分割案

公告本

I249979

申請日期	87.10.14.
案號	(由087117076分割)
類別	H05K 3/46

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	多層印刷電路板
	日文	多層プリント配線板
二、發明 創作人	姓名	1.淺井 元雄 2.島田 憲一 3.野田 宏太 4.苅谷 隆 5.瀨川 博史
	國籍	均日本
	住、居所	1.日本國岐阜縣揖斐郡揖斐川町北方1-1揖斐電股份有限公司 2.日本國岐阜縣揖斐郡揖斐川町北方1-1揖斐電股份有限公司 3.日本國岐阜縣揖斐郡揖斐川町北方1-1揖斐電股份有限公司 4.日本國岐阜縣揖斐郡揖斐川町北方1-1揖斐電股份有限公司 5.日本國岐阜縣揖斐郡揖斐川町北方1-1揖斐電股份有限公司
三、申請人	姓名（名稱）	日商揖斐電股份有限公司
	國籍	日本
	住、居所（事務所）	日本國岐阜縣大垣市神田町二丁目1番地
	代表人 姓名	遠藤 優

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有 □無主張優先權
日本	1997年10月14日	特願平9-280499	☑有 □無主張優先權
日本	1997年12月10日	特願平9-340180	☑有 □無主張優先權
日本	1997年12月10日	特願平9-340182	☑有 □無主張優先權
日本	1998年3月17日	特願平10-67065	☑有 □無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　寄存日期：　　，寄存號碼：

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 1 ）

技術領域

本發明係關於一種使用來作為實裝IC晶片之封裝基板等之多層印刷電路板及其製造方法，尤其係關於一種可很容易實現電路高密度化，而且產生熱循環於貫通孔或其周邊部分不會引起龜裂等之多層印刷電路板。

本發明提案一種即使在高溫多濕的環境下或熱循環之條件下，為確保路經孔與貫通孔之良好電氣接觸，所使用之多層印刷電路板用貫通孔充填樹脂組成物。

技術背景

一般，於兩面多層印刷電路板中之核心基板(以下，僅稱「基板」)，係形成一種用以電氣連接表面與裏面之貫通孔。但，此貫通孔之存在當進行電路設計時，會成為死角，阻礙電路高密度化之因素之一。

對此，以往為減少此死角，乃揭示如下技術：

① 在特開平 9-8424 號公報中，於貫通孔充填樹脂，粗化此樹脂的表面，而於此粗化面形成實裝墊面。

② 於特開平 2-196494 號公報中，於貫通孔充填導電糊，溶解除去被覆著貫通孔之電鍍膜，以形成無空域貫通孔。

③ 於特開平 1-143292 號公報中，於貫通孔內充填導電糊，施予電鍍銅以形成被覆糊之電鍍膜。

④ 於特開平 4-92496 號公報中，在含有貫通孔內壁之基板表面全域進行無電解電鍍，例如形鍍銅膜後，在貫通孔內充填導電性材料(導電糊)，以鍍銅膜被覆呈該導電性材料封入貫通孔內。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 2 ）

然而，上述各習知技術有如下之問題。

① 在如特開平 9-8424 號公報所記載之兩面多層印刷電路板中，為確保充填於貫通孔內之樹脂與實裝墊片密接，其樹脂表面必須粗化處理，又，樹脂與金屬因熱膨脹率不同，熱循環會使貫通孔上之導體層剝離，或發生龜裂。

② 在特開平 2-196494 號公報中，在層間樹脂絕緣層之貫通孔上方的位置，若以雷射光形成路經用開口，因導電糊會從其開口露出，而致侵蝕導電糊中之樹脂成分。

③ 如記載於特開平 1-143292 號公報中之印刷電路板，因導電糊直接接觸樹脂基板之貫通孔內壁，故吸濕時，金屬離子易從壁面擴散至基板內部，成為該金屬離子擴散 mmigration)之原因，而在導體層與貫通孔間引起短路。

④ 如記載於特開平 4-92496 號公報中之印刷電路板，因貫通孔之導體層與導電材料之密接很差，在此等之間會產生空隙。若於導電性材料與貫通孔之間發生空隙，在高溫多濕條入下使用，空隙中滯留之空氣或水，會引起貫通孔上之導體層剝離，或發生龜裂。

在如此之印刷電路板中，有時會使形成於基板之貫通孔與路經孔接續。如此之情況下，一般，於貫通孔之周邊會使稱為陸域之墊片突出，介由此墊片部分而與路經孔進行接觸。但，此墊片係突出設於貫通孔之外周，常造成阻礙，例如成為鄰接之貫通孔相互間的節距過大的原因。因此，造成電路之高密度化或貫通孔間隔的狹小化受阻。

對此，以往具有高密度電路功能，例如於特開平 6-275959

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 3 ）

號公報中揭示貫通孔充填充填材，於其上設導體層，此導層形成路經孔之多層印刷電路板。又，於特開平 5-243728 號公報中，揭示一種技術，係於貫通孔充填導電糊而硬化後，研磨基板表面後，形成覆蓋貫通孔之導體層，在此導體層上搭載表面實裝零件。

若依此等之習知技術，的確可於貫通孔上連接表面實裝零件，並謀求電路或貫通孔之高密度化，但有如下之問題。

⑤ 在特開平 6-275959 號公報中具體舉出之感光性樹脂作為充填材，充填於貫通孔之多層印刷電路板，若曝露於如加壓蒸煮試驗(Pressure Cooker Test)之嚴苛高溫多濕條件下，在此充填材與導體層之間會發生剝離，無法得到形成於此導體層上之路經孔與貫通孔之連接信賴性。

⑥ 揭示於特開平 5-243728 號公報之技術，並無關於加高(Buidup)多層印刷電路板之技術，且不是活用加高法可達成之原本高密度電路功能至最大限。

本發明係為解決上述習知技術之課題，主要目的在於提案一種可很容易實現電路高密度化之多層印刷電路板與其製造方法。

本發明之另一目的在於提案一種多層印刷電路板之構造，其係防止貫通孔充填材與導體層之剝離、或導體電路與層間樹脂絕緣層之剝離及龜裂發生，並防止充填材中之金屬離子擴散、防止因雷射先引起之充填材侵蝕等。

又，本發明之再另一目的在於：不使在高溫多濕條件下之貫通孔與路經孔之電氣接續信賴性條件，實現在 buildup

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 4 ）

多層印刷電路板中之貫通孔間隔及電路之高密度化。

本發明之另一目的係提案一種多層印刷電路板之構造，其係用以確保即使基板多層化，此基板內部之內層電路與基板兩面之加高多層電路層的電氣連接。

本發明之再另一目的在於提案一種為充填於如此之多層印刷電路板之貫通孔，所使用之樹脂組成物的構成。

發明之揭示

本發明為一種多層印刷電路板，係於設有貫通孔構成之基板上，介由層間樹脂絕緣膜而形成導體電路，並且該貫通孔係具有被充填材充塞之構造，其特徵在於：前述貫通孔之內壁被粗化。

又，本發明為一種多層印刷電路板，係於設有貫通孔構成之基板上，介由層間樹脂絕緣膜而形成導體電路，並且該貫通孔係具有被充填材塞住之構造，其特徵在於：前述貫通孔內充填材之露出部分乃被貫通孔被覆導體層所被覆。

又，本發明為一種多層印刷電路板，係於設有貫通孔構成之基板上，介由層間樹脂絕緣膜而形成導體電路，並且該貫通孔係具有被充填材塞住之構造，其特徵在於：前述貫通孔內充填材之露出部分乃被貫通孔被覆導體層所被覆，同時於該貫通孔被覆導體層連接形成於其正上方之路經孔。

又，本發明為一種多層印刷電路板之製造方法，其特徵在於：至少包含下述①~④之步驟，即，

① 對基板之兩面無電解電鍍、或進一步電鍍，以形成導體層與貫通孔之步驟；

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 5 ）

② 於前述貫通孔之內壁形成粗化層之步驟；

③ 於內壁具有粗化層之貫通孔內充填充填材而塞住之步驟；

④ 形成層間樹脂絕緣層後，實施無電解電鍍，或進一步電鍍，以形成導體電路之步驟。

又，本發明為一種多層印刷電路板之製造方法，其特徵在於：至少包含下述①~⑥之步驟，即，

① 對基板之兩面無電解電鍍、或進一步電鍍，以形成導體層與貫通孔之步驟；

② 於前述貫通孔之內壁形成粗化層之步驟；

③ 於內壁具有粗化層之貫通孔內充填充填材而塞住之步驟；

④ 於貫通孔上之充填材露出之部分，實施無電解電鍍、、或進一步電鍍，以形成貫通孔被覆導體層之步驟；

⑤ 形成層間樹脂絕緣層之步驟；

⑥ 於貫通孔上方之層間樹脂絕緣層，形成路經孔及導體電路，同時其路經孔與前述貫通孔被覆導體層連接之步驟。

又，本發明為一種印刷電路板之貫通孔充填用樹脂組成物，其特徵在於由粒子狀物質、樹脂及無機超微粉末所構成。

圖面之簡單說明

第 1 圖係顯示本發明之多層印刷電路板之一例的斷面圖。

第 2 圖之(a)~(f)係顯示本發明之多層印刷電路板製造步驟之一部分的圖。

第 3 圖之(a)~(e)係顯示本發明之多層印刷電路板製造步

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 6 ）

驟之一部分的圖。

第 4 圖之(a)~(d)係顯示本發明之多層印刷電路板製造步驟之一部分的圖。

第 5 圖之(a)~(f)係顯示本發明之多層印刷電路板製造步驟之一部分的圖。

第 6 圖之(a)~(e)係顯示本發明之多層印刷電路板製造步驟之一部分的圖。

第 7 圖之(a)~(d)係顯示本發明之多層印刷電路板製造步驟之一部分的圖。

第 8 圖之(a)、(b)係顯示本發明之多層印刷電路板製造步驟之一部分的圖。

用以實施發明之最佳形態

本發明之多層印刷電路板的第 1 特徵係在於：於充填材所充填之貫通孔的內壁導體表面，形成粗化層。

本發明之多層印刷電路板之第 2 特徵係在於：在充填於貫通孔之充填材上，形成一覆蓋自貫通孔的露出面之貫通孔被覆導體層。

本發明之多層印刷電路板的第 3 特徵在於：形成路經孔並連接於一形成於貫通孔上方之上述貫通孔被覆導體層的上方。

本發明之第 4 特徵在於：提案一種充填於多層印刷電路板之貫通孔的樹脂組成物。

本發明之第 1 特徵中，於貫通孔內壁表面形成粗化層，係為了充填材與貫通孔可介由此粗化層密接而不會產生間

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 7 ）

隙。若充填材與貫通孔之間存在間隙，其上方藉電解電鍍所形成之導體層，不會成為平坦者，或，空隙中之空氣熱膨脹而引起龜裂或剝離，又，另一方面，空隙中會滯留水而成為移動或龜裂之原因。此點，若形成粗化層，可防止如此之不當情形發生。

本發明之第 2 特徵中，若於充填貫通孔內之充填材上形成貫通孔被覆導體層，則可於貫通孔上方配線，同時如後述般，在此位置可直接連接路經孔。而且，若有此貫通孔被覆導體層，於層間樹脂絕緣層中之貫通孔上方的位置，以雷射光形成路經孔用開口時，此貫通孔被覆導體層可發揮防止充填材中之樹脂成分的侵蝕。

本發明之第 3 特徵中，若介由前述貫通孔上方之貫通孔被覆導體層而直接連接路經孔，如習知般，不須於貫通孔周圍形成陸域(內層墊片)而進行配線。此時，貫通孔之陸域形狀可直接成為真圓。其結果，可縮小形成於基板中之貫通孔的相互間之間隔，故能減少死角，並增加貫通孔數目。亦即，形成如此之構成時，可使鄰接之貫通孔相互間的間隔減少至 700 μm 以下。

而且，若形成如此之構成，介由多數之貫通孔可連接於基板裏面側之加高電路層的信號線基板表面側之加高層。此乃意指可於裏面、表面之兩者加高層朝導體電路之基板外周進行配線。如上述般，多層印刷電路板係一面統合自裏面複數之凸塊的電路，一面連接於表面側之凸塊(bump)，但，以高密度形成貫通孔，形成於表側及裏側之加高電路層以相同

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 8 ）

條件進行電路統合，故，可使形成於表側及裏側之加高電路層的層數相等，同時亦可減少。

於本發明中，為得到如此作用效果之貫通孔相互間的節距在 700 μm 以下。藉由形成 700 μm 以下，可增加貫通孔數目，且可確實連接於表面至裏面之加高層。

(1) 關於粗化層；

如上述般，於貫通孔被覆導體層(其係被覆著從貫通孔內壁面或貫通孔露出之充填材)之表面，形成粗化層。尤其，後者之粗化層對於貫通孔被覆導體層可直接信賴性良好地連接路經孔。因此，即使在高溫多濕條件下使用，亦不會使貫通孔與路經孔之電氣連接信賴性降低，可容易實現在加高多層印刷電路板中之電路以及貫通孔的高密度化。尤其，若於貫通孔被覆導體層之側面亦形成粗化層，可有效地防止龜裂，此龜裂係因貫通孔被覆導體層之側面與層間樹脂絕緣層之密接不良，而以此等之界面作為起點而朝向層間樹脂絕緣層發生者。

形成於貫通孔內壁或該導體層表面之粗化層的厚度，宜為 0.1~10 μm。其理由係若太厚，會成為層間短路之原因，若太薄，與被覆體之密接力會變低。

此等之粗化層係使貫通孔內壁之導體或貫通孔被覆導體層之表面進行氧化(黑化)-還原處理，或以有機酸-銅錯合體之混合水溶液處理，或，電鍍處理銅-鎳-磷針狀合金。

此等處理之中，以氧化(黑化)-還原處理之方法，係以 $NaOH$(10 g/l)、$NaClO_2$(40 g/l)、Na_3PO_4(6 g/l)作為氧化浴(黑

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 9 ）

化浴），以 NaOH(10 g/l)、$NaBH_4$(6 g/l)作為還原浴。

使用有機酸-銅錯合體之混合水溶液的處理，係在噴霧或起泡等之氧共存條件下如下般作用，使導體電路即銅等之金屬箔溶解。

$$Cu + Cu(II)A_n \rightarrow 2Cu(I)A_{n/2}$$

$$2Cu(I)A_{n/2} + n/4O_2 + nAH(\text{通氣}) \rightarrow 2Cu(II)A_n + n/2H_2O$$

A 為錯化劑(作為螯合劑)、n 為配位數。

在此處理中所使用之銅錯合物宜為唑類之銅錯合物。此唑類之銅錯合物係作為用以氧化金屬銅等之氧化劑。唑類宜為二唑、三唑、四唑。其中咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑。

此唑類之銅錯合物的含量宜為 1~15 重量%。若在此範圍內，溶解性及安定性優。

有機酸係為使氧化銅溶解而調配者。

具體例可選自蟻酸、醋酸、丙酸、酪酸、吉草酸、己酸、丙烯酸、巴豆酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、馬來酸、安息香酸、乙二醇酸、乳酸、蘋果酸、氨基磺酸中至少一種。

此有機酸之含量宜為 0.1~30 重量%。可維持所氧化之銅的溶解性，且可確保溶解安定性。

所產生之第一銅錯合物可以酸的作用溶解，與氧結合而成為銅錯合物，再助於銅的氧化。

由有機酸-銅錯合物所構成之蝕刻液，係為補助銅之溶解

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 10 ）

或唑類之氧化作用，亦可添加鹵素離子例如氟離子、氯離子、溴離子等。此鹵素離子可添加供給鹽酸、氯化鈉等。

鹵素離子量宜為 0.01~20 重量%。若在此範圍內，所形成之粗化層因與層間樹脂絕緣層之密接性優。

由有機酸-銅錯合物所構成之蝕刻液，係使唑類之銅錯合物及有機酸(依需要之鹵素離子)溶解於水中而調製的。

由銅-鎳-磷所構成之針狀合金的電鍍處理，宜使用硫酸銅 1~40 g/l、硫酸鎳 0.1~6.0 g/l、檸檬酸 10~20 g/l、次亞磷酸鹽 10~100 g/l、硼酸 10~40 g/l、界面活性劑、0.01~10 g/l 所構成之組成液的電鍍浴。

(2) 關於充填材；

本發明中所使用之第 1 充填材料(A)，宜由金屬粒子、熱硬化性之樹脂及硬化劑所構成，或，由金屬粒子及熱可塑性之樹脂所構成，依需要亦可添加溶劑。如此之充填材因含有金屬粒子，藉研磨其表面，金屬粒子會露出，公由此露出之金屬粒子而與形成於其上之電鍍膜成為一體，故在加壓蒸煮試驗之嚴苛高溫多濕條件下使用，在與導體層之界面很難發生剝離。又，此充填材因係充填於壁面形成金屬膜之貫通孔，故不會發生金屬離子之移動。金屬粒子可使用銅、金、銀、鋁、鎳、鈦、鉻、錫/鉛、鈀、鉑等。又，此等金屬粒子之粒子徑宜為 0.1~50 μm。其理由係若不足 0.1 μm，金屬粒子表面會氧化而對樹脂之潤濕性變差，若超過 50 μm，印刷性會變差。此金屬粒子之調配量，相對於全體量宜為 30~90 wt%。其理由若比 30 wt%少，導體層(即被覆從貫通

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 11 ）

孔露出之充填材)的密接性會變差，若超過 90 wt%，印刷性會變差。

樹脂可使用環氧樹脂、酚樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚四氟乙烯(PTFE)等之氟樹脂，雙馬來醯亞胺三吖呯(BT)樹脂、FEP、PFA、PPS、PEN、PES、耐隆、芳醯胺、PEEK、PEKK、PET 等。

上述金屬粒子中，為改善與樹脂之密接性，其表面亦可以錯合劑或改質劑等處理。又，於上述樹脂中，使用咪唑系、酚系、胺系等之硬化劑，溶劑可使用 NMP(正甲基吡咯酮)、DMDG(二乙二醇二甲基醚)、甘油、水、1-或 2-或 3-之環己醇、環己酮、甲基纖維素、甲基纖維素醋酸酯、甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、雙酚 A 型環氧基等。

尤其，此充填材之最佳組成，就重量比宜組合 6：4~9：1 之銅粉與雙酚 F 型之無溶劑環氧基(油化 Shell 製、商品名：E-807)之混合物與硬化劑；或就重量比組合 8：2：3 之銅粉與 PPS 與 NMP。

本發明中所使用之充填劑(B)適宜為如下者。亦即，此種充填劑(B)係作為貫通孔充填用樹脂組成物，與上述 8 充填劑(A)區別使用者，其要旨構成在於由粒子狀物質、樹脂及無機超微粉末所構成者。

如此之貫通孔充填用樹脂組成物，宜含有平均粒徑為 1~1000 nm(更宜為 2~100 nm)之無機超微粉末，充填於貫通孔內時，藉無機超微粉末之分子間力所形成之網目狀構造捕捉粒子狀物質，故粒子狀物質之分離沈澱很難產生。其結

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 12 ）

果，其粒子狀物質會被充填材上之貫通孔被覆導體層食入作為錨，此外，若溶解除去其粒子狀物質，亦可於充填材表面形成錨用之凹部，充填材與貫通孔被覆導體層之一體化可有效地作用。尤其，粒子狀物質為金屬粒子時，金屬粒子會突出於充填材表面，此金屬粒子與被覆其之貫通孔被覆導體層進行一體化而提昇其密接性。

藉此，防止充填材與貫通孔導體層之剝離，即使在高溫多濕條件下，充填材與被覆其充填材之導體層的剝離不會發生。

此處，上述粒子狀物質宜使用至少選自金屬粒子、無機粒子、樹脂粒子之中任一者的粒子。金屬粒子可使用與充填材(A)相同者。無機粒子可使用氧化矽、氧化鋁、莫來石、碳化矽等。此無機粒子亦可於其表面賦予矽烷偶合劑等之表面改質劑等。進一步，樹脂粒子宜使用至少一種選自環氧樹脂、苯並胍胺樹脂、胺樹脂中任一者。其理由係易與構成充填材之樹脂密接。

此等之粒子狀物質其平均粒徑為 0.1~30 μm。其理由係與被覆充填材之貫通孔被覆導體層的密接性可變得更好。

此等粒子狀之調配量相對於樹脂組成物的全固形分宜為30~90 重量%。其理由係因在可同時確保密接性及印刷性。

其次，構成貫通孔充填用樹脂組成物之樹脂(與前述樹脂粒子區別)，可使熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂。

熱硬化性樹脂宜至少一種選自環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、酚樹脂中。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 13 ）

熱可塑性樹脂宜至少一種選自聚四氟乙烯(PTFE)、4氟化乙烯 6氟化丙烯共聚合物(FEP)、4氟化乙烯全氟烷氧共聚合物(PFA)等之氟樹脂、聚對酞乙二酯(PET)、聚碸(PSF)、聚苯硫醚(PPS)、熱可塑型聚苯醚(PPE)、聚醚碸(PES)、聚醚醯亞胺(PEI)、聚苯碸(PPES)、聚萘酸乙二酯(PEN)、聚醚醚酮(PEEK)、聚烯烴系樹脂。

尤其，使用於貫通孔充填之最適樹脂，宜至少一種選自雙酚型環氧樹脂及酚醛型環氧樹脂。其理由係藉適當選擇A型、F型等之樹脂，雙酚型環氧樹脂即使不使用稀釋溶劑亦可調整粘度，又，酚醛型環氧樹脂因強度高，耐熱性或耐藥品性優，於無電解電鍍液之強鹼性溶液中亦不會分解，又，不會熱分解。

前述雙酚型環氧樹脂宜使用至少一種選自雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂中。其中，雙酚F型環氧樹脂因粘度低可於無溶劑中使用，故有利。

前述酚醛型環氧樹脂宜使用至少 1 種選自酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂。

在如此之樹脂中，調配使用酚醛型環氧樹脂與雙酚型環氧樹脂時，其調配比例就重量比宜為 1/1~1/100。其理由係因在可抑制粘著明顯上升的範圍。

又，使用於如此之樹脂組成物的硬化劑，宜為咪唑系硬化劑、酸酐硬化劑、胺系硬化劑。因硬化收縮很小。藉由抑制硬化收縮，可使充填材與被覆其之導體層一體化而提昇其密接性。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 14 ）

如此之樹脂組成物依需要可以溶劑稀釋。此溶劑有NMP(正甲基吡咯酮)、PMDG(二乙二醇二甲基醚)、甘油、水、1-或 2-或 3-之環己醇、環己酮、甲基纖維素、甲基纖維素醋酸酯、甲醇、乙醇、丁醇、丙醇等。

構成本發明貫通孔充填用樹脂組成物之無機超微粒子(與前述無機粒子區分)宜使用氧化矽、礬土、碳化矽、莫來石。又，其中以氧化矽最佳。

此無機超微粒子之平均粒徑為 1~1000 nm，更宜為 2~100 nm。其理由係粒子徑很微細，不會損及貫通孔之充填性，推定氫鍵之結合可形成網目狀，在可捕捉粒子狀物質之範圍。

此無機超微粒子之調配量相對於樹脂組成物之全固形分宜為 0.1~5 重量%份。其理由因不會損及充填性，在可防止金屬粒子沈降的範圍。

由如此之樹脂組成物所構成的充填材，其比電阻為 10^6 Ω·m 以上，更佳係在 10^8 Ω·m 以上，形成非導電性之充填材。其理由係若使充填材成為導電性，使其樹脂組成物硬化後，研磨時，研磨屑會附著於導體電路間，而造成短路之原因。

關於如此之樹脂組成物，為賦予導電性，必須使之硬化收縮，但其硬化收縮量若太大，會引起與被覆充填材之貫通孔被覆導體層的剝離，故不佳。

(3) 關於層間樹脂絕緣層；

本發明中之層間樹脂絕緣層係使用熱硬化性樹脂、熱可

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 15 ）

塑性樹脂、或，熱硬化性樹脂與熱可塑性樹脂之複合體，以下層作為絕緣性優之樹脂層，並使上層成為接著性優異之樹脂。

熱硬化性樹脂可使用環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、酚樹脂、熱硬化性聚苯醚(PPE)等。

熱可塑性樹脂可使用聚四氟乙烯(PTFE 等)之氟樹脂、聚對酞酸乙二酯(PET)、聚碸(PSF)、聚苯硫醚(PPS)、熱可塑型聚苯醚(PPE)、聚醚碸(PES)、聚醚醯亞胺(PEI)、聚苯碸(PPES)、4 氟化乙烯 6 氟化丙烯共聚合體(FEP)、4 氟化乙烯全氟烷氧共聚合物(PFA)、聚萘酸乙二酯(PEN)、聚醚醚酮(PEEK)、聚烯烴系樹脂。

熱硬化性樹脂與熱可塑性樹脂之複合體可使用：環氧樹脂-PES、環氧樹脂-PSF、環氧樹脂-PPS、環氧樹脂-PPES 等。

本發明中可使用玻璃交叉含浸樹脂合複合體作為層間樹脂絕緣層。此玻璃交叉含浸樹脂複合體有：玻璃交叉含浸雙馬來醯亞胺三吖啡、玻璃交叉含浸 PTFE、玻璃交叉含浸 PPE、玻璃交叉含浸聚醯亞胺等。

於本發明中，層間樹脂絕緣層亦可使用無電解電鍍用接著劑。

此無電解電鍍用接著劑係對所硬化處理之酸或氧化劑可溶之耐熱性樹脂粒子，最宜為受到硬化處理而成為對酸或氧化劑且會分散於未硬化之耐熱性樹脂中者。其理由係藉由酸或氧化劑進行處理，耐熱性樹脂粒子被溶解除去，於表面可形成由凹凸狀之錨所構成的粗化面。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 16 ）

於上述無電解電鍍用接著劑中，經特別硬化處理之前述耐熱性樹脂粒子，宜使用如下①~⑥中任一者：①平均粒徑為10 μm以下之耐熱性樹脂粉末，②平均粒徑為2 μm以下之耐熱性樹脂粉末凝集的凝集粒子；③平均粒徑為2~10 μm之耐熱性樹脂粉末與平均粒徑為2 μm以下之耐熱性樹脂粉末之混合物；④於平均粒徑為2~10 μm之耐熱性樹脂粉末的表面，附著平均粒徑為2 μm以下之耐熱性樹脂粉末或無機粉末之中至少任一者而構成的凝似粒子；⑤平均粒徑為0.1~0.8 μm之耐熱性樹脂粉末與平均粒徑超過0.8 μm不足2 μm之耐熱性樹脂粉的混合物；⑥平均粒徑為0.1~1.0 μm之耐熱性樹脂粉末。因此等可形成更複雜的錨。

於無電解電鍍用接著劑所使用之耐熱性樹脂，係可使用前述之熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂與熱可塑性樹脂之複合體。

於本發明中，形成於基板上之導體電路(含有貫通孔被覆導體層)與形成於層間樹脂絕緣層上之導體電路，係可以路經孔接續。此時，路經孔亦可以鍍膜或充填材充填。

(4) 關於多層印刷電路板之製造方法；

又，敘述於下之製造方法係有關以半活化性法之多層印刷電路板的製造方法，但，有關本發明之多層印刷電路板之製造方法，亦可適用全活化性法或多積層法、針積層法。

(A) 貫通孔之形成

①. 首先，於基板以鑽子開啟貫通孔，對貫通孔之壁面及銅箔表面施予無電解電鍍而形成貫通孔。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 17 ）

a. 基板第 1 係可使用玻璃環氧基板或聚醯亞胺基板、雙馬來醯亞胺-三吖啡樹脂基板、氟樹脂基板等之樹脂基板、或此等之樹脂基板的銅箔積層板、陶瓷基板、金屬基板等。尤其，考慮介電率時，宜使用兩面銅箔氟樹脂基板。此基板係將單面被粗化之銅箔熱壓接於聚四氟乙烯等之氟樹脂基板者。

b. 基板第 2 係亦可使用多層核心基板。此多層核心基板係導體層與預浸物交互積層而形成。例如於玻璃纖維或芳醯胺纖維之布或不織布上，含浸環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、雙馬來醯亞胺-三吖啡樹脂、氟樹脂(聚四氟乙烯等)等而使 B 階段之預浸物交互積層於銅箔或電路基板，然後，加熱加壓進行一體化而形成的。又，電路基板係於例如兩面銅箔積層板的兩面設有蝕刻光阻，藉蝕刻形成銅圖案者。

c. 無電解電鍍可為鍍銅。如氟樹脂基板般，當電鍍之附著很差的基板時，可進行由有機金屬鈉所構成之前處理劑(潤工社製、商品名：テトラエッチ)的處理、電漿處理等之表面改質。

②. 其次，為添加厚度，可進行電解電鍍。此電解電鍍可為鍍銅。

此等處理之中，藉無電解電鍍形成粗化層時，宜使用電鍍水溶液，其組成為銅離子濃度、鎳離子濃度、次亞磷酸離子濃度分別是 2.2×10^{-2}~4.1×10^{-2} mol/l、2.2×10^{-3}~4.1×10^{-3} mol/l、0.20~0.25 mol/l。在此範圍析出之被膜的結晶構造會成為針狀構造，因錨定效果優。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 18 ）

在此無電解電鍍水溶液中，除上述化合物外，亦可加入錯化物或添加劑。又，亦可加入 0.01~10 g/l 之界面活性劑。此界面活性劑宜使用例如日信化學工業製之サーフィノール 440、465、485 等之含乙炔的聚氧乙烯系界面活性劑。

□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□

其組成為由硫酸銅 1~40 g/l、硫酸鎳 0.1~6.0 g/l、檸檬酸 10~20 g/l、次亞磷酸鹽 10~100 g/l、硼酸 10~40 g/l、界面活性劑 0.01~10 g/l 所構成的。

③. 接著進一步，使貫通孔內壁及電解電鍍膜表面進行粗化處理而設有粗化層。在此粗化層上有經黑化(氧化)-還原處理者，或，經有機酸與銅錯化物之混合水溶液噴塗處理而形成者，或，以銅-鎳-磷針狀合金電鍍者。

藉氧化還原處理形成粗化層時，宜以 NaOH(20 g/l)、$NaClO_2$(50 g/l)、Na_3PO_4(15.0 g/l)作為氧化浴，以 NaOH(2.7 g/l)、$NaBH_4$(1.0 g/l)作為還原浴。

藉由使用有機酸與銅錯化物之混合水溶液的蝕刻處理形成粗化層時，以メック(股)製之 CZ8100 液為代表，但，利用液中所含有之 2 價銅的氧化力，而使銅表面進行凹凸。

粗化層亦可以離子化傾向比銅大且為鈦以下之金屬或重金屬的層來被覆。其理由係前述金屬或重金屬之層因被覆粗化層，粗化處理層間絕緣層時，可防止導體電路之局部電極反應以避免導體電路之溶解。此層之厚度為 0.01~2 μm。

如此之金屬乃至少一種選自鈦、鋁、鋅、鐵、銦、鈀、鈷、鎳、錫、鉛、砷中。又，重金屬有金、銀、白金、鈀。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 19 ）

其中，錫藉無電解置換電鍍可形成薄層，可追隨粗化層，故有利。此錫的情形下，係使用硼氟化錫-硫尿素、氯化錫-硫尿素液，藉 Cu-Sn 之取代反應可形成 0.01~2 μm 左右之 Su 層。另外，重金屬之情形下，可採用濺鍍或蒸鍍等之方法。

(2) 充填材之充填

①. 在前述(1)所形成之貫通孔內充填充填材。具體上充填材係於基板(其係載置一於貫通孔部分設有開口之光罩)上以印刷法進行塗布，以充填於貫通孔內，充填後，乾燥、硬化。

於本發明中，可使用導電糊取代充填材。此導電糊乃由金屬粉與樹脂所構成，依需要亦可添加溶劑。金屬粉可使用 Cu、Au、Ag、Al、Ni、Pd、Pt、Ti、Cr、Su/Pb 等。此金屬粉之粒子徑宜為 0.1~30 μm。所使用之樹脂可為環氧樹脂、酚樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚四氟乙烯(PTFE)等之氟樹脂、雙馬來醯亞胺三吖哄(BT)樹脂、FEP、PFA、PPS、PEN、PES、耐隆、芳醯胺、PEEK、PEKK、PET 等。溶劑可使用 NMP(正甲基吡咯酮)、DMDG(二乙二醇二甲基醚)、甘油、水、1-或 2-或 3-之環己醇、環己酮、甲基纖維素、甲基纖維素醋酸酯、甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、雙酚 A 型環氧基等。

對此充填材為提高金屬粉與樹脂之接著力，亦可添加矽烷偶合劑等之金屬表面改質劑。又，其他之添加劑亦可添加丙烯酸系消泡劑或矽酮系消泡劑等之消泡劑、氧化矽或氧化鋁、滑石等之無機充填劑。金屬粒子之表面亦可附著矽烷偶

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 20 ）

合劑。

如此之充填材例如係以如下之條件印刷。亦即，使用鐵氟龍製篩版之印刷光罩版與45°之角滑動，Cu糊粘度：120 Pa·s，滑動速度：13 mm/min，滑動押入量：1 mm之條件進行印刷。

②. 從貫通孔滲出之充填材及基板之電解電鍍膜表面的粗化層藉研磨而除去，以使基板表面平坦化。研磨宜為皮帶砂輪或拋光研磨。藉此研磨，金屬粒子之一部分會露出表面，以提高此金屬粒子與貫通孔被覆導體層之密接性。

(3) 導體層之形成

①. 於前述(2)平坦化之基板表面賦予觸媒核後，實施無電解電鍍、電解電鍍，形成厚0.1~5 μm之無電解電鍍膜，進一步依需要施予電解電鍍，設置厚5~25 μm之電解電鍍膜。

其次，於電鍍膜之表面積層感光性之乾膜，載置描繪圖案之光罩膜(宜為玻璃製)，曝光後，以顯像液顯像而形成蝕刻光阻，藉由蝕刻光阻非形成部分，可形成導體電路部分及被覆充填材之貫通孔被覆導體層部分。

此蝕刻液宜為硫酸-過氧化氫之水溶液、過硫酸銨或過硫酸鈉、過硫酸鉀等之過硫酸鹽水溶液，氯化第二鐵或氯化銅之水溶液。

②. 繼而，剝離蝕刻光阻，形成獨立之導體電路及貫通孔被覆導體層後，於此導體電路及貫通孔被覆導體層之表面上形成粗化層。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 21 ）

若於導體電路及被覆充填材之貫通孔被覆導體層的表面形成粗化層，此導體因與層間樹脂絕緣層之密接性優，故，以導體電路及被覆充填材之貫通孔被覆導體層的側面與樹脂絕緣層之界面作為起點的龜裂不會發生。另外，被覆充填材之貫通孔被覆導體層，可有效作用於改善與所電氣連接之路經孔的密接性。

此等粗化層之形成方法如前述般，可適用黑化(氣化)-還原處理、針狀合金電鍍，或，蝕刻而形之方法等。

進一步，粗化後，為消彌起因於在基板表面上形成之導體層的凹凸，於導體電路間塗布樹脂而充填、硬化。然後，宜研磨至導體露出其表面而呈平坦。此時所使用之被覆樹脂宜使用由雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂等之雙酚型環氧樹脂、咪唑硬化劑及無機粒子所構成的樹脂。雙酚型環氧樹脂因粘度低，易塗布。尤其，雙酚 F 型環氧樹脂亦可不使用溶劑，可防止加熱硬化時溶劑揮發引起之龜裂或剝離，很有利。

接著，進一步，宜於研磨後於各導體表面設有粗化層。

又，導體層之形成方法可採用以下之步驟。

亦即，在結束前述□、□步驟之基板上形成電鍍光阻，繼而，於光阻水形成部分施予電解電鍍而形成導體電路及貫通孔被覆導體層部分，於此等導體上，使用由硼氟化錫、硼氟化鉛、硼氟化氫酸、腖(peptone)所構成之電解焊接電鍍後，以形成焊接電鍍膜後，除去電鍍光阻，蝕刻除去此電鍍光阻下之無電解電鍍膜及銅箔，以形成獨立圖案，進一步以硼氟

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 22 ）

酸水溶液溶解除去焊接電鍍膜而形成導體層。

(4) 層間樹脂絕緣層及導體電路之形成

①.在如此所製作之基板上導體層的上面，形成層間樹脂絕緣層。

層間樹脂絕緣層可使用熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂，或，熱硬化性樹脂與熱可塑性樹脂之複合體。又，本發明中，可使用無電解電鍍用接著劑作為層間樹脂絕緣材。

層間樹脂絕緣層係使用輥刮刀或幛形刮刀等進行塗布，或，熱壓接薄膜狀樹脂而進行積層所形成的。又，於此狀態下，導體電路上之層間樹脂絕緣層的厚度會很薄，擁有大面積之導體電路上的層間樹脂絕緣層之厚度會變厚，常發生凹凸，故宜使用金屬板或金屬輥，一面加熱一面押壓，以使層間樹脂絕緣層的表面平坦化。

②. 其次，為確保與被覆於此層間樹脂絕緣層之下層導體電路的電氣連接，在層間樹脂絕緣層設有開口。

此開口之穿孔係層間樹脂絕緣層由感光性樹脂所構成時，乃以露光、顯像進行處理，當由熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂所構成時，乃以雷射光實施。此時，所使用之雷射光有二氧化碳雷射、紫外線雷射、準分子雷射等。以雷射光穿孔時，亦可實施反拖尾處理。此反拖尾處理可使用由鉻酸、過錳酸鹽等之水溶液所構成的氧化劑，亦可以氧電漿等來處理。

③. 形成一具有開口之層間樹脂絕緣層後，依需要可粗化其表面。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 23 ）

使用上述無電解電鍍用接著劑作為層間樹脂絕緣層時，係以酸或氧化劑處理該絕緣層之表面而選擇性只溶解或分解除去耐熱性樹脂粒子以進行粗化。酸有磷酸、鹽酸、硫酸、或蟻酸或醋酸等之有機酸，但宜使用有機酸。粗化處理時，由路經孔露出之金屬導體層很難受腐蝕。氧化劑宜使用鉻酸、過錳酸鹽(過錳酸鉀等)。

又，即使使用熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂時，以選自鉻酸、過錳酸鹽等之水溶液的氧化劑進行表面粗化處理會很有效。

又，以氧化劑不被粗化之氟樹脂(聚四氟乙烯時等)等之樹脂時，藉電漿處理或テトラエツチ(潤工社製之金屬萘化合物等粗化表面。

④. 其次，賦予無電解電鍍用之觸媒核。

一般，觸媒核為鈀-錫膠體，於該溶液中浸漬基板，乾燥、加熱處理而於樹脂表面固定觸媒核。又，金屬核藉 CVD、濺鍍、電漿打入樹脂表面形成觸媒核。此時，金屬核被埋入樹脂表面，此金屬核電鍍於中心而析出形成導體電路，故如很難粗化之樹脂或氟樹脂(聚四氟乙烯等)般，即使樹脂與導體電路之密接很差的樹脂，亦可確保密接性。此金屬核宜至少一種以上選自鈀、銀、金、白金、鈦、銅及鎳。又，金屬核之量宜為 20 μg/cm^2 以下。若超過此量，必須除去金屬核。

⑤. 其次，對層間樹脂絕緣層之表面施予無電解電鍍，於全面形成無電解電鍍膜。無電解電鍍膜之厚度為 0.1~5 μm，更宜為 0.5~3 μm。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 24 ）

⑥. 繼而，於無電解電鍍膜上形成電鍍光阻。電鍍光阻係如前述般，積層感光性樹脂膜而曝光、顯像處理所形成者。

⑦. 進一步，於電鍍光阻非形成部分施予電解電鍍，使導體電路部分(亦含有路經孔部分)加厚。此電解電鍍膜可為鍍銅，宜為 5~30 μm。

⑧. 進一步更且，剝離電鍍光阻後，以蝕刻溶解除去其電鍍光阻下之無電解電鍍膜，形成獨立之導體電路(含有路經孔)。

蝕刻液宜為硫酸-過氧化氫之水溶液、過硫酸銨或過硫酸鈉、過硫酸鉀等之過硫酸鹽水溶液、氯化第二鐵或氯化銅之水溶液。

又，於路經孔內充填電解電鍍金屬，形成所謂之過濾路經孔乃為確保層間樹脂絕緣層之平坦性。

以下，參照圖面，說明有關本發明之多層印刷電路板之適當例。

第 1 圖係本發明之一實施形態的多層印刷電路板之斷面，具有於基板 100 之表面及裏面形成加高電路層 101A、101B 之構造。該加高層 101A、101B 係由形成路經孔 102 及導體電路 103 之層間樹脂絕緣層 104、與、形成路經孔 202 及導體電路 203 之層間樹脂絕緣層 204 所構成。

於表面側上，形成為與 IC 晶片之凸塊(未圖示)連接的焊接凸塊 105，於裏面側形成為與母電路板之凸塊(未圖示)連接之焊接凸塊 106。於多層印刷電路板內係連接於 IC 晶片之焊接凸塊 105 的導體電路乃朝基板外周方向配線，並接續

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 25 ）

於一連接母電路板側之焊接凸塊 106。表側之加高層 101A 與裏側之加高層 101B 係介由形成於基板 100 之貫通孔 107 而連接。

亦即，該貫通孔 107 中係充填著充填材 108，形成貫通孔被覆導體層 109 呈覆蓋著來自該充填材 108 之貫通孔 107 的露出面。接著，於此導體層 109 上連接上層側之路經孔 102，連接於該偏壓孔 102 之導體電路 103 上連接上層之路經孔 202，該路經孔 202，或連接於路經孔 202 之導體電路 203 上形成焊接凸塊 105、106。

具有如此構成之本發明多層印刷電路板，係貫通孔 107 內之充填材 108 上側所形成的貫通孔被覆導體層 109 形成呈圓形，在此導體層 109 直接連接路經孔 102。因如此之連接，可使貫通孔 107 正上方之區域作用成內層墊，以消彌死角，而且，如習知般，必須附加一用以從貫通孔 107 連接於路經孔 102 之內層墊，故可使貫通孔 107 之區域形狀形成圓形。結果，藉由顯著提昇設於基板 100 中之貫通孔 107 的配置密度，可增加貫通孔數目。

因此，用以使導體電路朝基板外周方向擴散之拉線，可於裏面、表面兩者之加高層 101A、101B 實施。又，如上述般，在多層印刷電路板係一面統合來自表面複數凸塊之配線一面連接於裏面側之凸塊，但因以高密度形成貫通孔，於表側及裏側所形成之加高電路層 101A、101B，可以相同間距統合配線。藉此，可減少形成於表側及裏側之加高電路層 101A、101B 的層數。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 26 ）

實施例

(實施例 1)

(1) 於厚 0.8 μm 之聚四氟乙烯樹脂(以下，商品名：略記為鐵氟龍)基板 1 上，積層-基板側之片面經粗化的厚 18 μm 銅箔 2 而構成之銅箔積層板(松下電工製，商品名：R4737)，以此作為起始材料(參照圖 2(a))。首先，此銅箔積層板經鑽子削孔，以有機金屬鈉所構成之改質劑(潤工社製，商品名：テトラエツチ)處理內壁面，以改善表面之潤濕性(參照圖 2(b))。

其次，附著鈀-錫膠體，以下述組成實施無電解電鍍，於基板全面形成 2 μm 之無電解電鍍膜。

[無電解電鍍水溶液]

EDTA	150 g/l
硫酸銅	20 g/l
HCHO	30 ml/l
NaOH	40 g/l
α,α'-六氫吡啶基	80 mg/l
PEG	0.1 g/l

[無電解電鍍條件]

在 70℃ 之液溫度下 30 分鐘。

進一步，以如下之條件施予電解鍍銅，形成厚 15 μm 之電解鍍銅膜(參照第 2 圖(c))。

[電解電鍍水溶液]

硫酸	180 g/l

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 27 ）

硫酸銅	80 g/l
添加劑(アトテックジャパン製，商品名：カパラシドGL)	1 ml/l

[電解電鍍條件]

電流密度	1 A/dm^2
時間	30 分
溫度	室溫

(2) 全面形成一由無電解鍍銅膜與電解鍍銅膜所構成之導體(含有貫通孔 3)的基板，經水洗，乾燥後，以 NaOH(10 g/l)、$NaClO_2$(40 g/l)、Na_3PO_4(6 g/l)作為氧化浴(黑化浴)，以 NaOH(10 g/l)、Na_4 或 $NaBH_4$(6 g/l)作為還原浴，進行氧化還原處理，在含有此貫通孔 3 之導體全表面上設有粗化層 4(參照第 2 圖(d))。

(3) 其次，由平均粒徑 10 μm 之銅粒子/雙酚 F 型環氧樹脂/咪唑硬化劑=70/25/5(重量比)所構成之充填材 5，藉網版印刷充填於貫通孔 3，使之乾燥、硬化。繼而，從 8 導體上面之粗化層 4 及貫通孔 3 滲出的充填材 5，藉一使用#600 之皮帶研磨紙(三共理化學製)的皮帶磨砂機研磨而除去之，進一步，進行拋光研磨以除去該皮帶磨砂機研磨產生之刮傷，而使基板表面平坦化(參照第 2 圖(e))。

(4) 於前述(3)平坦化之基板表面，賦予鈀觸媒(アトテック製)，依常用方法實施無電解鍍銅，形成一厚 0.6 μm 之無電解鍍銅膜 6(參照第 2 圖(f))。

(5) 然後，以如下之條件施予電解鍍銅，形成厚 15 μm 之電解鍍銅膜 7，加厚構成導體電路之部分，及，加厚構成被覆

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 28 ）

充填材 5(係充填於貫通孔 3)之貫通孔被覆導體層的部分。

[電解電鍍水溶液]

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加劑(アトテックジャパン製，商品名：カパラシド GL)	1 ml/l

[電解電鍍條件]

電流密度	1 A/dm^2
時間	30 分
溫度	室溫

(6) 在形成一構成導體電路及貫通孔被覆導體層之部分的基板兩面上，貼上市售之感光性乾膜，載置光罩，以 100 mJ/cm^2 曝光，再以 0.8%碳酸鈉顯像處理，形成厚 15 μm 之蝕刻光阻 8(參照第 3 圖(a))。

(7) 接著，未形成蝕刻光阻 8 之部分的鍍膜，以一使用硫酸與過氧化氫之混合液進行蝕刻，以溶解除去之，進一步，以 5% KOH 剝離除去蝕刻光阻 8，形成一獨立的導體電路及覆蓋充填材 5 之貫通孔被覆導體層 10(參照第 3 圖(b))。

(8) 其次，於導體電路 9 及覆蓋充填材 5 之貫通孔被覆導體層 10 之表面，形成一由 Cu-Ni-P 合金所構成的厚 2.5 μm 之粗化層 11，進一步，於此粗化層 11 之表面形成厚 0.3 μm 之 Sn 層(參照第 3 圖(c)，關於 Sn 層並未圖示)。

其形成方法係依據以下之方法。基板經酸性脫脂再軟蝕刻，然後，以由氯化鈀與有機酸構成之觸媒溶液進行處理，賦予 Pd 觸媒，此觸媒經活性化後，以由硫酸銅 8 g/l、硫酸

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 29 ）

鎳 0.6 g/l、檸檬酸 15 g/l、次亞磷酸鈉 29 g/l、硼酸 31 g/l、界面活性劑 0.1 g/l 之水溶液構成的 pH=9 無電解電鍍浴，實施電鍍，於導體電路 9 及覆蓋充填材 5 之貫通孔被覆導體層 10 之表面，設置 Cu-Ni-P 合金的粗化層 11。繼而，使用硼氟化錫 0.1 mol/l、硫尿素 1.0 mol/l 之水溶液，在溫度 50℃、pH=1.2 之條件下進行 Cu-Sn 取代反應，在粗化層 11 之表面設置厚 0.3 μm 的 Sn 層[關於 Sn 層並未圖示]。

(9) 於基板之兩面，以溫度 200℃、壓力 20 kg/cm^2 積層厚 25 μm 之鐵氟龍薄片(杜邦製，商品名：鐵氟龍 ^{R}FEP)後，以 290℃ 進行退火而形成層間樹脂絕緣層 12(參照第 3 圖(d))。

(10) 以波長 10.6 μm 之紫外線雷射，於鐵氟龍樹脂絕緣層 12 設置直徑 25 μm 之路經孔用開口 13(參照第 3 圖(e))。進一步，電漿處理鐵氟龍樹脂絕緣層 12 之表面而粗化。電漿處理條件為 500 W、500 mTo、10 分鐘。

(11) 以 Pd 成為標靶之濺鍍，乃在氣壓 0.6 Pa、溫度 100℃、電力 200 W、時間 1 分鐘之條件下實施，將 Pd 核打入鐵氟龍樹脂絕緣層 12 之表面。此時，用以濺鍍之裝置係使用日本真空技術(股)製之 SV-4540。

所打入之 Pd 量在 20 μg/cm^2 以下。此 Pd 量之求出係將基板浸漬於 6 N 鹽酸水溶液，以原子吸光法測定所溶出之總 Pd 量，其總 Pd 量除以露出面積。

(12) 對於結束前述(11)處理之基板，施予前述(1)之無電解電鍍，於鐵氟龍樹脂絕緣層 12 之表面形成厚 0.7 μm 之無電解電鍍膜 14(參照第 4 圖(a))。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 30 ）

(13) 在前述(12)形成無電解電鍍膜 14 之基板兩面，貼上市售之感光性乾膜，載置光罩膜，以 100 mJ/cm^2 曝光，再以 0.8%碳酸鈉顯像處理，設有厚 15 μm 之電鍍光阻 16(參照第 4 圖(b))。

(14) 進一步，實施前述(1)之電解電鍍，形成厚 15 μm 之電解電鍍膜 15，進行導體電路 9 部分之加厚，及，路經孔 17 部分之電鍍充填(參照第 4 圖(c))。

(15) 接著進一步，以 5% KOH 剝離除去電鍍光阻 16 後，使用硫酸與過氧化氫之混合液蝕刻，以溶解除去該電鍍光阻 16 下之無電解電鍍膜 14，形成一由無電解鍍銅膜 14 與電解鍍銅膜 15 所構成之厚 16 μm 導體電路 9'(含有フィルドビア 17)，製造多層印刷電路板(參照第 4 圖(d))。

(實施例 2)多層核心基板

(1) 準備厚 0.5 mm 之兩面銅箔積層板 1'，首先，在其兩面設置蝕刻光阻，以硫酸-過氧化氫水溶液蝕刻處理，得到具有導體電路之基板。然後，於基板之兩面依序積層玻璃環氧預浸物與銅箔 2，以溫度 165~170℃、壓力 20 kg/cm^2 進行加壓押壓，製作多層核心基板 1'(參照第 5 圖(a))。

(2) 其之，於多層核心基板 1'以鑽子削孔直徑 300 μm 之貫通孔(參照第 5 圖(b))，然後，使鈀-錫膠體附著，實施與實施例 1 相同之組成的無電解電鍍，於基板全面形成 2 μm 之無電解電鍍膜。

繼而，以相同於實施例 1 之條件實施電解鍍銅，形成厚 15 μm 之電解鍍銅膜 3(參照第 5 圖(c))。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 31 ）

(3) 再者，與實施例 1 相同之做法，於含有貫通孔之導體 3 全表面設有粗化層 4(參照第 5 圖(d))。

(4) 其次，如同實施例 1，將含有平均粒徑 10 μm 銅粒子之充填材 5(タシタ電線製之非導電性填孔銅糊、商品名：DD 糊)，充填於貫通孔 3，接著，使基板表面平坦化(參照第 5 圖(e))。

(5) 其次，同於實施例 1 般，在前述(4) 經平坦化之基板表面形成無電解鍍銅膜 6(參照第 5 圖(f))。

(6) 其次，同於實施例 1 般，依據前述(2) 之條件，實施電解鍍銅，形成厚 15 μm 之電解鍍銅膜 7，形成導體電路 9 及貫通孔被覆導體層 10(成為圓形之貫通孔區域)之部分。

(7) 其次，同於實施例 1 般，在形成導體電路 9 及導體層 10 部分之基板的兩面，形成蝕刻光阻 8(參照第 6 圖(a))。

(8) 其次，同於實施例 1 般，剝離除去未形成蝕刻光阻 8 部分之鍍膜，形成獨立之導體電路 9 及被覆充填材 5 之貫通孔被覆導體層 10(參照第 6 圖(b))。

(9) 其次，同於實施例 1 般，於導體電路 9 及被覆充填材 5 亦即貫通孔被覆導體層 10 之表面形成粗化層 11。

(10) 其次，依如下之方法調製無電解電鍍用接著劑 A、及絕緣劑 B。

A. 上層之無電解電鍍用接著劑 A 的調製

①. 攪拌混合甲酚酚醛型環氧樹脂(日本化藥製、分子量 2500)之 25%丙烯酸化合物 35 重量份(固形分 80%)、感光性單體(東亞合成製、アロニックス M315)3.15 重量份、消泡

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 32 ）

劑(サンノプコ製、S-65)0.5 重量份、NMP 3.6 重量份。

②. 混合聚醚碸(PES)12 重量份、環氧樹脂粒子(三洋化成製、ポリマーポール)之平均粒徑 1.0 μm 者 7.2 重量份、平均粒徑 0.5 μm 者 3.09 重量份後，再進一步添加 NMP 30 重量份，以珠粒研磨機攪拌混合。

③. 攪拌混合咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)2 重量份、光開始劑(チバガイギー製、イルガキュア I-907)2 重量份、光增感劑(日本化藥製、DETX-S)0.2 重量份、NMP 1.5 重量份。

混合此等而調製上層之無電解電鍍用接著劑組成物 A。

B. 下層之無電解電鍍用絕緣劑 B 的調製

①. 攪拌混合甲酚酚醛型環氧樹脂(日本化藥製、分子量 2500)之 25%丙烯酸化合物 35 重量份(固形分 80%)、感光性單體(東亞合成製アロニックリル M315)4 重量份、消泡劑(サンノプコ製、S-65)0.5 重量份、NMP 3.6 重量份。

②. 混合聚醚碸(PES)12 重量份、環氧樹脂粒子(三洋化成製、ポリマーポール)之平均粒徑 0.5 μm 者 14.49 重量份後，進一步再添加 NMP 20 重量份，以珠粒研磨機攪拌混合。

③. 攪拌混合咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)2 重量份、光開始劑(チバガイギー製、イルガキュア I-907)2 重量份、光增感劑(日本化藥製、DETX-S)0.2 重量份、NMP 1.5 重量份。

混合此等而調製下層之無電解電鍍用絕緣劑 B。

(11) 於基板之兩面，首先使用輥刮刀塗布前述(10)調製之

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 33 ）

無電解電鍍用絕緣劑 B(粘度 1.5 Pa・s)，以水平狀態放置 20 分後，在 60℃下乾燥 30 分，然後，使用輥刮刀塗布無電解電鍍用接著劑 A(粘度 1.0 Pa・s)，以水平狀態放置 20 分後，在 60℃下乾燥 30 分，形成(參照第 6 圖(d)，但接著劑層之 2 層構造被省略)厚 40 μm 之接著劑層 12(2 層構造)。

(12) 於形成接著劑層 12 之基板兩面，密接印刷有 85 μm(黑圓之光罩膜，藉超高壓水銀燈以 500 mJ/cm^2 曝光。再以 DMDG(二乙二醇二甲基醚)溶液噴塗顯像，俾於接著劑層形成 85 μm 之路經孔的開口。進一步再藉超高壓水銀燈以 3000 mJ/cm^2 使該基板曝光，在 100℃下加熱處理 1 小時，然後，在 150℃下加熱處理 5 小時，形成具有開口(路經孔形成用開口 13)之厚 35 μm 的層間絕緣材層(接著劑層)12，該開口乃相當於光罩膜之尺寸精度優者(參照第 6 圖(e))。又，成為路經孔之開口係部分使鍍錫層露出。

(13) 將形成路經孔形成用開口 13 之基板浸漬於鉻酸中 20 分鐘，溶解除去存在於接著劑層表面之環氧樹脂粒子，以 Rmax=1~5 μm 左右之深度粗化該接著劑層 12 之表面，然後，浸漬於中和溶液(シプレイ社製)後進行水洗。

(14) 對於接著劑層表面進行粗化(粗化深度 3.5 μm)之基板，賦予鈀觸媒(アトテック製)，對接著劑層 12 及路經孔用開口 13 之表面賦予觸媒核。

(15) 將基板浸漬於同於前述(2)之組成的無電解鍍銅浴中，於粗面全體形成厚 0.6 μm 之無電解鍍銅膜 14(參照第 7 圖(a))。此時，無電解鍍銅膜 14 因很薄，對此無電解電鍍膜

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 34 ）

14之表面，觀察沿著接著劑層12之粗化面的凹凸。

(16) 將市售之感光性乾膜張貼於無電解鍍銅膜14，載置光罩，以100 mJ/cm^{2}曝光，再以0.8%碳酸鈉顯像處理，設置厚15 μm之電鍍光阻16(參照第7圖(b))。

(17) 繼而，依前述(6)之條件而實施電解電鍍銅，形成厚15 μm之電解鍍銅膜15，加厚導體電路及路經孔(參照第7圖(c))。

(18) 以5% KOH剝離除去電鍍光阻16後，以硫酸與過氧化氫之混合液蝕刻處理其電鍍光阻16下之無電解電鍍膜15而溶解除去，形成一由無電解鍍銅膜14與電解鍍銅膜15所構成之厚16 μm導體電路9'(含有路經孔)，成為片面3層之多層印刷電路板(參照第7圖(d))。又，將殘餘在接著劑層12之粗化面的Pd浸漬於鉻酸(800 g/l)中1~10分鐘而除去之。

如此所製造之多層印刷電路板，係多層核心基板之貫通孔的區域形狀呈真圓，因區域節距為600 μm左右，故密集形成貫通孔，很容易達成貫通孔之高密度化。而且，可增加基板中之貫通孔數目，故能介由貫通孔充分確保與多層核心基核內之導體電路的電氣連接。

(實施例3)

銅糊雖充填於貫通孔中，但除未設置覆蓋來自銅糊之貫通孔的露出面之貫通孔被覆導體層10外，其餘與實施例1相同而製造多層印刷電路板。依此方法，以雷射光於樹脂絕緣層設置開口時，至銅糊之表面易被除去，有時會發生凹陷。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 35 ）

(實施例 4)

除使用下述之組成物作為充填材外，其餘同於實施例 1 而製造多層印刷電路板。

雙酚 F 型環氧樹脂(油化 ShellE-807)	100 重量份
咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)	5 重量份
粒子徑 15 μm 以下之銅粉(福田金屬箔粉工業製、SCR-Cu-15)	735 重量份
氣溶膠(#200)	10 重量份
消泡劑(サンノプコ製、ペレノール S 4)	0.5 重量份

(比較例 1)

除於貫通孔內充填一不含金屬粒子之雙酚 F 型環氧樹脂作為充填材以外，其餘同於實施例 1 之做法而製造多層印刷電路板。

(比較例 2)

將環氧樹脂充填於貫通孔中，從貫通孔露出之環氧樹脂表面以鉻酸粗化後，再以導體層被覆，除此以外，其餘同於實施例 1 之做法而製造多層印刷電路板。

(比較例 3)

除於貫通孔內壁之導體表面未設置粗化層以外，其餘同於實施例 1 之方法而製造多層印刷電路板。

(結果)

關於如此做法製造之實施例及比較例的多層印刷電路板，在 -55℃ ×15 分、常溫 ×10 分、125℃ ×15 分下實施 1000 次之熱循環試驗。

又，在濕度 100%、溫度 121℃、壓力 2 氣壓之條件下實

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 36 ）

施 200 小時之 PCT 試驗(pressure cooker test)，觀察貫通孔間之有否銅遷移。

其結果，若依本發明實施例 1~4 之多層印刷電路板，在貫通孔之上方可形成路經孔，故很容易實現高密度化，而且，即使於熱循環試驗或 PCT 試驗中，充填材與貫通孔內壁導體、或貫通孔被覆導體層之剝離係看不出來，龜裂及遷移亦觀察不出來。

對此，在比較例 1 之多層印刷電路板中，沿著鐵氟龍基板中之玻璃交叉，可觀察出銅的擴散(Migration)。又，比較例 2 及 3 之多層印刷電路板，可觀察出被覆於貫通孔附近之導體層的剝離。

(實施例 5)

(1) 厚 0.8 mm 之 BT(雙馬來醯亞胺三吖啡)樹脂基板 1 積層一片面經粗化之 18 μm 銅箔 2 的銅箔積層板，以此作為起始材料(參照第 2 圖(a))。首先，此銅箔積層板經鑽子削孔(參照第 2 圖(b))，繼而使鈀-錫膠體附著，以相同於實施例 1 之組成及條件實施無電解電鍍。

接著，以相同於實施例 1 之條件實施電解鍍銅，形成厚 15 μm 之電解鍍銅膜(參照第 2 圖(c))。

(2) 其次，於全面形成一由無電解鍍銅膜與電解鍍銅膜所構成之導體(含有貫通孔)的基板，以相同於實施例 1 之條件進行氧化還原處理，在含有此貫通孔 3 之導體全表面上設有粗化層 4(參照第 2 圖(D))。

[貫通孔充填用樹脂組成物之調製]

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 37 ）

使甲酚酚醛型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 152)3.5 重量份、雙酚 F 型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 807)14.1 重量份、平均粒子徑 14 nm 之氧化矽超微粒子(アエロジル R202)1.0 重量份、咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)1.2 重量份、平均粒子徑 15 μm 之銅粉 100 重量份以 3 根輥混練，其混合物之粘度於 22±1℃下調整成 200~300 Pa·s，調製貫通孔充填用樹脂組成物(充填材)5。

(3) 所調製之充填材 5 以網版印刷充填於貫通孔 3 內，乾燥後，在 80℃、100℃、120℃下各 1 小時加熱，再進一步在 150℃下加熱 1 小時，使之硬化。

繼而，從導體上面之粗化面及貫通孔 3 滲出的充填材 5，乃藉一使用#400 之帶式研磨紙(三共理化學製)的皮帶磨砂機研磨來除去，進一步為除去此皮帶磨砂機研磨所造成的損傷，乃以氧化鋁顆粒或 SiC 顆粒進行拋光研磨，使基板表面平坦化(參照第 2 圖(e))。

(4) 在前述(3)經平坦化之基板表面賦予鈀觸媒(アトテジク製)，以相同於前述(1)之條件施予無電解鍍銅，形成厚 0.6 μm 之無電解鍍銅膜 6(參照第 2 圖(f))。

(5) 接著，以相同於前述(1)之條件施予電解鍍銅，形成厚 15 μm 之電解鍍銅膜 7，加厚形成導體電路 9 之部分，及，形成一覆蓋著充填於貫通孔 3 之充填材 5 的導體層(圓形之貫通孔領域)10 部分。

(6) 在形成導體電路 9 及導體層 10 之部分的基板兩面，相同於實施例 1 之作法，形成厚 15 μm 之蝕刻光阻 8(參照第 3

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 38 ）

圖(a))。

(7) 繼而，未形成蝕刻光阻 8 之部分的電鍍膜，乃以一使用硫酸與過氧化氫之混合液的蝕刻液來溶解除去，進一步，以 5% KOH 剝離除去蝕刻光阻 8，而形成一覆蓋著獨立之導體電路 9 及充填材 5 的貫通孔被覆導體層 10(參照第 3 圖(b))。進一步，氧化還原處理，再同於前述(2)之做法而粗化處理一含有側面之導體表面。

[樹脂充填劑之調製]

①. 將雙酚 F 型環氧基單體(油化 Shell 製、分子量 310，YL983U)100 重量份，於表面塗覆偶合劑之平均粒徑 1.6 μm 的 SiO_2 球狀粒子(アドマテック製、CRS 1101-CE 此處，最大粒子的大小為後述內層銅圖案之厚度(15 μm)以下)170 重量份、均整塗劑(サンノプコ製、ペレノール S 4)1.5 重量份以 3 根輥進行混練，將其混合物之粘度調整成在 23±1℃下為 45,000~49,000 cps。

②. 咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)6.5 重量份。混合此等而調製層內樹脂絕緣劑 12。

(8) 所調製之層間樹脂絕緣劑 12 以網版印刷塗布於基板之片面，以充填於導體電路 9 或貫通孔被覆導體層 10 之間隙，在 70℃下乾燥 20 分鐘，有關其他方面亦相同作法，而將樹脂充填劑 12 充填於導體電路 9 或導體層 10 之間，在 70℃下乾燥 20 分鐘。亦即，藉此步驟，其層間樹脂絕緣劑 12 被充填於內層銅圖案間。

(9) 藉一使用#400 之帶式研磨紙(三共化學製)的皮帶磨砂

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 39 ）

機研磨，將一結束前述(8)處理之基板片面研磨成層間樹脂絕緣劑 12a 不殘留於內層銅圖案 9、10 之表面，然後，為除去以前述皮帶磨砂機研磨造成之損傷而進行拋光研磨。如此一連串研磨對於基板之其他面亦同樣地進行。

然後，在 100℃下加熱處理 1 小時，在 120℃下加熱處理 3 小時，在 150℃下加熱處理 1 小時，在 180℃下加熱處理 7 小時，以使層間樹脂絕緣劑 12 硬化。

如此一來，充填於導體電路 9 或貫通孔被覆導體層 10 之間的層間樹脂絕緣劑 12 之表層部，及，除去導體電路 9 或貫通孔被覆導體層 10 上面之粗化層 11 而使基板兩面平滑化，層間樹脂絕緣劑 12 與導體電路 9 或貫通孔被覆導體層 10 之側面乃介由粗化層 11 而強固地密接著，遂得到一基板。亦即，藉此步驟，層間樹脂絕緣劑 12 之表面與內層銅圖案之表面乃呈同一平面。此處，所充填之硬化樹脂的 Tg 點為 155.6℃，線熱膨脹係數為 44.5×10^{-6}/℃。

(10) 其次，被覆導體電路 9 及充填材 5 表面之貫通孔被覆導體層 10 之表面，形成一由 Cu-Ni-P 合金所構成之厚 2.5 μm 之粗化層 11，進一步，於此粗化層 11 之表面形成厚 0.3 μm 之 Sn 層(參照第 3 圖(c)，關於 Sn 層並未圖示)。

其形成方法如下。亦即，將基板進行酸性脫脂而再軟蝕刻，然後，以由氯化鈀與有機酸所構成之觸媒溶液進行處理，再賦予 Pd 觸媒，使此觸媒活性化後，以一由硫酸銅 8 g/l、硫酸鎳 0.6 g/l、檸檬酸 15 g/l、次亞磷酸鈉 29 g/l、硼酸 31 g/l、界面活性劑 0.1 g/l、pH=9 所構成之無電解電鍍

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 40 ）

浴實施電鍍，於銅導體電路之表面形成一由 Cu-Ni-P 合金所構成之厚 2.5 μm 粗化層 11。進一步，於一由 0.1 mol/l 硼氟化錫-1.0 mol/l 硫尿素液所構成之 pH=1.2 的無電解錫置換電鍍浴中，以溫度 50℃浸漬 1 小時而使 Cu-Sn 置換反應，在前述粗化層之表面設有厚 0.3 μm 的 Sn 層[關於 Sn 層未圖示]。

(11) 如以下般調製無電解電鍍用接著劑 A、B。

A. 上層用之無電解電鍍用接著劑的調製

①. 攪拌混合甲酚酚醛型環氧樹脂(日本化藥製、分子量 2500)之 25%丙烯酸化合物 35 重量份、感光性單體(東亞合成製、アロニックス M315)3.15 重量份、消泡劑(サンノプコ製、S-65)0.5 重量份、NMP 3.6 重量份。

②. 混合聚醚碸(PES)12 重量份、環氧樹脂粒子(三洋化成製、多元醇)之平均粒徑 1.0 μm 者 7.2 重量份、平均粒徑 0.5 μm 者 3.09 重量份後，進一步再添加 NMP 30 重量份，以珠粒研磨機攪拌混合。

③. 攪拌混合咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)2 重量份、光起始劑(關東化學製、二苯甲酮)2 重量份、光增感劑(保土ヶ日本化藥製、EAB)0.2 重量份、NMP 1.5 重量份。

混合此等而得到上層用之無電解電鍍用接著劑 A。

B. 下層用之無電解電鍍用接著劑 B

①. 攪拌混合甲酚酚醛型環氧樹脂(日本化藥製、分子量 2500)之 25%丙烯酸化合物 35 重量份、感光性單體(東亞合成製、アロニックス M315)4 重量份、消泡劑(サンノプコ

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 41 ）

製、S-65)0.5 重量份、NMP 3.6 重量份。

②. 混合聚醚碸(PES)12 重量份、環氧樹脂粒子(三洋化成製、多元醇)之平均粒徑 0.5 μm 者 14.49 重量份後，進一步再添加 NMP 30 重量份，以珠粒研磨機攪拌混合。

③. 攪拌混合咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)2 重量份、光起始劑(關東化學製、二苯甲酮)2 重量份、光增感劑(保土ヶ日本化藥製、EAB)0.2 重量份、NMP 1.5 重量份。

混合此等而得到下層用之無電解電鍍用接著劑 B。

(12) 首先，將前述(11)所調製之無電解電鍍用絕緣性接著劑 B(粘度 1.5~3.2 Pa·s)與無電解電鍍用接著劑 A(粘度 5~20 Pa·s)使用輥塗器依序塗布於基板的兩面，以水平狀態放置 20 分鐘後，在 60℃下乾燥 30 分鐘，形成厚 40 μm 之接著劑層 12(2 層構造)(參照第 3 圖(d)。進而，於此接著劑層 12 上介由粘著劑而貼附聚對酞酸乙二酯膜。

(13) 在形成前述接著劑層 12 之基板兩面，使印刷有 85 μm(黑圓之光罩膜密接，藉超高壓水銀燈以 500 mJ/Cm^2 曝光。再以 DMDG 溶液噴塗顯像，俾在接著劑層 12 形成一呈 85 μm 之路經孔的開口。進一步，該基板再以超高壓水銀燈以 3000 mJ/cm^2 曝光，在 100℃下加熱處理 1 小時，然後，在 150℃下加熱處理 5 小時，俾形成厚 35 μm 之接著劑層(層間樹脂絕緣層)12，其係具有相當於光罩膜尺寸精度之優異開口(路經孔形成用開口 13)(參照第 3 圖(e))。又，在形成路經孔之開口，係使粗化層部分露出。

(14) 將形成路經孔形成用開口 13 之基板浸漬於鉻酸 19 分

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 42 ）

鐘，以溶解除去存在於接著劑層表面之環氧樹脂粒子，再粗化該接著劑層之表面，然後，浸漬於中和溶液(シプレイ社製)中後水洗。

(15) 對於進行粗面化處理(粗化深 3 μm)之基板，賦予鈀觸媒(アトテック製)，俾於接著劑層 12 及路經孔用開口 13 之表面賦予觸媒核。

(16) 對此基板，同於前述(1)之做法而實施無電解銅電鍍，於粗面全體形成厚 0.6 μm 之無電解銅電鍍膜(參照第 4 圖(a))。此時，因電鍍膜很薄，故在無電解電鍍膜表面觀察到凹凸。

(17) 將市售之感光性樹脂膜(乾膜)張貼於無電解鍍銅膜 14，載置光罩，以 100 mJ/cm^2 曝光，以 0.8%碳酸鈉顯像處理，設置厚 15 μm 之電鍍光阻 16(參照第 4 圖(b))。

(18) 其次，同於前述(1)之做法，實施電解鍍銅，形成厚 15 μm 之電解鍍銅膜 15，加厚導體電路部分及路經孔部分(參照第 4 圖(c))。

(19) 以 5% KOH 剝離除去電鍍光阻 16 後，以硫酸與過氧化氫之混合液蝕刻處理該電鍍光阻 16 下之無電解電鍍膜 14 而溶解除去，形成一由無電解鍍銅膜 14 與電解鍍銅膜 15 所構成之厚 16 μm 導體電路 9(含有路經孔)(參照第 4 圖(d))。

(20) 將在前述(19)形成導體電路 9(含有偏壓孔 17)之基板，浸漬於一由硫酸銅 8 g/l、硫酸鎳 0.6 g/l、檸檬酸 15 g/l、次亞磷酸鈉 29 g/l、硼酸 31 g/l、界面活性劑 0.1 g/l 所構成之 pH=9 的無電解電鍍液中，於該導體電路之表面形成一由厚

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 43 ）

3 μm 之銅-鎳-磷所構成的粗化層 11。此時，粗化層 11 以 EPMA(螢光 X 線分析)分析後，顯示 Cu 98 mol %、Ni 1.5 mol %、P 0.5 mol %之組成比。

接著再進一步，水洗該基板，再於 50℃下浸漬於一由 0.1 mol/l 硼氟化錫-1.0 mol/l 硫尿素液所構成之無電解錫置換浴中 1 小時，於前述粗化層 11 之表面形成厚 0.05 μm 之錫置換電鍍層(但，對於錫置換電鍍層並未圖示)。

(21) 藉由重複前述(12)~(20)之步驟，進一步再積層上層之層間樹脂絕緣層 12 與導體電路 9(含有路經孔 17)1 層，得到多層配線基板(參照第 8 圖(a))。又，在此處，於導體電路之表面設有一由桐-鎳-磷所構成之粗化層 11，但，於粗化層 11 表面不形成錫置換電鍍層。

(22) 另外，將溶解於 DMDG 之 60 重量%的甲酚酚醛型環氧樹脂(日本化藥製)之環氧基 50%經丙烯酸化而賦予感光性之寡聚物(分子量 4000)46.67 重量份，溶解於甲乙酮之 80 重量%的雙酚 A 型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 1001)14.121 重量份、咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)1.6 重量份、感光性單體即多價丙烯酸單體(日本化藥製、R 604)1.5 重量份、同樣之多價丙烯酸單體(共榮社化學製、DPE6A)3.0 重量份、丙烯酸酯聚合物所構成之均整塗劑(共榮社製、ポリフロー No. 75)0.36 重量份混合，對此混合物加入作為光起始劑之二苯甲酮(關東化學製)2.0 重量份、作為光增感劑之 EAB(保土ヶ日本化藥製)0.2 重量份，再進一步加入 DMDG(二乙二醇二甲基醚)1.0 重量份，粘度

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 44 ）

在25℃下調整成1.4±0.3 Pa·s之焊料光阻劑組成物。

又，粘度測定係以B型粘度計(東京計器、DVL-B型)60 rpm時藉由轉子No. 4，6 rpm時藉由轉子No. 3。

(23) 於在前述(21)所得到之多層配線基板的兩面上，塗布上述焊料組成物20 μm厚。然後，在70℃下乾燥處理20分鐘，在70℃下乾燥處理30分鐘後，藉鉻層描畫著焊料光阻劑開口部之圓圖案(光罩圖案)的厚5 mm鈉石灰玻璃基板，使形成鉻層側密接於焊料光阻劑層而以1000 mJ/cm^{2}之紫外線曝光，再進行DMTG顯像處理。進一步於80℃下加熱處理1小時，在100℃下加熱處理1小時，在120℃下加熱處理1小時，在150℃下加熱處理3小時，形成一墊部部部分開口(開口徑200 μm)之焊料光阻劑層18(厚20 μm)。

(24) 其次，將形成焊料光阻劑層18之基板，浸漬於氯化鎳30 g/l、次亞磷酸鈉10 g/l、檸檬酸鈉10 g/l所構成之、pH=5的無電解鎳電鍍液中20分鐘，於開口部形成厚5 μm之鍍鎳層19。進一步，將此基板以93℃之條件浸漬於一由氰化金鉀2 g/l、氯化銨75 g/l、檸檬酸50 g/l、次亞磷酸鈉10 g/l所構成之無電解鍍金液中23秒，而於鍍鎳層19上形成厚0.03 μm之鍍金層20。

(25) 接著，於焊料光阻劑層之開口部上，印刷焊接糊而於200℃下進行回流，俾形成焊接塊(焊接體)，製造一具有焊接塊之多層印刷電路板(參照第8圖(b))。

又，焊接可使用錫-銀、錫-銦、錫-鋅、錫鉍等。

(比較例4)[不使用氧化矽超微粒子]

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 45 ）

除使用下述者作為貫通孔充填用樹脂組成物以外，其餘同於實施例1之方法而製造多層印刷電路板。

以3根輥混練甲酚酚醛型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 152)3.5重量份、雙酚F型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 807)14.1重量份、咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)1.2重量份、平均粒子徑15 μm之銅粉100重量份，將此混合之粘度調整成在22±1℃下為200~300 Pa·s，而調製貫通孔充填用樹脂組成物。

(實施例6)[僅雙酚型環氧樹脂]

除使用下述者作為貫通孔充填用樹脂組成物以外，其餘同於實施例1之做法，製造多層印刷電路板。

調製一由雙酚F型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 807)17.6重量份、平均粒子徑14 nm之氧化矽超微粒子(アエロジル R202)1.0重量份、咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)1.2重量份、平均粒子徑15 μm之銅粉100重量份所構成之貫通孔充填用樹脂組成物。

(實施例7)[氧化矽粒子]

除使用下述者作為貫通孔充填用樹脂組成物以外，其餘同於實施例1之做法而製造多層印刷電路板。

以3根輥混練甲酚酚醛型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 152)3.5重量份、平均粒子徑14 nm之氧化矽超微粒子(アエロジル R202)1.0重量份、雙酚F型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 807)14.1重量份、咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)1.2重量份、平均粒子徑10 μm之氧化矽

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 46 ）

粒子 100 重量份，其混合物之粘度在 22±1℃下調整成 200~300 Pa·s，而調製貫通孔充填用樹脂組成物。

(實施例 8)[環氧樹脂粒子]

除使用下述者作為貫通孔充填用樹脂組成物，研磨充填材表面後，以鉻酸溶解除去露出表面之環氧樹脂，除此以外，其餘同於實施例 1 之做法，製造多層印刷電路板。

以 3 根輥混練甲酚酚醛型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 152)3.5 重量份、雙酚 F 型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 807)14.1 重量份、平均粒子徑 14 nm 之氧化矽超微粒子(アエロジル R202)1.0 重量份、咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)1.2 重量份、平均粒子徑 1 μm 之環氧樹脂粒子(三洋化成製、多元醇)100 重量份，其混合物之粘度在 22±1℃下調整成 200~300 Pa·s，調製貫通孔充填用樹脂組成物。

(比較例 5)[無粒子狀物質]

除使用下述者作為貫通孔充填用樹脂組成物以外，其餘同於實施例 1 之做法而製造多層印刷電路板。

調製一由甲酚酚醛型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 152)3.5 重量份、雙酚 F 型環氧樹脂(油化 Shell 製、エピコート 807)14.1 重量份、咪唑硬化劑(四國化成製、2E4MZ-CN)1.2 重量份、平均粒子徑 14 nm 之膠體狀氧化矽(アエロジル R202)1.0 重量份所構成之貫通孔充填用樹脂組成物。

關於如此方法而製造之實施例與比較例的多層印刷電路

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 47 ）

板，在相對濕度 100%、溫度 121℃、2 氣壓之條件下之放置 200 小時，以實施 PCT(pressure cooker test)試驗，確認有無起因於剝離等之貫通孔與路經孔間的斷線。又，在 PCT 試驗後，在 128℃下加熱試驗 48 小時。

(結果)

在實施例 5~8 之電路板中，未觀察到覆蓋充填材之導體層的剝離，及起因於此剝離之斷線，但，在比較例 4、5 之電路板中，此剝離或斷線、連接不良被確認出。

在比較例 4 中，因不使用氧化矽超微粉末，故，會發生銅粉之沈澱，在充填材與覆蓋此充填材之導體層之間會引起剝離，貫通孔與路經孔會斷線。

又，雙酚 F 型環氧樹脂之一部分因硬化時之粘度下降會流出貫通孔外，在充填材表面發出凹陷，在上凹陷設有被覆充填材之導體層時，在此導體層之中央會形成凹部。為使如此之基板表面平坦化，即使塗布樹脂而研磨，其中央凹部亦會殘存樹脂而與路經孔之連接無法形成。

在比較例 5 中，充填材之硬化體與覆蓋此充填材之導體層不會完全密接，而於貫通孔與此導體層之間產生剝離，貫通孔與導體層還是會斷線。

進而，在 PCT 試驗後之加熱試驗中，於實施例 5、6 中觀察不出剝離，但在實施例 7、8 中可看出剝離。在實施例 5、6 中銅粉會與導體層完全一體化，故可推定不會造成剝離。

產業上之利用可能性

如以上說明般，本發明之此種印刷電路板係可用於作為

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 48 ）

實裝 IC 晶片之封裝基板等所使用的多層印刷電路板，尤其可用於藉半活化法或全活化法所製造之多層印刷電路板，又，樹脂組成物不只可利用來作為印刷電路板之貫通孔，亦可作為層間樹脂絕緣層。

元件符號說明

1	基板	20	鍍金層
2	銅箔	100	基板
3	貫通孔	101A、101B	加高電路層
4	粗化層	102、202	路經孔
5	充填材	103、203	導體電路
6	無電解鍍銅膜	104、204	層間樹脂絕緣層
7	電解鍍銅膜	105、106	焊接凸塊
8	蝕刻光阻	107	貫通孔
9	導體電路	108	充填料
10	貫通孔被覆導體層	109	貫通孔被覆導體層
11	粗化層		
12	層間樹脂絕緣層		
13	開口		
14	無電解電鍍膜		
15	電解電鍍膜		
16	電鍍光阻		
17	路經孔		
18	焊料光阻劑層		
19	鍍鎳層		

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：多層印刷電路板）

本發明為一種多層印刷電路板，其係於設有貫通孔之基板上，介由層間樹脂絕緣層而形成導體電路，該貫通孔係具有若內部粗化，則同時以充填材充塞之構造，接著，此貫通孔內充填材露出之部分，係被貫通孔被覆導體層被覆，進一步於此貫通孔被覆導體層，連接一形成於其正方上之路經孔；又，貫通孔與充填材不會剝離，貫通孔與內層電路之接續信賴性很高，而且可高密度配線。

日文發明摘要（發明之名稱：多層プリント配線板）

スルーホールを設けてなる基板上に、層間樹脂絶縁層を介して導体回路が形成されており、そのスルーホールは内壁が粗化されていると同時に充填材にて塞がれた構造を有し、そして、このスルーホール内充填材が露出した部分は、スルーホール被覆導体層にて覆われており、さらにこのスルーホール被覆導体層には、その直上に形成したバイアホールが接続された多層プリント配線板であって、スルーホールと充填材との剥離がなく、スルーホールと内層回路の接続信頼性が高く、しかも高密度配線ができる。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

1. 一種多層印刷電路板，係於設有貫通孔構成之基板上，介由層間樹脂絕緣層而形成導體電路，並且該貫通孔係具有被充填材塞住之構造，

其特徵在於：前述充填材係由金屬粒子、與熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂所構成之非導電性組成物所形成；前述貫通孔內充填材之露出部分乃被貫通孔被覆導體層所被覆。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之多層印刷電路板，其中，前述樹脂係由選自雙酚型環氧樹脂及/或酚醛型環氧樹脂所構成。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之多層印刷電路板，其中，於前述貫通孔被覆導體層之表面形成粗化層。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之多層印刷電路板，其中，前述基板係導體層與預浸物交互積層所形成之多層核心基板。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之多層印刷電路板，其中，形成於前述基板之貫通孔，其節距間隔為 700 μm 以下。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之多層印刷電路板，其中，前述基板之兩面形成有含形成於層間樹脂絕緣層的加高電路層，兩面之層數為相等。
7. 一種多層印刷電路板，係於設有貫通孔構成之基板上，介由層間樹脂絕緣膜而形成導體電路，並且該貫通孔係具有被充填材塞住之構造，

其特徵在於：前述充填材係由金屬粒子、與熱硬化性樹

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

脂或熱可塑性樹脂所構成之非導電性組成物所形成；前述貫通孔內充填材之露出部分乃被貫通孔被覆導體層所被覆，同時於該貫通孔被覆導體層上連接有形成於其正上方之路經孔。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之多層印刷電路板，其中，前述樹脂係由選自雙酚型環氧樹脂及/或酚醛型環氧樹脂所構成。

9. 根據申請專利範圍第 7 項之多層印刷電路板，其中，於前述貫通孔被覆導體層之表面形成粗化層。

10. 根據申請專利範圍第 7 項之多層印刷電路板，其中，前述基板係導體層與預浸物交互積層所形成之多層核心基板。

11. 根據專利範圍第 7 項之多層印刷電路板，其中，形成於前述基板之貫通孔，其節距間隔為 700 μm 以下。

12. 根據申請專利範圍第 7 項之多層印刷電路板，其中，前述基板之兩面形成有含形成於層間樹脂絕緣層的加高電路層，兩面之層數為相等。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

圖 1

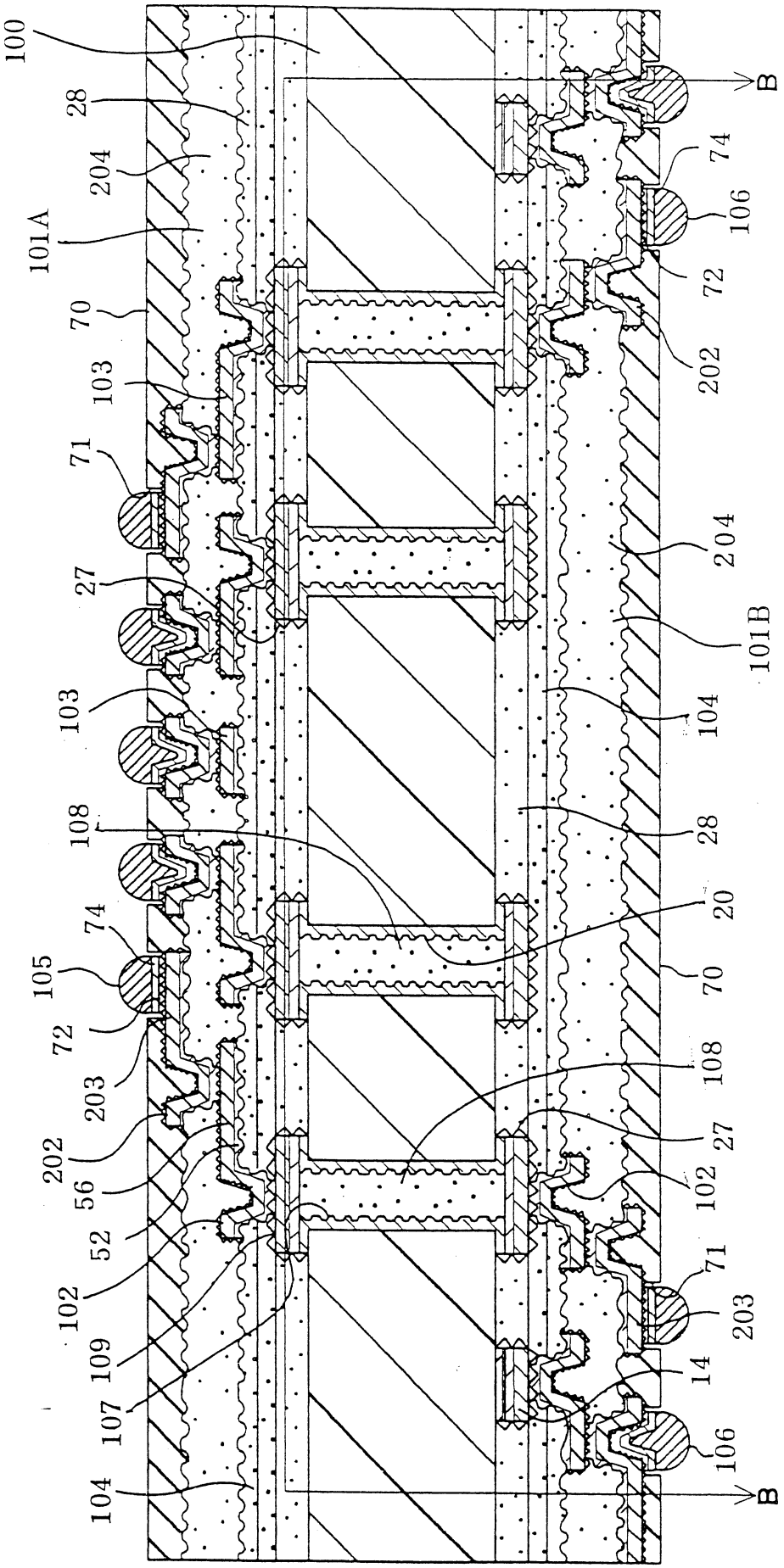

100
28
204
101A
70
103
71
27
103
108
74
105
72
203
202
56
52
102
109
107
104
B
74
106
72
202
204
101B
104
28
20
70
108
27
102
71
203
14
106
B

圖 2

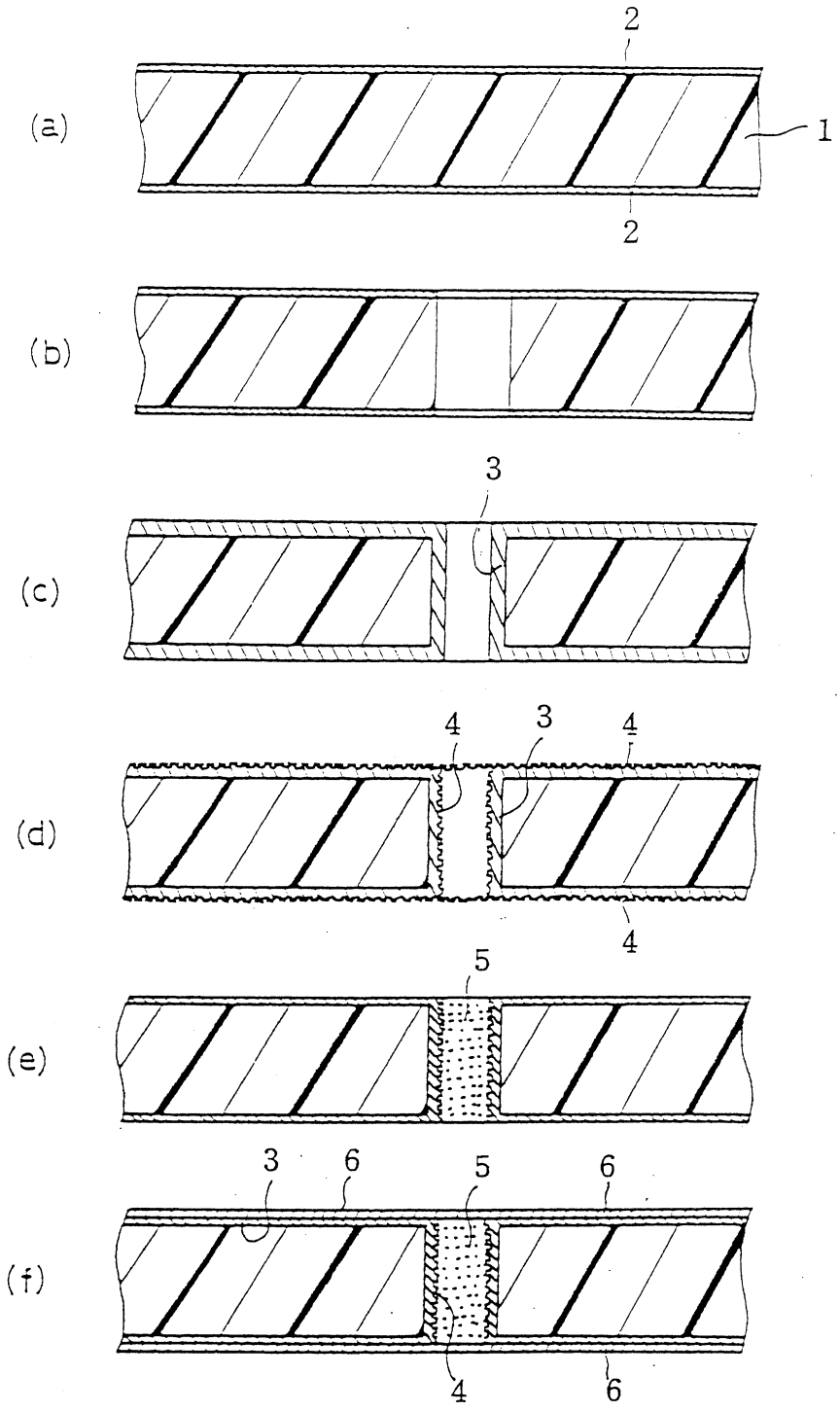


圖 3

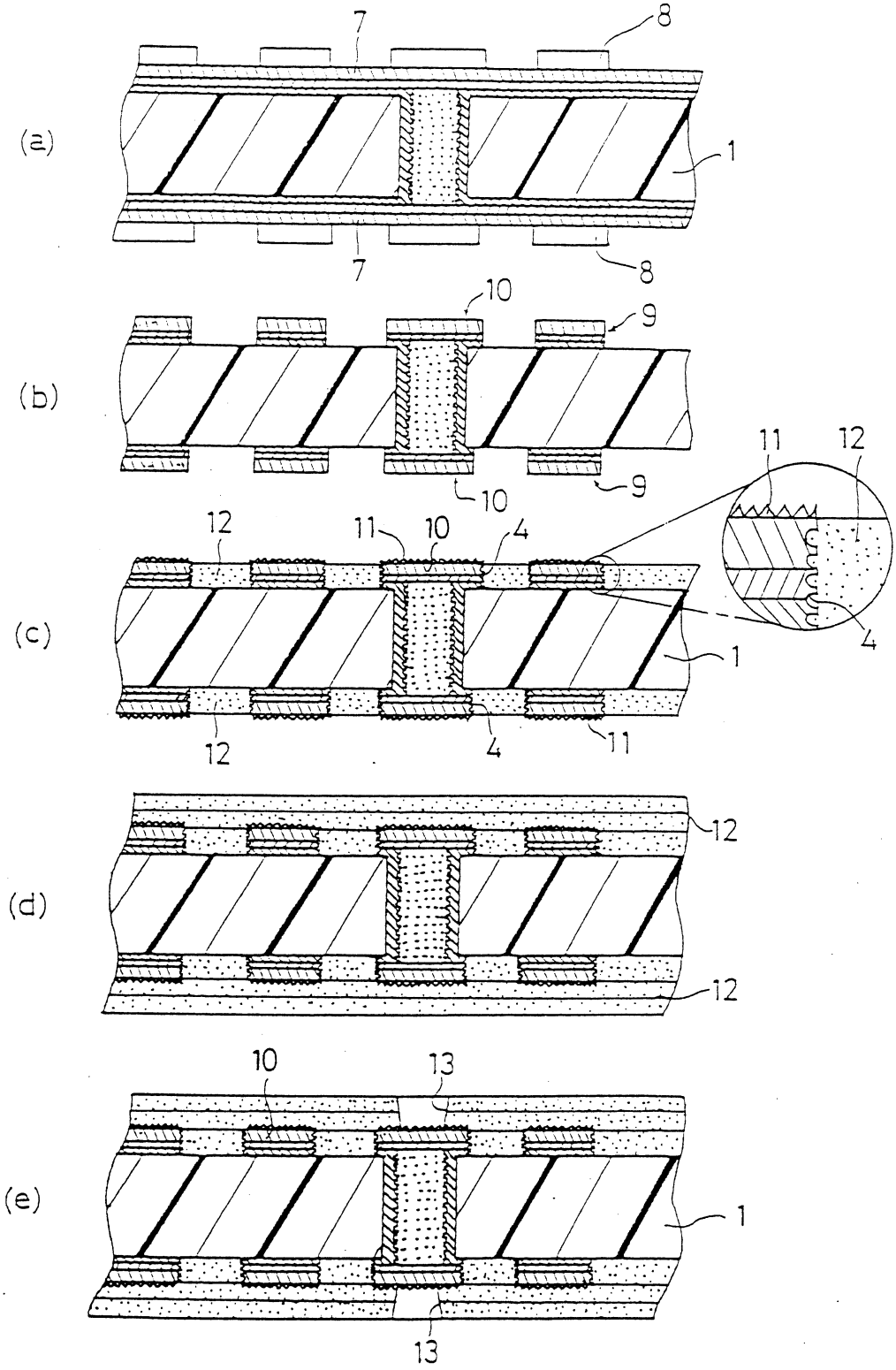


圖 4

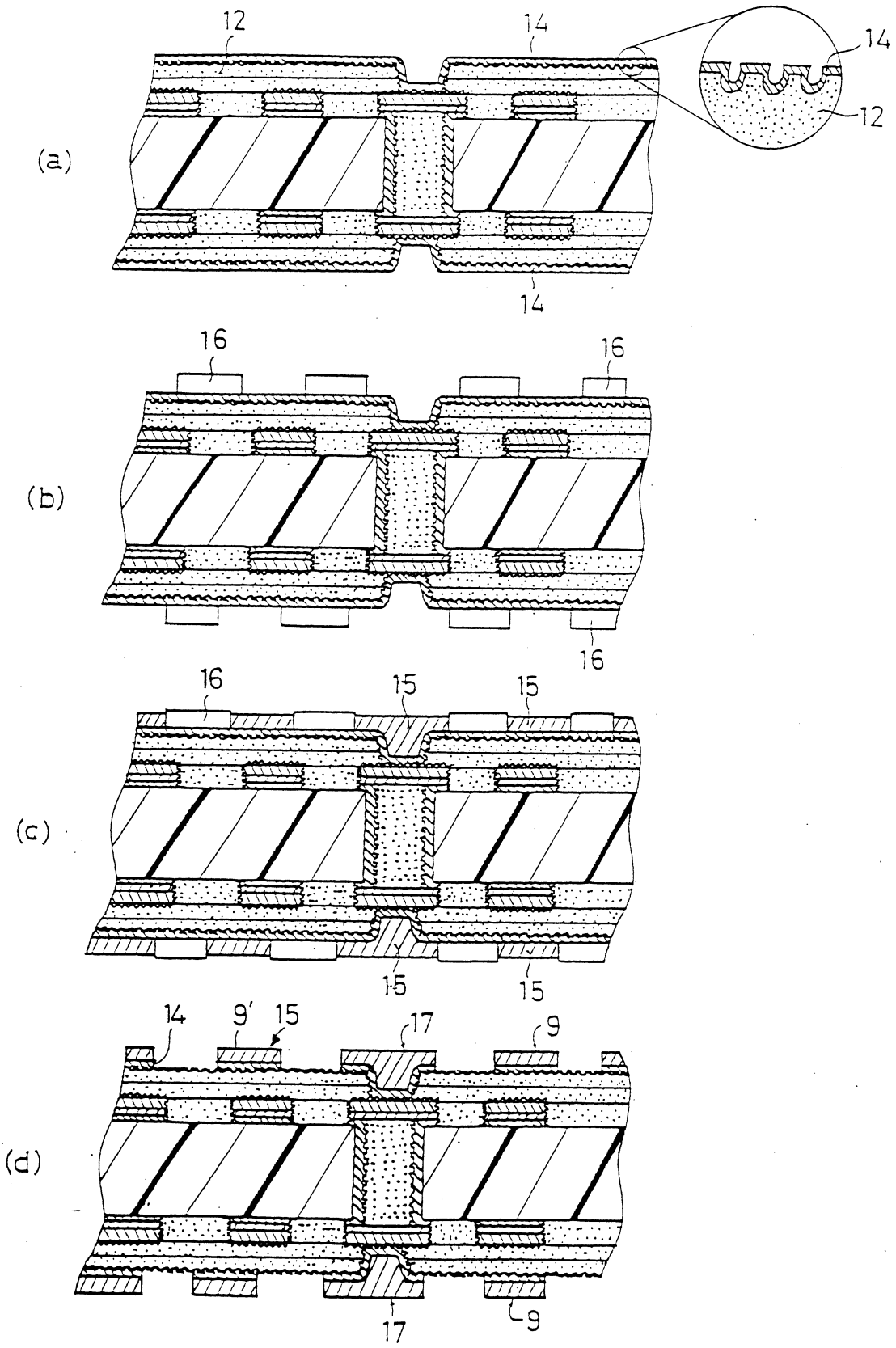


圖　5

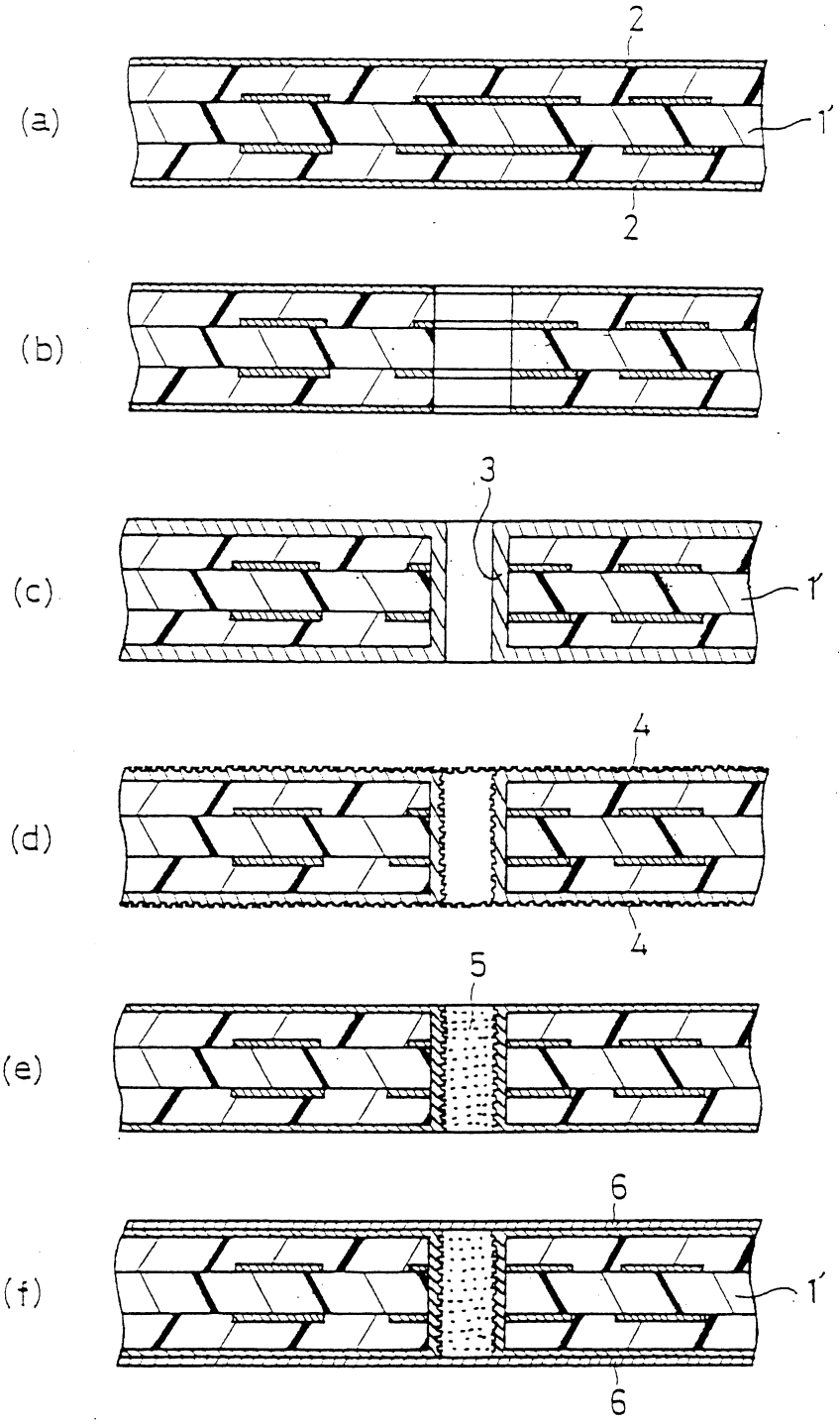


圖 6

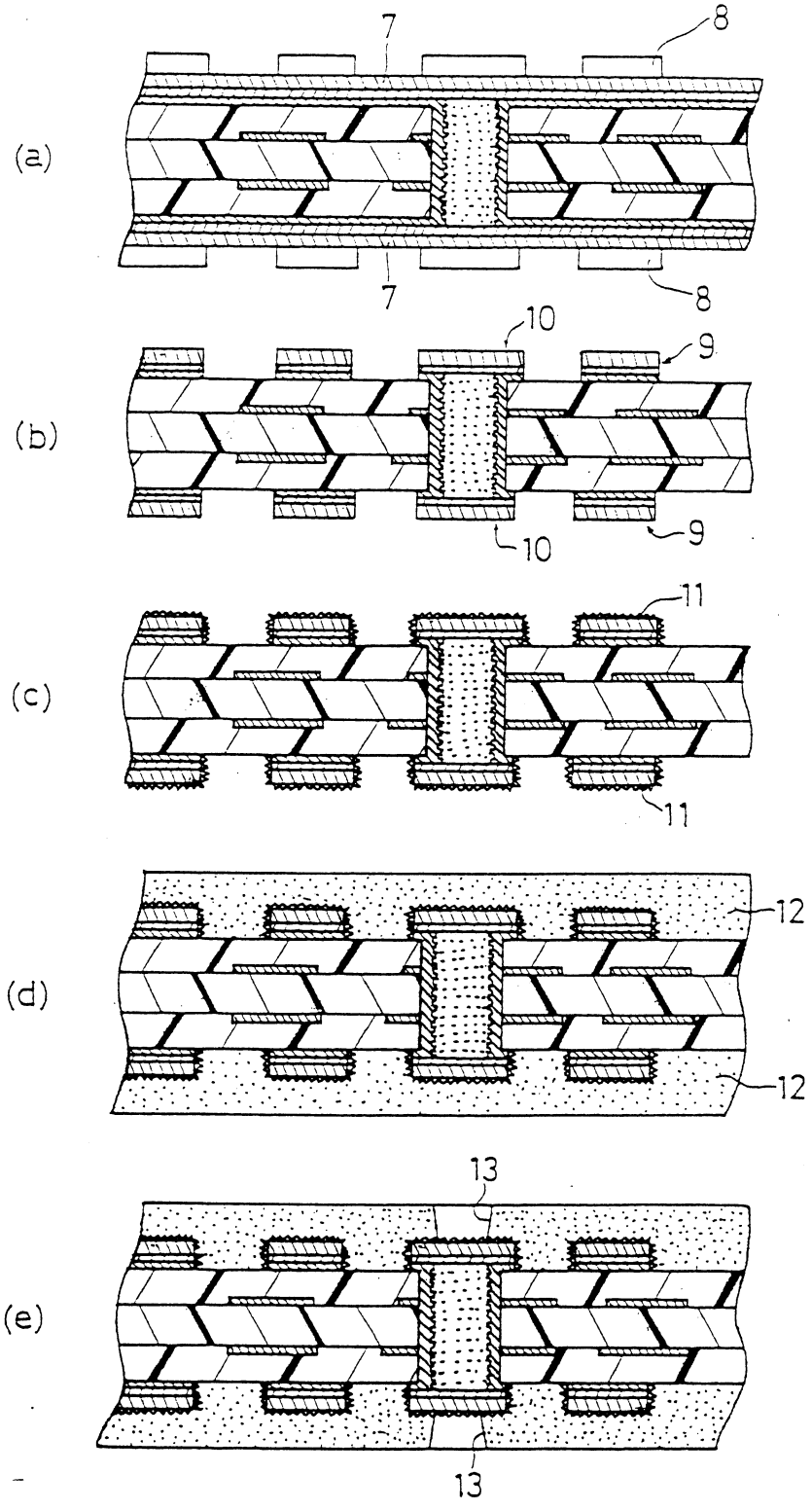


圖 7

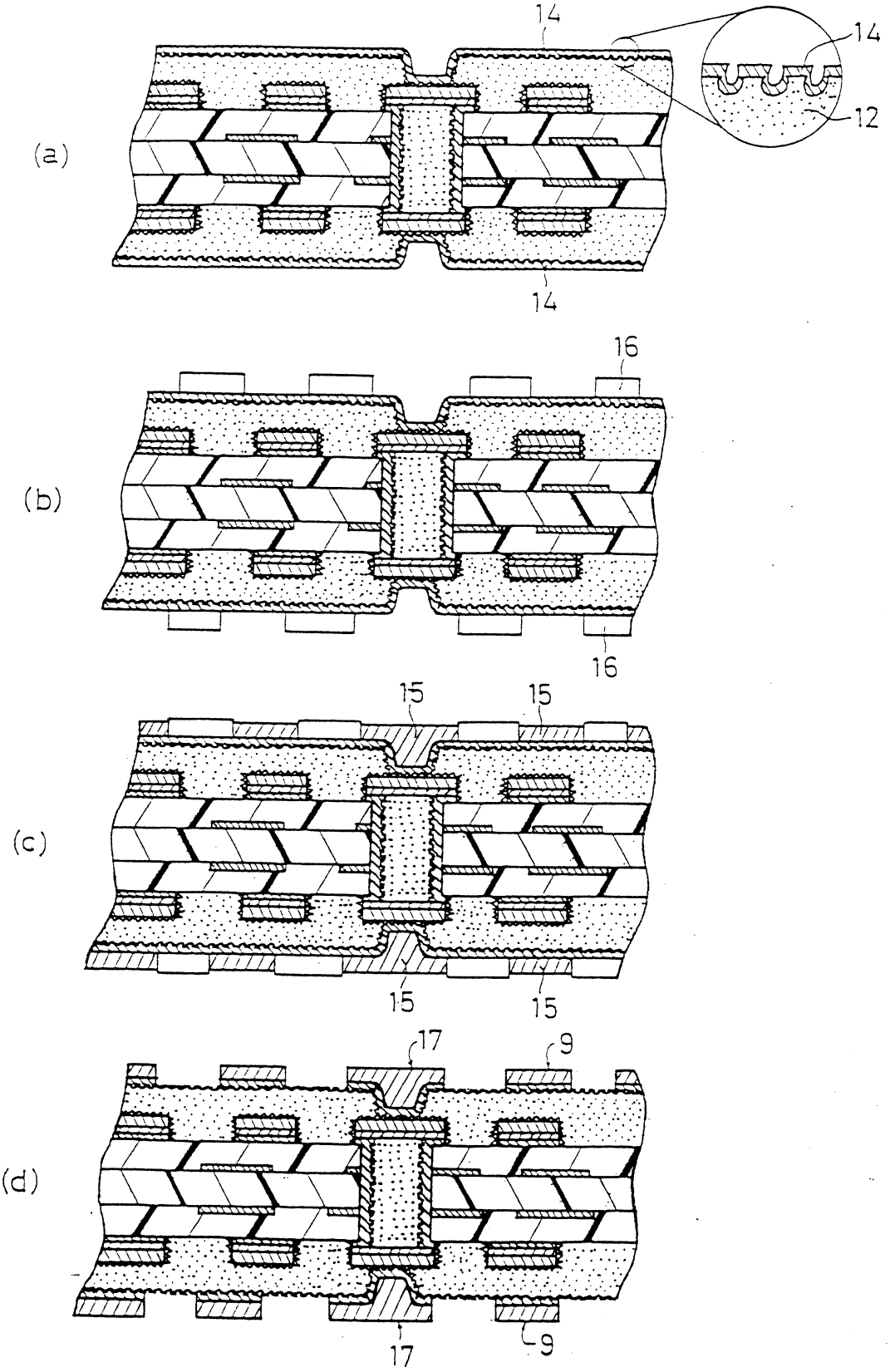


圖 8

