

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191555.2

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1090891C

[22] 申请日 1996. 10. 23

[21] 申请号 96191555.2

[30] 优先权

[32] 1995. 10. 23 [33] JP [31] 273928/95

[32] 1995. 11. 10 [33] JP [31] 317469/95

[32] 1996. 6. 24 [33] JP [31] 163402/96

[86] 国际申请 PCT/JP96/03088 1996. 10. 23

[87] 国际公布 WO97/16056 日 1997. 5. 1

[85] 进入国家阶段日期 1997. 7. 23

[73] 专利权人 揖斐电株式会社

地址 日本岐阜县

[72] 发明人 川村洋一郎 村瀬英树 浅井元雄

[56] 参考文献

US 5055321 1991. 10. 8 C23C26/00

US 5227012 1993. 7. 13 C23F1/00

审查员 刘名华

[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

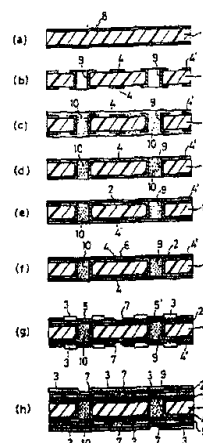
代理人 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 多层印刷电路板的制造方法及其制成的
的多层印刷电路板

[57] 摘要

作为提出树脂填料的目的,适合填充于布线基板的表面上形成的凹进部分或基板中形成的通孔内的无溶剂树脂填料和通过使填充该树脂填料的基板表面变光滑获得的具有极好安全性的组合多层印刷电路板结构,本发明提出了一种填充于布线基板的表面上形成的凹进部分或基板中形成的通孔内的无溶剂树脂填料和使用此树脂填料的组合多层印刷电路板,所述填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分和咪唑固化剂作为固化剂和若必要无机颗粒作为添加剂组分。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 多层印刷电路板的制造方法，包括以下步骤：

(1) 将无溶剂树脂填料涂于并填充于在布线基板的表面上形成的凹进部分或基板上形成的通路孔上，其中所述的无溶剂树脂填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分和咪唑固化剂作为固化剂；

(2) 固化步骤(1)中填充的树脂填料；

(3) 将步骤(2)中固化的树脂填料的表面部分抛光，使包括通路孔的周边部分在内的导体布线和通孔的周连部分暴露出来，并使基板表面变光滑；

(4) 形成层间绝缘层；和

(5) 在层间绝缘层的表面上形成导体布线。

2. 多层印刷电路板的制造方法，包括以下步骤：

(1) 将无溶剂树脂填料涂于并填充于在布线基板的表面上形成的凹进部分或基板上形成的通路孔上，其中所述的无溶剂树脂填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分和咪唑固化剂作为固化剂和无机颗粒作为添加剂组分；

(2) 固化步骤(1)中填充的树脂填料；

(3) 将步骤(2)中固化的树脂填料的表面部分抛光，使包括通路孔的周边部分在内的导体布线和通孔的周边部分暴露出来，并使基板表面变光滑；

(4) 形成层间绝缘层；和

(5) 在层间绝缘层的表面上形成导体布线。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中所述双酚型环氧树脂为双酚F-型环氧树脂。

4. 根据权利要求1或2的方法，其中所述树脂填料的粘度在 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时为 $30-100\text{Pas}$ 。

5. 根据权利要求2的方法，其中所述无机颗粒的平均粒径为 $0.1-5.0\mu\text{m}$ 。

6. 多层印刷电路板，它是通过在带有导体布线或通孔的布线基板上交替层压层间绝缘层与布线层和经在层间绝缘层中形成的通路孔电连接布线层而制造的，其中在布线基板表面上形成的凹进部分中或在基板中形成的通孔中填充无溶剂树脂填料，该树脂填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分和咪唑固化剂作为固化剂。

7. 多层印刷电路板，它是通过在带有导体布线或通孔的布线基板上交替层压层间绝缘层与布线层和经在层间绝缘层中形成的通路孔电连接布线层而制造的，其中在布线基板表面上形成的凹进部分中或在基板中形成的通孔中填充无溶剂树脂填料，该树脂填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分，咪唑固化剂作为固化剂和无机颗粒作为添加剂组分。
8. 根据权利要求 6 或 7 的多层印刷电路板，其中在通孔内壁的导线表面上形成粗糙层。

多层印刷电路板的制造方法及其制成的多层印刷电路板

技术领域

本发明涉及一种树脂填料和一种多层印刷电路板，更具体地，本发明提出了一种具有很多优点的树脂填料，所属优点是耐化学性极好、不会造成层间剥离并可防止因冷热骤变出现的破裂和剥离，提出了通过将这种树脂填充入在基板表面上形成的凹进部分中或在基板中形成的通孔内（以使基板表面变光滑）制得的具有极好安全性的多层印刷电路板。

背景技术

最近，注意到为满足高致密性需求，将所谓组合多层印刷电路板用作多层印刷电路板。组合多层印刷电路板通过例如 JP-B-4-55555 中描述的方法制造。按照这种方法，首先将由用于化学镀的光敏粘合剂组成的未固化树脂绝缘材料通过辊涂机或类似设备涂于芯基板上，干燥，暴露于光下然后显影形成具有用于通路孔（viahole）的开孔的层间绝缘层。接着，将层间绝缘层的表面通过用氧化剂或类似物处理使其变粗糙，然后在变粗糙的表面上形成抗镀涂层，随后将未形成抗镀涂层的部分进行化学镀以形成包括通路孔的导体布线图形。这是一种通过重复这些步骤数次生产组合印刷电路板的方法。

在这种生产组合多层印刷电路板的方法中，导体布线或通孔形成于芯基板中。导体布线通过腐蚀由组合方法连接于芯基板表面的铜箔形成于图形中，这样在导体布线之间造成凹进部分。因此，当在保持产生于导体布线之间的表面上的凹进部分或形成于基板中的通孔状态下将层间材料涂于芯基板表面时，在所得层间绝缘材料的表面上相应于凹进部分或通孔位置造成凹口（凹进部分）。这种凹口（凹进部分）在作为最终产品的多层印刷电路板的表面上增大，当在其上安装电子元件时导致不良连接。

相反，作为解决（例如）JP-A-63-137499 中公开的上述凹进部分的技术，存在一种将环氧树脂糊料填充入凹进部分如通孔或其类似物中的

方法。在该常规方法中，通常通过在填充前用溶剂稀释将用作填充树脂的环氧树脂调节至给定粘度。因此，如 JP-A-63-137499 第 2 页左下栏所述，这种填料填充后需要进行干燥以除去溶剂。

然而，要从填充树脂中完全除去溶剂非常困难。为此，当溶剂保持于树脂填料中时，若通过将层间绝缘材料涂于在芯基板中形成的通孔或类似物上并在加热下使其固化的方式以在组合多层印刷电路板中形成层间绝缘层，则保留于树脂填料中的溶剂被蒸发使层间绝缘层向上推动，由此造成层间剥离问题。

在生产组合多层印刷电路板的方法中，通过将光敏层间绝缘层暴露于光下并使其显影形成通路孔。在形成通路孔时，曝光条件主要受层间绝缘层厚度影响。因此，若因形成于芯绝缘层中的导体布线之间的凹进部分或通孔造成的表面不均匀使层间绝缘层的厚度变得不均匀，则不能使曝光和显影条件恒定，因此造成形成不良通路孔。

为了解决这些问题，必须使层间绝缘层的厚度均匀化，并且作为前提条件需要使芯基板的表面变光滑。为此，除了需要在导体布线之间的凹进部分或通孔中填充树脂外，填充后还需要对基板表面进行抛光。因此，要填充于导体布线之间的凹进部分或通路中的树脂必须是能够容易进行抛光和经抛光几乎不造成破裂等的树脂。同时，填充于导体布线之间的凹进部分或通路中的树脂需要具有各种优点，即耐化学性和耐吸湿性优异、不会造成层间剥离并不会因冷热骤变造成破裂或剥离。

对于这种填充树脂，可选用任何环氧树脂，条件是该树脂可在例如 JP-A-63-137499 中描述的布线基板中与预浸料坯一起层压。

然而，在组合多层印刷电路板中，对于填充于导体布线之间的凹进部分或通路中的树脂填料，不能选择和施用任意的环氧树脂，因为存在如下问题：通过安全性试验如热骤变试验（低温、高温循环试验）或类似试验证明在填充树脂、导线或层间绝缘树脂中产生破裂，和镀液或其它试验溶液从固化时因树脂收缩产生的空隙浸入凹进部分或通孔中。

本发明提出了解决当树脂填料填充入导体布线之间的凹进部分或通孔中时本发明领域不可避免地产生的上述固有问题的结构。

本发明的主要目的是提出一种适合填充入布线基板表面上形成的凹进

部分或基板中形成的通孔内的树脂填料，和通过使树脂填料填充的基板表面变光滑获得的具有极好安全性的组合多层印刷电路板结构。

本发明的另一目的是提出一种适合用于具有各种优点的树脂填料的设想，所述优点是耐化学性优异、不会造成层间剥离并不会因冷热骤变造成破裂或剥离。

本发明的又一目的是提出一种多层印刷电路板结构，该电路板在通孔内壁与树脂填料之间具有极好的粘结性能和能够控制出现的破裂和镀液或类似物渗透的安全性。

本发明公开

为达到上述目的，本发明人已进行了广泛研究。结果，本发明人完成了如下构成的本发明：

1. 多层印刷电路板的制造方法，包括以下步骤：

(1) 将无溶剂树脂填料涂于并填充于在布线基板的表面上形成的凹进部分或基板上形成的通路孔上，其中所述的无溶剂树脂填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分和咪唑固化剂作为固化剂；

(2) 固化步骤(1)中填充的树脂填料；

(3) 将步骤(2)中固化的树脂填料的表面部分抛光，使包括通路孔的周边部分在内的导体布线和通孔的周连部分暴露出来，并使基板表面变光滑；

(4) 形成层间绝缘层；和

(5) 在层间绝缘层的表面上形成导体布线。

2. 多层印刷电路板的制造方法，包括以下步骤：

(1) 将无溶剂树脂填料涂于并填充于在布线基板的表面上形成的凹进部分或基板上形成的通路孔上，其中所述的无溶剂树脂填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分和咪唑固化剂作为固化剂和无机颗粒作为添加剂组分；

(2) 固化步骤(1)中填充的树脂填料；

(3) 将步骤(2)中固化的树脂填料的表面部分抛光，使包括通路孔的周边部分在内的导体布线和通孔的周边部分暴露出来，并使基板表面变光滑；

(4) 形成层间绝缘层；和

(5) 在层间绝缘层的表面上形成导体布线。

3. 对于 1 和 2 项中描述的方法，要求双酚型环氧树脂为双酚 F-型环氧树脂。
4. 对于 1 和 2 项中描述的方法，其中树脂填料在 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时的粘度为 $0.3 \times 10^5 - 1.0 \times 10^5$ cps ($30-100$ Pa·s)，优选 $45-65$ Pa·s。同时，如图 2 所示，树脂填料的粘度取决于测量温度。该图是表示借助旋转粘度计在 6 rpm（每分钟的转数）下测量的粘度与测量温度之间的相关性。
5. 对于 2 项中描述的方法，其中无机颗粒的平均粒径为 $0.1-5.0\ \mu\text{m}$ 。
6. 一种多层印刷电路板，它通过在带有导体布线或通孔的布线基板上交替层压层间绝缘层与布线层和经在层间绝缘层中形成的通路孔电连接布线层而制造的，其中在布线基板表面上形成的凹进部分中或在基板中形成的通孔中填充无溶剂树脂填料，该树脂填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分和咪唑固化剂作为固化剂。
7. 一种多层印刷电路板，它通过在带有导体布线或通孔的布线基板上交替层压层间绝缘层与布线层和经在层间绝缘层中形成的通路孔电连接布线层而制造的，其中在布线基板表面上形成的凹进部分中或在基板中形成的通孔中填充无溶剂树脂填料，该树脂填料包括双酚型环氧树脂作为树脂组分，咪唑固化剂作为固化剂和无机颗粒作为添加剂组分。
8. 对于 6 或 7 项中描述的多层印刷电路板，其中在通孔内壁的导线表面上形成粗糙层。

在本发明中，双酚型环氧树脂是指由通过双酚（A-型、F-型）与表氯醇之间的缩聚反应获得的双酚的二环氧甘油醚组成的单体或通过这种单体聚合形成的低聚物。同时，据说低聚物具有 2-20 个重复结构单元数。

附图的简要描述

图 1 表示用本发明的树脂填料生产多层印刷电路板的步骤流程图。图 2 表示树脂填料的粘度与测量温度之间的关系图。图 3 是说明本发明多层印刷电路板中的通孔结构的部分截面图。图 4 为说明常规多层印刷电路板中的通孔结构的部分截面图。

其中，标号 1 为基板，标号 2 为粘合剂层（层间绝缘层），标号 3 为抗镀涂层（永久抗镀涂层），标号 4、4' 为内层铜图形，标号 5、5' 为外层布

线层。标号 6 为通路孔开孔，标号 7 为通路孔，标号 8 为铜箔，标号 9 为通孔，标号 10 为树脂填料，标号 11 为粗糙层。

本发明的最佳实施方式

本发明的树脂填料主要为无溶剂的填料物质。因此，即使当填料填充入基板表面上形成的凹进部分（导体布线之间或通路孔中）或基板中形成的通孔内并将树脂绝缘材料施于其上然后干燥和在加热下固化时，本发明的树脂填料也不会造成因溶剂蒸发带来的问题。换言之，根据本发明，可防止用于使基板表面变光滑的树脂填料层与其上形成的树脂绝缘层之间的剥离。同时，本发明的树脂填料在除去溶剂的干燥过程中不收缩，因此可解决诸如因收缩形成的凹进等问题。

本发明的树脂填料主要在于将双酚型环氧树脂用作树脂组分。因此，使用这种环氧树脂的树脂填料粘度低，这样可在不用溶剂稀释下将粘度调节至给定范围，所以可充分填充入基板表面上形成的凹进部分（导体布线之间或通路孔中）或基板中形成的通孔内。

对于使用环氧树脂的树脂填料，需要将 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 时的粘度调节至 $0.3 \times 10^5 - 1.0 \times 10^5$ cps ($30-100\text{Pa}\cdot\text{s}$) 范围内。当粘度太高时，树脂填料的填充操作困难，而当粘度太低时，树脂填料容易流出来并且不能达到满意的填充。此外，树脂填料粘度的调节通过加入的固化剂的量，或加入的无机颗粒的平均颗粒尺寸或量进行。树脂填料的粘度还可在填充操作中通过温度调节。

当用双酚型环氧树脂作为树脂组分时，与具有硬质骨架的酚醛环氧树脂相比，经聚合固化后的环氧树脂富有柔软性。因此，树脂填料填充和固化后基板表面的抛光操作变得容易并且抛光几乎不造成破裂。

对于双酚型环氧树脂，双酚-A 型环氧树脂和双酚-F 型环氧树脂是合适的。考虑到调节粘度，双酚-F 型环氧树脂是特别优选的。对于双酚-F 型环氧树脂，氢（而不是甲基）与苯基基团之间的碳键合，因此分子链容易运动且在未固化状态时容易流动，同时柔软性在固化状态时极好。

此外，本发明的树脂填料在于使用咪唑固化剂。通过用咪唑固化剂经聚合固化作为树脂填料的树脂组分的上述环氧树脂（单体或低聚物）获得的环氧树脂具有极好的耐热、耐化学药品和耐氧化剂或耐碱性。结果，本

发明的树脂填料在固化状态时耐热、耐化学药品、耐氧化剂和耐碱性极好。对于生产其中层间绝缘层的表面用氧化剂进行粗糙化处理或通过浸入强碱性化学镀溶液中进行化学镀处理的组合多层印刷电路板，本发明的树脂填料是特别有利的。因为，用咪唑固化剂外的固化剂固化的环氧树脂经上述处理会分解。

此外，用咪唑固化剂通过聚合固化的环氧树脂是疏水的并且几乎不吸水。因此，在布线基板上形成的导体布线之间的绝缘电阻绝不会因填充的树脂填料吸收水而降低。

对于咪唑固化剂，可提及 2-甲基咪唑（商品名：2MZ）、4-甲基-2-乙基咪唑（商品名：2E4MZ）、2-苯基咪唑（商品名：2PZ）、4-甲基-2-苯基咪唑（商品名：2P4MZ）、1-苄基-2-甲基咪唑（商品名：1B2MZ）、2-乙基咪唑（商品名：2EZ）、2-异丙基咪唑（商品名：2IZ）、1-氰乙基-2-甲基咪唑（商品名：2MZ-CN）、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑（商品名：2E4MZ-CN）、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑（商品名：C₁₁Z-CN）等。

使用在 25℃ 下为液体的咪唑固化剂是特别合适的，所述咪唑固化剂包括（例如）1-苄基-2-甲基咪唑（商品名：1B2MZ）、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑（商品名：2E4MZ-CN）和 4-甲基-2-乙基咪唑（商品名：2E4MZ）。在本发明中，使用无溶剂的树脂组分，因此难以将该树脂组分与粉末状咪唑固化剂均匀捏合，但容易将树脂组分与液态咪唑固化剂均匀捏合。

咪唑固化剂在树脂填料中的用量为 1-10 wt % 是合适的，因为当其用量在上述范围内时，树脂填料的粘度容易调节。

在本发明的树脂填料中，在填充后将全部单体的 60-80 % 在固化中进行反应是合适的。当将反应速率调节至上述范围时，获得足以容易进行抛光的树脂硬度。

本发明的树脂填料在于在包括树脂组分和咪唑固化剂的主结构中含有无机颗粒作为添加剂组分。因此，树脂填料经固化的收缩较小并且不会造成芯基板的卷曲。同时，固化树脂填料线性热收缩系数小并且耐热循环优良。

换言之，与具有硬质骨架的酚醛型环氧树脂相比，通过固化构成本发明树脂填料的双酚型环氧树脂获得的环氧树脂容易抛光并且是柔软的，但

固化收缩和热膨胀系数并不低。在这一点上，加入无机颗粒作为添加剂组分的本发明的树脂填料可解决固化收缩和热膨胀系数带来的问题，且在组合多层印刷电路板中变为最优树脂填料。此外，无机颗粒不吸收水，因此可减少树脂填料吸水并由此防止因树脂填料吸水造成的导体布线之间的绝缘电阻降低。

对于无机填料，可提及二氧化硅、氧化铝、富铝红柱石、氧化锆等。

无机颗粒的平均颗粒尺寸为 $0.1-5.0\ \mu\text{m}$ 是合适的。当颗粒尺寸太细时，树脂填料的粘度太高同时填充操作困难，而当颗粒太粗时，失去了表面光滑度。

所需的无机颗粒的配料量为双酚型环氧树脂的约 $1.0 - 2.0$ 倍。当无机颗粒的量在上述范围内时，容易将树脂填料的粘度调节至 $23\pm 1^\circ\text{C}$ 时的约 $0.3 \times 10^5 - 1.0 \times 10^5\ \text{cps}$ ($30-100\ \text{Pa}\cdot\text{s}$)。

将本发明的树脂填料施于组合多层印刷电路板上的具体例子将在下面描述。

这就是，通过在带有导体布线或通孔的布线基板的表面上交替层压层间绝缘层与布线层和经在层间绝缘层中形成的通路孔电连接布线层而形成的组合多层印刷电路板，通过至少包括如下步骤生产：

- (1) 将本发明的树脂填料涂于并填充于在布线基板的表面上形成的凹进部分或基板中形成的通路孔上的步骤；
- (2) 固化(1)项中填充的树脂填料的步骤；
- (3) 将(2)项中固化的树脂填料的表面部分抛光使导体布线（包括通路孔的周边部分）和通孔的周边部分并由此使基板表面变光滑的步骤；
- (4) 形成层间绝缘层的部分的步骤；和
- (5) 在层间绝缘层的表面上形成导体布线的步骤。

步骤(1)是将本发明的树脂填料涂于并填充于在布线基板的表面上形成的凹进部分或基板中形成的通路孔上的步骤。

在此步骤中，将树脂填料涂于并填充于选自导体布线之间的部分或芯基板中形成的通孔和导体布线之间的部分或层间绝缘层中形成的通路孔中的至少一个部分。

步骤(2)是固化步骤(1)中填充的树脂填料的步骤。

在该步骤中，树脂填料处于可抛光状态（固化全部单体的 60%–80% 的状态）但未完全固化的状态是合适的。因为容易抛光。

特别是当本发明的树脂填料含有无机颗粒时，经固化的收缩较小并且不会造成基板卷曲。若与金属导线接触时填充树脂填料，则由于在热循环中金属与树脂之间的热膨胀系数不同容易产生破裂。对此，包括无机颗粒的本发明的树脂填料在固化状态下热膨胀系数小，因此可控制因热循环出现的破裂。

步骤(3)是将步骤(2)中固化的树脂填料的表面部分抛光以暴露导线、通路孔的周边部分和通孔的周边部分并使基板表面变光滑的步骤。因为填充树脂与导体布线或周边部分的粘结导致不良导电。

此外，优选的抛光方法是缓冲抛光、砂带抛光机或类似抛光机抛光。

步骤(4)是形成层间绝缘层的步骤。

层间绝缘层由两层构成，其中下层由几乎不溶于酸或氧化剂的耐热树脂构成，上层由通过将可溶于酸或氧化剂中的固化树脂颗粒分散于几乎不溶于酸或氧化剂的耐热树脂基质中获得的用于化学镀的粘合剂构成。作为上层的用于化学镀的粘合剂层通过将存在于层表面上的树脂颗粒用酸或氧化剂溶解和除去使其变粗糙以改进与形成于粗糙表面上的导线的粘结性，而作为下层的耐热树脂层由几乎不溶于酸或氧化剂中的树脂构成并可防止用于溶解上层的酸或氧化剂到达位于下层的导线上。

同时，在基板光滑表面上形成层间绝缘层，层间绝缘层的厚度可均匀化。因此，对于形成通路孔，具有均匀厚度的层间绝缘层通过曝光和显影形成，这样任何通路孔可在相同的曝光条件下暴露于光下并且不会造成通路孔开孔、不良形状或类似问题。

此外，本发明的树脂填料是无溶剂的树脂填料，这样可防止因溶剂蒸发造成层间绝缘层的层间剥离。

步骤(5)是在层间绝缘层的表面上形成包括通路孔的导体布线的步骤。换言之，将层间绝缘层的表面用酸或氧化剂进行粗糙化处理并将催化剂核涂于其上，接着形成防镀涂层，然后将未形成防镀涂层的部分进行化学镀。

对于防镀涂层，可以使用包括市购产品的各种物质，例如包括酚醛型环氧树脂如可溶可熔酚醛环氧树脂、甲酚-可溶可熔酚醛环氧树脂或其类似

物的丙烯酸酯。

此外，当将通过添加剂法形成的防镀涂层抛光使基板表面变光滑时，即使布线层是通过添加剂法形成的多层，其表面也总能变光滑。

如此形成的本发明的多层印刷电路板是通过在带有导体布线或通孔的布线基板表面上交替层压层间绝缘层与布线层和经在层间绝缘层中形成的通路孔电连接布线层形成的多层印刷电路板，其中将包括双酚型环氧树脂作为树脂组分、咪唑固化剂作为固化剂和无机颗粒作为添加剂组分的无溶剂树脂填料填充于布线基板表面上形成的凹进部分中或在基板中形成的通孔中。

在本发明的多层印刷电路板中，为改进通孔内壁导线表面与树脂填料之间的粘结性，在通孔内壁导线表面上形成粗糙层（不均匀层）是合适的。

因此，①可在安全性试验如冷热循环试验（ $-65^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 125^{\circ}\text{C}$ ）、耐焊接性试验（在 230°C 时的浸渍试验）或类似试验中可确保防止出现因膨胀和收缩造成的破裂，和②在树脂固化收缩过程中在通孔内壁的导线与树脂填料之间的边界处不形成缝隙，这样可完全控制镀液或类似溶液的渗透。

此外，还在除通孔内壁外的导线表面上形成上述粗糙层，这样当通过形成绝缘层进行多层形成时或形成耐焊接层以提供焊接时，改进了导线与绝缘层或耐焊接层之间的粘结性。

在本发明的多层印刷电路板中，对于在通孔内壁导线表面上形成的粗糙层，有通过化学镀铜-镍-磷或类似物获得的针状合金层，通过铜的氧化处理获得的致黑层，通过铜的氧化还原处理获得的致黑还原层，棕色还原层和通过砂磨、喷砂、缓冲抛光、卷绕或类似处理获得的物理粗糙层。

其中，通过化学镀铜-镍-磷或类似物获得的针状合金层是合适的。因为这种合金层因其针状形式与树脂填料的粘结性极好，同时具有极好的韧性、硬度和几乎不破裂，并且热循环性能极好。在这种情况下，构成铜-镍-磷合金层的铜、镍和磷的量分别为约 90-96 wt%、1-5 wt% 和 0.5-2 wt% 是合适的。当它们在上述范围内时，沉淀膜具有针状结构并且固着效果极好。

用于形成针状合金层的化学镀浴的合适组成为：硫酸铜 1-40 g/l、硫酸镍 0.1-6.0 g/l、柠檬酸 10-20 g/l、连二磷酸盐 10-100 g/l、硼

酸 10-20 g/l 和表面活性剂 0.01-10 g/l。为使合金层变为针状存在表面活性剂是特别需要的并且必须满足上述范围。当存在量在上述范围之外时，构成沉淀粗糙层的镀膜不致密并且热循环性能相当低。

对于化学镀条件，合适的是，镀浴的温度为 60-80℃，pH 为约 8.5-10 的强碱性 pH。浴比例为 0.01 - 1.0 dm²/l，沉淀速率为 1-3μm/10min，化学镀时间为 5-20 分钟。

如此形成的针状合金层为铜-镍-磷合金层是合适的，其中粗糙层的厚度为 0.5-7.0 μm，优选 1.0-5.0 μm，更优选 1.5-3.0 μm。当粗糙层的厚度超过 7.0 μm 时，需要很长的化学镀时间并且将增加生产成本和材料成本，同时针状膜本身也变脆且容易形成树脂填料空隙。反之，当粗糙层的厚度低于 0.5 μm 时，固着效果不足并且容易形成树脂填料空隙。此外，术语“粗糙层（铜-镍-磷合金层）的厚度”是指通孔内壁的光滑导线表面与针状合金顶之间的距离。

在本发明中，当在通孔内壁中形成的粗糙层为化学镀铜-镍-磷针状合金层或类似层时，将粗糙层用锡层保护是合适的。因为合金镀层易溶于酸或氧化剂中，因此为了保持粗糙层要防止合金镀层溶解。此外，锡层可防止粗糙层氧化以改进粗糙层与填充树脂之间的润湿性同时还可防止在粗糙层与填充树脂之间出现空隙以改进粘结性，并因此甚至当施加热循环或类似操作时也可控制出现破裂等。

此外，锡是工业上便宜的金属，它的毒性较低且不会被酸或氧化剂改变颜色同时可保持光泽。同时，锡是可通过铜取代反应沉淀的金属并且可覆盖铜-镍-磷针状层而不损坏该层。

由于锡通过铜取代反应而沉淀，因此一旦在表面层将铜取代，即可终止反应以形成覆盖粗糙层针状合金的非常薄的薄膜层。因此，将粗糙层的针状合金保持此形状，从而粗糙层与镀锡膜之间的粘结性极好。

（实施例 1）（双酚 F 型 + 二氧化硅）

图 1 为表示用本发明实施方案中的树脂填料生产多层印刷电路板的流程图。本实施例将参考图 1 进行描述。

(1) 对于起始物质，可以使用通过将 18 μm 的铜箔 8 层压至由厚度为 1 mm

的玻璃环氧树脂或 BT（双马来酰亚胺三嗪）制备的基板 1 的两个表面上获得的铜层合层压板（见图 1(a)）。首先将铜层合层压板钻孔并在其上形成电镀涂层，将其进行化学镀处理形成通孔 9，接着根据常规方法按给定图形对铜箔 8 进行腐蚀以在基板 1 的两个表面上形成内层铜图形 4、4'（见图 1(b)）。

(2) 另外，将 100 重量份双酚 F-型环氧树脂（Yuka Shell Co. Ltd. 生产，分子量：310，商品名：E-807）与 6 重量份咪唑固化剂（Shikoku Kasei Co. , Ltd. 生产，商品名：2E4MZ-CN）混合，然后将所得混合物与 170 重量份平均粒径为 $1.6\ \mu\text{m}$ （颗粒的最大尺寸不超过下面提及的内层铜图形的厚度（ $15\ \mu\text{m}$ ））的球形二氧化硅颗粒混合，接着通过 3 个辊捏合将混合物的粘度调节至 $23\pm 1^\circ\text{C}$ 时的 45,000 至 49,000 cps（在 $15\pm 1^\circ\text{C}$ 时测量为 100,000 cps，见图 2 中所示的借助旋转粘度计在 6 rpm 转速下测量的结果），由此制得用于使基板表面变光滑的树脂填料 10。

这种树脂填料是无溶剂的。若使用含溶剂的树脂填料，则当涂布层间材料并在后面的步骤中加热干燥时，溶剂从树脂填料层中蒸发造成树脂填料层与层间材料层之间的剥离。

(3) 将在(2)项中获得的树脂填料 10 用辊涂机涂于图 1(b)中所示的基板 1 的两个表面上以填充入导体布线之间或通孔中，然后通过加热在 150°C 下加热处理 30 分钟进行固化（见图 1(c)）。换言之，在此步骤中在内层铜图形 4 与 4'之间或通孔 9 中填充树脂填料 10。

此外，树脂填料 10 通过在 150°C 下加热处理 3 小时基本上完全交联以提供具有高硬度的树脂。因此，为了进行树脂填料 10 的抛光操作，在此步骤中将树脂填料 10 固化至能够进行砂带抛光机抛光或缓冲抛光的范围。

(4) 将经(3)项处理后的如图 1(c)所示的基板的一个表面通过用 # 600 砂带抛光纸（由 Sankyo Rikagau Co. , Ltd. 生产）按树脂填料 10 不留在内层铜图形 4、4'的表面或通孔 9 的周边表面上的方式进行砂带机抛光，然后进行缓冲抛光以除去因砂带机抛光形成的划痕。将此顺序抛光施于基板的另一表面。然后通过加热在 150°C 下加热处理 3 小时将填充入通孔 9 或类似部分的树脂填料 10 完全交联和固化以获得其中基板的两个表面被树脂填料 10 弄光滑的基板（见图 1(d)）。换言之，树脂填料 10 的表面和铜图形 4、

4'的表面变为处于同一平面中。

在此步骤中，可采用其中进行砂带机抛光以使树脂填料 10 轻微残留在内层铜图形 4、4'的表面或通孔 9 的周边表面上接着进行缓冲抛光的方法，或仅进行缓冲抛光的方法。此外，含 SiO_2 球形颗粒的树脂填料 10 因固化造成的收缩很小，因此不会造成基板卷曲。同样热膨胀系数在固化状态下变小，因此耐热循环极好。

(5) 另一方面，通过将 70 重量份溶于 DMDG（二甘醇二甲醚）中的的甲酚-可溶可熔酚醛环氧树脂的 25% 丙烯酸酯产物（Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产，分子量：2500）、30 重量份聚醚砜（PES）、4 重量份咪唑固化剂（Shikoku Kasei Co., Ltd. 生产，商品名：2E4MZ-CN）、10 重量份己内酯改性的三（丙烯氧基乙基）异氰脲酸酯（Toa Gosei Co., Ltd. 生产，商品名：Aronix M325）作为光敏单体、5 重量份二苯（甲）酮（Kanto Kagaku Co. Ltd. 生产）作为光引发剂、0.5 重量份 Micheler 酮（Kanto Kagaku Co. Ltd. 生产）作为光敏剂、35 重量份平均粒径为 $5.5\mu\text{m}$ 和 5 重量份平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的环氧树脂颗粒混合，在均匀分散搅拌机中加入 NMP 将粘度调节至 12 Pa's 并将其用三个辊捏合，制备光敏粘合剂溶液。

(6) 将完成(4)项后如图 1(d)所示的基板用水洗涤、干燥、酸性脱脂和进一步软化腐蚀。然后，将该基板浸入氯化钯和有机酸的溶液中得到钯催化剂并活化和进行化学镀以在铜导线和通路孔板的表面上形成厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 的 Cu-Ni-P 合金粗糙层（不均匀层）。同时，将该基板用水洗涤然后浸入 50°C 的化学镀锡的氯化硼-硫脲浴中 1 小时以在 Cu-Ni-P 合金粗糙层上形成厚度 $0.3\mu\text{m}$ 的锡取代镀层。

(7) 将(5)项中获得的光敏粘合剂溶液用辊涂机涂于经(6)项处理后的基板的两个表面上并使其在水平状态下保持 20 分钟，然后在 60°C 下干燥 30 分钟形成厚度为 $60\mu\text{m}$ 的粘合剂层 2。

在此步骤中，可采用在树脂填料层上形成绝缘层然后在绝缘层上形成光敏层这样的结构，而不是在树脂填料层上直接形成光敏粘合剂层的结构。换言之，可形成由绝缘层和粘合剂层构成的层间绝缘层。在这种情况下，通过将 70 wt% 的甲酚-可溶可熔酚醛环氧树脂的 25% 丙烯酸酯产物（Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产）、25 wt% 聚醚砜（Mitsui Toatsu

Co. Ltd. 生产)、4 wt% 二苯(甲)酮、0.4 wt% Micheler 酮和咪唑固化剂混合,在均匀分散搅拌机中加入正甲基吡咯烷酮(NMP)将粘度调节至 30 Pa's 并将其用三个辊捏合,制得绝缘层。

(8) 将印有 100 $\mu\text{m}\phi$ 黑圈的光掩模薄膜粘结于具有(7)项中的粘合剂层 2 的基板的两个表面上并在 500 mJ/cm^2 的超高压水银灯下曝光。通过喷涂 DMDG 溶液显影在粘合剂层 2 中形成 100 $\mu\text{m}\phi$ 通路孔的开孔。此外,将此基板在 3000 mJ/cm^2 的超高压水银灯下曝光,然后加热至 100℃ 并在 100℃ 下加热 1 小时,接着在 150℃ 下加热 5 小时形成具有尺寸精确度与光掩模薄膜刚好相符的开孔(用于形成通路孔的开孔 6)的厚度为 50 μm 的层间绝缘层(粘合剂层 2)。

(9) 将在(8)项中处理过的基板浸入铬酸中 1 分钟以从层间绝缘层的表面溶解并除去环氧树脂颗粒,由此使层间绝缘层的表面变粗糙。然后,将其浸入中性溶液(Shipley 制造)中并用水洗涤。同时,将钯催化剂涂于基板的粗糙表面由此将催化剂核施于层间绝缘层的表面和用作通路孔的开孔 6 的内壁表面。

(10) 通过将感光低聚物(分子量: 4000)(其中溶于 DMDG 的甲酚-可溶可熔酚醛环氧树脂(Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产,商品名: EOCN-103S)的 25% 环氧基团被丙烯酸化)、咪唑固化剂(Shikoku Kasei Co., Ltd. 生产,商品名: 2PMHZ-PW)、丙烯酸异氰酸酯(Toa Gosei Co., Ltd. 生产,商品名: Aronix M215)作为光敏单体、二苯(甲)酮(Kanto Kagaku Co. Ltd. 生产)作为光引发剂和 Micheler 酮(Kanto Kagaku Co. Ltd. 生产)与 NMP 按如下组成混合,在均匀分散搅拌机中将粘度调节至 3000 cps 并将其用三个辊捏合,制备液体电镀涂料。

树脂组成 = 感光环氧树脂/M215/BP/Mk/咪唑/ = 100/10/5/0.5/5

(11) 用辊涂机将液体电镀涂料涂于(9)项中处理过的基板的两个表面上并在 60℃ 下干燥 30 分钟形成厚度 30 μm 的电镀涂层。然后粘结绘有 L/S (线与空隙比) = 50/50 的导体布线图形并在 1000 mJ/cm^2 的超高压水银灯下曝光,然后通过喷涂 DMDG 显影在基板上形成除去导体布线图形的电镀涂层,将其进一步在 1000 mJ/cm^2 的超高压水银灯下曝光并在 100℃ 下加热 1 小时和在 150℃ 下加热 3 小时以在层间绝缘层上形成永久电镀涂层 3。

(12) 将具有永久防镀涂层 3 的基板浸入 100 g/l 的硫酸水溶液中以活化催化剂核，然后通过用具有如下组成的化学镀 Cu-Ni 合金浴进行初始化学镀以在未形成防镀涂层的部分上形成厚度约 1.7 μm 的铜-镍-磷镀层薄膜。在这种情况下镀浴的温度为 60℃，化学镀浸渍时间为 1 小时。

金属盐... $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	: 6.0 mM (1.5 g/l)
... $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	: 95.1 mM (25 g/l)
配位剂... $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	: 0.23 M (60 g/l)
还原剂... $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	: 0.19 M (20 g/l)
pH 调节剂... NaOH	: 0.75 M (pH=9.5)
稳定剂... 硝酸铅	: 0.2 mM (80 ppm)
表面活性剂	: 0.05 g/l
沉淀速率	: 1.7 $\mu\text{m/hr}$.

(13) 将在(12)项中进行初步化学镀的基板从镀浴中取出并用水洗涤除去粘在基板表面上镀液，然后再用酸性溶液处理以便从铜-镍-磷镀膜层的表面除去氧化膜。然后，对铜-镍-磷镀薄膜层用具有如下组成（无 Pd 取代）的化学镀铜浴进行第二次化学镀形成所需的面层导线图形 5、5' 和通路孔 (BVH) 7 作为通过添加剂法形成的布线层（见图 1(g)）。在这种情况下镀浴的温度为 50-70℃，化学镀浸渍时间为 90-360 分钟。

金属盐... $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	: 8.5 mM
配位剂... TEA	: 0.15 M
还原剂... HCHO	: 0.02 M
其它... 稳定剂（双吡啶基， 亚铁氰化钾）	: 少量
沉淀速率	: 6 $\mu\text{m/hr}$

(14) 通过添加剂法形成布线层后，将基板的一个表面类似(4)项的步骤一样用 # 600 砂带抛光纸通过砂带抛光机抛光由此在通路孔中将永久防镀涂层的表面层与铜的最上表面排成一行。随后，进行缓冲抛光以除去由砂带抛光机形成的划痕（仅可进行缓冲抛光）。同时，按如上所述对另一面进行抛光以形成具有两个光滑表面的印刷电路基板。

(15) 重复上述步骤以通过添加剂法形成另一布线层，由此生产具有 6 个组

合布线层的多层印刷电路板（见图 1(h)）。

（实施例 2）（双酚 F-型）

(1) 通过将 100 重量份双酚 F-型环氧单体与 6 重量份咪唑固化剂（Shikoku Kasei Co. , Ltd. 生产，商品名：2E4MZ-CN）混合并用 3 个辊捏合制备 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时粘度为 35,000 cps 的树脂填料。此树脂填料是无溶剂的树脂填料。

(2) 按与实施例 1 相同的方式生产印刷电路板。

（比较例 1）〔双酚 A 型 + 溶剂〕

(1) 通过将 100 重量份双酚 A 型环氧单体（Yuka Shell Co. Ltd. 生产）和 6 重量份咪唑固化剂（Shikoku Kasei Co. , Ltd. 生产，商品名：2E4MZ-CN）混合并与 NMP 一起加入 170 重量份平均粒径为 $1.6\ \mu\text{m}$ （如下所述颗粒的最大尺寸不超过内层铜图形的厚度（ $15\mu\text{m}$ ））的 SiO_2 球形颗粒，然后用 3 个辊捏合，制备 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时粘度为 50,000 cps 的树脂填料。

(2) 按与实施例 1 相同的方式生产印刷电路板。

（比较例 2）（可溶可熔酚醛环氧树脂 + 溶剂）

(1) 通过将 100 重量份可溶可熔酚醛环氧树脂低聚物和 6 重量份咪唑固化剂（Shikoku Kasei Co. , Ltd. 生产，商品名：2E4MZ-CN）混合并与 NMP 一起加入 170 重量份平均粒径为 $1.6\ \mu\text{m}$ （如下所述颗粒的最大尺寸不超过内层铜图形的厚度（ $15\mu\text{m}$ ））的 SiO_2 球形颗粒，然后用 3 个辊捏合，制备 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时粘度为 50,000 cps 的树脂填料。

(2) 按与实施例 1 相同的方式生产印刷电路板。

（比较例 3）（可溶可熔酚醛环氧树脂 + 溶剂 + 无无机颗粒）

(1) 通过将 100 重量份可溶可熔酚醛环氧树脂低聚物和 6 重量份咪唑固化剂（Shikoku Kasei Co. , Ltd. 生产，商品名：2E4MZ-CN）与 NMP 混合，然后用 3 个辊捏合，制备 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时粘度为 50,000 cps 的树脂填料。

(2) 按与实施例 1 相同的方式生产印刷电路板。

在上面的实施例和比较例中，对生产的印刷电路板测量了树脂填料的填充性能、树脂填料的抛光性能、存在或不存在因树脂填料固化造成的收缩和存在或不存在层间剥离，对所得印刷电路板还测量了冷-热骤变性和吸水性。结果在表 1 中给出。

表 1

	实 施 例		比 较 例		
	1	2	1	2	3
树脂填料的填充性能	○	○	○	○	○
树脂填料的抛光性能	○	○	○	×	×
因树脂填料固化造成的收缩	无	轻微	存在		
层间剥离	无	无	存在		
耐冷-热骤变性	○	×	○	○	○
吸水性	○	×	○	○	×

[树脂填料的填充性能]

该性能通过借助辊涂机是否确保将树脂填料填充于导体布线之间或通孔中进行判断。

[树脂填料的抛光性能]

在树脂填料抛光中判断是否形成划痕或破裂。

[因固化树脂填料造成的收缩]

该性能通过当借助光学显微镜观察在基板中形成的通孔部分的截面时是否存在空隙进行判断。

[存在或不存在层间剥离]

通过光学显微镜观察基板截面证实在树脂填料层与粘合剂层或绝缘层之间的边界处的剥离状态。

[耐冷-热骤变性能]

该性能通过当-65℃-125℃的热循环重复 1000 次后在导体布线或树脂填料中存在或不存在形成的破裂进行判断。

[吸水性]

该性能通过当将线路板浸入沸水中 1 小时在通孔部分存在或不存在形成的破裂或剥离进行判断。

在实施例 1 中将无溶剂且相当软质的双酚 F-型环氧树脂用作树脂填料的树脂组分，因此即使将其与二氧化硅颗粒混合，树脂填料的粘度也很低，在 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时为 $45\text{--}49\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

从表 1 的结果可以看出：

- ① 实施例 1 的树脂填料填充性能和抛光性能极好，因为可进行抛光不会造成收缩或划痕，
- ② 实施例 1 的树脂填料无因溶剂蒸发造成的收缩并因二氧化硅颗粒具有防止收缩的作用，因此在固化过程中不存在收缩，
- ③ 实施例 1 的树脂填料由无溶剂的树脂制备，因此不会因溶剂蒸发造成层间剥离，
- ④ 实施例 1 的树脂填料耐热循环极好，因为二氧化硅颗粒使填充树脂的热膨胀系数变小，
- ⑤ 实施例 1 的树脂填料可防止因吸水出现的破裂等，因为可通过存在的不吸水二氧化硅颗粒控制树脂填料本身的吸水性。

在实施例 2 中，将无溶剂且相当软质的双酚 F-型环氧树脂用作树脂填料的树脂组分但不包括二氧化硅颗粒，因此树脂填料的粘度低，在 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 时为 $35\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

从表 1 的结果可以看出：

- ① 实施例 2 的树脂填料填充性能和抛光性能极好，因为可进行抛光不会造成收缩或划痕，
- ② 实施例 2 的树脂填料因固化造成的收缩较小，因为无溶剂蒸发造成的收缩。然而，在此实施例中，不能希望通过二氧化硅颗粒防止收缩作用，因此可观察因树脂本身固化收缩造成在通孔中的轻微空隙，
- ③ 实施例 2 的树脂填料由无溶剂的树脂制备，因此不会因溶剂蒸发造成层间剥离，
- ④ 实施例 2 的树脂填料不含无机颗粒，因此与实施例 1 的结果相比，耐热循环和吸水性稍差。

此外，当不包括无机颗粒时（如实施例 2），考虑到填充性能，使用粘度比双酚 F-型环氧树脂高的双酚 A-型环氧树脂是合适的。

在比较例 1 中，将双酚 A-型环氧树脂用作树脂填料的树脂组分并且其中包括二氧化硅颗粒，因此这种填料的粘度高，为确保填充性能需要加入溶剂。

从表 1 的结果可以看出，

- ① 比较例 1 的树脂填料抛光性能极好，因为使用了双酚 A-型环氧树脂，
- ② 比较例 1 的树脂填料不含无机颗粒，因此耐热循环性和吸水性极好，但
- ③ 溶剂在固化过程中蒸发，因此即使当比较例 1 的树脂填料含无机颗粒时，也会造成收缩和层间剥离。

在比较例 2 中，使用具有硬质骨架的可溶可熔型酚醛环氧树脂作为树脂填料的树脂组分并在其中包括二氧化硅颗粒，因此，这种树脂填料的粘度高，为确保填充性能需要加入溶剂。

从表 1 的结果可以看出：

- ① 比较例 2 的树脂填料含无机颗粒，因此耐热循环和吸水性极好，但
- ② 比较例 1 的树脂填料使用硬质和脆性的可溶可熔型酚醛环氧树脂，因此因抛光造成划痕和破裂，
- ③ 溶剂在固化过程中蒸发，因此即使当比较例 2 的树脂填料含无机颗粒时，也会造成收缩和层间剥离。

在比较例 3 中，使用具有硬质骨架的可溶可熔型酚醛环氧树脂作为树脂填料的树脂组分，因此即使不包括二氧化硅颗粒树脂填料的粘度也高，并在其中包括二氧化硅颗粒，因此为确保填充性能需要加入溶剂。

从表 1 的结果可以看出：

- ① 比较例 3 的树脂填料使用硬质和脆性的可溶可熔型酚醛环氧树脂，因此因抛光造成划痕和破裂，
- ② 比较例 3 的树脂填料在固化过程中因溶剂蒸发造成收缩或因不存在无机颗粒造成树脂本身收缩和层间剥离，
- ③ 由于不包括无机颗粒，因此耐热循环性或吸水性差。

(实施例 3)

(1) 通过在铜叠合玻璃环氧层压基板 (FR-4) 上钻孔形成用于形成通孔的开孔。然后, 将基板 1 活化并进行化学镀铜和电镀铜形成通孔 9。

(2) 将第(1)项中设有通孔 9 的基板 1 进行酸脱脂、软化腐蚀接着用由氯化钯和有机酸组成的催化剂溶液处理得到 Pd 催化剂, 将其活化并在具有如下组成的化学镀浴中进行化学镀以在铜图形和通孔 9 的内壁上形成厚度 $2.5\mu\text{m}$ 的 Cu-Ni-P 合金粗糙层 (不均匀层) 11。

化学镀浴 (Cu-Ni-P)

硫酸铜	: 0.05 mol/l
硫酸镍	: 0.0039 mol/l
柠檬酸	: 0.078 mol/l
次磷酸钠	; 0.33 mol/l
硼酸	: 0.50 mol/l
表面活性剂	: 0.1 g/l
pH	: 9.0

本实施例中, 用于形成 Cu-Ni-P 合金粗糙层 11 的镀浴特别使用 Ebara Ugilite Co. 提供的商品名 “Interplate process”。处理条件是 70°C 和 10 分钟。

(3) 将完成第(2)项处理后的基板用水洗涤 (和若必要进行干燥) 并在 50°C 下浸入包括氟硼酸锡-硫脲溶液 (或氯化锡-硫脲) 的化学镀锡浴中 1 分钟以在 Cu-Ni-P 合金粗糙层 11 的表面上形成取代形式的镀锡层。

同时, 化学镀锡是取代反应, 因此一旦 Cu-Ni-P 表面被淀积锡取代, 就不能进行化学镀反应并可形成极薄的锡镀层, 由于取代反应, Cu-Ni-P 层与锡镀层之间的粘结性极好。

取代化学镀 (锡)

氟硼酸锡	: 0.1 mol/l
硫脲	: 1.0 mol/l
温度	: 50°C

pH : 1.2

(4) 将树脂填料 10 填充入已进行上述处理的通孔 9 中。同时，树脂填料的组成如下，填充通过挤压印刷方法进行。

· E807 (Yuka Shell Co., Ltd. 生产)	: 60 重量份
· HN-2200 (Hitachi Kasei Co., Ltd. 生产)	: 40 重量份
· 2E4MZ-CN (Shikoku Kasei Co., Ltd. 生产, 固化剂)	: 0.5 wt %
· SiO ₂ 粉末 (Tasumori Co. Ltd. 生产)	: 150 wt %

(5) 填充树脂填料 10 后，进行固化处理：在 80℃ 下 1 小时，在 100℃ 下 1 小时，在 120℃ 下 1 小时和在 150℃ 下 3 小时（见图 3）。

（实施例 4）

(1) 将按与实施例 3 相同的方式将提供通孔 9 的基板 1 脱脂、用水洗涤、用酸处理、通过浸入黑化浴中 6 分钟进行黑化处理。同时，黑化浴使用 NaOH (10 g/l)、NaClO₂ (40 g/l) 和 Na₃PO₄ (6 g/l) 的混合溶液。

(2) 将在第 (1) 项中处理过的基板用水洗涤并通过浸入还原浴中 1 分钟进行还原处理。同时，还原浴使用 NaOH (10 g/l) 和 NaBH₄ 的混合溶液。

(3) 在完成第 (1) (2) 项后通过反复洗涤基板 1 在通孔 9 上形成粗糙度 1.5 μm - 3 μm 的粗糙层（不均匀层）。

(4) 将树脂填料 10 填充入进行上述处理过的通孔 9 中。同时，树脂填料的组成如下，填充借助辊涂机进行。

· A-BPE-4 (Shin-Nakamura Kagaku Co., Ltd. 生产)	: 80 重量份
· E807 (Yuka Shell Co., Ltd. 生产)	: 20 重量份
· 2P4MHZ (Shikoku Kasei Co., Ltd. 生产)	: 5 重量份

- DETX (Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产, 固化剂) : 5 重量份
- I-907 (Chiba Geigy 生产, 固化剂) : 5 重量份
- SiO₂ 粉末 (Fujimi Kenmazi Kogyo Co. Ltd. 生产) : 100 wt %
- S-65 (Sannopco 生产, 消泡剂) : 0.5 wt %

(5) 填充树脂 10 后, 将基板在 1000 mJ/cm² 的紫外线下曝光并通过缓冲抛光除去从基板表面突出的部分, 然后将其在 100℃ 下加热 1 小时和在 150℃ 下加热 5 小时进行固化。

(实施例 5)

(1) 按与实施例 3 相同的方式形成通孔 9 和形成粗糙层 (不均匀层) 11。在这种情况下, 粗糙层 11 的厚度为 1.0 μm。

(2) 将树脂填料 10 填充入通孔 9 中。同时, 树脂填料 10 具有如下组成:

- 828A (Yuka Shell Co., Ltd. 生产) : 100 重量份
- 二苯(甲)酮 (Kanto Kagaku Co., Ltd. 生产, 引发剂) : 5 重量份
- Micheler 酮 (Kanto Kagaku Co., Ltd. 生产, 引发剂) : 0.5 重量份
- 玻璃纤维 : 100 wt %
- F-45 (Sannopco 生产, 消泡剂) : 1 重量份

(3) 填充树脂 10 后, 将基板在 1000 mJ/cm² 的紫外线下曝光并通过缓冲抛光除去从基板表面突出的部分, 然后将其进一步在 6000 mJ/cm² 的紫外线下曝光进行固化。

(比较例 4)

按与实施例 3 相同的方式形成通孔 9 并将具有与实施例 3 相同组成的树脂填料 10 填充入通孔 9 中, 不形成粗糙层 (不均匀层) 11 (见图 4)。

(比较例 5)

按与实施例 3 相同的方式形成通孔 9 和形成粗糙层 (不均匀层) 11。
在这种情况下, 粗糙层 11 的厚度为 $0.2\mu\text{m}$ 。

然后, 将具有与实施例 3 相同组成的树脂填料 10 填充入通孔 9 中。

(比较例 6)

按与实施例 3 相同的方式形成通孔 9 和形成粗糙层 (不均匀层) 11。
在这种情况下, 粗糙层 11 的厚度为 $10\mu\text{m}$ 。

然后, 将具有与实施例 3 相同组成的树脂填料 10 填充入通孔 9 中。

对于实施例 3-5 和比较例 4-6 中具有填充入通孔中的树脂填料的基板, 测量冷-热循环性能 (通过 $-65^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 125^{\circ}\text{C}$ 的冷-热骤变出现破裂的循环次数) 和通过截面观察在通孔中存在或不存在液体渗透 (在已镀导线与树脂填料之间的边界处的镀层腐蚀或出现空隙)。

结果在表 2 中给出。从该表的结果可以看出, 根据本发明中的通孔结果, 改进了通孔内壁中导线与树脂填料之间的粘结性。因此, 耐冷-热循环极好并且可控制因在固化中膨胀和收缩出现破裂。此外, 已证实因固化收缩在通孔内壁中导线与树脂填料之间的边界处未造成空隙, 因此可控制镀液或类似溶液浸入。

表 2

	不均匀层的种类和 厚度或粗糙度	冷-热骤变 试验*2	液体渗透*3
实施例 3	Cu-Ni-P ($1\mu\text{m}$)	2000 次	无
4	CuO ($2\mu\text{m}$ *1)	2000 次	无
5	Cu-Ni-P ($1\mu\text{m}$)	2000 次	无
比较例 4	-	1100 次	存在
5	Cu-Ni-P ($0.2\mu\text{m}$)	1400 次	存在
6	Cu-Ni-P ($10\mu\text{m}$)	1600 次	无

*1: 粗糙度

*2: 通过 $-65^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 125^{\circ}\text{C}$ 的冷-热骤变出现破裂的循环次数

*3: 通过截面观察(在通孔中存在或不存在液体渗透在已镀导线与树脂填料之间的边界处的镀层腐蚀或出现空隙)。

工业实用性

如上所述,本发明的树脂填料填充性能和抛光性能极好,并且当其中包括无机颗粒填料时因固化的收缩很小。结果,本发明的树脂填料可通过填充入基板表面上形成的凹进部分或基板中形成的通孔中确保基板表面变光滑,并具有如下优点:耐化学药品和吸水性极好、不造成层间剥离和不造成因冷-热骤变出现的破裂和剥离等。同时,基板表面通过本发明的树脂填料变光滑时,层间绝缘层的厚度可均匀化,因此不会造成通路孔不开孔和不良形状。

此外,在使用本发明树脂填料的特别在通孔内壁中具有粗糙层的本发明多层印刷电路板中,通孔内壁与树脂填料之间的粘结性极好并且能够控制出现破裂和镀液或类似物渗透。

说明书附图

图1

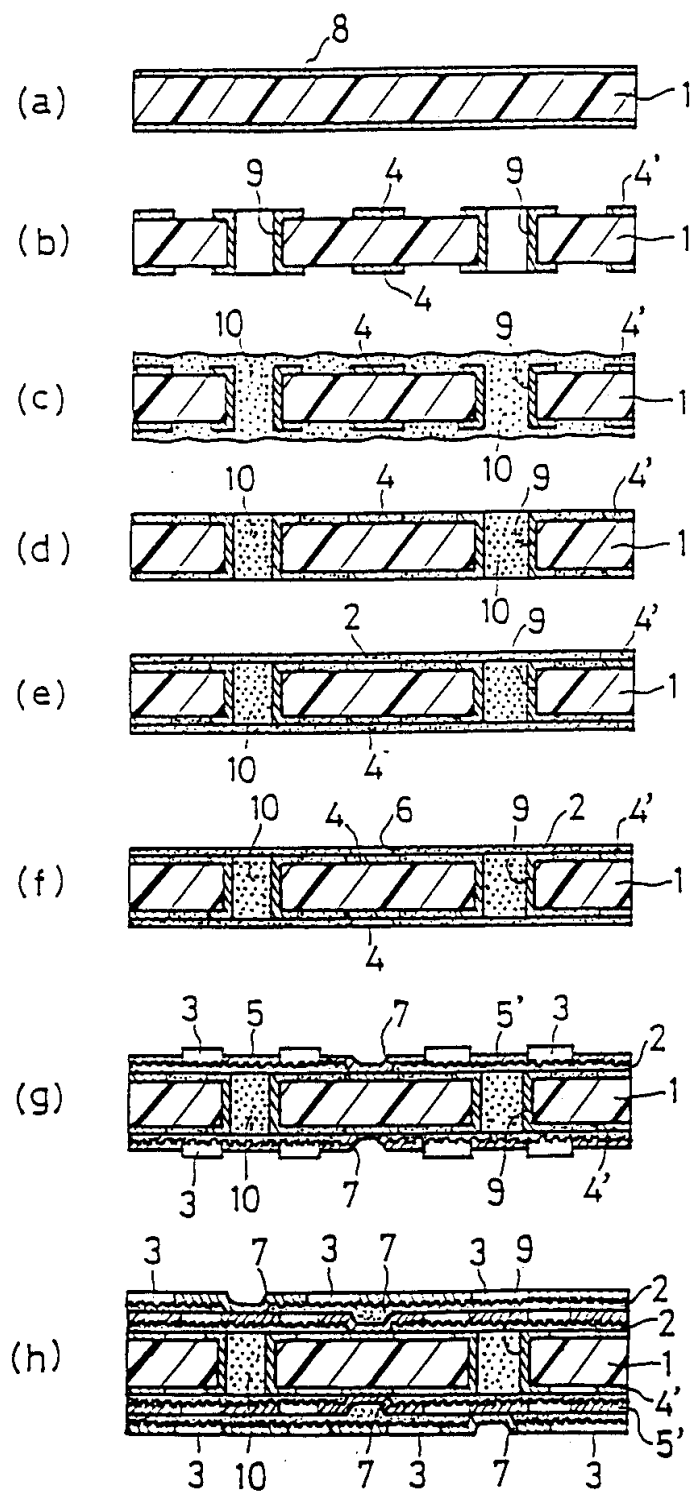


图 2

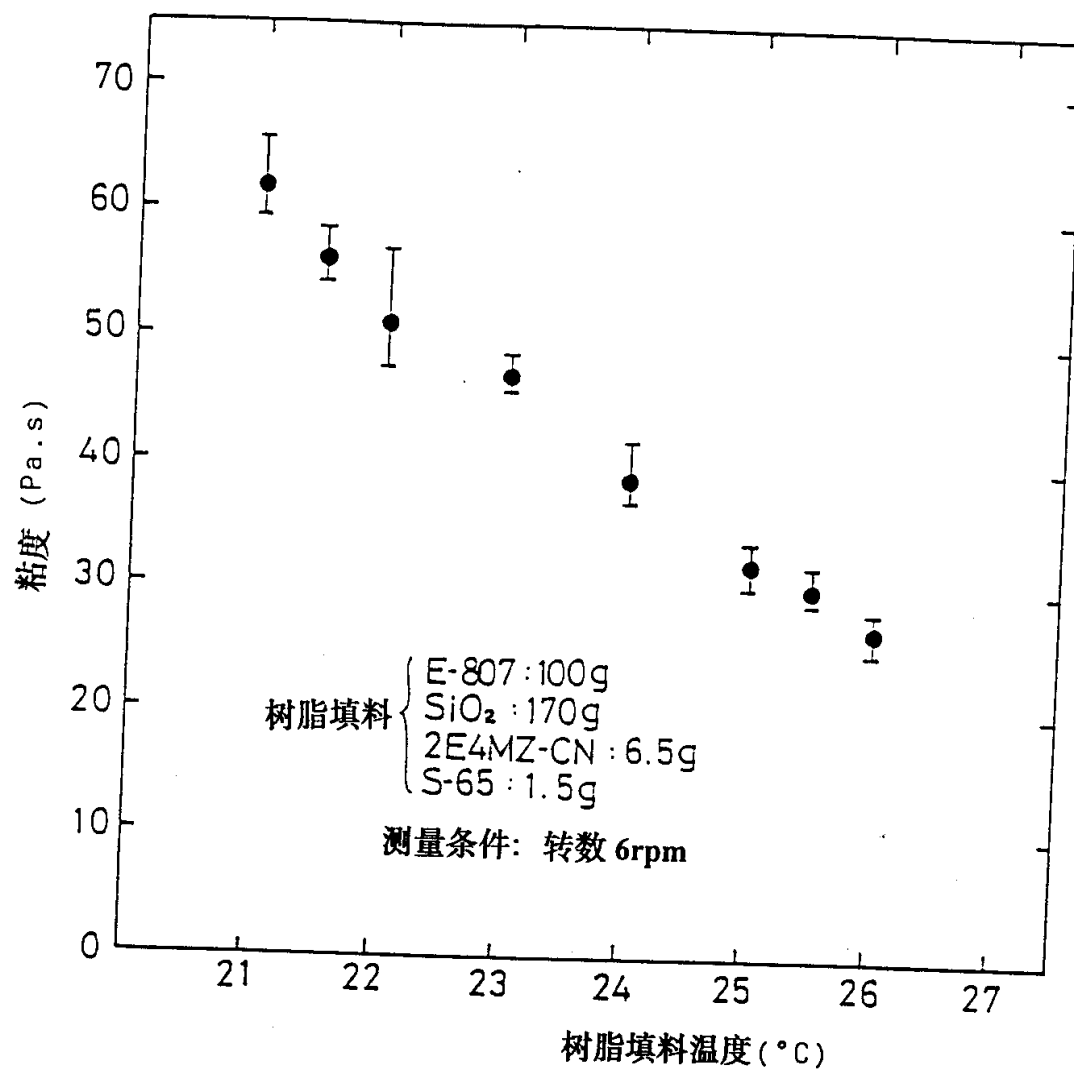


图 3

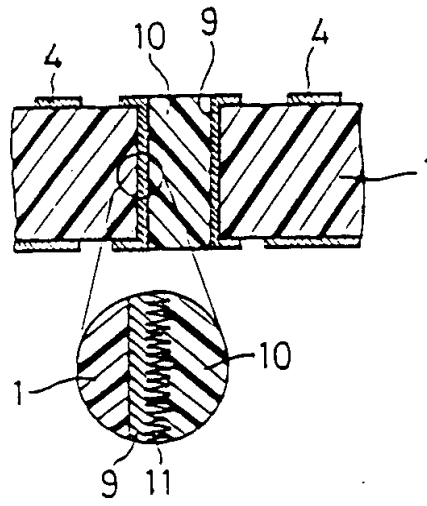


图 4

