

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4023873号
(P4023873)

(45) 発行日 平成19年12月19日(2007.12.19)

(24) 登録日 平成19年10月12日(2007.10.12)

(51) Int. Cl.		F I			
H05K	1/03	(2006.01)	H05K	1/03	G10S
H05K	3/18	(2006.01)	H05K	3/18	E
			H05K	3/18	B

請求項の数 5 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-170663 (22) 出願日 平成9年6月26日(1997.6.26) (65) 公開番号 特開平11-12504 (43) 公開日 平成11年1月19日(1999.1.19) 審査請求日 平成16年6月24日(2004.6.24)</p>	<p>(73) 特許権者 000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100086276 弁理士 吉田 維夫 (74) 代理人 100088269 弁理士 戸田 利雄 (74) 代理人 100082898 弁理士 西山 雅也 (72) 発明者 中川 香苗 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 無電解めっき可能な樹脂絶縁層用組成物及びそれを用いた配線基板製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理基板上に樹脂材料で樹脂絶縁層を形成しそしてこの上にめっきにより導体回路層を形成して配線基板を製造する方法であって、

カルボン酸型、アゾ型、ポリアミン型、ポリイミン型、アルコール性もしくはフェノール性のヒドロキシル型、又は - ジケトン型の配位子からなるキレート配位子を含有する高分子化合物を含有している樹脂絶縁層用組成物を用いて、被処理基板上に皮膜を形成し

この皮膜の未硬化又は半硬化の状態、当該皮膜表面のキレート配位子に、めっきしようとする金属のイオン、又はこのめっきしようとする金属の析出を促進する触媒となる金属のイオンを捕捉させ、次いで当該皮膜を硬化させて絶縁層を形成し、

そしてこの絶縁層上に無電解めっきによりめっきを析出させることを特徴とする配線基板製造方法。

【請求項2】

被処理基板上に樹脂材料で樹脂絶縁層を形成しそしてこの上にめっきにより導体回路層を形成して配線基板を製造する方法であって、

めっきしようとする金属のイオン、又はこのめっきしようとする金属の析出を促進する触媒となる金属のイオンを捕捉する能力のあるキレート配位子を含有する高分子化合物を含有している樹脂絶縁層用組成物を用いて、被処理基板上に皮膜を形成し、

この皮膜の未硬化又は半硬化の状態、当該皮膜表面のキレート配位子に上記金属のイ

10

20

オンを捕捉させ、次いで当該皮膜を硬化させて絶縁層を形成し、

そしてこの絶縁層上に無電解めっきによりめっきを析出させることを特徴とする配線基板製造方法。

【請求項3】

前記皮膜の硬化を光と熱の一方又は両方の作用による架橋及び重合により行う、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記めっきしようとする金属が銅である、請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

前記めっきしようとする金属の析出を促進する触媒となる金属がニッケル、コバルト、錫、パラジウム、銀又は金である、請求項4に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は無電解めっきを可能にする樹脂絶縁層用組成物、及びそれを用いた配線基板の製造方法に関する。より詳しく言えば、本発明の樹脂絶縁層用組成物はその組成物の硬化物上に直接無電解めっき皮膜を形成できる組成物であり、この組成物はプリント配線基板、特に高周波回路用プリント配線基板や高密度多層プリント配線基板等のための絶縁材料として特に有用である。

【0002】

20

【従来の技術】

例えば高密度多層プリント配線基板には、導体回路層と樹脂絶縁層を交互に積み上げ、内・外装回路を接続、導通させてなるビルドアップ多層配線基板がある。このビルドアップ配線基板のパターン形成方法としては、現在サブトラクティブ法が主流になっている。このサブトラクティブ法では、銅張コア基板の銅箔をエッチングして内装配線とし、その上に液状感光性樹脂を塗布、乾燥し、樹脂面に接触させたマスクを介して露光後、現像してパターンを形成し、このパターン化した樹脂を加熱により硬化させて樹脂絶縁層を形成してから、この樹脂絶縁層の上に導体回路層を形成している。そしてこの一連の工程を繰り返すことで、必要な数の樹脂絶縁層及び導体回路層の積み上げを行っている。

【0003】

30

樹脂絶縁層上に導体層を形成するには、通常、めっき法が用いられている。ところが、樹脂「絶縁」層は文字通り非伝導体であるから、その上にめっきするためには樹脂層表面を導電性にしなくてはならない。そしてこの樹脂層表面を導電性にする際に、触媒化と呼ばれる手法が用いられている。

【0004】

樹脂層表面を触媒化するのにもっとも広く使用される手段は、塩化錫及び塩化パラジウムを使用して、樹脂層表面に金属パラジウム粒子の層を形成する方法である。この場合、まず樹脂層表面を過マンガン酸等の酸化剤で浸食し、直径2～5 μm程度の穴を表面全体に形成する。この処理は、樹脂層表面の「粗化」として知られている。この粗化により形成した穴は、後にめっきがそこに入り込むことによりめっき皮膜が樹脂に食いついた状態になり（アンカー効果）、樹脂層とめっき皮膜との密着力を強くする働きをする。次いで、この粗化表面に、無電解めっきのための触媒となるパラジウム核を析出させて樹脂層表面を触媒化する。こうして表面を触媒化した樹脂層を無電解めっき液に浸漬して、薄い導電性皮膜層を形成させる。その後、所望の厚さの導体層を形成するために、今度は電気めっきを行って、導体層の形成を完了する。

40

【0005】

このような、樹脂絶縁層をめっきするために触媒化する方法は確立しており、だいたいにおいて好適である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

50

しかしながら、このような樹脂絶縁層を粗化・触媒化し、めっきして導体層を形成する方法は多段階工程を必要とするのが難点である。その上、このような従来の方法による場合、樹脂絶縁層と導体層の適切な密着力を得るために必ず樹脂層表面に2～5 μm径の穴を全面に形成しなければならず、これは、特に信号がGHz以上と高周波信号になった場合、抵抗として効いてきてしまうため、高周波回路においては伝送線路としての導体損のもとになる。更に、樹脂層表面に形成される穴の2～5 μmという直径は、その樹脂層の上に形成する導体パターンの微細化にとって障害となりかねない。従って、多層配線基板を安価に製造できることで知られる従来のサブトラクティブ法は、工程数が多くて手間がかかる上に、高周波回路用の配線基板には適用できず、また導体パターンの微細化に適応することもできない。

10

【0007】

本発明は、少ない工程で樹脂絶縁層上に導体層を形成するのを可能にし、且つ高周波回路用配線基板や微細な導体パターンの配線基板の製造を可能にする、直接の無電解めっきが可能な樹脂絶縁層用組成物を提供すること、またその組成物を用いて配線基板を製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の直接の無電解めっきが可能な樹脂絶縁層用組成物は、形成した絶縁層上に、カルボン酸型、アゾ型、ポリアミン型、ポリイミン型、アルコール性もしくはフェノール性のヒドロキシル型、又は - ジケトン型の配位子からなるキレート配位子を含有する高分子化合物を含有していることを特徴とし、あるいは、形成した絶縁層上にめっきしようとする金属のイオン、又はこのめっきしようとする金属の析出を促進する触媒となる金属のイオンを補足する能力のあるキレート配位子を含有する高分子化合物を含有していることを特徴とする。この組成物は、感光性もしくは熱硬化性の組成物でよく、あるいは感光性と熱硬化性の両方の性質を兼ね備えた組成物でもよい。

20

【0009】

本発明の配線基板製造方法は、被処理基板上に樹脂材料で樹脂絶縁層を形成しそしてこの上にめっきにより導体回路層を形成して配線基板を製造する方法であって、形成した絶縁層上に、カルボン酸型、アゾ型、ポリアミン型、ポリイミン型、アルコール性もしくはフェノール性のヒドロキシル型、又は - ジケトン型の配位子からなるキレート配位子を含有する高分子化合物を含有している樹脂絶縁層用組成物を用いて、被処理基板上に皮膜を形成し、この皮膜の未硬化又は半硬化の状態、当該皮膜表面のキレート配位子に上記金属のイオンを補足させ、次いで当該皮膜を硬化させて絶縁層を形成し、そしてこの絶縁層上に無電解めっきによりめっきを析出させることを特徴とし、あるいは、形成した絶縁層上にめっきしようとする金属のイオン、又はこのめっきしようとする金属の析出を促進する触媒となる金属のイオンを補足する能力のあるキレート配位子を含有する高分子化合物を含有している樹脂絶縁層用組成物を用いて、被処理基板上に皮膜を形成し、この皮膜の未硬化又は半硬化の状態、当該皮膜表面のキレート配位子に上記金属のイオンを補足させ、次いで当該皮膜を硬化させて絶縁層を形成し、そしてこの絶縁層上に無電解めっきによりめっきを析出させることを特徴とする。

30

40

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂絶縁層用組成物は、それを用いて形成した絶縁層上に直接無電解めっきにより所望の金属皮膜を形成するのを可能にするものである。こうして無電解めっきにより形成した金属皮膜の上には、必要な厚みのめっきを電気めっきにより析出させることができる。

【0011】

形成した絶縁層上にめっきすべき金属のイオン、又はこのめっきすべき金属の析出を促進する触媒となる金属のイオンを補足する能力のあるキレート配位子を含有する高分子化合物は、キレート配位子が所定の金属のイオンを補足することで、めっきすべき金属が無電

50

解めつきで絶縁層上に直接析出するのを可能にする。キレート配位子がめつきすべき金属のイオンを直接補足する場合にも、あるいはめつきすべき金属の析出を促進する触媒となる金属のイオンを補足する場合にも、無電解めつきの際に、めつきされる金属はキレート配位子に補足された金属を核として析出を続け、皮膜を形成することができる。従って、この高分子化合物は、絶縁層を形成する本発明の樹脂組成物の主要成分であることが望ましい。

【0012】

めつきに用いる金属の代表例は銅(Cu)である。とは言え、めつきに用いる金属はもちろんこれに限定されるものではない。本発明では、絶縁層を形成する組成物の主要成分である高分子化合物に、このめつきに用いる金属のイオンを補足する能力を有するキレート配位子を含有させておくことで、絶縁層形成後に従来のようにその表面の粗化も触媒化も行う必要なしに、絶縁層上に無電解めつきにより直接めつきを施すことが可能になる。

10

【0013】

絶縁層材料となる高分子化合物の種類によっては、それに含有させることができるキレート配位子がめつきしようとする金属のイオンを必ずしも補足しやすとは限らない場合がある。このような場合には、めつきしようとする金属の析出を促進する触媒となる金属のイオンを補足する能力のあるキレート配位子を用いることができる。めつきしようとする金属が銅の場合、その析出の促進に有効な触媒となる金属イオンとして、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ag^+ 、 Au^+ などを挙げるができる。

【0014】

キレート配位子としては、めつきする金属のイオン、もしくは触媒となる金属のイオンを捕捉する能力が必要とされるが、更に、絶縁材料としての樹脂の特性、例えば耐薬品性、耐熱性、あるいは絶縁層のパターン化のための解像性等をできるだけ損なわないものでなければならない。例として、アルカリ性水溶液での現像が可能な組成物について言えば、イミノ二酢酸に代表されるようなカルボン酸型、アゾ型、ポリアミン又はポリイミン型、アルコール性又はフェノール性のヒドロキシル型、 β -ジケトン型などの配位子が親水性であり、適切であると考えられる。言うまでもなく、高分子化合物に導入し得る配位子はこれらに限定されるものではない。

20

【0015】

先に説明したように、キレート配位子は組成物の主要成分である高分子化合物に導入するのが望ましく、より具体的に言えば本発明の組成物の主要成分であるプレポリマーに導入するので適当である。主要成分のプレポリマーに導入するのが困難であるか、もしくは導入により樹脂の特性が著しく損なわれるおそれのある場合は、他のポリマー成分のプレポリマーに導入したものをを用いてもよい。キレート配位子を導入したプレポリマーは、その繰り返し単位に少なくとも1つのキレート配位子を含有していることが望ましい。キレート配位子を導入したコポリマーの使用も可能であり、この場合は、キレート配位子は複数の構成繰り返し単位のうちの少なくとも一つに導入される。

30

【0016】

本発明の組成物は、上述のキレート配位子を含有した高分子化合物(プレポリマー)のほか、その硬化を促進する硬化剤や、硬化反応を開始させるための重合開始剤等を始めとして、被処理基板上に絶縁層を形成するのに使用される樹脂組成物において一般に用いられるこのほかの成分を随意に含有することができる。絶縁層を形成するのに用いられる高分子化合物も、硬化剤、開始剤やその他の成分も、当該技術の分野において広く知られたものであり、それらについてここで詳しく説明するには及ばない。

40

【0017】

本発明の組成物を使って被処理基板上に形成した皮膜表面のキレート配位子に金属イオンを補足させるのは、組成物に含まれる樹脂成分の高分子化合物が完全に硬化する以前に、すなわち形成した皮膜が未硬化又は半硬化の状態にある間に、行わなくてはならない。と言うのは、形成した皮膜の光あるいは熱による架橋、重合反応が進むに従って、皮膜表面のキレート配位子への金属イオンの吸着量は著しく減少してしまうためである。

50

【0018】

従って、キレート配位子への金属イオンの捕捉（錯形成）は、本発明の樹脂絶縁層用組成物の形態が液状で溶剤型の場合には、組成物を基材（被処理基板）上に塗布し、溶剤を除去することを目的とした乾燥後、もしくは露光・現像によるパターン形成後に行うことが必要であり、組成物が液状で非溶剤型の場合には、基材上に塗布後、もしくは露光・現像によるパターン形成後に行うことが必要であり、そして組成物がドライフィルムの場合には、基材上にラミネート後、もしくは露光・現像によるパターン形成後に行うことが必要である。このとき、樹脂組成物の硬化（液状の場合においては主として熱硬化、ドライフィルムの場合には主として光硬化）はある程度まで進んでいることを妨げるものではないが、皮膜表面における硬化の程度はいずれの場合も50%以下であるのが好ましい。

10

【0019】

被処理基板上に形成した皮膜表面に金属イオンを吸着せしめてキレート配位子に金属イオンを捕捉させるのには、どのような方法を採用してもよい。一般的には、目的の金属イオンが溶解し、キレート結合を形成するために適したpHに調整した水溶液に、皮膜を形成した被処理基板を錯平衡に達するまで浸漬する。浸漬する時間は高分子化合物が含有しているキレート配位子、皮膜表面の硬化程度で違いがあるが、一般には数分～数十分である。

【0020】

皮膜表面が、キレート結合を形成することにより、無電解めっきする金属のイオン、もしくは触媒となる金属イオンを捕捉した後は、皮膜を光又は熱により十分に硬化させた後に、通常の無電解めっき浴により、導電性皮膜層を形成することができる。絶縁層表面に錯形成して捕捉された金属を核として成長するめっき膜は、絶縁層に対する密着力が十分強いため、絶縁層表面の粗化・触媒化を必要とすることなく十分な密着性を備えた無電解めっき膜を形成することが可能になる。こうして無電解めっきにより導電性被膜層を形成後は、通常の電気めっきにより所望の厚さの導体膜を容易に形成することができる。

20

【0021】

このように、本発明によれば、樹脂絶縁層表面の粗化・触媒化処理を省いて、絶縁層上に直接無電解めっきにより金属被膜を形成することができるため、高周波回路用配線基板や、導体パターンの微細な配線基板の製造が可能になる。とは言え、本発明を適用して製造できる配線基板はそれらに限定されず、樹脂絶縁層の形成とめっきによる導体層の形成を伴う方法で製造される、例えばプリント配線基板やマザーボード等を含めた、あらゆる配線基板が対象となる。

30

【0022】

【実施例】

次に、本発明を更に具体的に説明するために実施例を挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

これらの実施例では、ビルドアップ用感光性絶縁材料に対し本発明の適用を試みた。

【0023】

〔実施例1〕

イミノ二酢酸基を繰返し単位当たり1基含有したノボラック型フェノール樹脂（この樹脂は関東化学社より入手した）を50重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成社製）を30重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（光開始剤）を20重量部、イルガキュア907（チバガイギー社製の硬化剤）を2重量部、トリフェニルホスフィン（熱重合開始剤）を1重量部、エチルセロブアセテート（希釈剤）を10重量部、そしてシアニンググリーン（着色剤）を1重量部、それぞれ秤量して、ロールミルで混練してビルドアップ用絶縁材組成物を調製した。次いで、これを銅箔上にブレードコートにより30 μ mの厚さに塗布して皮膜を形成した。

40

【0024】

その後、皮膜を80 $^{\circ}$ で20分乾燥し、波長365nmでの光強度が50mW/cm²の紫外線を所望のパターンで30秒間露光して、皮膜を半硬化させた。この処理を概念的に

50

説明する図を図 1 に示す。次いで液温 30 の 2%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像（圧 1 kg/cm²、60 秒間）した。こうしてパターン化した皮膜を、1 mol/l の Cu²⁺ イオンを含有する pH 約 5.5 の水溶液に 1 時間浸漬して表面のキレート配位子に Cu²⁺ イオンを捕捉させ、そして更にこの皮膜表面に上記の紫外線を 1000 mJ 照射して光硬化させた。この処理を概念的に説明する図を図 2 に示す。続いて、皮膜を 180 で 1 時間加熱硬化させて、絶縁層を形成した。この処理を概念的に説明する図を図 3 に示す。

【0025】

こうして絶縁層を形成した銅箔を、その後シブレイ社製クリーナーコンディショナー 211 溶液（45 ）に 5 分浸漬して脱脂処理を行い、同社製無電解銅めっき液キューポジット銅めっき液 328 L に室温で 30 分浸漬したところ、銅めっき膜の形成が確認された。

10

【0026】**〔実施例 2〕**

実施例 1 で用いたノボラック型フェノール樹脂に導入したキレート配位子を -ジケトン型のもの（このキレート配位子を導入した樹脂も関東化学社より入手した）に代えたことを除き、実施例 1 を繰返したところ、同様に銅めっき膜の形成が認められた。

【0027】**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明の組成物を用いれば、従来のサブトラクティブ法において不可欠であった無電解めっきに先立つ煩雑な粗化・触媒化処理を省いて、絶縁層上に直接無電解めっきにより金属被膜を形成することが可能になる。また、このように絶縁層表面の粗化を省くことにより、高周波回路用配線基板や、導体パターンの微細な配線基板の製造が可能になる。

20

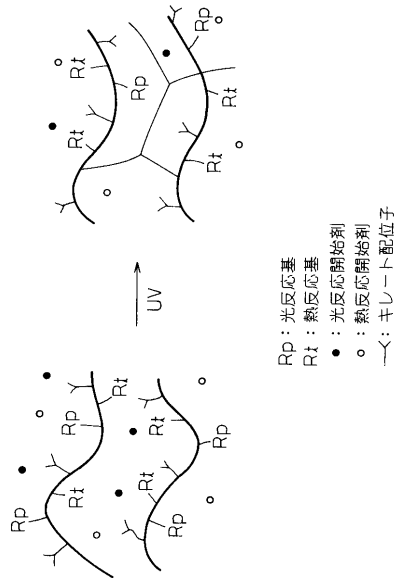
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 の処理を概念的に説明する第一の図である。

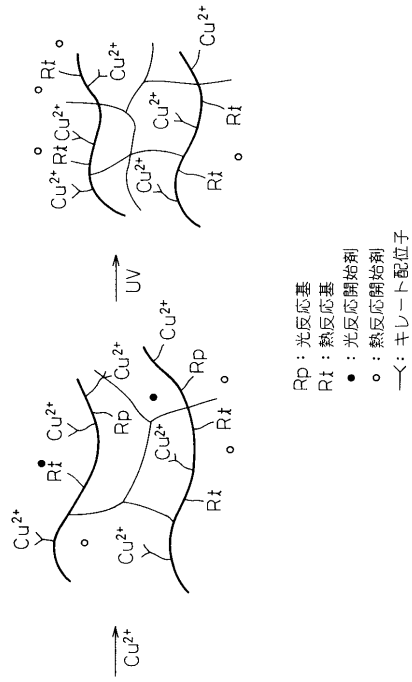
【図 2】実施例 1 の処理を概念的に説明する第二の図である。

【図 3】実施例 1 の処理を概念的に説明する第三の図である。

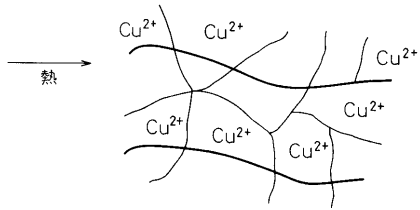
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

審査官 森林 克郎

(56)参考文献 特開昭50-140860(JP,A)
特開昭50-141535(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05K1/03
H05K3/18