



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116209791 A

(43) 申请公布日 2023.06.02

(21) 申请号 202180061938.2

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2021.09.09

专利代理师 陈建全

(30) 优先权数据

2020-153096 2020.09.11 JP

(51) Int.Cl.

G25D 5/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/033172 2021.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/054873 JA 2022.03.17

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京

(72) 发明人 东之崎庆 岩下健一 小野敬司

成田真生 满仓一行 鸟羽正也

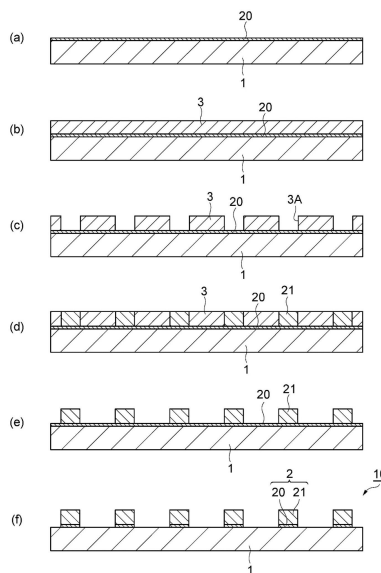
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

制造配线基板的方法及配线基板

(57) 摘要

本发明公开有一种制造配线基板的方法,其包括:对在开口内露出的金属层的表面通过与规定的前处理温度的前处理液的接触而进行前处理的工序;及在金属层上通过电解镀敷来形成铜镀层的工序。抗蚀剂层及前处理液,以进行曝光及显影之前的抗蚀剂层浸渍于前处理液时的抗蚀剂层的质量变化率成为-2.0质量%以上的方式来选择。质量变化率为通过式:质量变化率(质量%) = {(W1-W0)/W0} × 100算出的值。W1为将具有抗蚀剂层3及铜箔的层叠体在前处理温度的前处理液中浸渍30分钟之后的抗蚀剂层的质量。



1. 一种制造配线基板的方法,其依次包括:
在设置于支撑体上的金属层上形成抗蚀剂层的工序;
通过所述抗蚀剂层的曝光及显影,将包括供所述金属层露出的开口的图案形成于所述抗蚀剂层的工序;
对在所述开口内露出的所述金属层的表面通过与规定的前处理温度的前处理液的接触而进行前处理的工序;及
在所述金属层上通过电解镀敷来形成铜镀层的工序,
所述抗蚀剂层及所述前处理液,以进行曝光及显影之前的所述抗蚀剂层浸渍于所述前处理液时的所述抗蚀剂层的质量变化率成为-2.0质量%以上的方式来选择,所述质量变化率为通过下述式算出的值,
$$\text{质量变化率(质量\%)} = \{(W1-W0)/W0\} \times 100$$

W0为浸渍于所述前处理液之前的所述抗蚀剂层的质量,W1为将具有所述抗蚀剂层及覆盖所述抗蚀剂层的单面整体的铜箔的层叠体在所述前处理温度的所述前处理液中浸渍30分钟之后的所述抗蚀剂层的质量。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,
所述前处理液为酸性前处理液。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,
所述前处理液包含醇。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,
所述金属层的表面的算术表面粗糙度Ra为0.20~0.30 μm 。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,
所述电解镀敷层包括宽度5~20 μm 的线状部。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中,
所述金属层为通过无电解镀敷而设置于所述支撑体上的层。
7. 一种配线基板,其具备:
支撑体;及
配线,具有设置于所述支撑体上的金属层及形成于该金属层上的铜镀层,所述金属层的所述铜镀层侧的表面的平均高度Rc为0.7~1.3 μm ,
在所述铜镀层内观测到的黑色部分的数量在所述配线宽度每1 μm 为8个以下。

制造配线基板的方法及配线基板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造配线基板的方法及配线基板。

背景技术

[0002] 为了满足电子设备的小型化、轻型化、高速化的要求,构成电子设备的配线基板需要备具有微小宽度的配线。作为形成具有微小宽度的配线的方法,广泛利用半加成(SAP)法及改良型半加成(MSAP)法(专利文献1)。这些方法通常包括在金属层上通过电解镀敷来形成铜镀层的工序。

[0003] 以往技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2004-6773号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的技术课题

[0007] 在作为种子层的金属层上通过电解镀敷来形成铜镀层的情况下,在金属层与铜镀层的界面附近的铜镀层内,有时观测到具有小于 $0.3\mu\text{m}$ 的宽度的微小的黑色部分。估计该黑色部分为微小的空隙。由于黑色部分为极其微小的空隙,因此不容易影响配线自身的特性,但是随着配线宽度的进一步微小化,若微小的空隙多,则铜镀层与金属层的密合性有可能不足。

[0008] 本发明的一方面涉及一种如下方法:在利用包括在金属层上通过电解镀敷来形成铜镀层的方法来制造配线基板的情况下,抑制在金属层与铜镀层的界面附近产生微小的黑色部分。

[0009] 用于解决技术课题的手段

[0010] 本发明的一方面涉及一种制造配线基板的方法,该方法依次包括:在设置于支撑体上的金属层上形成抗蚀剂层的工序;通过所述抗蚀剂层的曝光及显影,将包括供所述金属层露出的开口的图案形成于所述抗蚀剂层的工序;对在所述开口内露出的所述金属层的表面通过与规定的前处理温度的前处理液的接触而进行前处理的工序;及在所述金属层上通过电解镀敷来形成铜镀层的工序。所述抗蚀剂层及所述前处理液,以进行曝光及显影之前的所述抗蚀剂层浸渍于所述前处理液时的所述抗蚀剂层的质量变化率成为 -2.0 质量%以上的方式来选择。所述质量变化率为通过下述式算出的值,

[0011] 质量变化率(质量%) = $\{(W1-W0)/W0\} \times 100$

[0012] $W0$ 为浸渍于所述前处理液之前的所述抗蚀剂层的质量, $W1$ 为将具有所述抗蚀剂层及覆盖所述抗蚀剂层的单面整体的铜箔的层叠体在所述前处理温度的所述前处理液中浸渍30分钟之后的所述抗蚀剂层的质量。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本发明的一方面,提供一种如下方法:在利用包括在金属层上通过电解镀敷

来形成铜镀层的方法来制造配线基板的情况下,抑制在金属层与铜镀层的界面附近产生微小的黑色部分。

附图说明

[0015] 图1是表示制造配线基板的方法的一例的剖视图。

[0016] 图2是对金属层与铜镀层的界面附近的电子显微镜图像进行二值化的图像的例子。

具体实施方式

[0017] 本发明并不限于以下的例子。

[0018] 图1是表示制造配线基板的方法的一例的剖视图。图1所示的方法依次包括:在板状的支撑体1的一侧主面上形成金属层20的工序;在金属层20上形成抗蚀剂层3的工序;通过抗蚀剂层3的曝光及显影,将包括供金属层20露出的开口3A的图案形成于抗蚀剂层3的工序;对在开口3A内露出的金属层20的表面通过与规定的前处理温度的前处理液的接触而进行前处理的工序;在金属层20上通过电解镀敷来形成铜镀层21的工序;去除抗蚀剂层3以露出金属层20中未被铜镀层21覆盖的部分的工序;及去除所露出的部分的金属层20以形成具备具有金属层20及铜镀层21的配线2和支撑体1的配线基板10的工序。

[0019] 支撑体1的设置于金属层20的一侧的最表层通常主要由绝缘层构成。作为支撑体1的最表层设置的绝缘层例如可以为如增层的绝缘树脂层。支撑体1可以包括与配线2连接的配线。支撑体1可以包括由多个预浸体(Prepreg)形成的层叠板即绝缘基板。

[0020] 金属层20为作为用于电解镀敷的种子层而发挥功能的层。金属层20例如可以为通过无电解镀敷而形成的金属镀层、如铜箔的金属箔、通过溅镀等蒸镀而形成的层或金属烧结层。金属烧结层为通过对含有金属粒子的涂膜进行加热以烧结金属粒子而形成的层。构成金属层20的金属例如可以包括选自铜、金、银、钨、钼、锡、钴、铬、铁及锌组成的组的至少1种金属。金属层20可以为单层,也可以由2层以上构成。金属层20的厚度例如可以为 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。

[0021] 金属层20的与支撑体1相反侧的表面的算术表面粗糙度 R_a 可以为 $0.20 \sim 0.30 \mu\text{m}$ 。金属层20的与支撑体1相反侧的表面的平均高度 R_c 可以为 $0.7 \sim 1.3 \mu\text{m}$ 。若算术表面粗糙度 R_a 和/或平均高度 R_c 在该范围内,则在减少铜镀层中的黑色部分的观点而言,容易获得更优异的效果。

[0022] 关于抗蚀剂层3,能够由根据如后述由前处理液中的浸渍而引起的质量变化率从通常用于形成配线的感光性抗蚀剂材料中进行选择的材料形成。抗蚀剂层3的厚度例如可以为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0023] 用于形成抗蚀剂层3的抗蚀剂材料例如可以为感光性树脂组合物,该感光性树脂组合物包含粘合剂聚合物、具有烯属不饱和键的光聚合性化合物及光聚合引发剂。

[0024] 粘合剂聚合物例如可以为包含(甲基)丙烯酸苄酯或其衍生物、苯乙烯或苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸烷基酯及(甲基)丙烯酸作为单体单元的共聚物。

[0025] 作为构成粘合剂聚合物的(甲基)丙烯酸苄酯衍生物的具体例,可以举出4-甲基苄基(甲基)丙烯酸酯、4-乙基苄基(甲基)丙烯酸酯、4-叔丁基苄基(甲基)丙烯酸酯、4-甲氧基

苄基(甲基)丙烯酸酯、4-乙氧基苄基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基苄基(甲基)丙烯酸酯及4-氯苄基(甲基)丙烯酸酯。

[0026] 作为构成粘合剂聚合物的苯乙烯衍生物的具体例,可以举出乙烯基甲苯、对甲基苯乙烯及对氯苯乙烯。

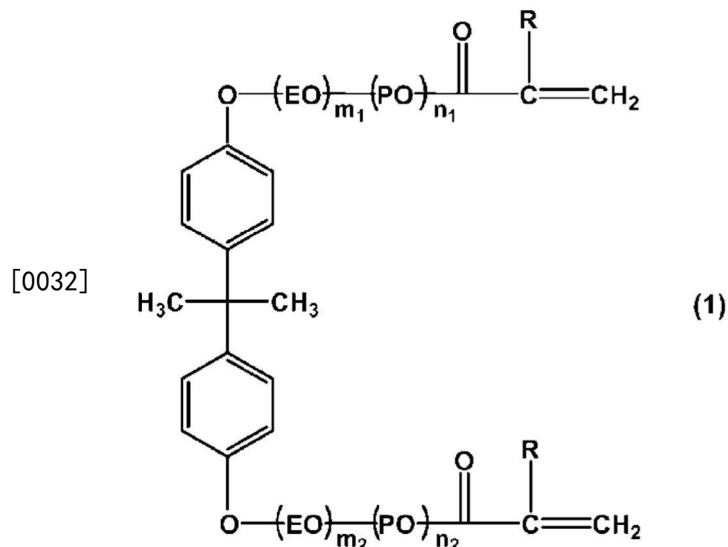
[0027] 构成粘合剂聚合物的(甲基)丙烯酸烷基酯可以由(甲基)丙烯酸和直链状或支链状的碳原子数1~12的脂肪族醇形成的酯化合物。脂肪族醇的碳原子数可以为1~8或1~4。作为(甲基)丙烯酸烷基酯的具体例,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0028] 源自粘合剂聚合物中的(甲基)丙烯酸苄酯或其衍生物的单体单元的比例以粘合剂聚合物的质量为基准,可以为50~80质量%、50~75质量%、50~70质量%或50~65质量%。源自粘合剂聚合物中的苯乙烯或苯乙烯衍生物的单体单元的比例以粘合剂聚合物的质量为基准,可以为5~40质量%或5~35质量%。源自粘合剂聚合物中的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体单元的比例以粘合剂聚合物的质量为基准,可以为1~20质量%、1~15质量%、1~10质量%或1~5质量%。源自粘合剂聚合物中的(甲基)丙烯酸的单体单元的比例以粘合剂聚合物的质量为基准,可以为5~30质量%、5~25质量%或10~25质量%。

[0029] 粘合剂聚合物的重均分子量(Mw)可以为20000~150000、30000~100000、40000~80000或40000~60000。在此所述的重均分子量表示通过凝胶渗透色谱法(GPC)求出的标准聚苯乙烯换算值。

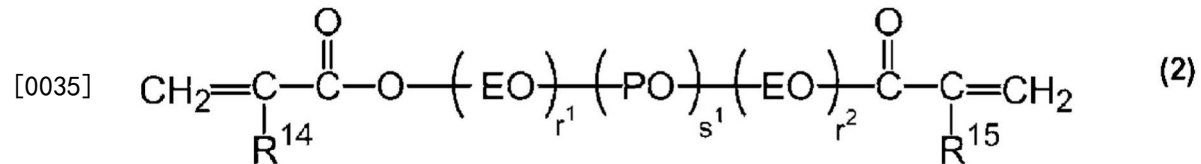
[0030] 粘合剂聚合物的酸值(mgKOH/g)可以为13~78、39~65或52~62。在此所述的酸值表示中和1g粘合剂聚合物所需的氢氧化钾的量(mg)。

[0031] 作为具有烯属不饱和键的光聚合性化合物的具体例,可以举出双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物、氢化双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物、聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、氨基酯单体、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯及三羟甲基丙烷(甲基)丙烯酸酯。这些可以单独使用或组合使用2种以上。双酚A类二(甲基)丙烯酸酯化合物例如可以为下述通式(1)所表示的化合物。



[0033] 式(1)中,R分别独立地表示氢原子或甲基。EO及PO分别表示氧亚乙基及氧亚丙基。 m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 分别独立地表示0~40, m_1+m_2 为1~40, n_1+n_2 为0~20。EO、PO中的任一个可以在酚性羟基侧。 m_1 、 m_2 、 n_1 及 n_2 分别表示EO或PO的数量。可以组合 m_1+m_2 平均为5以下的化合物和 m_1+m_2 平均为6~40的化合物。

[0034] 聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯可以为下述式(2)所表示的化合物。作为具有烯属不饱和键的光聚合性化合物,可以组合双酚A类二(甲基)丙烯酸酯化合物和下述式(2)所表示的化合物。



[0036] 式(2)中, R^{14} 及 R^{15} 分别独立地表示氢原子或甲基,EO及PO与上述的含义相同, s^1 表示1~30, r^1 及 r^2 分别表示0~30, r^1+r^2 为1~30。作为式(2)所表示的化合物的市售品的例子,可以举出 R^{14} 及 R^{15} 为甲基、 $r^1+r^2=4$ (平均值)、 $s^1=12$ (平均值)的乙烯基化合物(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制、产品名称:FA-023M)。

[0037] 作为光聚合引发剂的具体例,可以举出二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米氏酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1及2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙酮-1等芳香族酮;2-乙基蒽醌、菲醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-苯并蒽醌、2-苄基蒽醌、2,3-二苄基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌(Phenanthrenequinone)、2-甲基1,4-萘醌及2,3-二甲基蒽醌等醌类;安息香甲醚、安息香乙醚及安息香苯醚等安息香醚化合物;安息香、甲基安息香及乙基安息香等安息香化合物;苄基二甲基缩酮等苄基衍生物、2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体及2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体等2,4,5-三芳基咪唑二聚体;9-苯基吡啶及1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物;N-苯基甘氨酸;N-苯基甘氨酸衍生物;以及香豆素类化合物。这些可以单独使用或组合使用2种类以上。光聚合引发剂可以包含2,4,5-三芳基咪唑二聚体、尤其可以包含2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体。

[0038] 感光性树脂组合物中的粘合剂聚合物的含量相对于粘合剂聚合物及光聚合性化合物的合计量100质量份,可以为40~80质量份、45~75质量份或50~70质量份。感光性树脂组合物中的光聚合引发剂的含量相对于粘合剂聚合物及光聚合性化合物的合计量100质量份,可以为0.01~5质量份、0.1~4.5质量份或1~4质量份。

[0039] 感光性树脂组合物根据需要可以包含其他成分。作为其他成分的例子,可以举出具有能够聚合阳离子的环状醚基的光聚合性化合物、阳离子聚合引发剂、增感剂、孔雀绿等染料、三溴甲基苯基砷、隐色结晶紫等光显色剂、热显色抑制剂、对甲苯磺酰胺等增塑剂、颜料、填充剂、消泡剂、阻燃剂、稳定剂、密合性赋予剂、流平剂、剥离促进剂、抗氧化剂、香料、显影剂及热交联剂。其他成分的含量相对于粘合剂聚合物及光聚合性化合物的合计量100质量份,分别可以为0.01~20质量份左右。

[0040] 感光性树脂组合物中的粘合剂聚合物、光聚合性化合物及光聚合引发剂的合计的含量相对于感光性树脂组合物中除了溶剂以外的成分的合计质量,可以为90~100质量%或95~100质量%。

[0041] 为了形成抗蚀剂层3,可以将包含感光性树脂组合物的抗蚀剂膜层叠于金属层20上,也可以将包含溶剂的感光性树脂组合物涂布于金属层20上,并从涂膜去除溶剂。

[0042] 通过对抗蚀剂层3的一部分进行曝光,并对曝光后的抗蚀剂层3进行显影,从而形成具有包括开口3A的图案的抗蚀剂层3。关于曝光及显影,能够通过本领域技术人员所知晓的通常的方法进行。通过经由光罩的曝光来形成包括供金属层20露出的开口3A的微细的图案。用于显影的显影液可以为如碳酸钠水溶液的碱性水溶液。

[0043] 接着,在开口3A内露出的金属层20的表面通过与规定的前处理温度的前处理液的接触而被前处理。例如,通过将具备支撑体1、金属层20及具有图案的抗蚀剂层3的中间结构体浸渍于调整成规定的前处理温度的前处理液中,能够对金属层20的表面进行前处理。前处理温度根据前处理液的种类等适当设定即可,但是例如可以在20~50℃的范围内。前处理液中的浸渍时间例如可以为1~8分钟。

[0044] 关于前处理液,能够根据如后述基于抗蚀剂层3的前处理液中的浸渍的质量变化率从通常用作电解镀敷的前处理液中进行选择。前处理液可以为酸性,也可以包含醇。醇的含量以前处理液的质量为基准,可以为0.2~5质量%。

[0045] 前处理液例如可以为酸性水溶液,该酸性水溶液包含酸成分、电解镀敷用添加剂及还原剂。

[0046] 酸成分可以为有机酸、无机酸或这些组合,作为其具体例,可以举出硫酸;甲磺酸及丙磺酸等烷磺酸;羟乙磺酸及丙醇磺酸等烷醇磺酸;柠檬酸、酒石酸及甲酸等羧酸。这些能够单独使用1种或组合使用2种以上。前处理液中的酸成分的浓度以前处理液的体积为基准,可以为10~300g/L或50~200g/L。

[0047] 电解镀敷用添加剂例如可以为聚醚化合物、有机硫化合物或这些组合。作为聚醚化合物的例子,可以举出聚乙二醇、聚丙二醇及其衍生物。有机硫化合物为有时称为光亮剂(Brightner)的铜镀析出促进剂,作为其例,可以举出3-巯基丙烷磺酸及双(3-磺丙基)二硫二钠盐。前处理液中的添加剂的浓度以前处理液的体积为基准,可以为0.1~10000mg/L。

[0048] 作为还原剂的例子,可以举出次磷酸盐、亚磷酸盐(phosphite)、二甲基胺硼烷、三甲基胺硼烷、胂衍生物、氢化硼盐、醛化合物(例如福马林、乙醛酸)、三氯化钛、儿茶酚、间苯二酚、氢醌、抗坏血酸盐、苯二胺及次膦酸衍生物。这些可以单独使用1种或组合使用2种以上。前处理液中的还原剂的浓度以前处理液的体积为基准,可以为0.0001~0.1mol/L。

[0049] 前处理液可以进一步包含表面活性剂,该表面活性剂选自烷基苯磺酸盐及具有乙炔基的化合物等。前处理液可以包含羧酸或烷磺酸、选自盐酸、硫酸、磷酸及硝酸的无机酸、烷基苯磺酸盐及具有乙炔基的化合物。此时,羧酸及烷磺酸的含量以前处理液的体积为基准,可以为5~50g/L或10~20g/L,无机酸的含量以前处理液的体积为基准,可以为1~20g/L或2~10g/L。

[0050] 烷基苯磺酸盐为具有苯环和与苯环键合的烷基及磺酸基的磺酸化合物的盐。烷基的碳原子数可以为10~16。烷基苯磺酸盐可以为钠盐、钾盐或三乙醇胺盐。作为烷基苯磺酸盐的具体例,可以举出线性十二烷基苯磺酸钠。烷基苯磺酸盐的含量以前处理液的体积为

基准,可以为0.5~20g/L。

[0051] 作为具有乙炔基的化合物的表面活性剂的市售品的例子,可以举出Surfynol 104、Surfynol 440及Surfynol 465(产品名称、Nissin Chemical Industry Co., Ltd.制)。具有乙炔基的化合物的含量以前处理液的体积为基准,可以为0.1~5g/L或0.3~1g/L。

[0052] 前处理液可以包含分散剂。分散剂可以为包含源自马来酸的单体单元的聚合物,作为其市售品的例子,可以举出MALIALIM AKM-0531(产品名称、NOF CORPORATION制)。分散剂的含量以前处理液的体积为基准,可以为0.1~5g/L或0.3~1g/L。

[0053] 抗蚀剂层3及前处理液,以进行曝光及显影之前的抗蚀剂层3浸渍于前处理液时的抗蚀剂层3的质量变化率成为-2.0质量%以上的方式来选择。其中,质量变化率为通过下述式算出的值,

[0054] 质量变化率(质量%) = $\{(W1-W0)/W0\} \times 100$

[0055] 。W0为浸渍于前处理液之前的抗蚀剂层3的质量,W1为将具有抗蚀剂层3及覆盖抗蚀剂层3的单面整体的铜箔的层叠体在前处理温度的前处理液中浸渍30分钟之后的所述抗蚀剂层3的质量。该质量变化率反映了在抗蚀剂层3浸渍于前处理液中的期间,从抗蚀剂层3溶出至前处理液中的成分的量与被抗蚀剂层3吸收的前处理液的量的平衡的值。根据本发明人等的见解,在如该质量变化率成为-2.0质量%以上的抗蚀剂层3与前处理液的组合的情况下,可以明显地抑制铜镀层22中产生微细的黑色部分。从相同的观点考虑,质量变化率可以为-1.0质量%以上或-0.5质量%以上。从抑制配线2的剥离的观点考虑,质量变化率可以为3.0质量%以下。能够考虑构成抗蚀剂层3的各成分在前处理液中的溶解性等来选择抗蚀剂层3及前处理液,以使质量变化率在规定的范围内。

[0056] 在经前处理的金属层20的表面上通过电解镀敷来形成填充开口3A的铜镀层21。之后,从金属层20剥离抗蚀剂层3。通过抗蚀剂层3的剥离而露出的部分的金属层20利用蚀刻等通常的方法来去除。其结果,形成由残留于支撑体1上的金属层20和金属镀层21构成的配线2。

[0057] 电解镀敷层21及配线2可以包括线状部,其宽度可以为5~20 μm 。换言之,配线2的线/空间(L/S)可以为5 $\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ 。根据本发明的方法,即使为这种微细的配线,也几乎不会产生如配线的剥离及脱落的缺陷。

[0058] 通过以上工序所制造的配线基板10具备:支撑体1;及配线2,具有设置于支撑体1上的金属层20和形成于金属层20上的铜镀层21。在铜镀层21内观测到的黑色部分的数量可以在与配线2的支撑体1的主面平行的宽度每1 μm 为8个以下。在此所述的黑色部分的数量表示通过扫描式电子显微镜观察到的具有小于0.3 μm 的最大宽度的黑色部分的数量。

[0059] 实施例

[0060] 本发明并不限于以下实施例。

[0061] 1. 材料

[0062] 前处理液

[0063] 作为用于在电解镀敷之前对种子层进行前处理的前处理液,准备了包含醇的酸性前处理液A(醇含量:0.7质量%)及前处理液B(醇含量:0.6质量%)和纯水。

[0064] 抗蚀剂膜

[0065] 准备了电路形成用感光性抗蚀剂膜A及抗蚀剂膜B(均为Showa Denko Materials

Co.,Ltd.制)。这些感光性抗蚀剂膜的厚度为25 μ m。

[0066] 由前处理液中的浸渍而引起的抗蚀剂膜的质量变化

[0067] 准备50mm见方、厚度0.45mm的印刷线路板用覆铜层叠板,并测定了各覆铜层叠板的质量。使用层压机(LAMI CORPORATION INC.制,GK-13DX),将抗蚀剂膜A或抗蚀剂膜B层压于各覆铜层叠板的两面上,从而形成了包括抗蚀剂膜和覆盖抗蚀剂膜的单面整体的覆铜层叠板的铜箔的层叠体。层压温度为110 $^{\circ}$ C,层压速度为1.4m/min,层压压力为0.5MPa。测定了覆铜层叠板及抗蚀剂膜的合计质量。通过从所测定的质量减去各覆铜层叠板的质量来求出抗蚀剂膜(抗蚀剂层)的初始质量W0。

[0068] 接着,将层压有抗蚀剂膜的覆铜层叠板在40 $^{\circ}$ C的前处理液A、45 $^{\circ}$ C的前处理液B或25 $^{\circ}$ C的纯水中浸渍30分钟。通过在烘箱中在70 $^{\circ}$ C下加热30分钟来干燥浸渍后的覆铜层叠板及抗蚀剂膜。测定了干燥后的覆铜层叠板及抗蚀剂膜的合计质量。通过从所测定的干燥后的质量减去各覆铜层叠板的质量来求出前处理液中的浸渍后的抗蚀剂膜(抗蚀剂层)的质量W1。通过以下式算出由前处理液中的浸渍而引起的抗蚀剂膜(抗蚀剂层)的质量变化率(%)。

[0069] 质量变化率(%) = $\{(W1-W0)/W0\} \times 100$

[0070] 2. 配线形成

[0071] 采用表1所示的抗蚀剂膜及前处理液的组合,并按照以下步骤形成了配线。

[0072] 绝缘树脂层的形成

[0073] 准备了50mm见方、厚度0.45mm的印刷线路板用覆铜层叠板(Showa Denko Materials Co.,Ltd.)及绝缘树脂层形成用绝缘材料(Ajinomoto Build up Film GX-92、Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制)。绝缘材料具有支撑膜、设置于支撑膜上的绝缘性的固性树脂膜及保护膜。从绝缘材料剥离保护膜,并将所露出的固性树脂膜载置于覆铜层叠板上。通过使用压制式真空层压机(MVLP-500、meiki co.,ltd.制)压制所载置的固性树脂膜来压接于覆铜层叠板上。压制条件为压制的热板温度80 $^{\circ}$ C、抽真空时间20秒钟、压制时间60秒钟、气压4kPa以下、压力0.4MPa。之后,通过在烘箱中在180 $^{\circ}$ C下加热30分钟且接着在190 $^{\circ}$ C下加热60分钟来将固性树脂膜固化,从而在覆铜层叠板的铜箔上形成了绝缘树脂层。

[0074] 接着,将由绝缘树脂层及覆铜层叠板形成的层叠体依次在湿溶液(Atotech Japan公司制、Swelling Securigant)500mL/L与NaOH3g/L的混合水溶液中在80 $^{\circ}$ C下浸渍15分钟、在室温的纯水中浸渍2分钟、在除胶渣液(Atotech Japan公司制、Compact CP)640mL/L与NaOH40g/L的混合水溶液中在80 $^{\circ}$ C下浸渍20分钟、在50 $^{\circ}$ C的纯水中浸渍2分钟、在酸性溶液(Atotech Japan公司制、Reduction Securigant)100mL/L与98%硫酸50mL/L的混合水溶液中在40 $^{\circ}$ C下浸渍5分钟、在室温的纯水中浸渍1分钟。通过除胶渣液中的浸渍,使绝缘树脂层的表面粗化。

[0075] 种子层的形成

[0076] 将由粗化的绝缘树脂层及覆铜层叠板形成的层叠体依次在无电解镀敷用酸性前处理用试药(C.Uyemura&Co.,Ltd.制、产品名称:MCD-PL)的50mL/L水溶液中在40 $^{\circ}$ C下浸渍5分钟、在40 $^{\circ}$ C的纯水中浸渍1分钟、在室温的纯水中浸渍1分钟、在10%硫酸水溶液中在室温下浸渍1分钟、在室温的纯水中浸渍1分钟、在预浸(pre-dip)用试药(C.Uyemura&Co.,Ltd.制、产品名称:MDP-2)与硫酸的混合水溶液(MDP-2浓度:10mL/L、95%硫酸:1mL/L)中在室温

下浸渍2分钟、在活化剂用试药(C.Uyemura&Co.,Ltd.制、产品名称:MAT-SP)与NaOH的混合液(MAT-SP浓度:50mL/L、NaOH:1.6g/L)中在40℃下浸渍5分钟、在室温的纯水中浸渍1分钟、在还原剂(Reducer)用试药(C.Uyemura&Co.,Ltd.制、产品名称:MRD-2-C、MAB-4-C、MAB-4-A)的混合液(MRD-2-C浓度:10mL/L、MAB-4-C浓度:50mL/L、MAB-4-A浓度:10mL/L)中在35℃下浸渍3分钟、在纯水中浸渍1分钟、在加速剂用试药(C.Uyemura&Co.,Ltd.制、产品名称:MEL-3A)的50mL/L水溶液中在室温下浸渍1分钟、在无电解镀敷用试药(C.Uyemura&Co.,Ltd.制、产品名称:PEA-6A、PEA-6-B-2X、PEA-6-C、PEA-6-D、PTA-6-E)与甲醛的混合液(PEA-6A浓度:100mL/L、PEA-6-B-2X浓度:50mL/L、PEA-6-C浓度14mL/L、PEA-6-D浓度:15mL/L、PEA-6-E浓度50mL/L、甲醛浓度:5mL/L)中在36℃下浸渍15分钟、在纯水中浸渍1分钟。通过包括这些浸渍处理的无电解镀敷而形成金属层作为种子层。通过在150℃的烘箱中加热30分钟来对所形成的种子层进行了退火。在实施例2的情况下,通过在绝缘树脂层上层叠铜箔而形成了种子层。使用激光显微镜测定了种子层的与绝缘树脂层相反侧的表面的算术表面粗糙度Ra及平均高度Rc(JIS B0601:2013(ISO 4287:1997,Amd.1:2009))。

[0077] 抗蚀剂层的形成

[0078] 使用层压机(LAMI CORPORATION INC.制、GK-13DX),在种子层上层压抗蚀剂膜A或抗蚀剂膜B。层压温度为110℃,层压速度为1.4m/min,层压压力为0.5MPa。层压后,放置30分钟,并使用光刻机(Mikasa Corporation制、ML-320FSAT)、带通滤波器(Asahi Spectra Co.,Ltd.制、HB0405)及负型光罩对抗蚀剂膜进行了曝光。曝光量为45mJ/cm²。曝光后,放置30分钟,剥离抗蚀剂膜的保护膜,并使用1.0%碳酸钠水溶液进行显影,从而形成了具有图案的抗蚀剂层,该图案具有供种子层露出的宽度10μm的线状的开口。关于显影,通过使用超高压旋转显影装置(Blue Ocean Technology.,Ltd.制),将显影液喷射100秒钟,接着将纯水作为冲洗液喷射100秒钟来进行。显影温度为30℃,转速为500rpm,喷射压力为0.18MPa,喷雾喷嘴头的移动距离为7.2cm,喷雾喷嘴头的移动速度为10cm/s。

[0079] 前处理

[0080] 将由种子层、抗蚀剂层及覆铜层叠板形成的层叠体浸渍于40℃的前处理液A、45℃的前处理液B或室温(25℃)的纯水中。之后,将由种子层、抗蚀剂层及覆铜层叠板形成的层叠体依次在50℃的纯水中浸渍1分钟、在25℃的纯水中浸渍1分钟、在25℃的10%硫酸水溶液中浸渍1分钟。

[0081] 电解镀敷

[0082] 将前处理后的层叠体浸渍于电解镀敷液中,并在25℃下以10A/dm²的电流密度进行10分钟的条件,在种子层上形成了电解镀敷层。之后,将具备具有种子层及铜镀层的配线的层叠体在纯水中在室温下浸渍1分钟。作为电解镀敷液,使用了包含硫酸铜5水合物的120g/L、96%硫酸220g/L的水溶液7.3L、盐酸0.25mL、Top Lucina NSV-1(产品名称、OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO.,LTD.制)92mL、Top Lucina NSV-2(产品名称、OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO.,LTD.制)11.5mL及Top Lucina NSV-3(产品名称、OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO.,LTD.制)23mL的混合液。

[0083] 3.评价

[0084] 黑色部分

[0085] 使用聚焦离子束装置(Hitachi High-Tech Corporation.制、MI4050)对所形成的

配线进行加工,从而制作了具有露出种子层与电解镀敷层的界面附近的截面的试验片。使用扫描式电子显微镜(Hitachi High-Tech Corporation.制、SU8200),以倍率50000倍拍摄了试验片的截面中的种子层与电解镀敷层的界面附近的8处。对所获得的截面照片进行二值化,仅使存在于无电解铜镀及电解铜镀的层之间的微小的黑色部分成为黑色,并记录了黑色部分的数量。图2是对电子显微镜图像进行二值化的图像的一例。算出界面方向上的宽度每1 μm 的黑色部分的数量。为了二值化,使用了图像编辑软体ImageJ。在表1中示出8处观察位置中的黑色部分的数量平均值。

[0086] 配线形成性

[0087] 观察配线,确认了10个配线中是否有配线的脱落或配线的剥离。

[0088] [表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例
种子层	种类	无电解镀敷	铜箔	无电解镀敷	无电解镀敷	无电解镀敷	无电解镀敷
	表面粗糙度 Ra (μm)	0.25	0.20	0.35	0.25	0.25	0.25
	平均高度 Rc (μm)	1.02	0.70	1.39	1.02	1.02	1.02
[0089] 抗蚀剂膜		A	A	A	B	A	A
前处理液 (醇含量, wt%)		A (0.7)	A (0.7)	A (0.7)	A (0.7)	B (0.6)	纯水
抗蚀剂膜 质量变化 (wt%)		+1.5	+1.5	+1.5	+1.9	+1.1	-3.3
黑色部分的数量 (个/ μm)		2.8	2.2	4.2	2.0	2.5	12.1
配线的脱落及剥离		无	无	无	无	无	无

[0090] 如表1所示,确认到通过选择如将抗蚀剂膜浸渍于前处理液时的抗蚀剂膜的质量变化率成为-2.0质量%以上的前处理液及抗蚀剂膜的组合,可以有效地抑制在种子层(金属层)与电解镀敷层的界面附近产生黑色部分。

[0091] 符号说明

[0092] 1-支撑体,2-配线,3-抗蚀剂层,20-金属层,21-铜镀层,10-配线基板。

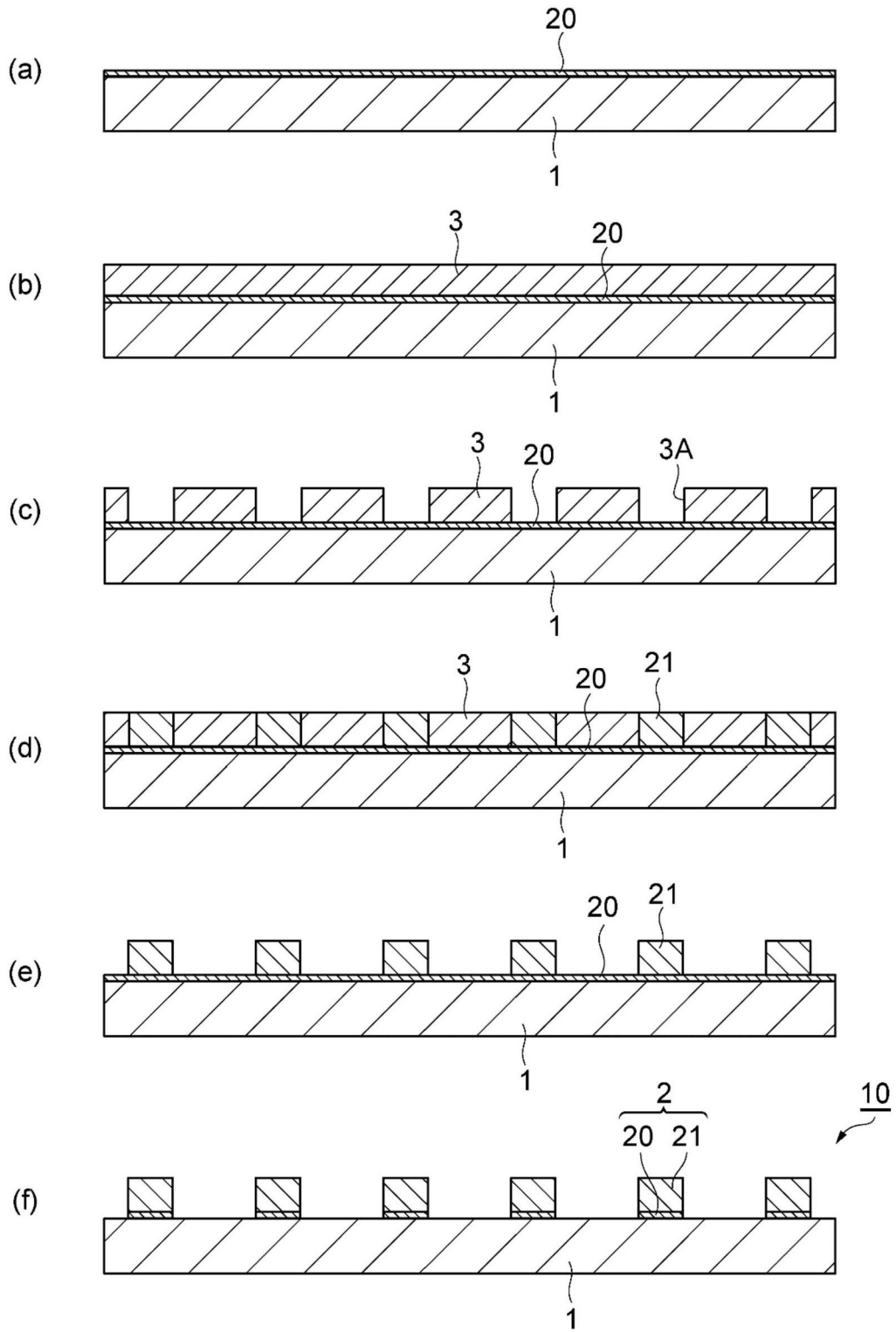


图1

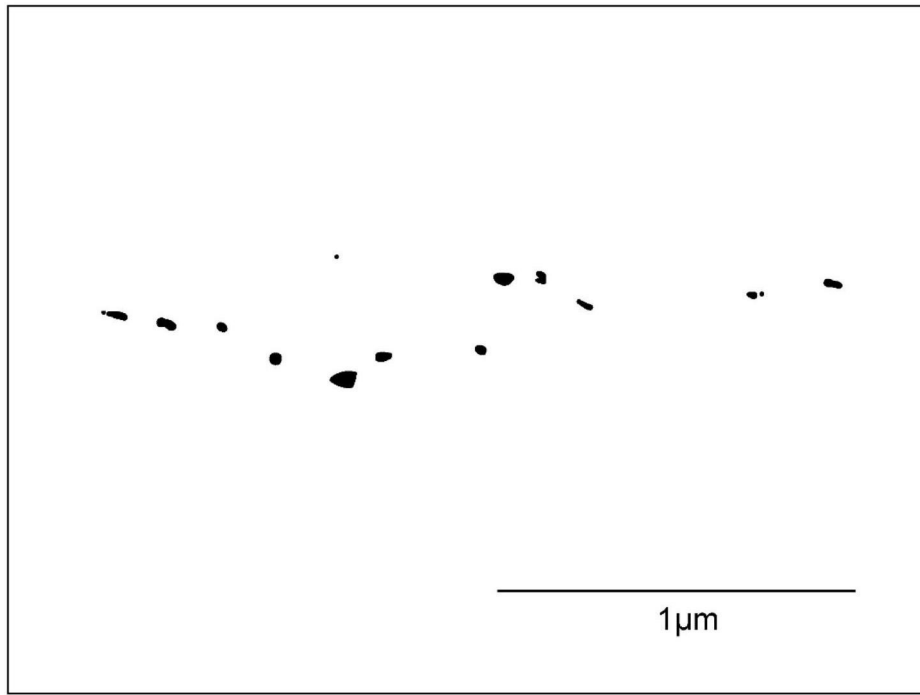


图2