



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I496521 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 11 日

(21) 申請案號：099126484

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 09 日

(51) Int. Cl. : H05K3/18 (2006.01)

H05K3/02 (2006.01)

(30) 優先權：2009/08/10 日本

2009-185685

(71) 申請人：太陽控股股份有限公司 (日本) TAIYO HOLDINGS CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：有馬聖夫 ARIMA, MASAO (JP)；岩山弦人 IWAYAMA, GENTO (JP)；伊藤啟一

ITO, KEIICHI (JP)；竹內敬文 TAKEUCHI, TAKAFUMI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW M359174

CN 101076890A

審查人員：孫文一

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 48 頁

(54) 名稱

印刷配線板及其製造方法

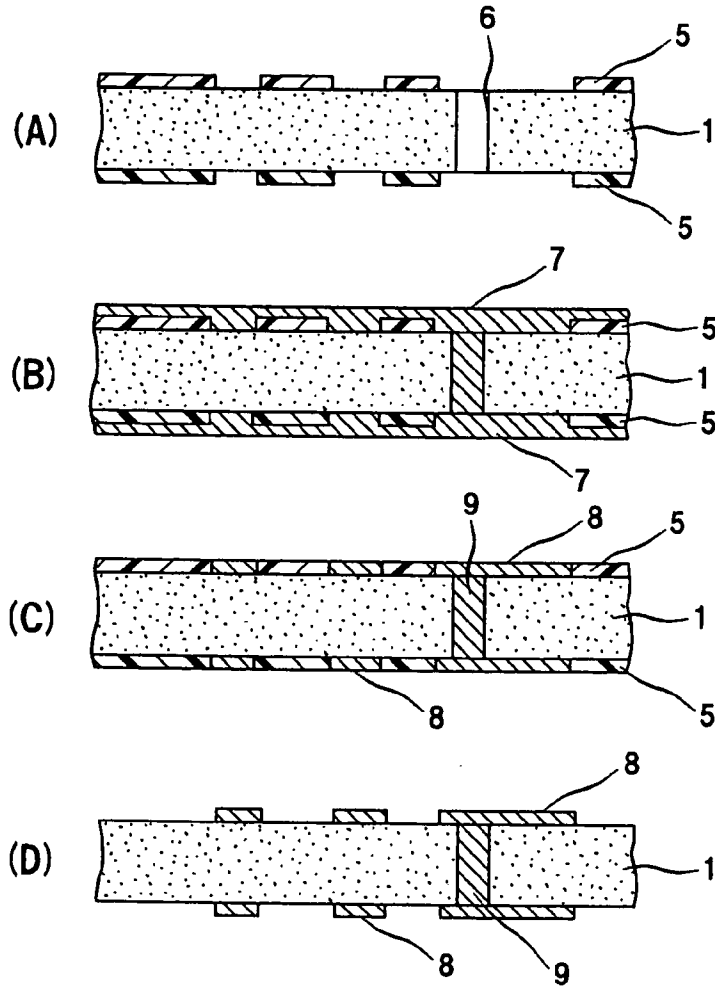
(57) 摘要

用以製作基板表面上形成有高精度且極細密之銅電路圖案之高密度印刷配線板的方法，含有：

(a) 對形成於基板表面之感光性抗蝕膜進行選擇性曝光及顯影，來形成已形成有電路形成部分之構圖案之可以無電解銅鍍來形成抗蝕圖案(5)之製程；(b) 於前述溝圖案部分之基板之露出表面及圖案化之抗蝕膜表面整體進行無電解銅鍍，其次，至表面成為大致平滑為止進行電解銅鍍，來形成覆蓋上述抗蝕圖案之鍍銅層(7)的製程；以及(c) 至前述抗蝕膜之表面露出為止，以機械研磨及/或化學研磨或蝕刻使鍍銅層均一地減少，來使銅電路圖案(8)從表面露出之製程。應對形成圖案後之抗蝕膜，實施紫外線照射、加熱處理及/或電漿處理。

第2圖

- 1 . . . 基板
- 5 . . . 抗蝕圖案
- 6 . . . 貫通孔
- 7 . . . 鍍銅層
- 8 . . . 銅電路圖案
- 9 . . . 電鍍貫通孔



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099126484

※申請日：099年08月09日

※IPC分類：H05K 3/18 (2006.01)
H05K 3/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

印刷配線板及其製造方法

二、中文發明摘要：

用以製作基板表面上形成有高精度且極細密之銅電路圖案之高密度印刷配線板的方法，含有：(a)對形成於基板表面之感光性抗蝕膜進行選擇性曝光及顯影，來形成已形成有電路形成部分之溝圖案之可以無電解銅鍍來形成抗蝕圖案(5)之製程；(b)於前述溝圖案部分之基板之露出表面及圖案化之抗蝕膜表面整體進行無電解銅鍍，其次，至表面成為大致平滑為止進行電解銅鍍，來形成覆蓋上述抗蝕圖案之鍍銅層(7)的製程；以及(c)至前述抗蝕膜之表面露出為止，以機械研磨及/或化學研磨或蝕刻使鍍銅層均一地減少，來使銅電路圖案(8)從表面露出之製程。應對形成圖案後之抗蝕膜，實施紫外線照射、加熱處理及/或電漿處理。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：基板

5：抗蝕圖案

6：貫通孔

7：鍍銅層

8：銅電路圖案

9：電鍍貫通孔

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於印刷配線板及其製造方法，尤其是，與具有細密電路圖案之高密度印刷配線板及其製造方法相關。

【先前技術】

以安裝電子機器所使用之半導體構件等電子構件為目的之印刷配線板，隨著半導體電路之超高密度化，更為要求其電路導體寬度與電路間之絕緣間隔更為極細線化（精細圖案化）。

傳統上，印刷配線板之電路圖案形成方法，係使用將銅箔或銅合金箔（本說明書將其統稱為銅箔）與絕緣用樹脂進行接著之形態的敷銅層板，於銅箔表面形成感光性抗蝕膜後，進行選擇性曝光、顯影來除去抗蝕膜，其次，以蝕刻除去銅箔之露出部分的方法，所謂蝕刻法，係於形成著薄於 $5\mu\text{m}$ 之銅膜的絕緣用樹脂表面形成感光性抗蝕膜後，進行選擇性曝光、顯影來除去電路形成部分之抗蝕膜，其次，將露出之薄銅膜當做電鍍電極使用，以電銅鍍將銅填埋於抗蝕膜除去部分，其次，除去抗蝕膜後，以對全表面進行均一蝕刻來完全除去絕緣用樹脂表面之薄銅膜，而形成由以電銅鍍形成之部分所構成之電路，所謂半減量（semisubtractive）法或半加量（semiadditive）法，係對絕緣用樹脂表面提供無電解電鍍觸媒後，形成感光性抗蝕膜

，其次，以選擇性曝光、顯影除去電路形成部分之抗蝕膜後，只以無電解銅鍍而於抗蝕膜除去部分形成銅電路，所謂全加量（fulladditive）法，係進一步於當做電鍍電極使用之金屬板表面，選擇性地形成電鍍抗蝕膜，其次，以電鍍於未形成抗蝕膜之部分形成鍍銅層，以除去抗蝕膜或未除去抗蝕膜之方式，同時進行半硬化性樹脂之層合成形，其次，藉由去除金屬板，而形成於樹脂填埋銅電路之形態之電路的方法等，係大家所熟知（例如，參照專利文獻1～4）。

然而，前述傳統之任一方法，因為係以受到限制之區域的選擇性蝕刻或選擇性電鍍來形成銅電路圖案，電路之寬度精度、經濟性、量產性等受到限制，故要求可以更經濟且更合理之方法來製造高密度銅電路圖案的技術。

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2003-249751公報

[專利文獻2]日本特開2003-298243公報

[專利文獻3]日本特開2004-193458公報

[專利文獻4]日本特開2007-242975公報

【發明內容】

有鑑於如前面所述之傳統技術，本發明之目的係在提供一種印刷配線板之製造方法，可以於各種熱硬化性樹脂組成物層合板或熱硬化性樹脂組成物薄膜等之基板之表面

，製作高精度且更經濟之極細線的銅電路圖案。

此外，本發明之目的係在提供一種高密度印刷配線板，具有以此種方法所製造之高精度且極細密之銅電路圖案。

爲了達成前述目的，依據本發明所提供之印刷配線板之製造方法，其特徵爲含有：

(a) 對形成著感光性抗蝕膜之基板表面進行選擇性曝光及顯影，來形成已形成著電路形成部分之溝圖案之可以無電解銅鍍來形成鍍銅層之圖案化抗蝕膜的製程；

(b) 於前述溝圖案部分之基板之露出表面及圖案化之抗蝕膜表面整體進行無電解銅鍍，其次，至表面成爲大致平滑爲止進行電解銅鍍，來形成覆蓋上述抗蝕膜之鍍銅層的製程；以及

(c) 至前述抗蝕膜之表面露出爲止，以機械研磨及/或化學研磨或蝕刻使鍍銅層均一地減少，來使銅電路圖案從表面露出的製程。

其他實施形態時，於前述製程(c)之後，更含有(d)以表面層部分只爲銅電路圖案之方式除去前述抗蝕膜的製程。該製程(d)時，應以鹼性水溶液剝離前述抗蝕膜、或去膠處理去除。

良好之實施形態時，前述基板，應具有蝕刻除去敷銅層板之銅箔全部而轉錄著銅箔之凹凸面的表面。

其他良好實施形態時，前述抗蝕膜，形成圖案後，執行從由紫外線照射、加熱處理及電漿處理所構成之群組所

選取之任一種之至少 1 種處理，可以無電解銅鍍來形成鍍銅層之抗蝕膜。

其他良好實施形態之前述製程 (a) 時，對形成於基板表面之感光性抗蝕膜以紫外線之圖案曝光或紫外線之直接描繪來實施選擇性曝光，其次，進行顯影，而形成電路形成部分的溝圖案。此外，前述製程 (a) 所使用之基板，調合需要，具有貫通孔。

進一步製作多層之印刷配線板時，前述製程 (c) 後，於形成層間樹脂絕緣層後進一步形成感光性抗蝕膜，其次，重複前述製程 (a)、(b) 及 (c)。或者，前述製程 (d) 後，於形成層間樹脂絕緣層後進一步形成感光性抗蝕膜，其次，重複前述製程 (a)、(b) 及 (c)，用以製作多層印刷配線板。此時，重複前述製程 (a)、(b) 及 (c)，亦可進一步以表面層部分只為銅電路圖案之方式來實施前述 (d) 之抗蝕膜除去製程。

此外，依據本發明，係提供一種印刷配線板，其特徵為，具有以前述任一種方法所製作之填埋於表面層部分之銅電路圖案與該圖案間之樹脂絕緣層，以該等銅電路圖案與樹脂絕緣層形成平坦之表面。

本發明之印刷配線板之製造方法，不同於傳統之利用受限制之區域之選擇性蝕刻或選擇性電鍍來形成銅電路之方法，於形成於基板表面之感光性抗蝕膜進行選擇性曝光及顯影來形成電路形成部分之溝圖案之可以無電解銅鍍來形成鍍銅層之圖案化抗蝕膜，對溝圖案部分之基板之露出

表面及圖案化之抗蝕膜表面整體覆蓋無電解鍍銅層，其次，至表面成爲大致平滑爲止進行電解銅鍍，於形成覆蓋於上述抗蝕膜之鍍銅層後，至上述抗蝕膜表面露出爲止，以機械研磨及/或化學研磨或蝕刻使鍍銅層整體均一地減少，來使銅電路圖案從表面露出，故全部製程無需特別之製程或材料，卻可以良好生產性來形成高精度之細密電路圖案。利用此種方法，可以容易地形成至 $5\mu\text{m}$ 寬度程度爲止之極細銅電路，此外，即使重複用以形成上述溝圖案之抗蝕膜形成製程、無電解銅鍍之電解銅鍍製程、以及整體研磨或蝕刻製程來製作多層印刷配線板時，因爲電路圖案區域之規制而使用感光性抗蝕，亦可以獲得良好之上下層銅電路圖案的對位精度。此外，所得到之印刷配線板，具有優良之電路之寬度精度及信賴性優，亦適合使用於半導體晶片安裝用之基體及超高密度印刷配線板的製造。

【實施方式】

如前面所述，本發明之印刷配線板之製造方法，不同於傳統之利用區域受到限制之選擇性蝕刻或選擇性電鍍來形成銅電路之方法，係對形成於基板表面之感光性抗蝕膜進行選擇性曝光及顯影，來形成電路形成部分之溝圖案，故可以進行無電解銅鍍，亦即，可以無電解銅鍍來形成鍍銅層，對圖案化之抗蝕膜，於溝圖案部分之基板之露出表面及圖案化之抗蝕膜表面整體進行無電解銅鍍，其次，至表面成爲大致平滑爲止進行電解銅鍍，形成覆蓋上述抗蝕

膜之鍍銅層後，至使上述抗蝕膜之表面露出為止，以機械研磨及/或化學研磨或蝕刻來使鍍銅層整體均一減少，而使銅電路圖案從表面露出者。

一般而言，傳統之銅電路圖案之形成方法時，係以電鍍（觸媒）不會附著於由市販之電鍍抗蝕所形成之抗蝕膜表面為前提，而以於不存在抗蝕膜之部分形成電鍍之方式來進行設計。相對於此種傳統之先入觀，本發明者等，針對於含有抗蝕膜之基材之樹脂表面形成電鍍層，進行審慎地檢討，結果，發現只要適度處理即可實施無電解銅鍍，尤其是，照射強於曝光時之紫外線、或以抗蝕膜之玻璃轉移溫度（ T_g ）以上之溫度進行加熱、或氫、氧等之電漿處理等前處理係有效的方法。藉由實施此種前處理，不但於抗蝕膜上析出無電解銅鍍，也可減少溶析等及抑制電鍍液之污染，亦可以實現無電鍍表面之變色、光澤不良、針孔之電鍍析出。此外，可抑制耐鹼性及抗蝕膜之潤脹，形成之電路形狀亦較為安定，亦獲得証實。其可獲得料想不到之令人驚奇的效果。

以下，針對本發明之印刷配線基板之製造方法，參照附錄圖式，進行具體說明。

首先，如第1（C）圖所示，準備於表面形成有感光性抗蝕膜4之基板1。此外，第1（C）圖中，係兩表面形成著感光性抗蝕膜4之基板1，然而，亦可以為單面形成著感光性抗蝕膜4之基板。基板1，若為使用做為印刷配線板之眾所皆知的基板，並無特別限制。具體而言，例如，於JIS

所規定之 E、NE、D、S、T 玻璃等之一般眾所皆知之玻璃纖維之不織布、織布等，含浸例如環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、馬來亞醯胺樹脂、雙鍵結合附加聚苯醯樹脂、該等樹脂之含溴或磷化合物等之樹脂組成物等之 1 種或 2 種以上，必要時，含浸調合著眾所皆知之觸媒、硬化劑、硬化促進劑等之熱硬化性樹脂組成物，並硬化之基板。此外，亦可以使用聚醯亞胺基板、雙馬來亞醯胺-三氮雜苯樹脂基板、氟樹脂基板等之樹脂基板、及聚醯亞胺薄膜、PET 薄膜、陶瓷基板、晶圓基板等。該等基板，爲了於其表面形成有微細凹凸狀之平坦面來提高與感光性抗蝕膜之密貼性，亦可以實施眾所皆知之粗化處理，例如，利用氫氧化鈉水溶液等鹼性溶液之潤脹、利用含有過錳酸鹽、重鉻酸鹽、臭氧、過氧化氫/硫酸、硝酸等氧化劑之液的處理、以及利用硫酸水溶液、鹽酸水溶液等之酸的處理等一連串之化學處理（氧化劑處理）。粗化處理，亦可以使用市販之去膠液（粗化劑）。

然而，尤其是，最好使用第 1 (A) 圖所示之於基板 1 之兩面貼合著銅箔 2 之敷銅層板 3，蝕刻除去全部銅箔 2，而爲具有如第 1 (B) 圖所示之轉錄著銅箔凹凸面之表面的基板 1。此時，無需前述粗化處理，蝕刻除去全部銅箔 2 之基板表面可直接以良好密貼性來形成感光性抗蝕膜 4，故配線板可以得到充份之信賴性。此種敷銅層板 3 可以使用傳統眾所皆知之所有敷銅層板，然而，亦適合使用以下之層合成形敷銅層板，亦即，於銅箔或樹脂複合銅箔，例如

，於日本特開 2007-242975 號公報所記載之銅箔的單面形成著含有嵌段共聚合聚醯亞胺樹脂及聚馬來亞醯胺化合物之樹脂層之樹脂複合銅箔的樹脂層面，疊合 B 層樹脂組成物層。使用於樹脂複合銅箔之銅箔，只要為使用於印刷配線板之眾所皆知的銅箔，並無特別限制，然而，最好使用電解銅箔、軋製銅箔、該等之銅合金等。該等之銅箔，亦可以使用實施例如鎳、鈷處理、矽烷處理劑等之眾所皆知之表面處理者。銅箔之厚度並無特別限制，以 $35\ \mu\text{m}$ 以下為佳。形成有樹脂層之銅箔面表面粗細度 (Rz)，以 $4\ \mu\text{m}$ 以下為佳，最好為 $2\ \mu\text{m}$ 以下。此處，「Rz」係 JIS B0601 所規定之十點平均粗細度。此外，亦可以於銅箔形成眾所皆知之接著層。

蝕刻除去敷銅層板 3 之全部銅箔 2 的方法，可以眾所皆知之方法來實施。蝕刻液並無特別限制，然而，適合使用硫酸-過氧化氫之水溶液、過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸鹽水溶液、以及三氯化鐵、三氯化銅之水溶液等。

如前面所述，於形成有微細凹凸狀平坦面之基板 1 表面，形成有感光性抗蝕膜 4。形成感光性抗蝕膜 4 所使用之感光性樹脂組成物，可以為於載體膜上形成乾燥塗膜之乾薄膜的形態，亦可以為稀釋於溶劑之液狀的狀態。乾薄膜時，於約 $40\sim 130^\circ\text{C}$ 之溫度範圍，以熱輥式貼合機及真空貼合機貼合於基板上，為液狀時，以網版印刷、噴灑塗佈器、壓鑄塗佈器、縫隙塗佈器、簾幕塗佈器、滾軸塗佈器

等進行塗佈，以約 60~150°C 溫度之熱風循環式乾燥爐或遠紅外線實施約 1~30 分鐘之乾燥來使溶劑揮發（暫時乾燥），可形成不黏著之感光性抗蝕膜 4。此時所形成之感光性抗蝕膜 4 的膜厚應在約 3~30 μm 之範圍，以電鍍所形成之電路的最小線寬之 2 倍以下更佳，最好為等倍以下。此外，感光性抗蝕膜 4，以於後面之無電解銅鍍製程使無電解銅鍍觸媒固接而具有充份耐鹼性及密貼性為佳。

製作乾薄膜所使用之薄膜，以聚對苯二甲酸乙二酯等熱可塑性樹脂薄膜為佳，可以使用 10~50 μm 之厚度範圍，為了有良好之處理性，以 25~50 μm 之膜厚為佳，為了得到良好之解析度，以 10~25 μm 之膜厚為佳。為了消除其差異，應設計成感光性抗蝕膜之折射率為 1.50 以上、1.55~1.60 之範圍更佳的乾薄膜，即使載體膜較厚亦可得到良好解析度。

形成感光性抗蝕膜 4 所使用之感光性樹脂組成物，可以使用：使曝光部（活性能量線所照射之部分）硬化而以顯影除去未曝光部之負型感光性樹脂組成物；或未曝光部具有交聯構造而不溶於顯影液，但，曝光部會因為照射活性能量線而發生之酸的化合物所發生之酸而分解，並被顯影除去之正型感光性樹脂組成物之任一種。該等感光性樹脂組成物，從考慮環境問題之觀點而言，以使用鹼性水溶液做為顯影液之鹼性顯影型感光性樹脂組成物為佳，所以，以含有具羧基之樹脂為佳。

例如，正型感光性樹脂組成物，可以使用如日本特開

平 6-295064 號公報所記載之皮膜形成性含羧基樹脂，例如，含有羧基之聚合物之不飽和單體的均聚合物，該含羧基單體及其他可共聚合之單體的共聚合物，含有分子鏈中或分子末端有羧基之聚酯系、聚胺甲酸酯系、聚醯胺系等之含羧基樹脂及一分子中含有 2 個以上乙烯醚基之化合物以及含有活性能量線照射會發生酸之化合物（光酸發生劑）做為必要成份之感光性樹脂組成物，如日本特開平 10-72923 號公報所記載之含有使單乙烯醚化合物與聚羧酸樹脂反應而得到之樹脂及光酸發生劑做為必要成份之感光性樹脂組成物、如日本特許第 4031593 號公報所記載之含有二羧酸及二乙烯醚化合物之加成聚合反應所得到之聚半縮醛酯（poly hemiacetal ester）及光酸發生劑做為必要成份之感光性樹脂組成物、如國際公開 WO 99-15935A 所記載之含有酚性羥基（phenolic hydroxyl group）或羧基之鹼性可溶性聚合物、乙烯醚化合物、以及光酸發生劑做為必要成份之感光性樹脂組成物等。然而，殘留有因活性能量線照射而硬化之曝光部的負型感光性樹脂組成物，因為所使用之含羧基樹脂，因為不實施後面所述之前處理程序也可實施無電解銅鍍而較佳。

此種負型感光性樹脂組成物，含有（A）含羧基樹脂、（B）光聚合起始劑、（C）感光性單體，未剝離存在於銅電路間之感光性抗蝕膜而殘留做絕緣層來使用時，應增加（D）熱硬化性樹脂及（E）填料為佳。

前述含羧基樹脂（A），可以使用以賦予鹼性顯影性

爲目的而使分子中具有羧基之傳統眾所皆知之各種含羧基樹脂。尤其是，從光硬化性及兩顯影性而言，以分子中具有乙烯性不飽和雙鍵結合之含羧基感光性樹脂（A-1）爲佳。其次，其不飽和雙鍵結合，應爲緣自丙烯酸或甲基丙烯酸或該等之衍生物者。此外，只使用沒有乙烯性不飽和雙鍵結合之含羧基樹脂（A-2）時，爲了使組成物成爲光硬化性，必須併用後述之分子中具有2個以上乙烯性不飽和基之化合物（C），亦即，必須併用感光性單體。

此外，以折射率爲1.50~1.60而言，以使用分子內具有芳環之構造的含羧基樹脂（A）爲佳，因爲接近前面所述之載體膜的折射率，而有良好的解析度。具有芳環之含羧基樹脂，可以使用於苯乙烯及其衍生物、茛構造、二苯基乙二酮（甲基）丙烯酸酯等之含芳環（甲基）丙烯酸酯及各種（甲基）丙烯酸酯之共聚合物及各種酸改性環氧（甲基）丙烯酸酯、各種酚樹脂之環氧烷改性物添加酸酐者。

含羧基樹脂（A）之具體實例，如以下列舉之化合物（亦可以爲寡聚物及聚合物之任一）。

（1）（甲基）丙烯酸等之不飽和羧酸、及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、低烷基（甲基）丙烯酸酯、異丁烯等之含不飽和基化合物之共聚合所得到之含羧基樹脂。

（2）脂肪族二異氰酸酯、分歧脂肪族二異氰酸酯、指環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等之二異氰酸酯、及二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等之含羧基二乙醇化合物

、以及聚碳酸酯系聚醇、聚醚系聚醇、聚酯系聚醇、聚烯系聚醇、丙烯系聚醇、雙酚 A 系環氧烷衍生物二醇、具有酚性羥基及乙醇性羥基之化合物等二醇化合物之加成聚合反應所得到之含羧基氨基鉀酸酯樹脂。

(3) 脂肪族二異氰酸酯、分歧脂肪族二異氰酸酯、指環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等之二異氰酸酯化合物、及聚碳酸酯系聚醇、聚醚系聚醇、聚酯系聚醇、聚烯系聚醇、丙烯系聚醇、雙酚 A 系環氧烷衍生物二醇、有酚性羥基及乙醇性羥基之化合物等二醇化合物之加成聚合反應所得到之氨基鉀酸酯樹脂之末端與酸酐反應所得之末端含羧基氨基鉀酸酯樹脂。

(4) 二異氰酸酯、及雙酚 A 型環氧樹脂、加氫雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙二甲酚型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂等 2 官能環氧樹脂之(甲基)丙烯酸酯或其部分酸酐改性物、含羧基二乙醇化合物及二醇化合物之加成聚合反應所得到之含羧基感光性氨基鉀酸酯樹脂。

(5) 上述(2)或(4)之樹脂之聚合中，添加羥烷基(甲基)丙烯酸酯等之分子中有 1 個羥基及 1 個以上之(甲基)丙烯醯基之化合物，而為末端(甲基)丙烯化之含羧基氨基鉀酸酯樹脂。

(6) 上述(2)或(4)之樹脂之聚合中，添加異佛酮二異氰酸酯及季戊四醇三丙烯酸酯(pentaerythritol triacrylate)之等莫耳反應物等之分子中有 1 個異氰酸基(

isocyanate group) 及 1 個以上之 (甲基) 丙 烯 醯 基 之 化 合 物 , 而 為 末 端 (甲 基) 丙 烯 化 之 含 羧 基 氨 基 鉀 酸 酯 樹 脂 。

(7) 使 (甲 基) 丙 烯 酸 與 後 面 所 述 之 2 官 能 或 其 以 上 之 多 官 能 (固 態) 環 氧 樹 脂 產 生 反 應 , 將 酞 酐 、 四 氫 化 酞 酐 、 六 氫 化 酞 酐 等 2 鹽 基 酸 酐 附 加 至 存 在 於 側 鏈 之 羥 基 而 為 含 羧 基 感 光 性 樹 脂 。

(8) 使 (甲 基) 丙 烯 酸 與 後 面 所 述 之 進 一 步 以 環 氧 乙 烷 使 2 官 能 (固 態) 環 氧 樹 脂 之 羥 基 產 生 環 氧 化 之 多 官 能 環 氧 樹 脂 產 生 反 應 , 對 所 生 成 之 羥 基 附 加 2 鹽 基 酸 酐 而 為 含 羧 基 感 光 性 樹 脂 。

(9) 對 如 酚 醛 之 多 官 能 酚 化 合 物 附 加 如 環 氧 乙 烷 之 環 狀 醚 、 如 碳 酸 丙 烯 酯 之 環 狀 碳 酸 鹽 , 以 (甲 基) 丙 烯 酸 使 所 得 到 之 羥 基 部 分 酯 化 , 使 多 鹽 基 酸 酐 與 殘 留 之 羥 基 產 生 反 應 而 成 為 含 羧 基 感 光 性 樹 脂 。

(10) 對 上 述 (1) ~ (9) 之 樹 脂 進 一 步 附 加 於 縮 水 甘 油 基 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 、 α - 甲 基 縮 水 甘 油 基 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 等 之 分 子 中 含 有 1 個 環 氧 基 及 1 個 以 上 之 (甲 基) 丙 烯 醯 基 的 化 合 物 , 而 成 為 含 羧 基 感 光 性 樹 脂 。

該 等 含 羧 基 樹 脂 (A) 之 使 用 , 不 受 前 述 列 舉 之 限 制 , 可 以 使 用 1 種 或 混 合 數 種 來 使 用 。

此 外 , 本 說 明 書 時 , (甲 基) 丙 烯 酸 酯 係 用 以 統 稱 丙 烯 酸 酯 、 甲 基 丙 烯 酸 酯 及 其 混 合 物 的 用 語 , 其 他 類 似 用 語 亦 相 同 。

如 上 所 述 之 含 羧 基 樹 脂 (A) , 因 為 於 主 鏈 聚 合 物

之側鏈具有多數之遊離羧基，故可以利用鹼性水溶液進行顯影。

此外，前述含羧基樹脂（A）之酸值，應在30~150 mgKOH/g之範圍為理想，更理想是40~110 mgKOH/g之範圍。含羧基樹脂之酸值低於30 mgKOH/g時，對於鹼性水溶液之溶解性降低，所形成之塗膜難以顯影。另一方面，高於150 mgKOH/g，因為顯影液對曝光部之溶解過度，而使線過細，或曝光部及未曝光部無法區別而被顯影液溶解剝離，有時難以形成正常之抗蝕圖案。

此外，上述含羧基樹脂（A）之重量平均分子量，因樹脂基材而不同，一般而言，以2,000~150,000為佳，最好在5,000~100,000之範圍。重量平均分子量為2,000以下，不黏著性能可能較差，曝光後之塗膜之耐濕性不好，顯影時可能發生膜減少，而使解析度大幅降低。另一方面，重量平均分子量若超過150,000，有時顯影性會顯著惡化，且貯存安定性變差。

此種含羧基樹脂（A）之調含量，全組成物中，應為20~80質量%，最好在30~60質量%之範圍。含羧基樹脂（B）之調含量少於上述範圍時，皮膜強度降低而不佳。另一方面，多於上述範圍時，組成物之黏性較高，將導致塗佈性等降低而不佳。

光聚合起始劑（B），可以使用慣用之眾所皆知者，此外，亦可以使用慣用之眾所皆知之光起始助劑、增感劑。具體之光聚合起始劑、光起始助劑及增感劑之實例，例

如，安息香化合物、苯乙酮化合物、蔥醌化合物、噻噸酮化合物、縮酮化合物、二苯基酮化合物、咕噸酮化合物、三級胺化合物等。

安息香化合物之具體實例，例如，安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香膠異丙醚。

苯乙酮化合物之具體實例，例如，苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯、2,2-二乙氧基-2-苯基乙醯苯、1,1-二氯乙醯苯酮。

蔥醌化合物之具體實例，例如，2-甲基蔥醌、2-乙基蔥醌、2-t-丁基蔥醌、1-氯蔥醌。

噻噸酮化合物之具體實例，例如，2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮。

縮酮化合物之具體實例，例如，苯乙酮二甲基縮酮、二苯基乙二酮二甲基縮酮。

二苯基酮化合物之具體實例，例如，二苯基酮、4-苯甲醯基二苯硫、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫、4-苯甲醯基-4'-乙基二苯硫、4-苯甲醯基-4'-丙基二苯硫。

三級胺化合物之具體實例，例如，乙醇胺化合物、具有二烷基苯胺構造之化合物，例如，4,4'-二甲基胺二苯基酮（日本曹達株式會社製 NISSO CURE-MABP）、4,4'-二乙基胺二苯基酮（HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. 製 EAB）等之二烷基胺二苯基酮、7-（二乙基胺）-4-甲基-2H-1-苯并哌喃-2-酮（7-（二乙基胺）-4-甲基豆香素）等

含有二烷基胺基之豆香素化合物、4-二甲基胺安息香酸乙基 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.製 KAYACURE-EPA)、2-二甲基胺安息香酸乙基 (INTERNATIONAL BIO-SYNTHETICS製 Quantacure DMB)、4-二甲基胺安息香酸 (n-丁氧基)乙基 (INTERNATIONAL BIO-SYNTHETICS製 Quantacure BEA)、p-二甲基胺安息香酸異戊基乙基酯 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.製 KAYACURE-DMBI)、4-二甲基胺安息香酸2-乙基己基 (Van Dyk公司製 Esolo1507)、4,4'-二乙基胺二苯基酮 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.製 EAB)。

前述光聚合起始劑以外，亦可以使用 α -胺苯乙酮系光聚合起始劑、acyl phosphine oxide系光聚合起始劑、oxime ester系光聚合起始劑等。 α -胺苯乙酮系光聚合起始劑，例如，2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙酮-1,2-二苯基乙二酮-2-二甲基胺-1-(4-嗎啉苯基)-丁烷-1-酮、2-(二甲基胺)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮、N,N-二甲基胺苯乙酮等。市販品，CIBA JAPAN公司製 IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379等。acyl phosphine oxide系光聚合起始劑，例如2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦等，市販品，例如，BASF公司製之 Lucirin TPO、CIBA JAPAN公司製之 IRGACURE-819等。oxime ester系光聚合起始劑，例如，2-(乙醯基異

亞硝基甲基)噻噸-9-酮等，市販品，例如，CIBA JAPAN公司製之CGI-325、IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、ADEKA公司製之N-1919等。

上面列舉了具代表性的光聚合起始劑類，然而，只要以光照射可發生基活性中心者、或有助於其成長種之運作者即可，不受限於前面所述之物。此外，其本身雖然不會產生基，然而，亦可使用對前述光聚合起始劑有增感效果之慣用之眾所皆知的增感劑。前述光聚合起始劑、光起始助劑及增感劑，可以單獨使用，亦可以組合2種以上來使用。此外，光聚合起始劑、光起始助劑及增感劑之調合量，以通常量之比例即足夠，一般而言，相對於含羧基樹脂(A)100質量%(使用2種以上之含羧基樹脂時為其合計量，以下相同)，應為0.01~30質量%，最好在0.5~15質量%之範圍。光聚合起始劑(B)之調合量為0.01質量%以下，光硬化性不足，塗膜會剝離、或耐藥品性等之塗膜特性會降低而不佳。另一方面，超過30質量%，則光聚合起始劑(B)之塗膜表面的光吸收激增，有深部硬化性降低的傾向而不佳。

本發明之感光性樹脂組成物所使用之分子中具有2個以上之乙烯性不飽和基的化合物(C)，因為活性能量線照射而光硬化，而使前述含羧基樹脂(A)不溶或協助其不溶於鹼性水溶液。此種化合物，例如，乙二醇、甲氧基四伸乙甘醇、聚乙二醇、丙二醇等甘醇之二丙烯酸酯類；己二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羥基

乙基異氰尿酸酯等之多元醇或該等之環氧乙烷加成產物或環氧丙烷加成產物等多價丙烯酸酯類；苯氧基丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、及該等酚類之環氧乙烷加成產物或環氧丙烷加成產物等多價丙烯酸酯類；甘油二縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、異氰尿酸三縮水甘油酯等縮水甘油醚之多價丙烯酸酯類；及三聚氰胺丙烯酸酯及 / 或對應上述丙烯酸酯之各甲基丙烯酸酯類等，可以單獨或組合 2 種以上來使用。

此外，例如，使丙烯酸與甲酚酚醛型環氧樹脂等多官能環氧樹脂產生反應之環氧丙烯酸酯樹脂，此外，使季戊四醇三丙烯酸酯等羥基丙烯酸酯及二異氰酸異佛爾酮等二異氰酸酯之半胺甲酸酯化合物與該環氧丙烯酸酯樹脂之羥基產生反應之環氧胺甲酸酯丙烯酸酯化合物等。此種環氧丙烯酸酯系樹脂，無塵性不會降低，而可提高光硬化性。

此種分子中具有 2 個以上之乙烯性不飽和基之化合物 (C) 的調含量，相對於前述含羧基樹脂 (A) 100 質量%，應為 5 ~ 100 質量%，最好為 1 ~ 70 質量% 之比例。前述調含量為 5 質量% 以下時，光硬化性會降低，活性能量線照射後之鹼性顯影難以形成圖案而不佳。另一方面，超過 100 質量% 時，對鹼性水溶液之溶解性降低，塗膜變脆而不佳。

此外，本發明所使用之感光性樹脂組成物，為了賦予耐熱性，可以添加熱硬化性成份 (D)。熱硬化成份 (D)，可以使用三聚氰胺樹脂、苯胍肼樹脂等胺樹脂、雙馬

來亞醯胺化合物、氧代氮苯并環己烷化合物、噁唑啉化合物、碳化二亞胺樹脂、杜塞型異氰酸鹽 (blocked isocyanate) 化合物、cyclocarbonate化合物、多官能環氧化合物、多官能氧環丁烷化合物、episulphide樹脂、三聚氰胺衍生物等眾所皆知之慣用熱硬化性樹脂。該等當中，最好之熱硬化成份 (D) ，係1分子中具有2個以上之環狀醚基及/或環狀乙硫醚基 (以下，簡稱為環狀 (硫) ether group) 之熱硬化性成份，例如，分子中具有2個以上之環氧基的多官能環氧化合物、分子中具有2個以上之環氧丁基的多官能氧環丁烷化合物、分子中具有2個以上之乙硫醚基的episulphide樹脂。熱硬化性成份 (D) 之調含量，相對於前述含羧基樹脂 (A) 之羧基1當量，應為0.6~2.5當量，最好在0.8~2.0當量範圍。

感光性樹脂組成物含有如前面所述之熱硬化性成份 (D) 時。應進一步含有熱硬化觸媒。此種熱硬化觸媒，例如，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、4-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑衍生物；二氰二胺、二苯基乙二酮二甲基胺、4-(二甲基胺)-N,N-二甲基二苯基苯甲胺、4-甲氧基-N,N-二甲基二苯基苯甲胺、4-甲基-N,N-二甲基二苯基苯甲胺等胺化合物、己二酸二醯、癸二酸二醯肼等醯肼化合物；三苯磷等磷化合物等。此外，市販物，例如，四國化成工業社製之2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ (皆為咪唑系化合物之商品名

稱) 、 SAN-APRO LIMITED 製之 U-CAT (登錄商標) 3503N、U-CAT3502T (皆為二甲基胺之杜塞型異氰酸鹽化合物的商品名稱) 、 DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002 (皆為二環式脒化合物及其鹽) 。尤其是，並未受限於上述，只要為環氧樹脂及氧環丁烷化合物之熱硬化觸媒、或可促進環氧基及 / 或環氧丁基及羧基之反應者即可，可單獨使用，亦可 2 種以上混合使用。此外，亦可使用胍胺、乙胍 (吡) (acetoguanamine) 、苯胍肼、三聚氰胺、2,4-二胺-6-甲基丙烯酸酰氧基乙基酯-S-三氮雜苯、2-乙烯基-2,4-二胺-S-三氮雜苯、2-乙烯基-4,6-二胺-S-三氮雜苯·異三聚氰酸加成產物、2,4-二胺-6-甲基丙烯酸酰氧基乙基酯-S-三氮雜苯·異三聚氰酸加成產物等 S-三氮雜苯衍生物，最好將具有該等密貼性賦予劑機能之化合物與前述熱硬化觸媒併用。該等熱硬化觸媒之調合量，通常量之比例即足夠，例如，相對於含羧基樹脂 (A) 或分子中具有 2 個以上之環狀 (硫) ether group 之熱硬化性成份 (D) 100 質量 % ，應為 0.1 ~ 20 質量 % ，最好為 0.5 ~ 15.0 質量 % 。

本發明所使用之感光性樹脂組成物，為了提高其塗膜之物理強度等，配合需要，可調合填料 (E) 。此種填料，可以使用眾所皆知之慣用無機或有機填料，然而，又以使用硫酸鋇、球狀矽石及滑石為佳。此外，為了得到白色外觀及難燃性，亦可將氧化鈦、金屬氧化物、氫氧化鋁等金屬氫氧化物當做體質顏料填料使用。填料之調合量，應為組成物整體量之 75 質量 % 以下，最好為 0.1 ~ 60 質量 % 之

比例。填料之調合量，超過組成物整體量之75質量%時，絕緣組成物之黏度較高，塗佈、成形性降低而硬化物較脆，故不佳。

本發明所使用之感光性樹脂組成物，爲了調製組成物，或爲了調整塗佈於基板及載體膜之黏度，可以調合酮類、芳香族碳化氫類、二醇醚類、glycol ether acetate類、酯類、乙醇類、脂肪族碳化氫、石油系溶劑等各種有機溶劑。此外，必要時，可以調合苯二酚、苯二酚單甲基醚、t-丁基鄰苯二酚、苯三酚、硫二苯胺等眾所皆知之慣用聚合抑制劑、微粉矽石、有機皂土、蒙脫土等眾所皆知之慣用增黏劑、顏料、染料、矽系、氟系、高分子系等防沫劑及/或勻染劑、咪唑系、噻唑系、三唑系等矽烷偶合劑、氧化防止劑、防鏽劑等眾所皆知之慣用添加劑類。

(1) 圖案化之抗蝕膜形成製程

如前述第1(C)圖所示，於表面形成著感光性抗蝕膜4之基板1，配合需要，進行開孔而形成貫通孔6後，實施選擇性曝光及顯影，如第2(A)圖所示，用以形成形成著電路形成部分之溝圖案之可以無電解銅鍍形成鍍銅層之圖案化抗蝕膜(以下，簡稱爲抗蝕膜或抗蝕圖案)5。使用負型感光性樹脂組成物形成感光性抗蝕膜4時，以顯影除去未曝光部，使用正型感光性樹脂組成物時，以顯影除去曝光部。選擇性曝光，可以接觸式(或非接觸方式)，透過形成著圖案之光罩選擇性地以活性能量線進行曝光，或

者，亦可以雷射直接曝光機，直接進行圖案曝光。此外，形成感光性抗蝕膜所使用之感光性樹脂組成物，含有熱硬化性成份（D）時，可以進一步進行加熱硬化，來提高抗蝕膜之耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密貼性、電氣特性等諸特性。

上述活性能量線照射所使用之曝光機，可以使用直接描繪裝置（例如，利用來自電腦之CAD資料，以直接雷射描繪影像之雷射直接成像裝置）、配載金屬鹵素燈之曝光機、配載（超）高壓水銀燈之曝光機、配載水銀弧光燈之曝光機、或使用（超）高壓水銀燈等紫外線燈之直接描繪裝置。活性能量線，只要使用最大波長為350~410nm範圍之雷射光，可以為氣體雷射、固體雷射之任一種。此外，其曝光量係因膜厚等而不同，然而，一般為5~200mJ/cm²、5~100mJ/cm²更好、最好為5~50mJ/cm²之範圍內。上述直接描繪裝置，可以使用例如日本ORBOTECH公司製、PENTAX公司製等之物，只要振盪最大波長為350~410nm之雷射光的裝置，任何裝置皆可使用。

前述顯影方法，可以採用浸漬法、淋浴法、噴灑法、刷法等。顯影，可以為溶劑顯影，然而，最好使氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨水、胺類等鹼性水溶液來實施。

（2）無電解銅鍍電解銅鍍製程

於前述溝圖案部分之基板1之露出表面及抗蝕圖案5之

表面整體，以眾所皆知之方法，如第2(B)圖所示，實施無電解銅鍍，其次，至表面大致平滑為止，實施電解銅鍍，形成覆蓋上述抗蝕圖案5之鍍銅層7。

此時，於無電解銅鍍之前，以於抗蝕圖案5之表面形成無電解銅鍍為目的之前處理，應為對顯影後之抗蝕圖案5，以比曝光時更強之紫外線照射，或者，加熱至抗蝕膜之玻璃轉移溫度(T_g)以上的溫度，或者，實施氫、氧等之電漿處理。藉由實施上述前處理，不但可以於抗蝕圖案5上析出無電解銅鍍，亦可減少溶析等，抑制電鍍液之污染，也可實現無電鍍表面之變色、光澤不良、針孔電鍍析出。此外，亦可抑制耐鹼性及抗蝕膜之潤脹，所形成之電路形狀也較為安定。

無電解銅鍍，一般而言，係對基板之露出表面及圖案化之抗蝕膜表面整體供應鉍觸媒，接著，浸漬於無電解銅鍍液中來形成銅層。無電解鍍銅層之厚度，一般約為0.5~2 μm之範圍。此外，配合需要，形成無電解鍍銅層後，以100℃~200℃進行加熱處理。加熱時間並無特別限制，可以在30分鐘~5小時之間進行選擇。為了不使銅箔氧化，以在真空中或惰性氣體中進行加熱為佳。其次，浸漬於電解銅鍍液中，如第2(B)圖所示，形成覆蓋抗蝕圖案5且鍍銅層7表面大致平滑之電解鍍銅層。電解鍍銅層之厚度可以任意選擇。

(3) 蝕刻製程

如第2(B)圖所示，形成鍍銅層7後，如第2(C)圖所示，至前述抗蝕圖案5表面露出為止，以機械研磨及/或化學研磨或蝕刻使鍍銅層7均一減少，而使銅電路圖案8從表面露出。藉此，上下銅電路圖案8處於介由電鍍貫通孔9連結之狀態。機械研磨及/或化學研磨可以使用傳統眾所皆知之方法，此外，蝕刻液，並無特別限制，可以使用硫酸-過氧化氫之水溶液、過硫酸銨或過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸鹽水溶液、三氯化鐵或三氯化銅之水溶液等。

(4) 抗蝕膜剝離製程

以填埋於銅電路圖案8間之狀態存在之抗蝕圖案5，可以直接保留做為絕緣層而不剝離，配合需要，以鹼性水溶液、溶劑等只使抗蝕圖案5潤脹剝離及/或以過錳酸鹼性鹽等實施所謂去膠處理來進行去除，如第2圖(D)所示，成為基板1上只形成著銅電路圖案8之配線板。

(5) 層間樹脂絕緣層形成製程

此外，製作多層印刷配線板時，對如前述第2(C)圖所示之具有抗蝕圖案5及銅電路圖案8之基板、或如第2圖(D)所示之只具有銅電路圖案8之基板表面，例如，進行環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、馬來亞醯胺樹脂、雙鍵結合附加聚苯醚樹脂、該等樹脂之含溴或磷化合物等樹脂組成物等之1種或2種以上與配合需要調合著眾所皆知之觸媒、硬化劑、硬化促進劑等熱硬化性樹脂組成物之

塗佈，加熱硬化、或含浸於玻璃纖維之不織布、織布等熱硬化性樹脂組成物，貼合半硬化之半固態的半固化片、或熱壓著貼合薄膜狀樹脂，如第3(A)圖所示，形成層間樹脂絕緣層10，配合需要，對其表面實施如前面所述之粗化處理。此時，最好於銅箔或樹脂複合銅箔，例如，於日本特開2007-242975號公報所記載之銅箔單面形成著含有嵌段共聚聚醯亞胺樹脂及聚馬來亞醯胺化合物之樹脂層之樹脂複合銅箔的樹脂層面，疊合B層樹脂組成物層，貼合層合成形之敷銅層板，其次，蝕刻除去全部銅箔，來形成具有轉錄著銅箔之微細凹凸面之表面的層間樹脂絕緣層10。此時，無需前述粗化處理，其後製程可以於層間樹脂絕緣層10表面形成密貼性良好之感光性抗蝕膜，而得到值得信賴之配線板。此種敷銅層板，可以使用傳統眾所皆知之所有敷銅層板。此外，於上述基板表面，塗佈含有前述熱硬化性成份(D)及填料(E)之感光性樹脂組成物，或者，貼合該乾薄膜，對整體照射活性能量線使其光硬化後，再進行加熱使其熱硬化，可形成層間樹脂絕緣層10。

於B層樹脂組成物層所使用之樹脂組成物，在無損組成物原本之特性的範圍，可以配合需要調合各種添加物。該等添加物，可以適度使用不飽和聚酯等含有聚合性雙鍵結合單體類及其預聚合物類；聚丁二烯、馬來化丁二烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、聚氯丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、聚異戊二烯、丁基橡膠、氟橡膠、天然橡膠等低分子量液狀~高分子量之彈性橡膠類；聚乙烯、聚丙烯、

聚丁烯、聚-4-甲基戊烯、聚苯乙烯、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、苯乙烯-異戊二烯橡膠、丙烯橡膠、該等之核殼（core-shell）橡膠、聚乙烯-丙烯共聚合物、4-氟化乙烯-6-氟化乙烯共聚合物類；聚碳酸酯、聚苯醚、聚砜、聚酯、聚苯硫等之高分子量預聚合物或寡聚物；聚胺甲酸酯等，可以適度選用。其他，眾所皆知之有機或無機之充填劑、染料、顏料、增黏劑、滑劑、防沫劑、分散劑、勻染劑、光增感劑、難燃劑、光澤劑、聚合抑制劑、搖變性賦予劑等各種添加劑，可以配合需要，適度地組合使用。尤其是，以碳酸氣體雷射開孔時，為了良好之孔形狀，應適度添加無機充填劑。例如，矽石、球狀矽石、氧化鋁、滑石、燒結滑石、矽灰石、合成雲母、氧化鈦、氫氧化鋁等之一般眾所皆知之物。該等填料之形狀可以為針狀、球狀等任意之形狀。

（6）抗蝕圖案形成製程

如前述第3（A）圖所示，於形成有層間樹脂絕緣層10之基板1，如前面所述，形成感光性抗蝕膜，配合需要，形成通孔11後，與前述製程（1）相同，對感光性抗蝕膜實施選擇性曝光及顯影，如第3（B）圖所示，形成形成有電路形成部分之溝圖案之可以無電解銅鍍形成鍍銅層之外層抗蝕圖案12。形成感光性抗蝕膜所使用之感光性樹脂組成物含有熱硬化性成份（D）時，例如，進一步以約140～180℃之溫度加熱進行熱硬化，使前述含羧基樹脂（A）之

羧基與分子中具有2個以上之環狀（硫）ether group的熱硬化性成份（D）產生反應，而形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密貼性、電氣特性等諸特性優良之硬化皮膜。此外，未含有熱硬化性成份（D）時，亦可藉由熱處理，使曝光時為未反應狀態而殘存之光硬化性成份之乙烯性不飽和結合產生熱自由基聚合，來提升皮膜特性，故可依目的、用途來實施熱處理（熱硬化）。

（7）無電解銅鍍-電解銅鍍製程

其後，於前述層間樹脂絕緣層10之露出表面及抗蝕圖案12之表面整體，與前述製程（2）相同，如第3（C）圖所示，實施無電解銅鍍，其次，至表面大致平滑為止，實施電解銅鍍，形成覆蓋上述抗蝕圖案12之外層鍍銅層13。此時，亦與前述製程（2）相同，於無電解銅鍍之前，以於抗蝕圖案12表面形成無電解銅鍍為目的之前處理，可以於顯影後對抗蝕圖案12，進一步照射比曝光時更強之紫外線、或加熱至抗蝕膜玻璃轉移溫度（ T_g ）以上之溫度、或實施氫、氧等之電漿處理。

（8）蝕刻製程

如第3（C）圖所示，形成外層鍍銅層13後，與前述製程（3）相同，至前述抗蝕圖案12表面露出為止，以機械研磨及/或化學研磨或蝕刻均一地使鍍銅層13減少，如第3圖（D）所示，使外層銅電路圖案14從表面露出。以填埋

於銅電路圖案14間之狀態存在之抗蝕圖案12，可以不剝離而直接保留做為絕緣層使用，配合需要，只針對抗蝕圖案12以鹼性水溶液、溶劑等進行潤脹剝離、及/或實施所謂去膠處理進行去除，而成為表層部，只形成外層銅電路圖案14之配線板。

此外，多層印刷配線板，重複前述製程(5)~(8)可以良好生產性來進行製作。

以如前面所述之本發明方法所形成之電路圖案，即使線與間隔小於 $5\mu\text{m}$ 時，電路圖案間亦不會有導電體存在，而為絕緣信賴性優良之電路。

[實施例]

以下，係利用實施例及比較例針對本發明進行具體說明，然而，本發明並未受限於下述實施例。此外，以下，「%」等在未特別聲明之情形下，全部為質量基準。

感光性抗蝕組成物之調製；

以下述表1所示之比例(質量%)調合下述表1所示各種成份，以攪拌機進行預混合後，以3支滾子進行揉合，調製感光性抗蝕組成物。

表 1

組成 (質量%)	抗蝕A	抗蝕B
感光性樹脂-1 ^{*1}	222	
感光性樹脂-2 ^{*2}		154
感光性聚合物 ^{*3}	40	20
光聚合起始劑 ^{*4}	5	5
熱硬化性樹脂 ^{*5}		25
顏料膏 ^{*6}		3
無機填料 ^{*7}		70
熱硬化觸媒 ^{*8}		0.5
備註	<p>*1：CYCLOMER P (ACA) Z254 (DAICEL-CYTEC COMPANY LTD.製感光性共聚合物，固態部分50%、酸值100mgKOH/g)</p> <p>*2：UE-9210 (DIC公司製酸改性環氧丙烯酸酯、固態部分65%、酸值80mgKOH/g)</p> <p>*3：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯</p> <p>*4：TPO-L (BASF公司製acyl phosphine oxide系光聚合起始劑)</p> <p>*5：NC-3000 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.製二苯基酚醛環氧樹脂)</p> <p>*6：酞花青藍及丙二醇甲醚醋酸酯之1：9之膏</p> <p>*7：矽石膏 (ADMATECHS公司製球狀矽石、固態部分70%；丙二醇甲醚醋酸酯溶液)</p> <p>*8：1B2PZ (四國化成工業社製咪唑化合物)</p>	

乾薄膜之製作

將所得到之各感光性抗蝕組成物進一步以丙二醇甲醚醋酸酯稀釋，得到10dPa·s之抗蝕溶液。將其以薄膜塗佈器塗佈於16μm厚之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜，慢慢使溫度從50℃上昇至80℃來進行乾燥，得到抗蝕厚度10μm之乾薄膜。將所得到之乾薄膜分別視為乾薄膜A及乾薄膜B。

實施例 1

將絕緣層厚 0.2mm、12 μ m 兩面銅箔（銅箔之外型 3.3 μ m）之 BT 樹脂敷銅層板（三菱瓦斯化學（股）製，商品名稱：CCL-HL830）當做敷銅層板，以金屬鑽頭形成孔徑 75 μ m 之貫通孔，以去膠處理（過錳酸鉀系去膠溶液（奧野製藥（股）製）進行潤脹、去膠（溶解）、中和、水洗後，蝕刻表面之全部銅箔層，其次，利用 NICHIGO-MORTON 公司製真空貼合機，以 70 $^{\circ}$ C、0.5Mpa、30 秒之條件，貼合乾薄膜 A。其後，利用雷射直接曝光裝置（ORBOTECH 公司製、Paragon），以 100mJ/cm² 之條件照射 355nm 之紫外線，描繪最小線及間隔為 10 μ m 之圖案。其後，利用 30 $^{\circ}$ C 之 1wt% 碳酸鈉水溶液，以 2 氣壓之噴灑壓進行顯影，重複 2 次水洗，得到形成著感光性抗蝕圖案之基板。

利用配載著高壓水銀燈之 UV 輸送帶裝置以 300mJ/cm² 之條件進行 UV 硬化後，利用氧電漿以 500W、250mTorr、60 秒之條件實施電漿處理。

其次，使用無電解銅鍍液（奧野製藥（股）製、ATS ADD COPPER CT）進行無電解銅鍍，全面形成厚 1 μ m 之銅層，利用 130 $^{\circ}$ C 之加熱爐進行 2 小時加熱後，利用硫酸銅鍍液以 1.5 安培/dm² 實施 70 分鐘之電解電鍍，形成約 10 μ m 厚之銅層。將形成有該銅層之基板，利用蝕刻液（瓦斯化學（股）製、SE-07），至可以看到乾薄膜表面為止，蝕刻銅箔使其成為平坦。將形成有電路之基板，利用鹼性剝離液（三菱瓦斯化學（股）製、R-200），以 50 $^{\circ}$ C、3 分鐘

之條件進行剝離，再以去膠製程完全除去感光性抗蝕，得到最小線及間隔為 $10\mu\text{m}$ 之電路基板。

實施例 2

對實施例 1 所得到之電路基板實施 MEC 公司之 CZ 處理後，將附有銅箔（銅箔外型為 $3.3\mu\text{m}$ ）之 B 層樹脂組成物片（三菱瓦斯化學（股）製，CRS-401）貼合於兩面，加熱條件： $110^{\circ}\text{C}\times 30\text{分}+180^{\circ}\text{C}\times 90\text{分}$ 、加壓條件： $5\text{kgf}/\text{cm}^2\times 15\text{分}+20\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，在最後條件、真空度 30mmHg 以下，以 2 小時之條件進行層合成形。蝕刻所得到之 4 層板之表面銅箔，以碳酸氣體雷射（輸出 13mJ ）進行 1 次照射來形成孔徑 $60\mu\text{m}$ 之盲孔。其次，以前述條件貼合乾薄膜 A，以後，與實施例 1 相同，實施電路形成，得到最小線及間隔為 $10\mu\text{m}$ 之 4 層電路基板。

實施例 3

實施例 1 時，以乾薄膜 B 取代乾薄膜 A，同樣貼合於表面之銅箔層全部蝕刻之敷銅層板，其後，同樣使用雷射直接曝光裝置（ORBOTECH 公司製、Paragon）以 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之條件照射 355nm 之紫外線，描繪最小線及間隔為 $20\mu\text{m}$ 之圖案。其後，使用 30°C 之 $1\text{wt}\%$ 碳酸鈉水溶液，以 2 氣壓之噴灑壓進行顯影，重複 2 次水洗，得到形成著感光性抗蝕圖案之基板。

以熱風乾燥爐實施 150°C 、1 小時硬化後，以氧電漿在

500w、250mTorr、60秒之條件下實施電漿處理。

其次，使用無電解銅鍍液（奧野製藥（股）製、ATS ADD COPPER CT）進行無電解銅鍍，形成厚 $1\mu\text{m}$ 之銅層，利用 130°C 之加熱爐進行2小時加熱後，利用硫酸銅鍍液以 $1.5\text{安培}/\text{dm}^2$ 實施70分鐘之電解銅鍍，形成約 $10\mu\text{m}$ 厚之銅層。將形成有該銅層之基板，利用蝕刻液（三菱瓦斯化學（股）製、SE-07），至可以看到乾薄膜表面為止，蝕刻銅箔使其成爲平坦，得到最小線及間隔爲 $20\mu\text{m}$ 之電路基板。

實施例 4

對實施例3所得到之電路基板實施MEC公司之CZ處理，實施密貼性處理後，與實施例1相同，於其上貼合乾薄膜B，實施防焊層圖案之曝光、顯影後，利用熱風乾燥爐實施 150°C 、1小時之熱硬化，得到形成防焊層之電路基板。

實施例 5

對實施例2所得到之4層電路基板實施MEC公司之CZ處理後，與實施例1相同，貼合乾薄膜防焊層（TAIYO INK MFG.CO., LTD.製、AUS410、膜厚 $20\mu\text{m}$ 品），使用高壓水銀燈以 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之條件進行防焊圖案之曝光、顯影後，使用熱風乾燥爐實施 150°C 、1小時之熱硬化，得到形成著防焊層之電路基板。

比較例 1

將絕緣層厚 0.2 mm、 $12\ \mu\text{m}$ 兩面銅箔（銅箔之外型 $3.3\ \mu\text{m}$ ）之 BT 樹脂敷銅層板（三菱瓦斯化學（股）製、商品名 CCL-HL830）當做敷銅層板，使用金屬鑽頭形成孔徑 $75\ \mu\text{m}$ 之貫通孔，其次，以蝕刻液（三菱瓦斯化學（股）製、SE-07）將表面之銅箔層蝕刻至平坦的 $2.0\ \mu\text{m}$ 為止，以去膠處理（過錳酸鉀系去膠溶液（奧野製藥（股）製）進行潤脹、去膠（溶解）、中和、水洗後，實施無電解銅鍍，形成約 $1\ \mu\text{m}$ 之銅層，其後，實施 130°C 、2 小時之加熱處理，其次，使用 NICHIGO-MORTON 公司製真空貼合機以 70°C 、 0.5Mpa 、30 秒之條件貼合半加量用乾薄膜（日立化成（股）製、RY-3515）。其後，使用紫外線曝光裝置（伯東（股）製、HAP-5020）以 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之條件照射紫外線，描繪最小線及間隔為 $10\ \mu\text{m}$ 之圖案。其後，利用 30°C 之 1 wt% 碳酸鈉水溶液，以 2 氣壓之噴灑壓進行顯影，重複 2 次水洗，得到形成著感光性抗蝕圖案之基板。其次，使用硫酸銅鍍液，以 $1.5\text{安培}/\text{dm}^2$ 實施 70 分鐘之電解銅鍍，於未形成抗蝕層之部分形成約 $10\ \mu\text{m}$ 厚之銅圖案。其次，使用鹼性剝離液（三菱瓦斯化學（股）製、R-200），以 50°C 、3 分鐘之條件，剝離半加量用乾薄膜後，使用蝕刻液（三菱瓦斯化學（股）製、SE-07），至形成著該銅圖案之基板之形成有半加量用乾薄膜的部分消失為止，蝕刻銅電路，得到最小線及間隔為 $10\ \mu\text{m}$ 之電路基板。

比較例 2

對比較例 1 所製作之電路板實施 MEC 公司之 CZ 處理後，將熱硬化性乾薄膜（Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. 製、ABF-GX13）貼合於兩面，使用 NICHIGO-MORTON 公司製真空貼合機以 70℃、0.5Mpa、30 秒之條件貼合後，使用熱風乾燥爐實施 170℃、60 分鐘之熱硬化來進行層合成形。所得到之基板，使用碳酸氣體雷射（輸出 13mJ）以 1 次照射來形成孔徑 60 μm 之盲孔。其次，以去膠處理（過錳酸鉀系去膠溶液（日本 MacDermid（股）製）進行潤脹、去膠（溶解）、中和，除去盲孔之塗污及實施熱硬化乾薄膜之硬化面的凹凸處理。此時之樹脂表面的凹凸為 Rz5.3 μm。對該基板，使用無電解銅鍍液（奧野製藥（股）製、ATS ADD COPPER CT）進行無電解銅鍍，形成厚 1 μm 之銅層，以 130℃ 之加熱爐進行 2 小時加熱後，使用 NICHIGO-MORTON 公司製真空貼合機以 70℃、0.5Mpa、30 秒之條件貼合半加量用乾薄膜。其後，使用紫外線曝光裝置（ORC 社製），以 100mJ/cm² 之條件照射紫外線，描繪最小線及間隔為 10 μm 之圖案。其後，使用 30℃ 之 1wt% 碳酸鈉水溶液，以 2 氣壓之噴灑壓進行顯影，重複 2 次水洗，得到形成有感光性抗蝕圖案之基板。其次，對該基板，使用硫酸銅鍍液，以 1.5 安培/dm² 實施 70 分鐘之電解銅鍍，於形成有抗蝕層之部分形成約 10 μm 厚之銅圖案。其次，使用鹼性剝離液（三菱瓦斯化學（股）製、R-200），以 50℃、3 分鐘之條件，剝離半加量用乾薄膜後，使用蝕刻液

(三菱瓦斯化學(股)製, SE-07)蝕刻銅電路, 至形成著該銅圖案之基板之形成著半加量用乾薄膜之銅部分消失為止, 得到最小線及間隔為 $10\mu\text{m}$ 之多層電路基板。

此外, 於該基板, 與實施例5相同, 形成乾薄膜防焊層(TAIYO INK MFG.CO., LTD.製、AUS410)之防焊圖案, 得到形成著防焊層之基板。

針對前述各實施例及比較例所製作之電路基板, 實施如後面所述之特性試驗。結果如表2所示。

表 2

特性	實施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
剝離強度 (N/cm)	9.3	10.1	8.9	9.2	9.8	7.8	5.9
焊接耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
細線形成性	○	○	○	○	○	x	△
無電解電鍍適性	○	○	○	○	○	○	x

(1) 剝離強度

依據 JIS C6481, 以3次測定之剝離強度的平均值。

(2) 焊接耐熱性

以 121°C 、 203kPa 實施4小時處理後, 浸漬於 260°C 之焊接夜中30秒鐘, 觀察是否有電路剝離、樹脂剝離等之異常, 依以下基準進行評估。

○：異常

x：部分膨脹

(3) 細線形成性

以顯微鏡觀察確認是否形成 L/S (線/間隔) = $10/10 \mu m$ 或 $L/S=20/20 \mu m$ 之細線，依以下基準進行評估。

○：形成而沒有問題。

△：極小部分發現剝離。

x：可見剝離。

(4) 無電解電鍍適性

對各配線板實施無電解鍍，再進行無電解電鍍，確認電路形成時之蝕刻殘渣是否有導致電鍍之異常析出，依以下基準進行評估。

○：無異常析出。

x：電鍍析出沒有配線之樹脂上。

如表 2 所示之結果，實施例 1~5 時，配線板因為蝕刻全部銅箔，而在銅箔之外型具有表面粗細度的狀態下形成電路，故得到剝離強度高之結果。此外，於基材及感光性抗蝕膜之表面整體以無電解銅鍍形成電解銅鍍之種層（導通層），其次，全面形成電解鍍銅層後，至感光性抗蝕膜表面露出為止並成為平坦進行蝕刻，所形成之配線板具高精細度，因為完成之電路間沒有導電層形成之痕跡，沒有蝕刻不良所導致之鍍及電鍍異常析出的可能性。

此外，實施例 3 及實施例 4 所得到之配線板，電路與絕緣層為平坦，防焊層亦可以均一膜厚來形成，係高精度之形成方法。

另一方面，比較例 1 時，與實施例相同，配線板之銅箔全部進行蝕刻而在銅箔之外型表面具有粗細度的情形下

形成電路，故到剝離強度相對較高的結果。然而，因為基材樹脂上之外型較大，可以看見剝離銅箔層時之過蝕刻所導致的細線剝離。另一方面，比較例2時，未利用銅箔之外型而以去膠製程於樹脂上形成凹凸，故完成之電路之剝離強度較實施例為低。此外，形成配線板之後處理的無電解鍍、無電解電鍍時，配線以外之樹脂上也有電鍍之異常析出。應該是因為於細線間（感光性抗蝕膜之下）形成無電解銅鍍，即使進行蝕刻，無電解銅鍍之觸媒的鈀未被蝕刻而殘留下來。

本發明之印刷配線板之製造方法，適合於基板表面形成高精度且極細密之銅電路圖案之高密度印刷配線板及多層印刷配線板的製造。

【圖式簡單說明】

第1圖係至於基板表面形成感光性抗蝕膜為止之製程之良好實施形態的概略部分剖面圖。

第2圖係包含對形成於基板表面之感光性抗蝕膜之溝圖案形成製程、無電解銅鍍-電解銅鍍製程、整體研磨或蝕刻製程、及抗蝕膜剝離製程之本發明之印刷配線板製造方法的實施形態概略部分剖面圖。

第3圖係更包含針對第2圖所示之印刷配線板依本發明之從樹脂絕緣層形成至銅電路圖案形成為止之製程之印刷配線板製造方法的實施形態概略部分剖面圖。

【主要元件符號說明】

- 1：基板
- 2：銅箔
- 3：敷銅層板
- 4：感光性抗蝕膜
- 5：抗蝕圖案
- 6：貫通孔
- 7：鍍銅層
- 8：銅電路圖案
- 9：電鍍貫通孔
- 10：層間樹脂絕緣層
- 11：通孔
- 12：外層之抗蝕圖案
- 13：外層之鍍銅層
- 14：外層之銅電路圖案

七、申請專利範圍：

1. 一種印刷配線板之製造方法，其特徵為含有：

(a) 對形成於基板表面之感光性抗蝕膜進行選擇性曝光及顯影，來形成已形成有電路形成部分之溝圖案之抗蝕膜的製程；

(b) 於形成前述圖案之抗蝕膜，進行選自紫外線照射、加熱處理及電漿處理所成群之至少一種之處理，經由無電解銅鍍，成為可形成銅鍍層之抗蝕膜的製程、

(c) 於前述溝圖案部分之基板之露出表面及圖案化抗蝕膜表面整體進行無電解銅鍍，其次，至表面成為大致平滑為止進行電解銅鍍，來形成覆蓋上述抗蝕膜之鍍銅層的製程；以及

(d) 至前述抗蝕膜表面露出為止，以機械研磨及/或化學研磨或蝕刻使鍍銅層均一地減少，來使銅電路圖案從表面露出的製程。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中

於前述製程 (d) 後，更含有 (e) 以表面層部分只為銅電路圖案之方式除去前述抗蝕膜的製程。

3. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中

前述基板，具有蝕刻除去敷銅層板之銅箔全部而轉錄著銅箔之凹凸面的表面。

4. 如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中

前述製程 (a) 時，對形成於基板表面之感光性抗蝕膜以紫外線之圖案曝光或紫外線之直接描繪來實施選擇性

曝光，其次，進行顯影，來形成電路形成部分之溝圖案。

5.如申請專利範圍第 2 項所記載之方法，其中
前述製程（e）時，以鹼性水溶液剝離、或以去膠處理去除前述抗蝕膜。

6.如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中
前述製程（a）所使用之基板具有貫通孔。

7.如申請專利範圍第 1 項所記載之方法，其中
前述製程（d）後，於形成層間樹脂絕緣層後進一步形成感光性抗蝕膜，其次，重複前述製程（a）、（b）、（c）及（d）來製作多層印刷配線板。

8.如申請專利範圍第 2 項所記載之方法，其中
前述製程（e）後，於形成層間樹脂絕緣層後進一步形成感光性抗蝕膜，其次，重複前述製程（a）、（b）、（c）及（d）來製作多層印刷配線板。

9.如申請專利範圍第 7 項所記載之方法，其中
重複前述製程（a）、（b）、（c）及（d）後，更進行（e）使表面層部分僅由銅電路圖案所成之抗蝕膜除去製程。

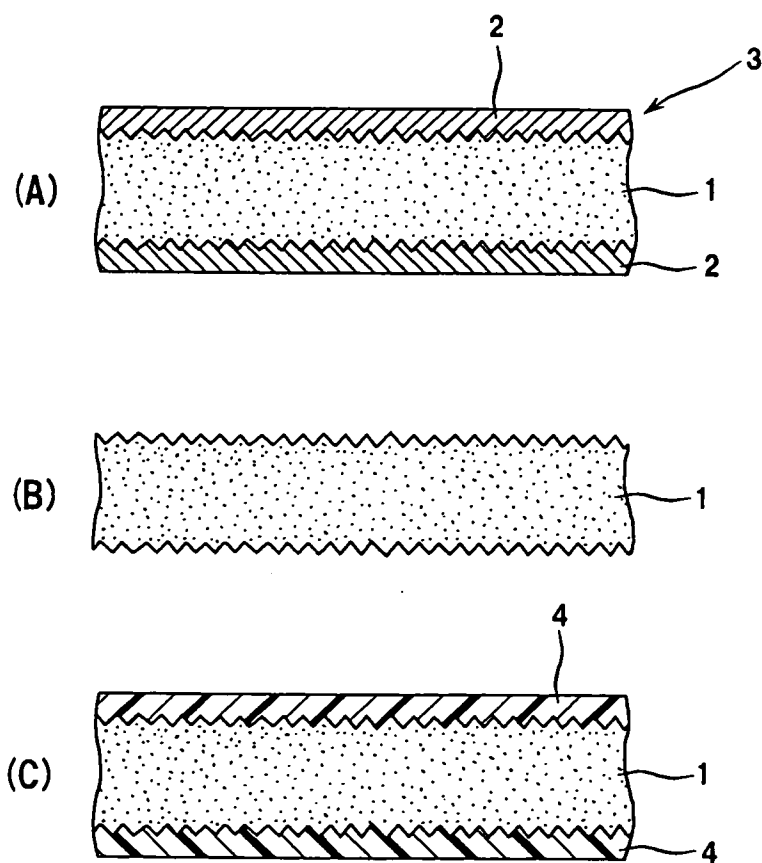
10.如申請專利範圍第 8 項所記載之方法，其中
重複前述製程（a）、（b）、（c）及（d）後，進一步以表面層部分只為銅電路圖案之方式來實施前述（e）之抗蝕膜除去製程。

11.一種印刷配線板，其特徵為：

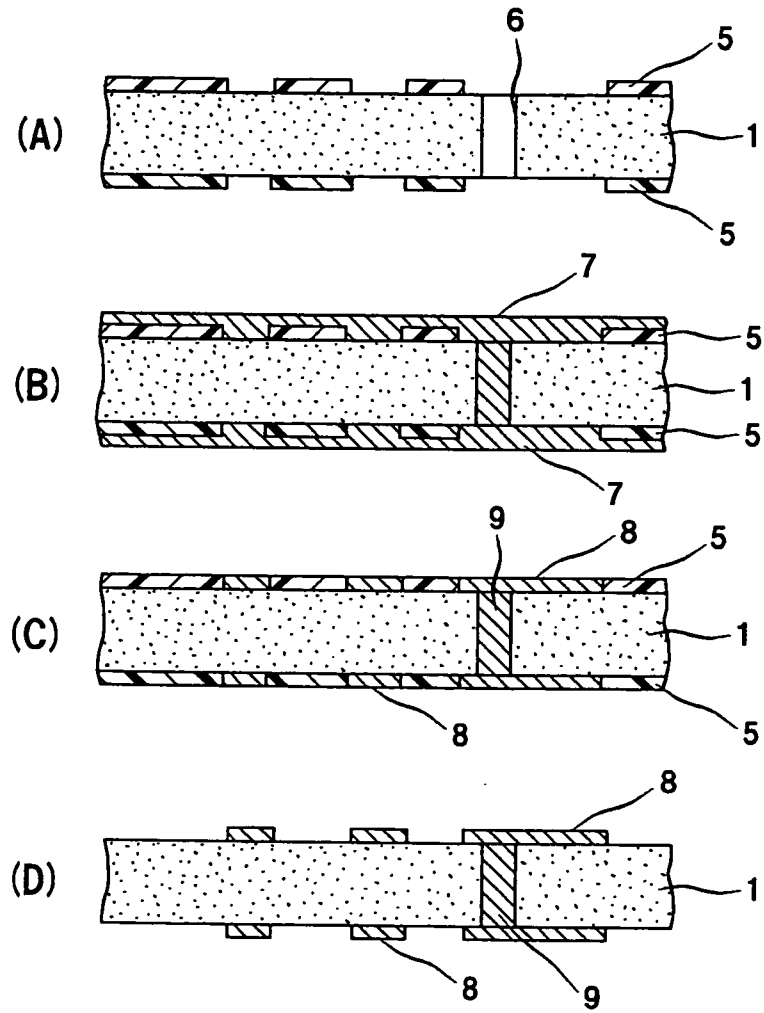
具有以前述申請專利範圍第 1 或 3 至 8 項之任一項所

記載之方法所製作之填埋於表面層部分之銅電路圖案與該圖案間之樹脂絕緣層，以該等銅電路圖案與樹脂絕緣層來形成平坦之表面。

第1圖



第2圖



第3圖

