて導体（めっき膜）との密着性が悪くなり、所定のピール強度が得られないからである。

なお、前記粗粒子は、無電解めっき用接着剤の固形分に対して10重量%~40重量%がよい。また、前記微粒子は、無電解めっき用接着剤の固形分に対して1重量%~15重量%がよい。そして、この重量百分率の範囲内で粗粒子
10 の重量が微粒子と同じか多くなるように調整する。

また、上記耐熱性樹脂粒子は予め硬化処理されていることが必要である。硬化されていないと樹脂マトリックスを溶解させる溶剤に溶解してしまい、均一混合してしまい、酸や酸化剤で耐熱性樹脂粒子のみを選択的に溶解除去
15 できなくなるからである。

本発明の無電解めっき用接着剤において、耐熱性樹脂マトリックスとしては、熱硬化性樹脂（熱硬化基の一部または全部を感光化したものも含む）、熱硬化性樹脂（熱硬化基の一部または全部を感光化したものも含む）と熱可塑性樹脂の複合体を用いることができる。

ここで、上記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポ
20 リイミド樹脂などを用いることができる。特に、エポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂などを用いることができる。なお、この熱硬化性樹脂は、熱硬化官能基の一部を感光基で置換して感光性を付与しておくことが好ましい。この理由は、感光性を付与した熱硬化性樹
25 脂を樹脂成分として含む接着剤を用いれば、露光、現像処理により、その接着剤層にバイアホール用の開口部を容易に形成できるからである。このよう

に、熱硬化基の一部を感光化する場合は、熱硬化基の一部をメタクリル酸やアクリル酸などと反応させてアクリル化させる。なかでもエポキシ樹脂のアクリレートが最適である。

5 上記熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホンやポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミドなどを用いることができる。

10 上記熱可塑性樹脂の配合量は、樹脂マトリックスの全固形分に対して30重量%未満であることが望ましく、より好ましくは10~25重量%とする。この理由は、30重量%以上では、熱可塑性樹脂がバイアホール用開口底部に残存し、導通不良や加熱試験などでバイアホールと内層導体回路との剥離を起こしやすくなるからである。

本発明の無電解めっき用接着剤において、耐熱性樹脂粒子としては、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂など）、エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などを用いることができる。

15 なお、エポキシ樹脂は、オリゴマーの種類、硬化剤の種類などを適宜選択することにより、酸や酸化剤に溶解するもの、あるいは難溶解性のものを任意に調製することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシオリゴマーをアミン系硬化剤で硬化させた樹脂はクロム酸に非常によく溶けるが、クレゾールノボラック型エポキシオリゴマーをイミダゾール硬化剤で硬化させた樹脂はクロム酸に溶解しにくい。

20 なお、本発明の無電解めっき用接着剤は、ガラス布などの繊維質基体に含浸させてBステージ状にしたり、あるいはフィルム状に成形してあってもよい。また、基板状に成形してあってもよい。さらに、本発明の無電解めっき用接着剤は、構成樹脂をハロゲン化して難燃化してもよく、また、色素、顔料、紫外線吸収剤を添加してもよい。そしてさらに繊維状のフィラーや無機フィラーを充填して靱性や熱膨張率を調整してよい。

次に、本発明の無電解めっき用接着剤を使用したプリント配線板は、

5 基板上に、表面が粗化された硬化処理済の無電解めっき用接着剤層を有し、その接着剤層表面の粗化面上に導体回路が形成されてなるプリント配線板において、前記接着剤層は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤からなり、その耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 未満であって、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 未満の微粒子と平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 未満の粗粒子との混合物によって構成されていることを特徴とする。

10 この発明にかかるプリント配線板において、接着剤層表面の粗化面は、その窪みの深さが $R_{\text{max}} = 1 \sim 5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。この窪みの深さは、従来の接着剤で形造られる粗化面の窪みの深さ $R_{\text{max}} = 10\ \mu\text{m}$ の $1/2$ 程度であり、めっきレジスト下の無電解めっき膜を溶解除去してもめっき膜が残らず、めっきレジスト下のパラジウム触媒核の量も少なくできるような範囲である。

15 また、粗化面は、その深さが $1 \sim 5\ \mu\text{m}$ であり、凹凸の高さ (P_c) のカウント数が、 2.5mm の長さで $0.01 \leq P_c \leq 0.1\ \mu\text{m}$ が $10 \sim 2500$ 個、 $0.1 \leq P_c \leq 1\ \mu\text{m}$ が $100 \sim 1000$ 個であることが望ましい。このように微細な凹凸の数を比較的少なくすることにより、フルアディティブ法においては、めっきレジストが粗化面に残留しにくくなり、セミアディティブ法においては、無電解めっき膜やPd触媒が粗化面に残留しにくくなる。また、ピール強度は、このような微細凹凸の数を減らしても低下しないことも知見している。

20 なお、凹凸の数は、原子間力顕微鏡 (AFM: オリンパス製、NV3000) を用い、10分間のブロー式静電気除去を行ったサンプルを、AC (共振) モードで測定した。

このような導体回路が接触する粗化面について、特開平10-4262号公報に

は、凹凸の高さ（P c）のカウンツ数が、2.5mmの長さで $0.01 \leq P c \leq 0.1$
 μm が12000個以上、 $0.1 \leq P c \leq 1 \mu m$ が2500個以上である粗化面が開示
されている。しかしながら、このような粗化面では、微細な凹凸の数が過剰
であり、めっきレジスト、無電解めっき膜あるいはPd触媒が粗化面に残存
5 し、またピール強度の改善もできない。

本発明のプリント配線板においては、無電解めっき用接着剤層の厚さは、
50 μm 未満、望ましくは15~45 μm がよい。接着剤層の厚さを50 μm 未満と
薄くした場合、接着剤層中の耐熱性樹脂粒子が連通して層間の絶縁破壊を起
こしやすい。この点、本発明では、耐熱性樹脂粒子の粒子径を微細にしてい
10 るため、このような破壊が発生しにくい。

この無電解めっき用接着剤層には、直径100 μm 未満のバイアホールが形
成されていることが望ましい。小径バイアホールを形成する場合、現像残り
が生じやすい。この点、本発明では、微細な耐熱性樹脂粒子を含む接着剤を
使用しているため、現像残りを除去しやすい。しかも、小径バイアホールを
15 形成する場合、接着剤中に大粒子を含んでいると粗化によってバイアホール
径が大きくなってしまふ。この点でも、本発明のような微細な耐熱性樹脂粒
子を含む接着剤が有利である。

また、本発明のプリント配線板において、セミアディティブ法では、接着
剤層表面の粗化面上に形成される導体回路は、薄付けの無電解めっき膜と厚
20 付けの電解めっき膜とで構成されていることが好ましい。めっき応力が小さ
い電解めっき膜を厚付けする上記構成とすることにより、粗化面の窪みが浅
くてもめっき膜剥離が生じなくなる。

本発明のプリント配線板では、無電解めっき用接着剤が形成される基板の
表面には、導体回路が形成されていてもよい。この場合、該導体回路は、少
25 なくともその表面の一部に粗化層を有することが好ましい。例えば、基板が
フルアディティブ法により形成されている場合は、導体回路の上面に、また

サブトラクティブ法により形成されている場合は、導体回路の側面または全面に、粗化層が形成されていることが望ましい。この理由は、これらの粗化層により、無電解めっき用接着剤層との密着性が改善され、ヒートサイクル時における導体回路と無電解めっき用接着剤との熱膨張率差に起因するクラックを抑制できるからである。

さらに、接着剤層表面の粗化面上に形成した導体回路には、表面の少なくとも一部、即ち上面、側面または全面に粗化層が形成されていることが好ましい。この理由は、その導体回路を被覆するソルダーレジストや上層の層間樹脂絶縁層との密着性を改善してヒートサイクル時に発生するクラックを抑制できるからである。

このような粗化層を形成すると、その上層の層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口を設ける際に、その粗化層上に樹脂残りが発生しやすい。この点、酸あるいは酸化剤に溶解する耐熱性樹脂粒子として $2\ \mu\text{m}$ 未満の微細粒子を含む本発明の無電解めっき用接着剤によれば、このような粗化層に残存する樹脂中にも微細粒子が存在しているので、酸や酸化剤処理によって残存樹脂を容易に除去できる。

前記粗化層の粗さは、 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ が望ましい。最も密着性が高い範囲だからである。

前記粗化層の粗さは、 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ であって、凹凸の高さ (Pc) のカウント数が、 2.5mm の長さで $0.01\leq Pc\leq 0.1\ \mu\text{m}$ が $100\sim 1000$ 個、 $0.1\leq Pc\leq 1\ \mu\text{m}$ が $100\sim 2000$ 個であることが望ましい。このように微細な凹凸の数を比較的少なくすることにより、層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口を形成した場合に露出する粗化層上に残存する樹脂を少なくできる。また、高周波数領域の信号は、導体層表面を伝搬するため、ピール強度改善に結びつかない微細な凹凸数を減らすことにより伝搬遅延を防止できる。

このような導体回路に設けた粗化面について、特開平10-4261号公報には、

凹凸の高さ (P_c) のカウント数が、2.5mmの長さで $0.01 \leq P_c \leq 0.1 \mu\text{m}$ が 30000個以上、 $0.1 \leq P_c \leq 1 \mu\text{m}$ が 3000~10000 個である粗化面が開示されている。しかしながら、このような粗化面では、微細な凹凸の数が過剰であり、樹脂残りが著しい。

- 5 なお、凹凸の数は、原子間力顕微鏡 (AFM: オリンパス製、NV3000) を用い、10分間のブロー式静電気除去を行ったサンプルを、AC (共振) モードで測定した。

次に、これまで説明した無電解めっき用接着剤を調製するための原料組成物について説明する。

- 10 この原料組成物は、以下に示すグループ 1、2 および 3 の各組成物を、混合可能に準備し、かつそれぞれを隔離された状態に保持したものである。

グループ 1 : 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物。

- 15 グループ 2 : 酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含む樹脂組成物。

グループ 3 : 硬化剤組成物。

- 20 このように各グループの組成物を隔離した状態で保存することにより、樹脂成分の硬化が進行せず、粘度上昇が見られない。特に、グループ 1 とグループ 2 の樹脂組成物は、混合して長時間放置すると、硬化剤が存在しないにもかかわらずゲル化して粘度が上昇してしまう。この点、本発明では、所定の樹脂成分を隔離して保存しているので、このようなゲル化を抑制できる。

- 25 また、本発明では、樹脂成分を感光化した場合でもその樹脂成分の光重合反応が進行しない。その結果、この原料組成物からなる無電解めっき用接着剤は、実際にプリント配線板を製造するにあたって、基板に塗布して露光する際に解像度の低下が見られない。

このような原料組成物において、前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が 2μ

m未満であって、微粒子と粗粒子とで構成されており、具体的には、平均粒径が $0.8 \mu\text{m}$ を超え $2.0 \mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粗粒子と、平均粒径が $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂微粒子との混合物によって構成されていることが望ましい。

- 5 また、耐熱性樹脂粗粒子と耐熱性樹脂微粒子の混合割合は、重量比で、粗粒子/微粒子 = $35/10 \sim 10/10$ であることが望ましい。

さらに、前記粗粒子の混合割合は、グループ 2 の熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 40 重量部～80 重量部であり、前記微粒子の混合割合は、グループ 2 の熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 10 重量部～40 重量部であることが望ましい。

10

前記グループ 1 の熱硬化性樹脂とグループ 2 の熱可塑性樹脂の重量比は、 $1/4 \sim 4/1$ であることが望ましい。熱硬化性樹脂の靱性を改善できる最適範囲だからである。

- 前記グループ 2 における有機溶剤の配合量は、熱可塑性樹脂成分 100 重量部に対して 100～300 重量部であることが望ましい。

15

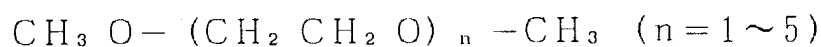
前記グループ 3 の硬化剤は、その添加量を、無電解めっき用接着剤の総固形分に対して 1～10 重量%とすることが望ましい。

- 硬化剤としては、 25°C で液状のものがよい。具体的には 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール (1B2MZ)、1-シアノエチル-2-4-メチルイミダゾール (2E4MZ-CN)、4-メチル-2-エチルイミダゾール (2E4MZ) などの液状イミダゾール硬化剤を用いることができる。

20

- 有機溶剤としては、ジエチレングルコールジメチルエーテル (DMDG)、トリエチレングルコールジメチルエーテル (DMTG) などの下記の構造式を持つグリコールエーテル系溶剤や N-メチルピロリドン (NMP) などを用いることが望ましい。

25



5 なお、前記グループ1の組成物には、感光性モノマーや消泡剤を入れてもよい。感光性モノマーとしては、東亜合成製のアロニクスM325、M315、日本化薬製のDPE-6A、共栄社化学製のR-604などを用いることができる。消泡剤としては、シリコーン系消泡剤やサンノプロコ社製のS-65などを用いることができる。

10 前記グループ3の組成物には、熱硬化性樹脂の硬化剤および光開始剤を含むことが好ましい。この理由は、接着剤の露光現像処理、およびその後の加熱硬化処理を確実に実施するためである。さらに、この組成物には、光開始剤、光増感剤を添加してもよい。光開始剤としては、チバガイギー製のイルガキュアI-907やベンゾフェノンなどを用いることができ、光増感剤としては、日本化薬製のDETX-Sやミヒラーケトンなどを用いることができる。

次に、本発明にかかるプリント配線板をセミアディティブおよびフルアディティブ法にて製造する方法を具体的に説明する。

[セミアディティブ法]

15 (1) セミアディティブ法により多層配線板を製造するために、まず、基板の表面に導体回路を形成した配線基板を作製する。

この基板としては、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、ビスマレイミドトリアジン樹脂基板などの樹脂絶縁基板、セラミック基板、金属基板などを用いることができる。

20 この配線基板の導体回路は、銅張積層板をエッチングして行う方法、あるいは、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに無電解めっきする方法、もしくはいわゆるセミアディティブ法（その粗化面全体に薄付けの無電解めっきを施し、めっきレジストを形成し、めっきレジスト非形成部分に厚付けの電解めっきを施した後、そのめっきレジストを除去してさらにエッチング処理し、電解めっき膜と無電解

25

めっき膜とからなる導体回路を形成する方法)により形成される。

なお、上記配線基板の導体回路は、少なくとも側面を含む表面に、銅-ニッケル-リンからなる粗化層を形成することにより、この導体回路の上に形成される層間樹脂絶縁層との密着性を改善することができる。

- 5 この粗化層は、無電解めっきにより形成することが望ましい。その無電解めっきの液組成は、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度が、それぞれ $2.2 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2}$ mol/l、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3}$ mol/l、 $0.20 \sim 0.25$ mol/l であることが望ましい。この範囲で析出する皮膜は、結晶構造が針状構造であり、アンカー効果に優れるからである。なお、無電解めっき浴には上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加えてもよい。
- 10 粗化層を形成する他の方法として、導体回路表面を酸化(黒化)-還元処理したり、エッチング処理して形成する方法などがある。

- この粗化層は、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属または貴金属の層で被覆されていてもよい。これらの金属または貴金属の層は、粗化層を被覆し、層間樹脂絶縁層を粗化する際に起こる局部電極反応による導体回路の溶解を防止できるからである。その層の厚さは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ がよい。
- 15

- このような金属としては、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種がある。貴金属としては、金、銀、白金、パラジウムがある。これらのうち、特にスズがよい。スズは無電解置換めっきにより薄い層を形成でき、粗化層に追従できるため有利である。このスズの場合、ホウフッ化スズ-チオ尿素、塩化スズ-チオ尿素液を使用する。そして、Cu-Snの置換反応により $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度のSn層が形成される。貴金属の場合は、スパッタや蒸着などの方法が採用できる。
- 20
- 25

また、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介し

て表面と裏面の配線層を電氣的に接続することができる。

さらに、スルーホールおよびコア基板の導体回路間にビスフェノールF型エポキシ樹脂などの低粘度の樹脂を充填し、配線基板の平滑性を確保してもよい。

- 5 (2) 次に、前記(1)で作製した配線基板の上に、層間樹脂絶縁剤を塗布する。

この層間樹脂絶縁剤としては、本発明の無電解めっき用接着剤を用いる。このとき、層間樹脂絶縁剤の塗布は、ロールコート、カーテンコートなどを使用できる。

- 10 なお、層間樹脂絶縁層を複数層とし、各層における耐熱性樹脂粒子の粒子径を変えてもよい。例えば、下層の耐熱性樹脂粒子を平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ とし、上層の耐熱性樹脂粒子を平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ と平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の混合粒子として、耐熱性樹脂粒子の粒子径が異なる無電解めっき用接着剤で構成してもよい。特に、下層の耐熱性樹脂粒子は、平均粒径を $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは平均粒径を $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ とする。

- 15 特に、本発明では、無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物を塗布直前に混合して無電解めっき用接着剤として塗布することができる。

- 20 この無電解めっき用接着剤は、ロール混練やボールミル、ビーズミルなどを用いて、前述した無電解めっき用接着剤調製用原料組成物の各組成物を攪拌混合することにより調製される。例えば、まず、グループ2の組成物をロール混練やボールミル、ビーズミルで混合調整し、その後、この組成物に対し、グループ1の組成物およびグループ3の硬化剤を添加して混合攪拌する方法がある。

- 25 ここで、下層の接着剤層を構成する耐熱性樹脂マトリックスとしては、熱硬化性樹脂、熱硬化性樹脂（熱硬化基の一部または全部を感光化したものも含む）、もしくは熱硬化性樹脂（熱硬化基の一部または全部を感光化したものも含む）と熱可塑性樹脂の複合体を用いることができる。

下層の接着剤層を構成する熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。なお、熱硬化基の一部を感光化する場合は、熱硬化基の一部をメタクリル酸やアクリル酸などと反応させてアクリル化させる。なかでもエポキシ樹脂のアクリレートが最適である。このエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などを用いることができる。

下層の接着剤層を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホンやポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミドなどを用いることができる。

下層の接着剤層を構成する耐熱性樹脂粒子としては、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアミン樹脂など）、エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などを用いることができる。

(3) 塗布した層間樹脂絶縁剤（無電解めっき用接着剤）を乾燥する。

この時点では、基板の導体回路上に設けた層間樹脂絶縁層は、導体回路パターン上の層間樹脂絶縁層の厚さが薄く、大面積を持つ導体回路上の層間樹脂絶縁層の厚さが厚くなり、凹凸が発生している状態であることが多い。そのため、この凹凸状態にある層間樹脂絶縁層を、金属板や金属ロールを用いて加熱しながら押圧し、その層間樹脂絶縁層の表面を平坦化することが望ましい。

(4) 次に、層間樹脂絶縁層を硬化する一方で、その層間樹脂絶縁層にはバイアホール形成用の開口を設ける。

層間樹脂絶縁層の硬化処理は、無電解めっき用接着剤の樹脂マトリックスが熱硬化性樹脂である場合は熱硬化して行い、感光性樹脂である場合は紫外線などで露光して行う。

バイアホール形成用の開口は、無電解めっき用接着剤の樹脂マトリックス

が熱硬化性樹脂である場合は、レーザ光や酸素プラズマなどを用いて穿孔し、感光性樹脂である場合は露光現像処理にて穿孔される。なお、露光現像処理は、バイアホール形成のための円パターンが描画されたフォトマスク（ガラス基板がよい）を、円パターン側を感光性の層間樹脂絶縁層の上に密着させて載置したのち、露光、現像処理する。

5 (5) 次に、バイアホール形成用開口を設けた層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）の表面を粗化する。

特に本発明では、無電解めっき用接着剤層の表面に存在する耐熱性樹脂粒子を酸あるいは酸化剤によって溶解除去することにより、接着剤層表面を粗化処理する。このとき、粗化面の窪みの深さは、1～5 μm 程度が好ましい。

ここで、上記酸としては、リン酸、塩酸、硫酸、あるいは蟻酸や酢酸などの有機酸があるが、特に有機酸を用いることが望ましい。粗化処理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）を用いることが望ましい。

15 (6) 次に、層間樹脂絶縁層の粗化面に触媒核を付与する。

触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムがよい。

20 (7) 次に、粗化した層間樹脂絶縁層上の全面に薄付けの無電解めっき膜を形成する。

この無電解めっき膜は、無電解銅めっき膜がよく、その厚みは、1～5 μm 、より望ましくは2～3 μm とする。なお、無電解銅めっき液としては、常法で採用される液組成のものを使用でき、例えば、硫酸銅：29 g / l、炭酸ナトリウム：25 g / l、酒石酸塩：140 g / l、水酸化ナトリウム：40 g

／1、37%ホルムアルデヒド：150ml、(pH=11.5)からなる液組成のものがよい。

(8) 次に、前記(7)で設けた無電解めっき膜上に感光性樹脂フィルム(ドライフィルム)をラミネートし、この感光性樹脂フィルム上に、めっきレジストパターンが描画されたフォトマスク(ガラス基板がよい)を密着させて載置し、露光、現像処理することにより、めっきレジストパターンを配設した非導体部分を形成する。

(9) 次に、無電解めっき膜上の非導体部分以外に電解めっき膜を形成し、導体回路、ならびにバイアホールとなる導体部を設ける。

10 ここで、電解めっきとしては、電解銅めっきを用いることが望ましく、その厚みは、10~20 μ mがよい。

(10) 次に、非導体部分のめっきレジストを除去した後、さらに、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化第二銅などのエッチング液にて無電解めっき膜を溶解除去し、無電解めっき膜と電解めっき膜の2層からなる独立した導体回路、ならびにバイアホールを得る。なお、非導体部分に露出した粗化面上のパラジウム触媒核は、クロム酸などで溶解除去する。

(11) 次に、前記(10)で得た導体回路、ならびにバイアホールの表面に粗化層を形成する。

20 この粗化層の形成方法としては、エッチング処理、研磨処理、酸化還元処理あるいはめっき処理がある。

酸化還元処理は、酸化浴(黒化浴)としてNaOH(10g/1)、NaClO₂(40g/1)、Na₃PO₄(6g/1)を用い、還元浴としてNaOH(10g/1)、NaBH₄(5g/1)を用いて行う。

25 また、銅-ニッケル-リン合金層による粗化層を形成する場合は無電解めっきにより析出させる。この合金の無電解めっき液としては、硫酸銅1~40

g/l、硫酸ニッケル0.1～6.0 g/l、クエン酸10～20 g/l、次亜リン酸塩10～100 g/l、ホウ酸10～40 g/l、界面活性剤0.01～10 g/lからなる液組成のめっき浴を用いることが望ましい。

(12)次に、この基板上に(2)、(3)の工程に従い、層間樹脂絶縁層を形成する。

- 5 (13)さらに、必要に応じて(4)～(10)の工程を繰り返すことにより多層化し、多層配線基板を製造する。

〔フルアディティブ法〕

(1)まず、本発明の無電解めっき用接着剤を使用し、セミアディティブ法と同様にして、(1)～(6)の工程を実施する。

- 10 (2)次に、触媒核が付与された層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）の粗化面上に、めっきレジストパターンを配設した非導体部分を形成する。

このめっきレジストは、市販の感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処理する方法、あるいは液状のめっきレジスト組成物をロールコータなどで塗布して乾燥、露光、現像処理する方法により形成される。

- 15 上記めっきレジスト組成物としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂をメタクリル酸やアクリル酸でアクリル化した樹脂とイミダゾール硬化剤からなる感光性樹脂組成物を使用することが望ましい。その理由は、かかる感光性樹脂組成物は、解像度や耐塩基性に優れるからである。

- 20 (3)次に、非導体部分（めっきレジスト部分）以外に無電解めっきを施し、導体回路、ならびにバイアホールとなる導体部を設ける。無電解めっきは、無電解銅めっきが好ましい。

- 25 なお、バイアホール形成用開口を無電解めっきにて充填して、いわゆるフィールドビアを形成する場合は、まず、無電解めっき用接着剤層上に触媒核を付与する前に、バイアホール形成用の開口から露出する下層の導体層の表面を酸で処理して活性化して無電解めっき液に浸漬する。そして、無電解めっ

きでバイアホール形成用開口を充填した後、無電解めっき用接着剤層上に触媒核を付与し、めっきレジストを設けて、無電解めっきを行うことにより、導体層を設ける。

5 このような無電解めっき膜での充填により形成されたバイアホールは、その直上にさらに他のバイアホールを形成することができるので、配線板の小径化、高密度化が可能となる。

また、導体層と無電解めっき用接着剤層との密着力を向上させる手段として、銅、ニッケル、コバルトおよびリンから選ばれるいずれか少なくとも2種以上の金属イオンを使用した合金めっきを一次めっきとして施し、その後、
10 銅めっきを二次めっきとして施す方法がある。これらの合金は強度が高く、ピール強度を向上させることができるからである。

(4) 次に、めっきレジスト部分以外に形成された導体回路、ならびにバイアホールの上面に粗化層を形成する。

この粗化層の形成方法としては、エッチング処理、研磨処理、酸化還元処理あるいはめっき処理がある。
15

なお、銅-ニッケル-リン合金層による粗化層を形成する場合は無電解めっきにより析出させる。

(5) さらに、必要に応じて上層の層間絶縁層（無電解めっき用接着剤層）と導体層を積層して多層化し、多層配線基板を製造する。

20

(実施例1) セミアディティブ法

(1) 厚さ 0.6mmのガラスエポキシ樹脂またはBT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板1の両面に18 μ mの銅箔8がラミネートされてなる銅張積層板を出発材料とした(図1参照)。まず、この銅張積層板をドリル削
5 孔し、無電解めっきを施し、パターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に内層導体回路4とスルーホール9を形成した。

この内層導体回路4とスルーホール9の表面を酸化(黒化)還元処理して粗化し(図2参照)、導体回路間とスルーホール内に、充填樹脂10として
10 ビスフェノールF型エポキシ樹脂を充填した後(図3参照)、その基板表面を、導体回路表面およびスルーホールのランド表面が露出するまで研磨して平坦化した(図4参照)。

(2) 前記(1)の処理を施した基板を水洗いし、乾燥した後、その基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8
15 g/l、硫酸ニッケル 0.6 g/l、クエン酸15 g/l、次亜リン酸ナトリウム29 g/l、ホウ酸31 g/l、界面活性剤 0.1 g/l、pH=9からなる無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導体回路の露出した表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ 2.5 μ mの粗化層11(凹凸層)を形成した。

さらに、その基板を、0.1mol/lホウふっ化スズ-1.0mol/lチオ尿素液
20 からなる無電解スズ置換めっき浴に50℃で1時間浸漬し、前記粗化層11の表面に厚さ 0.3 μ mのスズ置換めっき層を設けた(図5参照、但しスズ層については図示しない)。

(3) DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル)に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル
25 化物を34重量部、ポリエーテルスルホン(PES)12重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN)2重量部、感光性モノマーであ

- るカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらに、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、商品名：ポリマーボール）の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のものを15重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを10重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスペー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を得た。
- 5
- 10 (4) 前記(3)で得た感光性の接着剤溶液を、前記(2)の処理を終えた基板の両面に、ロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で30分間の乾燥を行い、厚さ $60\mu\text{m}$ の接着剤層2を形成した（図6(a)参照）。
- (5) 前記(4)で基板の両面に形成した接着剤層2の上に、粘着剤を介してポリエチレンテレフタレートフィルム（透光性フィルム）を貼着した。そして、厚さ $5\mu\text{m}$ の遮光インクによってバイアホールと同形の円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ 5mm のソーダライムガラス基板を、円パターンが描画された側を接着剤層2に密着させて載置し、紫外線を照射して露光した。
- 15
- 20 (6) 露光した基板をDMTG（トリエチレングリコールジメチルエーテル）溶液でスプレー現像することにより、接着剤層2に $100\mu\text{m}\phi$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後 150°C で5時間にて加熱処理することにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口（バイアホール形成用開口）6を有する厚さ $50\mu\text{m}$ の接着剤層2を形成した。なお、バイアホールとなる開口6には、粗化層11を部分的に露出させた（図7参照）。
- 25

(7) 前記(5), (6) でバイアホール形成用開口6を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着剤層2の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層2の表面を粗化し、その後、中和溶液（シプレイ社製）に浸漬してから水洗した（図8参照）。

5 (8) 前記(7) で粗面化処理（粗化深さ5 μm ）を行った基板に対し、パラジウム触媒（アトテック製）を付与することにより、接着剤層2およびバイアホール用開口6の表面に触媒核を付与した。

(9) 以下に示す組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ1.5 μm の無電解銅めっき膜12を形成した（図9参照）。

10 [無電解めっき液]

EDTA 150 g/l

硫酸銅 20 g/l

HCHO 30 ml/l

NaOH 40 g/l

15 α 、 α' -ピピリジル 80 mg/l

PEG 0.1 g/l

[無電解めっき条件]

70℃の液温度で30分

(10) 前記(9) で形成した無電解銅めっき膜12上に市販の感光性樹脂フィルム（ドライフィルム）を熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に、クロム層によってめっきレジスト非形成部分がマスクパターンとして描画された厚さ5mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が形成された側をドライフィルムに密着させて載置し、110 mJ/cm^2 で露光し、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μm のめっきレジスト3のパターンを設けた（図10参照）。

25

(11) 次に、めっきレジスト非形成部分に、以下に示す条件で電解銅めっきを

施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜13を形成した（図11参照）。

〔電解めっき液〕

硫酸 180 g / l

硫酸銅 80 g / l

5 添加剤（アトテックジャパン製 商品名：カパラシドGL）

1 ml / l

〔電解めっき条件〕

電流密度 1.2 A / dm^2

時間 30分

10 温度 室温

(12)めっきレジスト3を5%KOHをスプレーして剝離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を、硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ $18\mu\text{m}$ の内層導体回路5を形成した。さらに、粗化面11に残っているPd

15 をクロム酸（800g / l）に1～2分浸漬して除去した（図12参照）。

(13)導体回路5を形成した基板を、硫酸銅8g / l、硫酸ニッケル0.6g / l、クエン酸15g / l、次亜リン酸ナトリウム29g / l、ホウ酸31g / l、界面活性剤0.1g / lからなる $\text{pH}=9$ の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路5の表面に厚さ $3\mu\text{m}$ の銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を形成した。このとき、粗化層11をEPMA（蛍光X線分析装置）で分析したところ、Cu:98mol%、Ni:1.5 mol%、P:0.5 mol%の組成比であった。

20 そしてさらに、その基板を水洗いし、0.1mol / lホウふっ化スズ-1.0mol / lチオ尿素液からなる無電解スズ置換めっき浴に 50°C で1時間浸漬し、前記粗化層11の表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ のスズ置換めっき層を形成した（図13参照、但し、スズ置換層は図示しない）。

25 (14)次に、前記(4)の工程に従って、接着剤層2をさらに設け、その表面に

ポリエチレンテレフタレートフィルム（透光性フィルム）を貼着した後、ステンレス板で配線板を挟み、20 kgf/cm² で加圧し、加熱炉内で65℃で加熱しながら、20分間加熱プレスした。この加熱プレスにより、接着剤層2の表面を平坦化して層間樹脂絶縁層とした（図14参照）。

- 5 (15)そして前記(5)～(13)の工程を繰り返すことにより、さらに導体回路を設け、その導体回路の表面に銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を設けた。但し、粗化層11の表面にはスズ置換めっき層を形成しなかった（図15～19参照）。

- 10 (16)一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量4000）を46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製、商品名：エピコート1001）15.0重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリルモノマー（日本化薬製、商品名：R604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄社化学製、商品名：DPE6A）1.5重量部、分散系消泡剤（サンノプロ社製、商品名：S-65）0.71重量部を混合し、さらにこれらの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）2重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）0.2重量部を加えて、粘度を25℃で2.0Pa・sに調整した
15
20 ソルダーレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器、DVL-B型）で60rpmの場合はローターNo.4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

- 25 (17)前記(15)で得た基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を20μmの厚さで塗布した。次いで、70℃で20分間、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、クロム層によってソルダーレジスト開口部の円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ5mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が形成さ

れた側をソルダーレジスト層に密着させて載置し、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。そしてさらに、 80°C で1時間、 100°C で1時間、 120°C で1時間、 150°C で3時間の条件で加熱処理し、はんだパッドの上面、バイアホールとそのランド部分を開口した（開口径 $200\mu\text{m}$ ）ソルダーレジ

5 スト層14のパターン（厚み $20\mu\text{m}$ ）を形成した。

(19)次に、ソルダーレジスト層14を形成した基板を、塩化ニッケル $30\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ からなる $\text{pH} = 5$ の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ $5\mu\text{m}$ のニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム 2

10 g/l 、塩化アンモニウム $75\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $50\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ からなる無電解金めっき液に 93°C の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層15上に厚さ $0.03\mu\text{m}$ の金めっき層16を形成した。

(20)そして、ソルダーレジスト層14の開口部に、はんだペーストを印刷して 200°C でリフローすることによりはんだバンプ（はんだ体）17を形成し、は

15 んだバンプを有するプリント配線板を製造した（図20参照）。

（実施例2）フルアディティブ法

(1) DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらに、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、商品名：ポリマーボール）の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のものを15重量部、平均粒径

20 $0.5\mu\text{m}$ のものを10重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリド

ン) 30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して感光性の無電解めっき用接着剤溶液(層間樹脂絶縁剤)を得た。

(2) 実施例1の(1), (2)に従って、コア基板に、前記(1)で得た無電解めっき用接着剤溶液をロールコートで両面に塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で30分間の乾燥を行い、厚さ $60 \mu\text{m}$ の接着剤層2を形成した。

(3) 前記(2)で基板の両面に形成した接着剤層2の上に、粘着剤を介してポリエチレンテレフタレートフィルム(透光性フィルム)を貼着した。そして、厚さ $5 \mu\text{m}$ の遮光インクによってバイアホールと同形の円パターン(マスクパターン)が描画された厚さ 5 mm のソーダライムガラス基板を、円パターンが描画された側を接着剤層2に密着させて載置し、紫外線を照射して露光した。

(4) 露光した基板をDMTG(トリエチレングリコールジメチルエーテル)溶液でスプレー現像することにより、接着剤層2にバイアホールとなる $100 \mu\text{m}$ の開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて $3000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後 150°C で5時間にて加熱処理することにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口(バイアホール形成用開口)6を有する厚さ $50 \mu\text{m}$ の接着剤層2を形成した。なお、バイアホールとなる開口6には、粗化層11を部分的に露出させた(図7参照)。

(5) バイアホール形成用開口6を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着剤層2の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層2の表面を粗化し、その後、中和溶液(シプレイ社製)に浸漬してから水洗した(図8参照)。

(6) 一方、DMDGに溶解させたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、商品名:EOCN-103S)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)46.7重量部、メチルエチルケトンに溶解さ

せた80重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製、商品名：エピコート1001）15.0重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリレート（日本化薬製、R-604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄社化学製、商品名：DPE-6A）1.5重量部を混合し、さらにこれらの混合物の全重量に対してアクリル酸エステル重合体（共栄社化学製、商品名：ポリフロ-75）0.5重量部を混合して攪拌し、混合液Aを調製した。

また、光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）2重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）0.2重量部を40℃に加温した3重量部のDMDGに溶解させて混合液Bを調製した。

そして、上記混合液Aと上記混合液Bを混合して液状レジストを得た。

(7) 前記(5)の処理を終えた基板の上に、上記液状レジストをロールコーターを用いて塗布し、60℃で30分間の乾燥を行い、厚さ30 μ mのレジスト層を形成した。次いで、L/S（ラインとスペースとの比）=50/50の導体回路パターンの描画されたマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により1000mJ/cm²で露光し、DMDGでスプレー現像処理することにより、基板上に導体回路パターン部の抜けためっき用レジストを形成し、さらに、超高圧水銀灯にて6000mJ/cm²で露光し、100℃で1時間、その後、150℃で3時間の加熱処理を行い、接着剤層（層間樹脂絶縁層）2の上に永久レジスト3を形成した（図21参照）。

(8) 永久レジスト3を形成した基板を、100g/lの硫酸水溶液に浸漬処理して触媒核を活性化した後、下記組成を有する無電解銅-ニッケル合金めっき浴を用いて一次めっきを行い、レジスト非形成部分に厚さ約1.7 μ mの銅-ニッケル-リンめっき薄膜を形成した。このとき、めっき浴の温度は60℃とし、めっき浸漬時間は1時間とした。

金属塩… CuSO₄ · 5H₂O : 6.0 mM (1.5 g/l)

- … $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 95.1 mM (25 g / l)
 錯化剤… $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$: 0.23M (60 g / l)
 還元剤… $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.19M (20 g / l)
 pH調節剤… NaOH : 0.75M (pH=9.5)
 5 安定剤…硝酸鉛 : 0.2 mM (80ppm)
 界面活性剤 : 0.05 g / l

なお、析出速度は、 $1.7 \mu\text{m}$ /時間とした。

- (9) 一次めっき処理した基板を、めっき浴から引き上げて表面に付着しているめっき液を水で洗い流し、さらに、その基板を酸性溶液で処理することにより、銅-ニッケル-リンめっき薄膜表層の酸化皮膜を除去した。その後、Pd置換を行うことなく、銅-ニッケル-リンめっき薄膜上に、下記組成の無電解銅めっき浴を用いて二次めっきを施すことにより、アディティブ法による導体として必要な外層導体パターンおよびバイアホール (BVH) を形成した (図22参照)。このとき、めっき浴の温度は $50 \sim 70^\circ\text{C}$ とし、めっき浸漬
- 10
- 15 時間は $90 \sim 360$ 分とした。

- 金属塩… $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 8.6 mM
 錯化剤…TEA : 0.15M
 還元剤…HCHO : 0.02M

その他…安定剤 (ビピリジル、フェロシアン化カリウム等) : 少量

- 20 析出速度は、 $6 \mu\text{m}$ /時間

- (10) このようにしてアディティブ法による導体層を形成した後、#600のベルト研磨紙を用いたベルトサンダー研磨により、基板の片面を、永久レジストの上面と導体回路上面ならびにバイアホールのランド上面とが揃うまで研磨した。引き続き、ベルトサンダーによる傷を取り除くためにバフ研磨を行った (バフ研磨のみでもよい)。そして、他方の面についても同様に研磨して、基板両面が平滑なプリント配線基板を得た。
- 25

(11)そして、表面を平滑化したプリント配線基板を、硫酸銅 8 g/l、硫酸
ニッケル 0.6 g/l、クエン酸 15 g/l、次亜リン酸ナトリウム 29 g/l、
ホウ酸 31 g/l、界面活性剤 0.1 g/l からなる pH = 9 の無電解めっき液
5 に浸漬し、厚さ 3 μm の銅-ニッケル-リン合金からなる粗化層 11 を基板表
面に露出している導体表面に形成した (図 23 参照)。

その後、前述の工程を繰り返すことにより、アディティブ法による導体層
を更にもう一層形成し、このようにして配線層をビルドアップすることによ
り 6 層の多層プリント配線板を得た。

(12)さらに、実施例 1 の (16) ~ (20) の工程に従ってソルダーレジスト層 14 と
10 はんだバンプ 17 を形成し、はんだバンプ 17 を有するプリント配線板を製造し
た (図 24 参照)。

(比較例 1) セミアディティブ法 (3.9 μm / 0.5 μm)

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同
様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

15 即ち、DMDG (ジエチレングリコールジメチルエーテル) に溶解したク
レゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製、分子量 2500) の 25% アク
リル化物を 34 重量部、ポリエーテルスルホン (PES) 12 重量部、イミダ
ゾール硬化剤 (四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN) 2 重量部、感光性モノマー
であるカプロラクトン変成トリス (アクロキシエチル) イソシアヌレート
20 (東亜合成製、商品名: アロニックス M315) 4 重量部、光開始剤 (チバガ
イギー社製、商品名: イルガキュア-907) 2 重量部、光増感剤 (日本化薬
製、商品名: DETX-S) 0.2 重量部、さらにエポキシ樹脂粒子 (東レ製、商
品名: トレパール) の平均粒径 3.9 μm のものを 10 重量部、平均粒径 0.5 μ
m のものを 25 重量部を混合した後、NMP (ノルマルメチルピロリドン)
25 30.0 重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 7 Pa · s に
調整し、続いて 3 本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶

液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

（比較例2）セミアディティブ法

（1.6 μm 粉碎粉 + エポキシ / PES マトリックス）

5 (1) 特開昭61-276875号公報（USP 4752499号、USP 5921472号）に準じてエポキシ樹脂粒子を調製した。

即ち、エポキシ樹脂（三井石油化学工業製、商品名：TA-1800）を熱風乾燥器内にて 180℃で4時間乾燥して硬化させ、この硬化させたエポキシ樹脂を粗粉碎してから、液体窒素で凍結させながら超音波ジェット粉碎機（日本ニューマチック工業製、商品名：アキュカットB-18型）を使用して分級
10 し、平均粒径1.6 μm のエポキシ樹脂粒子を調製した。

(2) プリント配線板の製造は、以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様である。

即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらに上記(1)のエポキシ樹脂粒子の
20 平均粒径 1.6 μm のものを35重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスペー攪拌機で粘度7 Pa·sに調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

25 （比較例3）セミアディティブ法

（1.6 μm 粒子 + エポキシ / PES マトリックス）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ のものを35重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスペー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

15 （比較例4）フルアディティブ法（ $3.9\mu\text{m}/0.5\mu\text{m}$ ）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DETX-S）0.2重量部、さらにエポキシ樹脂粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径 $3.9\mu\text{m}$ のものを10重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$

mのものを25重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスペー攪拌機で粘度7 Pa・sに調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

5 （比較例5）フルアディティブ法

（1.6 μ m粉砕粉+エポキシ/PESマトリックス）

(1) 特開昭61-276875号公報に準じてエポキシ樹脂粒子を調製した。

10 即ち、エポキシ樹脂（三井石油化学工業製、商品名：TA-1800）を熱風乾燥器内にて180℃で4時間乾燥して硬化させ、この硬化させたエポキシ樹脂を粗粉砕してから、液体窒素で凍結させながら超音波ジェット粉砕機（日本ニューマチック工業製、商品名：アキュカットB-18型）を使用して分級し、平均粒径1.6 μ mのエポキシ樹脂粒子を調製した。

(2) プリント配線板の製造は、以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様である。

15 即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルフォン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート
20 （東亜合成製、商品名：アロニックスM315）4重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、商品名：DET-X-S）0.2重量部、さらに上記(1)のエポキシ樹脂粒子の平均粒径1.6 μ mのものを35重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスペー攪拌機で粘
25 度7 Pa・sに調整し、続いて3本ロールで混練して感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

(比較例 6) フルアディティブ法

(1.6 μm 粒子 + エポキシ / PES マトリックス)

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例 2 と同様に示すはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

- 5 即ち、DMDG (ジエチレングリコールジメチルエーテル) に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製、分子量 2500) の 25% アクリル化物を 34 重量部、ポリエーテルスルホン (PES) 12 重量部、イミダゾール硬化剤 (四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN) 2 重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス (アクロキシエチル) イソシアヌレート
- 10 (東亜合成製、商品名: アロニックス M315) 4 重量部、光開始剤 (チバガイギー社製、商品名: イルガキュア-907) 2 重量部、光増感剤 (日本化薬製、商品名: DETX-S) 0.2 重量部、さらにエポキシ樹脂粒子 (東レ製、商品名: トレパール) の平均粒径 1.6 μm のものを 35 重量部を混合した後、NMP (ノルマルメチルピロリドン) 30.0 重量部を添加しながら混合し、ホモ
- 15 ディスパー攪拌機で粘度 7 Pa \cdot s に調整し、続いて 3 本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液 (層間樹脂絶縁剤) を用いた。

(比較例 7) セミアディティブ法

5.5 μm / 0.5 μm (特開平 7-34048 号, USP5519177 号公報)

- 20 以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に示すはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

- 即ち、DMDG (ジエチレングリコールジメチルエーテル) に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製、分子量 2500) の 25% アクリル化物を 34 重量部、ポリエーテルスルホン (PES) 12 重量部、イミダゾール硬化剤 (四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN) 2 重量部、感光性モノマー
- 25 であるトリメチルトリアクリレート (TMPTA) 5 重量部、光開始剤 (チバガイギー社製、商品名: イルガキュア-907) 2 重量部、さらにエポキシ樹脂

- 粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のものを10重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを5重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。

（比較例8）フルアディティブ法

$5.5\mu\text{m}/0.5\mu\text{m}$ （特開平7-34048号，USP5519177号公報）

以下に示す無電解めっき用接着剤溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。

- 10 即ち、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を34重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるトリメチルトリアクリレート（TMPTA）5重量部、光開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア-907）2重量部、さらにエポキシ樹脂
- 15 粒子（東レ製、商品名：トレパール）の平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のものを10重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを5重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）30.0重量部を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整し、続いて3本ロールで混練して得た感光性の無電解めっき用接着剤溶液（層間樹脂絶縁剤）を用いた。
- 20

（実施例3）隔離保存した接着剤調製用の原料組成物を用いた例

（セミアディティブ法）

基本的には実施例1と同様であるが、下記グループ1～3の原料組成物を用いて無電解めっき用接着剤を調製し、プリント配線板を製造した。

- 25 A. 無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物（上層用接着剤）

<グループ1>：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分

子量2500) の25%アクリル化物を80重量%でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー (東亜合成製、アロニクスM315) 3.15重量部、消泡剤 (サンノプロ製、S-65) 0.5重量部、NMP 3.6重量部を攪拌混合して得た。

- 5 <グループ2> : ポリエーテルスルフォン (PES) 12重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成製、ポリマーボール) の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のものを7.2重量部、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ のものを3.09重量部、を混合した後、さらにNMP 30重量部を添加してビーズミルにて攪拌混合して得た。

- 10 <グループ3> : イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2E4MZ-CN) 2重量部、光開始剤 (チバガイギー製、イルガキュア I-907) 2重量部、光増感剤 (日本化薬製、DETX-S) 0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

これらのグループ1、2および3を隔離した状態で保持し、25℃で1カ月保存した。

B. 層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物 (下層用接着剤)

- 15 <グループ1> : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製、分子量2500) の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー (東亜合成製、アロニクスM315) 4重量部、消泡剤 (サンノプロ製、S-65) 0.5重量部、NMP 3.6重量部を攪拌混合して得た。

- 20 <グループ2> : ポリエーテルスルフォン (PES) 12重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成製、ポリマーボール) の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを14.49重量部、を混合した後、さらにNMP 30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合して得た。

- 25 <グループ3> : イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2E4MZ-CN) 2重量部、光開始剤 (チバガイギー製、イルガキュア I-907) 2重量部、光増感剤 (日本化薬製、DETX-S) 0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合して得た。

これらのグループ1、2および3を隔離した状態で保持し、25℃で1か月保存した。

C. 樹脂充填剤調製用の原料組成物

5 <グループ1>：ビスフェノールF型エポキシモノマー（油化シェル製、分子量310、YL9830）100重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径1.6 μ mのSiO₂球状粒子（アドマテック製、CRS 1101-CE、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み（15 μ m）以下とする）170重量部、レベリング剤（サンノプロ製、ペレノールS4）1.5重量部を攪拌混合することにより、その混合物の粘度を23 \pm 1℃で45,000
10 ~49,000cpsに調整して得た。

<グループ2>：イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）6.5重量部。

これらのグループ1および2を隔離した状態に保持し、25℃で1か月保存した。

15 D. 液状めっきレジスト調製用の原料組成物

<グループ1>：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量4000）100重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート1001）32重量部、感光性モノマーである多価アクリルモノマー（日本化薬製、R604）6.4重量部、同じく感光性モノマーである多価アクリルモノマー（共栄社化学製、DPE6A）3.2重量部を混合し、さらにレベリング剤（共栄社化学製、ポリフロ-No.75）を全重量100重量部に対して0.5重量部混合して攪拌混合して得た。

25 <グループ2>：イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）3.4重量部、光開始剤（チバガイギー製、イルガキュアI-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、DETX-S）0.2重量部、NMP1.5重量部を攪拌混合して

得た。

これらのグループ 1 および 2 を隔離した状態に保持し、25℃で 1 か月保存した。

E. プリント配線板の製造

5 (1) 実施例 1 の (1) および (2) 工程を実施した。

(2) B の層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物を攪拌混合し、粘度 1.5 Pa · s に調整して層間樹脂絶縁剤 (下層用) を得た。

A の無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物を攪拌混合し、粘度 7 Pa · s に調整して無電解めっき用接着剤溶液 (上層用) を得た。

10 (3) 基板の両面に、前記 (2) で得られた粘度 1.5 Pa · s の層間樹脂絶縁剤 (下層用) を調製後 24 時間以内にロールコートで塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、60℃で 30 分の乾燥 (プリベーク) を行い、次いで、前記 (2) で得られた粘度 7 Pa · s の感光性の接着剤溶液 (上層用) を調製後 24 時間以内に塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、60℃で 30 分の乾燥 (プリベーク) を行い、厚さ 35 μm の接着剤層 (2 層構造) を形成した (図 6 (b) 参照、
15 但し、図 7 以降の図面では 2 層構造を省略した)。

(4) 前記 (3) で接着剤層を形成した基板の両面に、85 μm φ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により 500 mJ/cm² で露光した。これを DMTG 溶液でスプレー現像し、さらに、当該基板を超高
20 圧水銀灯により 3000 mJ/cm² で露光し、100℃で 1 時間、120℃で 1 時間、その後 150℃で 3 時間の加熱処理 (ポストベーク) をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた 85 μm φ の開口 (バイアホール形成用開口 6) を有する厚さ 35 μm の層間樹脂絶縁層 (2 層構造) 2 を形成した (図 7 参照)。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を
25 部分的に露出させた。

(5) 前記 (4) の処理を施した基板を、クロム酸に 19 分間浸漬し、層間樹脂絶

縁層 2 の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、当該層間樹脂絶縁層 2 の表面を粗面とし、その後、中和溶液（シプレイ社製）に浸漬してから水洗いした（図 8 参照）。

さらに、粗面化処理（粗化深さ $6 \mu\text{m}$ ）した該基板の表面に、パラジウム触媒（アトテック製）を付与することにより、層間樹脂絶縁層 2 の表面およびバイアホール用開口 6 の内壁面に触媒核を付けた。

(6) 以下に示す組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ $0.6 \mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜 12 を形成した（図 9 参照）。

〔無電解めっき水溶液〕

10	EDTA	150	g / l
	硫酸銅	20	g / l
	HCHO	30	ml / l
	NaOH	40	g / l
	α 、 α' - ビピリジル	80	mg / l
15	PEG	0.1	g / l

〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で30分

(7) 前記 (6) で形成した無電解銅めっき膜 12 上に市販の感光性ドライフィルムを張り付け、マスクを載置して、 100 mJ/cm^2 で露光、0.8 % 炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15 \mu\text{m}$ のめっきレジストを設けた（図 10 参照）。

(8) ついで、レジスト非形成部分に以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15 \mu\text{m}$ の電解銅めっき膜 13 を形成した（図 11 参照）。

〔電解めっき水溶液〕

	硫酸	180	g / l
25	硫酸銅	80	g / l
	添加剤（アトテックジャパン製、カパラシド GL）		

1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度 1 A/dm²

時間 30分

5 温度 室温

(9) めっきレジストを5% KOHで剝離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ18 μ mの導体回路（バイアホールを含む）5を形成した（図12参照）。

- 10 (10) 導体回路を形成した基板を、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/lからなるpH=9の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路の表面に厚さ3 μ mの銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を形成した（図13参照）。このとき、形成した粗化層11をEPMA（蛍光X線分析装置）で
- 15 分析したところ、Cu：98mol%、Ni：1.5mol%、P：0.5mol%の組成比であった。

さらに、ホウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度50℃、pH=1.2の条件でCu-Sn置換反応を行い、前記粗化層11の表面に厚さ0.3 μ mのSn層を設けた（Sn層については図示しない）。

- 20 (11) 前記(2)～(10)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し、多層配線基板を得た。但しSn置換は行わなかった（図14～19参照）。
- (12) さらに実施例1の(16)～(20)に従って、ソルダーレジスト層およびはんだバンプを形成し、はんだバンプを有する多層プリント配線板を製造した（図20参照）。

- 25 この実施例で得られた、導体回路表面の粗化面および層間樹脂絶縁層表面の粗化面の凹凸数を原子間力顕微鏡（AFM：オリンパス製、NV3000）に

より測定した。その結果を表1および2に示す。なお、スキヤニングの範囲は、 $50\mu\text{m}$ であり、この測定結果を50倍にして表に示した。

この表に示すように、本発明の無電解めっき用接着剤を用いたプリント配線板は、その接着剤層表面の粗化面の凹凸数が、 $0.01\leq P_c\leq 0.1\mu\text{m}$ で50～1300個、 $0.1\leq P_c\leq 1.0\mu\text{m}$ で200～500個と比較的少なく、めっきレジストの残渣、無電解めっき膜の残渣、Pd触媒の残渣がない。また、導体回路表面の粗化面の凹凸数は、 $0.01\leq P_c\leq 0.1\mu\text{m}$ で350～650個、 $0.1\leq P_c\leq 1.0\mu\text{m}$ で600～1150個と比較的少なく、伝搬遅延しにくい。

(表1)

導 体 回 路	カットオフ	$0\leq P_c\leq 0.01$ (μm)	$0.01\leq P_c\leq 0.1$ (μm)	$0.1\leq P_c\leq 1.0$ (μm)
	1	0	350	600
1/5	0	500	700	
1/20	150	650	1150	

(表2)

層 間	カットオフ	$0\leq P_c\leq 0.01$ (μm)	$0.01\leq P_c\leq 0.1$ (μm)	$0.1\leq P_c\leq 1.0$ (μm)
	絶樹	1	0	150
縁脂	1/5	0	50	500
層	1/20	450	1300	200

(比較例 9)

層間樹脂絶縁層の厚みを35 μ mとしたこと以外は、比較例 1 と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。しかしながら、本比較例では、粗化处理時に層間の絶縁破壊が見られた。

5

このようにして製造した実施例および比較例にかかるプリント配線板について以下に示す試験ならびに評価を行った。

- ①. 実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 8 の配線板について、JIS-C-6481に従い、ピール強度を測定した。
- 10 ②. 実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 8 の配線板について、配線板をクロスカットし、その断面の金属顕微鏡観察により、粗化面の窪みの深さを測定した。
- ③. 実施例 1 および比較例 1 ~ 3, 7 の配線板について、表面抵抗値を測定した。
- ④. 実施例 2 および比較例 4 ~ 6, 8 の配線板について、湿度85%、温度
15 130℃、電圧3.3 Vの条件下で48時間放置し、表面抵抗値を測定した。
- ⑤. 実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 8 の配線板について、-55℃~125℃で500回のヒートサイクル試験を実施し、クラックの有無を調べた。
- ⑥. 実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 8 の配線板について、L/Sの形成限界を調べた。
- 20 ⑦. 実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 8 の配線板について、加熱試験を実施した。この試験の条件は、128℃で48時間である。この加熱試験によれば、バイアホール形成用開口部に樹脂残りがあると、バイアホールの剝離が発生する。このような剝離の有無をバイアホールの導通抵抗により測定し、導通抵抗が上がった場合にバイアホールの剝離があると認定した。
- 25 ⑧. 実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 8 の配線板について、それぞれ 100枚の配線板を作成し、層間絶縁破壊の発生割合を測定した。

これらの試験ならびに評価の結果を表3に示す。

(表3)

	耐熱性樹脂 粒子の粒子 径 (μm)	ピール 強度 (kg/cm)	粗化面の 深さ (μm)	表面抵抗 (Ω)	高温多湿条件 放置後の表面 抵抗 (Ω)	クラックの 有無	L/Sの 限界 (μm)	パイアホール 剝離の有無	絶縁破壊の 発生率 (%)
実施例	1 混合物 1.0/0.5	1.0	3	2×10^{14}	測定せず	無	20/20	無	0
	2 混合物 1.0/0.5	1.0	3	測定せず	3×10^{12}	有 (2)	20/20	無	0
比較 例	1 混合物 3.9/0.5	1.9	10	4×10^8	測定せず	無	40/40	無	10
	2 破砕粒子 1.6	1.4	4	8×10^{10}	測定せず	有 (1)	20/20	有	0
	3 球状粒子 1.6	1.0	4	1×10^{14}	測定せず	無	20/20	有	0
	4 混合物 3.9/0.5	2.0	10	測定せず	5×10^{10}	有 (2)	40/40	無	10
	5 破砕粒子 1.6	1.4	4	測定せず	7×10^{11}	有 (1) 有 (2)	20/20	有	0
	6 球状粒子 1.6	1.0	4	測定せず	2×10^{12}	有 (2)	20/20	有	0
	7 混合物 5.5/0.5	2.6	11	2×10^8	測定せず	無	45/45	無	15
	8 混合物 5.5/0.5	2.7	11	測定せず	2×10^{10}	有 (2)	45/45	無	15

(1) 導体回路のアンカートを起点としたクラック
(2) めっきレジストと導体回路の界面を起点としたクラック

- ①. この表に示す結果から明らかなように、本発明の無電解めっき用接着剤を用いれば、粗化面の窪みの深さが従来に比べて浅くても（3 μm）、実用的なピール強度 1.0kg/cmを達成することができる。これにより、本発明のプリント配線板は、パターンのL/Sをさらに小さくすることが可能となる。
- ②. また、本発明にかかる耐熱性樹脂粒子を構成する粗粒子および微粒子は、共に平均粒径が2 μm未満と小さいので、粗化処理によって層間に空隙が発生せず、上層と下層との導通による層間絶縁の破壊もない。
- ③. さらに、下層側の導体回路表面が粗化された基板の層間樹脂絶縁層に、ビアホール形成用の開口を設ける場合、その粗化面に樹脂が残存する。この点について、実施例1と比較例2, 3を比較すると、サブミクロンオーダーの微粒子が存在することで、粗化処理時にこのような樹脂残りの除去が可能となり、加熱試験でもビアホールの剝離を起こさないと推定される。
- ④. 実施例1の配線板は、比較例1, 7よりも表面抵抗値が高い。これは、比較例1の配線板では、粗化面の窪みが深すぎて、無電解めっき膜が溶解除去できず残存しているためと考えられる。
- ⑤. 実施例2の配線板は、高温多湿条件下に曝しても表面抵抗値が低下しない。これに対し、比較例4, 8の配線板は、高温多湿条件下に曝すと、表面抵抗値が低下してしまう。これは、実施例2に比べて比較例4, 8の配線板は、粗化面の窪みが深いために触媒核Pdが多量に付着しており、これが表面抵抗を低下させる原因であると推定している。
- ⑤. 実施例1と比較例1, 7の配線板は、ヒートサイクルにより、全くクラックは発生しなかった。これに対し、実施例2と比較例4, 5, 6, 8の配線板は、めっきレジストと導体回路の界面を起点として層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）にクラックが発生した。
- ⑥. 比較例2, 5の配線板は、導体回路下のアンカー窪みを起点とするク

5 ラックが無電解めっき用接着剤層に発生した。これは、破碎粉末の場合、形状が角張っているため、形成されたアンカー窪みも角張っており、ヒートサイクル時に応力集中が起き、クラックが発生するものと考えられる。即ち、このような破碎粉末を使用すると、ピール強度は向上するが、ヒートサイク
5 ル時にクラックが発生してしまう。

⑦. 実施例1の無電解めっき用接着剤は、混合後、1カ月放置すると、ゲル化してしまい粘度が高くなりすぎて塗布できなかった。これに対して実施例3の無電解めっき用接着剤は、塗布性の低下は見られなかった。

10 なお、特開昭61-276875号公報の実施例では、樹脂マトリックスとしてエポキシ変成ポリイミド樹脂を使用しているので、靱性値がエポキシ-PE S樹脂より高く、ピール強度 1.6kg/cmが得られたものと考えられる。

産業上の利用分野

15 以上説明したように本発明の無電解めっき用接着剤によれば、実用的なピール強度を確保でき、表面抵抗値も高く、しかも、 $L/S = 20/20\mu\text{m}$ までの微細パターンを形成でき、粗化処理による層間絶縁破壊もないプリント配線板を提供することができる。

20 さらに、本発明の無電解めっき用接着剤によれば、バイアホール用開口の底部に残存する接着剤樹脂を粗化処理時に除去できるので、かかる接着剤を用いたプリント配線板は、加熱試験におけるバイアホール剥離もない。

請求の範囲

1. 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂
5 粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤において、
前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 未満であって、微粒子と粗粒子とで構成されていることを特徴とする無電解めっき用接着剤。
2. 前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $0.8\ \mu\text{m}$ を超え $2.0\ \mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粗粒子と、平均粒径が $0.1\sim 0.8\ \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂微粒子との混合物によって構成されている請求の範囲 1 に記載の無電解めっき用接着剤。
10
3. 前記耐熱性樹脂粗粒子と耐熱性樹脂微粒子の混合割合が、重量比で、粗粒子／微粒子 = $35/10\sim 10/10$ である請求の範囲 1 または 2 に記載の無電解めっき用接着剤。
4. 前記粗粒子は、無電解めっき用接着剤の固形分に対して $10\text{重量}\%\sim 40\text{重量}\%$ であり、前記微粒子は、無電解めっき用接着剤の固形分に対して $1\text{重量}\%\sim 15\text{重量}\%$ である請求の範囲 1～3 のいずれか 1 に記載の無電解めっき用接着剤。
15
5. 前記耐熱性樹脂マトリックスは、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体からなる請求の範囲 1～4 のいずれか 1 に記載の無電解めっき用接着剤。
- 20 6. 前記耐熱性樹脂マトリックスは、熱可塑性樹脂の割合が、マトリックスの全固形分に対して $30\text{重量}\%$ 未満である請求の範囲 1～5 のいずれか 1 に記載の無電解めっき用接着剤。
7. 基板上に、表面が粗化された硬化処理済の無電解めっき用接着剤層を有し、その接着剤層表面の粗化面上に導体回路が形成されてなるプリント配線板において、
25 前記接着剤層は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未

硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤からなり、その耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 未満であって、微粒子と粗粒子とで構成されていることを特徴とするプリント配線板。

- 5 8. 前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が $0.8\ \mu\text{m}$ を超え $2.0\ \mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粗粒子と、平均粒径が $0.1\sim 0.8\ \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂微粒子との混合物によって構成されている請求の範囲7に記載のプリント配線板。
9. 前記接着剤層表面の粗化面は、その深さが $1\sim 5\ \mu\text{m}$ である請求の範囲7または8に記載のプリント配線板。
- 10 10. 前記接着剤層表面の粗化面は、その深さが $1\sim 5\ \mu\text{m}$ であり、凹凸の高さ(Pc)のカウント数が、 2.5mm の長さで $0.01\leq Pc < 0.1\ \mu\text{m}$ が $10\sim 2500$ 個、 $0.1\leq Pc < 1\ \mu\text{m}$ が $100\sim 1000$ 個である請求の範囲7～9のいずれか1に記載のプリント配線板。
- 15 11. 前記接着剤層の厚さは、 $50\ \mu\text{m}$ 未満である請求の範囲7～10のいずれか1に記載のプリント配線板。
12. 前記耐熱性樹脂粗粒子と耐熱性樹脂微粒子の混合割合が、重量比で、粗粒子/微粒子= $35/10\sim 10/10$ である請求の範囲7～11のいずれか1に記載のプリント配線板。
- 20 13. 前記粗粒子は、無電解めっき用接着剤の固形分に対して 10 重量%～ 40 重量%であり、前記微粒子は、無電解めっき用接着剤の固形分に対して 1 重量%～ 15 重量%である請求の範囲7～12のいずれか1に記載のプリント配線板。
14. 前記耐熱性樹脂マトリックスは、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体からなる請求の範囲7～13のいずれか1に記載のプリント配線板。
- 25 15. 前記耐熱性樹脂マトリックスは、熱可塑性樹脂の割合が、マトリックスの全固形分に対して 30 重量%未満である請求の範囲7～14のいずれか1に

記載のプリント配線板。

16. 前記接着剤層表面の粗化面上に形成した導体回路は、無電解めっき膜と電解めっき膜とによって構成されている請求の範囲7～15のいずれか1に記載のプリント配線板。
- 5 17. 前記接着剤層表面の粗化面上に形成した導体回路には、表面の少なくとも一部に粗化層が形成されている請求の範囲7～16のいずれか1に記載のプリント配線板。
18. 前記基板の表面には、少なくともその一部に粗化層を有する導体回路が形成されている請求の範囲7～17のいずれか1に記載のプリント配線板。
- 10 19. 予め下記の形態に調製された各組成物；
- グループ1：硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物、
- グループ2：酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含む樹脂組成物、
- 15 グループ3：硬化剤組成物、
- をそれぞれ混合可能に準備し、かつそれぞれを隔離された状態に保持したことを特徴とする無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物。
20. 前記耐熱性樹脂粒子の混合割合は、重量比で、調製後の接着剤における耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対して5～50重量%である請求の範囲
- 20 19に記載の無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物。
21. 前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が2 μm 未満であって、微粒子と粗粒子とで構成されている請求の範囲19または20に記載の無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物。
22. 前記耐熱性樹脂粒子は、平均粒径が0.8 μm を超え2.0 μm 未満の耐熱性樹脂粗粒子と、平均粒径が0.1～0.8 μm の耐熱性樹脂微粒子との混合物によって構成されている請求の範囲21に記載の無電解めっき用接着剤調
- 25

製の原料組成物。

23. 前記耐熱性樹脂粗粒子と耐熱性樹脂微粒子の混合割合が、重量比で、粗粒子／微粒子＝35／10～10／10である請求の範囲21または22に記載の無電解めっき用接着剤調製の原料組成物。
- 5 24. 前記粗粒子は、請求の範囲19におけるグループ2の熱可塑性樹脂 100重量部に対して40重量部～80重量部であり、前記微粒子は、請求の範囲19におけるグループ2の熱可塑性樹脂 100重量部に対して10重量部～40重量部である請求の範囲21～23のいずれか1に記載の無電解めっき用接着剤調製の原料組成物。
- 10 25. 前記グループ1の熱硬化性樹脂とグループ2の熱可塑性樹脂の重量比は、1／4～4／1である請求の範囲19～24のいずれか1に記載の無電解めっき用接着剤調製の原料組成物。

図 1

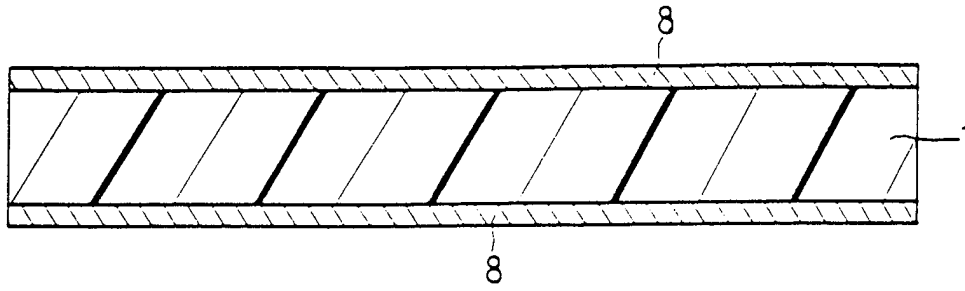


図 2

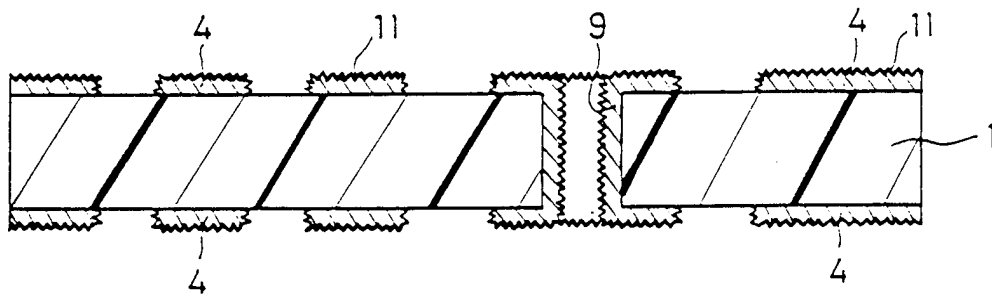


図 3

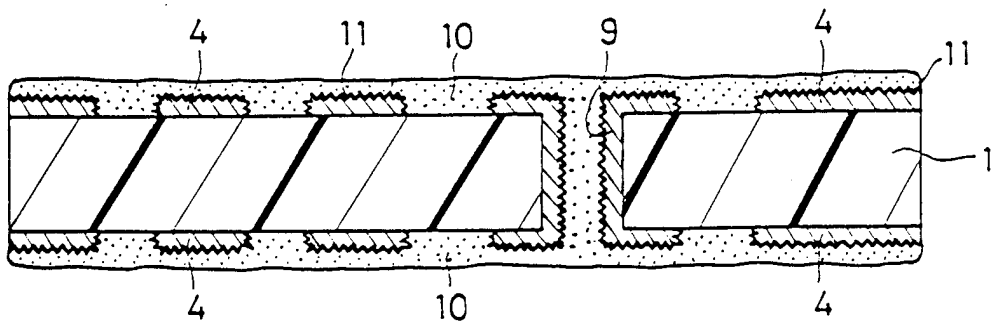


図 4

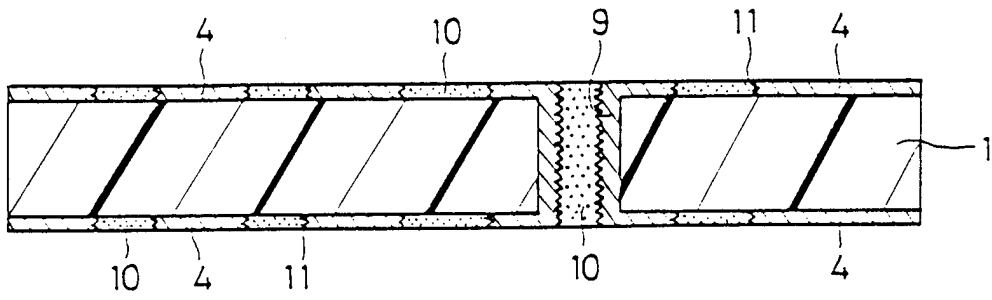
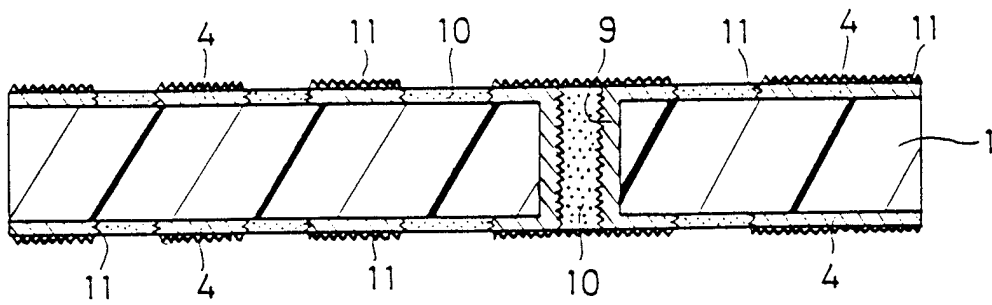
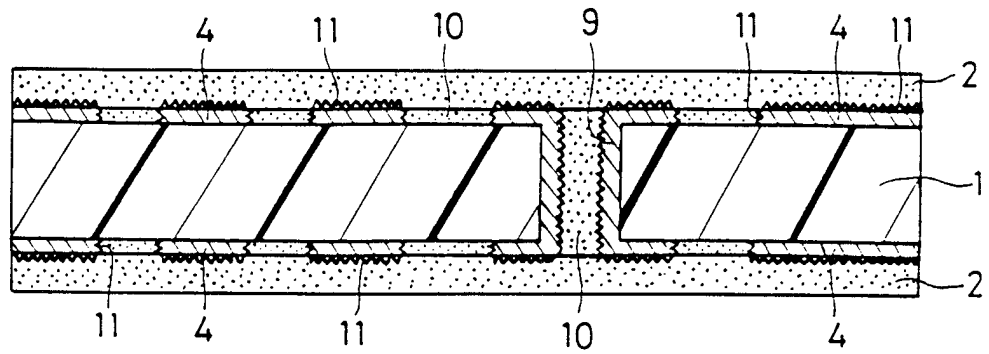


図 5



6

(a)



(b)

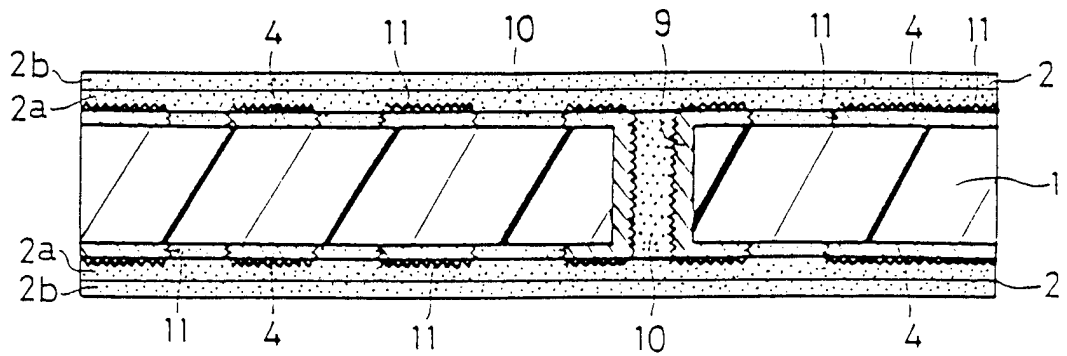


図 7

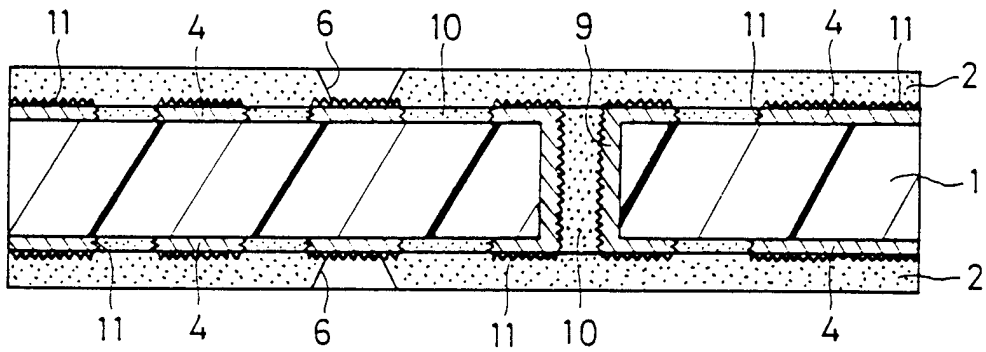
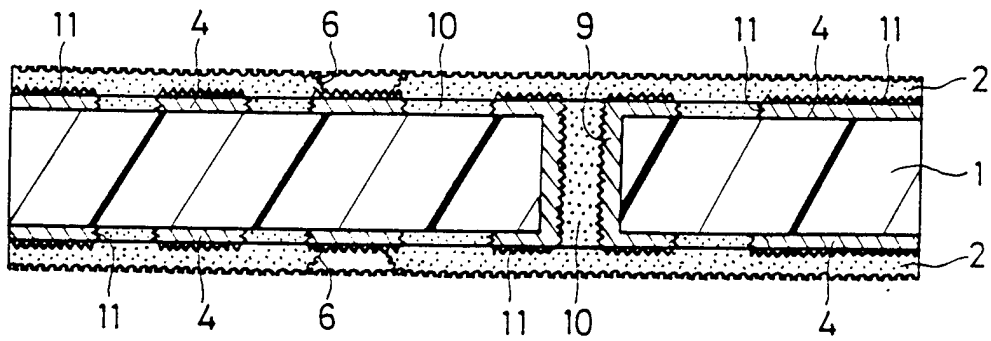
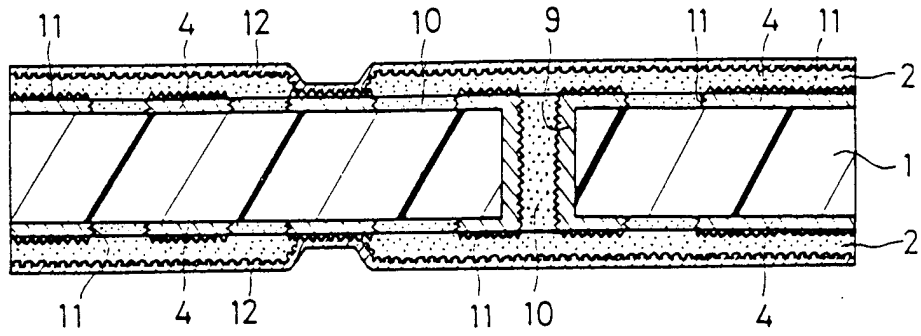


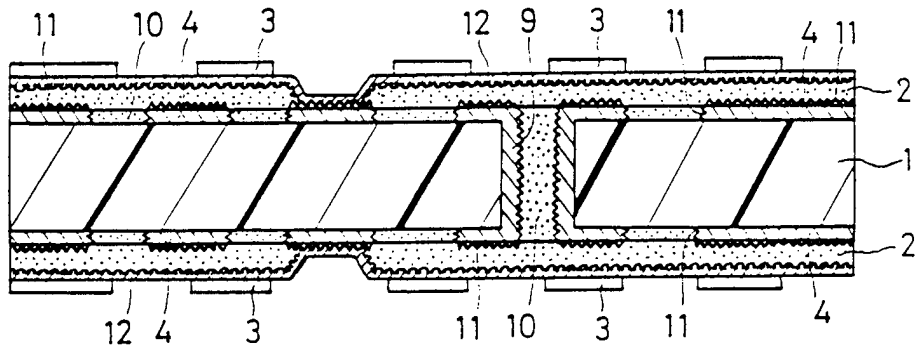
図 8



☒ 9



☒ 10



☒ 11

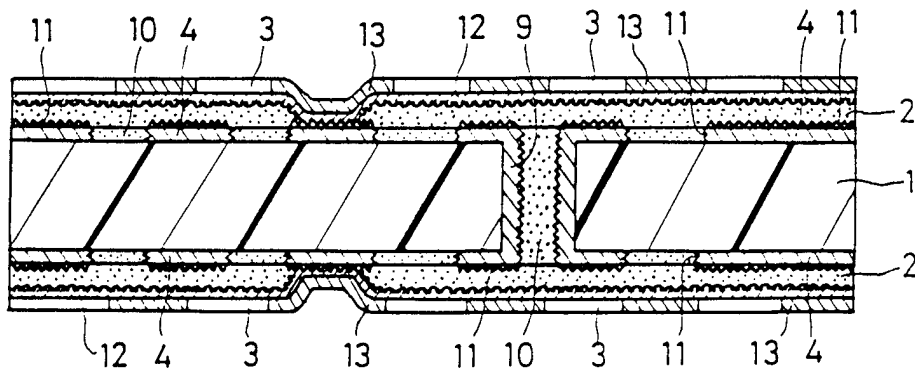


図12

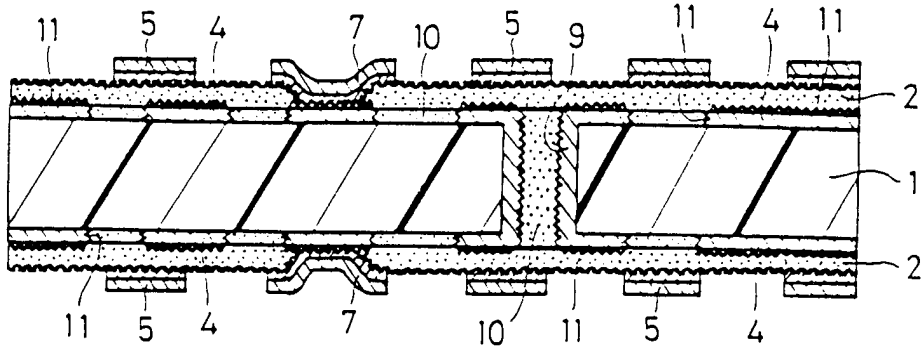


図13

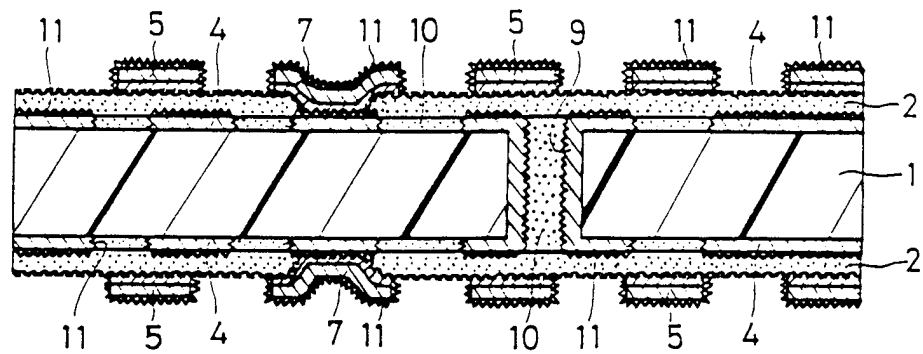


図14

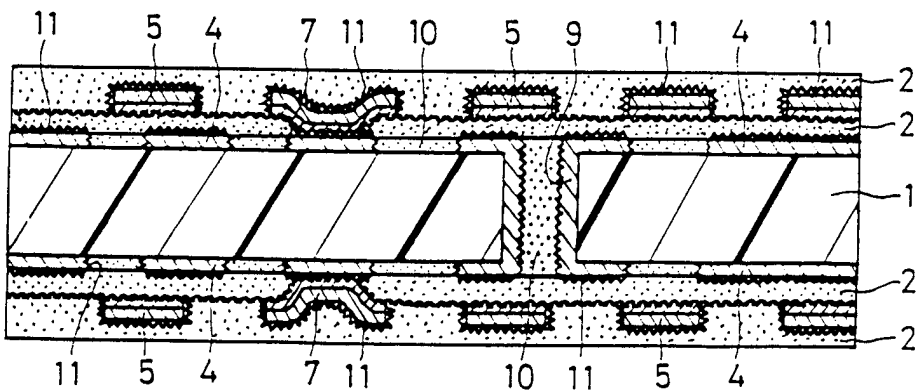


図15

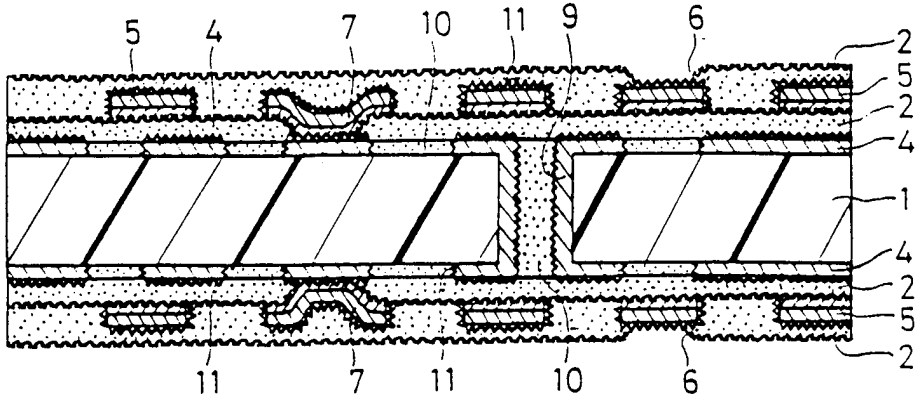


図16

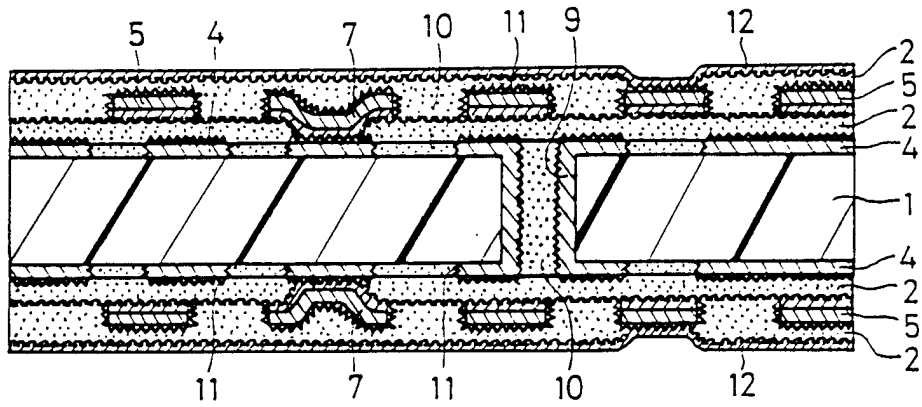


図17

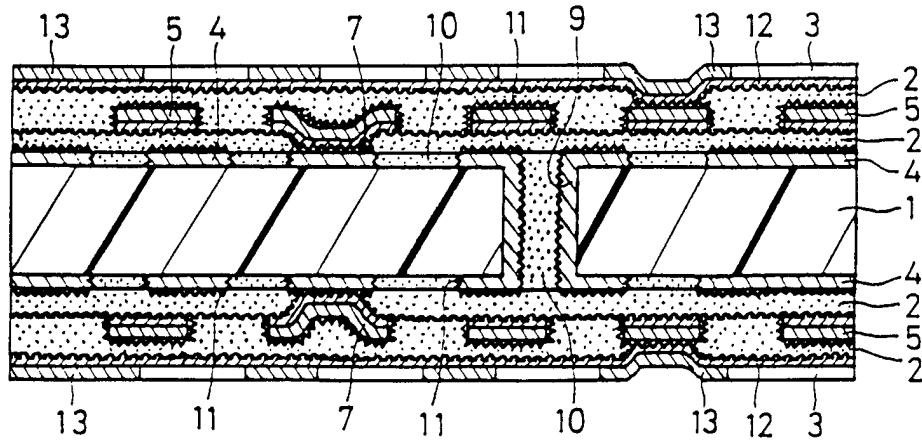


図18

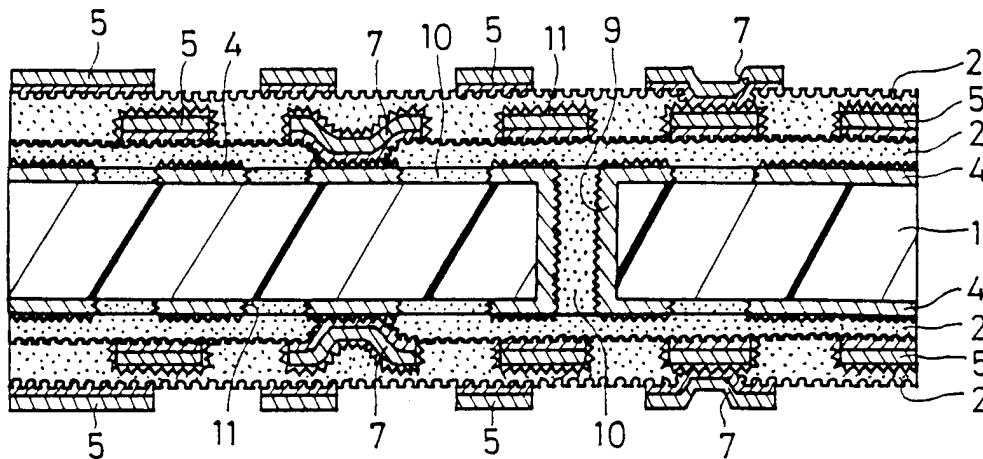


図19

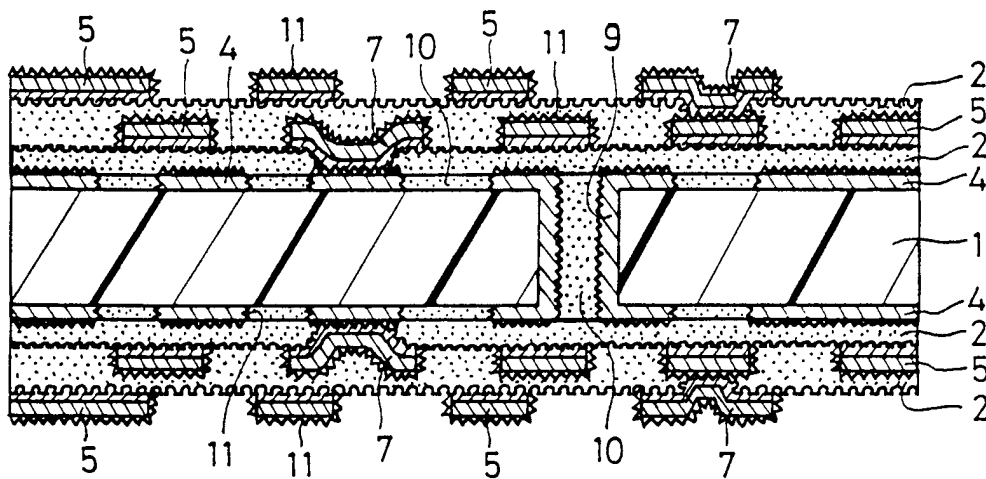


図20

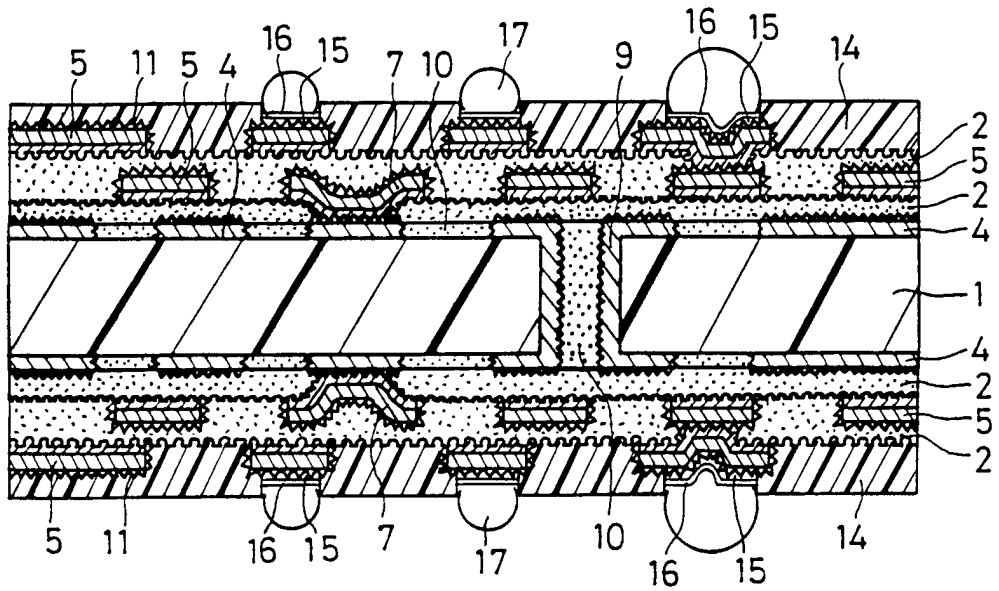


図21

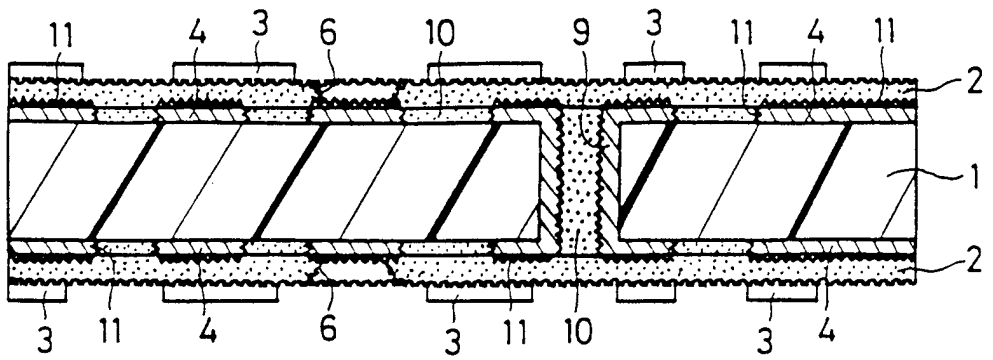


図22

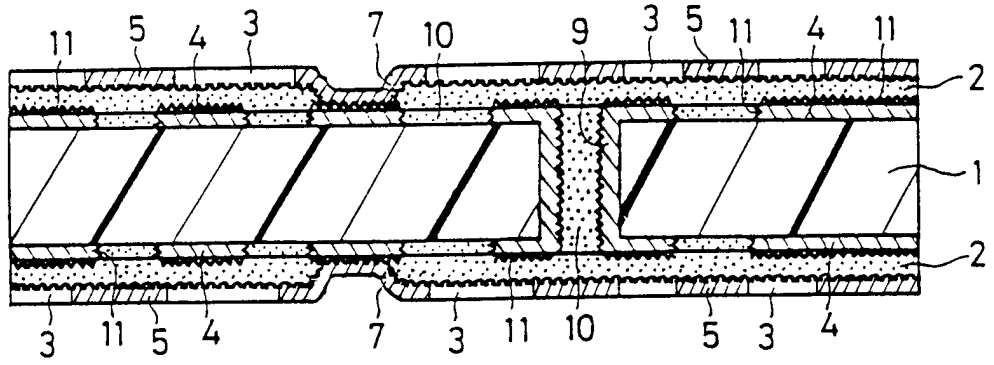
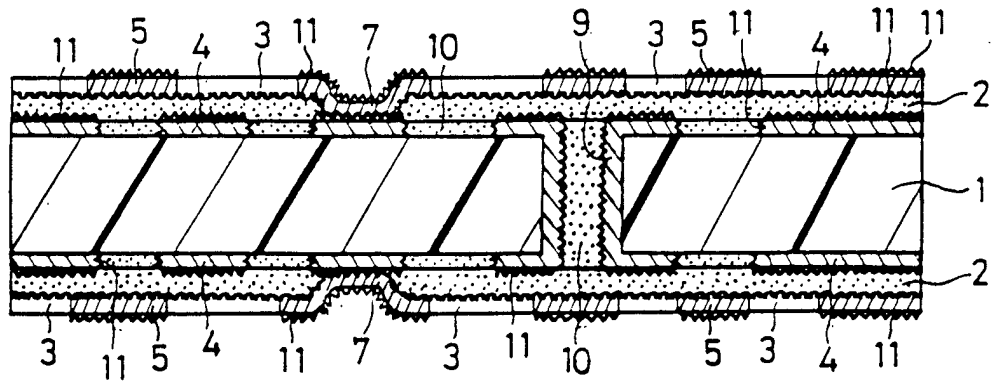
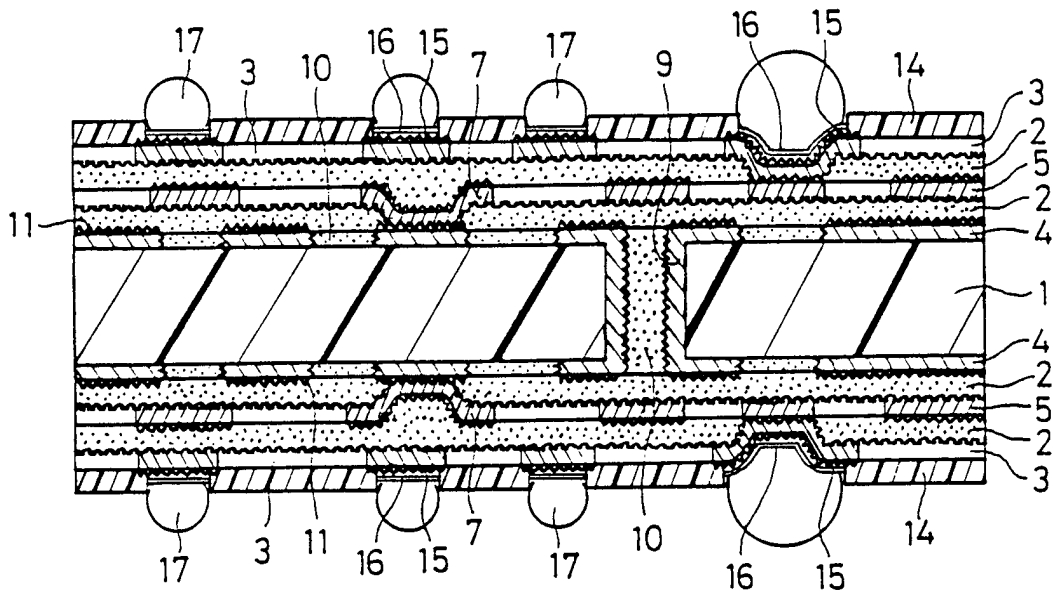


図23



24



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. —
PCT/JP98/01724

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ H05K3/18, 3/38, 3/46, C23C18/24, C09J201/00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁶ H05K3/18, 3/18, 3/46, C23C18/24, C09J201/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 2-188992, A (Ibiden Co., Ltd.), July 25, 1990 (25. 07. 90) (Family: none)</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 2-8283, A (Ibiden Co., Ltd.), January 11, 1990 (11. 01. 90) (Family: none)</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 7-34048, A (Ibiden Co., Ltd.), February 3, 1995 (03. 02. 95) & US, 5519177, A & EP, 625537, A</td> <td>5, 6, 14, 15, 19-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 6-283860, A (Ibiden Co., Ltd.), October 7, 1994 (07. 10. 94) (Family: none)</td> <td>17, 18</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP, 2-188992, A (Ibiden Co., Ltd.), July 25, 1990 (25. 07. 90) (Family: none)	1-25	A	JP, 2-8283, A (Ibiden Co., Ltd.), January 11, 1990 (11. 01. 90) (Family: none)	1-25	A	JP, 7-34048, A (Ibiden Co., Ltd.), February 3, 1995 (03. 02. 95) & US, 5519177, A & EP, 625537, A	5, 6, 14, 15, 19-25	A	JP, 6-283860, A (Ibiden Co., Ltd.), October 7, 1994 (07. 10. 94) (Family: none)	17, 18
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	JP, 2-188992, A (Ibiden Co., Ltd.), July 25, 1990 (25. 07. 90) (Family: none)	1-25															
A	JP, 2-8283, A (Ibiden Co., Ltd.), January 11, 1990 (11. 01. 90) (Family: none)	1-25															
A	JP, 7-34048, A (Ibiden Co., Ltd.), February 3, 1995 (03. 02. 95) & US, 5519177, A & EP, 625537, A	5, 6, 14, 15, 19-25															
A	JP, 6-283860, A (Ibiden Co., Ltd.), October 7, 1994 (07. 10. 94) (Family: none)	17, 18															
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>													
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																
<p>Date of the actual completion of the international search July 2, 1998 (02. 07. 98)</p>		<p>Date of mailing of the international search report July 14, 1998 (14. 07. 98)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>															
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>															

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl^o H05K 3/18, 3/38, 3/46,
 C23C 18/24, C09J 201/00

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl^o H05K 3/18, 3/18, 3/46,
 C23C 18/24, C09J 201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1940-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 2-188992, A (イビデン株式会社), 25. 7月. 1990 (25. 07. 90) (ファミリーなし)	1-25
A	J P, 2-8283, A (イビデン株式会社), 11. 1月. 1990 (11. 01. 90) (ファミリーなし)	1-25
A	J P, 7-34048, A (イビデン株式会社), 3. 2月. 1995 (03. 02. 95) &US, 5519177, A&EP, 625537, A	5, 6, 14, 15, 19-25
A	J P, 6-283860, A (イビデン株式会社), 7. 10月. 1994 (07. 10. 94) (ファミリーなし)	17, 18

C欄の続きにも文献が列举されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 07. 98
 国際調査報告の発送日 14.07.98

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号
 特許庁審査官 (権限のある職員)
 岡田 和加子
 電話番号 03-3581-1101 内線 3425