



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113950871 B

(45) 授权公告日 2024.10.11

(21) 申请号 201980097406.7

(22) 申请日 2019.07.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113950871 A

(43) 申请公布日 2022.01.18

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/026702 2019.07.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/002009 JA 2021.01.07

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社
地址 日本大阪

(72) 发明人 池边茉纪 新田耕司 酒井将一郎

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

专利代理师 赵曦

(51) Int.Cl.
H05K 3/18 (2006.01)
G25D 7/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2011171423 A, 2011.09.01
JP 2012169597 A, 2012.09.06
US 2008257746 A1, 2008.10.23

审查员 余申

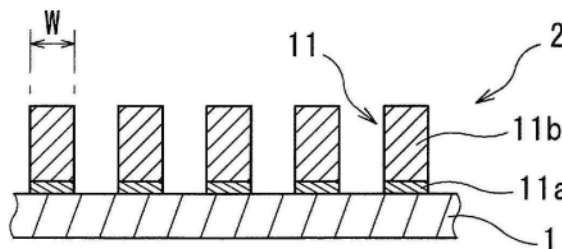
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

印刷布线板及其制造方法

(57) 摘要

本发明的一个方式涉及的印刷布线板具备具有绝缘性的基膜和层叠在所述基膜的至少一面侧的导电图案,所述导电图案中所含的多个布线部的平均宽度为5 μm以上且20 μm以下,所述布线部具有晶种层和镀层,所述镀层包含铜晶面(111)、(200)、(220)和(311),并且由下式(1)求出的所述铜晶面(220)的强度比IR₂₂₀为0.05以上且0.14以下。IR₂₂₀ = I₂₂₀ / (I₁₁₁ + I₂₀₀ + I₂₂₀ + I₃₁₁) …… (1) (式(1)中, I₁₁₁为(111)的X射线衍射强度, I₂₀₀为(200)的X射线衍射强度, I₂₂₀为(220)的X射线衍射强度, I₃₁₁为(311)的X射线衍射强度)。



1. 一种印刷布线板,具备:

具有绝缘性的基膜;和

层叠在所述基膜的至少一面侧的导电图案,

所述导电图案包含多个布线部,

所述多个布线部的平均宽度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,

所述多个布线部具有以铜作为主要成分的晶种层和层叠在所述晶种层上且以铜作为主要成分的镀层,

所述镀层中所含的铜晶粒的平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下,并且所述铜晶粒的标准偏差为 $2.60\mu\text{m}$ 以上且 $9.60\mu\text{m}$ 以下,

所述铜晶粒的晶面包含(111)面、(200)面、(220)面和(311)面,并且

由下式(1)求出的所述(220)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{220} 为0.05以上且0.14以下,且由下式(2)求出的所述(111)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{111} 为0.74以上,

所述晶种层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下,

$$IR_{220} = I_{220} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (1)$$

$$IR_{111} = I_{111} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (2)$$

式(1)和式(2)中, I_{111} 为(111)面的X射线衍射强度, I_{200} 为(200)面的X射线衍射强度, I_{220} 为(220)面的X射线衍射强度, I_{311} 为(311)面的X射线衍射强度。

2. 根据权利要求1所述的印刷布线板,其中,

在所述多个布线部的平均宽度为 $10\mu\text{m}$ 的情况下,所述(220)面的强度比 IR_{220} 为0.08以下。

3. 一种印刷布线板的制造方法,

所述印刷布线板,具备:

具有绝缘性的基膜;和

层叠在所述基膜的至少一面侧的导电图案,

所述导电图案包含多个布线部,

所述多个布线部的平均宽度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,

所述多个布线部具有以铜作为主要成分的晶种层和层叠在所述晶种层上且以铜作为主要成分的镀层,

所述镀层中所含的铜晶粒的平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下,并且所述铜晶粒的标准偏差为 $2.60\mu\text{m}$ 以上且 $9.60\mu\text{m}$ 以下,

所述铜晶粒的晶面包含(111)面、(200)面、(220)面和(311)面,并且

由下式(1)求出的所述(220)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{220} 为0.05以上且0.14以下,且由下式(2)求出的所述(111)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{111} 为0.74以上,

所述晶种层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下,

$$IR_{220} = I_{220} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (1)$$

$$IR_{111} = I_{111} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (2)$$

式(1)和式(2)中, I_{111} 为(111)面的X射线衍射强度, I_{200} 为(200)面的X射线衍射强度, I_{220} 为(220)面的X射线衍射强度, I_{311} 为(311)面的X射线衍射强度,

所述印刷布线板的制造方法包括在具有绝缘性的基膜的至少一面侧通过半加成法形

成导电图案的工序,所述导电图案包含多个布线部,

所述形成导电图案的工序包括:

在所述基膜的所述一面侧层叠以铜作为主要成分的晶种层的工序;

在所述晶种层的表面形成抗蚀剂图案的工序,所述抗蚀剂图案具有所述多个布线部的反转形状;

在所述形成抗蚀剂图案的工序后的所述晶种层的表面层叠镀层的工序,所述镀层以铜作为主要成分;

在所述层叠镀层的工序后除去所述抗蚀剂图案的工序;和

在所述层叠镀层的工序结束后24小时以上后,利用蚀刻除去通过除去所述抗蚀剂图案的工序而露出的晶种层的工序。

4. 根据权利要求3所述的印刷布线板的制造方法,其中,

在所述层叠镀层的工序中使用的镀液中的铜含量为2质量%以上,并且所述镀液含有添加剂。

印刷布线板及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及印刷布线板及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,要求电子设备的高性能化、小型化、轻量化等。与此相伴,要求具有微细化的导电图案的印刷布线板。在此,提出了具有微细化的导电图案的柔性印刷电路基板及其制造方法。该提案涉及密合性非常牢固并且能够利用蚀刻形成高精度电路图案的柔性印刷电路基板及其制造方法,在该柔性印刷电路基板中,在塑料膜的至少单面直接粘合有由铜或以铜作为主要成分的合金形成的铜薄膜,通过控制应进行成膜的塑料膜基板表面的状态、并且优化铜薄膜的成膜条件,从而控制塑料膜与铜薄膜的界面结构以及继续生长的铜薄膜的晶体结构(日本特开2004-31370号公报)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2004-31370号公报

发明内容

[0006] 本公开的印刷布线板具备具有绝缘性的基膜和层叠在所述基膜的至少一面侧的导电图案,所述导电图案包含多个布线部,所述多个布线部的平均宽度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,所述多个布线部具有以铜作为主要成分的晶种层和层叠在所述晶种层上且以铜作为主要成分的镀层,所述镀层中所含的铜晶粒的晶面包含(111)面、(200)面、(220)面和(311)面,并且由下式(1)求出的所述(220)面的X射线衍射强度的强度比 $I_{R_{220}}$ 为0.05以上且0.14以下。

[0007]
$$I_{R_{220}} = I_{220} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (1)$$

[0008] (式(1)中, I_{111} 为(111)面的X射线衍射强度, I_{200} 为(200)面的X射线衍射强度, I_{220} 为(220)面的X射线衍射强度, I_{311} 为(311)面的X射线衍射强度。)

[0009] 本公开的印刷布线板的制造方法是如下的印刷布线板的制造方法:包括在具有绝缘性的基膜的至少一面侧通过半加成法形成导电图案的工序,所述导电图案包含多个布线部,所述形成导电图案的工序包括如下工序:在所述基膜的所述一面侧层叠以铜作为主要成分的晶种层的工序;在所述晶种层的表面形成抗蚀剂图案的工序,所述抗蚀剂图案具有所述多个布线部的反转形状;在所述形成抗蚀剂图案的工序后的所述晶种层的表面上层叠镀层的工序,所述镀层以铜作为主要成分;在所述层叠镀层的工序后除去所述抗蚀剂图案的工序;和在所述层叠镀层的工序结束后24小时以上后利用蚀刻除去通过所述除去抗蚀剂图案的工序而露出的晶种层的工序。

附图说明

[0010] [图1]图1为示出本发明的一个实施方式涉及的印刷布线板的示意性截面图。

[0011] [图2]图2为示出图1的印刷布线板的制造方法中的层叠晶种层的工序的示意性截面图。

[0012] [图3]图3为示出图1的印刷布线板的制造方法中的形成抗蚀剂图案的工序的示意性截面图。

[0013] [图4]图4为示出图1的印刷布线板的制造方法中的层叠镀层的工序的示意性截面图。

[0014] [图5]图5为示出图1的印刷布线板的制造方法中的除去抗蚀剂图案的工序的示意性截面图。

具体实施方式

[0015] [本公开要解决的技术问题]

[0016] 在制作像专利文献1中提出的那样的具有微细化的导电图案的印刷布线板时,与制作以往的印刷布线板的情况相比,有可能产生由制造时的布线部表面的粗糙引起的产品不良。

[0017] 本公开基于这样的情况而完成,其目的在于提供一种在具有微细化的导电图案的印刷布线板中制造时的布线部表面的粗糙小的印刷布线板及其制造方法。

[0018] [本公开的效果]

[0019] 根据本公开,能够提供一种印刷布线板,其即使是具有微细化的导电图案的印刷布线板、也能够减少制造时的布线部表面的粗糙,而且能够提供一种印刷布线板的制造方法,其能够制造作为具有微细化的导电图案的印刷布线板的、布线部表面的粗糙少的印刷布线板。

[0020] [本发明的实施方式的说明]

[0021] 列举本发明的实施方式进行说明。

[0022] 本发明的一个方式涉及的印刷布线板为如下印刷布线板:具备具有绝缘性的基膜和层叠在所述基膜的至少一面侧的导电图案,所述导电图案包含多个布线部,所述多个布线部的平均宽度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,所述多个布线部具有以铜作为主要成分的晶种层和层叠在所述晶种层上且以铜作为主要成分的镀层,所述镀层中所含的铜晶粒的晶面包含(111)面、(200)面、(220)面和(311)面,并且由下式(1)求出的所述(220)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{220} 为0.05以上且0.14以下。

[0023]
$$IR_{220} = I_{220} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (1)$$

[0024] 在此,式(1)中, I_{111} 为(111)面的X射线衍射强度, I_{200} 为(200)面的X射线衍射强度, I_{220} 为(220)面的X射线衍射强度, I_{311} 为(311)面的X射线衍射强度。

[0025] 本发明人进行了深入研究,结果可知,在具有多个布线部的平均宽度为 $20\mu\text{m}$ 以下的微细化的导电图案的印刷布线板中,当蚀刻后的布线部表面粗糙时,会导致外观不良、高频特性劣化等产品不良,这是因为,从布线部的镀层中所含的铜晶粒所含的晶面的易切削取向性的面的部位开始被蚀刻、或者从铜晶粒的粒径小的部位开始被蚀刻,这会导致布线部表面的粗糙。另外,可知在层叠镀层的工序中所需的镀液中所含的添加剂是使铜晶粒的粒径减小的原因之一。该印刷布线板通过减少镀层中所含的铜晶粒的具有易切削取向性的面的构成比率、或者增大铜晶粒的平均粒径,从而减少制造时的布线部表面的粗糙。

[0026] 上述铜晶粒的平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $8\mu\text{m}$ 以下为好。如此,通过上述铜晶粒的平均粒径在上述范围内,能够抑制上述铜晶粒的粒径的不均,能够减少制造时的布线部表面的粗糙。

[0027] 由下式(2)求出的上述(111)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{111} 为0.74以上为好。

[0028] $IR_{111} = I_{111} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (2)$

[0029] 在此,式(2)中的 I_{111} 、 I_{200} 、 I_{220} 、 I_{311} 如关于上述式(1)所定义的。

[0030] 通过上述(111)面的强度比 IR_{111} 为0.74以上,具有易切削取向性的面减少,能够减少制造时的布线部表面的粗糙。

[0031] 在上述多个布线部的平均宽度为 $20\mu\text{m}$ 的情况下,上述铜晶粒的(220)面的强度比 IR_{220} 为0.14以下为好,并且在上述多个布线部的平均宽度为 $15\mu\text{m}$ 的情况下,上述(220)面的强度比 IR_{220} 为0.11以下为好。当在上述多个布线部的平均宽度的条件下(220)面的强度比 IR_{220} 分别为上述数值以下时,具有易切削取向性的面减少,能够减少制造时的布线部表面的粗糙。

[0032] 在上述多个布线部的平均宽度为 $10\mu\text{m}$ 的情况下,上述铜晶粒的(220)面的强度比 IR_{220} 为0.08以下为好。如此,即使上述布线部的平均宽度为 $10\mu\text{m}$,当铜晶粒的(220)面的强度比 IR_{220} 为0.08以下时,具有易切削取向性的面也减少,能够减少制造时的布线部表面的粗糙。

[0033] 另外,本发明的另一方式涉及的印刷布线板的制造方法为如下印刷布线板的制造方法:包括在具有绝缘性的基膜的至少一面侧通过半加成法形成导电图案的工序,所述导电图案包含多个布线部,所述形成导电图案的工序包括如下工序:在所述基膜的所述一面侧层叠以铜作为主要成分的晶种层的工序;在所述晶种层的表面形成抗蚀剂图案的工序,所述抗蚀剂图案具有所述多个布线部的反转形状;在所述形成抗蚀剂图案的工序后的所述晶种层的表面层叠镀层的工序,所述镀层以铜作为主要成分;在所述层叠镀层的工序后除去所述抗蚀剂图案的工序;和在所述层叠镀层的工序结束后24小时以上后利用蚀刻除去通过所述除去抗蚀剂图案的工序而露出的晶种层的工序。

[0034] 本发明人进行了深入研究,结果可知,在具有多个布线部的平均宽度为 $20\mu\text{m}$ 以下的微细化的导电图案的印刷布线板中,当蚀刻后的布线部表面粗糙时,会导致外观不良、高频特性劣化等产品不良,这是因为,从布线部的镀层中所含的铜晶粒所含的晶面的具有易切削取向性的面的部位开始被蚀刻、或者从铜晶粒的粒径小的部位开始被蚀刻,这会导致布线部表面的粗糙。另外,可知在层叠镀层的工序中所需的镀液中所含的添加剂是使铜晶粒的粒径减小的原因之一。该印刷布线板通过在除去抗蚀剂图案的工序后、在层叠镀层的工序结束后24小时以上后进行蚀刻工序,从而减少镀层中所含的铜晶粒的具有易切削取向性的面的构成比率、或者增大铜晶粒的平均粒径,由此能够减少制造时的布线部表面的粗糙。

[0035] 优选在上述层叠镀层的工序中使用的镀液中的铜含量为2质量%以上、并且上述镀液含有添加剂。通过上述镀液中的铜含量为2质量%以上,能够供给镀敷所需的铜离子。另外,通过上述镀液含有添加剂,能够实现镀敷表面的光泽化和平滑化。

[0036] 需要说明的是,在本公开中,多个布线部的“平均宽度”是指将各布线部的与长度方向垂直的截面中的最大宽度进行平均而得到的值。“主要成分”是指按质量换算含量最大

的成分,例如是指含量为50质量%以上的成分。“平均粒径”是指铜晶粒的二次粒径的平均值,定义为由利用激光衍射法测定的累积分布计算出的中值粒径(D_{50})。

[0037] [本发明的实施方式的详细内容]

[0038] 以下,参照附图对本发明的实施方式涉及的印刷布线板和印刷布线板的制造方法进行详细说明。

[0039] [印刷布线板]

[0040] 图1的印刷布线板具备具有绝缘性的基膜1和层叠在基膜1的一面侧的导电图案2,并且导电图案2包含多个布线部11。多个布线部11具有以铜作为主要成分的晶种层11a和层叠在晶种层11a上的以铜作为主要成分的镀层11b。多个布线部11的平均宽度W为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0041] 以铜作为主要成分的镀层11b中所含的铜晶粒的晶面包含(111)面、(200)面、(220)面和(311)面,并且由下式(1)求出的上述(220)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{220} 为0.05以上且0.14以下。

[0042] $IR_{220} = I_{220} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (1)$

[0043] <基膜>

[0044] 基膜1以合成树脂作为主要成分,并且具有电绝缘性。基膜1为用于形成导电图案2的基材层。基膜1可以具有挠性。在基膜1具有挠性的情况下,该印刷布线板可用作柔性印刷布线板。

[0045] 作为上述合成树脂,可列举例如聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、液晶聚合物、氟树脂等。

[0046] 在该印刷布线板为柔性印刷布线板的情况下,作为基膜1的平均厚度的下限,优选为 $5\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m}$ 。另一方面,作为基膜1的平均厚度的上限,优选为 $50\mu\text{m}$,更优选为 $40\mu\text{m}$ 。当基膜1的平均厚度低于上述下限时,有可能基膜1的绝缘强度不足。反之,当基膜1的平均厚度超过上述上限时,有可能该印刷布线板不必要地过厚、或者有可能挠性不足。在此,基膜的平均厚度是指利用测厚仪对基膜测定10个点并进行平均而得到的值。

[0047] <导电图案>

[0048] 导电图案2为由具有导电性的材料形成的层,并且包含多个布线部11。多个布线部11例如为形成线圈图案的布线。另外,导电图案2可以包含除多个布线部11以外的例如焊盘部等图案。

[0049] 导电图案2具有层叠在基膜1的一个面上的晶种层11a和层叠在晶种层11a的一个面(与和基膜1的层叠面相反侧的面)上的镀层11b。晶种层11a和镀层11b可以不隔着其它层并按照该顺序直接层叠。导电图案2为晶种层11a和镀层11b的双层结构体。

[0050] <晶种层>

[0051] 晶种层11a为用于在基膜1的一面侧实施电镀的镀层形成用金属层。作为在基膜1的一个面上层叠晶种层11a的方法,没有特别限制,能够采用例如蒸镀法、溅射法等公知的方法。另外,晶种层11a可以为在基膜1的一个面上涂布含有金属粒子的油墨、并使金属粒子烧结而得到的金属粒子的烧结层。晶种层11a的主要成分为与基膜1的密合性高并且适合作为镀敷起始表面的铜。作为除铜以外的金属,可列举例如镍、金、银、钨、钼、锡、钴、铬、铁、锌等。作为晶种层11a的平均厚度,从防止在面内方向上产生裂缝、并且提高蚀刻除去效率的

观点考虑,例如能够设定为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下左右。

[0052] <镀层>

[0053] 镀层11b通过电镀而形成。镀层11b的主要成分为铜。铜的导电性高、比较便宜,并且由于晶种层11a的主要成分为铜,因此能够得到与晶种层11a的高密合性。从比较便宜并且容易调节厚度等观点考虑,镀层11b优选通过使用含有添加剂的硫酸铜镀浴的电镀而形成。

[0054] 镀层11b中所含的铜晶粒的晶面包含(111)面、(200)面、(220)面和(311)面。由下式(1)求出的上述(220)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{220} 为0.05以上且0.14以下。

[0055] $IR_{220} = I_{220} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (1)$

[0056] 上述(220)面的强度比 IR_{220} 的下限为0.05,优选为0.08。另一方面,上述(220)面的强度比 IR_{220} 的上限为0.14,优选为0.11。当上述(220)面的强度比 IR_{220} 低于上述下限时,有可能在布线部中产生缺陷。反之,当上述(220)面的强度比 IR_{220} 超过上述上限时,有可能制造时的布线部表面粗糙。

[0057] 镀层11b的平均厚度根据制作何种导电图案而设定,没有特别限制,例如能够设定为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0058] <布线部>

[0059] 多个布线部11以线状且基本相同的形状形成。如上所述,多个布线部11的平均宽度W的下限为 $5\mu\text{m}$,优选为 $6\mu\text{m}$ 。另一方面,如上所述,多个布线部11的平均宽度W的上限为 $20\mu\text{m}$,优选为 $18\mu\text{m}$ 。当上述平均宽度W低于上述下限时,有可能不容易制造多个布线部11。反之,当上述平均宽度W超过上述上限时,有可能难以得到所期望的布线密度。

[0060] 上述铜晶粒的平均粒径的下限优选为 $0.2\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\mu\text{m}$,进一步优选为 $1.5\mu\text{m}$ 。另一方面,如上所述,上述铜晶粒的平均粒径的上限优选为 $8\mu\text{m}$,更优选为 $6\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 。如此,当上述铜晶粒的平均粒径低于上述下限时,有可能平均粒径产生不均,布线部表面粗糙。反之,当上述铜晶粒的平均粒径超过上述上限时,有可能在布线部中产生缺陷。

[0061] 由下式(2)求出的上述铜晶粒的(111)面的X射线衍射强度的强度比 IR_{111} 优选为0.74以上,更优选为0.75以上,进一步优选为0.79以上。

[0062] $IR_{111} = I_{111} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \cdots \cdots (2)$

[0063] 如此,通过上述(111)面的强度比 IR_{111} 为上述数值范围,能够抑制上述铜晶粒的粒径的不均,能够减少多个布线部11表面的粗糙。

[0064] 在多个布线部11的平均宽度W为 $20\mu\text{m}$ 的情况下,上述铜晶粒的(220)面的强度比 IR_{220} 为0.14以下为好,并且在布线部11的平均宽度W为 $15\mu\text{m}$ 的情况下,上述(220)面的强度比 IR_{220} 为0.11以下为好。当在上述多个布线部11的平均宽度W为特定的值的条件下(220)面的强度比 IR_{220} 为上述数值以下时,能够减少多个布线部11表面的粗糙。

[0065] 在多个布线部11的平均宽度W为 $10\mu\text{m}$ 的情况下,上述铜晶粒的(220)面的强度比 IR_{220} 为0.08以下为好。如此,即使多个布线部11的平均宽度W为 $10\mu\text{m}$,当铜晶粒的(220)面的强度比 I_{220} 为0.08以下时,也能够减少多个布线部11表面的粗糙。

[0066] [印刷布线板的制造方法]

[0067] 接着,参照图2-图5对图1的印刷布线板的制造方法的一例进行说明。

[0068] 该印刷布线板的制造方法包括如下工序:在具有绝缘性的基膜1的一面侧通过半加成法形成包含多个布线部11的导电图案2的工序(形成导电图案的工序)。上述形成导电图案的工序包括如下工序:在基膜1的一面侧层叠以铜作为主要成分的晶种层11a的工序(层叠晶种层的工序);在上述层叠晶种层的工序中层叠的晶种层11a的表面形成具有多个布线部11的反转形状的抗蚀剂图案R的工序(形成抗蚀剂图案的工序);在上述形成抗蚀剂图案的工序后的晶种层11a的表面层叠以铜作为主要成分的镀层11b的工序(层叠镀层的工序);在上述层叠镀层的工序后除去上述抗蚀剂图案R的工序(除去抗蚀剂图案的工序);和在上述层叠镀层的工序结束后24小时以上后,利用蚀刻除去通过上述除去抗蚀剂图案的工序而露出的晶种层11a的工序(蚀刻工序)。

[0069] 在上述形成导电图案的工序中,首先,在基膜1的一个面的大致整个面上层叠晶种层11a(图2),然后在晶种层11a的表面形成具有布线部11的反转形状的抗蚀剂图案R(图3)。接着,在上述形成抗蚀剂图案的工序后的晶种层11a表面上的未层叠抗蚀剂图案R的区域中层叠镀层11b(图4),然后剥离除去抗蚀剂图案R(图5),在上述层叠镀层的工序结束后24小时以上后,利用蚀刻除去通过除去抗蚀剂图案R而露出的晶种层11a的露出部分,由此形成多个布线部11(图1)。

[0070] (层叠晶种层的工序)

[0071] 在上述层叠晶种层的工序中,如图2所示,在基膜1的一个面的大致整个面上层叠用于实施电镀的镀层形成用晶种层11a(金属层)。作为在上述层叠晶种层的工序中层叠晶种层11a的方法,没有特别限制,可列举例如蒸镀法、溅射法等。另外,在上述层叠晶种层的工序中,也可以通过在基膜1的一个面的大致整个面上涂布含有金属粒子的油墨、并使该金属粒子烧结,从而在基膜1的一个面上层叠金属粒子的烧结层。作为晶种层11a的主要成分,优选与基膜1的密合性高并且适合作为镀敷起始表面的铜。关于除铜以外的金属,可列举例如镍、金、银、钨、钼、锡、钴、铬、铁、锌等。

[0072] (形成抗蚀剂图案的工序)

[0073] 在上述形成抗蚀剂图案的工序中,首先,在上述层叠晶种层的工序中层叠的晶种层11a的表面的大致整个面上形成光致抗蚀剂膜。该光致抗蚀剂膜由通过感光而聚合物的键合增强从而在显影液中的溶解性降低的负性抗蚀剂组合物、或者通过感光而聚合物的键合减弱从而在显影液中的溶解性增大的正性抗蚀剂组合物形成。

[0074] 在上述形成抗蚀剂图案的工序中,首先,例如通过液态抗蚀剂组合物的涂布和干燥、或者通过在室温下不具有流动性的干膜抗蚀剂的热压接,在晶种层11a的表面形成上述光致抗蚀剂膜。

[0075] 接着,在上述形成抗蚀剂图案的工序中,使用光掩膜等对上述光致抗蚀剂膜选择性地曝光,由此在上述光致抗蚀剂膜中形成可溶于显影液的部分和不溶于显影液的部分。接着,使用显影液冲洗掉上述光致抗蚀剂膜的溶解性高的部分,由此形成如图3所示具有与多个布线部11的形成区域对应的开口的抗蚀剂图案R。

[0076] (层叠镀层的工序)

[0077] 在上述层叠镀层的工序中,如图4所示,在晶种层11a的表面层叠镀层11b。在上述层叠镀层的工序中,在晶种层11a的表面中的未层叠抗蚀剂图案R的区域(与抗蚀剂图案R的开口对应的区域)中层叠镀层11b。

[0078] 在上述层叠镀层的工序中使用的金属为铜。铜的导电性高、比较便宜,并且由于晶种层11a的主要成分为铜,因此能够得到与晶种层11a的高密合性。作为除铜以外的金属,可列举镍、银等。由于在上述层叠镀层的工序中使用的金属为铜,因此从比较便宜且容易调节镀层11b的厚度等观点考虑,优选使用含有添加剂的硫酸铜镀浴进行电镀。

[0079] 在层叠镀层的工序中使用的镀液的铜含量为2质量%以上。通过上述镀液中的铜含量为2质量%以上,能够供给镀敷所需的铜离子。本实施方式中的添加剂包含抑制剂、光亮剂和流平剂。利用上述添加剂,上述镀液能够形成凹凸少、均匀且表面活性高的铜覆膜。作为本实施方式中的抑制剂,可使用例如聚亚烷基二醇化合物等化合物。抑制剂具有形成被膜的作用。作为本实施方式中的光亮剂,可使用例如3-巯基丙磺酸、双(3-磺基丙基)二硫化物二钠盐等化合物。光亮剂具有形成界面络合物的作用。作为本实施方式中的流平剂,可使用例如苯并噻唑等化合物。流平剂具有实现镀层表面的平滑化的作用。

[0080] (除去抗蚀剂图案的工序)

[0081] 在上述除去抗蚀剂图案的工序中,如图5所示,通过将抗蚀剂图案R从晶种层11a上剥离而除去抗蚀剂图案R。具体而言,将上述层叠镀层的工序后的具有基膜1、晶种层11a、镀层11b和抗蚀剂图案R的层叠体(图4)浸渍在剥离液中,由此利用剥离液而使抗蚀剂图案R膨胀。由此,在抗蚀剂图案R与晶种层11a之间产生排斥力,抗蚀剂图案R从晶种层11a上剥离。作为该剥离液,能够使用公知的剥离液。

[0082] (蚀刻工序)

[0083] 在上述蚀刻工序中,利用蚀刻除去通过除去抗蚀剂图案R而露出的晶种层11a的露出部分。蚀刻在上述层叠镀层的工序后经过24小时以上后进行。在该蚀刻中使用侵蚀形成晶种层11a和镀层11b的金属的蚀刻液。通过除去该晶种层11a,如图1所示,在基膜1的一面侧形成多个布线部11。

[0084] [其它实施方式]

[0085] 本次公开的实施方式在所有方面应当认为是例示而非限制性的。本发明的范围不限于上述实施方式的构成,而是由权利要求表示,旨在包含在与权利要求等同的含义和范围内的全部变更。

[0086] 例如,在上述实施方式中,对在基膜的一面侧层叠导电图案的构成进行了说明,但是该印刷布线板可以在基膜的两面侧层叠一对导电图案。另外,该印刷布线板的制造方法可以在基膜的两面侧形成一对导电图案。

[0087] 实施例

[0088] 以下,通过实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0089] [No. 1]

[0090] 准备由平均厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜(钟渊株式会社制造的“Apical NPI”)形成的基膜。在该基膜的一面侧通过半加成法形成包含多个(1000条)布线部的导电图案(形成导电图案的工序)。具体而言,首先,将在水中分散有铜纳米粒子的铜纳米粒子分散液涂布在基膜的一个面上,并进行烧结,由此在基膜的一个面上层叠由铜纳米粒子的烧结体形成的平均厚度为 $0.3\mu\text{m}$ 的晶种层(层叠晶种层的工序)。接着,在上述层叠晶种层的工序中层叠的晶种层的表面的大致整个面上通过热压接丙烯酸类干膜抗蚀剂而层叠光致抗蚀剂膜。然后,使用光掩膜对上述光致抗蚀剂膜选择性地曝光,由此在上述光致抗蚀剂膜中形成

可溶于显影液的部分和不溶于显影液的部分。接着,使用显影液冲洗掉上述光致抗蚀剂膜的溶解性高的部分,由此形成具有与多个布线部的形成区域对应的开口的抗蚀剂图案(形成抗蚀剂图案的工序)。

[0091] 接着,在形成抗蚀剂图案后的晶种层的表面实施电镀铜,由此层叠平均厚度为 $10\mu\text{m}$ 的镀层(层叠镀层的工序)。上述电镀铜在下述条件下进行。

[0092] 加入到镀浴中的镀液的组成:硫酸铜五水合物 100g/L 、硫酸 200g/L 、氯 45mg/L 、添加剂(BSC10-A2(石原化学公司制造) 2mL/L 、BSC10-B(石原化学公司制造) 1.5mL/L 、BSC10-C(石原化学公司制造) 6mL/L)

[0093] 镀浴温度: 25°C

[0094] 阳极:不溶性阳极

[0095] 接着,使用剥离液除去抗蚀剂图案(除去抗蚀剂图案的工序),利用X射线衍射装置(Malven-Panalytical公司制造)测定镀层中所含的铜晶粒的(111)面、(200)面、(220)面和(311)面的各自的X射线衍射强度 I_{111} 、 I_{200} 、 I_{220} 、 I_{311} 。另外,利用扫描电子显微镜(日立高新技术公司制造)测定铜晶粒的平均粒径。

[0096] (X射线衍射测定)

[0097] 测定条件为如下所述。

[0098] 装置:EMPYREAN(Malven-Panalytical公司制造)

[0099] 使用的X射线:Cu-K α 射线线聚焦

[0100] 激发条件: 45kV 40mA

[0101] 入射光学系统:反射镜

[0102] 狭缝: $1/2$

[0103] 掩膜: 10mm

[0104] 试样台:X-Y-Z

[0105] 光接收光学系统:平板准直器 0.27

[0106] 扫描方法: θ - 2θ 扫描 2θ 扫描

[0107] 测定范围: $2\theta=15^{\circ}$ - 100°

[0108] 入射角: 1°

[0109] 步幅: 0.03°

[0110] 累积时间: 1秒

[0111] 接着,利用蚀刻除去通过除去抗蚀剂图案而露出的晶种层的露出部分(蚀刻工序),从而制造了No.1的印刷布线板。将No.1的印刷布线板的多个布线部的平均宽度示于表1中。

[0112] 利用电子显微镜(日立高新技术公司制造)拍摄No.1的印刷布线板的布线部上表面。在拍摄得到的图像中确认布线部表面的不良检出数量。将结果示于表1中。

[0113] [No.2]

[0114] 在上述除去抗蚀剂图案的工序后,在上述层叠镀层的工序后经过24小时后进行X射线衍射测定和平均粒度测定,然后进行蚀刻工序,除此以外,与No.1的印刷布线板同样地制造了No.2的印刷布线板。将No.2的印刷布线板的多个布线部的平均宽度示于表1中。

[0115] 利用电子显微镜拍摄No.2的印刷布线板的布线部上表面。在拍摄得到的图像中确

认布线部表面的不良检出数量。将结果示于表1中。

[0116] [No.3-No.5]

[0117] 除了在上述层叠镀层的工序后经过的时间以外,与No.2的印刷布线板同样地制造了No.3-No.5的印刷布线板。将No.3-No.5的印刷布线板的上述经过时间和多个布线部的平均宽度示于表1中。

[0118] 利用电子显微镜拍摄No.3-No.5的印刷布线板的布线部上表面。在拍摄得到的图像中确认布线部表面的的不良检出数量。将结果示于表1中。

[0119] [表1]

		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	
在层叠镀层的工序后经过的时间[小时]		0	24	30	40	48	
铜晶粒	平均粒径[μm]	0.0094	0.2	1.0	1.5	1.5	
	标准偏差[μm]	0.23	2.60	5.40	9.60	9.60	
强度比	IR220	0.22	0.14	0.11	0.08	0.08	
	IR111	0.69	0.74	0.75	0.79	0.79	
	IR311	0.05	0.07	0.08	0.08	0.08	
	IR200	0.03	0.05	0.06	0.05	0.05	
图像识别评价	布线部 平均宽度 [μm]	5	C	B	A	S	S
		8	C	B	A	S	S
		10	B	A	S	S	S
		15	B	A	S	S	S
		20	A	S	S	S	S

[0121] <印刷布线板的品质>

[0122] (铜晶粒)

[0123] “平均粒径”是指铜晶粒的二次粒径的平均值,定义为由利用激光衍射法测定的累积分布计算出的中值粒径(D₅₀)。

[0124] (强度比)

[0125] 根据归属于上述铜晶粒的(111)面、(200)面、(220)面和(311)面的各自的X射线衍射强度I₁₁₁、I₂₀₀、I₂₂₀、I₃₁₁,利用下式(1)-(4)求出各强度比IR。

[0126] $IR_{220} = I_{220} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \dots\dots (1)$

[0127] $IR_{111} = I_{111} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \dots\dots (2)$

[0128] $IR_{311} = I_{311} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \dots\dots (3)$

[0129] $IR_{200} = I_{200} / (I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}) \dots\dots (4)$

[0130] (图像识别评价)

[0131] 根据利用电子显微镜拍摄所制造的印刷布线板的布线部的上表面而得到的图像,确认印刷布线板的不良检出数量(图像识别评价)。图像识别评价按照以下标准评级。将结果示于表1中。在此,印刷布线板的不良检出数量为对虽然检测出变色不良、但是在利用立体显微镜确认时未观察到变色的部分的数量进行计数而得到的数量。需要说明的是,不良为布线部表面的粗糙。

[0132] 评价S:不良检出数量为1个/m²以下

[0133] 评价A:不良检出数量大于1个/m²且为100个/m²以下

[0134] 评价B:不良检出数量大于100个/m²且为1000个/m²以下

[0135] 评价C:不良检出数量大于1000个/m²

[0136] <评价结果>

[0137] 表1示出了:在No.1的印刷布线板中,随着布线部的平均宽度变窄,不良检出数量增加。与此相对,在No.2-No.5的印刷布线板中,对于所有的布线部的平均宽度,与No.1的印刷布线板相比,不良检出数量减少。其中,No.4、No.5的印刷布线板在所有的布线部的平均宽度中图像识别评价为S评价。这表明:随着在层叠镀层的工序后直至进行蚀刻之前的时间经过,(220)面的强度比IR₂₂₀(构成比率)减少,并且铜晶粒的平均粒径变大,这使不良检出数量减少,即使布线部表面的粗糙减少。

[0138] 附图标记

[0139] 1 基膜

[0140] 2 导电图案

[0141] 11 布线部

[0142] 11a 晶种层

[0143] 11b 镀层

[0144] R 抗蚀剂图案。

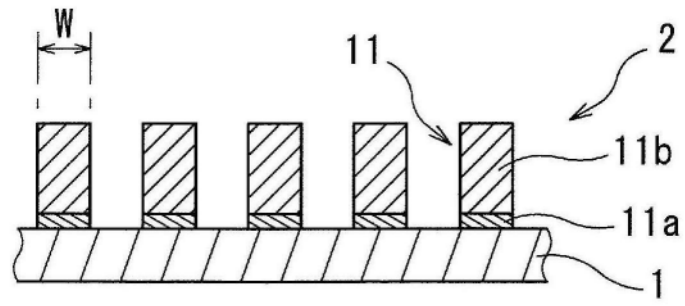


图1

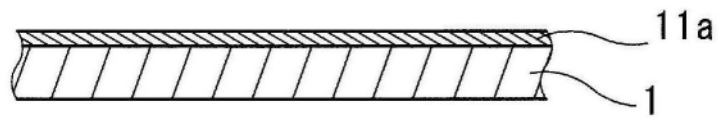


图2

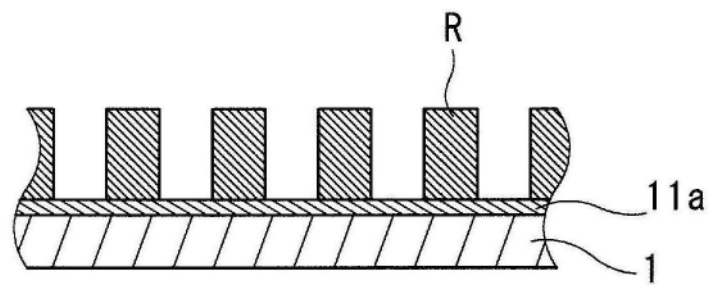


图3

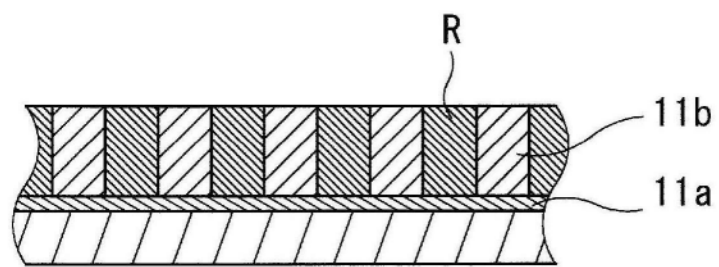


图4

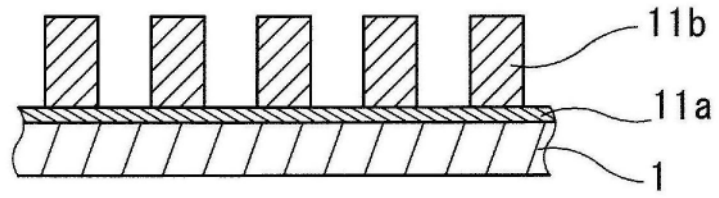


图5