

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-339270

(P2006-339270A)

(43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)	
<b>H05K 3/46 (2006.01)</b>	H05K 3/46	G	5E343		
<b>H05K 3/38 (2006.01)</b>	H05K 3/38	B	5E346		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-159952 (P2005-159952)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成17年5月31日 (2005.5.31)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657 弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100127247 弁理士 赤堀 龍吾
		(72) 発明者	廣山 幸久 茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社下館事業所内
		(72) 発明者	坂従 和彦 茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社下館事業所内

最終頁に続く

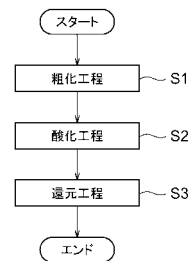
(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板の製造方法及び多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 配線回路とプリプレグの硬化体との接着性を十分に向上できる多層プリント配線板の製造方法及び多層プリント配線板を提供する。

【解決手段】 実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法では、基板2と基板2上に設けられた配線回路4とを有する内層回路基板6の配線回路4上に、樹脂及び繊維を含有するプリプレグを積層し、内層回路基板6とプリプレグの硬化体8とを一体化してなる積層構造を備える多層プリント配線板1が製造される。実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法は、配線回路4の表面4aに化学粗化液を接触させて表面4aを粗化する粗化工程と、粗化工程の後に配線回路4の表面4aを酸化する酸化工程と、酸化工程の後に配線回路4の表面4aを還元する還元工程とを含む。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板と前記基板上に設けられた配線回路とを有する内層回路基板の前記配線回路上に、樹脂及び繊維を含有するプリプレグを積層し、前記内層回路基板と前記プリプレグの硬化体とを一体化してなる積層構造を備える多層プリント配線板の製造方法であって、前記配線回路の表面に化学粗化液を接触させて前記表面を粗化する粗化工程と、前記粗化工程の後に前記配線回路の前記表面を酸化する酸化工程と、前記酸化工程の後に前記配線回路の前記表面を還元する還元工程と、を含む、多層プリント配線板の製造方法。

## 【請求項 2】

前記配線回路が銅を構成材料とする、請求項 1 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記化学粗化液が 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾールを含有する、請求項 1 又は 2 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

## 【請求項 4】

前記化学粗化液が硫酸、過酸化水素及び 5 - アミノテトラゾールを更に含有する、請求項 3 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多層プリント配線板の製造方法により得られる、多層プリント配線板。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、多層プリント配線板の製造方法及び多層プリント配線板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電気部品及び電子部品の小型化、軽量化、多機能化に伴い、多層プリント配線板は高密度化、高多層化してきている。したがって、これらに対応可能な特性を有する、より信頼性の高い多層プリント配線板が要求されている。この要求特性の 1 つに、配線回路と樹脂を含むプリプレグの硬化体との接着性がある。

30

## 【0003】

図 3 は、従来にみられる一般的な多層プリント配線板の一例を模式的に示す断面図である。図 3 に示される多層プリント配線板 100 は、内層回路基板 10 と、内層回路基板 10 の両面上に設けられたプリプレグの硬化体 20 と、プリプレグの硬化体 20 上に設けられた金属箔 30 とからなる。内層回路基板 10 及びプリプレグの硬化体 20 は、一对の金属箔 30 間に挟まれている。

## 【0004】

内層回路基板 10 は、基板 12 と、基板 12 上に設けられた配線回路 14 とからなる。プリプレグの硬化体 20 は、配線回路 14 を覆うように設けられている。なお、プリプレグとは、成形可能な樹脂（例えば、未硬化の熱硬化性樹脂等）を、炭素繊維、ガラス繊維若しくはアラミド繊維等の織物状又は織糸状強化材に含浸させた半硬化状態の樹脂シートのことである。

40

## 【0005】

このような多層プリント配線板 100 の製造方法では、一般に、内層回路基板 10 にプリプレグを張り合わせ、更にプリプレグ上に金属箔 30 を積層して、全体を加熱及び加圧することにより、内層回路基板 10 とプリプレグの硬化体 20 とを一体化してなる多層構造を構築する。内層回路基板 10 は、例えば両面銅張積層板（CCL 板）のように、両面に金属箔を有し、その金属箔表面が平滑な光沢面である基材を使用して作製される。このため、この金属箔をパターニングすることにより得られる配線回路 14 の表面 14 a は、

50

その高い平滑性に起因してプリプレグの硬化体 20 と接着し難い状態にある。

【0006】

そこで、配線回路 14 とプリプレグの硬化体 20 との接着性を向上させるために、特許文献 1, 2 に記載されているように、配線回路 14 の表面 14 a をブラッシングした後にカップリング剤で処理する方法、配線回路 14 の表面 14 a にアルカリ処理液を接触させて水酸基を付与した後にカップリング剤で処理する方法等が提案されている。しかしながら、その接着性は未だ実用レベルに達していない。

【0007】

また、酸を主成分とする水溶液を使用して、配線回路 14 の表面 14 a に微細な針状の酸化第一銅又は酸化第二銅を形成することによって表面 14 a を粗化する黒化処理が一般に行われる。しかしながら、黒化処理を用いた場合、酸が、形成された酸化第一銅又は酸化第二銅と反応して金属塩を作り、これらを溶解してしまう現象（ハローイング現象）が生じる。このため、このハローイング現象によって酸による侵食が生じた領域では、配線回路 14 の表面 14 a の粗化性が低下し、配線回路 14 とプリプレグの硬化体 20 との接着性が弱くなるという問題が生じる。

10

【0008】

また、接着後においても、スルーホール（貫通孔；部品挿入を行わない場合はビアホール）の形成や基板の切断等を行うことにより、酸化第一銅又は酸化第二銅がスルーホール内面や切断面に露呈すると、その後のメッキ処理の際、メッキ液中の酸によって同様の現象が生じ、多層プリント配線板の信頼性が低下するという問題が生じる。特に、近年では、隣り合うスルーホール間の距離、及び、配線回路とスルーホールとの間の距離が接近しつつあるため、このような問題が生じやすい傾向にある。

20

【0009】

上記黒化処理の問題を解決すべく、例えば、黒化処理液による処理条件を変えて、銅回路上に生成される酸化第二銅を酸に溶解し難い酸化第一銅にする方法、有機キレート剤を含む処理液で酸化第二銅を溶解して除去する方法、黒化処理後にアルカリ還元溶液を用いて金属銅への還元処理を行う方法（例えば、特許文献 3、4 参照。）等が実用化され普及している。

【0010】

また、近年では、内層回路板の薄板化に伴い、黒化処理法や黒化処理後に化学還元を行う処理法の代替法として、銅表面を針状にエッチングするエッチング型化学粗化処理（例えば、特許文献 5～8 参照。）により、配線回路とプリプレグの硬化体との接着性の向上を図る方法も普及してきている。

30

【特許文献 1】特開平 2 - 277294 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 229060 号公報

【特許文献 3】特公平 3 - 50431 号公報

【特許文献 4】特許第 1574275 号公報

【特許文献 5】特許第 2740768 号公報

【特許文献 6】特開平 9 - 41163 号公報

【特許文献 7】特開平 10 - 96088 号公報

40

【特許文献 8】特開平 11 - 21517 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、近年では、配線回路とプリプレグの硬化体との接着性の更なる向上が求められている。そこで本発明者らは以下のような検討を行った。

【0012】

まず、FR-4 銅張積層板（銅箔厚み 18  $\mu\text{m}$ ）を用いて内層回路基板を作製し、当該内層回路基板の配線回路の表面に、（a）化学粗化処理のみ、（b）黒化処理のみ、（c）黒化処理及び還元処理のみ、をそれぞれ施した後に、当該内層回路基板上にプリプレグ

50

を積層して多層プリント配線板(a)~(c)を作製した。得られた多層プリント配線板(a)~(c)において、内層回路基板とプリプレグの硬化体との間のピール強度をJIS C 6481に準じてそれぞれ測定した。その結果、多層プリント配線板(a)におけるピール強度は1.0 kN/mであり、多層プリント配線板(b)におけるピール強度は1.1 kN/mであり、多層プリント配線板(c)におけるピール強度は1.0 kN/mであった。しかしながら、多層プリント配線板(a)~(c)を、オープン中で空気雰囲気下、240時間高温放置すると、いずれもプリプレグの硬化体が配線回路から剥離してしまった。

【0013】

このように、特に高温条件で使用される多層プリント配線板においては、配線回路とプリプレグの硬化体との接着性は未だ実用レベルに達していない。

10

【0014】

本発明は上記事情にかんがみてなされたものであり、配線回路とプリプレグの硬化体との接着性を十分に向上できる多層プリント配線板の製造方法及び多層プリント配線板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】

【0015】

上述の課題を解決するため、本発明の多層プリント配線板の製造方法は、基板と上記基板上に設けられた配線回路とを有する内層回路基板の上記配線回路上に、樹脂及び繊維を含有するプリプレグを積層し、上記内層回路基板と上記プリプレグの硬化体とを一体化してなる積層構造を備える多層プリント配線板の製造方法であって、上記配線回路の表面に化学粗化液を接触させて上記表面を粗化する粗化工程と、上記粗化工程の後に上記配線回路の上記表面を酸化する酸化工程と、上記酸化工程の後に上記配線回路の上記表面を還元する還元工程とを含む。

20

【0016】

本発明の多層プリント配線板の製造方法では、粗化工程、酸化工程及び還元工程を順次実施するため、配線回路とプリプレグの硬化体との接着性を十分に向上できる。本発明の多層プリント配線板の製造方法により、配線回路とプリプレグの硬化体との接着性を十分に向上できる理由は必ずしも明白ではないが、以下のように考えられる。粗化工程によって大まかに粗化された配線回路の表面が、酸化工程及び還元工程によって更に細かく粗化されるため、配線回路の表面に微細な複雑形状の凸凹が形成されると推測される。

30

【0017】

また、上記配線回路が銅を構成材料とすることが好ましい。これにより、本発明の効果をより確実に得ることができる。

【0018】

また、上記化学粗化液が1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを含有することが好ましい。これにより、配線回路の表面をより確実に粗化することができる。

【0019】

特に、例えば配線回路が銅を構成材料とする場合、X線光電子分光分析(XPS)からは、1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを含有する化学粗化液で粗化した配線回路の表面上には、 $Cu(C_6H_4N_3)_2$ と推定される銅/1, 2, 3-ベンゾトリアゾールの化学結合が認められた。このため、例えば配線回路が銅を構成材料とする場合、この $Cu(C_6H_4N_3)_2$ の層に起因して、配線回路の表面が粗化するものと考えられる。また、例えば化学粗化液が酸を更に含み酸化第一銅又は酸化第二銅が形成される場合、この $Cu(C_6H_4N_3)_2$ の層が酸の侵食を抑制し、耐ハロゲン性を向上させることができるため、得られる多層プリント配線板は半田耐熱性等に優れるものと考えられる。

40

【0020】

また、上記化学粗化液が硫酸、過酸化水素及び5-アミノテトラゾールを更に含有することが好ましい。

【0021】

50

これにより、本発明による効果を更に確実に得ることができる。その理由は必ずしも明らかではないが、かかる化学粗化液においては、硫酸及び過酸化水素が配線回路の表面を酸化する一方（以下、このような成分を「酸化促進剤」という。）、5 - アミノテトラゾール及び1, 2, 3 - ベンゾトリアゾールが配線回路の表面の腐食を抑制する（以下、このような成分を「腐食抑制剤」という。）と考えられる。このように互いに拮抗する成分を同時に配線回路の表面に接触させると、酸化促進剤による表面の酸化が、部分的に腐食抑制剤によって防止されるものと考えられる。これにより、配線回路の表面が極めて複雑な粗化面になるものと推測される。更に、例えば配線回路が銅を構成材料とする場合、化学粗化液が1, 2, 3 - ベンゾトリアゾールを含有するため、上述のCu(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の層も起因して、配線回路の表面が粗化するものと考えられる。

10

**【0022】**

本発明の多層プリント配線板は、上述の多層プリント配線板の製造方法により得られる。本発明の多層プリント配線板では、配線回路とプリプレグの硬化体との接着性が十分に向上されているため、配線回路をより安定して機能させることができる。

**【発明の効果】****【0023】**

本発明によれば、配線回路とプリプレグの硬化体との接着性を十分に向上できる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0024】**

以下、添付図面を参照しながら本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、図面の説明において、同一又は同等の要素には同一符号を用い、重複する説明を省略する。

20

**【0025】**

図1は、実施形態に係る多層プリント配線板の一例を模式的に示す断面図である。図1に示される多層プリント配線板1は、内層回路基板6と、内層回路基板6の両面上に設けられたプリプレグの硬化体8と、プリプレグの硬化体8上に設けられた金属箔9とを備える。内層回路基板6及びプリプレグの硬化体8は、一对の金属箔9間によって挟まれている。内層回路基板6は、基板2と基板2の両面上に設けられパターンニングされた配線回路4とを有する。したがって、多層プリント配線板1は、内層回路基板6の配線回路4上に、樹脂及び繊維を含有するプリプレグを積層し、内層回路基板6とプリプレグの硬化体8とを一体化してなる積層構造を備える。

30

**【0026】**

基板2としては、例えば、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、BTレジジン基板、熱硬化型PPE基板等が挙げられる。配線回路4は、銅を構成材料とすることが好ましい。プリプレグの硬化体8は、通常使用されるプリプレグを硬化させることによって好適に得られる。金属箔9の構成材料は銅であることが好ましい。

**【0027】**

ここで、図1及び図2を参照しながら、実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法の一例を詳細に説明する。図2は、実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法の一例を示すフローチャートである。以下、実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法の一例として、上述の多層プリント配線板1の製造方法について詳細に説明する。

40

**【0028】****（内層回路基板準備工程）**

まず、内層回路基板6を準備する。内層回路基板6は、例えば、以下のように製造される。まず、基板2と基板2の両面上に設けられた金属箔とを有する積層板を準備する。次に、フォトリソグラフィ法を用いて当該金属箔をパターンニングすることにより、当該金属箔から配線回路4を形成する。

**【0029】****（粗化工程）**

次に、配線回路4の表面4aに化学粗化液を接触させて表面4aを粗化する（粗化工程S1）。これにより、配線回路4を形成するための金属箔のグレードの影響を小さくでき

50

る。なお、このような粗化処理を、必要に応じて2回以上行うとしてもよい。以下、化学粗化液の構成材料について詳細に説明する。

【0030】

化学粗化液は、アゾール化合物を含有することが好ましい。かかるアゾール化合物としては、1, 2, 3 - ベンゾトリアゾールが特に好ましい。これにより、配線回路4の表面4aをより確実に粗化することができるので、得られる多層プリント配線板1において半田耐熱性（高温時の耐半田性）を向上させることができる。かかる効果を好適に得るためには、1, 2, 3 - ベンゾトリアゾールの濃度は、0.5 ~ 20 g / Lであると好ましく、0.5 ~ 10 g / Lであるとより好ましく、0.5 ~ 7 g / Lであると特に好ましい。なお、Lはリットルを表す。

10

【0031】

化学粗化液は、酸化促進剤を更に含有することが好ましい。かかる酸化促進剤としては、例えば、硫酸、過酸化水素、次亜塩素酸、硝酸、リン酸等が挙げられる。特に、化学粗化液が硫酸及び過酸化水素を含有することが好ましい。

【0032】

化学粗化液は、1, 2, 3 - ベンゾトリアゾールに加えて、更なるアゾール化合物を含有することが好ましい。アゾール化合物は、腐食抑制剤として働くと考えられる。アゾール化合物としては、例えば、5 - アミノテトラゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、1 - メチルテトラゾール、2 - メチルテトラゾール、5 - メチルトリアゾール、1 - フェニルテトラゾール、イミダゾール、5 - フェニルテトラゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、インダゾール、1, 2, 4 - トリアゾール等が挙げられる。これらの中でも5 - アミノテトラゾールが特に好ましい。

20

【0033】

化学粗化液の構成材料の好適な組み合わせとしては、例えば下記(1) ~ (6)の組み合わせ等が挙げられる。

- (1) 過硫酸塩及び腐食抑制剤
- (2) 過硫酸塩、酸及び腐食抑制剤
- (3) 硫酸、過酸化水素及び腐食抑制剤
- (4) 塩化第二鉄及び腐食抑制剤
- (5) 塩化第二銅及び腐食抑制剤
- (6) 塩化テトラアンミン銅及び腐食抑制剤

30

【0034】

これらの中でも上記(3)の組み合わせが特に好ましい。具体的には、硫酸、過酸化水素及びアゾール化合物の組み合わせが好ましい。かかるアゾール化合物としては、5 - アミノテトラゾール及び1, 2, 3 - ベンゾトリアゾールが特に好ましい。

【0035】

硫酸の濃度としては、20 ~ 400 g / Lであると好ましく、20 ~ 200 g / Lであるとより好ましく、50 ~ 100 g / Lであると特に好ましい。硫酸の濃度が20 g / L未満であると、銅等の金属の溶解度が低下して結果的に液寿命が低下する傾向にあり、400 g / Lを超えると、工業的に液が高価になりランニングコストが上がる傾向にある。

40

【0036】

過酸化水素の濃度としては、10 ~ 200 g / Lであると好ましく、10 ~ 100 g / Lであるとより好ましく、10 ~ 50 g / Lであると特に好ましい。過酸化水素の濃度が10 g / L未満であると、粗化処理のスピードが低下して処理時間が長くなると共に水平搬送処理ラインの場合に装置が長くなる傾向にあり、200 g / Lを超えると、過酸化水素の自然分解が増加して使用量が増加し、ランニングコストが上がる傾向にある。

【0037】

アゾール化合物の濃度としては、0.5 ~ 40 g / Lであると好ましく、0.5 ~ 30 g / Lであるとより好ましく、0.5 ~ 20 g / Lであると特に好ましい。アゾール化合

50

物の濃度が 0.5 g/L 未満であると、半田耐熱性が低下する傾向にあり、40 g/L を超えると、粗化处理における処理ムラが増加する傾向にある。

【0038】

上記構成材料に加え、化学粗化液は、更にアルコール系溶媒を含有してもよい。これにより、黒色沈殿物の発生が抑制される。その結果、黒色沈殿物の再付着による多層プリント配線板の異物不良を撲滅することができる。さらに、接着特性を損なうことなく、化学粗化液の液寿命を4倍程度に延命することができる。アルコール系溶媒としては、特に限定されないが、グリコール系溶媒が好ましく、例えば、アルキレングリコール、アルキレングリコールアルキルエーテル、グリコール酸、及び分子量200～20000のポリエチレングリコール等が挙げられる。

10

【0039】

アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、メチルプロピレングリコール等が挙げられる。アルキレングリコールアルキルエーテルとしては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。これらの溶媒は単独で使用してもよく、また、2種以上混合して使用することもできる。

【0040】

上述の化学粗化液を配線回路4の表面4aに接触させる方法としては、例えば、スプレー法、ディップ法等が挙げられる。また、処理温度及び処理時間は、表面4aでの粗化量(エッチング量)が0.5 μm以上となるように適宜決定されることが好ましい。表面4aでの粗化量が0.5 μm未満であると、十分な接着力が得られない傾向にある。

20

【0041】

上記粗化量は電子天秤を用いて下記式(1)により、重量法で測定することができる。

【0042】

粗化量 = [粗化处理前重量(g) - 粗化处理後重量(g)] / [粗化处理面積(cm<sup>2</sup>) × 粗化する金属の比重(g/cm<sup>3</sup>)] ... (1)

【0043】

(酸化工程)

上記粗化工程の後に、配線回路4の表面4aを酸化する(酸化工程S2)。具体的には、例えば、配線回路4の表面4aを、水及び酸化剤を含む酸化処理液に接触させる。かかる酸化剤としては、例えば、亜塩素酸ナトリウム、過硫酸アルカリ、塩素酸カリウム、過塩素酸カリウム、又はペルオキソ硫酸アルカリ等のアルカリ性水溶液等が挙げられる。配線回路4の表面4aに酸化処理液を接触させる方法としては、例えば、配線回路4の表面4aを酸化処理液中に浸漬する方法、配線回路4の表面4aに酸化処理液を吹き付ける方法等が挙げられる。

30

【0044】

例えば配線回路4が銅から構成されている場合、配線回路4の表面4aには酸化銅が形成される。このような酸化処理は黒化处理とも呼ばれる。

40

【0045】

酸化処理液の組成及び処理条件は例えば下記の通りである。

NaClO<sub>2</sub> : 30～150 g/L

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O : 10～60 g/L

NaOH : 5～30 g/L

水 : 酸化処理液全体が1Lとなる量

処理温度(液温) : 55～95

処理時間 : 60～600秒

【0046】

(還元工程)

50

上記酸化工程の後に、配線回路4の表面4aを還元する(還元工程S3)。具体的には、例えば、配線回路4の表面4aを、水及び還元剤を含む還元処理液に接触させる。かかる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、ホルマリン等が挙げられる。配線回路4の表面4aに還元処理液を接触させる方法としては、例えば、配線回路4の表面4aを還元処理液中に浸漬する方法、配線回路4の表面4aに還元処理液を吹き付ける方法等が挙げられる。

【0047】

還元処理液の組成及び処理条件は例えば下記の通りである。

水素化ホウ素ナトリウム：0.1～10g/L

水：還元処理液全体が1Lとなる量

pH：7.0～13.0

処理温度(液温)：20～60

処理時間：30～300秒

【0048】

続いて、必要に応じて、水洗した後、配線回路4の表面4aに処理液を接触させる。

【0049】

処理液の組成及び処理条件は例えば下記の通りである。

36質量%ホルマリン：2～20mL/L

NaOH：0.05～0.03モル/L

水：処理液全体が1Lとなる量

pH：11.0～13.0

処理温度(液温)：50～70

処理時間：配線回路4の表面4aの電位が、Ag-AgCl電極に対して-1400～-1100mVとなるまでの時間

【0050】

(シラン処理工程)

上記還元工程の後に、必要に応じて、シランカップリング剤を用いて配線回路4の表面4aにシラン処理を施してもよい。これにより、配線回路4とプリプレグの硬化体8との接着性を更に増大させることができる。その理由は必ずしも明らかではないが、シランカップリング剤の加水分解で生じるシラノール基(Si-OH)が配線回路4の表面4aに存在する銅原子と結合することにより、メタロシロキサン結合(Si-O-Cu)が形成されるためと推測される。

【0051】

(積層工程)

上記還元工程の後に、内層回路基板6にプリプレグを張り合わせ、条件を調節しながら全体を加熱及び加圧することにより成形する。成形方法としては、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機又はオートクレーブ成形機等を使用する方法が挙げられる。加熱及び加圧は、温度100～250、圧力2～100kg/cm<sup>2</sup>及び処理時間0.1～5時間の条件で行うことができる。ここで、プリプレグは、120以上の温度で15～30分、好ましくは170～220の温度で60～150分の加熱を行うことにより好適に硬化される。このようにして、プリプレグの硬化体8が内層回路基板6上に形成される。

【0052】

次に、プリプレグの硬化体8に金属箔9を密着させ、全体を加熱及び/又は加圧することにより、多層プリント配線板1を作製することができる。金属箔9としては片面粗化金属箔又は両面粗化金属箔を用いることができる。金属箔9は、プリプレグの硬化体8側を粗化面にして密着させることが好ましい。

【0053】

以上説明したように、本実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法では、粗化工程、酸化工程及び還元工程を順次実施するため、配線回路4とプリプレグの硬化体8との接

10

20

30

40

50



着性を十分に向上できる。よって、内層回路基板 6 とプリプレグの硬化体 8 との間のピール強度、半田耐熱性及び耐塩酸性（耐ハローイング性）が向上する。特に、内層回路基板 6 とプリプレグの硬化体 8 との間のピール強度は顕著に向上する。したがって、得られる多層プリント配線板 1 では、配線回路 4 をより安定して機能させることができる。

【0054】

また、例えば配線回路 4 が銅を構成材料とする場合には、配線回路 4 とプリプレグの硬化体 8 との接着性を、より確実に向上できる。さらに、例えば化学粗化液が硫酸、過酸化水素、1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール及び 5 - アミノテトラゾールを含有する場合には、配線回路 4 とプリプレグの硬化体 8 との接着性を、更に確実に向上できる。

【0055】

なお、内層回路基板 6、プリプレグの硬化体 8 及び金属箔 9 の接着方法は上記方法に限定されない。例えば、予め金属箔 9 をプリプレグに接着してから、金属箔 9 が接着されたプリプレグを内層回路基板 6 に接着してもよいし、内層回路基板 6、プリプレグ及び金属箔 9 をプレス成形等でまとめて接着してもよい。また、金属箔 9 の代わりに樹脂板と金属箔とを張り合わせた片面板を使用し、樹脂板側をプリプレグに接着させることも可能である。

【0056】

また、多層プリント配線板 1 において、必要に応じて金属箔 9 をパターンニングしてもよい。この場合、金属箔 9 から配線回路が形成される。また、その配線回路の表面（配線回路を形成しない場合は金属箔 9 表面）を必要に応じて粗化、酸化及び還元し、更に上述の方法によりプリプレグ及び金属箔を積層することができる。このような操作を繰り返して、プリプレグと金属箔（配線回路）とを交互に積層することにより、更に多層化された構造を有する多層プリント配線板を作製することができる。

【0057】

また、プリプレグを硬化した後であれば、内層回路基板、プリプレグの硬化体及び金属箔を有する積層基板にビアホール（スルーホール）等の形成を行ってもよい。ビアホール形成のためには当該積層基板の穴あけが必要となる。積層基板における金属箔が薄い場合には、ドリル又はレーザーによって直接穴あけが可能である。積層基板における金属箔が厚い場合には、コンフォーマルマスク法又はラージウインド法により窓穴を形成した後に、ドリル又はレーザーによって穴あけが可能である。なお、プリプレグが硬化されていて、外層が金属箔である場合、金属箔表面の粗化処理は穴あけ前に行ってもよく、穴あけ後に行ってもよい。穴あけ終了後、金属箔表面やスルーホール等に樹脂残渣が残存している場合には当該樹脂残渣の除去を行い、無電解銅めっき法、金属蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等を用いてビアホールを形成することができる。

【0058】

以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されない。

【実施例】

【0059】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0060】

（実施例 1）

エポキシ樹脂の基板の両面上に圧延銅箔（商品名：BHN-35、日鉱マテリアルズ社製、箔厚 35  $\mu\text{m}$ ）が形成された銅張積層板（商品名：E-67、日立化成工業社製、両面板：厚み 0.4 mm）の圧延銅箔を予めパターンニングすることにより銅回路が形成された内層回路基板を作製した。得られた内層回路基板を以下の方法により処理した。

【0061】

まず、内層回路基板を脱脂液（NaOH 水溶液、50 g/L）に 4 分間浸し、十分に水洗を行った後、75 質量% 硫酸水溶液 80 mL/L、35 質量% 過酸化水素水 60 mL/L

10

20

30

40

50

L、5 - アミノテトラゾール 2 g / L、及び 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール 3 g / L からなる混合液（化学粗化液）に 30 で 1 分間浸漬した（粗化工程）。粗化量は 2.5 μm であった。

【0062】

続いて、水洗した後、内層回路基板の銅回路の表面に黒化処理液（酸化処理液）を接触させて黒化処理を施した。これにより、銅回路の表面に酸化銅を形成した（酸化工程）。

【0063】

黒化処理液の組成及び処理条件は下記の通りである。

NaClO<sub>2</sub> : 90 g / L

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O : 30 g / L

NaOH : 15 g / L

水 : 黒化処理液全体が 1 L となる量

処理温度（液温） : 85

処理時間 : 180 秒

【0064】

続いて、水洗した後、内層回路基板の銅回路の表面に還元処理液を接触させて還元処理を施した。これにより、銅回路の表面に形成された酸化銅を還元した（還元工程）。

【0065】

還元処理液の組成及び処理条件は下記の通りである。

水素化ホウ素ナトリウム : 1 g / L

水 : 還元処理液全体が 1 L となる量

pH : 12.5

処理温度（液温） : 40

処理時間 : 40 秒

【0066】

続いて、水洗した後、内層回路基板の銅回路の表面に処理液を接触させた。

【0067】

処理液の組成及び処理条件は下記の通りである。

36 質量%ホルマリン : 4 mL / L

NaOH : 0.1 モル / L

水 : 処理液全体が 1 L となる量

pH : 12.5

処理温度（液温） : 60

処理時間 : 銅回路の表面の電位が、Ag - AgCl 電極に対して -1200 mV となるまでの時間

【0068】

その後、再び水洗し、80 で 40 分間乾燥させ、内層回路基板を得た。この内層回路基板の両面に、ガラスクロス - エポキシ樹脂よりなるプリプレグ（商品名 : E - 67、日立化成工業社製）を張り合わせ、更にプリプレグに外層として圧延銅箔（商品名 : BHN - 18、日鉱マテリアルズ社製、箔厚 18 μm）を張り合わせた。そして、これらを、 $4.9 \times 10^6$  Pa (50 kgf / cm<sup>2</sup>)、170 で 90 分間、プレス成形することにより、実施例 1 の多層プリント配線板（4 層のプリント配線板）を作製した。

【0069】

（実施例 2）

内層回路基板を作製する際に、圧延銅箔に代えて電解銅箔（商品名 : NDGR - 35、日本電解社製）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の多層プリント配線板（4 層のプリント配線板）を作製した。

【0070】

（比較例 1）

酸化工程及び還元工程を実施しなかった以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の多層

10

20

30

40

50

プリント配線板（４層のプリント配線板）を作製した。

【 0 0 7 1 】

（比較例 2）

粗化工程及び還元工程を実施しなかった以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 の多層プリント配線板（４層のプリント配線板）を作製した。

【 0 0 7 2 】

（比較例 3）

粗化工程を実施しなかった以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の多層プリント配線板（４層のプリント配線板）を作製した。

【 0 0 7 3 】

（比較例 4）

還元工程を実施しなかった以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 の多層プリント配線板（４層のプリント配線板）を作製した。

【 0 0 7 4 】

（評価結果）

上記で作製された実施例 1 , 2 及び比較例 1 ~ 4 の多層プリント配線板について、内層回路基板とプリプレグの硬化体との間のピール強度、半田耐熱性、及び耐塩酸性（耐ハロゲン性）を評価した。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
銅箔	圧延銅	電解銅	圧延銅	圧延銅	圧延銅	圧延銅
粗化工程	有	有	有	無	無	有
酸化工程	有	有	無	有	有	有
還元工程	有	有	無	無	有	無
ピール強度 (kN/m)	1.6	1.5	0.8	0.8	0.9	0.9
半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	膨れ発生	異常なし	膨れ発生
耐塩酸性	○	○	○	×	○	×
総合評価	良	良	不良	不良	可	不良

【 0 0 7 6 】

ピール強度の測定は、J I S C 6 4 8 1 に準じて行った。ピール強度試験は、オートグラフ（島津製作所社製、型式：A G S - 1 0 0 B）を用いて引っ張りスピード 5 0 m m / 分にて実施した。

【 0 0 7 7 】

半田耐熱性試験では、まず、多層プリント配線板を積層方向に切断して、1 0 0 m m 角の試験片を作製した。次に、試験片を 2 3 0 ° で 2 時間乾燥させた後、プレッシャークッカーテスト（1 2 1 ° 、 2 気圧）を 2 時間実施した。その後、試験片を 2 6 0 ° の半田浴に 2 0 秒間浸漬させた。半田浴から取り出した試験片について、実体顕微鏡を用いて表層面を観察した。これにより、内層回路基板とプリプレグの硬化体との界面での剥離現象にともなう膨れ（プリスタリング）が確認されたものを「膨れ発生」、膨れが確認されなかったものを「異常なし」とした。

【 0 0 7 8 】

耐塩酸性試験では、まず、多層プリント配線板に直径 0 . 3 m m の穴あけを行った後、外層の銅箔を除去し、積層方向に切断して、1 3 0 m m × 3 0 m m 角の試験片を作製した

10

20

30

40

50

。その後、試験片を18質量%塩酸に浸漬させて、塩酸が内層回路基板とプリプレグの硬化体との間に染み込むまでの時間を測定した。表1中、○は染み込みがないことを示し、×は染み込みがあることを示す。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】実施形態に係る多層プリント配線板の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図3】従来にみられる一般的な多層プリント配線板の一例を模式的に示す断面図である。

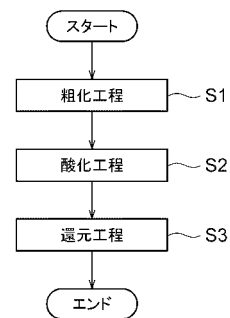
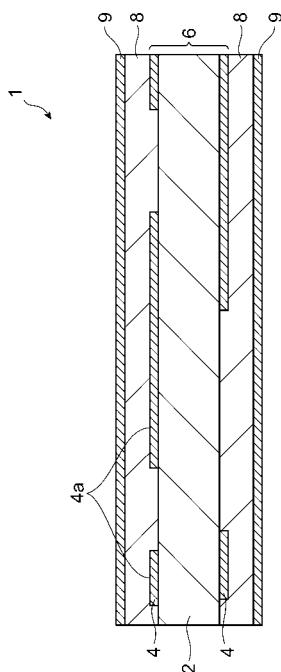
【符号の説明】

【0080】

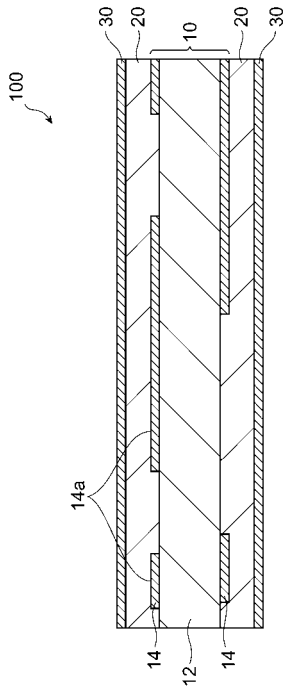
1...多層プリント配線板、2...基板、4...配線回路、4a...配線回路の表面、6...内層回路基板、8...プリプレグの硬化体、9...金属箔。

【図1】

【図2】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 横島 廣幸

茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社下館事業所内

(72)発明者 長谷川 清

茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社下館事業所内

Fターム(参考) 5E343 BB24 CC23 EE52 GG02

5E346 AA32 AA60 CC04 CC08 CC09 CC16 DD12 EE19 HH11