

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05K 3/46 (2006.01)

H05K 3/42 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410056002.9

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100475005C

[22] 申请日 1999.2.5

[21] 申请号 200410056002.9

分案原申请号 99804394.X

[30] 优先权

[32] 1998.2.26 [33] JP [31] 45396/1998

[32] 1998.2.26 [33] JP [31] 45397/1998

[32] 1998.2.26 [33] JP [31] 45398/1998

[32] 1998.2.26 [33] JP [31] 45399/1998

[73] 专利权人 揖斐电株式会社

地址 日本岐阜县

[72] 发明人 白井诚二 岛田宪一 浅井元雄

[56] 参考文献

US5578341A 1996.11.26

EP0727926A2 1996.8.21

EP0490211A2 1992.6.17

JP9-83138A 1997.3.28

EP0743812A1 1996.11.20

CN1104404A 1995.6.28

审查员 黄金卫

[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 岳耀锋

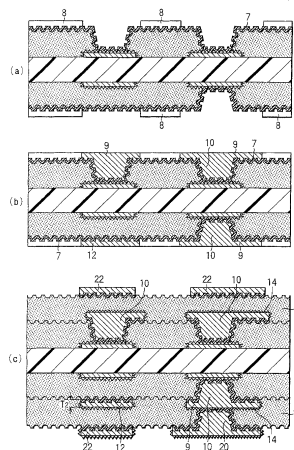
权利要求书 1 页 说明书 33 页 附图 5 页

[54] 发明名称

具有充填导电孔构造的多层印刷布线板

[57] 摘要

提供一种具有充填导电孔构造的多层印刷布线板，利于形成微细电路图案、且在热冲击或热循环时耐龟裂性好。本发明的多层印刷布线板，其导体电路与树脂绝缘层交替地积层，且该层间树脂绝缘层中设有开口部，该开口部中充填有镀敷层而形成导电孔，其中，自导电孔形成用开口部露出的镀敷层的表面形成为基本上平坦，且该表面形成为与位于层间树脂绝缘层内的导体电路的表面基本上高度相同，同时，导体电路的厚度设成不大于导电孔直径的 1/2。



1. 一种多层印刷布线板,其导体电路与层间树脂绝缘层交替地积层,该层间树脂绝缘层内设有开口部,该开口部中充填镀敷层而形成的充填导电孔形态的导电孔;其特征在于:

用于形成上述导电孔的上述开口部的内壁面经过粗糙化处理,从该开口部露出的镀敷层的表面形成为基本上平坦,并且导电孔的表面与位于形成有该导电孔的层间树脂绝缘层上的导体电路的表面具有相同的高度;且

上述导体电路的厚度,不到上述导电孔直径的 $1/2$ 。

2. 根据权利要求1的多层印刷布线板,其中从用于形成上述导电孔的上述开口部露出的镀敷层表面及导体电路的表面,经过粗糙化处理。

3. 根据权利要求1或2的多层印刷布线板,其中上述导电孔所连接的内层侧导体电路的表面,经过粗糙化处理。

4. 根据权利要求1或2中任一项的多层印刷布线板,其中在上述导电孔上还形成有其他导电孔。

5. 根据权利要求1或2中任一项的多层印刷布线板,其中形成有上述导电孔的层间树脂绝缘层,由热塑性树脂或热塑性树脂与热固性树脂的复合体构成。

6. 根据权利要求1或2中任一项的多层印刷布线板,其中上述导电孔直径与层间树脂绝缘层的厚度的比在 $1 \sim 4$ 的范围内。

7. 根据权利要求1或2中任一项的多层印刷布线板,其中上述导体电路的厚度不到 $25\mu\text{m}$ 。

具有充填导电孔构造的多层印刷布线板

本申请是PCT申请PCT/JP99/00504的对应中国申请99804394.X的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种具有充填导电孔构造的多层印刷布线板，尤其提供一种导体层与层间树脂绝缘层间的密合性优异，且适于形成微细导体电路图案的多层印刷布线板。

背景技术

在多层印刷布线中，有一种是导体电路与树脂绝缘层交替积层，通过导电孔等使内层导体电路与外层导体电路连接导通而成的充填导电孔型多层布线板。这种多层布线板中的导电孔，一般而言，是在其层间绝缘层中所设的微细的开口的内壁上，附着有金属镀敷膜而形成。

然而，这种备有导电孔的多层印刷布线板，却有镀敷析出不良或因热循环所导致的易于断线的问题。为此，最近已采用一种将开口部镀敷进行充填的构造的导电孔（以下称为充填导电孔构造）。例如，在日本专利特开平2-188992号公报、特开平3-3298号公报、特开平7-34048号公报中，公开了这种充填导电孔构造。

具有这种充填导电孔构造的多层印刷布线板，还有从导电孔形成用开口的外侧露出的镀敷层的表面（以下简称为导电孔表面）易于产生凹部的其他问题。有这种凹部存在时，若在外层还形成有层间树脂绝缘层，其层间树脂绝缘层的表面也会形成凹部，甚至会成为造成断线或装配不良的原因。

在有凹部存在或是猜想有存在可能的导电孔表面，通过多次涂

敷层间树脂材料,虽可实现平坦化的目的,但是,在进行这种处理时,导电孔凹部正上方部分的层间树脂绝缘层的厚度,会变得比导体电路上的层间树脂绝缘层的厚度更厚。因此,在利用曝光、显影处理或激光照射而在层间树脂绝缘层中设置导电孔形成用开口的工序中,开口内会残留树脂,出现导电孔的连接可靠性降低的问题,特别是在批量生产多层印刷布线板的场合,在导电孔表面及导体电路表面难于改变曝光和显影条件,因此,这种树脂残留的情形易于发生。

为解决树脂残留现象而提出的堆积式多层印刷布线板,在日本专利特开平 9-312473 号公报等之中有描述。

这种多层印刷布线板,为了使导体电路的厚度为导电孔直径的 $1/2$ 以上,在导电孔形成用开口中充填镀敷导体膜,使导体电路表面与导电孔表面维持相同高度。

然而,根据这种堆积式多层印刷布线板,为了镀敷充填在层间绝缘层中所设的开口部,必须形成较厚的镀敷导体层,而与此镀敷膜同时形成的导体电路的厚度,也必然会增厚。所以,若企图将镀敷膜增厚,代价是也必须将镀敷光刻胶层增厚,由此,光会绕射进入光掩膜的图案的内侧,而在镀敷光刻胶层中产生渐细的情形。亦即,导体图案是愈往下部愈细的形状。该现象在 $L/S=50/50\mu\text{m}$ 的程度时并无问题,但对于 $L/S=25/25\mu\text{m}$ 这样的微细图案会成为图案剥离的原因。

再者,如日本专利特开平 2-188992 号公报所公开的,在形成镀敷膜之后用蚀刻形成导体电路时,若将镀敷膜增厚,因蚀刻的原因会产生底切现象,若试图形成微细图案时,会有断线问题产生。

再者,上述充填导电孔构造是在开口内部充填镀敷膜,因此,与只在开口内部内壁面及底面覆盖有镀敷膜的导电孔不同,在热循环时所产生的应力大,从而易于以导电孔部分为起点,在层间树脂绝缘层中产生龟裂。

而且,导电孔形成用开口的镀敷充填,是通过无电解镀敷处理进行,但是,此无电解镀敷膜比电解镀敷膜硬,韧性也低,因此,有在热冲击或热循环时易于产生龟裂的问题。

为了解决这一问题,在日本专利特开平 9-312472 号公报中曾公开一种合并采用无电解镀敷膜与电解镀敷膜而形成充填导电孔的构造。

然而,根据此充填导电孔,无电解镀敷膜与电解镀敷膜的界面平坦,二者存在因热冲击或热循环等而剥离的问题。另外,将开口内用电解镀敷膜充填之前,有必要形成镀敷光刻胶层,但由于将此镀敷光刻胶层形成在平坦无电解镀敷膜上,镀敷光刻胶层易于剥离,会产生图案间短路的新问题。

本发明的主要目的在于消除现有技术具有的上述问题,提供一种利于形成微细图案,且连接可靠性好的具有充填导电孔构造的多层印刷布线板。

本发明的另一目的在于提供一种导体电路与层间树脂绝缘层间密合性优异,且即使有热冲击或热循环,也不会产生龟裂的具有充填导电孔构造的多层印刷布线板。

发明内容

发明人为实现上述目的进行了认真研究。结果发现了在层间树脂绝缘层中所夹的导体层上,可形成与层间树脂绝缘层与导体层密合性优异的微细的电路图案的若干条件,于是想到为了满足这些条件而构成的以下发明。

具体而言,本发明第一方面(以下称为第一发明),是一种堆积式多层印刷布线板,其导体电路与树脂绝缘层交替地积层,其层间树脂绝缘层内设有开口部,该开口部中充填有镀敷层而形成导电孔,在此前提下,自上述导电孔形成用开口部所露出的镀敷层的表面(以下称为导电孔表面),形成为基本上平坦,其与位于和该导电孔相同的层间树脂绝缘层内的导体电路的表面,基本上维持于相同的高度;上述导体电路的厚度,不大于上述导电孔直径的 1/2。

本发明中所称的导电孔直径,指在导电孔形成用开口部的上端的开口直径。

根据本发明的构成，

(1) 导电孔表面并无凹部，因此，层间树脂绝缘层的表面平坦性优异，起因于凹部的断线或 IC 晶片等的装配不良的情形不易发生。

(2) 导电孔及导体电路上的层间树脂绝缘层的厚度基本上均匀，因此，在层间树脂绝缘层中设置导电孔形成用开口部时，树脂残留的现象减少，连接可靠性提高。

(3) 虽然是通过将导体电路的厚度设成不大于导电孔直径的 $1/2$ ，而形成将镀料充填于导电孔径形成用的开口部内的构造，但因为可以将导体电路厚度设成较薄，可将镀敷光刻胶层设成较薄，进而可形成微细导体电路图案。

其次，本发明的第二方面（以下称为第二发明），是一种堆积式多层印刷布线板，其导体电路与树脂绝缘层交替地积层，其层间树脂绝缘层内设有开口部，该开口部中充填有镀敷层而形成导电孔，在此前提下，上述导体电路的厚度，不大于上述直径的 $1/2$ ，且不大于 $25\mu\text{m}$ 。

通过该构成，可将形成导体电路的导体镀敷膜的厚度，设为不大于导电孔直径的 $1/2$ ，且不大于 $25\mu\text{m}$ ，因此，可将镀敷光刻胶层的厚度设成较薄，而可提高解像度，进而使利用蚀刻形成导体电路的工序容易化，实现电路图案的超微细化。

另外，在上述第一及第二发明中，优选具有以下构成。

(1) 导电孔表面及导体电路的表面经过粗糙化处理。由此，导电孔及导体电路与层间树脂绝缘层的密合性获得改善。

(2) 包含导电孔形成用开口部的内壁面的层间树脂绝缘层的表面，经粗糙化处理成为粗糙面。由此，充填镀敷层所形成的导电孔与层间树脂绝缘层之间，以及导体电路与层间树脂绝缘层之间的密合性获得改善。

(3) 导电孔的底部所连接的导体电路（内层焊盘），其表面经过粗糙化处理，通过该粗糙面，连接于上述导电孔。由此，导电孔与内层焊盘（内层的导体电路）的密合性提高，即使是在 PCT 那样的

高温高湿条件下或热循环条件下,导电孔与导体电路的界面处都不易发生剥离。

特别是通过上述(2)与(3)组合的构成,内层焊盘密合于层间树脂绝缘层,且导电孔也密合于层间树脂绝缘层,因此,通过层间树脂绝缘层,内层焊盘与导电孔完全一体化。

(4)另外,优选地,上述导体电路的侧面也形成粗糙层,由此,因导体电路侧面与层间树脂绝缘层的密合不好而导致的以这些界面为起点朝层间树脂绝缘层垂直发生的龟裂,可得到抑制。

(5)在导电孔上优选地还形成其他导电孔。由此,可消除导电孔导致的布线的死角空间,可进一步实现布线的高密度化。

(6)层间树脂绝缘层优选地由热塑性树脂与热固性树脂的复合体,或热塑性树脂所形成。在热循环中,即使充填导电孔内产生有大应力,因充填有高韧性树脂或树脂复合体,可确定地抑制龟裂的发生。

(7)导电孔径与层间树脂绝缘层的厚度的比优选在1~4的范围内。通过该调整会易于形成微细图案。

(8)特别是第一发明,导体电路的厚度优选地设成不大于25 μm ,为了更易形成微细电路图案,优选形成为20 μm 以下。

(9)另外,有关第二发明,自导电孔形成用开口部,在导电孔表面即导电孔的露出表面的中央部,优选地形成有凹部,再者,该凹部的表面优选地进行粗糙化。

通过设置该凹部,在导电孔上又形成其他导电孔的场合,上下导电孔二者的接触面的端缘形成钝角,对于端缘的应力被分散,因此,可抑制自接触面的端缘朝层间树脂绝缘层的龟裂的发生。

而且,通过将凹部的表面粗面化,可使导电孔及形成导体电路的导体层与层间树脂绝缘层间的密合性提高,因此可确实地抑制导体层的剥离。

本发明特征的第三方面(以下称为第三发明),是一种堆积式多层印刷布线板,其导体电路与树脂绝缘层交替地积层,其层间树脂绝缘层内设有开口部,该开口部中充填有镀敷层而形成导电孔,在此

前提下,

上述层间树脂绝缘层的至少上述开口部的内壁面经过粗糙化, 沿其开口部的粗糙面, 覆盖有无电解镀敷膜, 由该无电解镀敷膜所造成的开口内部, 充填有电解镀料而形成导电孔。

根据该构成, 与电解镀敷膜相比, 在开口部的内壁面整体上形成更硬的无电解镀敷膜, 因此, 该无电解镀敷膜在粗糙面内成为固定物, 即使有啮入、剥离力加于其上, 也难以有金属破坏的情况发生。

如此, 导电孔与层间树脂绝缘层的密合性获得改善。另外, 与无电解镀敷膜相比, 延展性大的电解镀敷膜, 充填开口部的大部分, 因此, 在热冲击或热循环时可追随层间树脂膨胀收缩, 从而抑制龟裂的发生。

如此, 若在包含绝缘层的开口部的内壁面的表面上形成粗糙面, 并追随粗糙面形成无电解镀敷膜, 因为该无电解镀敷膜的表面形成为凹凸, 其凹凸会成为固定部而与电解镀敷膜牢固地密合。因此, 可阻止无电解镀敷膜与电解镀敷膜的界面间所产生的热冲击或热循环时的剥离。

而且, 若在包含层间树脂绝缘层的开口部的内壁面的表面上形成粗糙面, 由于镀敷光刻胶层密合于表面为凹凸状的与电解镀敷膜, 因此, 在无电解镀敷膜的界面处的剥离不易发生。因此, 在利用半主动法的印刷布线板的制造工序中, 导体电路间不会产生短路。

具有这种第三特征的发明, 优选地具有上述(1)~(9)的构成。

另外, 本发明的第四方面(以下称为第四发明), 是一种堆积式多层印刷布线板, 其导体电路与树脂绝缘层交替地积层, 其层间树脂绝缘层内设有开口部, 该开口部中充填有镀敷层而形成导电孔, 在此前提下,

上述层间树脂绝缘层由氟树脂与耐热性热性树脂的复合体、氟树脂与热固性树脂的复合体、或热固性树脂与耐热性热塑性树脂的复合体中的任一个构成。

根据该构成,形成有导电孔的层间树脂绝缘层,由断裂韧性值高的“氟树脂与耐热性热塑性树脂的复合体”、“氟树脂与热固性树脂的复合体”、或“热固性树脂与耐热性热塑性树脂的复合体”中的任一种所形成,因此,在热循环时,不会产生金属层热膨胀导致的以导电孔为起点的龟裂。而且,由于氟树脂介电系数较低,不易产生信号传播延迟等。

本发明的层间树脂绝缘层,特别优选为由氟树脂纤维的布、与充填与该布的空隙内的热固性树脂的复合体形成。

另外,在本发明中,优选具有上述(1)~(4)及(6)~(9)的构成。

附图说明

图1是根据本发明第一实施例制造的多层印刷布线板的各制造工序图。

图2是根据本发明第一实施例制造的多层印刷布线板的各制造工序图。

图3是根据本发明第八实施例制造的多层印刷布线板的各制造工序图。

图4是根据本发明第八实施例制造的多层印刷布线板的各制造工序图。

图5是根据本发明第十一实施例制造的多层印刷布线板的各制造工序的部分图。

具体实施方式

下面,具体说明实施本发明的最佳形态。

(A)首先,上述第一发明是一种多层印刷布线板,其导体电路与树脂绝缘层交替地积层,其特征在于:在层间树脂绝缘层内设有开口部,该开口部中充填有镀敷层而形成导电孔,在此前提下,在上述开口部充填镀敷层而成的导电孔表面基本上是平坦的,其与位于和该

导电孔相同的层间树脂绝缘层内的导体电路的表面基本上维持在相同的高度；且上述导体电路的厚度不大于上述导电孔直径的 $1/2$ 。

根据此构成，导电孔表面并无凹部，因此，层间树脂绝缘层的表面平坦性优异，凹部导致的断线或 IC 晶片等的装配不良的情况不易发生。而且，导电孔及导体电路上的层间树脂绝缘层的厚度基本上均一，因此，形成开口部时树脂残留现象减少。再者，由于将导体电路的厚度设成不大于导电孔直径的 $1/2$ ，因此即使在将镀层充填于导电孔形成用开口部内形成导电孔的场合，因导体电路的厚度不会变厚，可将镀敷光刻胶层设成较薄，从而可形成微细图案。

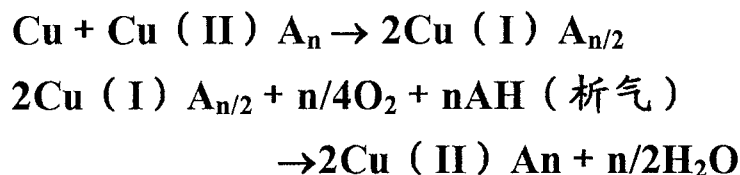
由此所构成的多层印刷布线板中，层间树脂绝缘层的开口部的内壁面上，优选形成粗糙面。由此，由充填镀料所构成的导电孔与层间树脂绝缘层的密合性提高。

再者，上述导电孔最好通过设在内层导体电路表面的粗糙层连接。粗糙层因可改善导体电路与导电孔的密合性，即使是在高温高湿的条件或热循环条件下，导体电路与导电孔间的界面处也不易产生剥离，这是其优点。

另外，若上述导体电路的侧面也形成有粗糙层，以导体电路侧面与层间树脂绝缘层作为界面起点朝层间树脂绝缘层垂直发生的龟裂，可得到抑制，这也是优点。这种形成在导体电路表面的粗糙层的厚度，优选为 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 。因为若太厚，会成为层间短路的原因，若太薄，则与覆盖物的密合力减小。

形成该粗糙层的粗化处理，可以采用将导体电路的表面氧化（黑化）-还原处理，用有机酸与铜络合物的混合水溶液喷射处理，或是用铜-镍-磷针状合金镀敷处理等方法。在这些处理中，氧化（黑化）-还原处理的方法，是以 $\text{NaOH}(20\text{ g/l})$ 、 $\text{NaClO}_2(50\text{ g/l})$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4(15.0\text{ g/l})$ 为氧化浴（黑化浴），以 $\text{NaOH}(2.7\text{ g/l})$ 、 $\text{NaBH}_4(1.0\text{ g/l})$ 为还原浴。

而且，使用有机酸-铜络合物的混合水溶液的处理，是在喷射或吹入等的氧共存的条件下，进行以下反应，使下层导体电路的铜等等的金属箔溶解。



A 是络合剂（用作螯合剂）n 是配位数。

该处理中所用的铜络合物，优选为唑类的铜络合物。该唑类的铜络合物，用作将金属铜等氧化的氧化剂。作为唑类，可为二唑、三唑、四唑。其中更优选为咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一基咪唑等等。

这种唑类的铜络合物的含量，优选为 1~15 重量%。因为在此范围内的溶解性及稳定性较好。

另外，有机酸是为了将氧化铜溶解而组合的，具体可举例如：自甲酸、乙酸、丙酸、酪酸、戊酸、己酸、丙烯酸、巴豆酸、草酸、马龙酸、琥珀酸、戊二酸、马来酸、苯甲酸、乙醇酸、乳酸、苹果酸、胺基磺酸中选出的至少一种。

此有机酸的含量优选为 0.1~30 重量%。这是为了维持被氧化的铜的溶解性并确保其溶解稳定性。

另外，产生的亚铜络合物会因酸的作用而溶解，与氧结合成为铜络合物，再对铜的氧化作贡献。

该由有机酸-铜络合物所构成的蚀刻液中，可添加卤素离子，例如氟离子、氯离子、溴离子等，以加强铜的溶解或唑类的氧化作用。此卤素离子可以以添加盐酸、氯化钠等方式供给。

卤素离子量优选为 0.01~20 重量%。因为在该范围内形成的粗糙层与层间树脂绝缘层的密合性较好。

该由有机酸-铜络合物所构成的蚀刻液，是将唑类的铜络合物及有机酸（根据需要可利用卤素离子）溶解于水中调制而成的。

另外，在铜-镍-磷所构成的针状合金的镀敷处理中，优选使用具有硫酸铜 1~40 g/l、硫酸镍 0.1~6.0 g/l、柠檬酸 10~20 g/l、次磷酸盐 10~100 g/l、硼酸 10~40 g/l、界面活性剂 0.01~10 g/l 组成的镀敷液。

再者，在本发明多层印刷布线板中，优选地，在充填导电孔上再形成其他导电孔，通过该构成，可将源于导电孔布线的无用空间消除，实现布线的高密度化。

在本发明中，作为层间树脂绝缘层，可使用热固性树脂、热塑性树脂、或热塑性树脂与热固性树脂的复合体。

特别是在本发明中，作为形成有充填导电孔的层间树脂绝缘层，更优选使用热固性树脂与热塑性树脂的复合体。

作为热固性树脂，可使用环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚树脂、热固性聚苯醚（PPE）等。

作为热塑性树脂，可使用的是：聚四氟乙烯（PTFE）等的氟树脂、聚对苯二甲酸乙二酯（PET）、聚砜（PSF）、聚苯基硫醚（PPS）、热塑性聚苯基醚（PPE）、聚醚砜（PES）、聚醚酰亚胺（PEI）、聚苯基砜（PPES）、四氟乙烯六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯全氟烷氧共聚物（PFA）、聚对苯二甲酸乙二酯（PEN）、聚醚醚酮（PEEK）、聚烯烃系树脂等。

作为热固性树脂与热塑性树脂的复合体，可使用环氧树脂－PES、环氧树脂－PSF、环氧树脂－PPS、环氧树脂－PPES等等。

另外，在本发明中，作为层间树脂绝缘层，优选使用由氟树脂纤维布与充填于该布空隙中的热固性树脂所构成的复合体。这是因为该复合体的介电系数低且具有优异的形状稳定性。

该场合下，作为热固性树脂，优选使用选自环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、酚树脂中的至少一种。

作为氟树脂纤维布，优选使用以该纤维织成的布或无纺布等。无纺布是将氟树脂纤维的短纤维或长纤维结合并抄制而形成片体，再将此片体加热使纤维间熔接而制成。

另外，在本发明中，作为层间树脂绝缘层，可使用无电解镀敷用粘接剂。

作为该无电解镀敷用粘接剂，最合适的是，将经硬化处理的对酸或氧化剂具有可溶性的耐热性树脂粒子，分散于因硬化处理而对酸

或氧化剂具有难溶性的未硬化耐热性树脂中而制成的。其理由是，通过酸或氧化剂的处理，耐热性树脂粒子经溶解除去，而在表面形成由捕章鱼罐状的锁定部构成的粗糙面。

在上述无电解镀敷用粘接剂中，特别是经硬化处理的上述耐热性树脂粒子，优选使用由：平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下的耐热性树脂粉末、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的耐热性树脂粉末凝集而成的凝集粒子、平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末与平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的耐热性树脂粉末的混合物、平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末的表面附着平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的耐热性树脂粉末或无机粉末中的至少一种所形成的伪粒子、平均粒径 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末与平均粒径超过 $0.8\mu\text{m}$ 但小于 $2\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末的混合物、及平均粒径 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 的耐热性树脂粉末中所选出的至少一种。这是因为，通过使用上述粒子可形成更为复杂的固定部。

该无电解镀敷用粘接剂中所使用的耐热性树脂，可使用上述热固性树脂、热塑性树脂、热固性树脂与热塑性树脂的复合体。特别是在本发明中，优选为热固性树脂与热塑性树脂的复合体。

下面，结合图 1 和图 2 进行说明。

(1) 首先，制作在芯基板 1 的表面上形成有内层导体电路图案 2 的布线基板（图 1(a)）。

作为此芯基板 1，采用两面贴铜积层板，将其表面及里面蚀刻处理形成内层导体电路图案 2。或者，作为芯基板 1，采用玻璃环氧基板或聚酰亚胺基板、陶瓷基板、金属基板等，在其基板 1 上形成无电解镀敷用粘接剂层，将此粘接剂层表面粗糙而形成粗糙面；此处，是使用施以无电解镀敷处理形成内层导体电路图案 2，或是所谓的半添加法（先在粗糙面整体上施以无电解镀敷，形成镀敷光刻胶层，再对镀敷光刻胶层非形成部分施以电解镀碱后，除去镀敷光刻胶层，然后再作蚀刻处理，而形成由电解镀敷膜及无电解镀敷膜所构成的导体电路图案的方法）而形成。

另外，根据需要，还可在上述布线基板的内层导体电路 2 表面，

形成由铜-镍-磷所构成的粗糙层3(图1(b))。

该粗糙层3由无电解镀敷形成。该无电解镀敷水溶液的组成,优选为,铜离子浓度、镍离子浓度、次亚磷酸离子浓度,分别为 $2.2 \times 10^{-4} \sim 4.1 \times 10^{-2}$ mol/l、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3}$ mol/l、 $0.20 \sim 0.25$ mol/l。

这是因为,在该范围析出的覆盖膜晶体结构为针状结构,因此,具有优异的固定效果。在该无电解镀敷水溶液中,除了上述化合物之处,还可添加络合剂或添加剂。

作为粗糙层的形成方法,如前所述,包括利用铜-镍-磷针状合金镀敷的处理、氧化-还原处理、将铜表面沿晶界蚀刻处理,而形成粗糙面之方法等。

另外,可在芯基板1中形成通孔,通过此通孔将表面及里面的内层导体电路电连接。

另外,也可在导电孔及芯基板1上的各导体电路间充填树脂以确保平坦性。

(2)然后,在上述(1)所制作的布线基板上,形成层间树脂绝缘层4(图1(c))。

特别是在本发明中,作为形成后述导电孔9的层间树脂绝缘材料,优选使用将热固性树脂与热塑性树脂的复合体作为树脂基体的无电解镀敷用粘接剂。

(3)在将上述(2)所形成的无电解镀敷有粘接剂层4干燥后,设置导电孔形成用开口部5(图1(d))。

对于感光性树脂则通过曝光、显影后的热固化,对于热固性树脂则通过热硬化后的激光加工,而在上述粘接剂层4中设置导电孔形成用开口部5。此时,导电孔的直径(D)与层间树脂绝缘层的厚度(T_1)之比 D/T_1 优选在1~4的范围内。其理由是,若 D/T_1 不大于1,则开口部中电解镀料液无法进入,以致开口部镀料无法析出,另一方面,若 D/T_1 大于4,开口部的镀料充填程度会趋于劣化。

(4)之后,将固化的上述粘接剂4表面所存在的环氧树脂粒子

用酸或氧化剂分解或溶解除去,并在粘接剂层表面施以粗糙化处理而形成粗糙面 6 (图 1(e))。

此处,作为上述酸,可为磷酸、盐酸、硫酸、或甲酸、乙酸等无机酸,特别优选有机酸。这是因为在粗糙化处理时,自导电孔露出的金属导体层难以腐蚀。

另一方面,作为上述氧化剂,优选使用铬酸、过锰酸盐(过锰酸钾等)。

(5)接着,在粘接剂层 4 表面的粗糙面 6 上,施加触媒核。

触媒核的施加,优选使用贵金属离子或贵金属胶体,一般使用氯化钯或钯胶体。另外,为了固定触媒核,优选进行加热处理。作为这种触媒核,优选为钯。

(6)进而,在(无电解镀敷用)粘接剂层的表面 6,施以无电解镀敷,以追随粗糙面全区域的方式形成无电解镀敷膜 7 (图 1(f))。此时,无电解镀敷膜 7 的厚度优选为 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $0.5 \sim 3\mu\text{m}$ 。

其次,在无电解镀敷膜 7 上形成镀敷光刻胶层 8 (图 2(a))。作为镀敷光刻胶层组合物,特别优选为采用甲酚酚醛清漆型环氧树脂或苯酚醛清漆型环氧树脂的丙烯酸酯与咪唑硬化剂所组成的组合物,此外,市售的干式膜也可使用。

(7)其次,在无电解镀敷膜 7 上的镀敷光刻胶层非形成部分上,施以电解镀敷,设置供形成上层导体电路 12 的导体层,并在开口 5 内部充填电解镀敷膜 9,而形成导电孔 10 (图 2(b))。此时,露出于开口 5 外侧的电解镀敷膜 9 的厚度优选为 $5 \sim 30\mu\text{m}$,作为上层导体电路 12 的厚度 T_2 ,设成不大于导电孔直径 D 的 $2/1$ ($T_2 < D/2$)。

此处,作为上述电解镀料,优选使用铜镀料。

(8)再者,在除去上述电解光刻胶层 8 之后,以硫酸与过氧化氢的混合液,或过硫酸钠、过硫酸铵等的蚀刻液,溶解除去光刻胶层下的无电解镀敷膜,形成独立的上层导体电路 12 及充填导电孔 10。

(9)然后,在上层导体电路 12 的表面形成粗糙层 14。

作为粗糙层 14 的形成方法，有蚀刻处理、研磨处理、氧化还原处理、镀敷处理等等。

这些处理中，氧化还原处理，是以 NaOH (20 g/l)、 NaCl_2 (50 g/l)、 Na_3PO_4 (15.0 g/l)作为氧化浴（黑化浴），以 NaOH (2.7 g/l)、 NaBH_4 (1.0 g/l)作为还原浴。

另外，由铜-镍-磷合金层所构成的粗糙层，是利用无电解镀敷处理的析出所形成的。

作为此合金的无电解镀敷液，优选使用由硫酸铜 1~40 g/l、硫酸镍 0.1~6.0 g/l、柠檬酸 10~20 g/l、次磷酸盐 10~100 g/l、硼酸 10~40 g/l、界面活性剂 0.01~10 g/l 所组成的镀敷液。

再者，将此粗糙层 14 的表面，用离子化倾向比铜大但比钛小的金属或贵金属的层覆盖。

若为锡，利用硼氟化锡-硫脲、氯代锡-硫脲。此时，通过 Cu-Sn 的取代反应，形成 0.2~2 μm 左右的 Sn 层。

若为贵金属，可采用喷溅或蒸镀等方法。

(10) 然后，在此基板上，作为层间树脂绝缘层，形成无电解镀敷用粘接剂层 16。

(11) 而后，重复上述工序 (3) ~ (8)，在导电孔 10 正上方设置其他导电孔 20，并在上述导体电路 12 更外侧，设置上层导体电路 22。该导电孔 20 表面形成作为焊盘而发挥作用的导体盘。

(12) 接着，在由此获得的布线板的外表面上，涂敷焊料光刻胶组成物，在将其涂膜干燥后，在此涂膜上载置绘制有开口部的光掩模，通过进行曝光和显影处理，形成露出导体层的焊盘（含导体盘、导电孔）部分的开口。此处，露出的开口的直径可比焊盘直径大，也可使焊盘完全露出。相反地，上述开口的直径也可设成比焊盘的直径小，可将焊盘周缘的焊料光刻胶层覆盖。该场合下，可用焊料光刻胶层抑制焊盘，防止焊盘剥离。

(13) 其次，在从上述开口部露出的焊盘部上形成「镍-金」金属层。

镍层优选为 $1 \sim 7\mu\text{m}$ ，金属优选为 $0.01 \sim 0.06\mu\text{m}$ 。其理由是，镍层若过厚会导致电阻值增大，若过薄会导致易于剥离。另一方面，金属若过厚会导致成本增加，若过薄会导致与焊料体的密合效果降低。

(14) 然后，在从上述开口部露出的上述焊盘部上供给焊料体，制造六层的印刷布线板。

作为焊料体的供给方法，可采用焊料转印法或印刷法。

此处，焊料转印法是在预成形体上贴合焊料箔，以只残留相当于开口部分的方式进行蚀刻，形成焊料图案作为载体膜，将此载体膜在基板的焊料光刻胶开口部分涂敷助溶剂之后，以焊料图案接触盘的方式积层，再将其加热转印的方法。另一方面，印刷法是将相当于盘的部位设有通孔的印刷罩（金属罩）载置于基板上，再将焊膏印刷并进行加热处理之方法。

本发明的印刷布线板，是在被充填的导电孔上，形成焊接凸点。根据现有的印刷布线板，由于导电孔未被充填，为了形成与平坦的焊盘的焊料凸点同高的焊料凸点，必须大量使用焊膏。亦即，必须将印刷罩的开口增大。但是，根据本发明，由于导电孔是充填形成，因此可将焊膏量设成均一，同时，印刷罩开口大小也可是均一的。

(B) 其次，上述第二发明，是在导体电路与树脂绝缘层交替积层的多层印刷布线板中，层间树脂绝缘层内设有开口部，其开口部中充填有镀敷层而形成导电孔的前提下，以上述导体电路的厚度不大于导电孔直径的 $1/2$ 且不大于 $25\mu\text{m}$ 为特征。

根据该构成，可将供形成导体电路的镀敷膜的厚度设成不大于导电孔径的 $1/2$ 且不大于 $25\mu\text{m}$ ，因此，可薄化镀敷光刻胶层厚度，提高其解像度，进而使利用蚀刻的导体电路的形成变得容易，可谋求图案的微细化。

再者，若将导体电路的厚度减薄成不大于导电孔直径的 $1/2$ 且不大于 $25\mu\text{m}$ ，由于导体电路和侧面与层间树脂的接触面积减少。因此，优选在导电孔的表面中央部设置凹部，将其表面粗糙化，由此，导体层与层间树脂层之间的密合性提高，可防止其剥离。亦即，通过分散

热循环时所受的应力可抑制剥离。

在这样的本发明中，优选为：

1. 充填导电孔与内层导体电路（内层焊盘），为了改善密合性，通过设在内层导体电路表面的粗糙层进行电气连接。

2. 为改善与外层的层间树脂绝缘层的密合性，对充填导电孔及导体电路的表面粗糙化处理。

3. 上述导体电路的侧面也形成有粗糙层。

4. 上述导体电路表面上所形成的粗糙层的厚度，在 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 范围内。

5. 本发明中的粗糙化处理，以与上述第一发明相同的方法实施。

6. 在上述充填导电孔上再形成其他导电孔。

7. 在包含上述层间树脂绝缘层的开口部的内壁面的表面上，形成有粗糙面。

8. 作为上述层间树脂绝缘层，使用热固性树脂、热塑性树脂、或热固性树脂与热塑性树脂的复合体，特别是使用热固性树脂与热塑性树脂的复合体，或热塑性树脂。

另外，上述热固性树脂、热塑性树脂、以及热固性树脂与热塑性树脂的复合体的种类，与第一发明相同，其说明在此省略。

以下，对第二发明多层印刷布线板的制造方法，结合图 1 及图 2 进行说明。

其与上述第一发明的多层印刷布线板的制造方法基本上相同，根据上述工序（1）～（14）制造。

这些工序中，在上述工序（7）中，对镀敷光刻胶层非形成部分上进行电解镀敷处理，设置待形成电路的导体层，并在开口部内充填镀敷层，形成导电孔时，优选使电解镀敷膜的厚度形成为在 $5 \sim 20\mu\text{m}$ 的范围内。作为导体电路的厚度，最好不大于导电孔直径的 $1/2$ ，且不大于 $25\mu\text{m}$ 。

（C）上述第三发明，是导体电路与树脂绝缘层交替积层而成的多层印刷布线板，其特征在于，在层间树脂绝缘层内设有开口部，其

开口部中充填镀敷层形成导电孔的前提下,上述开口部的内壁面经过粗糙化,其粗糙面由具有凹凸的无电解镀敷膜所覆盖,在由其无电解镀敷膜所规定的内部空间中充填有电解镀敷膜。

通过该构成,与电解镀敷膜相比,可在开口的内壁面形成比电解镀敷膜硬的无电解镀敷膜,因此,该无电解镀敷膜会在粗糙面内形成中啮入,即使有剥离力施加,也不易有金属破坏。由此,导电孔与层间树脂绝缘层的密合性改善。而且,与无电解镀敷膜相比,延展性大的电解镀敷膜将开口部的大部分充填,因此,在热冲击或热循环时,可追随间树脂的膨胀收缩从而抑制龟裂的发生。

由于形成上述开口部的层间树脂绝缘层的内壁面上形成有粗糙面,导电孔与层间树脂绝缘层间的密合性提高。无电解镀敷膜是追随于此粗糙面而形成,再者,由于无电解镀敷膜形成为薄膜,因此,其表面有凹凸,该凹凸会形成为固定部与电解镀敷膜牢固地密合。因此,无电解镀敷膜与电解镀敷膜的界面处,即使有热循环或热冲击也不会造成剥离。

另外,上述粗糙面不只是形成在开口部的内壁面,还形成在开口部以外的表面上,该粗糙面上形成有无电解镀敷膜,而该无电解镀敷膜上形成的镀敷光刻胶层是密合于无电解镀敷膜的凹凸表面,因此,在与无电解镀敷膜的界面处不会产生剥离。因此,利用半添加法的印刷布线板的制造工序中,导体电路间不会产生短路。

构成这种导体电路的无电解镀敷膜,其厚度优选在 $0.1\sim 5\mu\text{m}$,更好是在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。因为若过厚,则与层间树脂绝缘层的粗糙面的追随性降低,若过薄,则又会导致剥离强度降低,或是在进行电解镀敷时电阻值增大,而导致在镀敷膜之厚度产生不均一的情形。

另外,构成导体电路的电解镀敷膜,其厚度优选在 $5\sim 30\mu\text{m}$ 的范围,更优选为在 $10\sim 20\mu\text{m}$ 的范围。其理由是,若过厚则会招致剥离强度的降低,而过薄则会导致电阻值增大,产生电解镀敷析出不均匀的情况。

下面,对第三发明的多层印刷布线板的制造方法,结合图 1 和

图2进行说明。

其与具有第一特征的发明的多层印刷布线板的制法基本上相同，按上述工序(1)~(14)制造。

这些工序中，在工序(7)中，对镀敷光刻胶层非形成部分进行电解镀敷处理，设置待形成电路的导体镀敷层，并在开口部内充填镀敷层形成导电孔时，使电解镀敷膜的厚度形成在 $5\sim 20\mu\text{m}$ 的范围内，使作为导体电路的厚度不大于导电孔直径 $1/2$ 。

再者，根据此发明，最好特别是通过控制镀液组成、镀敷温度、浸渍时间、搅拌条件而在形成导电孔的自开口露出的镀敷膜的中央部，设置凹部。该凹部优选为导体电路的厚度以下，优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。其理由是，凹部若过大，其上所形成的层间树脂层的厚度比其他导体电路上所形成的厚度大，以致于在曝光和显影处理或激光加工时，树脂易于残存于导电孔的凹部上，降低导电孔的连接可靠性。

(D)其次，上述第四发明，是导体电路与树脂绝缘层交替积层的多层印刷布线板，其特征在于，在层间树脂绝缘层内设有开口部，而其开口部内充填镀敷层形成导电孔的前提下，上述层间树脂绝缘层由氟树脂与耐热性树脂的复合体、氟树脂与热固性树脂的复合体、或热固性树脂与耐热性树脂的复合体中的任一个形成。

通过该构成，作为形成层间树脂绝缘层的树脂材料，由于使用断裂韧性值高的氟树脂与耐热性热塑树脂的复合体、或氟树脂与热固性树脂的复合体，因此，即使采用用镀料充填开口部的导电孔，热循环时不会发生因金属热膨胀导致的以导电孔为起点的龟裂。而且，氟树脂的介电系数低，不易发生传送延迟等。

该发明中，作为形成导电孔的层间树脂绝缘层，优选使用氟树脂与耐热性热塑性树脂的复合体、或氟树脂与热固性树脂的复合体。

该场合的氟树脂，优选采用聚四氟乙烯。因为它是最广泛使用的氟树脂。

作为耐热性热塑性树脂，优选为热分解温度为 250°C 以上，可使用聚四氟乙烯(PTFE)等的氟树脂、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、

聚砜 (PSF)、聚苯基硫醚 (PPS)、热塑性聚苯醚 (PPE)、聚醚砜 (PES)、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚苯砜 (PPES)、四氟乙烯六氟丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯全氟烷氧共聚物 (PFA)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PEN)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚烯烃系树脂等等。

另外, 作为热固性树脂, 可使用环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚树脂、热固性聚苯醚 (PPE) 等。

作为上述氟树脂与热固性树脂的复合体, 更优选为使用氟树脂纤维布与在布空隙中充填有热固性树脂的复合体。

作为该场合的氟树脂纤维布, 优选为该纤维织成的布, 或无纺布等。无纺布通过将氟树脂纤维的短纤维或长纤维与粘结剂一起抄制制成片体, 再将此片体加热使纤维熔着而制成。

另外, 作为热固性树脂, 优选使用从环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、酚树脂中选择的至少一种。

作为热固性树脂与热塑性树脂的复合体, 可使用环氧树脂 - PES、环氧树脂 - PSF、环氧树脂 - PPS、环氧树脂 - PPES 等等。

下面, 对该第四发明的多层印刷布线板的制法, 结合图 3 及图 4 进行说明。

其与第一发明多层印刷布线板的制法基本上相同, 按上述工序 (1) ~ (14) 制造。

在此发明中, 在工序 (2) 中, 作为层间树脂绝缘材料, 使用氟树脂与耐热性热塑性树脂的复合体、氟树脂与热固性树脂的复合体、或热固性树脂与热塑性树脂的复合体。特别优选为, 使用这些复合体进行树脂复合而成的无电解镀敷用粘接剂。

另外, 在工序 (3) 中, 将无电解镀敷用粘接剂层干燥之后, 设置导电孔形成用开口。

此时, 对于经丙烯酸化等而感光的树脂, 则通过曝光和显影后的热固化, 对于氟树脂与耐热性热塑性树脂的复合体、氟树脂与热固性树脂的复合体、未感光的耐热性树脂与热塑性树脂的复合体, 则通过热固化后的激加工, 在上述粘接剂层设置导电孔形成用开口部。此

时, 导电孔直径 D 与层间树脂绝缘层的厚度 T_1 的比, 优选在 $1 \sim 4$ 的范围内。其理由是, 当比值 D/T_1 不大于 1 时, 电解镀液不会进入开口部内, 且开口部中镀料不会析出, 另一方面, 当比值 D/T_1 大于 4 时, 开口部的镀液充填程度将劣化。

再者, 在工序 (4) 中, 优选用等离子处理等将层间树脂绝缘层粗糙化。这样可改善与镀敷膜的密合性。

作为层间树脂绝缘层, 若使用无电解镀敷用粘接剂, 是用酸或氧化剂分解或溶解除去存在于固化的粘接剂层表面的环氧树脂粒子, 将粘接剂层表面粗糙化处理。

实施例

为了确认根据本发明第一~第四特征分别获得的有益效果, 实施例 1~9 及比较例 1~8 的多层印刷布线板, 是按上述制造方法的处理工序 (1) ~ (14) 中的在形成焊盘前的处理工序 (1) ~ (11) 所制造, 而实施例 11 的多层印刷布线板则是按处理工序 (1) ~ (14) 所制造。以下, 对其具体说明。

(实施例 1)

(1) 将以下 (i) ~ (iii) 所得的组成物混合搅拌, 调制无电解镀敷用粘接剂。

(i) 取甲酚-酚醛清漆型环氧树脂 (日本化药制, 分子量 2500) 的 25% 丙烯酸化物 35 重量份 (固形物 80%)、感光性单体 (东亚合成制, 阿罗尼克斯 M315) 4 重量份、消泡剂 (桑那普可制, S-65) 0.5 重量份、NMP 3.6 重量份, 予以搅拌混合。

(ii) 取聚醚砜 (PES) 8 重量份、平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的环氧树脂粒子 (三洋化成制, Polymer ball) 7.245 重量份, 予以混合后, 再添加 NMP 20 重量份, 再搅拌混合。

(iii) 取咪唑硬化剂 (四国化成制, 234MZ-CN) 2 重量份、光起始剂 (汽巴嘉基制, 伊鲁加秋尔 I-907) 2 重量份、光增感剂 (日本化药制、DETX-2) 0.2 重量份、NMP 1.5 重量份, 予以搅拌混合。

(2)将表面上形成有导体电路2的二马来酰亚胺-三吡嗪(BT)树脂基板(参见图1(a)),浸渍于由硫酸铜8 g/l、硫酸镍0.6g、柠檬酸15 g/l、次磷酸钠29 g/l、硼酸31 g/l、界面活性剂0.1 g/l所组成的pH=9的无电解镀敷液中,在该导体电路2的表面上形成厚度为3 μ m的铜-镍-磷构成的粗糙层3。其次,将此基板水洗,再在50℃下浸渍于0.1 mol/l 硼氟化锡-1.0 mol/l 硫脲液所组成的无电解锡取代镀浴中1小时,在上述粗糙层3的上表面上设置0.3 μ m的锡层(参见图1(b),但锡层未图示)。

(3)将上述(1)所调制的无电解镀敷用粘接剂涂敷于经上述(2)处理的基板1(参见图1(c))上,干燥后,载置光掩模作曝光、显影处理,再予以热固化,形成具有直径60 μ m(底部61 μ m、上部67 μ m)的导电孔形成用开口部5的厚度为20 μ m的层间树脂绝缘层4(参见图1(d))。

(4)将形成有层间树脂绝缘层4的基板1浸渍于铬酸中19分钟,在其表面形成深为4 μ m的粗糙面6(参见图1(e))。

(5)将形成有粗糙面6的基板1浸渍于无电解镀敷液中,在整个粗糙面上形成厚为0.6 μ m的无电解铜镀敷膜7(图1(f))。

(6)按一般方法形成镀敷光刻胶层8(参见图2(a))。

(7)其次,按以下条件,对镀敷光刻胶层非形成部分施以电解镀敷,设置厚20 μ m的电解镀敷膜9,设置供形成导体电路12的导体层,同时,用镀敷膜9充填开口部内,形成导电孔10(参见图2(b))。

[电解镀敷水溶液]

硫酸铜·五水合物	: 60 g/l
均化剂(阿托贴克制, HL)	: 40 ml/l
硫酸	: 190 ml/l
光泽剂(阿托贴克制, UV)	: 0.5 ml/l
氯离子	: 40 ppm

[电解镀敷条件]

吹气	: 3.0 升/分
----	-----------

电流密度	: $0.5\text{A}/\text{dm}^2$
设定电流值	: 0.18A
镀敷时间	: 130 分

(8) 将镀敷光刻胶层 8 剥离除去后, 用硫酸与过氧化氢混合液或过硫酸钠、过硫酸铵等的蚀刻液, 将镀敷光刻胶层下的无电解镀敷膜 7 溶解除去, 形成由无电解镀敷膜 7 与电解铜镀敷膜 9 所构成的厚约为 $20\mu\text{m}$, $L/S=25\mu\text{m}$ 的导体电路 12。

此时, 导电孔 10 的平面平坦, 导体电路表面与导电孔表面的高度相同。

另外, 根据发明人的发现, 在层间树脂绝缘层 4 的厚度 T 为 $20\mu\text{m}$ 的场合, 若导电孔 10 的直径 D 为 $25\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 时, 各个充填中必要的镀敷膜的厚度, 为 $10.2\mu\text{m}$ 、 $11.7\mu\text{m}$ 、 $14.8\mu\text{m}$ 、 $23.8\mu\text{m}$ 。

(9) 在该基板上, 按与上述 (2) 相同的方式形成粗糙层 3, 再重复上述 (3) ~ (8) 的工序, 制造多层印刷布线板 (参见图 2(c))

(实施例 2)

将层间树脂绝缘层, 通过将厚为 $20\mu\text{m}$ 的氟树脂薄膜热压而形成, 再照射紫外线激光, 设置直径 $60\mu\text{m}$ 的开口, 除此之外, 与实施例 1 的制造多层印刷配板的工序相同。

(实施例 3)

(1) 使用 W. L. Core 公司(W. L. Core & Associates, Inc.)的 GORE-TEX (注册商标: 用织物用纤维可获得的延伸四氟乙烯纤维 (PTFE) 的纤维), 织成布。此布的构成为每长度方向 2.54cm 有 53 条 400 丹尼尔的纤维, 每横向 2.54cm 有 52 条 400 丹尼尔的纤维, 将其作为构成层间树脂绝缘层的氟树脂纤维布使用。

(2) 将此氟树脂纤维布裁成 $15.24\text{cm} \times 15.24\text{cm}$ 的片体, 浸渍在也可从 W. L. Gore 公司获得的 TETRA-ETCH (注册商标) 碱金属-萘溶液中。在该处理后, 将布以温水清洗, 再用丙酮冲洗。此时, 纤维因 TETRA-ETCH 而成为暗褐色, 布在长度方向及横向有 20 %

收缩。所以，将此布用手抓住边缘的方式拉延成原来的尺寸。

另一方面，作为上述含浸于氟树脂纤维的热固性树脂，是按 Dow 环氧树脂 521-A80 用的 Dow CHEMICAL 公司制品目录 # 296-396-783 的使用说明，调制出液状环氧树脂。

(3) 将此液状环氧树脂含浸于上述 (2) 所得的氟树脂纤维布，将此树脂含浸布以 160℃ 加热干燥，作为 B 阶段的片体。此时，片体厚度为 0.3556cm，片体中的含浸树脂量为 5g。

(4) 将此 B 阶段的片体，积层于实施例 1 的工序 (2) 中的基板上，以 175℃、80kg/cm² 的压力予以热压，形成层间树脂绝缘层。再对此层间树脂绝缘层照射波长 220nm 的紫外线激光，设置直径 60μm 的导电孔形成用开口。而后，依实施例 1 的工序 (4)~(9)，制造多层印刷布线板。

(比较例 1)

根据日本专利特开平 2-188992 号公报，浸渍于硫酸铜 0.06 mol/l、福尔马林 0.3 mol/l、NaOH 0.35 mol/l、EDTA 0.35 mol/l、添加剂少许、温度为 75℃、pH=12.4 的无电解镀敷水溶液中 11 小时，形成只由厚度 25μm 的无电解镀敷膜所构成的导体电路及导电孔，除此之外，按与实施例 1 相同的方式，制成多层印刷布线板。

在该布线板中，层间树脂绝缘层的开口部是由镀料充填，其中央部观察到 20~25μm 的凹部。

(比较例 2)

根据日本专利特开平 9-312472 号公报，制造多层印刷布线板。

亦即，实施实施例 2 的 (1)~(5)，再浸渍于由硫酸铜 0.05 mol/l、福尔马林 0.3 mol/l、氢氧化钠 0.35 mol/l、乙二胺四醋酸 (EDTA) 0.35 mol/l 之水溶液所构成的无电解镀敷液中，形成厚为 40μm 的镀敷膜。

而后，贴附干膜，再进行曝光、显影，形成 L/S=25μm/25μm 的蚀刻光刻胶层，再用硫酸与过氧化氢的混合液进行蚀刻，发现导体电路因底切而剥离。

对于由此制造的实施例 1、2、3 及比较例 1 的多层印刷布线板，

调查 (i) 层间树脂绝缘层的表面平坦性和 (ii) 导电孔的连接可靠性, 获得各评估结果。另外, 因比较例 2 在制造中导体电路剥离, 故排除在外。

对于 (i), 在一次涂敷后判断层间树脂绝缘层中是否产生凹部。而对于 (ii), 调查在导电孔上又形成导电孔的场合, 上侧的导电孔是否有导通不良的情形。结果示于表 1 中。

由表 1 的结果可知, 实施例 1、2、3 的多层印刷布线板因层间树脂绝缘层的表面平坦性优异, 在导电孔上又形成有导电孔的场合也是, 不会有起因于凹部的图案断线不良的情形, 连接可靠性优异, 且 IC 晶片等的安装性也很好。再者, 本发明实施例 1、2、3 的多层印刷布线板, 即使是批量生产的场合, 导电孔的连接可靠性也相当优异。

另外, 根据实施例 1、2、3 的多层印刷布线板, 可形成 $L/S=25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 那样的微细图案。

如上所说明, 根据第一发明, 可提供具有能形成微细图案的充填导电孔构造, 且表面平滑性及连接可靠性优异的多层印刷布线板。

	层间树脂绝缘层的表面平坦性	有无导通不良
实施例 1	无凹部	无
实施例 2	—	无
实施例 3	—	无
比较例 1	有凹部	无

(实施例 4)

此实施例是在实施实施例 1 的工序 (1) ~ (5) 后, 实施以下工序。

(6) 按一般方法形成厚 $15\mu\text{m}$ 、 $L/S=25/25\mu\text{m}$ 的镀敷光刻胶层 8 (参见图 2(a))。

(7) 其次, 按以下条件, 在镀敷光刻胶层非形成部分施以电解电镀, 设置厚 $15\mu\text{m}$ 的电解镀敷膜 9, 形成导体电路, 同时将镀料充填于开口部内, 形成导电孔 10 (参见图 2(b))。

[电解镀敷水溶液]

硫酸铜·五水合物	: 60 g/l
均化剂 (阿托贴克制, HL)	: 40 ml/l
硫酸	: 190 g/l
光泽剂 (阿托贴克制, UV)	: 0.5 ml/l
氯离子	: 40 ppm

[电解镀敷条件]

吹气	: 3.0 升/分
电流密度	: 0.5A/dm ²
设定电流值	: 0.18A
镀敷时间	: 100 分

(8) 将镀敷光刻胶层 8 剥离除去后, 用硫酸与过氧化氢混合液或过硫酸钠、过硫酸铵等的蚀刻液, 将镀敷光刻胶层下的无电解镀敷膜 7 溶解除去, 形成由无电解镀敷膜 7 与电解铜镀敷膜 9 所构成的厚约为 15 μ m 的导体电路 11。

此时, 在导电孔 10 的表面, 观察到深为 5 μ m 左右的凹部。

(9) 在该基板上, 以与实施例 1 工序 (2) 相同的方式, 形成粗糙层 3, 再重复上述实施列工序 (3) ~ (8), 制造多层印刷布线板 (参见图 2(c))。

根据本实施例, 由于导电孔的表面中央部设有凹部, 因此不会引起起因于薄膜化的导体剥离, 可确实形成 L/S=25/25 μ m 的微细图案。

(实施例 5)

本实施例在实施实施例 3 的工序 (1) ~ (3) 后, 实施以下工序。

(4) 将此 B 阶段的片体, 积层于实施例 4 的工序 (2) 中的基板上, 在 175 $^{\circ}$ C 下以 80kg/cm² 的压力热压, 形成层间树脂绝缘层。对此层间树脂绝缘层照射波长 220nm 的紫外线激光, 设置直径 60 μ m 的导电孔形成用开口。而后, 依实施例 4 的工序 (4) ~ (9), 制造

多层印刷布线板。

(比较例 3)

根据日本专利特开平 2-188992 号公报的实施例 1 的方式制造多层印刷布线板。结果发现,导电孔用开口部虽被镀料所充填,但为了形成 $L/S=25/25\mu\text{m}$ 的图案进行蚀刻,就会因过蚀刻而断线。

(比较例 4)

根据日本专利特开平 9-312472 号公报,制造多层印刷布线板。

亦即,实施实施例 5 的工序 (1) ~ (5),再浸渍于由硫酸铜 0.05 mol/l 、福尔马林 0.3mol/l 、氢氧化钠 0.35 mol/l 、乙二胺四醋酸 (EDTA) 0.35 mol/l 的水溶液所构成的无电解镀敷液中,形成厚为 $40\mu\text{m}$ 的镀敷膜。

而后,贴附干膜,再进行曝光、显影,形成 $L/S=25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 的蚀刻光刻胶层,再用硫酸与过氧化氢的混合液进行蚀刻,发现导体电路因底切而剥离。

如上所述,根据本发明的第二特征,可提供能确实防止布线板的断线,且能实现 $L/S=25/25\mu\text{m}$ 的超微细图案的具有充填导电孔构造的多层印刷布线板。

(实施例 6)

此实施例是在实施实施例 1 的工序 (1) ~ (5) 后,实施以下工序。

(6) 按常规方法形成厚 $15\mu\text{m}$ 、 $L/S=25/25\mu\text{m}$ 的镀敷光刻胶层 8 (参见图 2(a))。

(7) 其次,按以下条件,在镀敷光刻胶层非形成部分施以电解电镀,设置厚 $15\mu\text{m}$ 的电解镀敷膜 9,形成导体电路,同时将镀料充填于开口部内,形成导电孔 10 (参见图 2(b))。

[电解镀敷水溶液]

硫酸铜·五水合物	: 60 g/l
均化剂 (阿托贴克制, HL)	: 40 ml/l
硫酸	: 190 g/l

光泽剂（阿托贴克制，UV）：0.5 ml/l

氯离子：40 ppm

[电解镀敷条件]

吹气：3.0 升/分

电流密度：0.5A/dm²

设定电流值：0.18A

镀敷时间：100 分

（8）将镀敷光刻胶层 8 剥离除去后，用硫酸与过氧化氢混合液或过硫酸钠、过硫酸铵等的蚀刻液，将镀敷光刻胶层下的无电解镀敷膜 7 溶解除去，形成由无电解镀敷膜 7 与电解铜镀敷膜 9 所构成的厚约为 15 μ m 的导体电路 11。此时，导电孔 10 的表面平坦。

（9）在该基板上，按与上述（2）相同的方式，形成粗糙层 3，再重复上述工序（3）～（8），制造多层印刷布线板（参见图 2(c)）。

根据本实施例，由于导电孔的表面中央部设有凹部，因此不会因薄膜化导致导体剥离，可确实形成 L/S=25/25 μ m 的微细图案。

（实施例 7）

本实施例在实施实施例 2 的工序（1）～（3）后，实施以下工序。

（4）将此 B 阶段的片体，积层于实施例 6 的工序（2）中的基板上，在 175℃ 下以 80kg/cm² 的压力热压，形成层间树脂绝缘层。再对此层间树脂绝缘层照射波长 220nm 的紫外线激光，设置直径 60 μ m 的开口（导电孔形成用开口部）。然后，依实施例 6 的工序（4）～（9），制造多层印刷布线板。

（比较例 5）

根据日本专利特开平 2-188992 号公报，制造多层印刷布线板。此时，是在导电孔形成用开口中只充填无电解镀敷膜形成导电孔。

（比较例 6）

实施实施例 6 的工序（1）～（3），然后，浸渍于由硫酸铜 0.05 mol/l、福尔马林 0.3mol/l、氢氧化钠 0.35 mol/l、乙二胺四醋酸(EDTA)

0.35 mol/l 的水溶液所构成的无电解镀敷液中，形成厚为 1 μ m 的镀敷膜。

然后，实施上述实施例 6 的工序（6）～（9），制造多层印刷布线板。

另外，此多层印刷布线板的导电孔开口上并无粗糙面。

就由此所制造的实施例 6、7、比较例 5、6 的多层印刷布线板，进行 128℃ 下的 48 小时加热试验、-55℃～125℃ 间的 1000 次热循环试验，确认导电孔部分是否产生剥离、龟裂。结果示于表 2 中。由表中结果可知，比较例 5 的多层印刷布线板在导电孔的部分产生有龟裂，而比较例 6 的多层印刷布线板观察到导电孔部分的剥离。与此相反，实施例的多层布线板，均未发生导电孔部分的剥离或龟裂。

如上所述，根据第三发明，可稳定地提供导电孔不易剥离，且即使在热冲击或热循环时也不致产生龟裂的具有充填导电孔构造的多层印刷布线板。

表 2

	导电孔部分的剥离	导电孔部分的龟裂
实施例 6	无	无
实施例 7	无	无
比较例 5	无	有
比较例 9	有	无

（实施例 8）

该实施例是层间树脂绝缘层采用氟树脂与耐热性热塑性树脂的复合体的例子。实施工序如下所示。

（1）将聚醚砜（PES）8 重量份、氟树脂（杜邦公司制、特弗隆）92 重量份以 350℃ 加热熔融混合，调制成层间树脂液。

（2）将表面上形成有内层导体电路 2 的二马来酰亚胺-三吡嗪（BT）树脂基板（参见图 3(a)），浸渍于由硫酸铜 8g/l、硫酸镍 0.6g、柠檬酸 15 g/l、次磷酸钠 29 g/l、硼酸 31 g/l、界面活性剂 0.1 g/l 所组成的 pH=9 的无电解镀敷液中，在该导体电路 2 的表面上形成厚度为

3 μm 的由铜-镍-磷构成的粗糙层 3。其次,将此基板水洗,再在 50℃ 下浸渍于 0.1 mol/l 硼氟化锡-1.0 mol/l 硫脲液所组成的无电解锡取代镀浴中 1 小时,在上述粗糙层 3 的表面设置 0.3 μm 的锡层(参见图 3(b),但锡层未图示)。

(3) 将上述(1)所调制的层间树脂液涂敷于经上述(2)处理的基板 1(参见图 3(c)),再冷却形成厚为 20 μm 的层间树脂绝缘层 4。而后,对该层间树脂绝缘层 4 照射波长 220nm 的紫外线激光,设置直径 60 μm 的导电孔形成用开口部 5(参见图 3(d))。

(4) 将 Pd 作为靶,以 200W、1 分钟的条件进行溅射,将 Pd 核打入层间树脂绝缘层 4。

(5) 将经上述(4)处理的基板浸渍于无电解镀敷液中,在包含开口部的层间树脂绝缘层 4 的表面整体上形成厚为 0.6 μm 的无电解铜镀敷膜 7(图 3(e))。

(6) 按常规方法形成镀敷光刻胶层 8(参见图 4(a))。

(7) 其次,按以下条件,对镀敷光刻胶层非形成部分施以电解镀敷,设置厚 15 μm 的电解镀敷膜 9,形成导体电路 12 的导体层,同时,用电解镀敷膜 9 充填开口部内,形成导电孔 10(参见图 4(b))。

[电解镀敷水溶液]

硫酸铜·五水合物	: 60 g/l
均化剂(阿托贴克制, HL)	: 40 ml/l
硫酸	: 190 g/l
光泽剂(阿托贴克制, UV)	: 0.5 ml/l
氯离子	: 40 ppm

[电解镀敷条件]

吹气	: 3.0 升/分
电流密度	: 0.5A/dm ²
设定电流值	: 0.18A
镀敷时间	: 130 分

(8) 将镀敷光刻胶层 8 剥离除去后,用硫酸与过氧化氢混合液

或过硫酸钠、过硫酸铵等的蚀刻液，将镀敷光刻胶层下的无电解镀敷膜 7 溶解除去，形成由无电解镀敷膜 7 与电解铜镀敷膜 9 所构成的厚约为 $15\mu\text{m}$ 的导体电路 11。

此时，导电孔 10 的表面平坦，导体电路表面与导电孔表面的高度相同。

(9) 在该基板上，以与上述 (2) 相同的方式形成粗糙层 3，再重复上述 (3) ~ (8) 的工序，制造多层印刷布线板 (参见图 4(c))。

(实施例 9)

该实施例是层间树脂绝缘层采用氟树脂与热固性树脂的复合体的例子。该实施例先实施实施例 3 的工序 (1) ~ (3)，然后再实施以下工序。

(4) 将此 B 阶段的片体，积层于实施例 8 的工序 (2) 中的基板上，在 175°C 下以 $80\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力热压，形成层间树脂绝缘层。对此层间树脂绝缘层照射波长 220nm 的紫外线激光，设置直径 $60\mu\text{m}$ 的导电孔形成用开口。然后，依实施例 8 的工序 (4) ~ (9)，制造多层印刷布线板。

(实施例 10)

该实施例是层间树脂绝缘层采用热固性树脂与热性树脂的复合体的例子。该实施例先实施实施例 1 的工序 (1) ~ (6)，然后实施以下工序实施。

(7) 按实施例 8 工序 (7) 的条件，对镀敷光刻胶层非形成部分施以电解镀敷，设置厚 $15\mu\text{m}$ 的电解镀敷膜 9，形成导体电路层，同时，用电解镀敷充填开口部内，形成导电孔 10。

(8) 将镀敷光刻胶层 8 剥离除去后，用硫酸与过氧化氢混合液或过硫酸钠、过硫酸铵等的蚀刻液，将镀敷光刻胶层下的无电解镀敷膜 7 溶解除去，形成由无电解镀敷膜与电解铜镀敷膜 9 构成的厚约为 $15\mu\text{m}$ 的导体电路 11。

此时，导电孔 10 的表面平坦，导体电路表面与导电孔表面的高度相同。

(9) 在该基板上, 按与上述(2)相同的方式形成粗糙层3, 再重复上述工序(3)~(8)的工序, 制造多层印刷布线板。

(比较例7)

该比较例是层间树脂绝缘层只使用热固性树脂的例子。实施工序如下所示。

(1) 将下述(i)~(iii)所得的组成物混合搅拌, 调制无电解电镀用粘接剂。

(i) 取甲酚-酚醛清漆型环氧树脂(日本化药制, 分子量2500)的25%丙烯酸化物35重量份(固形物80%)、感光性单体(东亚合成制, 阿罗尼克斯M315)4重量份、消泡剂(桑那普可制, S-65)0.5重量份、NMP3.6重量份, 予以搅拌混合。

(ii) 取平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的环氧树脂粒子(三洋化成制, Polymer ball)7.245重份, 再添加加入NMP20重量份予以搅拌混合。

(iii) 取咪唑硬化剂(四国化学制, 2E4MZ-CN)2重量份、光起始剂(汽巴嘉基制, 伊鲁加秋尔I-907)2重量份、光增感剂(日本化药制, DETX-S)0.2重量份、NMP1.5重量份, 予以搅拌混合。

然后, 实施实施例10的工序(2)~(9), 获得多层印刷布线板。

(比较例8)

除了在电解镀液中未添加均化剂及光泽剂以外, 用与实施例8相同的工序制造多层印刷布线板。结果发现, 导电孔形成用开口内未充分充填镀敷膜。

对如此制造的实施例8~10、比较例7、8的多层印刷布线板, 实施500次、1000次的 $-55^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ 的热循环试验, 用光学显微镜调查导电孔起点是否有龟裂、构成导电孔的镀敷膜是否有剥离、龟裂。结果示于表3中。

由表中结果可知, 实施例8的多层印刷布线板, 特别是因层间树脂层含有氟树脂或热塑性树脂, 热循环特性优异。

如上所述, 根据第四发明, 可提供确实防止布线板断线, 且耐

热循环特性优异的具有充填导电孔构造的多层印刷布线板。

	导电孔起点是否有龟裂		镀敷膜是否有剥离或龟裂	
	热循环试验数 500 次	热循环试验数 1000 次	热循环试验 数 500 次	热循环试验数 1000 次
实施例 8	无	无	无	无
实施例 9	无	无	无	无
实施例 10	无	有	无	无
比较例 7	有	有	无	无
比较例 8	无	无	有	有

(实施例 11)

本实施例先实施实施例 (1) ~ (9) 的工序, 再实施以下工序。

(10) 按实施例 1 的工序 (2), 设置由铜-镍-磷构成的粗糙层。

另一方面, 将溶于 DMDG (二甘醇二甲醇) 的 60 重量% 甲酚酚醛清漆型环氧树脂 (日本化药制) 的环氧基 50% 丙烯酸化的赋与感光性的寡聚合物 (分子量 4000) 46.67 重量份、溶于 MEK (丁酮) 的 80 重量% 双酚 A 型环氧树脂 (油化 Shell 制: 艾皮考特 1001) 6.666 重量份、咪唑硬化剂 (四国化成制: 2E4MZ-CN) 1.6 重量份、作为感光性单体的多价丙烯酸单体 (日本化药制: R: 604) 1.5 重量份、同多价丙烯酸单体 (共荣社化学制: DPE6A) 3.0 重量份、及由丙烯酸酯聚合物所构成的均化剂 (共学社制: Polyflow No. 75) 0.36 重量份混合, 再向此混合物添加作为光起始剂的伊鲁加秋尔 I-907 (汽巴嘉基社制) 2.0 重量份、再添加 DMDG 0.6 重量份, 获得粘度在 25℃ 调整为 $1.4 \pm 0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的焊料-光刻胶组成物。

另外, 粘度测定使用 B 型粘度计 (东京计器制, DVL-B 型), 在 60 rpm 的场合使用粒子 No. 4, 在 6 rpm 的场合使用粒子 No. 3。

(11) 在上述(10)所获得的多层布线基板的两面,以 $20\mu\text{m}$ 的厚度涂敷上述焊料-光刻胶组成物。然后再进行 70°C 下 20 分钟、 70°C 下 30 分钟的干燥处理,而后,再将绘有圆图案(掩模图案)的厚 5mm 的光掩模薄膜密合载置,用 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线曝光,进行 DMDG 显影处理。

接着,又进行 80°C 下 1 小时, 100°C 下 1 小时, 120°C 下 1 小时, 150°C 下 3 小时的加热处理,形成焊盘部分被开口(开口直径 $200\mu\text{m}$) 的焊料-光刻胶层(厚 $20\mu\text{m}$) 120 (图 5(a))。

(12) 然后,将形成有焊料-光刻胶层 120 的基板,浸渍于由氯化镍 30g/l 、次磷酸钠 10g/l 、柠檬酸钠 10g/l 的水溶液所成的 $\text{pH}=5$ 的无电解镍镀液中 20 分钟,在开口部形成厚为 $5\mu\text{m}$ 的镍镀敷层 140。然后,再将此基板以 93°C 条件浸渍于由氰化金钾 2g/l 、氯化铵 75g/l 、柠檬酸钠 50g/l 、次磷酸钠 10g/l 的水溶液构成的无电解镀金液中 23 秒,在镍镀层 140 上形成厚为 $0.03\mu\text{m}$ 的金镀层 150。

(13) 之后,在焊料-光刻胶层 120 的开口部,载置印刷掩模,印刷焊膏,通过 200°C 下的回流,形成焊料凸点(焊料体) 160,制造具有焊料凸点的印刷布线板(参见图 5(b))。

现有印刷布线板,因导电孔未充填,为了形成与平坦的焊盘的焊料凸点同高的焊料凸点,必须增加焊膏量。亦即,必须经充填形成时焊膏量可均一化,且印刷罩的开口大小也可均一。

如上所述,本发明适于形成微细电路图案,且可稳定地提供导体图案与层间树脂绝缘层的密合性优异,且热循环时耐龟裂性优异的多层印刷布线板。

所以,本发明的多层印刷布线板,在要求电子零件高性能化和高密度化的许多领域,都具有良好的适用性。

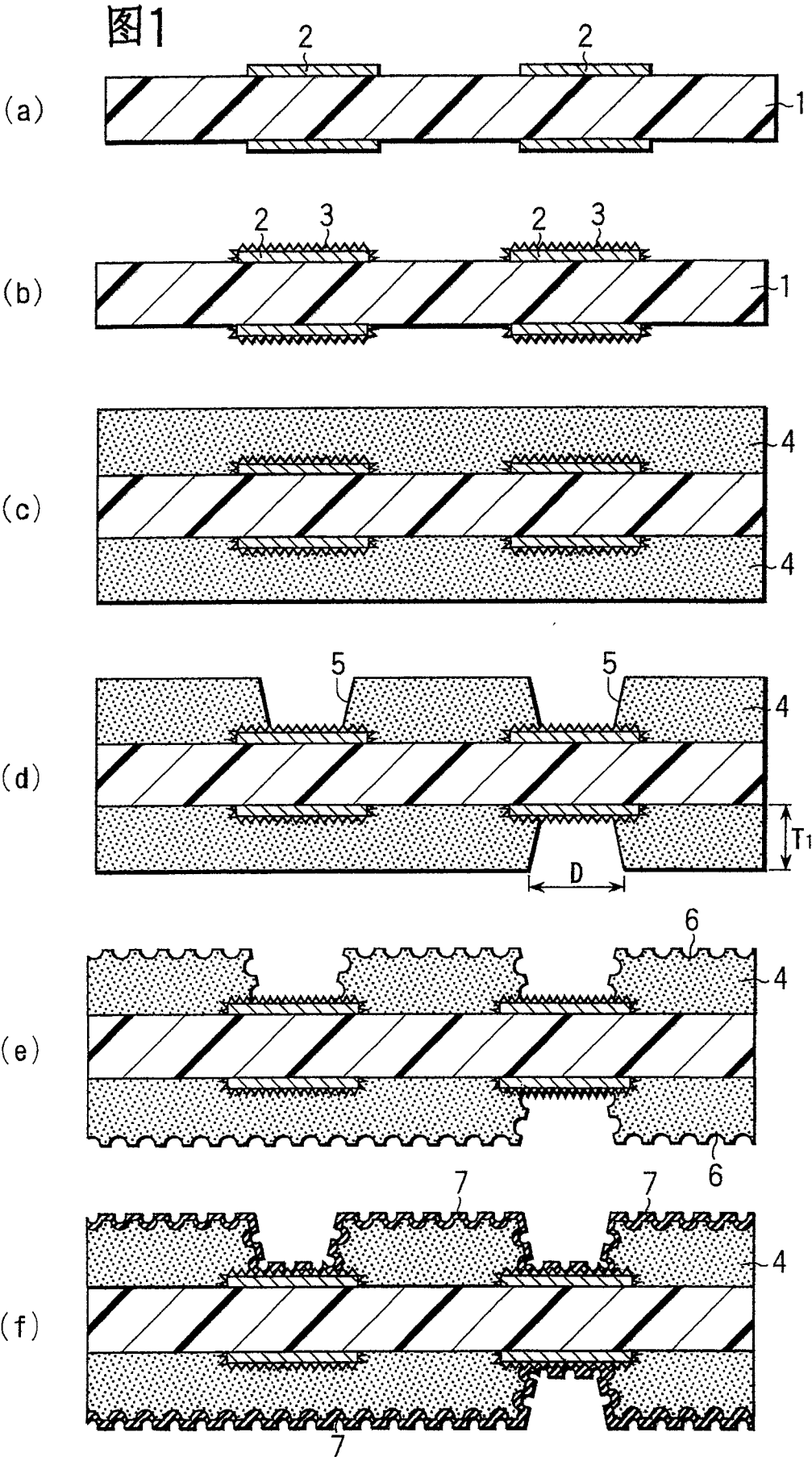
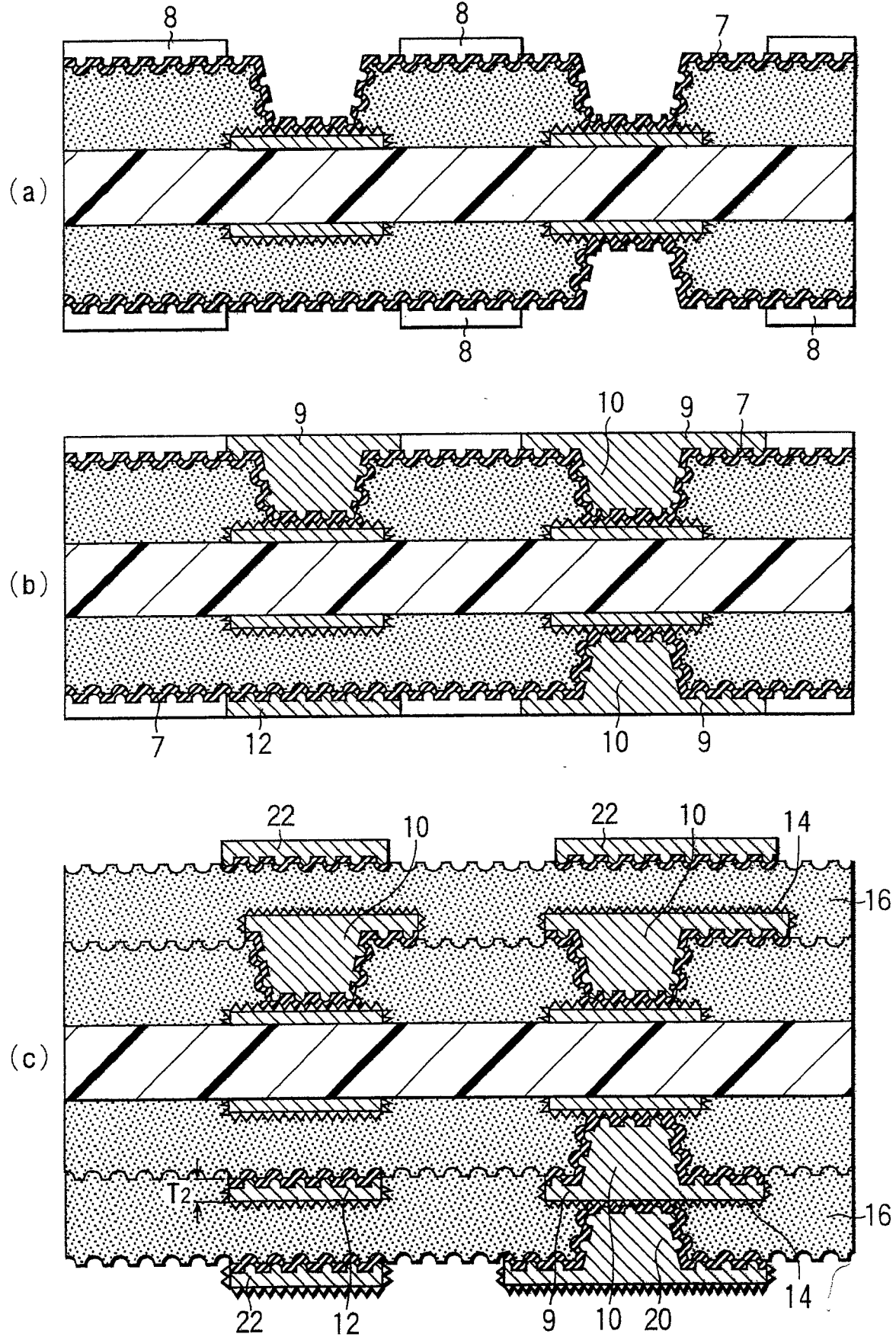
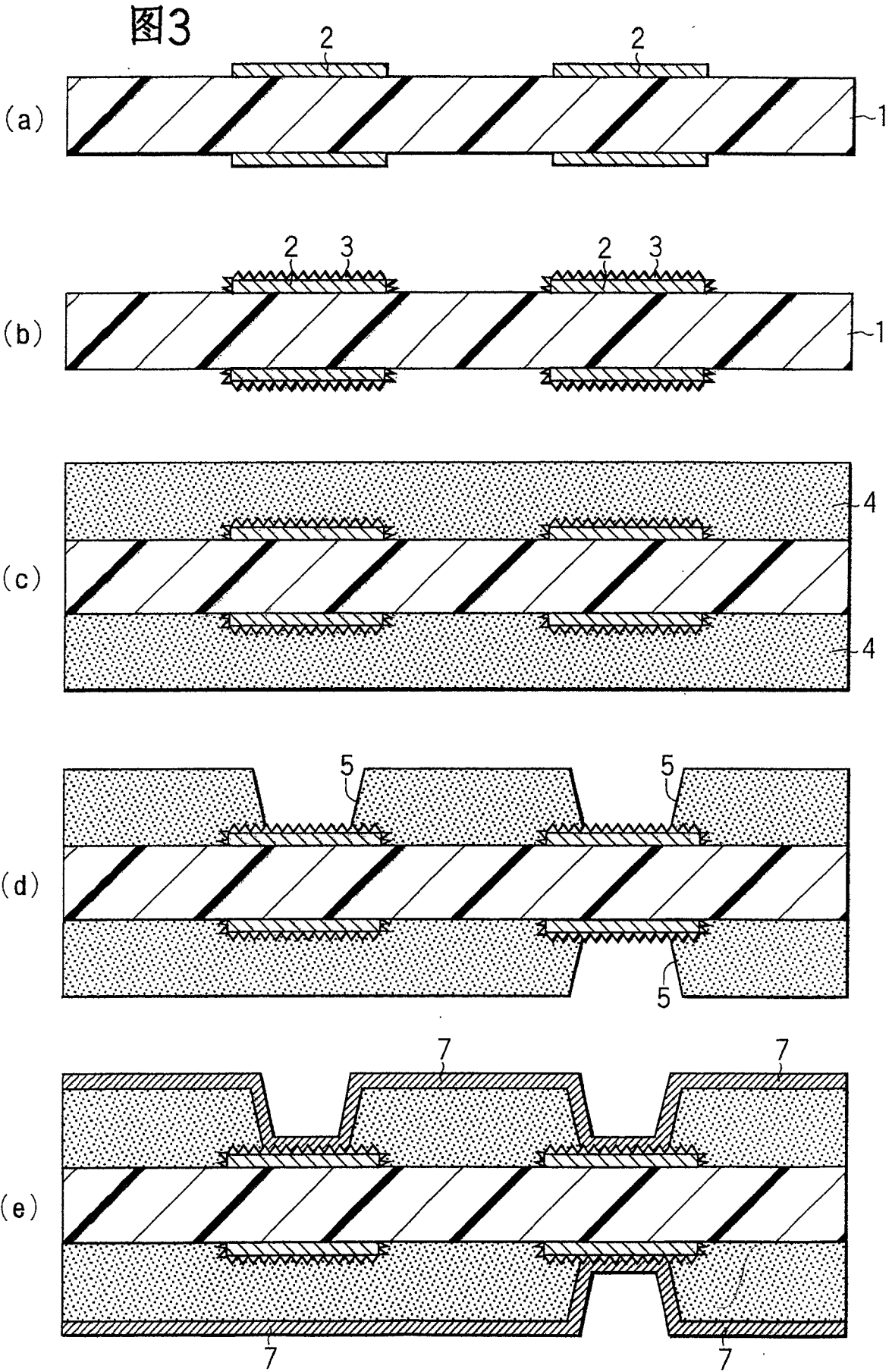


图2





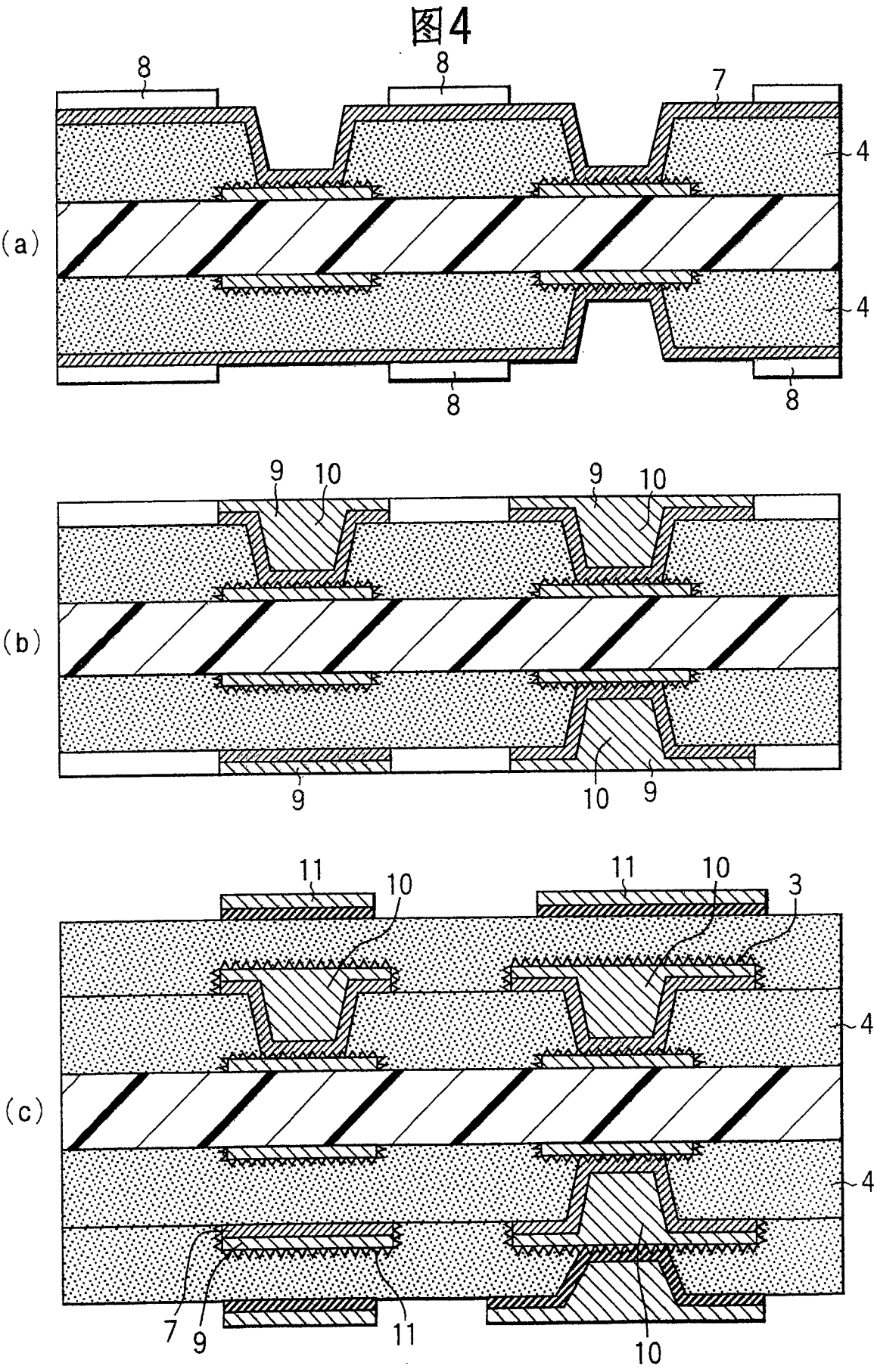


图5

