



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191387.8

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1149007C

[22] 申请日 1996.3.29 [21] 申请号 96191387.8

[30] 优先权

[32] 1995.11.10 [33] JP [31] 317469/1995

[86] 国际申请 PCT/JP1996/000869 1996.3.29

[87] 国际公布 WO97/017824 日 1997.5.15

[85] 进入国家阶段日期 1997.7.9

[71] 专利权人 揖斐电株式会社

地址 日本岐阜县

[72] 发明人 安江敏彦 平松靖二 矢野秀树
石谷嘉史 川村洋一郎 村濑秀树
铃木步 川出雅人

审查员 刘红梅

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

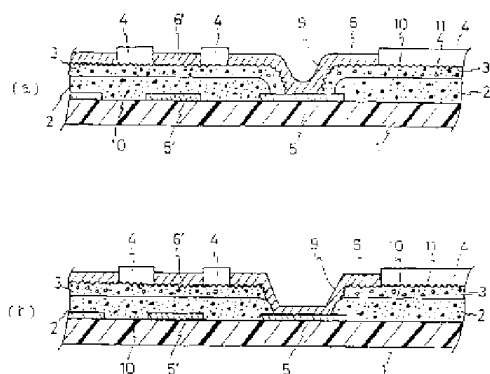
代理人 陆立英

权利要求书 1 页 说明书 29 页 附图 5 页

[54] 发明名称 多层印刷电路板

[57] 摘要

提供了一种多层印刷电路板，在该电路板中，即使树脂绝缘层的厚度薄，表面也没有凹凸，也不会降低剥离强度，而且具有优良的分辨率、层间绝缘性或耐冷热冲击特性。所说的多层印刷电路板，由树脂绝缘层使上层和下层的导体电路进行电绝缘而形成，所述树脂绝缘层，由复合层构成，其中，下层为由难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂形成的绝缘材料层，上层为由耐热性树脂形成的化学镀用的粘接剂层。



1. 一种多层印刷电路板,它是通过树脂绝缘层来使上层和下层的导体电路进行电绝缘而形成的多层印刷电路板,其特征在于,它由包含下层和上层的复合层构成所述树脂绝缘层,其中,下层为由难溶于酸或氧化剂的耐热树脂形成的绝缘材料层,上层为由耐热树脂作为化学镀用的粘接剂层,上述绝缘材料层包含热塑性树脂。

2. 如权利要求1所述的多层印刷电路板,其特征在于,上述绝缘材料层由包含难溶于酸或氧化剂的有机树脂填充材料的耐热性树脂构成。

3. 如权利要求1所述的多层印刷电路板,其特征在于,上述粘接剂层是由可溶于酸或氧化剂的耐热性树脂粒子分散在难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂基体中所形成的粘接剂构成的。

4. 如权利要求1所述的多层印刷电路板,其特征在于,上述粘接剂层的膜厚为 $10\sim 50\mu\text{m}$,上述绝缘材料层的膜厚为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求2所述的多层印刷电路板,其特征在于,上述有机树脂填充材料是难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂粒子,其最大粒径在绝缘材料层的膜厚的 $8/10$ 以下,另外,其平均粒径在绝缘材料层的膜厚的 $1/2$ 以下。

6. 如权利要求2所述的多层印刷电路板,其中,相对于耐热性树脂100体积份,上述有机树脂填充材料的填充率是 $10\sim 100$ 个体积份。

7. 如权利要求2所述的多层印刷电路板,其中,上述有机树脂填充材料是由从环氧树脂、苯并胍胺树脂、二乙烯基苯树脂以及聚酰亚胺树脂中选择的任何至少一种以上的树脂构成。

8. 如权利要求1所述的多层印刷电路板,其中,在由难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂形成的所述绝缘材料中包含可溶于酸或氧化剂的平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粒子。

多层印刷电路板

本发明涉及多层印刷电路板以及多层印刷电路板的制造方法，尤其是涉及能够提供的层间绝缘性优良的多层印刷电路板的合适的树脂绝缘层的结构及其制造方法的提案。

在多层印刷电路板中导体电路层和树脂绝缘层相互交替地排列并通过通路孔等连接、导通内层电路和外层电路而形成的叠合多层印刷电路板。该叠合多层印刷电路板，通常用减去法在最靠近基板的位置形成导体电路层，然后通过在该导体电路层上使用叠加法对多个导体电路层进行层压的方法来制造。

上述减去法是对覆铜层压板的表面进行蚀刻处理而形成导体电路的方法，并且能廉价地形成高可靠性的导体电路层。

上述添加法是通过在环氧树脂等基片上涂敷化学镀用的粘着剂形成树脂绝缘层，接着使该树脂绝缘层的表面变粗糙后在其粗糙表面形成镀敷防蚀层(resist)，之后通过化学镀粘着形成导体电路的金属的方法。根据该方法，由于通过镀敷等将导体电路附着在变粗糙的树脂绝缘层上因而能确保两者之间的良好的附着力，能制造导体电路难以从树脂绝缘层剥离的印刷电路板。

在该多层印刷电路板中，当最内层的导体电路用减去法形成时，通过蚀刻处理形成导体电路之间产生凹面部分。因此，若在导体电路之间具有凹面部分的布线基板上形成树脂绝缘层时，如图4(a)所示，该树脂绝缘层表面形成凹凸表面，在树脂绝缘层上形成的通路孔形状和连接垫片将变形，产生引起安装不良的问题。

具体地说，在导体电路的面积大的部分所形成的树脂绝缘层与在导体电路的面积小的部分所形成的树脂绝缘层相比变厚。结果通路孔的曝光、显像条件将根据树脂绝缘层的厚度而变化，因而

①若使曝光、显像条件符合于薄的树脂绝缘层时，则在厚的树脂

绝缘层部分所形成的通路孔中产生显像残留,使通路孔用的开口变为未开口,并使与布置在上层的布线层的连接变得不完全(参照图4b)。

②若使曝光、显像条件符合于厚的树脂绝缘层时,则在薄的树脂绝缘层部分所形成的通路孔附近的绝缘材料已剥离,成为绝缘不良的原因(参照图4c)。

另一方面,在上述叠加法中不可缺少的树脂绝缘层通常通过只覆盖一种树脂组合物而形成。但是这样的树脂绝缘层像最近几年那样,若印刷电路板在各式各样的领域中使用,则很难在所有领域构成能显示出优良的用途适应性。尤其在最近,由于电子元件的高性能化、高密度化使得构成印刷电路板的树脂绝缘层有变薄的倾向,这样就难以确保导体层和其它导体层之间的绝缘性,这就是造成多层印刷电路板的可靠性低下的原因。

另外,为了确保剥离强度,必须使上述树脂绝缘层粗糙化,其方法是,例如,首先使一种可溶于酸或氧化剂中的耐热性树脂分散在难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂中,然后用酸或氧化剂来溶解除去上述那些可溶性耐热性树脂粒子,从而使其表面粗糙化。但是,溶解并去除的耐热性树脂粒子若产生聚集等,则粗糙层的深度不是恒定的,尤其当树脂绝缘层薄时,这一粗糙层的深度有时也达到树脂绝缘层的厚度,作为树脂绝缘层原来所要求的特性的层间绝缘性明显地降低。

本发明的主要目的在于,提供一种即使树脂绝缘层的厚度变薄,也不会使剥离强度下降,并能获得优良层间绝缘性的多层印刷电路板的新颖的树脂绝缘层结构。

本发明的另一目的在于,提供一种即使在使用减去法蚀刻并形成最内层的导体电路时,也能获得表面无凹凸、并可以在同一条件下进行曝光、显像处理而能获得高分辨率的多层印刷电路板及其制造方法。

本发明还有一个目的在于,提供一种在分辨率、层间绝缘性以及耐冷热冲击特性方面皆优良的多层印刷电路板。

本发明人为达到上述目的进行了专心致志的研究。结果,发明人发现,在由有助于提高与导体的粘着强度的化学镀用的粘着剂层和有助于层间绝缘性优良的绝缘材料层的至少2层构成的复合膜中,构成树脂绝缘层在实现上述主要目的方面是有效的。

另外,发明人还发现,在借助于减去法所形成的导体电路之间,填充、并根据需要研磨用于使基板表面平滑的树脂,在实现上述的其它目的方面是有效的。

本发明是根据这些知识完成的,其要点构成如下。

(1)一种多层印刷电路板,它是通过树脂绝缘层来使上层和下层的导体电路绝缘而构成的多层印刷电路板,其特征在于,它由包含下层和上层的复合层构成上述树脂绝缘层,其中,下层为由难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂作为绝缘材料层,上层为由耐热性树脂作为化学镀用的粘着剂层。

(2)在上述(1)所记载的发明中,绝缘材料层最好包含热塑性树脂。

(3)在上述(1)所记载的发明中,绝缘材料层最好由包含难溶于酸或氧化剂的有机树脂填充材料的耐热性树脂构成。

(4)在上述(1)记载的发明中,粘着剂层最好由可溶于酸或氧化剂的耐热性树脂粒子分散在难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂基体中所形成的粘着剂构成。

(5)在上述(1)记载的发明中,最好使粘着剂层的膜厚为10~50 μm ,使绝缘材料层的膜厚为10~100 μm 。

(6)上述(3)记载的发明中,有机树脂填充材料最好是难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂粒子,其最大粒径为绝缘材料层的膜厚的8/10以下,另外,其平均粒径应为绝缘材料层的膜厚的1/2以下。

(7)上述(3)记载的发明中,有机树脂填充材料的填充率最好对于耐热性树脂100个体积份分来说为10~100个体积份。

(8)在上述(3)记载的发明中,有机树脂填充材料最好由从环氧树脂、苯并胍胺树脂、苯乙烯树脂、二乙烯基苯树脂以及聚酰亚胺树脂中选择的至少一种以上的树脂组成。

(9)对于下层绝缘材料层希望使可溶于酸的平均粒子大小为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粒子分散地构成。

(10)一种多层印刷电路板,它由树脂绝缘层使上层与下层的导体电路进行电绝缘而构成,其特征在于,下层导体电路通过对导体层所形成的基板进行蚀刻处理后去掉导体不必要的部分而形成,在该导体不必要的部分所去除的凹面部分填充树脂,使该表面与所述导体电路的表面处在同一平面上。

(11)在上述(10)记载的发明中,填充在导体不需要的部分被去除的凹面部分的树脂最好是使无溶剂的树脂固化而形成的树脂。

(12)在上述(10)记载的发明中,填充在导体无用部分所去除的凹面部分的树脂最好含有陶瓷填充物。

(13)一种多层印刷电路板,它由树脂绝缘层使上层与下层的导体电路进行电绝缘而构成,其特征在于,下层导体电路通过对导体层所形成的基板进行蚀刻处理后除去导体不需要的部分而形成,在该导体不需要部分的被去除的凹面部分填充树脂,以便使其表面与所述导体电路的表面处在同一平面上,

树脂绝缘层由复合层构成,该复合层由下层为难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂所构成的树脂绝缘层、上层为耐热性树脂所构成的化学镀用的粘着剂层而构成,

上层导体电路在构成所述树脂绝缘层的上层的粘接剂层上形成。

(14)在上述(13)记载的发明中,填充在导体不需要部分的被去除的凹面部分的树脂最好是使一种无溶剂的树脂固化而形成的树脂。

(15)在上述(13)记载的发明中,填充在导体不需要部分的被去除的凹面部分的树脂最好含有陶瓷填充物。

(16)对于上述(13)的绝缘层最好使可溶于酸或氧化剂的平均粒子大小为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粒子分散地构成。

(17)一种多层印刷电路板的制造方法,它是通过树脂绝缘层使上层与下层的导体电路进行电绝缘来制造多层印刷电路板的制造方

法,其特征在于,它包含下述工序(a)~(e):

(a)通过对导体层所形成的基板进行蚀刻处理来除去导体不需要的部分而形成下层导体电路的工序;

(b)在具有导体不需要部分被除去的凹面部分的基板上,涂敷树脂后使该树脂固化的工序;

(c)研磨由上述(b)工序所固化的树脂以便下层导体电路露出的工序;

(d)形成树脂绝缘层的工序;

(e)在所述树脂绝缘层上形成上层导体电路的工序。

(18)在上述(17)记载的发明中,由(d)工序形成的树脂绝缘层最好是复合层,该复合层是由下层为难溶于酸或氧化剂的耐热树脂形成的绝缘材料层、上层为耐热性树脂所形成的化学镀用的粘接剂层所构成。

(19)希望可溶于酸或氧化剂的平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粒子分散在上述(18)的树脂绝缘层中。

图1是表示本发明的多层印刷电路板中的树脂绝缘层的一个实施例的剖面概略图。

图2是表示本发明的多层印刷电路板的树脂绝缘层的其它实施例的剖面概略图。

图3是表示涉及实施例10中本发明的多层印刷电路板的一种制造工序的图。

图4是表示树脂绝缘层的形成状态的部分剖面图,(a)表示导体面积大的一方的树脂绝缘层的厚度变厚,(b)表示使曝光、显像条件合并树脂绝缘层薄的部分时的通路孔用的开口状态,(c)表示使曝光、显像条件合并绝缘材料层厚的部分时的通路孔用的开口状态。

图5是说明使可溶于酸或氧化剂的微小树脂粒子分散在下层绝缘材料层中时的通路孔的形成工序的图。

此处,图中的符号1是基板,2是绝缘材料层,3是粘接剂层,4是镀敷防蚀层,5,6和7是镀膜(导体层,导体线路图)、5'和6'是必须采用层间绝缘的镀膜(导体层,导体线路图),8是用于通路孔的开

口,9是通路孔(BVH),10是有机树脂填充材料,11是耐热性树脂粒子,12是铜箔,13是通孔,14是填充树脂。

本发明的第1特征在于,使树脂绝缘层多层化,并设定它是这样的复合层,即,使用由难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂形成的不能粗糙化的绝缘材料层、最好使用由包含难溶于酸或氧化剂的有机树脂填充材料的耐热性树脂形成的绝缘材料层构成它的下层,而使用由耐热性树脂形的能够粗糙化的化学镀用的粘接剂层、最好使用由包含可溶于酸或氧化剂的耐热性树脂粒子的耐热性树脂所形成的粘接剂层构成它的上层(参照图1、图2)。

若依据这样的树脂绝缘层,使下层为由难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂形成的不能粗糙化的绝缘层、最好为由包含难溶于酸或氧化剂的有机树脂填充材料的耐热性树脂形成的绝缘层,因此,即使树脂绝缘层的厚度变薄,粗糙化过度也不会到达下层,能够尽可能地提高印刷电路板的层间绝缘特性。另一方面,本发明的树脂绝缘层是将上层作为由耐热性树脂形成的可以粗糙化的化学镀用的粘接剂层、最好为由包含可溶于酸或氧化剂的耐热性树脂粒子的耐热性树脂形成的能够粗糙化的粘接剂层,因而由于粗糙化形成明确的锚固作用,能够获得高导体粘着强度(剥离强度)。

另外,构成该粘接剂层的可溶于酸或氧化剂的耐热性树脂粒子可以使用粒子形状、空心形状、破碎片状等各种形状的粒子,更希望从下列粒子中选择,这些粒子是:①平均粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的粒子,②由平均粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末凝集而成的平均粒径为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的大小的凝聚粒子,③平均粒径为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末和平均粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末的混合物,④由平均粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末或平均粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的无机粉末的任何一种粉末附着在平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末的表面而形成的假粒子。其原因是由于若平均粒径超过 $10\mu\text{m}$,则锚固作用(anchor)被加深,不能形成小于 $100\mu\text{m}$ 的所谓精细线路图,另一方面,是由于平均粒径不足 $2\mu\text{m}$,则不能形成明确的锚固作用,在上述①~④中,优选是②~④的树脂粒子。其理由是因为能形成复杂的锚

固作用,从而能提高其剥离强度。

这样的耐热性树脂粒子的混合量相对于耐热性树脂基体的树脂固体成分 100,按重量比希望是 5~100 的比例。其理由是由于按重量比不足 5 时,不能形成明确的锚固作用,若超过 100,则混炼变得困难,并使耐热性树脂基体量相对地减小,从而降低了粘接剂层的强度。

另外,在这样的粘接剂层表面形成的锚固用坑洼,其平均深度希望 $15\mu\text{m}$,这样一来,导体线路图可以假定为 $L/S = 50/50\mu\text{m}$ 以下的精细线路图。

另一方面,若依据本发明的上述结构的树脂绝缘层,在下层的绝缘材料层不使用有机树脂填充材料,可能只假定为耐热性树脂,这时,就能抑制显像时产生的残留显像,能够降低不合格率。

另外,使构成本发明的树脂绝缘层的绝缘材料层含热塑性树脂是合适的,因为通过热塑性树脂所具有的可挠曲性,在粘接剂层和通路孔部分变得难以产生裂缝。

使含有这样的热塑性树脂的绝缘材料层特别希望由热固性树脂(也可以将一部分热固性基团用光敏性基团置换)和热塑性树脂的树脂复合体构成。这是因为通过热固性树脂的刚性骨架能确保耐酸特性和耐氧化剂特性,通过热塑性树脂的可挠曲性能确保韧性,能够获得耐热循环等性能的电路板。在这里,作为构成上述树脂复合体的热固树脂,可以使用苯酚树脂、像密胺树脂和尿素树脂那样的氨基树脂、环氧树脂、环氧改性聚酰亚胺树脂、不饱和聚脂树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂,以及邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂等。尤其是作为环氧树脂,优选是苯酚线型酚醛清漆和甲酚线型酚醛清漆等的线型酚醛清漆型环氧树脂。因为通过苯环的排列具有刚性骨架。从而在耐氧化剂特性和耐酸特性方面非常优良。另外,作为热塑性树脂可以使用聚醚砜、聚砜、苯氧基树脂、聚醚酰亚胺、聚苯乙烯、聚乙烯、多芳基化合物、聚酰胺-酰亚胺、聚苯硫、聚醚酮醚(polyether ether ketone)、多氧本酸酯(polyoxybenxonate)、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚缩醛、聚碳酸酯等。尤其是在韧性和与环氧树脂的互溶性方面以聚

醚砜为最合适。

如上所述，若依据有关本发明的上述结构的树脂绝缘层，由于使树脂绝缘层多层化，并且上层的粘接剂层和下层的绝缘材料层分别担当承担着与导体粘接的功能和导体之间绝缘功能的任务，因此，即使树脂绝缘层的厚度变薄，也能够稳定地提供不仅剥离强度特性优良而且层间的绝缘性也优良的印刷电路板。

在有关本发明的树脂绝缘层中，最好将下层的绝缘材料层的膜厚制成 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 。其理由是由于若绝缘材料层的膜厚比 $10\mu\text{m}$ 更薄，则作为树脂绝缘层的功能容易变得不充分，另一方面，若绝缘材料层的膜厚比 $100\mu\text{m}$ 还厚，则用超过需要的厚度形成树脂绝缘层就不经济。

上层的粘接剂层最好将其膜厚制成 $10 \sim 50\mu\text{m}$ 。其理由是因为通过使粘接剂层的膜厚大于 $10\mu\text{m}$ ，就能形成具有充分厚度的粗糙表面，通过假定使粘接剂层的膜厚在 $10 \sim 50\mu\text{m}$ 的范围内，就能有效地发挥作为粘接剂的作用。

另外，在下层的绝缘材料层中所包含的有机树脂填充材料的填充量，最好为相对于耐热性树脂 100 体积份的 $10 \sim 100$ 体积份。其理由是因为若是在该范围内，就能将涂敷时的粘性维持在适当的范围内，这样就能容易地形成均匀膜厚的树脂层。

该有机树脂填充材料对于酸或氧化剂是难溶性的耐热树脂粒子，其最大粒径在绝缘材料层的膜厚的 $8/10$ 以下，另外，理想的是其平均粒径在绝缘材料层的膜厚的 $1/2$ 以下，更理想的是最大粒径在绝缘材料层的膜厚的 $1/2$ 以下，平均粒径在绝缘材料层的膜厚的 $1/3$ 以下的粒径。其理由是因为最大粒径若超过绝缘材料层的膜厚的 $8/10$ ，就容易含有使绝缘材料层纵断的裂缝。

作为这样的难溶于酸或氧化剂耐热树脂粒子，在难溶于酸的耐热树脂粒子时，可以使用环氧树脂（使用咪唑固化剂、酸酐固化剂等），在难溶于氧化剂的耐热树脂粒子时，可以使用苯并胍胺树脂和苯乙烯树脂、二乙烯基苯树脂、聚酰亚胺树脂等树脂粒子。

此外，也可以考虑使用无机填充材料来代替上述有机树脂填充

材料。但是,若使用该无机填充材料,由于存在被曝光的光被该无机填充材料漫反射的情况,不希望发生使在通路孔(BVH)形成时的树脂绝缘层的分辨率降低的新问题。

本发明中的重要特征在于,当使用某一种酸或氧化剂时,下层的耐热树脂粒子在酸或氧化剂中是不溶的,而上层则是由可溶于酸或氧化剂的耐热树脂粒子分散在难溶性的耐热树脂中而被形成。尤其是作为分别填充在下层以及上层的耐热树脂粒子,通过使用比基材的耐热树脂还要低热膨胀系数的树脂,这样也能够提高印刷电路板的耐冷热冲击性。

在本发明中,作为防止因树脂绝缘层的粗糙过度而使上层和下层的导体电路导通的另一种方法,提议是具有将可溶于酸或氧化剂的平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的耐热树脂粒子分散在难溶于酸或氧化剂的耐热树脂中的结构的下层绝缘层。

若根据这样的结构,则分散在树脂基体中平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的微细树脂粒子通过粗糙处理也不会使粒子彼此之间连通,因此即使进行粗糙化处理也不会产生绝缘不良现象。此外,微细树脂粒子由于被曝光的光漫反射小,分辨率也很高,再者,若使层间绝缘层(粘接剂层和绝缘材料层)曝光、显像,往往会产生被认为是由显像液的附着不良引起的层间绝缘层的显像不良(显像残留)现象(参照图5(a))。在这种情况下,若在绝缘材料层中存在溶解于酸和氧化剂的微细树脂粒子,即使产生上述显像不良,在用酸或氧化剂进行粗糙处理的工序中,由于这些微细树脂粒子被溶解,因而树脂基体也被溶解、被损坏,从而有可能除去残留树脂(参照图5(b))。当溶解于酸或氧化剂的上述微细的树脂粒子分散在属于下层的绝缘材料层中时,这样形成的通路孔用的开口的侧壁加上上层的粘接剂层的锚固作用而形成更细密的锚固,因而进一步提高通路孔的粘着强度(参照图5(c))。但是,上述微细树脂粒子在平均粒径不足 $0.1\mu\text{m}$ 时,不能产生锚固效果和除去显像残留的效果,另一方面,平均粒径若超过 $0.6\mu\text{m}$ 时,则会由于发生过度粗糙而有可能使上层和下层的导体电路导通的情况。为此,希望将该树脂粒子的平均粒径规定为 $0.1\sim$

0.6 μm 。

在本发明的树脂绝缘层中,在印刷电路板的制造中所使用的耐热树脂适当地掺合热固性树脂、在局部赋予光敏性的热固性树脂、光敏性树脂、热固性树脂或光敏性树脂与热塑性树脂的树脂复合体、光引发剂、光引发助剂以及固化剂等而被构成,可以根据需要,添加耐热性树脂粒子。

(1)作为热固性树脂最好使用从苯酚树脂、密胺树脂和尿素树脂那样的氨基树脂、环氧树脂、环氧改性聚酰亚胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、二-邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、烯丙基树脂、以及尿素树脂中选择的任何一种以上的树脂。

(2)作为部分地赋予光敏性的热固性树脂最好使用使苯酚线型酚醛清漆型的环氧树脂或甲酚线型酚醛清漆型的环氧树脂的一部分丙烯酸化的树脂。此外,丙烯酸化是通过使环氧树脂与丙烯酸或甲基丙烯酸等起化学反应而进行的。丙烯酸化比率是指在环氧基中与丙烯酸或甲基丙烯酸起反应的部分的比例,并可以根据需要可以很容易地改变。

(3)作为光敏性树脂最好使用以往众所周知的单官能团或多官能团的光敏性树脂,例如丙烯酸树脂或二丙烯酸三丙二醇酯、丙烷三丙烯酸三羟甲酯、三丙烯酸季戊四醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、环氧丙烯酸酯等。

(4)作为热塑性树脂最好使用从聚醚砜、聚砜、苯氧基树脂、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚乙烯、多芳基化合物、聚酰胺——酰亚胺、聚苯硫、聚醚酮醚、多氧苯酸脂(polyoxy-benzonate)、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚缩醛,以及聚碳酸酯中选择的任何一种以上的树脂。

(5)作为热固性树脂或光敏性树脂和热塑性树脂的树脂复合体,最好是 PES 改性的环氧树脂或 PES 改性的丙烯树脂等。

(6)作为光引发剂,最好使用以下任何一种类型以上的树脂:①苯并异丁基醚、苄基二甲基缩酮、二乙氧基乙酰苯、酰氧基脂(acyloxym ester)、氯化乙酰苯,羟基乙酰苯等分子之间键裂型化合物;②苯酮、米蚩酮、二苯并环庚酮、2-乙基蒽醌、异丁基噻恶烷等分子之

间的氢拉伸型。

(7)作为引发助剂,最好使用三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三异丙醇胺、米蚩酮、4,4-二乙氧基二苯甲酮、2-2-甲氧基乙基苯甲酸、4-二甲氧基苯甲酸乙酯、4-二甲氧基苯甲酸(正丁氧基)乙酯、4-二甲氧基苯甲酸异戊酯、4-二甲氧基苯甲酸二乙基己酯、可聚合的叔胺等中的任何一种以上。

(8)作为固化剂,例如在环氧树脂及其光敏性的化合物的情况下,最好使用 DICY 和胺系固化剂、酸酐、咪唑系固化剂等。尤其是在固体成份中,希望含有 2~10wt% 的咪唑系固化剂。其理由是因为,当咪唑系固化剂的含量超过 10wt% 时,树脂过分固化而变脆,另一方面,当小于 2wt% 时,由于树脂的固化不充分而不能得到足够的树脂强度。对于其它的热固性树脂的固化剂是使用以往众所周知的固化剂。

此外,用于有关本发明的树脂绝缘层中的上述耐热性树脂也可以直接地使用不含溶剂的树脂,但溶解于溶剂的树脂由于粘度调节容易,故能使树脂粒子均匀地分散,但是由于具有在基板上易于涂敷的性质,故尤其能够有利地用于制造薄片状的树脂绝缘层的场合。

作为在溶解该耐热树脂中使用的溶剂,是通常的溶剂,例如可以列举丁酮和甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丁基溶纤剂乙酸酯、二甘醇一丁醚、丁基纤维素、四氢化萘、N,N-二甲基甲酰胺、正甲基吡咯烷酮等。

另外,在上述耐热性树脂中也可以适当掺合例如着色剂(颜料)和匀染剂、消泡剂、紫外线吸收剂、阻燃剂等添加剂,或其它填充材料。

本发明的第 2 特征在于,对已形成了导体层的基板进行蚀刻处理后除去导体不需要的部分,将树脂填充在由所谓减去法所形成的下层导体电路的导体不需要的被除去的凹面部分以便使其表面与所述导体电路的表面处在同一平面上。

这样一来,若根据通过减去法形成位于最下层的导体电路、并在被除去的导体层的凹面部分填充了树脂的上述结构,就能使所形成

的导体电路的基板表面变得平滑,从而能通过涂敷法在这样的基板上形成膜厚均匀的树脂绝缘层。结果,若树脂绝缘层的厚度是均匀的,就能使曝光、显像条件一致、就不会发生由显像不良和过度显像而产生的树脂绝缘层的剥离。因此,再用叠加法在上层对多个导体电路层压层时,各导体层也变得平滑,通路孔的形状也不变形,从而能稳定地提供在连接可靠性和安装可靠性方面优良的多层印刷电路板。

在有关本发明的上述构成中,希望填充在导体不需要部分被除去的凹面部分的树脂是无溶剂的树脂。其理由是因为通过来自被安装的电子元件的热,溶剂逐渐蒸发并在树脂绝缘层之间不会发生剥离,所以其耐用性得到改善。

另外,在有关本发明的上述结构中,希望填充在导体不需要的部分被除去的凹面部分的树脂含有陶瓷填充物。其理由是,若含有陶瓷填充物,则其固化收缩率变小,基板变形小。另外,热膨胀系数变小,因此对热循环的抵抗也得到改善。而且吸水率变小,抗碱特性和绝缘特性也得到改善。

作为这样的填充树脂最好使用双酚 A 型、双酚 F 型的环氧树脂(分子量大约为 150~180)。因为它们柔软且比较容易研磨。

作为陶瓷填充物,最好使用二氧化硅和氧化铝、氧化锆等。这种陶瓷填充物的粒径可以大约是 0.5~2.0 μm 。这是因为若太细,填充树脂的粘度变大,从而难以涂敷,另一方面,若太粗就会失去平滑性。

本发明的多层印刷电路板的最佳方案是一种由树脂绝缘层将上层和下层的导体电路进行电绝缘而形成的多层印刷电路板,其特征在于,下层的导体电路是通过将已形成导体的基板进行蚀刻处理后除去导体不需要的部分而形成,并在该导体不需要的部分的被除去的凹面部分填充树脂以便使其表面与上述导体电路的表面处在同一平面上,所说树脂绝缘层由复合层构成,其中,下层为由难溶于酸或氧化剂的耐热性树脂形成的绝缘材料层,上层为由耐热性树脂形成的作为化学镀用的粘接剂层,上层的导体电路是在构成所述树脂绝

缘层的上层的粘接剂层上形成的。

在通过减去法在基板上形成的导体电路中,由依次形成绝缘材料层和粘接剂层的2层所构成的上述树脂绝缘层同时进行固化(曝光处理)并显像,以便形成用于通路孔的开口。因此,如果形成了下层导体电路的基板表面不平滑,则在下层的绝缘材料层和上层的粘接剂层的界面上也会产生凹凸面。这时,虽然在通常的使用条件不会产生问题,但若在高温、潮湿等条件下使用,则会由于树脂吸湿或发生热膨胀而导致在下层的绝缘材料层和上层的化学镀用的粘接剂层的界面上引起应力集中并有时能看到剥离(现象)。

在这方面,若依据有关本发明的上述构成的多层印刷电路板,通过填充树脂使形成了下层导体电路的基板表面平滑,因而就能完全防止由上述那样的热膨胀和吸湿等引起的绝缘材料层和粘接剂层的剥离。

另外,在有关本发明的上述构成的多层印刷电路板中,下层的绝缘材料层可以是一种由可溶于酸或氧化剂的平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的耐热树脂粒子分散在难溶于酸或氧化剂的耐热树脂中的结构。若形成这样的结构,如前所述,分散在树脂基体中的平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的微细树脂粒子通过粗糙化处理后,粒子之间彼此不会连通,即使进行粗糙化处理也不会产生绝缘不良。另外,因为不使树脂绝缘层的分辨率降低,所以能除去显像残留,因而能提高与通路孔的粘着特性。

有关本发明的多层印刷电路板的制造方法的特征在于,在通过树脂绝缘层使上层和下层的导体电路进行电绝缘而形成多层印刷电路板时,它包含下述工序(a)~(e)。

(a)通过对已形成导体层的基板进行蚀刻处理以除去导体不需要的部分来形成下层导体电路的工序;

(b)在具有导体不需要的部分已被除去的凹面部分的基板上,涂敷树脂以使该树脂固化的工序;

(c)研磨在上述(b)工序中固化了的树脂以使下层导体电路露出的工序;

(d)形成树脂绝缘层的工序；

(e)在所述树脂绝缘层上形成上层导体电路的工序。

下面,就有关本发明的多层印刷电路板的制造方法进行具体地说明。

(1)首先,根据上述工序(a),通过对导体层所形成的基板进行蚀刻处理,在基板上形成下层导体电路。

此处,所述基板的蚀刻处理是这样进行的,即:例如,在铜箔叠层板上通过曝光、显像形成光敏性抗蚀剂,在氯化铜等蚀刻液中浸渍,除去导体层的不需要的那部分,只保留必要的导体电路部分。

(2)在用上述工序(a)所得到的、具有导体不需要的部分已被除去的凹面部分的基板上涂敷并固化树脂,在上述凹面部分填充树脂,进而研磨该树脂以便使下层导体电路露出并使填充了树脂的表面与导体电路的表面处在同一平面上。

此处,作为填充在上述凹面部分的填充树脂,希望使用无溶剂的树脂。其理由是因为,若使用含有溶剂的树脂,则在涂敷树脂绝缘层并对其进行加热、干燥时,处于起平滑作用的上述填充树脂中的溶剂被蒸发,从而引起在该填充树脂和树脂填充层之间产生剥离。作为这种填充树脂,最好使用双酚A型、双酚F型的环氧树脂(分子量大约为150~180)。因为其特性柔软并比较容易研磨。

另外,上述填充树脂希望含有二氧化硅和氧化铝、氧化锆等陶瓷填充物。其理由是因为若含有陶瓷填充物,则固化收缩变小,在基板上不会发生变形。希望使用粒径为0.5~2.0 μm 左右的陶瓷填充物。这是由于若粒子过小则填充树脂的粘度变高,难以涂敷,另一方面若粒子过粗就失去平滑性的缘故。

这种填充树脂的研磨希望在树脂尚未完全固化的状态下进行。就是说,填充树脂是能够研磨的状态(全官能团60~80%的被固化),但希望固化到不完全固化的状态。因为在这种状态该树脂柔软且容易研磨。

此外,填充树脂的研磨可以使用带式喷砂机和抛光研磨等方法进行。

(3)在将树脂填充在导体电路之间的凹面部分的基板表面形成树脂绝缘层(参照工序(d))。

由于该树脂绝缘层通过上述(a)~(c)工序而在基板表面上形成,因此其厚度是均匀的,并能以高尺寸精度形成通路孔用的开口。结果,在由叠加法形成的通路孔中不会发生因过量腐蚀而引起的绝缘不良和形状变形等问题,但是,由于其上层导体电路表面也变得平滑,因而也能改善连接可靠性和安装可靠性。

在本发明中,上述树脂绝缘层希望做成由绝缘材料层和粘接剂层形成的复合层,其构成为:下层为由难溶于酸或氧化剂的耐热树脂所形成的绝缘材料层,上层为由耐热树脂形成的化学镀用的粘接剂层。这时,形成通路孔用的开口的树脂绝缘层的固化是通过使绝缘材料和粘接剂同时固化来进行的。在这一点上,在本发明中如前所述,通过填充树脂使下层导体电路的表面平滑,因而能防止固化收缩时的粘接剂层和绝缘材料层的剥离。此处,构成该树脂绝缘层的耐热树脂通过适当地掺合热固化树脂、部分赋予光敏性的热固性树脂、光敏性树脂、热固性树脂或光敏性树脂与热塑性树脂的树脂复合体、光引发剂、光引发助剂,以及固化剂等而构成,根据需要可以添加耐热树脂微粒。

另外,在根据本发明的上述多层印刷电路板的制造方法中,下层的绝缘材料层可以做成这样的结构,即,将可溶于酸或氧化剂的平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的耐热树脂粒子分散在难溶于酸或氧化剂的耐热树脂中。根据这样的结构,如前所述,分散在树脂基体中的平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ 的微细树脂粒子通过粗糙化处理也不会使粒子之间连通,因此即使粗糙化也不会产生绝缘不良现象。另外,也不会降低树脂绝缘层的分辨率,能除去显像残留,提高与通路孔的粘着性。

尤其是,在由感光的耐热树脂形成的上述树脂绝缘层(复合层)中形成通路用的开口时,例如就用以下方法进行。

①、在形成了导体电路的基板上,通过滚涂器等涂敷绝缘材料,干燥后,进行曝光、显像,得到形成通路孔(BVH)用的开口的绝缘材料层。接着,在该绝缘材料层上,通过滚涂器等涂敷化学镀用的粘接

剂,干燥之后,进行曝光、显像,在与所述绝缘材料层的BVH用的开口的同样的位置上得到形成更小直径的BVH用的开口的粘接剂。然后,使这些层同时进行光固化、热固化,在用由绝缘材料层和粘接剂层构成的复合层所构成的树脂绝缘层上形成BVH用的开口。

②、在形成了导体电路的基板上,通过滚涂器等涂敷绝缘材料,干燥之后,得到B级状态的绝缘材料层。接着,在该绝缘材料层上,通过滚涂器等涂敷化学镀用的粘接剂,干燥之后,得到B级状态的粘接剂层。然后,同时对这些层进行曝光、显像处理后形成BVH用的开口。

此外,作为在基板上形成树脂绝缘层的方法,除了上述那样的涂敷方法之外,还能够适用粘贴将层材料加工成薄膜状的树脂薄膜和将层材料粘贴在经过浸透的纤维中的预浸基板上的方法。

(4)其次,根据使用酸或氧化剂的普通方法,将用所述步骤(3)中形成的树脂绝缘层表面进行粗糙化,并将催化剂加到粗糙化了的树脂绝缘层表面并使其固定。接着,根据需要形成按指定的线路图印刷成的保护层,在通过酸处理使催化剂活化之后实施化学镀,形成上层的导体电路。进而通过在该上层导体电路上涂敷绝缘材料、粘接剂并依次构成下一层,得到所希望的多层印刷电路板。

此处,作为树脂绝缘层表面的粗糙化方法可以通过将树脂绝缘层所形成的基板浸渍在氧化剂等溶液中,或者将氧化剂等溶液喷涂在该树脂绝缘层表面上等方法来进行。

作为使这样的树脂绝缘层粗糙化的酸,可以使用盐酸或硫酸、有机酸等,作为氧化剂,可以使用铬酸和铬酸盐、高锰酸盐、臭氧等。

另外,作为化学镀的方法,例如可以列举化学镀铜和化学镀镍、化学镀锡、化学镀金、化学镀银等,尤其是化学镀铜、化学镀镍以及化学镀金中的任何一种都是合适的。在进行所述化学镀的基础上也可以在以上化学镀膜上再进行不同种类的化学镀或电镀,或钎焊。

此外,在本发明中,由于树脂绝缘层表面是平滑的,因此,涂敷液状防蚀剂所形成的镀敷防蚀剂的膜厚是均匀的,其分辨率也得以提高。那是因为形成了上层的导体电路之后,再研磨其表面,就能够使

镀敷防蚀剂和上层导体电路表面在同一平面上对齐。因此,即使对由叠加法所形成的导体电路层的建立反复进行几次,也能够始终使多层印刷电路板表面平滑。即,有可能防止在导体电路层建立时的凹凸的堆积。结果,即使在安装微小部件时,由于多层印刷电路板表面是平滑的,因而能恰当地连接元部件上没有凸起的端子,有可能提高安装可靠性。但是,只对通过减去法形成的导体电路进行研磨平滑化,之后做到对于通过叠加法所建立的导体电路层不进行研磨的平滑化,这对于为降低多层印刷电路板的制造成本是有效的。

(实施例 1)

(1)将 70 重量份甲酚酚醛清漆型环氧树脂的 50% 丙酸酯产品(日本化药有限公司制)、30 重量份的双酚 A 型环氧树脂(石油化工壳牌有限公司制(made by Yuka Shell Co., Ltd.))、5 重量份的二苯甲酮、0.5 重量份的米蚩酮、60 重量份的作为难溶于咪唑系固化剂以及氧化剂的有机树脂填充材料 10 的苯并胍胺(日本催化剂有限公司制、商品名: Eposter、 $0.5\mu\text{m}$)进行混合之后,一边添加乙二醇单丁醚乙酸酯,一边用均匀分散搅拌机将粘度调整到 $30\text{Pa}\cdot\text{S}$ 进而用三辊混炼机进行混炼,得到绝缘材料。

(2)将 70 重量份甲酚酚醛清漆型环氧树脂的 50% 丙烯酸酯产品(日本化学药品有限公司制造)、30 重量份的双酚 A 型环氧树脂(石油化工壳牌有限公司制造)、5 重量份的二苯甲酮、0.5 重量份的米蚩酮、作为可溶于咪唑系固化剂和氧化剂的 20 重量份 $5.5\mu\text{m}$ 和 10 重量份 $0.5\mu\text{m}$ 的耐热树脂粒子的环氧树脂填充物(使用了胺系固化剂的环氧树脂填充物)进行混合以后,一边添加乙二醇单丁醚乙酸酯一边使用均匀分散搅拌机将粘度调节到 $30\text{Pa}\cdot\text{S}$,进而使用三辊混炼机进行混炼而得到粘接剂。

(3)在具有通过蚀刻形成的铜线路图的基板上使用滚涂器将所述(1)中得到的绝缘材料涂敷到 $40\mu\text{m}$ 的厚度,干燥之后,进行曝光、显像,得到形成隐蔽通路孔(BVH)用的开口的绝缘材料层 2。

(4)在所述(3)中得到的绝缘材料层 2 上,使用滚涂器将上述(2)中得到的粘接剂涂敷到 $20\mu\text{m}$ 厚度,干燥之后,进行曝光、显像,在和

绝缘材料层的 BVH 用的开口相同位置,得到形成了比绝缘材料层的 BVH 用的开口的直径更小的 BVH 用的开口的粘接剂层 3。然后,将绝缘材料层 2 和粘接剂层 3 进行光固化、热固化(光固化:3J/cm²,固化:80℃ x1 小时 + 100℃ x1 小时 + 120℃ x1 小时 + 150℃ x15 小时)之后得到形成了口径为 70 μ m ϕ 的 BVH 用的开口 8 的树脂绝缘层。

(5)之后,使用氧化剂,根据常规方法将所述绝缘材料层的表面进行粗糙化,之后,将 Pd 催化剂加在粗糙化了的绝缘材料层的表面上,经热处理后将催化剂核固定起来。

(6)接下来,将基板预热到 80℃,在 100℃ 将镀敷防蚀剂(干膜防蚀剂)热压接,之后,通过常规方法进行曝光、显像,UV 固化、热处理,形成了按指定线路图印刷的防蚀剂 4。此外,作为显像液使用了 1,1,1-三氯乙烷。

(7)然后,用酸处理使催化剂活化之后,通过常规方法,将其浸渍在示于第 1 表中所组成的化学镀铜液中进行化学镀,形成所需的导体线路图 5,6,5',6'以及通路孔(BVH)9(参照图 1(a))再通过将上述(3)以后的工序重复 2 次,制造出导体层为 4 层的多层印刷电路板。

此外,在本实施例中,分别进行下层和上层的 BVH 用的开口的形成,但也可以同时进行,这时如图 1(b)所示。

表 1

硫酸铜	0.06mol/l
福尔马林(37%)	0.30mol/l
氢氧化钠	0.35mol/l
EDTA	0.35mol/l
添加剂	少量
镀敷温度	70~72℃
PH	12.4

(实施例 2)

作为构成绝缘材料并且不溶于氧化剂的有机树脂填充材料 10, 使用 50 重量份的苯乙烯(住友化学有限公司制造, 商标名: finepearl (精制珍珠), $3\mu\text{m}$), 按照除将绝缘材料层 2 的膜厚规定为 $60\mu\text{m}$, 粘接材料层 3 的膜厚规定为 $20\mu\text{m}$ 之外其余与实施例 1 相同的方法制造多层印刷电路板。

(实施例 3)

作为构成绝缘材料并且不溶于氧化剂的有机树脂填充材料 10, 使用 80 重量份的二乙烯基苯(积水精细化工有限公司制造, 商品名: Micro-Pearl(微珍珠), $1.0\mu\text{m}$), 按照除将绝缘材料层 2 的膜厚规定为 $70\mu\text{m}$, 粘接材料层 3 的膜厚规定为 $10\mu\text{m}$ 之外其余与实施例 1 相同的方法制造多层印刷电路板。

(比较例 1)

除没有涂敷绝缘材料以外, 其余按照与实施例 1 相同的方法制造多层印刷电路板。

关于如上述那样制造的多层印刷电路板, 测量(检测)了温度为 85°C 、湿度为 85% 时的层间绝缘电阻、化学镀膜的剥离强度(粘着性)以及在 $65^\circ\text{C} \times 10$ 分钟 ~ $125^\circ\text{C} \times 10$ 分钟下的热循环特性(抗冷热冲击特性)。其结果示于表 2。

从示于该表的结果可知, 将树脂绝缘层与特性不同的绝缘材料层 2 和粘接剂层 3 构成的比较例进行比较, 已确认有关本发明的多层印刷电路板都示出优良的特性。

表 2

	层间绝缘 电阻(Ω) * 1	剥离强度 (kg/cm)	热特环特性 (循环) * 2
实施例 1	2.5×10^{14}	1.8	1000 OK
实施例 2	5.4×10^{14}	1.8	1000 OK
实施例 3	6.1×10^{14}	1.8	1000 OK
比较例 1	4.8×10^6	1.8	1000 OK

* 1: 层间绝缘电阻

在温度为 85℃, 湿度为 85% 环境中, 加 24V 电压, 1000 小时后, 测定绝缘电阻。

* 2: 热循环特性

进行 -65℃ x10 分钟 < - > 125℃ x10 分钟的试验, 根据有无裂缝等发生评价耐久(疲劳)等级。

(实施例 4)

(1) 将 70 重量份甲酚酚醛清漆型环氧树脂的 25% 丙烯酸酯(日本化学药品有限公司制造)、25 重量份的聚醚砜(三井东压有限公司制造)、4 重量份的二苯甲酮、0.4 重量份的米蚩酮以及咪唑系固化剂混合之后, 一边添加正甲基吡咯烷酮(NMP), 一边用均匀分散搅拌机将粘度调节到 30pa·S, 进而使用三辊混炼机进行混炼而得到绝缘材料。

(2) 将 70 重量份的甲酚酚醛清漆型环氧树脂的 25% 丙烯酸酯产品(日本化药有限公司制造)、25 重量份的聚醚砜(三井东压有限公司制造)、4 重量份的二苯甲酮、0.4 重量份的米蚩酮、咪唑系固化剂、以及 60 重量份 5.0 μ m 和 15 重量份 1.0 μ m 的作为可溶于酸或氧化剂的耐热树脂粒子 11 的密胺树脂填充物(イビデン有限公司制造)混合之后, 一边添加标准甲基吡咯烷酮(NMP), 一边用均匀分散

搅拌机将粘度调节成 30pa. S, 再用三酞混炼机进行混炼得到粘接剂。

(3)在具有用蚀刻法形成的铜线路图的基板 1 上,使用滚涂器将所述(1)中得到的绝缘材料涂敷成 $30\mu\text{m}$ 的厚度,干燥后,在其上,使用滚涂器将上述(2)中得到的粘接剂涂敷成 $20\mu\text{m}$ 的厚度,干燥后,进行曝光、显像、光固化、热固化,得到形成了 BVH 用的开口 8 的树脂绝缘层。

(4)接着,使用高锰酸-磷酸,按照正常方法对所述树脂绝缘层表面进行粗糙化,之后,将 Pd 催化剂加在粗糙了的树脂绝缘层的表面上,经热处理使催化剂核固定。

(5)接着,涂敷液状镀敷防蚀剂,进行曝光、显像、光固化、热固化,形成印刷有指定线路图的防蚀剂层 4。

(6)之后,用酸处理使催化剂活化之后,进行化学镀,形成所需的导体线路图 5, 6, 5', 6' 以及通路孔(BVH)9(参照图 2(b)),再通过 2 次重复上述(3)以后的工序,制造出导体层的 4 层的多层印刷电路板。

此外,分别将绝缘材料层和粘接剂层进行穿孔,当形成 BVH 用的开口 8 时,如图 2(a)所示。

(实施例 5)

作为构成粘接剂、可溶于酸和氧化剂的耐热树脂粒子 11 除了将 20 重量份 $5.5\mu\text{m}$ 以及 10 重量份 $0.5\mu\text{m}$ 的环氧树脂填充材料进行混合之外,根据与实施例 4 相同的方法制造多层印刷电路板。

(实施例 6)

除了规定在绝缘材料的基板上的涂敷厚度为 $20\mu\text{m}$ 之外,其余根据与实施例 4 相同的方法制造多层印刷电路板。

(比较例 2)

除了不形成绝缘层以外,根据与实施例 4 相同的方法,制造多层印刷电路板。

(比较例 3)

在绝缘材料中除了混合有二氧化硅填充物(アドマテックス公

司制造, $0.5\mu\text{m}$)之外, 根据与实施例 4 相同的方法, 制造多层印刷电路板。这时, 用于在树脂绝缘层中可能形成的 BVH 的最小开口孔径为 $70\mu\text{m}$, 但其 BVH 的侧壁已变成锥形。这是由于通过二氧化硅填充物中的光的漫反射在掩膜下面也绕射进入曝光的光线的缘故。

关于如上所述那样制造的多层印刷电路板, 已检测在温度为 85°C 、湿度为 85% 时的层间绝缘电阻、化学镀膜的剥离强度(粘着性)以及树脂绝缘层的 BVH 分辨率。其结果示于表 3。

由该表所示结果可知, 通过将树脂绝缘层与作为 1 层结构的比较例相比, 已确认由特性不同的绝缘材料 2 和粘接剂层 3 构成了树脂绝缘层的本发明的多层印刷电路板显示出优越特性。但是, 若根据有关本发明的树脂绝缘层的结构, 即使树脂绝缘层的厚度变薄, 也不会降低剥离强度, 从而能够提供层间绝缘性优越的多层印刷电路板。

表 3

	层间绝缘 电阻(Ω) * 1	剥离强度 (kg/cm)	BVH 分辨率 ($\mu\text{m}\phi$) * 2
实施例 4	3.2×10^{12}	2.0	80
实施例 5	2.4×10^{12}	2.1	100
实施例 6	8.0×10^{11}	2.0	70
比较例 2	1.3×10^9	2.0	140
比较例 3	7.9×10^{11}	1.9	70 锥状

* 1: 层间的绝缘电阻

在温度 85°C 、湿度 85% 环境中, 加电压 24V, 经 1000 小时后测定绝缘电阻。

* 2: BVH 分辨率

测定用于在树脂绝缘层中可能形成的最小开口尺寸。

(实施例 7)

作为构成由 2 层结构形成的树脂绝缘层的下层(绝缘材料层 2)的绝缘材料,将 70 重量份的甲酚酚醛清漆型环氧树脂的 25% 丙烯酸酯产品(日本化药有限公司制造)、5 重量份的二苯甲酮、0.5 重量份的米蚩酮、以及咪唑系固化剂混合之后,一边添加正甲基吡咯烷酮,一边用均匀分散搅拌机将粘度调节为 30Pa.S,再使用三辊混炼机混炼得到的绝缘材料,根据实施例 4,制造多层印刷电路板。

(实施例 8)

作为构成由 2 层结构形成的层间绝缘剂的下层(绝缘材料层 2)的绝缘材料,将 70 重量份甲酚酚醛清漆型环氧树脂的 25% 丙烯酸酯产品(日本化药有限公司制造)、30 重量份双酚 A 型环氧树脂(石油化工壳牌有限公司制造)、5 重量份的二苯甲酮、0.5 重量份的米蚩酮、以及咪唑系固化剂混合之后,一边添加正甲基吡咯烷酮(NMP),一边使用均匀分散搅拌机将粘度调节为 30Pa.S,再使用通过三辊混炼机混炼而得到的绝缘材料,根据实施例 4 制造多层印刷电路板。

(实施例 9)

作为构成由 2 层结构形成的层间绝缘剂的下层(绝缘材料层 2)的绝缘材料,将 70 重量份的甲酚醛清漆型环氧树脂的 25% 丙烯酸酯产品(日本化药有限公司制造)、30 重量份的苯酚线性酚醛清漆型环氧树脂(石油化工壳牌有限公司制造)、5 重量份的二苯甲酮、0.5 重量份的米蚩酮、以及咪唑系固化剂混合之后,一边添加正甲基吡咯烷酮,一边使用均匀分散搅拌机将粘度调节为 30Pa.S,再使用三辊混炼机进行混炼得到的绝缘材料,根据实施例 4 制造多层印刷电路板。

关于这样得到的多层印刷电路板,测定了 BVH 的分辨率和层间的绝缘电阻。其结果,对于实施例 7 的印刷电路板,层间绝缘电阻为 $3.1 \times 10^{12} \Omega$, BVH 分辨率为 $80 \mu\text{m}$ 。对于实施例 8 的印刷电路板,层间绝缘电阻为 $3.0 \times 10^{12} \Omega$, BVH 分辨率为 $80 \mu\text{m}$ 。对于实施例 9 的印刷电路板,层间绝缘电阻为 $3.1 \times 10^{12} \Omega$, BVH 分辨率为 $80 \mu\text{m}$ 。

由这些结果可知,与实施例 4 的印刷电路板一样,实施例 7, 8, 9

的印刷电路板在绝缘材料中都不包含有机树脂填充材料,因而 BVH 的分辨率高。但是,若检测 $-65^{\circ}\text{C} \times 10$ 分钟 \leq $125^{\circ}\text{C} \times 10$ 分钟的热循环的特性,由表 4 所示的结果可知,在 2000 周期以前实施例 4 的印刷电路板不产生裂缝,但在 1200 周期,实施例 7,8,9 的印刷电路板都发生了裂缝。其理由认为是实施例 4 的电路板在绝缘材料中含有属于热塑性树脂的聚醚砜(PES),由于该绝缘材料的可挠曲性而难以发生裂缝。尤其是,实施例 4 的绝缘材料层是由热固性树脂和热塑性树脂的树脂复合体构成,在抗氧化剂以及抗酸方面的特性也很优越。即,有关实施例 4 的电路板的实施方案在 BVH 分辨率、层间绝缘电阻、耐热循环(耐冷热冲击特性)方面全都优越。

(实施例 10)

(1)将在由厚 1mm 的玻璃环氧树脂或 BT(双马来酰亚胺三嗪树脂形成的基板 1 两侧表面层压 $18\mu\text{m}$ 的铜箔 12 的镀铜膜叠层板作为原始材料(参照图 3(a))。在对该镀铜膜钻孔、并形成镀敷防蚀剂之后,进行化学镀处理并形成通孔 13,再通过将作为导体不需要的部分的铜箔 12 个蚀刻成线路图形状,在基板 1 的两侧表面形成内层铜线路图 5,5'(参照图 3(b))。

(2)将 100 重量份的双酚 F 型环氧树脂(石油化工壳牌有限公司制造,分子量:172,商品名:E-807)和 6 重量份的咪唑系固化剂(四国化成有限公司制造,商品名:2E4MZ-(N)进行混合,再将 170 重量份的平均粒径为 $1.6\mu\text{m}$ 的 SiO_2 粒状粒子(此处,最大粒子的大小假定为后述的内层铜线路图的厚度的 $15\mu\text{m}$ 以下)对该混合物进行混合,用三辊混炼机进行混炼后得到用于使粘度为 100000CPS 的基片平滑的树脂(以下,简单地称做填充树脂 14)。

(3)在由所述(2)形成的内层铜线路图 5,5'的基板的一侧表面,使用丝网印刷机将填充树脂 14 印刷成厚度为 $20\mu\text{m}$,将所得到的树脂层在 150°C 进行热处理 30 分钟后固化。然后在另一表面,也同样地形成所述的树脂层(参照图 3(c))。此外,该印制使用 200 目的丝网印刷片,在印刷速度为 0.2m/s ,印刷压力为 50kg/cm^2 的条件下进行。另外,上述填充树脂 14 若在 15°C 、进行 3 小时的加热处理,就

基本上完全交联而变成高硬度。但是,在该工序中,为了容易地进行填充树脂的研磨作业,使该树脂固化到能进行胶合板表面砂磨机研磨或抛光轮研磨的可能范围。

(4)通过在胶合板表面砂磨机中使用 600 目的带式研磨纸(洪理化学有限公司制造)研磨在所述(3)中形成的树脂层的基板一侧表面以便不残留填充树脂。接着,为去掉因砂磨机引起的伤痕,进行抛光轮研磨。在基板的另一表面也同样地进行这样一连串的研磨。然后,通过将填充在通孔 13 中的填充树脂 14 在 150°C , 加热 3 小时,使其完全交联,得到用填充树脂 14 使两个表面平滑的基板(参照图 3(d))。此外,用砂磨机研磨,以便使填充树脂 14 很少残留在内层铜线路图表面,也可采用先经砂轮机研磨,再用抛光轮研磨的方法或只用抛光轮的研磨方法。

(5)另一方面,将 70 重量份的甲酚酚醛清漆型环氧树脂的 25% 丙烯酸酯产品(日本化药有限公司制造)、25 重量份的聚醚砜(三井东压有限公司制造)、4 重量份的二苯甲酮、0.4 重量份的米蚩酮以及咪唑系固化剂混合之后,一边添加正甲基吡咯烷酮,一边使用均匀分散搅拌机将粘度调节成 $30\text{Pa}\cdot\text{S}$, 再使用三辊混炼机进行混炼而得到绝缘材料。

(6)将 70 重量份的甲酚酚醛清漆型环氧树脂的 25% 丙烯酸酯产品(日本化药有限公司制造,分子量:2500)、30 重量份的聚醚砜(三井东压有限公司制造)、5 重量份作为光引发剂的二苯甲酮(关东化学有限公司制造)、0.4 重量份作为光引发剂的米蚩酮、4 重量份的咪唑系固化剂(四国化成有限公司制造,商品名:ZE4MZ - CN)、10 重量份作为光敏性单体的己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)聚异氰尿酸酯(东亚合成有限公司制造,商品名:アロニツケ,分子量(M):325)、以及 35 重量份 $5.5\mu\text{m}$ 和 5 重量份 $0.5\mu\text{m}$ 的作为可溶于酸和氧化剂的耐热树脂粒子 11 的环氧树脂填充物(东レ有限公司制造,商品名:ナレパール)混合以后,一边添加正甲基吡咯烷酮,一边用均匀分散搅拌机将粘度调节为 2000CPS , 再用三辊混炼机进行混炼后得到光敏性粘接剂。该光敏性粘接剂使可溶于粗糙化的溶液中的耐

热树脂粒子 11 分散在难溶于铬酸和磷酸等粗糙化溶液中的树脂基体中。

(7)在所述(4)中平滑了的基板的两侧表面使用滚涂器涂敷在所述(5)中得到的绝缘材料,在水平状态下放置 20 分钟后,在 60℃ 进行干燥(预烘),形成粘接剂层 2(参照图 3(e))。

然后用一个滚涂器把在上述(6)中获得的光敏性粘接剂涂敷在绝缘材料层 2 上,在水平状态下放置 20 分钟,在 60℃ 下进行干燥(预烘),从而形成粘接层 3(参照图 3(f))。

(8)在所述(7)中形成了绝缘材料层 2 和粘接剂层 3 的基板的两侧表面,将涂敷有粘接剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)粘贴在里面,隔断与氧的接触以便阻止聚合反应。然后,安装通路孔所描绘的光掩膜,在 400mJ/cm² 超高压水银灯下曝光,卸下光掩膜再在大约 3000mJ/cm² 的超高压水银灯下曝光,接着剥离 PET 薄膜,用三甘醇二甲醚(DMTG)显像。之后,通过在 150℃ 加热处理(后烘焙)5 小时,形成具有相应于光掩膜的优良尺寸精度的开口(形成通路孔用的开口)8 厚度为 50μm 的树脂绝缘层(2 层结构)(参照图 3(g))。

(9)接着,使用铬酸和高锰酸钾等粗糙化溶液,根据常规方法使所述树脂绝缘层表面粗糙化。具体地说,通过将形成树脂绝缘层的基板在铬酸中在 70℃ 浸渍 20 分钟,溶解并除去分散在构成树脂绝缘层的粘接剂表面上的耐热树脂粒子,在粘接剂层表面上形成了许多作为微细锚固点的粗糙化表面。

(10)通过在 PdCl₂·2H₂O:0.2g/1, SnCl₂·2H₂O:15g/1, HCl:30g/1 的溶液中处理将化学镀金属的最初沉淀中所需要的催化剂核加在由所述(9)中粗糙化了的树脂绝缘层表面上,接着,在其树脂绝缘层表面以 60μm 的厚度涂敷市场中出售的液态光敏性防蚀剂,干燥后,进行曝光、显像,形成镀敷防蚀剂层 4(线宽为 50μm)。

(11)然后,在 100g/1 的硫酸水溶液的处理中使催化剂核活化以后,使用具有下述组成的化学镀铜-镍合金的镀浴进行第一次镀敷,从而在未形成防蚀剂层的部分形成一层厚约 1.7μm 的铜-镍-磷镀膜。这时,使用的镀浴温度为 60℃,镀敷浸渍时间为 1 小时。

金属盐... $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:6.0mM(1.5g/1)

... $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:95.1mM(25g/1)

配位剂... $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$:0.23M(60g/1)

还原剂... $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:0.19M(20g/1)

PH调节剂... NaOH :0.75M(PH=9.5)

稳定剂...硝酸铝:0.2mM(80ppm)

表面活性剂:0.05g/1

沉淀速率 1.7 μm /小时

(12)接着,从所述镀浴中拉起第一次镀敷处理的基板,并用水冲刷附着在表面的镀液.再通过用酸性溶液处理其基板,除去铜-镍-磷镀膜表层的氧化皮膜。之后,不进行Pd置换,在铜-镍-磷电镀膜上,通过使用下述组成的化学镀铜的镀浴进行二次镀敷,形成了所需的导体线路图6,6'以及通路孔(BVH)9(参照图3(h))。这时,所用镀浴的温度为50~70 $^{\circ}\text{C}$,镀敷浸渍时间为90~360分钟。

金属盐... $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:8.6mM

配位剂...TEA:0.15M

还原剂...HCHO:0.02M

其它...稳定剂(联二吡啶,亚铁氰化钾等:少量沉淀速率为6 μm /小时。

(13)使用胶合板表面砂磨机,通过600#带式研磨纸研磨在所述(11)(12)中形成的导体线路图6,6'以及通路孔(BVH)9的基板两侧表面,再进行抛光轮研磨。这时,镀敷防蚀剂层4的表面和导体层6,6'的表面被研磨直到在同一平面上对齐。

(14)重复上述(7)~(13)的工序,制造两面6层的多层印刷电路板(参照图3(i))。

关于这样得到的多层印刷电路板以所述条件为准评价了层间绝缘电阻,BVH分辨率以及热循环特性。结果,层间绝缘电阻为 $3.1 \times 10^{12} \Omega$,BVH分辨率为80 μm ,在热循环试验中直到2000次未发生裂缝。

另外,当将PCT(加压蒸煮器试验)试验作为比较材料与实施例

4 中所得到的多层印刷电路板一起实施时,有关本实施例的电路板没有发现粘接剂层和绝缘剂层之间的剥离。但是,在实施例 4 中得到的电路板观察到在粘接剂层和绝缘剂层之间稍微有剥离(膨胀)。其理由不明确,但在导体电路之间的凹面部分没有填充填充树脂的实施例 4 的电路板,在通常的使用条件下没有问题,但若放置在 PCT 试验那样的高温潮湿条件下,由于粘接剂层和绝缘剂层的表面凹凸不平,通过热膨胀和吸湿,树脂膨胀起来,应力集中在其凹凸部分,结果,推断为产生了剥离。

此外,PCT 试验通过将试料在 2 个气压,温度为 121°C,湿度为 100% 的条件下放置 200 小时进行。

(实施例 11)

在实施例 10 的(5)中,将 30 重量份的作为平均粒径为 0.3~0.5 μm 的可溶于酸或氧化剂的耐热树脂粒子的环氧树脂粒子 11(东レ有限公司制造,商品名:レパール—Torepear)混合在绝缘材料中。另外,在对层间绝缘材料(粘接剂和绝缘材料)显像时,采用了将基板垂直立起来(意思是基板的法线矢量和重力矢量是垂直的)进行喷射—喷雾的方法。除此之外,与实施例 10 相同,制造多层印刷电路板。

关于这样制造的多层印刷电路板,进行了层间绝缘电阻, B. V. H 分辨率,热循环的试验。结果,层间绝缘电阻为 $3.2 \times 10^{12} \Omega$, B. V. H 分辨率为 90 μm ,在热循环试验中,在 2000 次以前未发现产生裂缝。另外,当与实施例 9 一样,进行 PCT 试验时,未发现剥离。

在实施例 11 中,尽管采用了将基板垂直地立起来进行喷雾的显像方法,但未见到显像残留。

将基片垂直立起来喷射显像液的方法,在制造两面多层印刷电路板方面非常有效,产品不受重力的影响,表面和里面未发生特性差异。相反,由于喷射强度和显像液撞击情况不同有时也稍许产生显像残留,但在实施例 11 的基片中,若有少许显像残留,就可考虑能用粗糙化工序除去。

表 4

实施例	4	7	8	9	10	11
热循环	2000 次 OK	1200 次 裂缝	1200 次 裂缝	1200 次 裂缝	2000 次 OK	2000 次 OK
B. V. H 分辨率	80 μ m	80 μ m	80 μ m	80 μ m	80 μ m	90 μ m
层间绝缘 电阻 x10 ¹² Ω	3.2	3.1	3.0	3.1	3.1	3.2
PCT 试验	剥离	—	—	—	无剥离	无剥离

工业上的应用可能性

如上所说,若根据本发明,即使当用减去法进行蚀刻处理并形成最内层的导体电路时在该表面也没有凹凸,而且,即使树脂绝缘层的厚度变薄也不会降低其剥离强度,能够稳定地提供在分辨率、层间绝缘性以及耐冷热冲击特性方面优良的多层印刷电路板。

因此,有关本发明的多层印刷电路板在要求电子部件的高特性和高密度化的许多领域显示了优良的适应性。

图 1

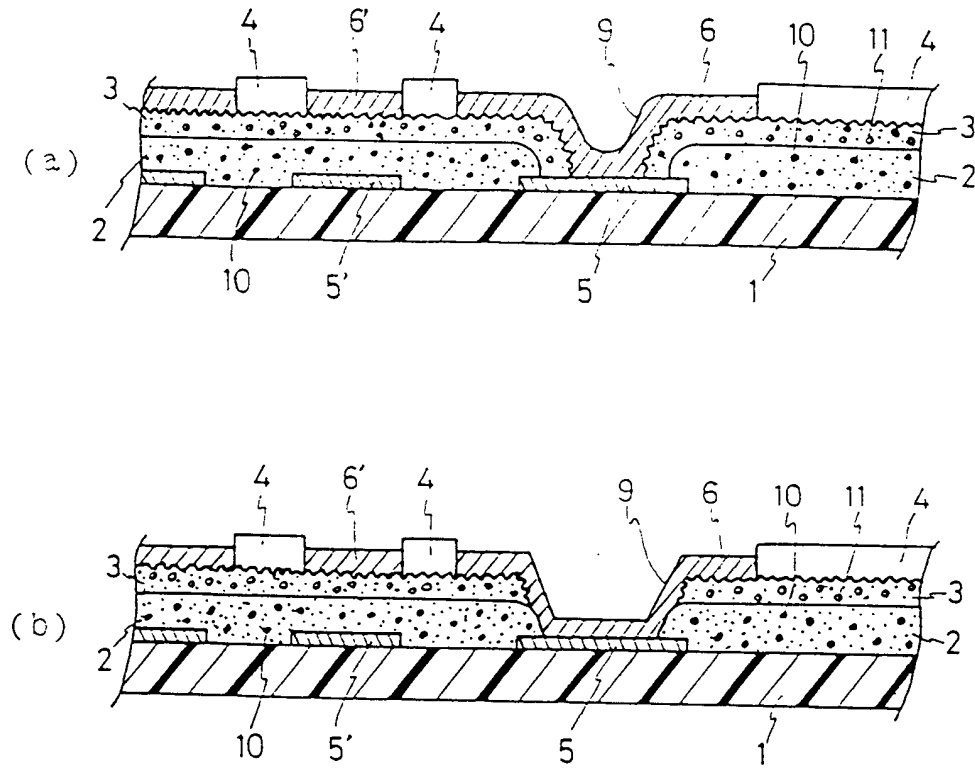


图 2

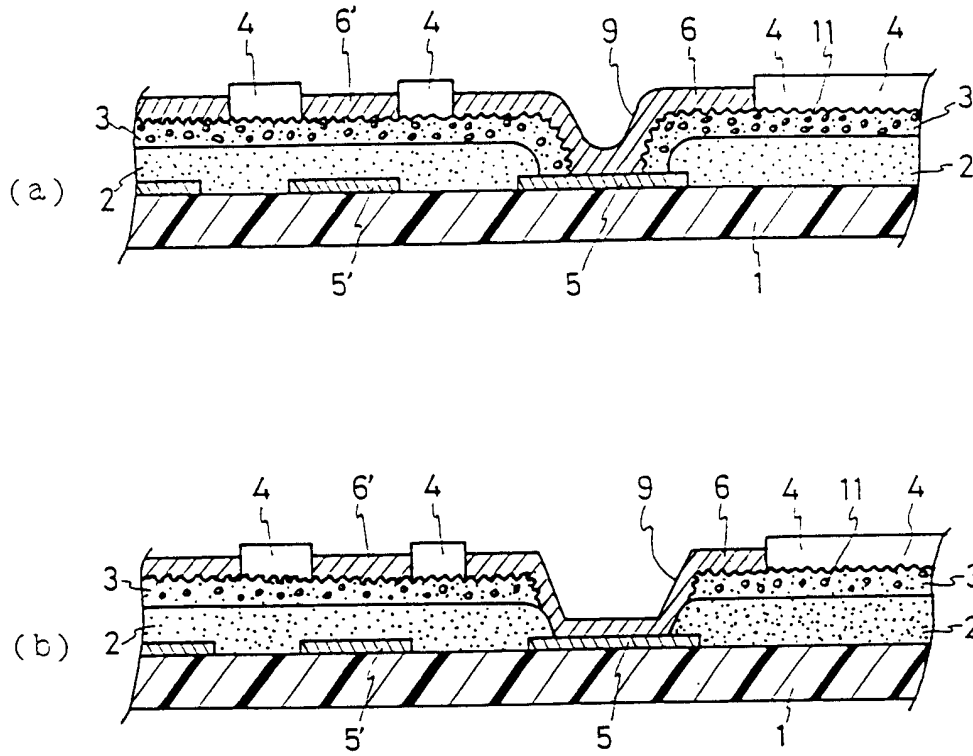


图 3

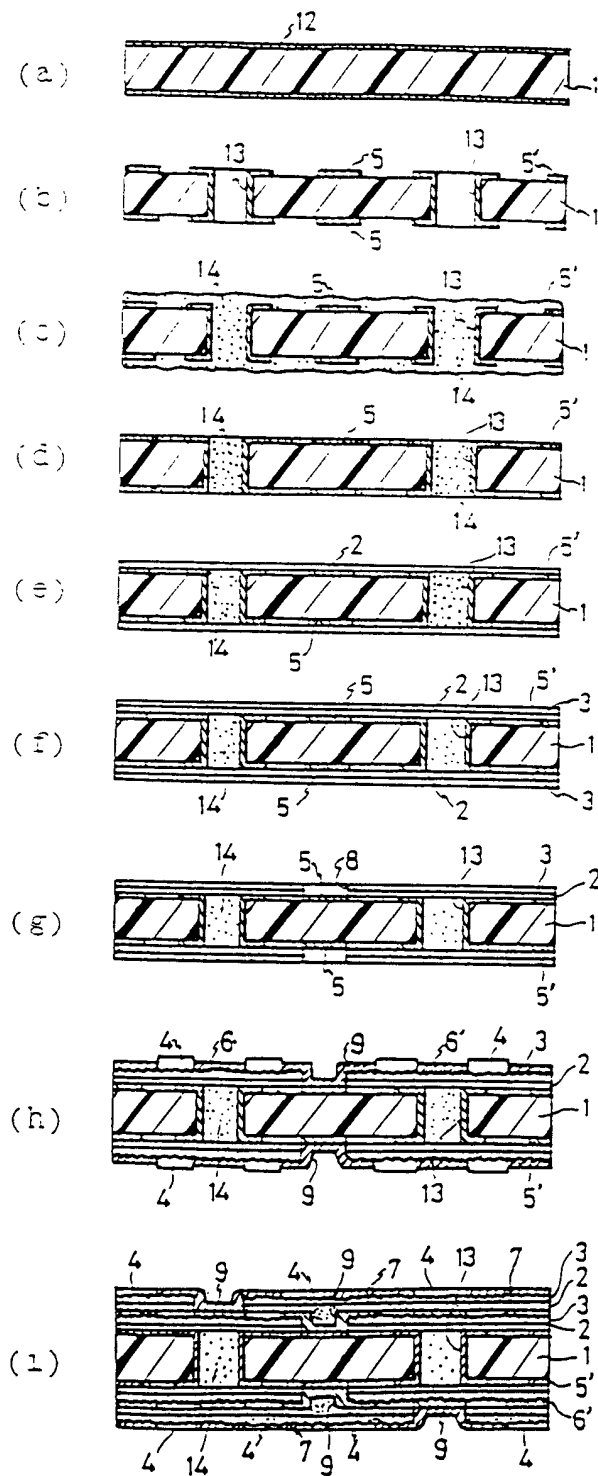


图 4

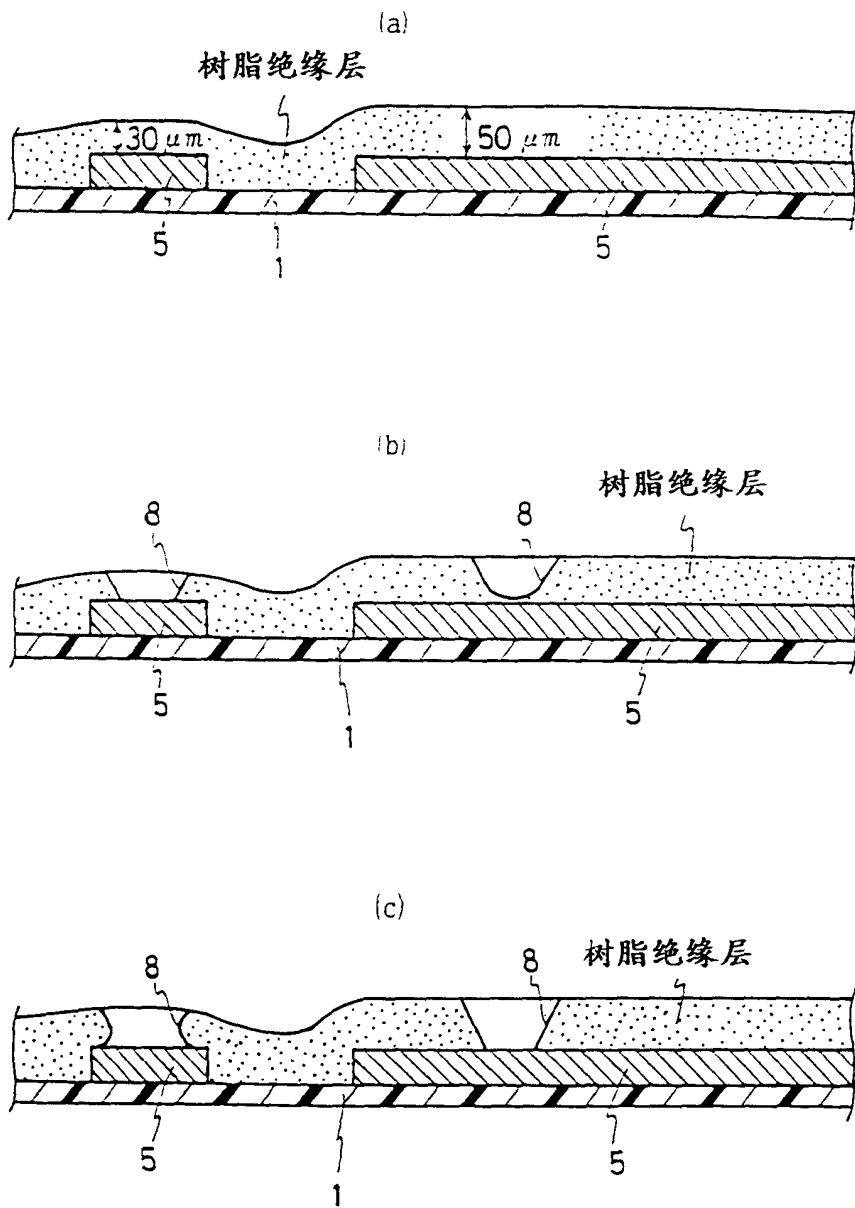


图 5

