

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4610681号
(P4610681)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int. Cl. F I
H05K 3/46 (2006.01) H O 5 K 3/46 T
H05K 3/38 (2006.01) H O 5 K 3/38 A

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-365015
 (22) 出願日 平成10年12月22日(1998.12.22)
 (65) 公開番号 特開2000-188482(P2000-188482A)
 (43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)
 審査請求日 平成17年11月11日(2005.11.11)
 審判番号 不服2009-3099(P2009-3099/J1)
 審判請求日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(73) 特許権者 000000158
 イビデン株式会社
 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
 (74) 代理人 100080687
 弁理士 小川 順三
 (74) 代理人 100077126
 弁理士 中村 盛夫
 (72) 発明者 王 東冬
 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
 ン株式会社内
 (72) 発明者 島田 憲一
 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
 ン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板の両面に内層導体回路が形成され、それら内層導体回路同士が、基板に形成されたスルーホールを介して電氣的に接続され、さらに内層導体回路を被覆して設けられた層間樹脂絶縁層上に外層導体回路が形成されてなる多層プリント配線板において、

前記層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層との2層構造で構成すると共に、その接着剤層の厚さを、1 μm以上、50 μm未満とし、かつ層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満とし、前記接着剤層を、極性基を有するポリオレフィン系樹脂からなるものとしたことを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項2】

前記接着剤層を、前記内層導体回路が形成された基板の表面形状に合わせて凹凸状に形成していることを特徴とする請求項1に記載の多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層プリント配線板に関し、層間樹脂絶縁層と導体回路との密着性に優れ、高周波数帯域信号のノイズ抑制に有効な多層プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近のプリント配線板は高密度化という要請から、アディティブ法による製造方法が注目されている。この方法は、従来のサブトラクティブ法のようにパターンをエッチングのみにより形成する方法ではないため、ファインパターン化が期待できる。

このような技術としては、例えば、特公平4-55555号公報には、導体回路形成基板上にエポキシアクリレートにより層間樹脂絶縁層を形成し、フォトリソグラフィ法によりビアホール用開口を設け、表面を粗化した後、めっきレジストを設けた後、無電解めっきして導体回路およびビアホールを形成する方法が提案されている。

ただし、この方法の場合、層間樹脂絶縁層をエポキシアクリレートのみによって形成しているため、導体回路との密着性が悪く、一方で導体回路との密着を良くするためには、導体回路表面を粗化しなければならず、これでは高周波数の信号を伝搬させると表皮効果のために、信号が導体回路の表面部分のみを伝搬することから、表面粗化の影響を受けて、信号伝搬の遅延が生じるという問題があった。

【0003】

これに対し、特開昭61-193845号公報や特開平9-326561号公報には、層間樹脂絶縁層を2層構造とし、基板側を金属との密着性に優れる樹脂で構成するという技術が開示されている。例えば、特開昭61-193845号公報では、厚さ50 μ mの変性ポリオレフィンフィルムと厚さ1mmの無極性ポリオレフィンフィルムからなる層間樹脂絶縁層として使用している。一方、特開平9-326561号公報に開示の層間樹脂絶縁層は、第一の絶縁層の厚さが30~70 μ mで、第二の絶縁層の厚さが70 μ m以下である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、発明者らの研究ではこのような技術をもってしてもなお、ヒートサイクル条件下では、導体回路と層間樹脂絶縁層が剥離するという問題が見られた。その上、高周波数帯域の信号にノイズが発生するという新たな問題にも遭遇した。

そこで、本発明の目的は、ヒートサイクル条件下においても、導体回路と層間樹脂絶縁層との間の剥離がなく、しかも高周波数帯域信号の低ノイズ化を実現できる多層プリント配線板の構造を提案することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上掲の目的を実現するために鋭意研究した結果、発明者らは、導体回路と層間樹脂絶縁層との間の剥離、高周波数帯域信号のノイズの原因が、多層状層間樹脂絶縁層の構造、とくに接着剤層の厚さ、接着剤層と絶縁剤層との厚さの比率、接着剤層の形状に由来していることを知見し、本発明に想到した。即ち、本発明は以下の内容を要旨構成とするものである。

【0006】

基板の両面に内層導体回路が形成され、それら内層導体回路同士が、基板に形成されたスルーホールを介して電氣的に接続され、さらに内層導体回路を被覆して設けられた層間樹脂絶縁層上に外層導体回路が形成されてなる多層プリント配線板において、前記層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層との2層構造で構成すると共に、その接着剤層の厚さを1 μ m以上、50 μ m未満とし、かつ層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満とし、前記接着剤層を、極性基を有するポリオレフィン系樹脂からなるものとしたことを特徴とする多層プリント配線板。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の第一の特徴は、基板の両面に内層導体回路が形成され、それら内層導体回路同士が、基板に形成されたスルーホールを介して電氣的に接続され、さらに内層導体回路を被覆して設けられた層間樹脂絶縁層上に外層導体回路が形成されてなる多層プリント配線板において、層間樹脂絶縁層を、基板上の内層(下層)導体回路と接する側に位置する接

10

20

30

40

50

着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層との2層構造にて構成すると共に、その接着剤層の厚さを1 μm以上、50 μm未満にしたことにある。

【0008】

ここで、接着剤層の厚さが1 μm未満では、接着効果が小さく、ヒートサイクル時に導体回路と絶縁剤層との間で剥離が発生してしまう。本発明において、金属（内層導体回路）と密着させる樹脂には、極性が付与されており、前記絶縁剤層を構成する無極性の樹脂とは熱膨張率が異なるので、該接着剤層の厚さを50 μm以上にすると、ヒートサイクル時に、接着剤層にクラックが発生してしまい、結局、導体回路と樹脂絶縁層との間で剥離が発生してしまうのである。

つまり、極性を付与された樹脂からなる接着剤層の厚さは1 μm以上、50 μm未満に調製することが有効であり、このような限定的な範囲内において層間樹脂絶縁層の耐ヒートサイクル性は著しく向上するのである。

なお、この接着剤層の厚さは、2～30 μmの範囲が最適である。

【0009】

本発明の第二の特徴は、接着剤層の厚さと絶縁剤層の厚さの比率を、接着剤層の厚さが、層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満にすることにある。

一般に、金属（導体回路や粗化層）と密着させる樹脂は、極性が付与されており、誘電率が高い。従って、接着剤層の厚さが層間樹脂絶縁層の5%未満では、接着剤層の電気特性の影響が上層（外層）側の導体回路に及ばないため、上層（外層）側と下層（内層）側の誘電率差が大きく異なり、それ故にインピーダンス整合が得られなくなり、ノイズの原因となる。

逆に、接着剤層の厚さが、層間樹脂絶縁層の全体の厚さの30%以上では、接着剤層の電気特性が上層（外層）側の導体回路にまで強く影響し、層間樹脂絶縁層の平均的な誘電率が高くなってしまい、やはりノイズが発生しやすくなる。

つまり、極性を付与された樹脂からなる接着剤層の厚さを層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満に調製することにより、ノイズを従来の予測をはるかに超える程度に低減することが可能になるのである。

なお、接着剤層の厚さは層間樹脂絶縁層の全体の厚さの10%～25%にすることが望ましい。

【0010】

本発明においては、接着剤層は、内層導体回路形成基板の表面形状に合わせて凹凸面として形成することができる。

一般に、導体回路形成基板の表面は、導体回路が形成されているが故に凹凸が存在している。本発明は基板表面の凹凸に合わせてそのまま凹凸形状とした接着剤層とすることにより、その上に形成される絶縁剤層との接触面積（界面）を大きくしたものである。このような構成にすると、接着剤層にクラックが発生した場合でも、そのクラックの進展を下層（内層）導体回路の側面で止めることができ、ひいては、ヒートサイクル時の導体回路と層間樹脂絶縁層との間で発生する剥離を効果的に抑制できるようになる。そして、このような構成にすることにより、層間樹脂絶縁層の平均的な誘電率を向上させることなく、上層（外層）側と下層（内層）側との誘電率差を小さくすることができ、ノイズ発生の防止が可能になる。

【0011】

本発明における上記接着剤層の樹脂としては、極性基を持つ樹脂が用いられる。特に極性を付与したポリオレフィン系樹脂の使用が望ましい。その理由は、金属（導体回路）との密着性に優れるからである。

かかるポリオレフィン系樹脂の例としては、熱硬化性ポリオレフィン樹脂または熱可塑性ポリオレフィン系樹脂を使用することができるが、特に熱硬化性ポリオレフィン樹脂の使用が好ましい。この理由は、多層プリント配線板を製造する場合、ポリオレフィン系樹脂からなる接着剤層上にさらに絶縁剤層を設けることになるが、下層側のポリオレフィン系樹脂が熱硬化性のものだと、加熱プレスによる変形がなく、ビアホール的位置ずれが少

10

20

30

40

50

ないからである。

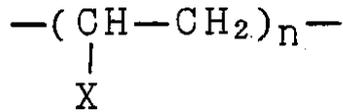
なお、熱可塑性ポリオレフィン樹脂の場合、破壊靱性値が高く、ヒートサイクル時に導体回路と樹脂との熱膨張係数の相違に起因して発生するクラックを抑制する効果に優れる。かかる熱可塑性ポリオレフィン樹脂は、その融点が200以上であることが好ましい。この理由は、プリント配線板には、実装のために半田層や半田バンプを設けるが、半田層や半田バンプを形成するために、200以上に加熱が必要となり、この加熱時に接着剤層の溶融を防止できるからである。

【0012】

本発明において接着剤層用樹脂として用いられる上記ポリオレフィン系樹脂としては、下記 1 ~ 4 に示すような構造を有するものが好適である。

1 下記構造式で示される1種の繰り返し単位からなる樹脂。

【化1】

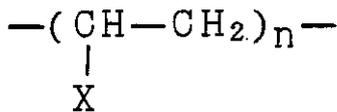


但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、
C2~C3の不飽和炭化水素、
オキシド基またはラクトン基である。

2 下記構造式で示される繰り返し単位のうちの異なる2種類以上が共重合したものからなる樹脂。

【化2】

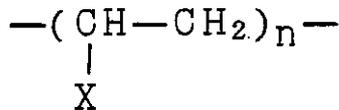


但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、
C2~C3の不飽和炭化水素、
オキシド基またはラクトン基である。

3 下記構造式で示される繰り返し単位を有し、その分子主鎖中には、二重結合、オキシド構造、ラクトン構造、モノもしくはポリシクロペンタジエン構造を有する樹脂。

【化3】



但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、
C2~C3の不飽和炭化水素、
オキシド基またはラクトン基である。

10

20

30

40

50

4 前記 1、2、3 の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記 1、2、3 の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記 1、2、3 の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂。
 なお、本発明で「樹脂」という場合は、いわゆる「ポリマー」および「オリゴマー」を包括する概念である。

【0013】

1 ~ 3 の樹脂について詳述する。
 前述した繰り返し単位の構造を含む 1 ~ 3 の樹脂を採用する理由は、破壊靱性値を低下させることなく、熱硬化型のポリオレフィンとすることが可能だからである。
 ここで、前記繰り返し単位中のXとして採用されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。
 ここで、前記繰り返し単位中のXとして採用されるC2~C3の不飽和炭化水素としては、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$ 、アセチレン基から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。

10

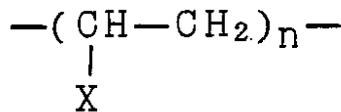
【0014】

前記繰り返し単位中のXとして採用されるオキシド基としては、エポキシ基、プロポキシ基が望ましく、ラクトン基としては、 - ラクトン基、 - ラクトン基、 - ラクトン基から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。
 また、繰り返し単位中のXとしてC2~C3の不飽和炭化水素、オキシド基、ラクトン基、水酸基を採用する理由は、反応性が高く、これらの官能基を含む樹脂(この場合はオリゴマー)同士を架橋しやすいからである。
 さらに、nを1~10000とする理由は、nが10000を超えると溶剤不溶性となり扱いにくくなるからである。

20

前記 3 の樹脂において、分子主鎖中の二重結合構造としては、下記構造式で示される繰り返し単位と、 $\text{-}(\text{CH} = \text{CH})_m\text{-}$ または $\text{-}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2)_m\text{-}$ の繰り返し単位が共重合したものがよい。ここで、mは1~10000とする。

【化4】



30

但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、
 C2~C3の不飽和炭化水素、
 オキシド基またはラクトン基である。

前記 3 の樹脂において、分子主鎖のオキシド構造としては、エポキシ構造がよい。また、分子主鎖のラクトン構造としては、 - ラクトン、 - ラクトン構造が望ましい。さらに、分子主鎖のモノ、ポリシクロペンタジエンとしては、シクロペンタジエンおよびビシクロペンタジエンから選ばれる構造を採用できる。

40

前記共重合は、繰り返し単位がA B A B・・・のように交互共重合する場合、繰り返し単位がA B A A B A A A B・・・のようにランダム共重合する場合、あるいはA A A B B B・・・のようなブロック共重合する場合がある。

【0015】

次に、4 の樹脂について説明する。

4 の樹脂は、前記 1、2、3 の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記 1、2、3 の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合

50

樹脂、または前記 1, 2, 3 の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂である。

これらのうち、前記 1, 2, 3 の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合する場合は、樹脂粉末を有機溶剤に溶解させるか、あるいは熱溶解させて混合する。

また、前記 1, 2, 3 の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂を混合する場合も樹脂粉末を有機溶剤に溶解させて混合する。この場合に混合する熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、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(BT)樹脂から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。

【0016】

さらに、前記 1, 2, 3 の群から選ばれる樹脂を互いに架橋させる場合は、C2~C3の不飽和炭化水素、オキシド基、ラクトン基、水酸基および分子主鎖中の二重結合、オキシド構造、ラクトン構造を架橋のための結合手とする。

ポリオレフィン系樹脂は、わずかな極性基を導入することにより、導体回路との密着性を格段に向上させることができる。

また、誘電率が3以下、誘電正接が0.05以下とエポキシ樹脂よりも低く、高周波数の信号でも伝搬遅延がない。また、耐熱性もエポキシ樹脂に比べて遜色がなく、半田溶解温度でも導体回路の剥離がみられない。

極性基の導入方法としては、不飽和脂肪族カルボン酸やその無水物で変性処理する方法が一般的である。

不飽和脂肪族カルボン酸としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、これらの酸無水物が望ましい。

なお、本発明で使用される極性を持つ熱硬化型ポリオレフィン樹脂の市販品としては、住友スリーエム製の商品名1592が挙げられる。

【0017】

次に、本発明において、上記接着剤層の上に形成する絶縁剤層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの複合樹脂で構成することが好ましい。その熱硬化性樹脂としては、必要に応じて感光化されたものであってもよく、例えば、熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、非極性の熱硬化型ポリオレフィン樹脂、アリル化ポリフェニレンエーテル(旭化成製 A-PPE)から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0018】

一方、熱可塑性樹脂の例としては、ポリメチルペンテン(PMP)、ポリスチレン(PS)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)などのエンジニアリングプラスチック、非極性の熱可塑性ポリオレフィン樹脂を用いることができる。なかでも、融点200以上の熱可塑性ポリオレフィン樹脂としては、三井化学製の商品名TPX(融点240)、出光石油化学製の商品名SPS(融点270)が使用できる。そのTPXは、前記繰り返し単位におけるXがイソブチル基の樹脂であり、またSPSは、当該Xがフェニル基でシンジオタクティック構造をもつ樹脂の例である。

【0019】

本発明においては、上記絶縁層は無電解めっき用接着剤であってもよい。この無電解めっき用接着剤の例としては、特に、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。それは酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つば状のアンカーからなる粗化面を形成するからである。

【0020】

なお、上記無電解めっき用接着剤において使用される、特に硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子としては、1 平均粒径が10 μ m以下の耐熱性樹脂粉末、2 平均粒径が2 μ m以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、3 平均粒径が2~10 μ mの耐熱性粉

10

20

30

40

50

末樹脂粉末と平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、 4 平均粒径が $2\sim 10\ \mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、 5 平均粒径が $0.1\sim 0.8\ \mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が $0.8\ \mu\text{m}$ を越え、 $2\ \mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、 6 平均粒径が $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

上記の耐熱性樹脂粉末の例としては、アミン系硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂、アミノ樹脂から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。その理由は、酸化剤や酸で分解、溶解しやすいからである。

【0021】

一方、耐熱性樹脂の例としては、イミダゾール硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。

なお、粗化面の深さは、密着性を確保するために、 $R_{\text{max}} = 0.01\sim 20\ \mu\text{m}$ とするのがよい。特にセミアディティブ法では、 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ がよい。密着性を確保しつつ、無電解めっき膜を除去できるからである。

さて、本発明においては、上記絶縁剤層の上には、さらに金属との密着性に優れる接着剤層を設け、いわゆる層間樹脂絶縁層を3層としてもよい。これは層間樹脂絶縁層と上層(外層)導体回路との密着性を改善するためである。

【0022】

なお、本発明において、導体回路は、無電解めっき用接着剤層上の粗化層を介して形成していてもよく、また、長周期型周期律表の第4A族から第1B族で第4～第7周期の元素、アルミニウム、またはすずのうちから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を形成した層間樹脂絶縁層上または無電解めっき用接着剤層上に形成してもよい。これらの金属の層は、各種樹脂との密着性が特に優れているからである。

【0023】

前記第4A族から第1B族で第4～第7周期の元素から選ばれる金属としては、Ni、Co、Cr、Ti、および貴金属から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。貴金属としては、Pd、Au、Ptが好ましい。

また、この金属層の厚みは、 $0.02\ \mu\text{m}\sim 0.2\ \mu\text{m}$ とすることが望ましい。この理由は、 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上の厚さにすると、層間樹脂絶縁層と導体回路との密着性を確保することができ、一方、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であればスパッタリングにより金属層を形成した場合に応力が原因となって発生するクラックを防止できるだけでなく、導体回路形成後に導体回路間の金属層をエッチング除去しやすいからである。

なお、上記金属層は、無電解めっき、電解めっき、スパッタリング、蒸着、CVDなどの方法により形成される。

【0024】

次に、本発明にかかる多層プリント配線板を製造する方法について説明する。

(1)まず、基板の表面に内層銅パターンを形成した内層導体回路形成基板を作製する。この基板の例としては、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、ビスマレイミド-トリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板、ポリオレフィン樹脂基板から選ばれる少なくとも1種を用いる。

この基板への銅パターンの形成は、銅張積層板をエッチングして行う。また、この基板へのスルーホール形成は、まずドリルで貫通孔を穿け、この貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施して形成する。その無電解めっきとしては銅めっきがよい。なお、フッ素樹脂基板のように、めっきのつきまわりが悪い基板の場合は、有機酸などからなる前処理液(商品名 テトラエッチ)、プラズマ処理などの表面改質処理を行うことが好ましい。

上記無電解めっきの後には、厚付けのための電解めっきを行う。この電解めっきは銅めっきが推奨される。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

本発明の好ましい例としては、スルーホール内壁および電解めっき膜の表面を粗化处理する。この粗化处理は、黒化（酸化）-還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液をスプレー処理して行いか、銅-ニッケル-りん針状合金めっきを行って粗化層としたものがある。

なお、必要に応じてスルーホール内には導電ペーストを充填し、さらにこの導電ペーストを覆う導体層（スルーホール被覆導体層）を設けてもよく、この導体層は無電解めっきもしくは電解めっきにて形成する。

【 0 0 2 6 】

（ 2 ）上記（ 1 ）の処理を終えた内層導体回路形成基板上に層間樹脂絶縁層を設ける。まず最初に接着剤層を形成する。この接着剤層は、未硬化液を塗布したり、フィルム状の樹脂を加熱加圧してラミネートすることにより形成される。なお、このときに、後述するように、絶縁剤層の一方の面に接着剤層を形成（ビルドアップ）しておき、このビルドアップ積層体を接着剤層側を基板に押しつけて加熱加圧して形成してもよい。

ついで、上記接着剤層上に絶縁剤層を形成する。この絶縁剤層の形成は、接着剤層上に未硬化液を塗布したり、フィルム状樹脂を加熱加圧してラミネートすることにより形成される。また、金属層を設けた樹脂フィルムを加熱加圧して絶縁剤層としてもよい。

さらに、必要に応じてこの絶縁剤層上にはさらに接着剤層を設けて3層としてもよい。

【 0 0 2 7 】

（ 3 ）次に上記層間樹脂絶縁層に、下層の導体回路との電氣的接続を確保するために絶縁剤層に開口を設ける。この開口の穿設はレーザー光にて行う。このとき、使用されるレーザー光は、炭酸ガスレーザー、紫外線レーザー、エキシマレーザーなどがある。

レーザー光にて孔穿けした場合は、デスマリア処理を行う。デスマリア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また酸素プラズマ、CF₄と酸素の混合プラズマやコロナ放電などで処理してもよい。特にCF₄と酸素の混合プラズマは、樹脂表面に、水酸基、カルボニル基、などの親水性基を導入することができるので、後のCVDやPVD処理がしやすいため、有利である。

【 0 0 2 8 】

（ 4 ）開口を形成した層間樹脂絶縁層の表面に、上述した記第4A族から第1B族で第4～第7周期の元素、アルミニウム、すずから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層をPVD法やCVD法で形成する。PVD法としては、スパッタリング、イオンビームスパッタリングなどの蒸着法が具体的に挙げられる。

また、CVD法としては、アリルシクロペンタジフェニルパラジウム、ジメチルゴールドアセチルアセテート、スズテトラメチルアクリロニトリル、ジコバルトオクタカルボニルアクリロニトリルなどの有機金属（MO）を供給材料とするPE-CVD（Plasma Enhanced CVD）などが具体的に挙げられる。

また、前記層間樹脂絶縁層を構成する絶縁剤層が、無電解めっき用接着剤であれば表面粗化を行う。例えば、前述した硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなる無電解めっき用接着剤であれば、酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つば状のアンカーからなる粗化面を形成する。

【 0 0 2 9 】

（ 5 ）上記（ 4 ）において、第4A族から第1B族で第4～第7周期の元素、アルミニウム、すずから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を設けた場合は、次工程の無電解めっき膜と同種の金属層をスパッタリングなどにより設ける。これは電解めっき膜との親和性を改善するためである。具体的には、銅層をスパッタリングにより設けることが望ましい。

【 0 0 3 0 】

（ 6 ）つぎに、上記金属層上に無電解めっきを行う。この無電解めっきは、銅めっきが最適であり、0.1～5 μmの厚みとする。この理由は、後に行う電解めっきの導電層とし

10

20

30

40

50

ての機能を損なうことなく、エッチング除去できるようにするためである。次に、めっきレジストを形成する。めっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処理して行う。

次に、無電解めっき膜をめっきリードとして電解めっきを行い、導体回路を厚付けする。電解めっき膜は、5 ~ 30 μm がよい。

【0031】

さらに、めっきレジストを剥離した後、無電解めっき膜および/またはめっきレジスト下の第4A族から第1B族で第4~第7周期の元素、アルミニウム、すずから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層をエッチング除去して独立した導体回路とする。そのエッチング液としては、硫酸-過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸などを使用できる。

10

さらに、必要に応じて前記(2)~(6)の工程を繰り返すことにより多層化したプリント配線板を得る。

なお、以上の説明は、導体回路をセミアディティブ法で形成した例であるが、本発明の製造方法としてはフルアディティブ法を採用することもできる。

【0032】

【実施例】

(実施例1)

(1)銅箔2の厚さが12 μm で、コア基板1の厚さが0.8mmのBTレジン銅張積層板を出発材料とした(図1a)。まず、この銅張積層板を硫酸/過酸化水素水溶液でエッチングして厚さを3 μm にした後、ドリル削孔して開口を設け(図1b)、次に、パラジウム-スズコロイドを付着させ、下記組成で70の液温度で30分間、無電解めっきを施して、基板全面に0.7 μm の無電解めっき膜を形成した。

20

[無電解めっき液]

EDTA	150 g/l
硫酸銅	20 g/l
HCHO	30 ml/l
NaOH	40 g/l
、'-ピピリジル	80 mg/l
PEG	0.1 g/l

30

[無電解めっき条件]

70の液温度で30分

【0033】

ついで、以下の条件で厚付けのための電解銅めっきを施し、厚さ15 μm の電解銅めっき膜を形成した(図1c)。

[電解めっき液]

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

40

添加剤 (アトテックジャパン製 商品名カパラシドGL)

1 ml/l

[電解めっき条件]

電流密度 1 A/dm²

時間 30分

温度 室温

【0034】

(2)基板を水洗いし、乾燥した後、NaOH(10 g/l)、NaClO₂(40 g/l)

50

1)、 Na_3PO_4 (6 g/l) を酸化浴 (黒化浴)、 NaOH (10 g/l)、 NaBH_4 (6 g/l) を還元浴とし、導体回路、スルーホール3の全表面に粗化層4を設けた (図1d)。

【0035】

(3)そして、銅粒子を含む導電ペースト5をスクリーン印刷により、スルーホール3内に充填し、乾燥、硬化させた (図1e)。さらに、#400のベルト研磨紙 (三共理化学製) を用いたベルトサンダー研磨により、粗化面4およびスルーホール3からはみ出したペースト5を除去して、表面を平坦化した。次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くため、厚さ3 μm になるまでパフ研磨を行った。

【0036】

(4)前記(3)で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付与してから無電解めっきを施すことにより、厚さ0.6 μm の無電解銅めっき膜6を形成した (図1f)。

【0037】

(5)ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 μm の電解銅めっき膜を形成し、導体層6の厚付け、およびスルーホール3に充填された導電ペースト5を覆う導体層6を形成した。この導体層6は、電源層、グランド層として機能するためパターンとはならず、プレーン状である。

〔電解めっき液〕

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

添加剤 (アトテックジャパン製 商品名カパラシドGL)

〔電解めっき条件〕

電流密度 1 A/dm²

時間 30分

温度 室温

【0038】

(6)基板1の両面に、厚さ5 μm の熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート (住友3M製 商品名 1592) を温度50~180 まで昇温しながら圧力10kg/cm²で積層して、接着剤層7を設けた (図2a)。

【0039】

(7)さらに、下記 1 ~ 3 を混合して絶縁剤層8用無電解めっき用接着剤を得た。

1 . クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製、分子量2500) の25%アクリル化物を35重量部、感光性モノマー (東亜合成製、アロニックスM315) 3.15重量部、消泡剤 (サンノブコ製、S-65) 0.5重量部、NMPを3.6重量部を攪拌混合した。

2 . ポリエーテルスルホン (PES) 12重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成製、ポリマーボール) の平均粒径1.0 μm のものを7.2重量部、平均粒径0.5 μm のものを3.09重量部を混合した後、さらにNMP30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。

3 . イミダゾール硬化剤 (四国化成製、2E4MZ-CN) 2重量部、光開始剤 (チバガイギー製、イルガキュア I-907) 2重量部、光増感剤 (日本化薬製、DETX-S) 0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

【0040】

(8)この無電解めっき用接着剤を接着剤層上にロールコータで塗布し、水平状態で20分間放置してから60 度で30分の乾燥を行い、超高圧水銀灯により3000mJ/cm²で露光し、100 度で1時間、その後150 度で5時間の加熱処理をすることにより硬化して厚さ30 μm の絶縁剤層8を積層して層間樹脂絶縁層を形成した (図2b)。

【0041】

(9)波長10.4 μm の炭酸ガスレーザにて層間樹脂絶縁層に直径50 μm の開口9を設けた (図2c)。

10

20

30

40

50

【0042】

(10) バイアホール形成用開口9を形成した基板を、クロム酸に19分間浸漬し、無電解めっき用接着剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層の表面を粗化し(粗化面は10で示す)、その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗した(図2d)。

【0043】

(11) 粗面化処理(粗化深さ3 μ m)を行った基板に対し、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、無電解めっき用接着剤を用いた絶縁剤層8およびバイアホール用開口9の表面に触媒核を付与した(図3a)。

【0044】

(12) 以下に示す組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬し、粗面全体に厚さ0.6 μ mの無電解銅めっき膜を形成した。このとき、めっき膜が薄いため無電解めっき膜表面に凹凸が観察された。

〔無電解めっき水溶液〕

EDTA	150	g / l
硫酸銅	20	g / l
HCHO	30	ml / l
NaOH	40	g / l
、'-ピピリジル	80	mg / l
PEG	0.1	g / l

〔無電解めっき条件〕

70 の液温度で30分

【0045】

(13) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜に張り付け、マスクを載置して、100 mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μ mのめっきレジストを設けた(図3b)。

【0046】

(14) 次いで、10~35 の水で基板を水洗した後、以下の条件にて電解銅めっきを施し、厚さ15 μ mの電解銅めっき膜13を形成した(図3c)。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸銅	180	g / l
硫酸銅	80	g / l
添加剤 (アドテックジャパン製、商品名:カパラシドGL)	1	ml / l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A / dm ²
時間	30分
温度	室温

【0047】

(15) そして、めっきレジスト12を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト12下の無電解めっき膜を硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜からなる厚さ15 μ mの導体回路14(バイアホールを含む)を形成した(図3d)。

【0048】

(実施例2)

(1) 実施例1の(1)~(6)を実施した。

(2) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)を35重量部、消

10

20

30

40

50

泡剤（サンプロコ製、S-65）0.5重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2重量部、NMP30重量部を混合した樹脂液をポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、60℃で30分の乾燥を行い、絶縁樹脂フィルムを調製した。

（3）（1）の基板上に上記樹脂フィルムを積層し、温度50～180℃まで昇温しながら圧力10kg/cm²で加熱加圧して、絶縁剤層8を設けた。

（4）基板の両面に、厚さ5μmの熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート（住友3M製：商品名1592）を温度50～180℃まで昇温しながら圧力10kg/cm²で積層して、接着剤層7'を設けて、層間樹脂絶縁層を形成した。

（5）実施例1と同様にして上記層間樹脂絶縁層に炭酸ガスレーザーでバイアホール用開口を設けた。

（6）Niをターゲットにしたスパッタリングを、気圧0.6Pa、温度100℃、電圧200W、時間5分間の条件で行い、Ni薄膜を上記層間樹脂絶縁層表面に形成した。スパッタリングのための装置は、日本真空技術株式会社製のSV-4540を使用した。形成されたNi金属層15の厚さは、0.1μmであった。

（7）前記処理を終えた基板に対して、さらに厚さ0.05μmのCuをスパッタした。条件は、Cuをターゲットにして気圧0.5Pa、温度100℃、電圧200W、時間1分間であった。ついで無電解銅めっきを施し、厚さ0.7μmの無電解銅めっき膜を形成した。

（8）前記銅層を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトリソマスクフィルムを載置して、100mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15μmのめっきレジストを設けた。

（9）さらに前記電解めっきを施して、厚さ15μmの電解めっき膜を形成し、導体回路の厚付け、およびバイアホールのめっき充填を行った。

（10）めっきレジストを5%KOHで剥離除去した後、硫酸と過酸化水素混合液および硝酸と塩酸の混合液でエッチングを行い、めっきレジスト下の銅、ニッケル膜を溶解除去して無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜からなる厚さ16μmの導体回路16（バイアホールを含む）を形成した（図4）。

【0049】

（実施例3）

実施例1と同様であるが、（1）～（4）の工程の後、めっきレジストを設け、（5）を実施し、さらにめっきレジストを除去して、硫酸/過酸化水素水で無電解めっき膜を除去して独立した導体パターンとし、この基板の両面に、厚さ5μmの熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート（住友3M製：商品名1592）を温度50～180℃まで昇温しながら圧力10kg/cm²で積層して、導体パターンに追従する接着剤層を設けた（図5）。

【0050】

（比較例1）

実施例1と同様であるが、接着剤の厚みを50μmとし、層間樹脂絶縁層の厚さを180μm、バイアホール用開口を200μmとした。

【0051】

（比較例2）

実施例1と同様であるが、接着剤層の厚みを0.5μmとし、層間樹脂絶縁層の厚さを10μm、バイアホール用開口を30μmとした。

【0052】

（比較例3）

実施例1と同様であるが、接着剤層の厚みを1.0μmとし、層間樹脂絶縁層の厚さを30μm、バイアホール用開口を50μmとした。

とした。

【0053】

（比較例4）

実施例 1 と同様であるが、接着剤層の厚みを 9 μ m とし、層間樹脂絶縁層の厚さを 3 0 μ m、ビアホール用開口を 5 0 μ m とした。

【 0 0 5 4 】

(実施例、比較例の評価)

実施例、比較例で得られた多層プリント配線板について、- 5 5 ~ 1 2 5 (各 3 分) で 1 0 0 0 サイクルの条件でのヒートサイクル (H C) 試験を行い、導体層 (上・下層導体回路) と層間樹脂絶縁層との剥離の有無、5 0 G H z および 5 0 0 G H z の信号を伝搬させた場合のノイズの有無を測定した。ノイズの有無の測定は、入力波形と出力波形を I W A T S U 製 S S - 5 7 0 S シンクロスコープにて観察することにより行った。その結果を表 1 に示す。

10

表 1 に示すとおり、実施例 1、2、3 については 1 0 0 0 サイクルのヒートサイクル試験を行っても導体層の剥離は観察されなかったが、比較例 1 ~ 4 はいずれも剥離が発生した。また、5 0 0 G H z の高周波特性についての試験では、層間樹脂絶縁層としてポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリオレフィン樹脂シートを用いたものでは特に優れた効果が認められた。

【 0 0 5 5 】

【 表 1 】

	接着剤層 の厚さ	接着剤層／層間 樹脂絶縁層の比率	H C 試験 (剥離)	高周波特性 (H z)	
				50G	500G
実施例 1	5 μ m	17%	無	無	有
実施例 2	5 μ m	17%	無	無	無
実施例 3	5 μ m	17%	無	無	無
比較例 1	50 μ m	29%	有	有	有
比較例 2	0.5 μ m	5%	有	有	有
比較例 3	1.0 μ m	3%	有	有	有
比較例 4	9.0 μ m	30%	有	有	有

20

30

【 0 0 5 6 】

【 発明の効果 】

以上説明したように本発明のプリント配線板によれば、導体回路と層間樹脂絶縁層との剥離が生じることなく、高周波帯域下での使用に当たってもノイズの発生を抑制することができる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例 1 にかかる多層プリント配線板の製造工程を示す模式図である。

【 図 2 】 実施例 1 にかかる多層プリント配線板の製造工程を示す模式図である。

【 図 3 】 実施例 1 にかかる多層プリント配線板の製造工程を示す模式図である。

【 図 4 】 実施例 2 にかかる多層プリント配線板の構造模式図である。

【 図 5 】 実施例 3 にかかる多層プリント配線板の構造模式図である。

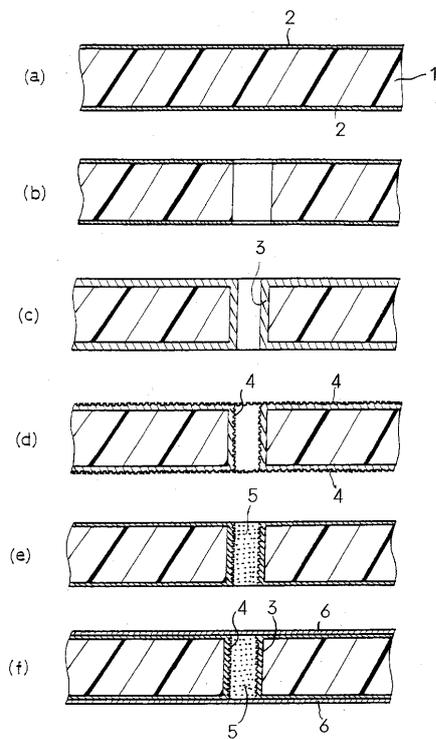
【 符号の説明 】

- 1 コア基板
- 2 銅箔
- 3 スルーホール

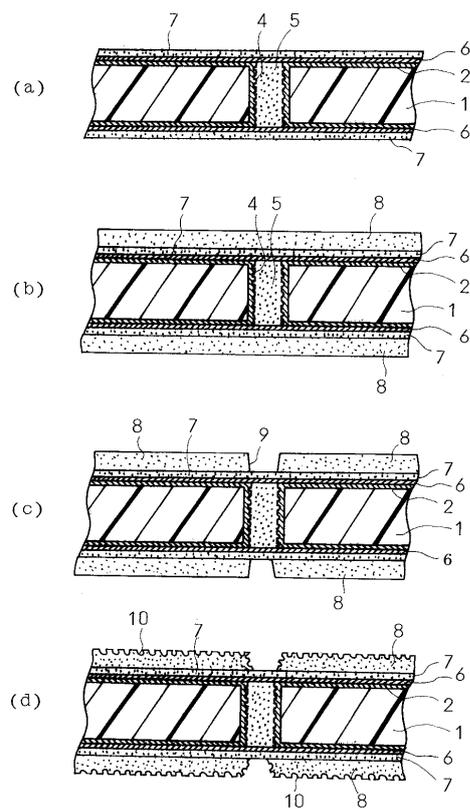
50

- 4 粗化層
- 5 導電ペースト
- 6 導体層
- 7、7' 接着剤層
- 8 絶縁剤層
- 9 バイアホール形成用開口
- 10 粗化層
- 11 触媒核
- 12 めっきレジスト
- 13 電解銅めっき膜
- 14 導体回路
- 15 Ni金属層
- 16 導体回路

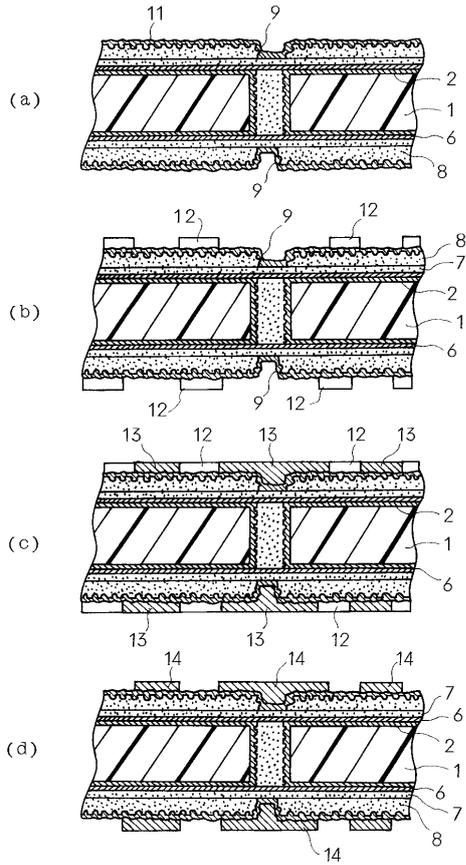
【図1】



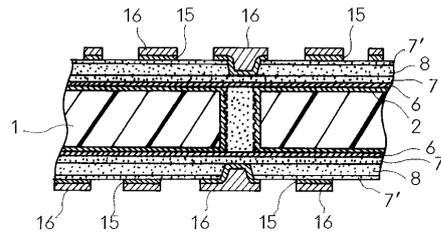
【図2】



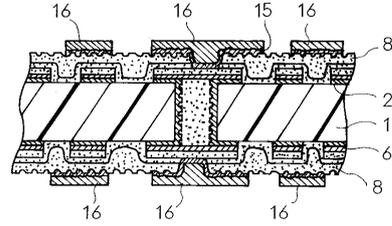
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 浅井 元雄
岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1 - 1 イビデン株式会社内

合議体

審判長 藤原 敬士

審判官 鈴木 正紀

審判官 川端 修

(56)参考文献 特開昭49 - 118652 (JP, A)
実開平4 - 123574 (JP, U)
特開平3 - 89595 (JP, A)
特開平8 - 64940 (JP, A)
特開2004 - 95796 (JP, A)
特開2005 - 86062 (JP, A)
特開平8 - 231803 (JP, A)