

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5101026号
(P5101026)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int.Cl.	F I
H05K 3/38 (2006.01)	H05K 3/38 A
C08G 59/68 (2006.01)	C08G 59/68
H05K 3/46 (2006.01)	H05K 3/46 N
G03F 7/038 (2006.01)	H05K 3/46 T
G03F 7/031 (2006.01)	G03F 7/038 5 O 1
請求項の数 22 (全 51 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2006-53430 (P2006-53430)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成18年2月28日 (2006.2.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2007-146103 (P2007-146103A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成19年6月14日 (2007.6.14)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成20年7月15日 (2008.7.15)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2005-320962 (P2005-320962)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成17年11月4日 (2005.11.4)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	佐藤 弘司
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 絶縁基板上に、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、該エポキシ基と反応する官能基を1分子中に2個以上有する硬化剤、及び光重合開始剤を必須成分として含有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、(b) 該エポキシ樹脂層表面上に、全面またはパターン状にエネルギーを付与して、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーを全面にまたはパターン状に生成させる工程と、(c) 該生成させたポリマーに無電解めっき触媒またはその前駆体を付与する工程と、(d) 無電解めっきを行い、導電膜を形成する工程と、を有することを特徴とする導電膜形成方法。

【請求項 2】

前記エポキシ樹脂が光重合開始能を有する構造を部分構造として含むことを特徴とする請求項 1 に記載の導電膜形成方法。

【請求項 3】

前記光重合開始剤が高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の導電膜形成方法。

【請求項 4】

前記硬化剤が水酸基またはアミノ基を含有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 5】

10

20

前記 (b) 工程が、前記エポキシ樹脂層上に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を接触させた後、該エポキシ樹脂層表面全面にまたはパターン状にエネルギーを付与して活性点を発生させ、該活性点を起点として該エポキシ樹脂層表面に、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーを生成させる工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 6】

前記エポキシ樹脂層表面に生成したポリマーが、該エポキシ樹脂層表面に直接結合したポリマーである請求項 1 乃至請求項 5 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 7】

前記 (d) 工程後、電気めっきを行う工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 8】

前記エポキシ樹脂層が、 T_g 150 以上 230 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 9】

前記エポキシ樹脂層が、 T_g 以下の線膨張係数が 20 ppm 以上 80 ppm 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 10】

前記エポキシ樹脂層が、引張り破断伸び 5 % 以上 15 % 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 11】

前記エポキシ樹脂層が、1 GHz における誘電正接が 0.004 以上 0.03 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 12】

前記エポキシ樹脂層が、1 GHz における誘電率が 2.5 以上 3.5 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 11 の何れか 1 項に記載の導電膜形成方法。

【請求項 13】

(A) 絶縁基板上に、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、該エポキシ基と反応する官能基を 1 分子中に 2 個以上有する硬化剤、及び光重合開始剤を必須成分として含有する熱硬化性のエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、(B) 該エポキシ樹脂層表面上に、パターン状にエネルギーを付与して、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーをパターン状に生成させる工程と、(C) 該生成させたポリマーに無電解めっき触媒またはその前駆体を付与する工程と、(D) 無電解めっきを行い、導電性パターンを形成する工程と、を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【請求項 14】

前記 (B) 工程が、前記エポキシ樹脂層上に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を接触させた後、該エポキシ樹脂層表面にパターン状にエネルギーを付与して活性点を発生させ、該活性点を起点として該エポキシ樹脂層表面に、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーを生成させる工程を有することを特徴とする請求項 13 に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 15】

前記エポキシ樹脂層表面に生成したポリマーが、該エポキシ樹脂層表面に直接結合したポリマーである請求項 13 または請求項 14 に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 16】

前記 (D) 工程後、電気めっきを行う工程を有することを特徴とする請求項 13 乃至請求項 15 の何れか 1 項に記載の導電性パターン形成方法。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

前記エポキシ樹脂層が、 T_g 150 以上 230 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 13 乃至請求項 16 の何れか 1 項に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 18】

前記エポキシ樹脂層が、 T_g 以下の線膨張係数が 20 ppm 以上 80 ppm 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 13 乃至請求項 17 の何れか 1 項に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 19】

前記エポキシ樹脂層が、引張り破断伸び 5 % 以上 15 % 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 13 乃至請求項 18 の何れか 1 項に記載の導電性パターン形成方法。

10

【請求項 20】

前記エポキシ樹脂層が、1 GHz における誘電正接が 0.004 以上 0.03 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 13 乃至請求項 19 の何れか 1 項に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 21】

前記エポキシ樹脂層が、1 GHz における誘電率が 2.5 以上 3.5 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 13 乃至請求項 20 の何れか 1 項に記載の導電性パターン形成方法。

【請求項 22】

(a') 絶縁基板上に、任意に形成された第 1 の導電性パターン上に、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、該エポキシ基と反応する官能基を 1 分子中に 2 個以上有する硬化剤、及び光重合開始剤を必須成分として含有する熱硬化性のエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、(b') 該エポキシ樹脂層の表面に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を塗布し、パターン状に紫外光を照射して、該エポキシ樹脂層上にポリマーパターンを形成する工程と、(c') 前記 (b') 工程の前又は後に該エポキシ樹脂層にバイアホール用開口を形成する工程と、(d') 該エポキシ樹脂層に無電解めっきを施して、ポリマーパターンに応じた第 2 の導電性パターン及びバイアホールを形成し、該バイアホールにより、第 2 の導電性パターンと第 1 の導電性パターンとを電気的に接続して導電経路を形成する工程と、を含むことを特徴とする多層配線板の製造方法。

20

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層プリント配線板の製造方法に関し、ポリマーの生成に適するエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物を用いた導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層プリント配線板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

絶縁性基材の表面に回路を形成したプリント配線板が、電子部品や半導体素子に広く用いられている。近年の電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、該プリント配線板に対しては、回路の高密度化、薄型化が要望されている。

40

多層プリント配線板を製造する方法としては、従来、内層回路板の表面に、ガラス布等の基材に絶縁樹脂等を含浸してなるプリプレグを介して銅箔を重ね、熱板プレスにて加熱一体成形する、いわゆるシーケンシャル積層法という技術が知られている。しかし、このシーケンシャル積層法では、プリプレグの介在を必須とするため所望の薄型配線板を得るのが困難であり、近年の多層プリント配線板の高密度化や薄型化の要請に対応できないのが現状である。

これに対して、近年では、熱板プレスによる加熱加圧成形を必要とせず、絶縁樹脂層に直接導体回路を形成する、いわゆるビルドアップ方式による多層プリント配線板の製造技

50

術が注目を浴びている。このビルドアップ方式による多層プリント配線板の製造方法によれば、導体回路層と絶縁樹脂層とを交互に形成しつつ、積層して多層化するため、層間接着のための介在物が不要な分、配線板の高密度化及び薄型化に対応することができる。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、このビルドアップ方式にて製造した多層プリント配線板は、プリプレグを用いて加熱加圧成形することにより製造した多層プリント配線板よりも一般的には導体回路の絶縁樹脂層に対する密着性が十分ではなく、剥離強度が低くなる傾向があり、特に量産時においては、シーケンシャル積層法に比較して、絶縁樹脂層表面の粗面化による表面性状のムラに起因する剥離強度の大幅な低下がみられた。この剥離強度の低下は、回路の接続信頼性や層間絶縁性に大きく影響するという問題があった。

10

これを改良するため、絶縁樹脂層に粗面化処理を施す前又は後に短波長紫外線を照射する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。これにより、粗面化処理液濡れ性又は粗面化後の無電解めっき触媒の吸着性が向上し、剥離強度の改良は見られるものの、実用上、均一で信頼性の高い微細回路を形成するのに十分な密着強度は得られず、接続信頼性及び良好な導電性が得られていないのが実情である。また、この方法では、レジスト塗布、レジスト露光、エッチング、レジスト剥離などの複雑な工程を必要とし、また、エッチング廃液の問題もあり、環境的見地から対策が望まれていた。

【特許文献1】特開2001-85840公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【 0 0 0 4 】

上記従来の技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、剥離強度、及び導電性に優れた、グラフトポリマーの生成に適するエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物を用いた導電膜の導電膜形成方法、導電性パターンの導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者等は鋭意検討の結果、下記手段により上記目的が達成されることを見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

30

すなわち、本発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、該エポキシ基と反応する官能基を1分子中に2個以上有する硬化剤、及び光重合開始剤を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性のエポキシ樹脂組成物である。

【 0 0 0 7 】

なお、前記エポキシ樹脂が光重合開始能を有する構造を部分構造として含むことが好ましい。また、前記光重合開始剤が高分子化合物であることが好ましい。また、前記硬化剤が水酸基またはアミノ基を含有する化合物であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

本発明の導電膜形成方法は、(a)絶縁基板上に、前記したエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、(b)該エポキシ樹脂層表面上に、全面またはパターン状にエネルギーを付与して、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーを全面にまたはパターン状に生成させる工程と、(c)該生成させたポリマーに無電解めっき触媒またはその前駆体を付与する工程と、(d)無電解めっきを行い、導電膜を形成する工程と、を有することを特徴とする。本工程で、エポキシ樹脂層表面に直接結合したポリマーを生成することができる。

40

【 0 0 0 9 】

なお、前記(b)工程が、前記エポキシ樹脂層上に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を接触させた後、該エポキシ樹脂層表面全面にまたはパターン状にエネルギーを付与して活性点を発生させ

50

、該活性点を起点として該エポキシ樹脂層表面に、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーを生成させる工程を有することができる。

また更に、前記（d）工程後、電気めっきを行う工程を有することができる。

【0010】

本発明の導電性パターン形成方法は、（A）絶縁基板上に、前記したエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、（B）該エポキシ樹脂層表面上に、パターン状にエネルギーを付与して、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーをパターン状に生成させる工程と、（C）該生成させたポリマーに無電解めっき触媒またはその前駆体を付与する工程と、（D）無電解めっきを行い、導電性パターンを形成する工程と、を有することを特徴とする。

10

【0011】

なお、前記（B）工程が、前記エポキシ樹脂層上に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を接触させた後、該エポキシ樹脂層表面にパターン状にエネルギーを付与して活性点を発生させ、該活性点を起点として該エポキシ樹脂層表面に、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーを生成させる工程を有することができる。

また更に、前記（D）工程後、電気めっきを行う工程を有することができる。

【0012】

また、本発明の多層配線板の製造方法は、（a'）絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターン上に、前記したエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、（b'）該エポキシ樹脂層の表面に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を塗布し、パターン状に紫外光を照射して、該エポキシ樹脂層上にポリマーパターンを形成する工程と、（c'）前記（b'）工程の前又は後に該エポキシ樹脂層にバイアホール用開口を形成する工程と、（d'）該エポキシ樹脂層に無電解めっきを施して、ポリマーパターンに応じた第2の導電性パターン及びバイアホールを形成し、該バイアホールにより、第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電気的に接続して導電経路を形成する工程と、を含むことを特徴としている。

20

【0013】

即ち、本発明の多層配線板の製造方法における2つの態様としては、（第1の態様）（a'）絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターン上に、前記したエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程、（c'）該エポキシ樹脂層にバイアホール用開口を形成する工程、（b'）該エポキシ樹脂層の表面に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を塗布し、パターン状に紫外光を照射して、該エポキシ樹脂層上にポリマーパターンを形成する工程、及び（d'）該エポキシ樹脂層に無電解めっきを施して、ポリマーパターンに応じた第2の導電性パターン及びバイアホールを形成し、該バイアホールにより、第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電気的に接続して導電経路を形成する工程をこの順に実施する態様と、（第2の態様）（a'）絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターン上に、前記したエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程、（b'）該エポキシ樹脂層の表面に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を塗布し、パターン状に紫外光を照射して、該エポキシ樹脂層上にポリマーパターンを形成する工程、（c'）該エポキシ樹脂層にバイアホール用開口を形成する工程、（d'）該エポキシ樹脂層に無電解めっきを施して、ポリマーパターンに応じた第2の導電性パターン及びバイアホールを形成し、該バイアホールにより、第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電気的に接続して導電経路を形成する工程を、この順に行う態様がある。

30

40

【0014】

なお、前記（b'）工程において、エポキシ樹脂層上に形成されたグラフトポリマーパターンが、グラフトポリマーの存在領域または非存在領域からなるものであり、グラフト

50

ポリマーの存在領域に選択的にめっき膜が形成され、導電性パターンが形成されることが好ましい態様である。

【 0 0 1 5 】

なお、前記エポキシ樹脂層が、 T_g 150 以上 230 以下の範囲内であることが好ましく、前記エポキシ樹脂層が、 T_g 以下の線膨張係数が 20 ppm 以上 80 ppm 以下の範囲内であることが好ましい。また、前記エポキシ樹脂層が、引張り破断伸び 5 % 以上 15 % 以下の範囲内であることが好ましく、1 GHz における誘電正接が 0 . 004 以上 0 . 03 以下の範囲内であることが好ましい。さらに、前記エポキシ樹脂層が、1 GHz における誘電率が 2 . 5 以上 3 . 5 以下の範囲内であることが好ましい。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 6 】

本発明の導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法によれば、本発明におけるエポキシ樹脂組成物を用いることによって、剥離強度及び表面導電性に優れた導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法を提供することができる、という効果が得られる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

本発明の導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法では、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、該エポキシ基と反応する官能基を 1 分子中に 2 個以上有する硬化剤、及び光重合開始剤を必須成分として含有する、熱硬化性の樹脂組成物としての本発明におけるエポキシ樹脂組成物からなるエポキシ樹脂層の表面に、ポリマーパターンを形成し、それを基点として無電解めっきを行う。

20

ポリマーはエポキシ樹脂層表面に共有結合により強固に結合しているため、それを基点として形成されためっき膜（金属膜）はエポキシ樹脂層のエポキシ樹脂と強固に接合し、従来行われていた表面凹凸化処理を行わなくとも高い密着を発現し、剥離強度、導電性、及び接続信頼性に優れている。また表面凹凸化処理されておらず平坦で密着を発現するために、本発明の導電膜形成方法により形成された導電膜、本発明の導電性パターン形成方法により得られた導電性パターン、及び本発明の多層配線板の製造方法により得られた多層配線板は、高周波送電に対して好ましい性能を示す。

特に本発明の方法によれば導電膜、導電性パターン、及び多層プリント配線板として有用なエポキシ樹脂に対して高い密着を示す微細配線を形成することができる。

30

【 0 0 1 8 】

なお、本発明において、エポキシ樹脂組成物とは、エポキシ樹脂組成物を構成する全成分中、エポキシ樹脂が 20 質量 % 以上含まれる態様を指す。

すなわち、エポキシ樹脂組成物からなるエポキシ樹脂層を形成する際には、機械強度、耐熱性、耐候性、難燃性、耐水性、電気特性等のエポキシ樹脂の特性を強化するために、エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂組成物を構成する全成分中にエポキシ樹脂を 20 質量 % 以上含む。なお、このエポキシ樹脂組成物には、導体の密着強度、導電性の観点から光重合開始剤を含有し、さらに他の樹脂成分や導電性を調整するフィラーを含むコンポジット（複合素材）も使用することができる。

40

【 0 0 1 9 】

このような他の成分を添加する場合は、エポキシ樹脂に対して 30 ~ 300 質量 % の範囲、好ましくは 50 ~ 200 質量 % の範囲で添加される。添加成分がエポキシ樹脂に対して 30 質量 % 未満であると添加の効果が十分に得られず、他の成分を 300 質量 % を超えて添加すると、エポキシ樹脂の強度などの特性が低下する懸念があり、さらにまたグラフトポリマーの形成反応が進行し難くなり、いずれも好ましくない。

【 0 0 2 0 】

本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、上述のように、（ A ）1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、（ B ）1 分子中に 2 個以上のエポキシ基と反応する官能基を有する化合物（以下、硬化剤と称する）と、（ C ）光重合開始剤と、を必須成分

50

として含有している。

【0021】

上記(B)における官能基としてはカルボキシル基、水酸基、アミノ基、チオール基などの官能基から選ばれる。

【0022】

(A) 1分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ化合物(エポキシ樹脂と称されるものを含む)としては、エポキシ基を2個以上、好ましくは2~50個、より好ましくは2~20個を1分子中に有するエポキシ化合物(エポキシ樹脂と称されるものを含む)である。エポキシ基は、オキシラン環構造を有する構造であればよく、例えば、グリシジル基、オキシエチレン基、エポキシシクロヘキシル基等を示すことができる。このような多価エポキシ化合物は、例えば、新保正樹編「エポキシ樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊(昭和62年)等に広く開示されており、これらを用いることが可能である。

【0023】

具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、3官能型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA含核ポリオール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、グリシジリエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂などを挙げることができる。これらは、単独で用いても良く、2種以上併用してもよい。多官能エポキシ、エポキシ当量の低いエポキシ、ナフタレン型エポキシ、ジシクロペンタジエン型エポキシなどの使用により、耐熱性等に優れたエポキシ樹脂となる。

【0024】

上記(B)硬化剤としては、テレフタル酸などの多官能カルボン酸化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシノール誘導体、カテコール誘導体等の二官能フェノール化合物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のフェノール樹脂、アミノ樹脂、1,3,5-トリアミノトリアジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンなどの多官能アミノ化合物を挙げることができる。中でも、上記硬化剤として、エポキシ基と反応する官能基として、水酸基、アミノ基を有する化合物を用いる事が好ましい。

上記エポキシ樹脂組成物に対する上記硬化剤の添加量としては、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して、硬化剤の官能基の割合が0.1~5.0であることが好ましく、0.3~2.0であることがより好ましい。

【0025】

上記(C)光重合開始剤としては、以下の光重合開始能を有する構造がペンダントされたラジカル、アニオン、またはカチオン重合可能な光重合性基からなることが好ましい。すなわち、この光重合開始剤は、分子内に、光重合可能な光重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

【0026】

このような、光重合開始能を有する構造としては、(a)芳香族ケトン類、(b)オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f)ケトオキシムエステル化合物、(g)ボレート化合物、(h)アジニウム化合物、(i)活性エステル化合物、(j)炭素ハロゲン結合を有する化合物、(k)ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記(a)~(k)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

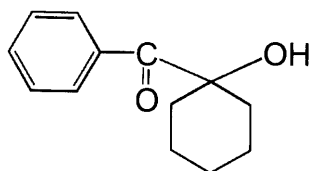
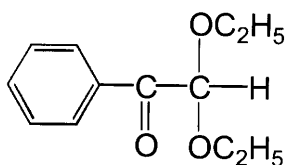
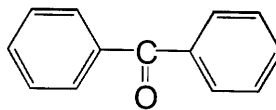
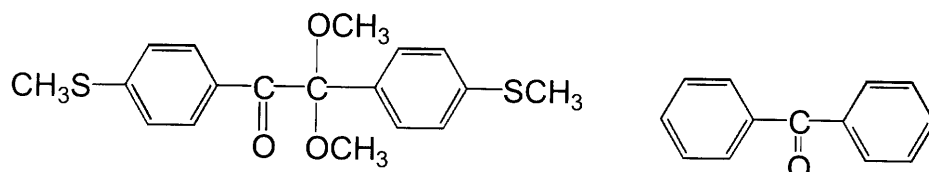
【0027】

(a) 芳香族ケトン類

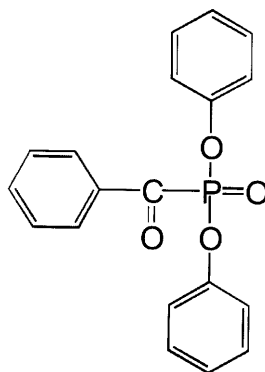
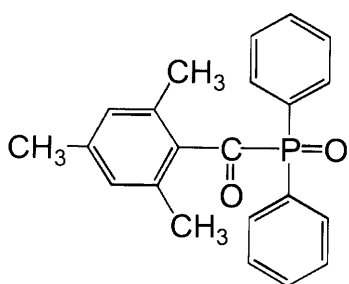
本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい(a)芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77 - 117 記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0028】

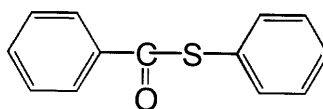
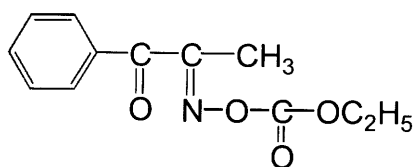
【化 1】



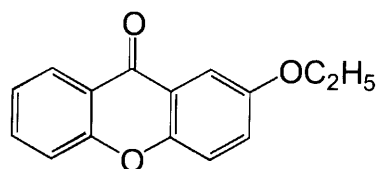
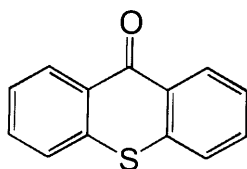
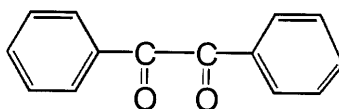
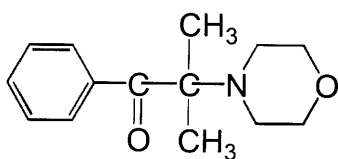
10



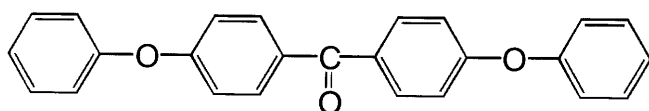
20



30



40



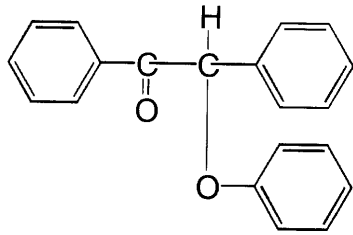
【 0 0 2 9 】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 4 7 - 6 4 1 6 号に記載の - チオベンゾフェノン化合物、特公昭 4 7 - 3 9 8 1 号に記載のベンズインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

【化 2】

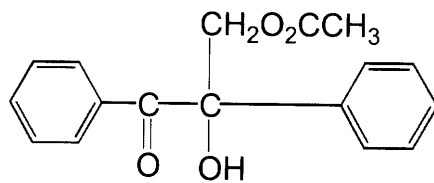


【 0 0 3 1 】

特公昭 4 7 - 2 2 3 2 6 号に記載の - 置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が 10
挙げられる。

【 0 0 3 2 】

【化 3】

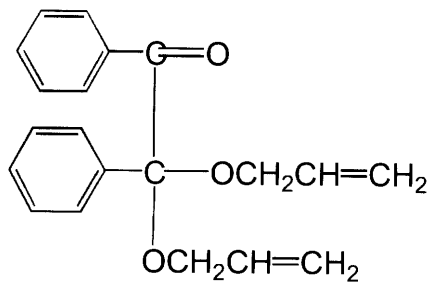


【 0 0 3 3 】

特公昭 4 7 - 2 3 6 6 4 号に記載のベンゾイン誘導体、特開昭 5 7 - 3 0 7 0 4 号に記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 6 0 - 2 6 4 8 3 号に記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

【化 4】

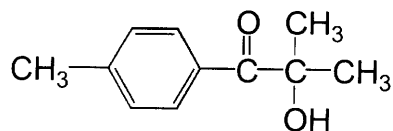


【 0 0 3 5 】

特公昭 6 0 - 2 6 4 0 3 号、特開昭 6 2 - 8 1 3 4 5 号に記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

【化 5】



【 0 0 3 7 】

特公平 1 - 3 4 2 4 2 号、米国特許第 4 , 3 1 8 , 7 9 1 号、ヨーロッパ特許 0 2 8 4 5 6 1 A 1 号に記載の - アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

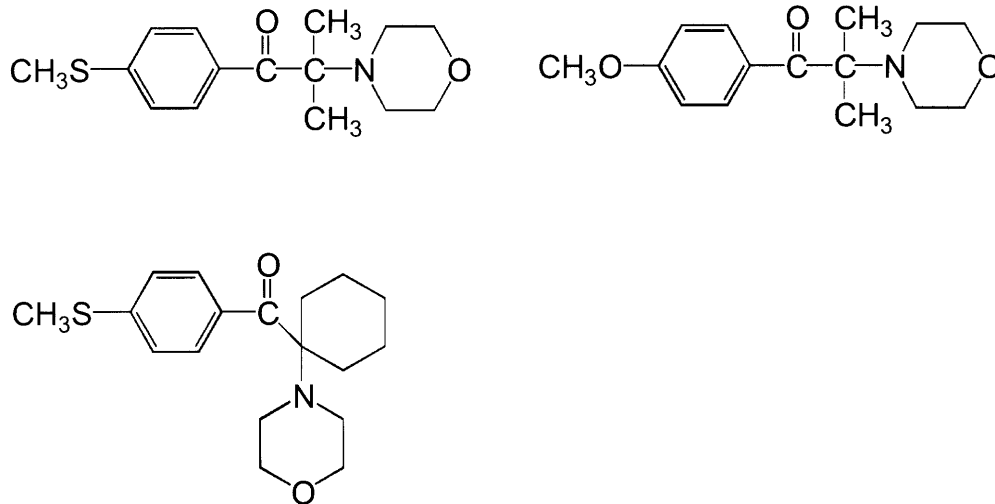
10

20

30

40

【化 6】



10

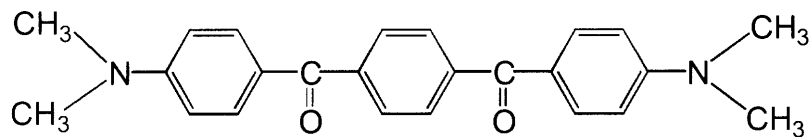
【 0 0 3 9 】

特開平 2 - 2 1 1 4 5 2 号に記載の p - ジ (ジメチルアミノベンゾイル) ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

20

【化 7】



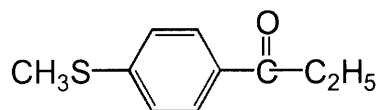
【 0 0 4 1 】

特開昭 6 1 - 1 9 4 0 6 2 号に記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

30

【化 8】



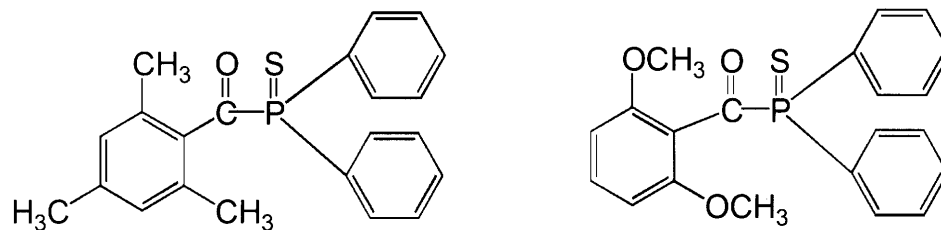
【 0 0 4 3 】

特公平 2 - 9 5 9 7 号に記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

【化 9】

40



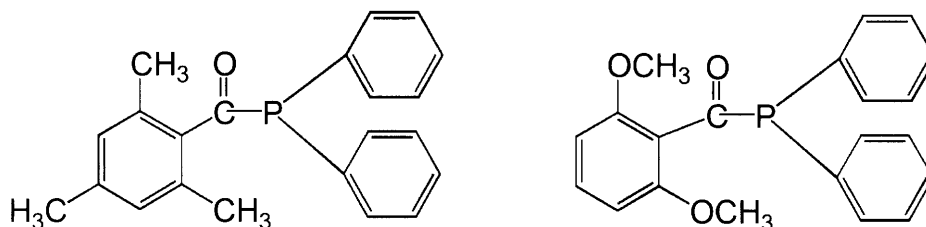
【 0 0 4 5 】

特公平 2 - 9 5 9 6 号に記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

50

【化 10】



【0047】

また、特公昭 63 - 61950 号に記載のチオキサントン類、特公昭 59 - 42864 号に記載のクマリン類等を挙げることできる。

【0048】

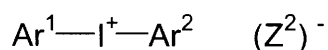
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (b) オニウム塩化合物としては、下記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物が挙げられる。

【0049】

【化 11】

一般式 (1)

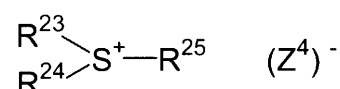


20

一般式 (2)



一般式 (3)



30

【0050】

一般式 (1) 中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボキシレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

40

【0051】

一般式 (2) 中、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $(\text{Z}^3)^-$ は $(\text{Z}^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

50

【 0 0 5 2 】

一般式 (3) 中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(Z^4)^-$ は $(Z^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【 0 0 5 3 】

本発明において、好適に用いることのできる (b) オニウム塩化合物の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落番号 [0030] ~ [0033]、特開 2001-305734 号公報の段落番号 [0048] ~ [0052]、及び、特開 2001-343742 号公報の段落番号 [0015] ~ [0046] に記載されたものなどを挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

(c) 有機過酸化物

本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい (c) 有機過酸化物としては、分子中に酸素 - 酸素結合を 1 個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれる。その例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーブチルパーオキシカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t - ブチルパーオキシニ水素二フタレート)、カルボニルジ (t - ヘキシルパーオキシニ水素二フタレート) 等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

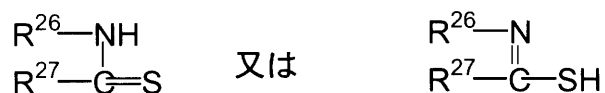
(d) チオ化合物

本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい、(d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 2 】

一般式 (4)



【 0 0 5 7 】

一般式 (4) 中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい 5 員ないし 7 員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。

一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記表 1 に示すような化合物が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

No.	R ²⁶	R ²⁷
1	—H	—H
2	—H	—CH ₃
3	—C ₆ H ₅	—C ₂ H ₅
4	—C ₆ H ₄ —CH ₃	—C ₄ H ₉
5	—C ₆ H ₄ —OCH ₃	—CH ₃
6	—(CH ₂) ₂ —	
7	—CH(CH ₃)—CH ₂ —S—	

10

【0059】

(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物

本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい(e)ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号に記載のロフィンダイマー類、例えば、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5

,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ブromoフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

20

【0060】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい、(f)ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルボニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

30

【0061】

(g) ボレート化合物

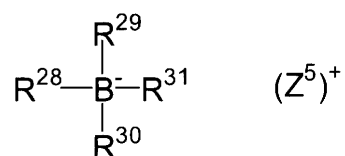
本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい、(g)ボレート化合物の例としては、下記一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

40

【0062】

【化13】

一般式(5)



【0063】

50

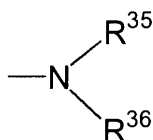
一般式(5)中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも1つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 $(Z^5)^+$ はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。

【0064】

一般式(5)において、 $R^{28} \sim R^{31}$ で表されるアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1～18のものが好ましい。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また、置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば、 $-Cl$ 、 $-Br$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-COOR^{32}$ (ここで、 R^{32} は、水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-OCOR^{33}$ 又は $-OR^{34}$ (ここで、 R^{33} 、 R^{34} は、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0065】

【化14】



【0066】

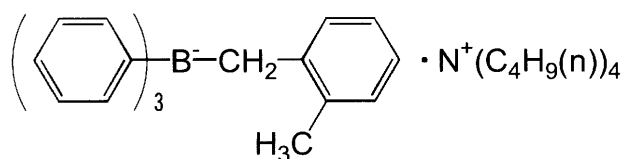
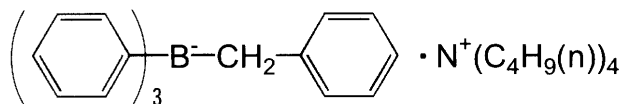
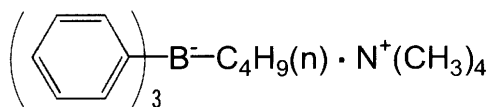
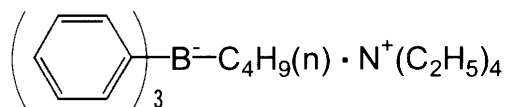
式中、 R^{35} 及び R^{36} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す。

【0067】

一般式(5)で示される化合物例としては、具体的には、米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物、及び以下に示すものが挙げられる。

【0068】

【化 15】



10

20

【0069】

(h) アジニウム化合物

本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい、(h) アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号、及び特公昭46-42363号に記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0070】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい、(i) 活性エステル化合物としては、特公昭62-6223号に記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号に記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

30

【0071】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

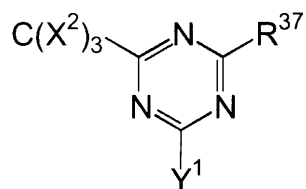
本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい、(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、下記一般式(6)及び(7)に記載の化合物を挙げることができる。

【0072】

【化 16】

40

一般式(6)



【0073】

一般式(6)中、 X^2 はハロゲン原子を表し、 Y^1 は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^3$

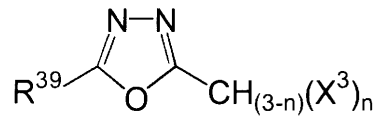
50

⁸、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$ を表す。ここで、 R^{38} は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、又は置換アリール基を表す。 R^{37} は、 $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、又は置換アルケニル基を表す。

【 0 0 7 4 】

【 化 1 7 】

一般式 (7)



10

【 0 0 7 5 】

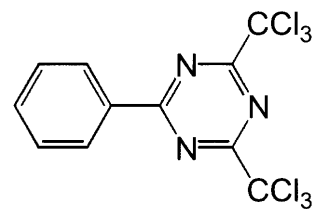
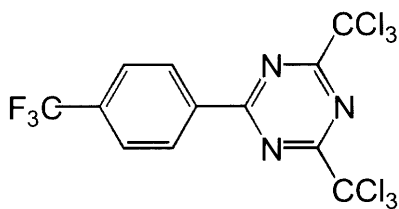
一般式 (7) 中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。 X^3 は、ハロゲン原子を表す。 n は、1 ~ 3 の整数を表す。

【 0 0 7 6 】

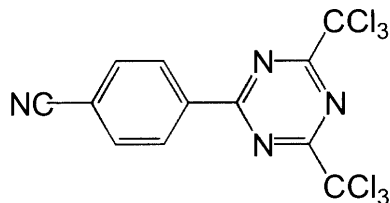
上記一般式 (6) 及び (7) で表される化合物として、具体的には、下記化合物を上げることができる。

【 0 0 7 7 】

【 化 1 8 】



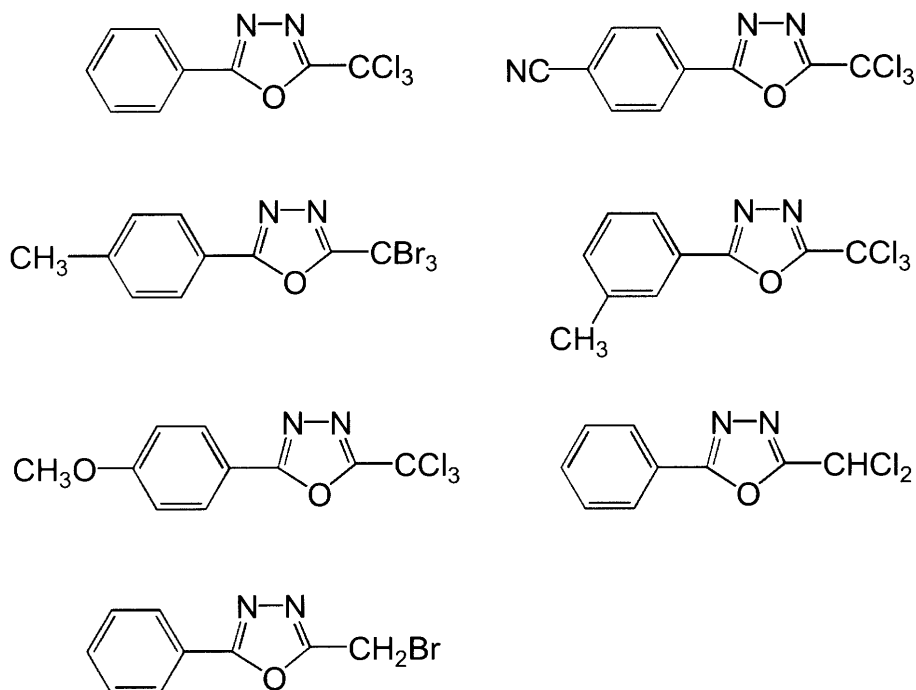
20



30

【 0 0 7 8 】

【化 19】



10

20

【0079】

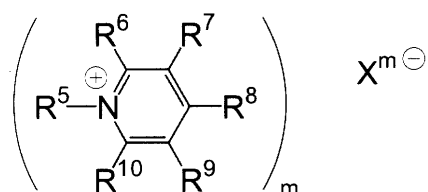
(k) ピリジウム類化合物

本発明において、光重合開始能を有する構造として好ましい(k)ピリジウム類化合物の例としては、下記一般式(8)で表される化合物を挙げることができる。

【0080】

【化 20】

一般式(8)



30

【0081】

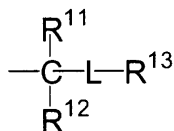
一般式(8)中、好ましくは、 R^5 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、又は置換アルキニル基を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は同一であっても異なるものであってもよく、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機残基を表し、少なくとも一つは、下記一般式(9)で表される構造の基を有する。また、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して環を形成してもよい。更に、 X は対アニオンを表す。 m は1～4の整数を表す。

40

【0082】

【化 2 1】

一般式 (9)



【0083】

一般式(9)中、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基又は置換アルキニル基を表し、 R^{11} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。また、 R^{12} と R^{13} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} が互いに結合して環を形成してもよい。Lはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。

10

【0084】

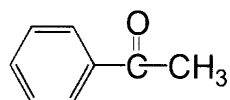
これらの光重合開始能を有する構造の中でも、耐熱性のある光重合開始剤が好ましく、具体的には芳香族ケトン類が好ましい。

この芳香族ケトン類の中でも下記構造の芳香族ケトン類がより好ましい。

20

【0085】

【化 2 2】



一般式 (I)

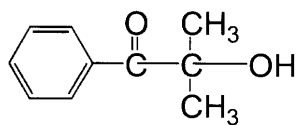
【0086】

上記一般式(I)に示す光重合開始基が、ポリマー鎖に連結して高分子光重合開始剤を形成する場合、連結基は、フェニル環と連結していることが好ましい。あるいは、フェニル基とポリマー鎖が直接結合していても良い。

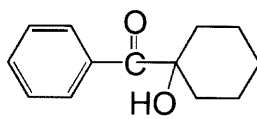
30

【0087】

【化 2 3】



一般式 (II)



一般式 (III)

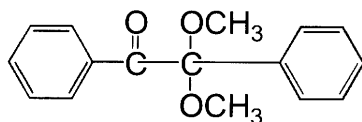
【0088】

上記一般式(II)及び一般式(III)に示される光重合開始基が、ポリマー鎖に連結して高分子開始剤を形成する場合、連結基はフェニル環またはOHと連結していることが好ましい。あるいは、フェニル基またはOHがポリマー鎖と直接結合していても良い。

40

【0089】

【化 2 4】



一般式 (I V)

【0090】

上記一般式 (I V) に示す光重合開始基が、ポリマー鎖に連結して高分子開始剤を形成する場合、連結基はフェニル環と連結していることが好ましい。あるいは、フェニル基とポリマー鎖が直接結合していても良い。

10

【0091】

連結基としては、2価または3価の連結基が挙げられる。具体的には、 O 、 OCO 、 CO 、 $CONH$ 、 S 、 $CONH$ 、 $OCOO$ 、 $N=$ 等が挙げられる。これらのうち、 O 、 OCO を用いる事が好ましい。

【0092】

本発明におけるエポキシ樹脂組成物に含まれる上記光重合開始剤としては、低分子であっても高分子であってもよい。

【0093】

20

低分子の光重合開始剤としては、具体的には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのケトン、ベンゾイルベンゾエート、ベンゾイン類、 α -アシロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、トリクロロメチルトリアジンおよびチオキサントン等の公知のラジカル発生剤を使用することができる。また通常、光酸発生剤として用いられるスルホニウム塩やヨードニウム塩なども、光照射によりラジカル発生剤として作用するため、本発明ではこれらを用いてもよい。

また、感度を高める目的で光ラジカル重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤としては、具体的には、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン、およびチオキサントン誘導体等が含まれる。高分子光ラジカル発生剤としては、特開平9-77891号、特開平10-45927号に記載の活性カルボニル基を側鎖

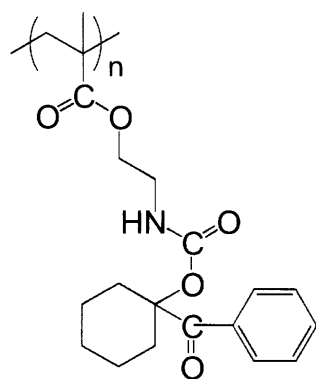
30

【0094】

高分子の光重合開始剤としては、例えば、下記化合物 (a) ~ (n) を挙げることができる。

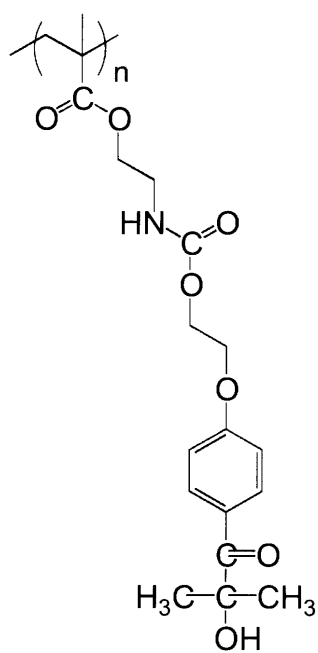
【0095】

【化 2 5】

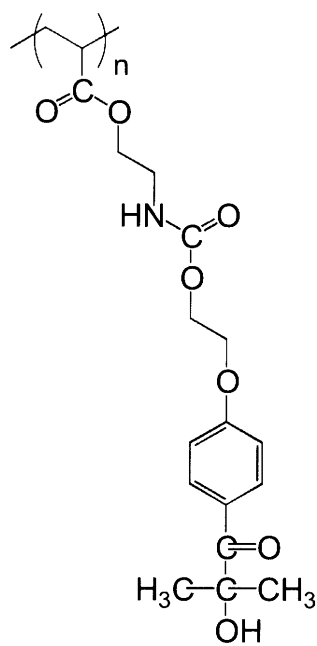


(a)

10



(b)



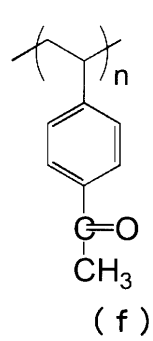
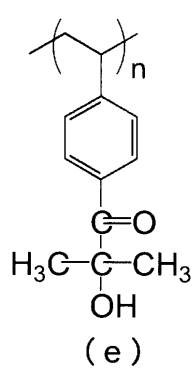
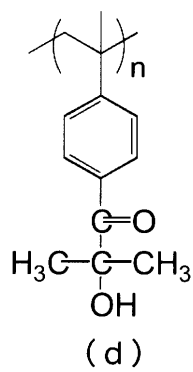
(c)

20

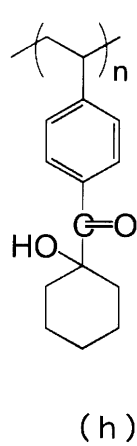
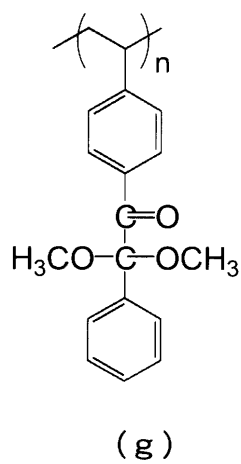
30

【 0 0 9 6 】

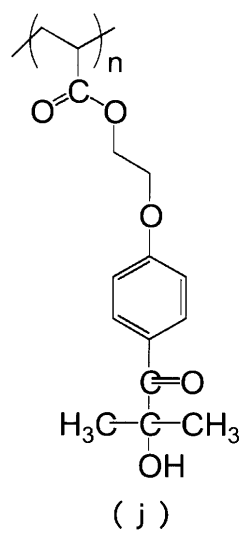
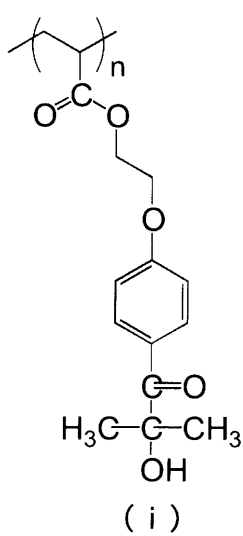
【化 2 6】



10



20

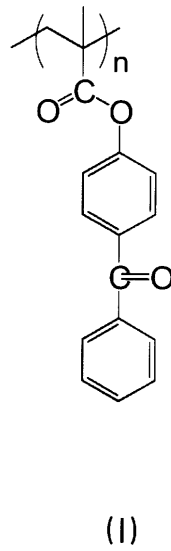
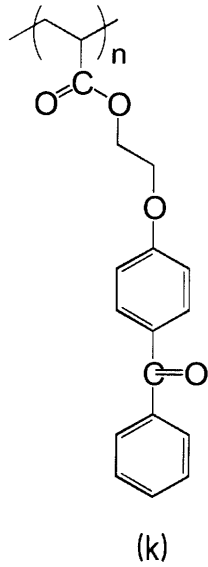


30

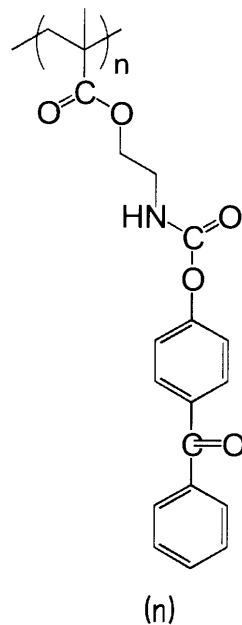
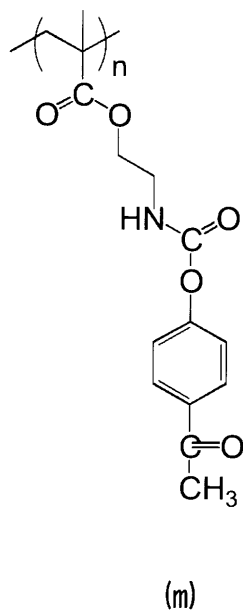
【 0 0 9 7】

40

【化 27】



10



20

30

【0098】

なお、光重合開始剤としては、詳細を後述する導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法におけるグラフト形成工程における、グラフト重合性の観点から高分子型の光重合開始剤を用いる事が好ましい。この光重合開始剤の分子量としては、10000以上が好ましく、30000以上がより好ましい。

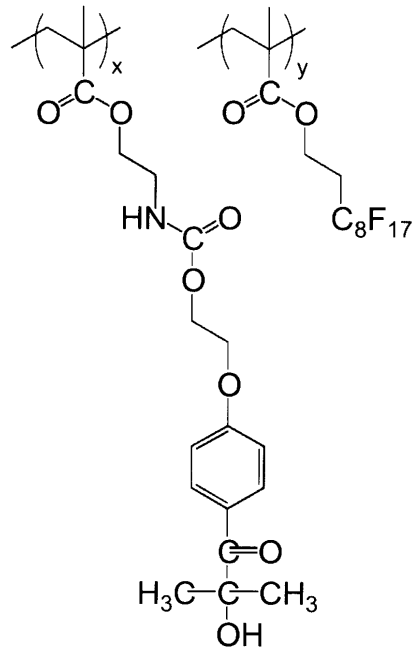
40

【0099】

なお、上記光重合開始剤としては、下記一般式(0)に示すような、光重合開始基を有するモノマーと、その他のモノマーとの共重合体であってもよい。

【0100】

【化 2 8】



(O)

【0101】

なお、前記の如く、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる上記（Ａ）エポキシ化合物（エポキシ樹脂）が、上記（Ｃ）光重合開始剤における「光重合開始能を有する構造」を分子内に有するものであってもよい。このように、（Ａ）エポキシ樹脂自体が光重合開始能を有する場合には、（Ｃ）光重合開始剤と同様の機能を（Ａ）エポキシ樹脂が有するため、エポキシ樹脂組成物中に、さらに別の（Ｃ）光重合開始剤を含まなくてもよい。

【0102】

このような光重合開始能を有するエポキシ樹脂は、例えば、エポキシ基を有するモノマーと光重合開始基を有するモノマーとを共重合させることで容易に得ることができる。

以下に、エポキシ樹脂組成物が、エポキシ基を有するモノマーと、光重合開始基を有するモノマーとの共重合体として構成される場合の具体的例を示すが、本発明で用いられるエポキシ樹脂組成物はこれらに限定されるものではない。

なお、下記共重合体を示す一般式（Ｃ）～（Ｎ）中、 x 、 y は、モル分率を表し、 $x + y = 100$ （ $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ ）である。

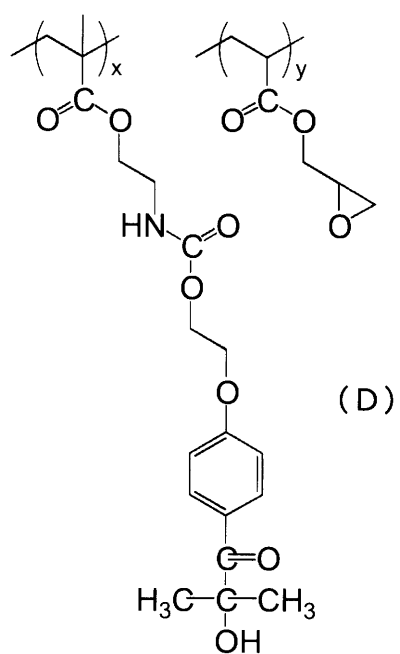
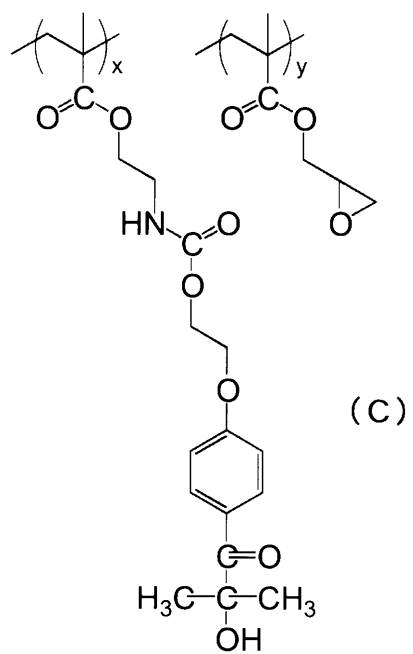
【0103】

10

20

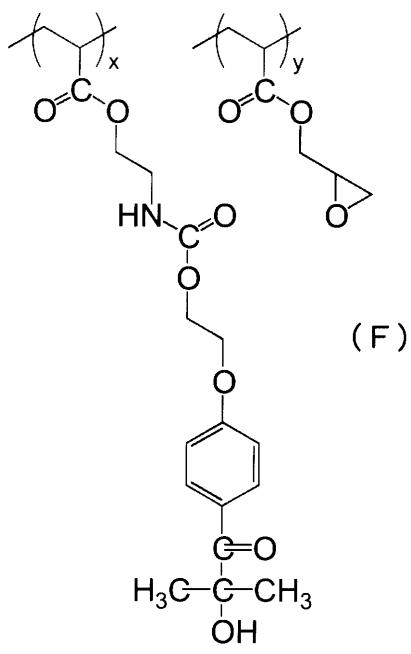
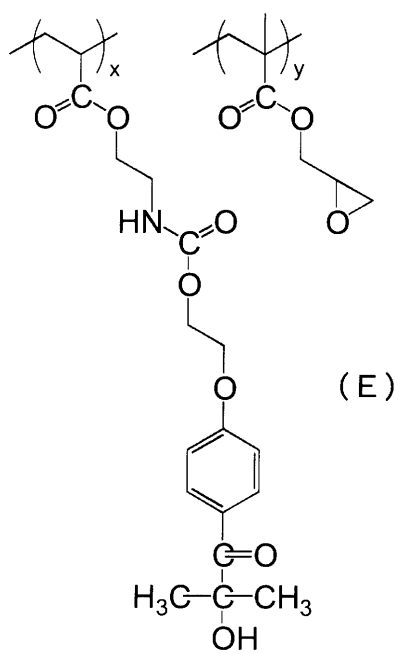
30

【化 2 9】



10

20

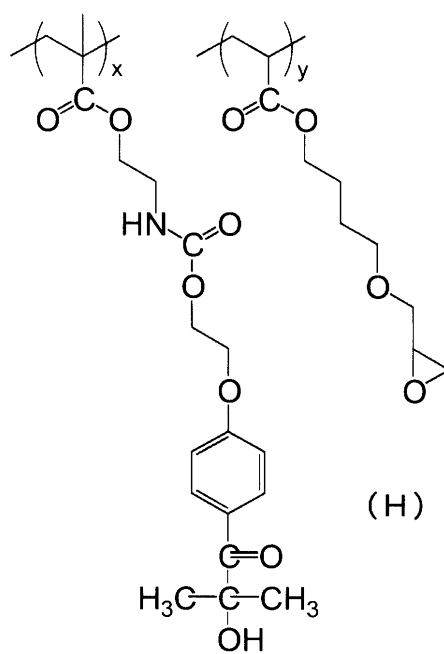
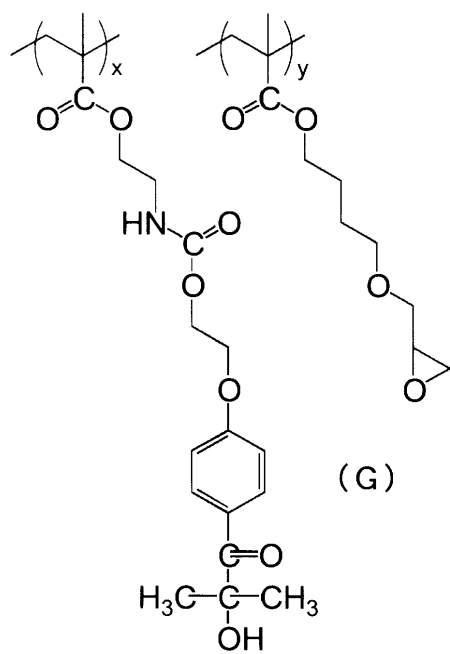


30

【 0 1 0 4 】

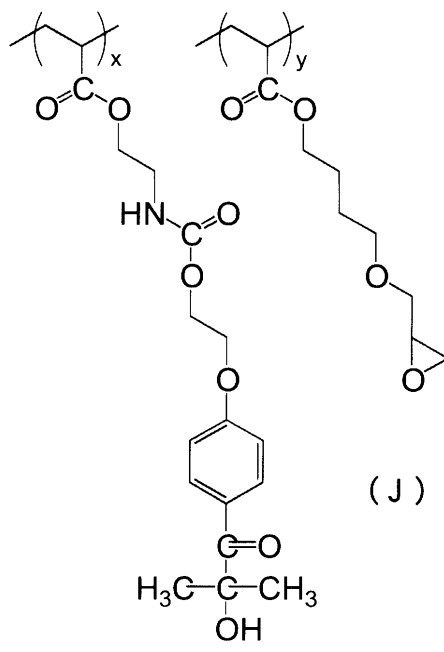
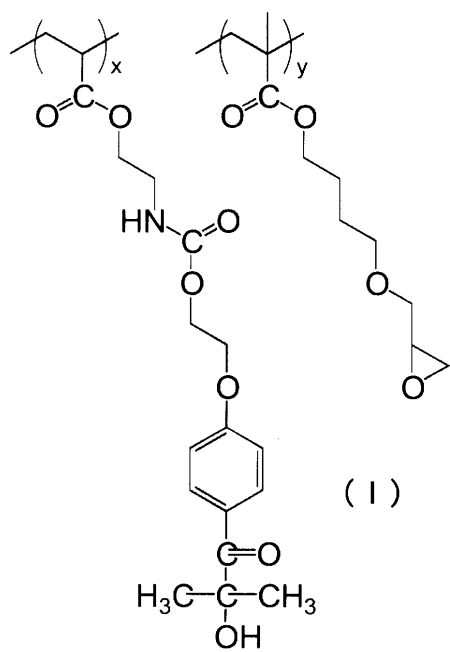
40

【化 3 0】



10

20

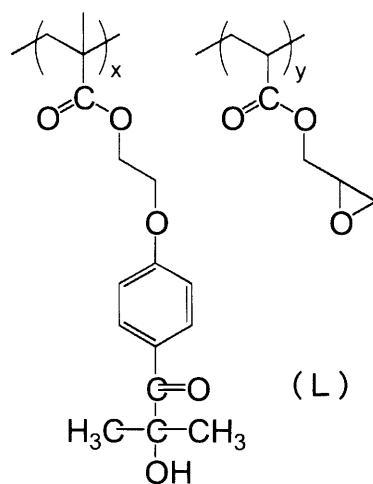
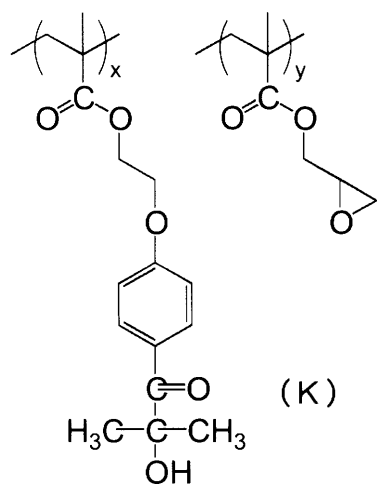


30

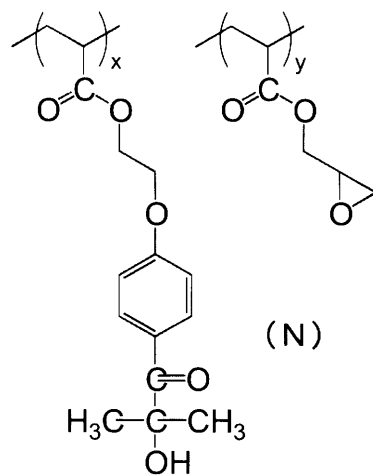
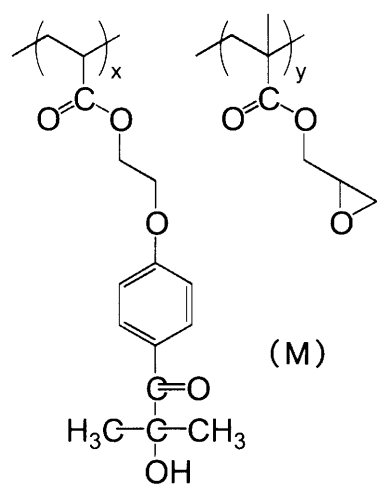
【 0 1 0 5】

40

【化 3 1】



10



20

30

【 0 1 0 6 】

なお、これらの上記共重合体の内、モル分率 x 、 y は、膜強度やグラフト重合性の観点から、 $x = 5 \sim 70$ 、 $y = 30 \sim 95$ であることが好ましく、 $x = 5 \sim 50$ 、 $y = 50 \sim 95$ であることが更に好ましく、 $x = 10 \sim 30$ 、 $y = 70 \sim 90$ であることが特に好ましい。

【 0 1 0 7 】

なお、これらの上記共重合体を、上記光重合開始剤として用いるようにしてもよい。

【 0 1 0 8 】

詳細を後述する導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法において形成されるエポキシ樹脂層を構成する上記エポキシ樹脂組成物に含有させる上記光重合開始剤の量は、使用する表面グラフト材料の用途に応じて選択されるが、一般的には、エポキシ樹脂層に含まれる全固形分に対して $0.1 \sim 50$ 質量%程度であることが好ましく、 $1.0 \sim 30.0$ 質量%程度であることがより好ましい。

40

【 0 1 0 9 】

エポキシ樹脂組成物に含まれる光重合開始剤の含有量が 0.1 質量%未満であるとグラフト重合性が低下し、密着強度および導電性が低下するという問題が生じ、 50 質量%より多いと、エポキシ樹脂層の T_g が低下する、あるいはエポキシ樹脂層の誘電率が高くなるといった熱特性、電気特性上の問題が生じる。

【 0 1 1 0 】

50

なお、上記エポキシ樹脂組成物は、ラジカル発生機能を有する。このようなラジカル発生機能を有することで、エポキシ樹脂組成物からなるエポキシ樹脂層は、グラフト重合性および導体との密着強度、導体の導電性を高めることができる。

このようなラジカル発生機能を有するために、エポキシ樹脂組成物は、ラジカル重合性の二重結合を有する化合物を含有しても良い。

上記エポキシ樹脂組成物に含まれる、ラジカル重合性の二重結合を有する化合物とは、アクリレート化合物、もしくはメタアクリレート化合物である。

本発明に用いるアクリレート化合物〔(メタ)アクリレート〕としては、分子内にエチレン性不飽和基であるアクリロイル基を有するものであれば特に制限はないが、硬化性、及び強度向上の観点から、多官能モノマーであることが好ましい。

10

【0111】

本発明に好適に用いる多官能モノマーとしては、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。

多価アルコールの例には、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1,2,4-シクロヘキサノール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。なかでも、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。

【0112】

エポキシ樹脂層は、二種類以上の多官能モノマーを含んでいてもよい。本発明で用いる多官能モノマーとは、分子内に少なくとも2個のエチレン性不飽和基を含むものを指し、分子内に少なくとも3個のエチレン性不飽和基を含むことが好ましい。

20

【0113】

多官能モノマーとしては、具体的には、分子内に3~6個のアクリル酸エステル基を有する多官能アクリレートモノマーが挙げられるが、さらに、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートと称される分子内に数個のアクリル酸エステル基を有する分子量が数百から数千のオリゴマーなども本発明のエポキシ樹脂層の成分として好ましく使用することができる。

【0114】

分子内に3個以上のアクリル基を有するアクリレートの具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントetraアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールポリアクリレート類、ポリイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を挙げることができる。

30

【0115】

上記エポキシ樹脂組成物には、樹脂の機械強度、耐熱性、耐候性、難燃性、耐水性、電気特性などの特性を強化するために、その他の添加剤として、樹脂と他の成分とのコンポジット(複合素材)も使用することができる。複合化するのに使用される材料としては、紙、ガラス繊維、シリカ粒子、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂などを挙げることができる。これらの材料を添加する場合は、いずれも、エポキシ樹脂に対して、1~200質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは10~80質量%の範囲で添加される。この添加量が、1質量%未満である場合は、上記の特性を強化する効果がなく、また、200質量%を超えると場合には、樹脂特有の強度などの特性が低下し、更には、グラフト重合反応も進行し難くなる。

40

【0116】

なお、本発明のエポキシ樹脂組成物は、有機溶剤を含有した溶液状態やワニス状であっても良い。

50

この場合、使用される有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。中でもケトン類が好ましく、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンがより好ましい。有機溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上の混合溶剤として使用しても良い。

有機溶剤の含有量としては、全組成物中の20重量%～90重量%が好ましく、30重量%～60重量%がより好ましい。

【0117】

次に、本発明の導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法について説明する。

10

本発明の導電膜形成方法は、(a)絶縁基板上に、前記したエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、(b)該エポキシ樹脂層表面上に、全面またはパターン状にエネルギーを付与して、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーを全面にまたはパターン状に結合させてポリマーを形成する工程と、(c)該ポリマーに無電解めっき触媒またはその前駆体を付与する工程と、(d)無電解めっきを行い、導電膜を形成する工程と、を有している。

【0118】

また、本発明の導電性パターン形成方法は、(A)絶縁基板上に、前記したエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、(B)該エポキシ樹脂層表面上に、パターン状にエネルギーを付与して、無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有するポリマーをパターン状に結合させてポリマーを形成する工程と、(C)該ポリマーに無電解めっき触媒またはその前駆体を付与する工程と、(D)無電解めっきを行い、導電性パターンを形成する工程と、を有している。

20

【0119】

また、本発明の多層配線板の製造方法は、(a')絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターン上に、前記したエポキシ樹脂組成物から成るエポキシ樹脂層を形成する工程と、(b')該エポキシ樹脂層の表面に、二重結合を有する化合物、及び無電解めっき触媒またはその前駆体と相互作用する官能基を有する化合物を塗布し、パターン状に紫外光を照射して、該エポキシ樹脂層上にポリマーパターンを形成する工程と、(c')前記(b')工程の前又は後に該エポキシ樹脂層にバイアホール用開口を形成する工程と、(d')該エポキシ樹脂層に無電解めっきを施して、ポリマーパターンに応じた第2の導電性パターン及びバイアホールを形成し、該バイアホールにより、第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電氣的に接続して導電経路を形成する工程と、を含んでいる。

30

【0120】

以下に、本発明の導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法について詳細に説明する。

【0121】

なお、上記導電膜形成方法における上記(a)工程、及び上記導電性パターン形成方法における上記(A)工程は、多層配線板の製造方法の(a')工程と同一工程であるため、詳細については、多層配線板の製造方法に含めて説明する。

40

【0122】

同様に、上記導電膜形成方法における上記(b)工程、及び上記導電性パターン形成方法における上記(B)工程は、多層配線板の製造方法の(b')工程と略同一工程であり、詳細については、多層配線板の製造方法に含めて説明する。

【0123】

なお、上記導電膜形成方法における上記(b)工程及び上記導電性パターン形成方法における上記(B)工程と、上記多層配線板の製造方法の(b')工程とは、(b)工程及び(B)工程では、エポキシ樹脂層表面上の全面またはパターン状に紫外線を照射するこ

50

とによってエポキシ樹脂層上全面またはパターン状にグラフトポリマーを形成するが、(b')工程では、エポキシ樹脂層表面上にパターン状に紫外光を照射してエポキシ樹脂層上にグラフトポリマーパターンを形成する。この点以外は、同一工程である。このため、上記(b)及び工程(B)工程についても、多層配線板の製造方法に含めて説明する。

【0124】

さらに、上記導電膜形成方法における上記(c)工程、上記(d)工程、上記導電性パターン形成方法における上記(C)工程、及び上記(D)工程と、詳細を後述する多層配線板の製造方法の上記(d')工程とは、下記点において異なる以外は同一工程であるため、多層配線板の製造方法に含めて説明する。

相違点は、多層配線板の製造方法における(d')工程では、グラフトポリマー形成領域に選択的に無電解めっきによる金属膜を施して第1の導電性パターン及びバイアホールを形成した後に、このバイアホールにより第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電気的に接続して導電経路を形成することによって多層配線板を製造するが、上記(c)工程、上記(d)工程、上記導電性パターン形成方法における上記(C)工程、及び上記(D)工程では、バイアホール及び導電経路の形成は含まず、グラフトポリマー形成領域に選択的に無電解めっきを施すことによって導電膜または導電性パターンを形成する。

【0125】

本発明の導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法では、まず、絶縁基板を用意する。

この絶縁基板としては、例えば、金属板(例えばアルミニウム、亜鉛、銅等)、シリコン基板、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリイミド、エポキシ樹脂等)、リジッドな絶縁基板(ガラスエポキシ基板等)が挙げられる。これらは単体の基板であっても良いし、複合基板でも良い。複合基板としては、例えば金属膜がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムやエポキシ基板、金属膜あるいは金属パターンが層間に形成されたエポキシ基板等が含まれる。これらの中で、ポリイミドフィルム、エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ基板等が特に好ましい。また、多層配線板製造に適用される絶縁基板としては、エポキシ樹脂を主成分とする絶縁基板が特に好ましい。

【0126】

本発明に用いる上記絶縁基板は、表面平滑性に優れたものが好ましく、Rz値換算(10点平均高さ:JIS規格B0601)で3μm以下であることがより好ましく、1μm以下であることがさらに好ましい。上記各種基板及びエポキシ樹脂層の表面平滑性が上記値の範囲内、すなわち、実質的に凹凸がない状態であれば、配線が極めて微細なものであっても、基板の表面粗さに影響されることなく高精度で形成可能となる。つまり、回路が高密度かつ高精度に形成されてなる配線板の製造が可能となる。

【0127】

なお、上記基板のうち、エポキシ樹脂を主成分とする基板に用いられるエポキシ樹脂は、先に述べたエポキシ樹脂層を構成するエポキシ樹脂と同様のものが挙げられ、複合素材も同様に用いることができるが、エポキシ樹脂を基板として用いる場合には、さらに、前記した複合素材の複合材料、複合樹脂に加え、紙、ガラス繊維、シリカ粒子などの補強材、充填材を添加したものであってもよい。

【0128】

本発明の多層配線板の製造方法では、この絶縁基板上に任意の導電性パターン(第1の導電性パターン)を有する積層体を準備する。

この第1の導電性パターンの形成方法は任意であり、銅張積層板をエッチングして銅パターンとするか、もしくはレジストを介する無電解めっきを施して銅パターンとする方法など、公知の方法により形成されたものであっても、後述する第2の導電性パターンと同

様に、グラフトポリマーパターンを利用して形成されたものであってもよい。

【0129】

本発明の多層配線板の製造方法における（a'）工程では、このような絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターン上にさらにエポキシ樹脂層を形成する。

なお、本発明の導電膜形成方法における（a）工程、及び導電性パターン形成方法における（A）工程では、上記絶縁性基板上にエポキシ樹脂層を形成する。

【0130】

エポキシ樹脂層は、上記絶縁基板または上記第1の導電性パターン上に、未硬化の上記エポキシ樹脂組成物を、スクリーン印刷法やスプレー法、カーテンコート法等の公知慣用の方法にて塗布乾燥して加熱硬化させるか、又はエポキシ樹脂フィルムをラミネートした後、加熱硬化することにより形成することができる。

10

なお、エポキシ樹脂層を形成する前に第1の回路層間の凹部にエポキシ樹脂を埋込み、基板表面を予め平滑化することができる。これにより、エポキシ樹脂層の厚みが均一となり、その後の工程における信頼性が得られる。

【0131】

上記エポキシ樹脂組成物の加熱硬化条件は、150 ～ 220 で10分から180分が好ましく、より好ましくは160 ～ 200 で20分から120分である。

【0132】

なお、このエポキシ樹脂組成物からなるエポキシ樹脂層のT_gとしては、150 以上230 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは150 以上180 以下の範囲内である。

20

エポキシ樹脂層のT_gが150 未満であると、エポキシ樹脂層の加熱時の寸法変化が大きい、はんだ耐熱性に劣るという問題があり、230 より高いと膜が脆くなりやすい、吸水性が高くなるなどのデメリットが発生し、耐熱性とトレードオフの関係になりやすいという問題がある。

上記範囲のT_gを有する絶縁性樹脂としては、熱硬化性樹脂を挙げることができ、具体的にはエポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂等を挙げることができる。

【0133】

なお、ガラス転移温度T_gは、例えば、TMA法で求めることができる。方法としては試験片を5 /分の割合で昇温させ、熱分析装置にて厚さ方向の熱膨張量を測定し、温度と熱膨張量のグラフを作成する。ガラス転移点の前後の曲線に接線を引き、この接線の交点からT_gを求めることができる。

30

【0134】

本発明によって製造される多層配線板、本発明によって形成される導電膜、及び本発明のよって形成される導電性パターンを構成するエポキシ樹脂層のT_g以下の線膨張係数としては、20ppm以上80ppm以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは20ppm以上40ppm以下の範囲内である。

絶縁性樹脂層の線膨張係数が80ppmより高いと、熱時の寸法変化が大きく発生する応力が大きい。従って、耐クラック性に劣るという問題があり、20ppm未満であっても、同様な問題がある。

40

【0135】

なお、これらのエポキシ樹脂の中にシリカ等の無機フィラーを含有することが低熱膨張率化の点から更に好ましい。

【0136】

なお、線膨張係数は、例えばTMA法（Thermal Mechanical Analysis）により、以下の測定条件下において測定する。測定条件としては、例えば、前記のエポキシ樹脂膜を幅4mm、長さ30mmの試験片を切り出して、評価サンプルとして、TA Instruments製装置（TMAQ400）にて、チャック間15mm、昇温速度5 /分、荷重0.03N、25 ～ 250 の温度範囲で測定し、その結果から、T_g以下における線膨張係数を求めた。

50

【 0 1 3 7 】

一方、耐クラック性付与の方法として、応力を緩和させる方法もある。このためには、絶縁性樹脂層に、引っ張り破断伸びの大きいエポキシ樹脂を用いること好ましく、引っ張り試験機で測定した値が 5 % 以上 1 5 % 以下の範囲内であることが好ましく、 8 % 以上 1 2 % 以下の範囲内であることがより好ましい。

【 0 1 3 8 】

引っ張り破断伸びの測定方法としては、引っ張り試験機、例えばテンシロン（型番 R P M - 5 0、株式会社オリエンテック製）により測定することができる。

【 0 1 3 9 】

上記引っ張り破断伸び特性を達成するためには、エポキシ樹脂中に、熱可塑性樹脂を混合することが好ましい。具体的には、ポリエーテルスルホン / エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂 / エポキシ樹脂、P P E / エポキシ樹脂等を挙げることができる。

10

【 0 1 4 0 】

近年、半導体封止材料やプリント配線基板の分野では、環境問題による法規制により鉛を使用しない高融点はんだが主流となりつつある。そのため、例えば半導体実装時のリフロー温度が従来温度より上昇し、このリフロー時の高温化によって絶縁層内部にクラックが発生しやすくなる。このためエポキシ樹脂層には、高耐熱性化や応力発生を低減するための低熱膨張率化が望まれている。

【 0 1 4 1 】

上記範囲内の T g、上記範囲内の線膨張係数、及び上記範囲内の引っ張り破断伸びを有するように、エポキシ樹脂層を構成するエポキシ樹脂組成物を選択することにより、エポキシ樹脂層の高耐熱性化や応力発生を低減するための低熱膨張率化を実現することが可能となる。

20

【 0 1 4 2 】

ここで、金属パターンを本発明の製造方法によって製造された多層配線板の配線（導電性膜）として用いる場合には、大容量データを高速に処理するという観点から信号の遅延と減衰とを抑制するためには、誘電率及び誘電正接を各々低くすることが有効である。

低誘電正接材料の採用については、「エレクトロニクス実装学会誌」第 7 巻、第 5 号、P 3 9 7（2 0 0 4 年）に詳細に記載されているとおりであり、特に低誘電正接特性を有する絶縁材料を採用することが高速化の観点から好ましい。

30

【 0 1 4 3 】

そこで、本発明によって製造される多層配線板、導電膜、及び導電性パターンを構成する上記エポキシ樹脂層の 1 G H z における誘電率（比誘電率）は、2 . 5 以上 3 . 5 以下の範囲内であることが好ましく、1 G H z における誘電正接は 0 . 0 0 4 以上 0 . 0 3 以下の範囲内であることが好ましい。

なお、エポキシ樹脂層の 1 G H z における誘電率は、更に好ましくは 2 . 5 以上 3 . 1 以下の範囲内であり、1 G H z における誘電正接は、0 . 0 0 4 以上 0 . 0 2 8 以下の範囲内であることが更に好ましい。

【 0 1 4 4 】

エポキシ樹脂層の誘電率、誘電正接は、常法、例えば、「第 1 8 回エレクトロニクス実装学会学術講演大会要旨集」、2 0 0 4 年、p 1 8 9、に記載の方法に基づき、空洞共振器摂動法を利用した測定器（極薄シート用 ϵ 、 \tan 測定器・システム、キーコム株式会社製）を用いて測定することができる。

40

【 0 1 4 5 】

本発明におけるエポキシ樹脂層は、上記物性を満たすように適宜選択されたエポキシ樹脂組成物を塗布し、硬化することにより得られるが、層の厚みには特に制限はなく、目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、1 0 ~ 2 0 0 μ m の範囲である。

本発明に用いられるエポキシ樹脂層は、選択されるエポキシ樹脂組成物の特性により、一般的に回路との密着性向上などを目的としてしばしば行われる電子線照射、プラズマ照射、グロー処理などの高エネルギー付与による表面活性化処理を行うことなく、二重結合

50

化合物を接触させ、エネルギー付与するのみで簡易に表面グラフトが形成されることを特徴とするが、得られる表面グラフト材料の特性を考慮すればエポキシ樹脂層表面は平滑であることが好ましく、この観点からは、本発明における樹脂層表面は何らの表面処理、前処理を行うことなく使用されることが好ましい。

【0146】

具体的には、先に述べたように、JIS B0601(1994年)、10点平均高さ法で測定した平均粗さ(Rz)が3μm以下である平滑性を有するものが好ましい。

【0147】

〔接着剤層〕

なお、本発明の多層配線板の製造方法では、絶縁基板上に第1の回路(第1の導電性パターン)を形成した後に、その上にビルドアップにより配線板(多層配線板)を製造する場合には、必要に応じエポキシ樹脂層(=絶縁性基板)と第1の回路との密着性を上げるために第2のエポキシ樹脂層の裏面に接着層を設けてもよい。

接着層には、例えば、従来の接着性樹脂が用いられ、適当な樹脂流れ性を有し、強固な接着性を実現できるものであれば公知の技術を適用することができる。また、接着層は、金属微小粒などの適当な導電性粒子を含む、導電性接着層であってもよい。

【0148】

接着層の種類は特に限定されないが、含有する接着性樹脂の種類で大別すれば、(A)熱可塑性樹脂を用いた熱融着性の接着剤、(B)熱硬化樹脂(熱硬化型樹脂)の硬化反応を利用した硬化型接着剤、の二種類が代表的なものとなる。

【0149】

次に、本発明の導電膜形成方法における(b)工程、導電性パターン形成方法における(B)工程、及び本発明の多層配線板の製造方法における(b')工程として、グラフトポリマーパターンを形成する。

なお、本発明の多層配線板の製造方法では、この(b')工程に先立って或いはこの(b')工程の後に、以下に詳述する(c')エポキシ樹脂層にパイアホール用開口を形成する工程を実施する。

【0150】

この(b)工程、(b')工程、及び(B)工程における該グラフトポリマーパターンの形成工程では、エポキシ樹脂層表面へ二重結合を有する化合物を接触させ、紫外線等のエネルギーを付与する。エネルギー付与されると、エネルギー付与露光領域にのみエポキシ樹脂層表面と直接結合したグラフトポリマーパターンが形成される。

以下にグラフトポリマーパターンの形成方法について、詳細に説明する。

【0151】

〔表面グラフト形成方法〕

本発明の導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法では、エポキシ樹脂層表面に、二重結合を有する化合物を塗布し、紫外線照射によりエネルギーを付与して、該樹脂層表面と直接結合するグラフトポリマーを生成させる。

【0152】

〔二重結合化合物〕

エポキシ樹脂層の表面に塗布される二重結合化合物としては、重合性基を有するモノマー、マクロマー、あるいは二重結合を有する高分子化合物のいずれも用いることができる。これらの化合物は公知のものを任意に使用することができる。これらのうち、本発明において特に有用な化合物は重合性基を有し、かつ極性官能基を有する化合物である。この極性官能基により、形成されたグラフトポリマーに、親水性或いは無電解めっき触媒(前駆体)との相互作用性などの特性を付与することができる。極性官能基としては、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アミド基、などの親水性基をあげることができる。

【0153】

エポキシ樹脂層の表面に塗布される二重結合を有するモノマーとしては、具体的には、

10

20

30

40

50

例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルチオフェン、スチレン、エチル(メタ)アクリル酸エステル、n-ブチル(メタ)アクリル酸エステルなど炭素数1~24までのアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。

10

【0154】

本発明においては、エポキシ樹脂層の表面に塗布される二重結合化合物として、モノマーのみならず、マクロマー、ポリマーも好ましく使用することができる。本発明に用いる二重結合を有するマクロマーは、前記モノマーを用いて公知の方法にて作製することができる。本態様に用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」(編集者 山下雄也)の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。これらのマクロモノマーのうち有用な重量平均分子量は250~10万の範囲で、特に好ましい範囲は400~3

20

【0155】

本発明においてエポキシ樹脂層の表面に塗布されうる二重結合を有する高分子化合物とは、重合性基として、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基(重合性基)を導入したポリマーを指し、このポリマーは、少なくとも末端又は側鎖に重合性基を有するものであり、側鎖に重合性基を有するものがより好ましい。

二重結合を有する高分子化合物は重合性基のほかにも、前記したようにカルボキシル基などの、極性基、或いは、表面に導入しようとする機能性材料と相互作用性可能な官能基を有することが好ましい。

重合性基を有する高分子化合物の有用な重量平均分子量は500~50万の範囲で、特に好ましい範囲は1000~5万の範囲である。

30

【0156】

エポキシ樹脂層の表面に塗布される二重結合化合物として、末端のみならず、側鎖に複数の重合性基を有するマクロマー、ポリマーを用いることで、グラフト生成密度が向上し、均一で高密度のグラフトが生成される。このため、このような表面グラフト材料に無電解めっき触媒或いはその前駆体を付着する際にも、付着密度が向上し、優れためっき受容性領域を得ることができる。マクロマーやポリマーを二重結合化合物として用いる場合には、重合性基が高密度に存在することから、重合開始剤を共存させたり、高エネルギーの電子線を用いる公知の方法を用いてグラフト生成すると、先に述べたホモポリマーの生成が著しく、また、形成されたホモポリマーの除去性もより低下することから、このような二重結合化合物を用いた場合に、本発明の効果が著しいことがわかる。

40

また、製造方法の観点からは、ポリマーを用いて塗布法により二重結合化合物をエポキシ樹脂層表面に接触させる場合には、均一な厚みの高分子塗布膜が容易に形成され、モノマー塗布の場合に必要な塗布液保護用カバーが不要となり、二重結合化合物を任意の厚みで均一に接触させることが可能となるため、形成されるグラフトポリマーの均一性が向上し、製造適性に優れるという利点をも有するものである。このような理由から、大面積、或いは大量の製造においては、二重結合を有するポリマー(高分子化合物)を用いることが製造適性上特に有用である。

【0157】

このような重合性基と相互作用性基とを有する高分子化合物の合成方法としては、i)

50

相互作用性基を有するモノマーと重合性基を有するモノマーとを共重合する方法、ii) 相互作用性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、iii) 相互作用性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させ、二重結合を導入（重合性基を導入する）方法が挙げられる。

【0158】

好ましい合成方法は、合成適性の観点から、ii) 相互作用性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、iii) 相互作用性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させ、重合性基を導入する方法である。

10

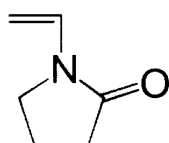
【0159】

なお、本発明においてii) のグラフトポリマー合成方法に用いる相互作用性基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、より具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン(下記構造)、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニル安息香酸等が挙げられ、一般的には、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基、ホスフィン基、イミダゾール基、ピリジン基、若しくはそれらの塩、及びエーテル基などの官能基を有するモノマーが使用できる。

20

【0160】

【化32】



30

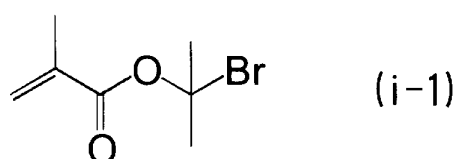
【0161】

上記相互作用性基を有するモノマーと共重合する重合性基を有するモノマーとしては、アリル(メタ)アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

また、二重結合前駆体を有するモノマーとしては2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ)エチルメタクリレートや、特開2003-335814号公報に記載の化合物(i-1~i-60)が使用することができ、これらの中でも、特に下記化合物(i-1)が好ましい。

【0162】

【化33】



(i-1)

40

【0163】

更に、相互作用性基を有するポリマー中の、カルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、及びエポキシ基などの官能基との反応を利用して、不飽和基を導入するた

50

めに用いられる重合性基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなどがある。

【0164】

ii) 相互作用性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させた後の、塩基などの処理により二重結合を導入する方法については、例えば、特開2003-335814号公報に記載の手法を用いることができる。

【0165】

〔表面グラフト重合〕

エポキシ樹脂層表面に生成されるグラフトポリマー(表面グラフトポリマー)は、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて作製される。

グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に重合させ、グラフト(接ぎ木)重合体を合成する方法であり、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。

【0166】

本発明では、上記で説明したエポキシ樹脂組成物からなるエポキシ樹脂層表面に、二重結合を有する化合物を接触させ、エネルギーを付与することで、活性点を発生させ、この活性点と該化合物の重合性基とが反応し、表面グラフト重合反応が引き起こされる。このとき、エポキシ樹脂組成物に含まれる上記光重合開始剤が、グラフト重合の開始剤として機能する。

【0167】

エポキシ樹脂製エポキシ樹脂層表面に、二重結合を有する化合物を接触させる方法としては、上記エポキシ樹脂層の形成された絶縁基材または、上記エポキシ樹脂層の形成された第1の導電性パターンを有する絶縁基材ごと、二重結合を有する化合物を含有する液状の組成物中に浸漬することで行ってもよいが、取り扱い性や製造効率、さらには、形成された回路への影響を考慮すれば、該二重結合を有する化合物をエポキシ樹脂層表面にそのまま塗布するか、或いは、それを主成分として含有する組成物を塗布して、表面に二重結合を有する化合物を含有する層を形成することにより行うことが好ましい。

【0168】

この接触に際しては、ホモポリマーの所望されない生成を抑制する観点から、重合開始能を有する化合物の非存在下で行われることが好ましい。即ち、接触が上記二重結合を有する化合物単体で行われる場合には、当然他の化合物が共存しないことになるが、上記二重結合を有する化合物を溶剤に溶解するか、分散媒中に分散させて接触させる場合、その二重結合を有する化合物を含有する組成物中には、重合開始剤などの重合反応に関与する他の化合物を含まないことを要する。

従って、浸漬法及び塗布法のいずれであっても、用いられる二重結合化合物含有組成物は、好ましくは、主成分として二重結合を有する化合物及び溶媒又は分散媒のみからなる組成物であり、他の化合物を含む場合であっても、所望により塗布性や面状性などの液体組成物の物性の向上を目的とした界面活性剤などに限ることが好ましい。塗布法を用いる場合でも、塗布後、乾燥により溶剤を除去した後露光を行うことが好ましい。

【0169】

上記二重結合を有する化合物を含有する組成物に使用する溶剤は、主成分である重合性基や相互作用性基を有する化合物、親水性モノマーなどを溶解或いは分散することが可能であれば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加してもよい。

使用できる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールモノメチルエーテルの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤、ホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0170】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン 910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン 20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0171】

エポキシ樹脂層表面に組成物を液状のまま接触させてグラフトポリマー生成を行う場合には、任意に行うことができるが、塗布法により基材表面に組成物を適用する場合の塗布量としては、充分な塗布膜を得る観点からは、固形分換算で $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、特に $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0172】

〔エネルギー付与〕

エポキシ樹脂層表面に活性点を発生させ、グラフトを生成させるためのエネルギー付与方法としては、紫外線の照射や、 γ 線、電子線などの放射線照射等を用いることができる。例えば、UVランプ、ブラックライトなどによる光照射が可能である。

光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、等がある。また、*g*線、*i*線、Deep-UV光も使用される。

エネルギー付与に要する時間としては、目的とするグラフトポリマーの生成量及び光源により異なるが、通常、10秒～5時間の間である。

【0173】

エネルギー付与方法としては、上記光源を用いてエポキシ樹脂層上の全面に、またはエポキシ樹脂層上にパターン状に光を露光することによってエネルギーを付与することができる。

また、高解像度のパターンを形成するための好ましい露光光源としては、254nm、365nmの露光波長を有し、平行光露光しうる水銀灯（低圧、中圧、高圧、超高圧）が挙げられ、平行光にて露光するコンタクトアライナーと称する方法で行うことが一般的である。また、他の露光方法としては、光学系を用いた光ビーム走査露光、マスクを用いた露光などが挙げられ、所望のパターンの解像度に応じた露光方法をとればよく、パターン形成されたマスクフィルムをエポキシ樹脂層表面に密着させ、マスクフィルムを介して露光するか、走査露光を行えばよい。紫外線は比較的短波長であるため、平行光源を用いることで、パターン幅 $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3 \sim 25 \mu\text{m}$ のものを形成することで、マスクフィルムのパターンに応じた高精細なパターンを形成することが可能である。

【0174】

露光後に溶媒による洗浄、例えば水による洗浄が行われ未反応の二重結合化合物が除去されてグラフトポリマーパターンが形成される。本発明の方法では所望されないホモポリマーの形成がなく、不純物は簡易な洗浄により容易に除去され、露光条件に応じた高精細なグラフトポリマーパターンが形成される。

形成されるグラフト膜は、膜厚が $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ がさらに好ましく、最も好ましくは、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

このようなグラフトポリマーパターン形成領域は、極性基、或いは無電解めっき触媒（前駆体）との相互作用性基を有することで、無電解めっきを行う場合に優れためっき受容性を有する領域となる。

【0175】

本発明の多層配線板の製造方法において、前記（b'）工程の前、または後に実施される（c'）絶縁材料層にビアホール用開口を形成する工程は、後述する第2の導電性パターンと前記第1の導電性パターンとを電氣的に接続する導電経路を形成するための開口部

10

20

30

40

50

を形成する工程である。

開口部を形成する加工方法としては、公知のドリルマシン、ドライプラズマ装置、炭酸ガスレーザー、UVレーザー、エキシマレーザー等を用いた方法が例示されるが、中でも、UV-YAGレーザー、エキシマレーザーを用いる方法が、小径かつ良好な形状のビア形成が可能のためより好ましい。なお、炭酸ガスレーザーなどを用いる方法のように、レーザー加熱による分解にてビア用開口部を形成する場合には、さらにデスミア処理を行うことがより好ましい。デスミア処理により、後工程におけるビア内部の導電層形成をより良好に行うことができる。

【0176】

次に、本発明の導電膜形成方法における(c)工程、(d)工程、導電性パターン形成方法における(C)工程、(D)工程、及び本発明の多層配線板の製造方法における(d')

10

工程について説明する。本発明の導電膜形成方法、導電性パターン形成方法、及び多層配線板の製造方法における、(c)工程、(C)工程、及び(d')工程では、グラフトポリマーに無電解めっき触媒またはその前駆体を付与し、(d)工程及び(D)工程では、無電解めっきを行い、導電膜または導電性パターンを形成する。

【0177】

エポキシ樹脂層表面にグラフトポリマーが形成されると、グラフトポリマー形成領域がめっき受容性領域となる。このため、本工程では、グラフトポリマー形成領域に選択的に無電解めっきを施すことで、導電膜、または導電性パターンを形成する。

20

【0178】

また、本発明の多層配線板の製造方法の(d')工程においては、無電解めっきを施した後に、更にグラフトポリマーパターンに応じた第2の導電性パターン及びバイアホールを形成し、該バイアホールにより、第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電気的に接続して導電経路を形成する。無電解めっきを施すことで、導電性パターンとして第1の導電性パターンが形成されると共にビアホール用開口部にも同時にめっきが施されることによりビアが形成され、第1の導電性パターンと第2の導電性パターンとの間を電気的に接続する導電経路が形成される。

【0179】

本工程で実施されるめっき処理は、銅めっき、ニッケルめっき等、金属の種類は特に限定されることなく、通常公知の無電解めっきを適用することができる。

30

【0180】

無電解めっき処理を施す方法としては、具体的には、グラフトポリマー鎖の存在領域(グラフトパターン)に無電解めっき触媒またはその前駆体を付与し、その後、無電解めっきを行い、パターン状に金属膜を形成する方法が挙げられる。

<無電解めっき触媒>

本工程において用いられる無電解めっき触媒とは、主に0価金属であり、Pd、Ag、Cu、Ni、Al、Fe、Coなどが挙げられる。本発明においては、特に、Pd、Agがその取り扱い性の良さ、触媒能の高さから好ましい。0価金属を前記グラフトパターン上(相互作用性領域)に固定する手法としては、例えば、グラフトパターン上のこれら無電解めっき触媒(前駆体)と相互作用する官能基(相互作用性基)と、相互作用するように荷電を調節した金属コロイドを、相互作用性領域に適用する手法が用いられる。一般に、金属コロイドは、荷電を持った界面活性剤又は荷電を持った保護剤が存在する溶液中において、金属イオンを還元することにより作製することができる。金属コロイドの電荷は、ここで使用される界面活性剤又は保護剤により調節することができ、このように電荷を調節した金属コロイドを、グラフトパターンが有する相互作用性基と相互作用させることで、グラフトパターン上に選択的に金属コロイド(無電解めっき触媒)を吸着させることができる。

40

【0181】

<無電解めっき触媒前駆体>

50

本工程において用いられる無電解めっき触媒前駆体とは、化学反応により無電解めっき触媒となりうるものであれば、特に制限なく使用することができる。主には上記無電解めっき触媒で用いた0価金属の金属イオンが用いられる。無電解めっき触媒前駆体である金属イオンは、還元反応により無電解めっき触媒である0価金属になる。無電解めっき触媒である金属イオンは、基材へ付与した後、無電解めっき浴への浸漬前に、別途還元反応により0価金属に変化させて無電解めっき触媒としてよいし、無電解めっき触媒前駆体のまま無電解めっき浴に浸漬し、無電解めっき浴中の還元剤により金属（無電解めっき触媒）に変化させてもよい。

【0182】

実際、無電解めっき前駆体である金属イオンは、金属塩の状態でグラフトパターンに付与して相互作用させる。使用される金属塩としては、適切な溶媒に溶解して、金属イオンと塩基（陰イオン）とに解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ （ M は、 n 価の金属原子を表す）などが挙げられる。金属イオンとしては、上記の金属塩が解離したものを好適に用いることができる。具体例としては、例えば、 Ag イオン、 Cu イオン、 Al イオン、 Ni イオン、 Co イオン、 Fe イオン、 Pd イオンが挙げられ、 Ag イオン、 Pd イオンが触媒能の点で好ましい。

【0183】

無電解めっき触媒である金属コロイド、或いは、無電解めっき前駆体である金属塩をグラフトパターン上に付与する方法としては、金属コロイドを適当な分散媒に分散、或いは、金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含む溶液を調製し、その溶液をグラフトパターンが存在する基板表面に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフトパターンを有する基板を浸漬すればよい。金属イオンを含有する溶液を接触させることで、前記グラフトパターン形成領域の相互作用性基に、イオン-イオン相互作用、または、双極性-イオン相互作用を利用して金属イオンを吸着させること、或いは、相互作用性領域に金属イオンを含浸させることができる。これら吸着或いは含浸を十分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は1～50質量%の範囲であることが好ましく、10～30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、1分～24時間程度であることが好ましく、5分～1時間程度であることがより好ましい。

【0184】

次に、グラフトポリマー形成領域に無電解めっき触媒（前駆体）が吸着された基板に無電解めっきを行うことで、前工程により得られたグラフトパターン上に該パターンにしたがった高密度の金属膜が形成され、第2の導電性パターンが得られる。その結果、形成された金属パターンは、優れた導電性と、エポキシ樹脂層との密着性が得られる。

【0185】

<無電解めっき>

無電解めっきとは、めっきとして析出させたい金属イオンを溶かした溶液を用いて、化学反応によって金属を析出させる操作のことをいう。

本工程における無電解めっきは、例えば、前記無電解めっき触媒がパターン状に付与された基板を水洗して余分な無電解めっき触媒（金属）を除去した後、無電解めっき浴に浸漬して行なう。使用される無電解めっき浴としては一般的に知られている無電解めっき浴を使用することができる。

【0186】

また、無電解めっき触媒がパターン状に付与された基板を、無電解めっき触媒前駆体がグラフトパターンに吸着又は含浸した状態で無電解めっき浴に浸漬する場合には、基板を水洗して余分な無電解めっき触媒前駆体（金属塩など）を除去した後、無電解めっき浴に浸漬する。この場合には、無電解めっき浴中において前駆体の還元と、それに引き続いて無電解めっきが行われる。この態様に用いられる無電解めっき浴としても、上記同様、一般的に知られている無電解めっき浴を使用することができる。

【0187】

一般的な無電解めっき浴の組成としては、１．めっき用の金属イオン、２．還元剤、３．金属イオンの安定性を向上させる添加剤（安定剤）が主に含まれている。このめっき浴には、これらに加えて、めっき浴の安定剤など公知の添加物が含まれていてもよい。

無電解めっき浴に用いられる金属の種類としては、銅、すず、鉛、ニッケル、金、パラジウム、ロジウムが知られており、中でも、導電性の観点からは、銅、金が特に好ましい。

また、上記金属に合わせて最適な還元剤、添加物がある。例えば、銅の無電解めっきの浴は、銅塩として $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 、還元剤として HCOH 、添加剤として銅イオンの安定剤であるEDTAやロッシェル塩などのキレート剤が含まれている。また、 CoNiP の無電解めっきに使用されるめっき浴には、その金属塩として硫酸コバルト、硫酸ニッケル、還元剤として次亜リン酸ナトリウム、錯化剤としてマロン酸ナトリウム、りんご酸ナトリウム、こはく酸ナトリウムが含まれている。また、パラジウムの無電解めっき浴は、金属イオンとして $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$ 、還元剤として NH_3 、 H_2NNH_2 、安定化剤としてEDTAが含まれている。これらのめっき浴には、上記成分以外の成分が入っているもよい。

【0188】

このようにして形成される金属膜の膜厚は、めっき浴の金属塩または金属イオン濃度、めっき浴への浸漬時間、或いは、めっき浴の温度などにより制御することができるが、導電性の観点からは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

また、めっき浴への浸漬時間としては、１分～３時間程度であることが好ましく、１分～１時間程度であることがより好ましい。

【0189】

〔電気めっき〕

本発明における無電解めっきの実施後に、電気めっき処理を行うことができる。即ち、無電解めっき処理を用いて金属膜を形成した場合、形成された金属膜を電極として、さらに電気めっきを行うことができる。これにより基板との密着性に優れた金属膜パターンをベースとして、そこに新たに任意の厚みをもつ金属膜を容易に形成することができる。この工程を付加することにより、パターン状の金属膜を目的に応じた厚みに形成しうするため、所望の特性を有する導電性パターンを形成することが可能となる。

本発明における電気めっきの方法としては、従来公知の方法を用いることができる。なお、本工程の電気めっきに用いられる金属としては、銅、クロム、鉛、ニッケル、金、銀、すず、亜鉛などが挙げられ、導電性の観点から、銅、金、銀が好ましく、銅がより好ましい。

【0190】

電気めっきにより得られる金属膜の膜厚については、用途に応じて異なるものであり、めっき浴中に含まれる金属濃度、浸漬時間、或いは、電流密度などを調整することでコントロールすることができる。なお、一般的な電気配線などに用いる場合の膜厚は、導電性の観点から、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

【0191】

本発明の多層配線板の製造方法によれば、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるエポキシ樹脂層に形成される第２の導電性パターンは、基材との密着性に優れたグラフトポリマーパターンを介して化学的に結合される。このため、絶縁材料層と第２の導電性パターンとの密着強度は、仮に絶縁基板やその上に設けられる絶縁材料層の平滑性が高い場合であっても実用上十分な値を示す。

【0192】

また、この工程では、前記（ｃ）工程で形成した穴（ビア）に導電性材料を埋め込み、導電性を付与することで、第２の導電性パターンと第１の導電性パターンとを電氣的に接続する導電経路を形成する処理も同時に行われる。ビア内部を導電性にするために、ビア

内部に導電材料を埋め込む方法をとればよい。この導電材料として、具体的には例えば、銅、ニッケル、クロム、チタン、アルミ、モリブデン、タングステン、亜鉛、錫、インジウム、金、銀、等の金属単体、またはこれらの合金（ニクロムなど）などの金属材料；ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子材料；グラファイト、導電性セラミックなどの非金属無機導電材料；等が挙げられる。

導電性材料を埋め込む方法としては、無電解めっき法あるいは塗布法が挙げられる。これらの方法をとる理由は、無電解めっき法や塗布法によれば、ビアの内面のような微細空間にも比較的均一かつ容易に導電性を形成することが可能であるためである。

例えば、ビアを前記金属材料で構成する場合には、特に好適には、触媒をビア内部に付与して、化学的な金属めっき法（無電解めっき法）を行う。この金属めっきはグラフト表面を金属めっき処理する際に同時に行うことが好適である。

10

【0193】

また、ビア内部を導電性高分子材料で構成する場合には、無電解めっき法や塗布法を採用する。無電解めっき法では、適切な酸化剤をビア内部に付与した後に、ピロールやチオフェンモノマーを含む溶液、例えば、ピロール溶液に、積層体を浸漬すればよい。塗布法では、ポリピロールやポリ1、4ジオキシチオフェンなどの導電性高分子を溶媒に溶解した溶液を用い、この溶液をグラフト層およびビア上に塗布すれば良い。

【0194】

また、ビア内部をグラファイトなどの非金属無機導電材料で構成する場合には、触媒を用いない無電解めっき法が好適に採用される。グラファイトめっきを例に挙げて説明すれば、ビアの表面を、前処理液で処理した後に、グラファイト分散液に積層体を浸漬すればよい。このプロセスに採用可能なグラファイトめっき液の代表例として、メック社のグラファイトめっき液であるダイレクトプレーティング（登録商標）が挙げられる。このグラファイトめっき液は、前処理液（メックSプロセス SP-6560）と、グラファイト分散液（メックSプロセス SP-6601）とがセットになったものである。

20

【0195】

その後、さらに3層以上の多層配線板を製造する場合には、前記第2の導電性パターン上に第2のエポキシ樹脂層を形成し、前記本発明の工程（a）乃至（d）を同様に繰り返すことにより3層以上の配線を有する多層配線板を形成することができる。

【0196】

なお、本発明にかかる多層配線板の製造方法では、より好ましくは、第2の導電性パターン、所望により設けられる第3の導電性パターンは、表面平滑なエポキシ樹脂層上に形成される。この場合、従来技術である粗面化された樹脂基板の表面に形成された無電解めっき金属層と比較して、本発明の多層配線板における第2、第3の回路層はより平滑な基板の上に密着性良好に形成される。そのため、本発明にかかる高精細導電性パターンの製造方法によれば、表面の凹凸による細線の乱れがなく、密着性に優れ、且つ、均一な特性を有する設計通りの良好な回路形状が得られる。

30

【0197】

また、本発明にかかる多層配線板の製造方法の一特徴点として、回路形成時の絶縁特性の確保が容易である点が挙げられる。すなわち、従来のセミアディティブ法では、絶縁基板の表面全体に無電解銅めっきや無電解銅めっき触媒を付着させるため、これらの金属が残留しやすいため、得られる配線板上の配線間絶縁性が低下しやすい。しかし、本発明にかかる製造方法では、絶縁基板の表面全体ではなく、配線に必要なパターンにのみに無電解銅めっきや無電解銅めっき触媒を付着させるため、パターン以外の本来絶縁部分に無電解銅めっきや触媒が残留するという上記問題は発生しない。従って、本発明にかかる配線板の製造方法では、基板との密着性に優れ、かつ絶縁性にも優れた高密度回路（配線）の形成が可能となる。

40

また、レジスト塗布やエッチングなどの複雑な工程を必要とせず、さらに、エッチング処理を行わずに高精細パターンが形成できるため、エッチング廃液の処理の必要がなく、環境的観点からも好ましい製造方法といえる。

50

【 0 1 9 8 】

また、本発明の導電膜形成方法、及び導電パターン形成方法によれば、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるエポキシ樹脂層上の全面に、またはエポキシ樹脂層上にパターン状にエネルギーを付与して活性点を発生させることによりグラフトポリマーを生成する。そして、このグラフトポリマー生成時には、エポキシ樹脂組成物に含まれる光重合開始剤が重合開始剤として機能する。このため、エポキシ樹脂層上に形成されるグラフトポリマーによる層またはグラフトポリマーパターンは、絶縁基材との密着性に優れたグラフトポリマーパターンを介して化学的に結合される。このため、導電膜及び導電性パターンの密着強度は、仮に絶縁基板の平滑性が高い場合であっても実用上十分な値を示す。

【実施例】

10

【 0 1 9 9 】

以下、実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り全て「質量部」を表す。

(実施例 1)

まず、サブトラクティブ法によりガラスエポキシ銅張積層板上に第 1 の回路層（第 1 の導電性パターン）を形成した。次いで、(a') この第 1 の回路層上に、以下に示す液状のエポキシ樹脂層形成材料をカーテンコーターにて塗布し、110 で、20 分間乾燥し、その後、170 の温度条件下において30分間で硬化して、厚さが45 μmのエポキシ樹脂層を形成した。なお、エポキシ樹脂層形成材料の成分組成は以下のとおりである。

20

【 0 2 0 0 】

(エポキシ樹脂層形成材料の組成)

(A) エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製、エピコート 806、エポキシ当量 167) : 16.7 質量部

(B) アミノトリアジンノボラック樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製フェノライト LA7052、不揮発分 62 質量%、不揮発分のフェノール性水酸基当量 120) : 6.6 質量部

(C) フェノキシ樹脂 (不揮発分 40 質量%、東都化成 (株)、FX293) : 30.5 質量部

(D) 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (和光純薬工業製) : 0.18 質量部

30

(E) シクロヘキサノン (和光純薬工業製) : 23 質量部

(F) 重合開始剤 A (重量平均分子量: 46000) : 3.5 質量部

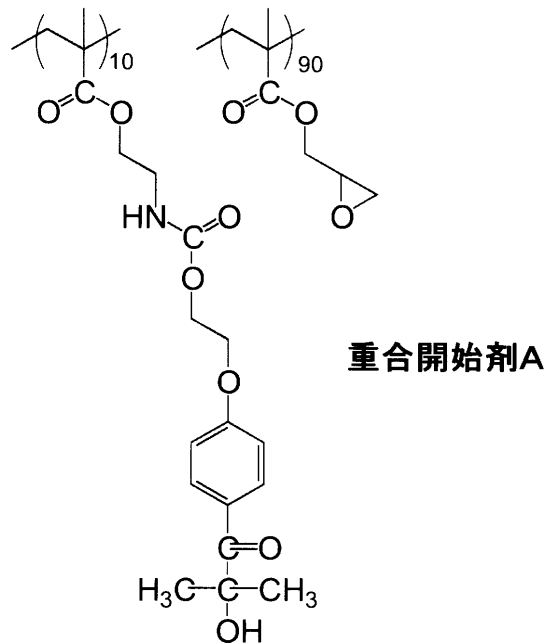
なお、重合開始剤 A は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含有される光重合開始剤に相当し、特開平 9 - 77891 に記載の方法で合成することができる。

【 0 2 0 1 】

また、重合開始材 A の、上記エポキシ樹脂層に含まれる全固形分に対する含有量は、9.5 質量%であった。

【 0 2 0 2 】

【化 3 4】



10

【 0 2 0 3 】

20

上記形成したエポキシ樹脂層の T_g は、175 であり、線膨張係数は、40 ppm であり、引張り破断伸びは9%であった。また、該エポキシ樹脂層の1GHzにおける誘電正接は0.025であり、1GHzにおける誘電率は3.0であった。

【 0 2 0 4 】

ガラス転移温度 T_g は、TMA法で求めた。方法としては試験片を5 /分の割合で昇温させ、熱分析装置にて厚さ方向の熱膨張量を測定し、温度と熱膨張量のグラフを作成した。ガラス転移点の前後の曲線に接線を引き、この接線の交点から T_g を求めた。

【 0 2 0 5 】

線膨張係数は、前記のエポキシ樹脂膜を幅4mm、長さ30mmの試験片を切り出して、評価サンプルとして、TA Instruments製装置(TMAQ400)にてチャック間15mm、昇温速度5 /分、荷重0.03N、25 ~ 250 の温度範囲で測定し、その結果から、 T_g 以下における線膨張係数()を求めた。

30

【 0 2 0 6 】

エポキシ樹脂の誘電率、誘電正接は、「第18回エレクトロニクス実装学会学術講演大会要旨集」、2004年、p189、に記載の方法に基づき、空洞共振器摂動法を利用した測定器(極薄シート用 r 、 \tan 測定器・システム、キーコム株式会社製)を用いて測定した。さらに、引張り破断伸びはテンシロン(型番RTM-50、株式会社オリエンテック製)を用い、クロスヘッドスピード10mm/min、チャック間50mm、サンプル幅4mm、室温(23度)及び湿度50%RH環境下で行った。破断するまで測定し、破断点における応力、伸びを求めた。

40

【 0 2 0 7 】

次に、前記(a)で形成したエポキシ樹脂層に、(c)炭酸ガスレーザーを用いてパイアホール形成用の開口を設けた。このときの加工条件は、パルス幅 15 / 12 / 5 μ S ショット数1 / 1 / 1(日立ビアメカニクス(株)製 レーザー加工機LCO-1B21)である。

(b)次に、エポキシ樹脂層表面に二重結合を有する高分子化合物を下記の条件で塗布した。

【 0 2 0 8 】

〔二重結合を有する高分子化合物の塗布〕

前記のようにして得られたエポキシ樹脂表面に二重結合性化合物としてアクリル基とカ

50

ルボキシル基とを有する、側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー（P - 1、下記合成例により得る）を含む水溶液をロッドバー # 6 で塗布し、100度1分乾燥することで2 μm 厚のグラフトポリマー前駆体層を設けた。

【0209】

重合性基を有する化合物（グラフト前駆体ポリマーの塗布）

< 塗布液組成物 1 >

・ 側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー（P - 1）	3 . 1 g
・ 水	24 . 6 g
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	12 . 3 g

【0210】

（側鎖に重合性基を有する親水性ポリマー（P - 1）の合成）

ポリアクリル酸（平均分子量25、000）18 g を、ジメチルアセトアミド（DMA C）300 g に溶解し、そこに、ハイドロキノン0.41 g と、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート19.4 g と、ジブチルチンジラウレート0.25 g と、を添加し、65℃、4時間反応させた。得られたポリマーの酸価は7.02 meq / g であった。その後、1 mol / l（1 N）の水酸化ナトリウム水溶液でカルボキシル基を中和し、酢酸エチルを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して、側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー18.4 g（P - 1）を得た。

【0211】

（露光によるグラフトポリマーの生成）

このようにして得られた基板表面に回路パターンに応じたマスクを密着させ、以下の条件で全面にエネルギーを付与し、エポキシ基板に直接結合するグラフトポリマーがパターン状に形成された材料を得た。

エネルギー付与は、アルゴン雰囲気下で、1500 W 高圧水銀灯（UVX - 02516 S1LP01、ウシオ電気（株）製、254 nm における光強度38 mW / cm²）を使用し、5分間全面に照射することにより実施した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。その後、5 wt % 重曹水に5分間浸漬した後、水洗した。

【0212】

（無電解めっき）

得られた基板を、硝酸銀（和光純薬製）1質量%の水溶液に1分浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、下記組成の無電解めっき浴にて、60℃で20分間無電解めっきを行った。

【0213】

< 無電解めっき浴の組成 >

・ 蒸留水	180 mL
・ 硫酸銅・5水塩	1.9 g
・ EDTA・2Na	5.6 g
・ NaOH	1.6 g
・ PEG1000	0.02 g
・ ホルマリン	1.0 g

【0214】

（電解めっき）

引き続き、下記組成の電解めっき浴にて、3 A / dm² の電流密度で20分間電気めっきを行い、厚さ8 μm の電解銅めっき層を形成し、150℃で60分間のアフターバークを行った。このようにして第2の回路層を得ることにより、多層プリント配線板を製造した。

この多層プリント基板においては、前記めっき処理によりビアホール用開口部内にも導電性回路が形成されていることが確認された。

【0215】

< 電気めっき浴の組成 >

10

20

30

40

50

・ 蒸留水	1 3 0 0 mL
・ 硫酸銅・5 水塩	1 3 3 g
・ 濃硫酸	3 4 0 g
・ 塩酸	0 . 2 5 mL
・ カッパ - グリーム P C M (メルテックス (株) 製)	9 mL

【 0 2 1 6 】

(実施例 2)

エポキシ樹脂層形成材料として下記の材料を用いた以外は実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

(エポキシ樹脂層形成材料の組成)

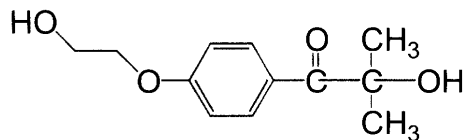
- (A) エポキシ樹脂 (日本化薬製、N C 3 0 0 0、エポキシ当量 2 7 5) 3 0 質量部
 (B) アミノトリアジンノボラック樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製フェノライト L A 7 0 5 2、不揮発分 6 2 質量%、不揮発分のフェノール性水酸基当量 1 2 0) : 7 . 1 質量部
 (C) フェノキシ樹脂 (不揮発分 3 5 質量%、東都化成 (株)、Y P - 5 0 E K 3 5) : 5 0 質量部
 (D) 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (和光純薬工業製) : 0 . 2 9 質量部
 (E) シクロヘキサノン (和光純薬工業製) : 4 0 質量部
 (F) I R G A C U R E 2 9 5 9 (チバスベシャルティケミカルズ) : 5 . 8 質量部

【 0 2 1 7 】

また、重合開始材としての上記 I R G A C U R E 2 9 5 9 の、該エポキシ樹脂層に含まれる全固形分に対する含有量は、1 0 質量%であった。

【 0 2 1 8 】

【 化 3 5 】



IRGACURE2959

【 0 2 1 9 】

上記実施例 2 において、形成したエポキシ樹脂層の T g は、1 7 0 であり、線膨張係数は、6 0 p p m であり、引張り破断伸びは 1 1 % であった。また、該エポキシ樹脂層の 1 G H z における誘電正接は 0 . 0 2 7 であり、1 G H z における誘電率は 3 . 0 であった。

なお、T g、線膨張係数、引張り破断伸び、誘電正接、及び誘電率は、実施例 1 と同様の測定方法及び測定条件において測定した。

【 0 2 2 0 】

(実施例 3)

エポキシ樹脂層形成材料として下記の材料を用いた以外は実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【 0 2 2 1 】

(エポキシ樹脂層形成材料の組成)

- (A) エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製、エピコート 8 0 7、エポキシ当量 1 7 0) : 1 6 . 7 質量部
 (B) アミノトリアジンノボラック樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製フェノライト L A 7 0 5 2、不揮発分 6 2 質量%、不揮発分のフェノール性水酸基当量 1 2 0) : 6 . 6 質量部
 (C) フェノキシ樹脂 (不揮発分 4 0 質量%、東都化成 (株)、F X 2 9 3) : 3 2 質量部

- (D) 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (和光純薬工業製) : 0 . 1 8 質量部
 (E) メチルエチルケトン (和光純薬工業製) : 6 0 質量部
 (F) 重合開始剤 B (重量平均分子量 : 3 5 0 0 0) : 6 質量部
 (G) 球形シリカ (平均粒径 1 μ m、アミノシラン処理) : 2 5 質量部

【 0 2 2 2 】

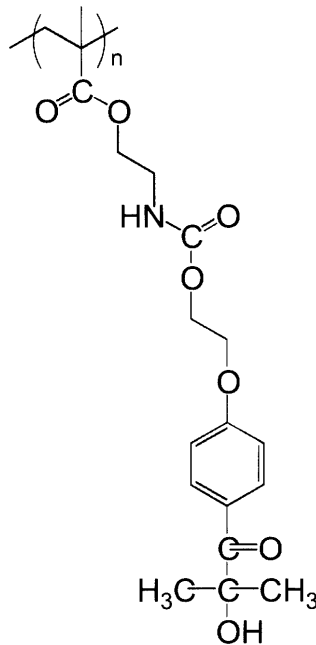
なお、重合開始剤 B は、特開平 9 - 7 7 8 9 1 に記載の方法で合成することができる。

また、重合開始剤 B の、該エポキシ樹脂層に含まれる全固形分に対する含有量は、
 9 . 3 質量 % であった。

【 0 2 2 3 】

【 化 3 6 】

10



重合開始剤B

20

【 0 2 2 4 】

30

上記実施例 3 において、形成したエポキシ樹脂層の T g は、1 7 2 であり、線膨張係数は、3 8 p p m であり、引張り破断伸びは 9 % であった。また、該エポキシ樹脂層の 1 G H z における誘電正接は 0 . 0 2 6 であり、1 G H z における誘電率は 3 . 0 であった。

なお、T g , 線膨張係数、引張り破断伸び、誘電正接、及び誘電率は、実施例 1 と同様の測定方法及び測定条件において測定した。

【 0 2 2 5 】

(実施例 4)

エポキシ樹脂層形成材料として下記の材料を用いた以外は実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

40

【 0 2 2 6 】

(エポキシ樹脂層形成材料の組成)

- (A) エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製、エピコート 8 0 6 、エポキシ当量 1 6 7) : 1 6 . 7 質量部
 (B) アミノトリアジンノボラック樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製フェノライト L A 7 0 5 2 、不揮発分 6 2 質量 % 、不揮発分のフェノール性水酸基当量 1 2 0) : 6 . 6 質量部
 (C) フェノキシ樹脂 (不揮発分 4 0 質量 % 、東都化成 (株) 、 F X 2 9 3) : 3 2 質量部
 (D) 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (和光純薬工業製) : 0 . 1 8 質量部

50

(E) シクロヘキサノン (和光純薬工業製) : 60 質量部
(F) 重合開始剤 A (重量平均分子量: 46000) : 6 質量部
(G) 球形シリカ (平均粒径 1 μm 、アミノシラン処理) : 25 質量部

【0227】

なお、重合開始剤 A の、該エポキシ樹脂層に含まれる全固形分に対する含有量は、9.3 質量%であった。

【0228】

上記実施例 4 において、形成したエポキシ樹脂層の T_g は、168 であり、線膨張係数は、37 ppm であり、引張り破断伸びは 9%であった。また、該エポキシ樹脂層の 1 GHz における誘電正接は 0.028 であり、1 GHz における誘電率は 3.1 であった。

10

なお、 T_g 、線膨張係数、引張り破断伸び、誘電正接、及び誘電率は、実施例 1 と同様の測定方法及び測定条件において測定した。

【0229】

(実施例 5)

ポリイミドフィルム (東レ・デュポン (株) 製、カプトン 500H、厚さ 128 μm) 上に、実施例 1 と同じ組成のエポキシ樹脂層形成材料を、コーティングバーを用いて塗布し、その後、170 の温度条件下において 30 分間で硬化して、厚さが 8 μm のエポキシ樹脂層を形成した。

【0230】

20

この実施例 5 において形成したエポキシ樹脂層の T_g は、173 であり、線膨張係数は、41 ppm であり、引張り破断伸びは 10%であった。また、該エポキシ樹脂層の 1 GHz における誘電正接は 0.026 であり、1 GHz における誘電率は 3.1 であった。

なお、 T_g 、線膨張係数、引張り破断伸び、誘電正接、及び誘電率は、実施例 1 と同様の測定方法及び測定条件において測定した。

【0231】

次に、エポキシ樹脂層表面に二重結合を有する高分子化合物を塗布した。二重結合を有する高分子化合物及び塗布方法は実施例 1 と同じである。

【0232】

30

〔露光によるグラフトポリマーの生成〕

このようにして得られた基板表面全面に以下の条件でエネルギーを付与し、エポキシ樹脂に直接結合するグラフトポリマーが形成された材料を得た。

エネルギー付与は、アルゴン雰囲気下で、1500 W 高圧水銀灯 (UVX-02516 S1LP01, ウシオ電気 (株) 製, 254 nm における光強度 38 mW/cm²) を使用し、5 分間全面に照射することにより実施した。光照射後、基板をイオン交換水でよく洗浄した。その後、5 wt% 重曹水に 5 分間浸漬した後、水洗した。

【0233】

(無電解めっき)

得られた基板を、硝酸銀 (和光純薬製) 1 質量%の水溶液に 1 分浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、実施例 1 と同じ組成の無電解めっき浴にて、60 で 20 分間無電解めっきを行った。

40

【0234】

(電解めっき)

引き続き、実施例 1 と同じ組成の電解めっき浴にて、3 A/dm² の電流密度で 20 分間電気めっきを行い、厚さ 8 μm の電解銅めっき層を形成し、100 で 60 分間のアフターバークを行った。このようにして導電膜を形成した。

【0235】

(実施例 6)

エポキシ樹脂層形成材料として下記の材料を用いた以外は実施例 5 と同様にして導電膜

50

を作製した。

【 0 2 3 6 】

(エポキシ樹脂層形成材料の組成)

- (A) 重合開始剤 A (エポキシ樹脂、重量平均分子量：4 6 0 0 0) : 2 質量部
 (B) ビスフェノール F (東京化成工業製) : 2 . 4 質量部
 (C) メチルエチルケトン (和光純薬工業製) : 1 5 . 6 質量部
 (D) 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (和光純薬工業製) : 0 . 0 2 質量部

【 0 2 3 7 】

上記実施例 6 におけるエポキシ樹脂層の膜厚は約 3 μm であった。また、形成したエポキシ樹脂層の T g は、1 5 1 であり、線膨張係数は、7 7 p p m であり、引張り破断伸びは 6 % であった。また、該エポキシ樹脂層の 1 G H z における誘電正接は 0 . 0 2 8 であり、1 G H z における誘電率は 3 . 3 であった。

なお、T g , 線膨張係数、引張り破断伸び、誘電正接、及び誘電率は、実施例 1 と同様の測定方法及び測定条件において測定した。

【 0 2 3 8 】

(実施例 7)

エポキシ樹脂層形成材料として下記の材料を用いた以外は実施例 5 と同様にして導電膜を作製した。

【 0 2 3 9 】

(エポキシ樹脂層形成材料の組成)

- (A) 重合開始剤 A (エポキシ樹脂、重量平均分子量：4 6 0 0 0) : 2 質量部
 (B) 4,4' - ジアミノジフェニルスルホン (東京化成工業製) : 2 . 4 質量部
 (C) メチルエチルケトン (和光純薬工業製) : 1 5 . 6 質量部
 (D) 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (和光純薬工業製) : 0 . 0 2 質量部

【 0 2 4 0 】

この実施例 7 において作製したエポキシ樹脂層の膜厚は約 3 μm であった。また、形成したエポキシ樹脂層の T g は、1 5 6 であり、線膨張係数は、7 0 p p m であり、引張り破断伸びは 7 % であった。また、該エポキシ樹脂層の 1 G H z における誘電正接は 0 . 0 2 7 であり、1 G H z における誘電率は 3 . 4 であった。なお、T g , 線膨張係数、引張り破断伸び、誘電正接、及び誘電率は、実施例 1 と同様の測定方法及び測定条件において測定した。

【 0 2 4 1 】

(実施例 8)

ポリイミドフィルム (東レ・デュポン (株) 製、カプトン 5 0 0 H、厚さ 1 2 8 μm) 上に、実施例 1 と同じ組成のエポキシ樹脂層形成材料をコーティングバーを用いて塗布し、その後、1 7 0 の温度条件下において 3 0 分間で硬化して、厚さが 8 μm のエポキシ樹脂層を形成した。次に、エポキシ樹脂層表面に二重結合を有する高分子化合物を塗布した。二重結合を有する高分子化合物及び塗布方法は実施例 1 と同じである。

【 0 2 4 2 】

〔露光によるグラフトポリマーの生成〕

このようにして得られた基板表面に回路パターンに応じたマスクを密着させ、以下の条件で全面にエネルギーを付与し、エポキシ樹脂に直接結合するグラフトポリマーがパターン状に形成された材料を得た。

エネルギー付与は、アルゴン雰囲気下で、1 5 0 0 W 高圧水銀灯 (U V X - 0 2 5 1 6 S 1 L P 0 1 , ウシオ電気 (株) 製, 2 5 4 n m における光強度 3 8 m W / c m 2) を使用し、5 分間全面に照射することにより実施した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。その後、5 w t % 重曹水に 5 分間浸漬した後、水洗した。

【 0 2 4 3 】

(無電解めっき)

得られた基板を、硝酸銀 (和光純薬製) 1 質量 % の水溶液に 1 分浸漬した後、蒸留水で

10

20

30

40

50

洗浄した。その後、実施例 1 と同じ組成の無電解めっき浴にて、60 で 120 分間無電解めっきを行い、厚さ 8 μ m の銅めっき層を形成した。次いで、100 で 60 分間のアフターバークを行った。このようにして導電性パターンを作製した。

【0244】

(比較例 1)

重合開始剤 A を添加しない以外は、実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0245】

(比較例 2)

重合開始剤 (IRGACURE 2959) を添加しない以外は、実施例 2 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0246】

(比較例 3)

重合開始剤 A を添加しない以外は、実施例 5 と同様にして導電膜を作製した。

【0247】

(比較例 4)

重合開始剤 A を添加しない以外は、実施例 8 と同様にして導電性パターンを作製した。

【0248】

このようにして得られた実施例 1 ～実施例 8 及び比較例 1 ～比較例 4 の導電膜、導電性パターン、多層プリント配線板について、導電膜、及び導電性パターンの剥離強度及び表面抵抗値を測定した。

剥離強度はテンシロン (型番 RTM-100、株式会社オリエンテック製) により、JIS C 6481 に準拠して、導体 (導電性パターン) の剥離強度 (Max 値、Min 値、Ave 値) を測定し、最大値と最小値の平均値を、導体の剥離強度とした。

表面抵抗値は、JIS K 7194 に準拠し、表面抵抗計 (ロレスタ-E P、型番 MCP-T360、三菱化学社 (株) 社製) を用いて四探針法により測定した。測定結果を表 2 に示す。

【0249】

【表 2】

	剥離強度 (kN/m)	表面抵抗値 (Ω/\square)
実施例 1	0.8	1.9×10^{-3}
実施例 2	0.6	2.0×10^{-3}
実施例 3	0.8	1.8×10^{-3}
実施例 4	0.9	2.1×10^{-3}
実施例 5	1.0	1.8×10^{-3}
実施例 6	0.8	1.9×10^{-3}
実施例 7	0.8	1.9×10^{-3}
実施例 8	0.7	2.1×10^{-3}
比較例 1	0.2	4.5×10^{-3}
比較例 2	0.1	5.0×10^{-3}
比較例 3	0.2	4.3×10^{-3}
比較例 4	0.1	5.1×10^{-3}

【0250】

表 2 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ～実施例 8 において作製した多層プリン

ト配線板、導電膜、及び導電性パターンは、重合開始剤を添加しない比較例 1 ~ 4 に比べて形成された導体または導電性パターンの剥離強度が高く、且つ、導電層の導電性に優れていることがわかった。なお、本発明の多層プリント配線板は、いずれも、バイアホールを介した導体間の電氣的な接続信頼性が高いことも確認された。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
G 0 3 F	7/38	(2006.01)	G 0 3 F 7/031
			G 0 3 F 7/38 5 1 2
			G 0 3 F 7/38 5 0 1

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 7 7 8 9 1 (J P , A)
 特開平 0 6 - 2 6 0 7 6 3 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 8 6 7 2 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 6 5 8 2 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 7 2 9 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H 0 5 K 3 / 3 8
 C 0 8 G 5 9 / 6 8
 G 0 3 F 7 / 0 3 1
 G 0 3 F 7 / 0 3 8
 G 0 3 F 7 / 3 8
 H 0 5 K 3 / 4 6