

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4029517号
(P4029517)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.	F I		
H05K 3/46 (2006.01)	H05K	3/46	T
H05K 3/18 (2006.01)	H05K	3/18	A
H05K 3/38 (2006.01)	H05K	3/38	A

請求項の数 9 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願平11-92415	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成11年3月31日(1999.3.31)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2000-286559(P2000-286559A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成12年10月13日(2000.10.13)	(74) 代理人	100100310
審査請求日	平成16年7月20日(2004.7.20)		弁理士 井上 学
		(72) 発明者	斎藤 俊郎
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
			株式会社 日立製作所 日立
			研究所内
		(72) 発明者	赤星 晴夫
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
			株式会社 日立製作所 日立
			研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】配線基板とその製造方法及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

絶縁樹脂基板上に配線層を有し、前記樹脂基板表面に形成されたアミド基を含む変質層と、前記配線層表面に形成された金属酸化物層とが接していることを特徴とする配線基板。

【請求項2】

請求項1において、前記変質層の中心線平均粗さが0.1～1.0 μmであることを特徴とする配線基板。

【請求項3】

請求項1又は2のいずれかにおいて、前記配線層は前記金属酸化物層表面に触媒層，無電解金属めっき膜及び電気めっき膜が順次積層されて形成されていることを特徴とする配線基板。

【請求項4】

請求項1において、前記金属酸化物層は銅の還元電位よりも卑である金属の酸化物からなることを特徴とする配線基板。

【請求項5】

請求項4において、絶縁樹脂基板がポリイミド樹脂を含む絶縁樹脂基板であり、前記銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属がニッケル，錫，コバルトのうち少なくとも一つを含む金属であることを特徴とする配線基板。

【請求項6】

10

20

請求項 1 ~ 5 のいずれかにおいて、前記絶縁樹脂基板と配線層とが交互に積層され、前記樹脂基板表面に半導体素子接続用ボンディングパッドを有することを特徴とする配線基板。

【請求項 7】

セラミックス配線基板上に請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の配線基板が積層され、前記絶縁樹脂基板表面に半導体素子接続用ボンディングパッドが形成されていることを特徴とする配線基板。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載のボンディングパッドに半田によって半導体素子が接続されていることを特徴とする半導体装置。

10

【請求項 9】

樹脂基板上に銅を導電体とする配線が設けられている配線基板の製造方法において、ヒドラジンヒドラートとエチレンジアミンを 7 対 3 の割合で混合した液温 30 の混合液に対する溶解速度が $1 \mu\text{m}$ / 分以下である樹脂からなる樹脂基板表面を、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液で親水化処理を施してアミド基を含む層を形成し、次に、前記アミド基を含む層上に銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属膜を形成した後、前記金属膜と前記アミド基を含む層との接触界面の前記金属膜表面に金属酸化膜を形成させる酸化処理を行い、次いで前記金属膜の上に無電解銅めっきを行って銅を形成させることを特徴とする配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な配線基板とその製造方法並びにそれを用いた半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSI 技術の高速化、高密度化に伴い、電子回路配線の細線化、多層化、電気特性の更なる向上が要求され、この要求に対して平坦性、耐熱性、寸法安定性や誘電特性に優れた有機絶縁材料を基板に用いた多層配線基板を製造することが検討されている。

【0003】

有機絶縁樹脂基板上に銅からなる配線を形成する場合、一番問題になるものは、銅配線と樹脂基板との密着性である。従来は、樹脂基板表面をソフトエッチング、あるいは、あらかじめ基板の樹脂の中にゴム成分を入れてそれを溶剤で溶かすなどの方法により樹脂基板表面を粗面化することで、投錨効果あるいは機械的なからみ合い効果により、樹脂基板表面に析出させた金属膜との密着性を向上させるとというのが常套手段であった。詳細については、K.L. Mittal 編集 Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion (VSP 出版, 1996 年) にまとめられている。しかし、この方法では、十分な密着力を得るためには数十ミクロン程度の凹凸が必要であり、数十ミクロン以下のライン幅を持つ微細配線を作ることが困難であった。そこで、配線/スペース幅よりも十分小さい凹凸を表面につくるだけで高い密着性をもたらし、かつ、高温下でもその密着性が劣化しない密着促進処理の開発が望まれていた。

30

40

【0004】

有機絶縁樹脂基板上に銅配線を形成する方法として、サブトラクト法とアディティブ法とが知られている。サブトラクト法とは、まず基板全面に銅をメタライズしてから、配線として不必要な部分の銅をエッチングで除去し配線回路を作製する方法である。全面に銅をメタライズする方法としては、CVD やスパッタ法が一般的に用いられている。また、薄付け無電解銅めっきにより基板全面に銅を薄く付け、その後電気銅めっきにより銅を厚付けする方法も提案されており、例えば、特開平 4 - 187778 号公報には、ポリイミド樹脂の全面に銅を無電解めっきで $0.3 \mu\text{m}$ ほど付け、その後電気銅めっきで $35 \mu\text{m}$ ほど厚付けする方法が開示されている。サブトラクト法では、樹脂基板上の $10 \mu\text{m}$ 以上の厚みを持つ銅板をエッチングせねばならず、銅配線ラインの側面部もエッチングされることがさ

50

けられず、配線ラインの基板に近い側がやせた形状をとることになるため、細いライン・スペースパターンをつくるのが難しく、凡そ40 μ m程度のライン・スペースパターンをつくるのが限界であった。

【0005】

一方、アディティブ法は、基板上にレジストで回路パターンをつくり、それに沿って導体金属を析出させる方法である。この方法では、銅配線ラインのアスペクト比はほぼレジストの解像度と同等になるため、微細配線の製造に適している。このアディティブ法には、セミアディティブ方式とフルアディティブ方式がある。

【0006】

セミアディティブ方式は、基板表面一面にうすく金属を析出させた後めっきレジストを作成し、その後導体金属、多くの場合は銅を電気めっきあるいは無電解めっきで厚付けし、レジストを剥離後下地金属薄膜をエッチアウトすることで配線をつくる方法である。一般的には、銅をエッチアウトした銅張り積層板に銅を無電解めっきでごく薄くつけ、レジスト形成後電気銅めっきあるいは無電解銅めっきで厚付けし、レジスト剥離後銅薄膜をエッチアウトする方法が用いられている。しかし、銅をエッチアウトした銅張り積層板のように表面が数十ミクロンの凹凸を持つような基板に対してはこの方法が適用されるが、もっと平滑な基板には、良好な密着性が得られないため、適用できない。より高い密着性を得る目的で、銅以外の金属をまず、基板につけ、そのあと銅を厚付けする方法も提案されている。例えば、特開平10-65061号公報には、絶縁性フィルムに、下地金属層を蒸着法あるいはスパッタリングの乾式めっき法で形成し、その上に無電解銅めっき、つづいて電気銅めっきを行う方法が開示されており、この方法を用いるとセミアディティブ方式で配線基板が製造できる旨記載されている。絶縁性基板上に、下地金属層を設け、その上にレジストを形成した後銅を電気めっきで厚付けし、レジスト剥離後下地金属層をエッチアウトすることでレジスト寸法に近い微細配線が形成される。しかしながら、下地金属と銅が混在している場合、下地金属だけをエッチングすることは一般的に非常に困難である。さらに、下地金属がエッチアウトされると銅配線部とその下の下地金属部では幅が異なることになり絶縁性基板と下地金属層との間にわずかに隙間が生ずることにある。そうすると、配線基板を絶縁性接着樹脂で積層させる際に、この隙間に接着樹脂が十分に充填されずにポイドとして残るといった問題を生じることとなる。

【0007】

一方、フルアディティブ方式は、まず基板にめっき触媒を付与した後めっきレジストを設け、導体金属、たとえば銅を無電解めっきし、必要に応じレジストを剥離するかあるいは永久レジストとして残して配線基板を製造する方法である。下地金属薄膜のエッチアウト工程がないために工程数が少なく、また配線の形状はレジストの形状で決まるため微細配線形成に有利であることからフルアディティブ方式の方が好ましい。さらに、銅以外の下地金属を用いた場合でも、エッチング工程が無く導体部の形状はレジスト形状で決まるためセミアディティブ方式で見られた絶縁性基板と下地金属層との間に隙間が生ずるといった問題も発生しない。しかし、樹脂基板に密着性良く無電解銅めっきすることが難しいという問題がフルアディティブ方式の大きな隘路となっていた。強固な密着性を実現するために、樹脂基板を粗面化する方法も提案されているが、40 μ m以下の細いライン・スペースパターンをつくる上で、数十 μ m以上の凹凸を持つ基板を使うことは困難であった。したがって、ライン・スペースパターンの幅に比べ十分小さな凹凸を持つ樹脂基板表面上に、無電解めっき中でも剥離しない強固な密着力を実現する無電解銅めっき方法の開発が求められていた。特開平4-72070号公報には、ポリイミド樹脂基板表面をエッチング処理して触媒付与後無電解銅めっきをし、次いで120以上の温度で熱処理することで高い密着力が得られることが開示されている。しかし、この公報で開示されている方法では、無電解銅めっきで銅を1ミクロン以上に厚付けすることはできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、密着性の高い微細配線層を有する配線基板とその製造方法及び半導体装

10

20

30

40

50

置を提供するにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、絶縁樹脂基板上に該樹脂基板の表面に形成された変質層を介して、ライン幅が10～40 μm 、好ましくは15～35 μm 及び厚さが15～45

μm 、好ましくは15～35 μm であるめっき膜からなる配線層が形成され、少なくとも該配線層が形成されている部分の前記基板の中心線平均粗さが1.0 μm 以下、好ましくは0.05～0.3 μm であることを特徴とする配線基板にある。

本発明は、絶縁樹脂基板上に配線層を有し、該配線層は前記樹脂基板表面に形成されたアミド基を含む変質層及び前記配線表面に形成された金属酸化物層を含む各層を介して形成

10

【0010】

本発明は、絶縁樹脂基板上に配線を有し、該配線層は前記樹脂基板表面に形成された前記基板表面の中心線平均粗さが0.1～1.0 μm 、好ましくは0.3～0.7 μm である変質層及び前記配線表面に形成された金属酸化物層を含む各層を介して形成されていることを特徴とする配線基板にある。

【0011】

前記配線層は前記金属酸化物層表面に触媒層、無電解金属めっき膜及び電気めっき膜が順次積層されて形成されていることが好ましい。

【0012】

本発明はライン幅を40 μm 以下とする微細配線を密着性を良く形成させるものであり、そのためには絶縁樹脂基板表面の中心線平均粗さを1.0 μm 以下とするものである。このような表面粗さでは従来では高い密着性が得られなかったが、本発明の如く処理を行うことによってこのような微細配線が構成できるものである。更に、ラインスペースパターンにおいても40 μm 以下にでき、好ましくは10 μm 以上であり、より好ましくは20～35 μm とすることである。このような微細配線はピール強度として300N/m以上とすることにより得られ、特にピール強度(N/m)とライン幅(μm)とを乗算した値を10,000以上、好ましくは15,000以上、より好ましくは20,000以上であり、ライン幅を小さくするに従ってよりピール強度の高いものとするのが好ましい。

20

また、配線層はライン幅とその厚さとを乗算した値として400～1200 μm^2 とすることが好ましく、より500～800 μm^2 が好ましい。

30

【0013】

本発明は、耐熱性、寸法安定性に優れた樹脂基板表面を改質処理することでアミド基を生成させ、その上に銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属を析出させ、両者の界面に該金属の酸化物層を形成した後該金属層上に銅を析出させることで、樹脂基板と銅との密着力を高め、かつその密着性の高温時の劣化を極力抑えた極めて高い信頼を持つ配線基板が得られるものであって、特に樹脂基板上に数十ミクロン以下のライン幅を持つ微細銅配線を形成するうえで極めて有効なフルアディティブ方式により樹脂基板上に銅配線を形成するものである。

【0014】

発明者らは、どのような化学的な相互作用が樹脂基板と析出させる金属との密着力を高めるかについて鋭意検討した結果、アミド基と金属酸化膜との間に非常に強く相互作用が働くことを見いだした。

40

【0015】

本発明は、絶縁樹脂基板と、該樹脂基板上に析出された金属膜と、該金属膜と前記樹脂基板との接触界面の前記樹脂基板側表面に形成されたアミド基を含む層と、前記接触界面の前記金属膜側表面に形成された金属酸化物膜とで構成され、前記金属膜を導電体とする配線が前記樹脂基板上に設けられていることが好ましい。

【0016】

また、本発明は、絶縁樹脂基板上に銅を導体とする配線を設けてなる配線基板において、

50

前記絶縁樹脂基板上に、該絶縁樹脂基板表面をプラズマ処理を施すことによって形成される変質層と、銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属の金属酸化物層と、該金属の金属層と、銅層を順次積層した構造をとることが好ましい。

【0017】

また、本発明は、銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属がニッケル、錫、コバルトのうち少なくとも一つを含む金属であることが好ましい。

【0018】

本発明は、絶縁樹脂基板上に銅を導体とする配線を設けてなる配線基板の製造方法において、ヒドラジンヒドレートとエチレンジアミンを7対3の割合で混合した混合液に対する溶解速度が、液温30℃のもとで、1μm/分以下である樹脂からなる樹脂基板表面にプラズマ処理を施す工程と、前記樹脂基板のプラズマ処理した面に、銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属の金属層を無電解めっきにより設ける工程と、前記樹脂基板と接する該金属層との界面に該金属の酸化物層を形成する工程と、前記金属層上に銅層を無電解めっきにより形成する工程を含むことを特徴とする。

10

【0019】

また、本発明は、絶縁樹脂基板にプラズマ処理を行う際に、反応ガスとして酸素あるいは窒素を用い、処理表面の中心線平均粗さが0.1μm以上かつ1.0μm以下となるようにプラズマ処理を行ったことが好ましい。

【0020】

また、本発明は、樹脂基板にプラズマ処理を施す工程と、前記樹脂基板のプラズマ処理した面に金属層を設ける工程の間に、該樹脂基板のプラズマ処理を施した面にめっき触媒を付与する工程とめっきレジストを形成する工程を含むことが好ましい。

20

【0021】

また、本発明の配線基板は、絶縁樹脂層上に金属導体からなる配線を設けた配線樹脂層を複数層積層してなり、表面に開口部を有し、該開口部内でICと電氣的に接続するためのボンディングパッドを有する配線基板において、ヒドラジンヒドレートとエチレンジアミンを7対3の割合で混合した混合液に対する溶解速度が、液温30℃のもとで、1μm/分以下である樹脂からなる樹脂層と、ニッケル、錫、コバルトのうち少なくとも一つを含む第一金属層と、該第一金属層に含まれる金属とは異なる第二金属層を順次積層した構成からなる導体を有することを特徴とする。

30

【0022】

また、本発明は、セラミックを絶縁層の成分とするセラミック配線基板と、樹脂を絶縁層の成分とする樹脂配線基板を積層し、両者を電氣的に接続した構成をもつ配線基板において、前記樹脂配線基板が、ヒドラジンヒドレートとエチレンジアミンを7対3の割合で混合した混合液に対する溶解速度が、液温30℃のもとで、1μm/分以下である樹脂からなる絶縁層と、ニッケル、錫、コバルトのうち少なくとも一つを含む第一金属層と、該第一金属層に含まれる金属とは異なる第二金属層を順次積層した構成からなる導体を有することを特徴とする。

【0023】

また、本発明は、樹脂基板上に銅を導電体とする配線が設けられている配線基板の製造方法において、ヒドラジンヒドレートとエチレンジアミンを7対3の割合で混合した混合液に対する溶解速度が、液温30℃のもとで、1μm/分以下である樹脂からなる樹脂基板表面を、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液で親水化処理を施してアミド基を含む層を形成し、次に、前記アミド基を含む層上に、銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属膜を析出させ、次に、前記金属膜と前記アミド基を含む層との接触界面の前記金属膜表面に金属酸化物膜を形成させ、その後、前記金属膜の上に無電解銅めっきを行って銅を析出させることを特徴とする。

40

【0024】

図1は、本発明の配線基板の断面構成図である。樹脂基板上の金属を1種類とする場合には、樹脂基板と金属層との界面の、樹脂基板側にはアミド基を含む層あるいはプラズマ処

50

理を施すことによって形成される変質層があり、金属層側には、金属の酸化物層がある。また、樹脂基板上の金属を1種類以上とする場合には、該金属層上に第二の金属層が形成されている。特に、第二の金属が銅であり、銅を無電解めっきにより形成する場合には、第一の金属は、銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属である。

【0025】

本発明に係る耐熱性の高い絶縁樹脂基板としては、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、アラミド樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。特に、無電解銅めっきで厚付けを行う場合には、ヒドラジンヒドレートとエチレンジアミンを7対3の割合で混合した混合液に対する溶解速度が、液温30℃のもとで、1μm/分以下であるという条件をみたすものが好ましい。

10

【0026】

骨格中にアミド基を含み耐熱性の高い樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などが挙げられる。また、薬品で表面処理することにより表面にアミド基を導入できる耐熱性樹脂としては、酸無水物とアミンを脱水縮合させてつくるポリイミドや、ポリアミドを加熱して脱水させてつくるポリベンゾオキサゾール等を挙げることができる。アミド基になる官能基を持たない樹脂、例えばポリエチレンやエポキシ樹脂などの場合には、まず、強酸処理で表面にカルボキシル基を導入し、それをアミンと反応させることによりアミド基を生成することができる。アミド基を生成する表面改質処理を施した後あるいはプラズマ処理を行った後のその上につける金属との密着力を評価するとポリイミド樹脂が特に高い密着力を示した。このことから、樹脂基板としては特にポリイミド樹脂が好ましい。

20

【0027】

一般に、プラズマ処理の場合、表面形状は、使用される反応ガスの種類に依存する。しかし、密着性は、使用する反応ガスが酸素の場合でも窒素の場合でも、変質層表面の中心線平均粗さが、0.1μm以上であった場合に高く、90度の引き上げピール試験におけるピール強度として、25℃のもと500N/m以上の実用プロセスに耐えうる密着強度が得られた。このことから、反応ガスとしては、酸素及び窒素が好ましく、形成されるアミド基を含む変質層表面の中心線平均粗さが0.1μm以上になるようにプラズマ処理されることが密着性の点から好ましい。一方、中心線平均粗さが、1.0μm以上になるほど樹脂基板表面が粗面化されると、ライン/スペースとして10~40μm、好ましくは15~30μm、特に20μm程度の微細配線をつくるときに配線の凹凸が無視できなくなり、また変質層自身が脆くなるという問題を生じる。したがって、中心線平均粗さは、0.1μm以上かつ1.0μm以下より0.15~0.35μmが望ましい。

30

【0028】

銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属としてはニッケル、コバルト、チタン、クロムを挙げることができる。金属層及び銅の析出方法としては、スパッタ法を用いることもできるが、微細配線形成に適しているフルアディティブ法を用いて配線パターンを作製するためには無電解めっきを用いることが好ましい。

前記金属の酸化物層は、あらかじめ前記金属を樹脂基板上に薄く析出させた後酸化処理を施すことで形成する。あるいは、樹脂基板の一方の面にのみ前記金属を析出させた後、酸素雰囲気におくことで樹脂基板を通して界面に酸素を供給することで金属酸化物層を形成することができる。アミド基生成処理した樹脂基板表面と金属酸化物層との相互作用を引き起こすためには両者が接していればよく、両者の厚みには特に関係しない。

40

【0029】

最上層の銅は、スパッタ法で形成することや電気めっきで形成することもできるが、フルアディティブ法で配線基板をつくる上では、無電解めっきで形成することが好ましい。

【0030】

配線パターンの作製には、樹脂基板全面に金属を析出させた後適当なレジストを用いてエッチングによって配線パターンをつくるいわゆるサブトラクト法や、樹脂基板全面に金属

50

膜を薄くつけてからレジストをはり電気めっきあるいは無電解めっきにより金属を厚付けした後不要な部分の薄付け金属膜をエッチアウトするいわゆるセミアディティブ法や、樹脂基板にレジストをはってから無電解めっきにより金属を厚付けして導体配線をつくるいわゆるフルアディティブ法などを用いることができる。

【0031】

フルアディティブ法で配線基板をつくるプロセスとしては、次のようなプロセスも考えられる。プラズマ処理を施した樹脂基板全面に、めっき用触媒を付与した後に、樹脂基板表面に感光性ドライフィルムをラミネートしあるいは感光性絶縁樹脂塗液を塗工乾燥し、露光、現像することでめっきレジストを形成する。必要に応じ、後露光、後加熱を行う。その後、無電解めっきでまず銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属の金属層を形成する。この金属層形成後加熱処理を行うことで樹脂基板/該金属層界面に該金属の酸化物層を形成する。その後、該金属層表面の酸化膜を希塩酸等で除去した後、無電解銅めっき浴に入れ銅を所望の厚さだけめっきし銅配線基板を完成させる。

10

【0032】

配線層を積層する方法としては、絶縁樹脂の塗液を導体配線の上に塗工、乾燥する工程と導体配線を形成する工程を順次繰り返す方法が上げられる。必要に応じ、絶縁層を研磨し平坦化する。また、絶縁層として絶縁樹脂のフィルムを用いる場合には、樹脂フィルム上に導体配線を形成し、導体配線シートを作り、適切な接着材シートを挟んで別の導体配線シートを重ね、加熱、加圧することで積層することができる。各層間の電気的な接続は、レーザ光を用いたビアホール形成と、ビアホール内のめっきあるいは導電ペーストの充填等により容易に実現できる。

20

【0033】

本発明の配線基板は、用いる目的によって、それ自身単独でフレキシブル配線基板として用いることもできるし、セラミック板、ガラス板、シリコンウエハなどの上に設けることによって剛性のある配線基板として用いることもできる。また、セラミック配線基板上に本発明の配線基板を設け、両者の電気的な接続をとることで一体の配線基板として用いることもできる。さらに、本発明の配線基板は、表面に複数のICを搭載することが容易にできることから、マルチチップモジュール基板として用いることができる。特に、フルアディティブ方式で微細銅配線を形成できることから、複数のICを実装するマルチチップモジュール基板として適している。

30

【0034】

本発明者らは、特定の官能基と金属の酸化物とが密着性を高めることを見いだした。

【0035】

ポリイミドをアルカリ水溶液で処理すると表面近傍のイミド環が開環し、アミド基ができることを全反射赤外吸収スペクトル測定から確かめた。ポリイミドとしてデュボン社製カプトン200Hを使った場合の処理前後の全反射赤外吸収スペクトルを図2に示し、また、その差スペクトルを図3に示す。表面処理により 1650 、 1550 cm^{-1} 付近に新たな吸収帯が現れているが、それぞれアミドI及びアミドII吸収帯に帰属される。このスペクトル変化から、イミド環が開環しアミド基ができていることが分かる。この表面に、めっき用触媒(日立化成社製HS-101B)を付与し、無電解銅めっき液(日立化成社製CUST-2000)を用いて銅めっきを行った。めっき液の温度は 40 度、めっき時間は3秒であり、めっき後真空乾燥により十分乾燥した後一日空气中に放置した。めっき前後の前記差スペクトルの変化を図4に示す。アミドI及びアミドII吸収帯にめっき前後で明瞭な変化が見られた。この変化は、明らかに、アミド基とめっき銅めっき膜との相互作用の存在を示している。

40

【0036】

そこで、表面処理したポリイミドに上記無電解銅めっきで銅膜を約 30 nm ほど付け、それを電気銅めっきで銅を約 $20\text{ }\mu\text{m}$ ほど厚付けし、ピールテストで密着性を評価した。電気銅めっき直後はピール強度がほとんどないが、それを空气中に放置しておいたところ、時間とともに密着性が著しく向上した。特に、電気銅めっき後真空乾燥した後酸素雰囲気

50

下に放置した場合にピール強度の増加が著しかった。ピール強度の経時変化を図5に示す。この結果は、明らかに、ポリイミドとめっき銅膜との界面に銅の酸化膜ができると両者の密着性が著しく向上することを示している。したがって、アミド基と銅の酸化物の間には非常に強い相互作用が働き、密着力が発現することが分かる。このような結果は、他の種類のポリイミドや銅以外の金属、たとえばニッケル、コバルト、チタンなどの組み合わせの場合についても同様であった。また、この結果は、単にポリイミド樹脂だけに限られたものではなく、他の樹脂、例えば、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂等でも観測された。つまり、加水分解により樹脂表面にアミド基を導入すれば同じ結果が得られることが分かった。

【0037】

また、本発明者らは、プラズマ処理によって形成される変質層も、上記アミド基を含む層と同様に金属酸化膜との間に非常に強い相互作用が働いていること、そのため非常に高い密着力が得られることをピールテストより明らかにした。

【0038】

さらに、本発明者らは、樹脂材料表面にアミド基を導入する処理あるいはプラズマ処理を施し、銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属の金属層を形成した後界面に該金属の酸化物層を形成することで飛躍的に樹脂材料と該金属層との密着性が向上すること、また、このように密着性が高い界面をつくった後、この金属層の上に銅を無電解めっきで厚付けすることができることを見いだした。

【0039】

ポリイミド樹脂を配線基板に用いる基板材料としては、耐熱性、寸法安定性、誘電特性等に優れた樹脂材料が適しているが、特に大切な点は、耐アルカリ性が高いことである。無電解銅めっき浴では、ホルムアルデヒドなどの還元剤が金属銅表面で酸化する反応が起きる必要があるが、その反応がおきるためにはアルカリ性でなければならず、したがって、配線基板材料はアルカリ性の液に長時間曝されることになる。耐アルカリ性が低いと、無電解銅めっき中に土台となる基材が溶け、銅めっき膜が剥離することが観測された。そこで、耐アルカリ性と耐無電解銅めっき浴性との関係を検討した。耐アルカリ性の指標として、液温30℃のヒドラジンヒドラート/エチレンジアミン(70/30、重量比)混合液中におけるエッチング速度を用いた。樹脂としては、ジアミンと酸無水物との組み合わせで種々の構造を持つ高分子が得られるポリイミドを選んだ。その結果、エッチング速度が1μm/分以下であれば、液温70℃、pH12程度の無電解銅めっき浴中で15時間以上めっきをしても基板上に析出させためっき膜が剥離しないことが確かめられた。この条件は、単にポリイミド樹脂だけに限定されるものではなく、他の樹脂、例えば、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、アラミド樹脂、エポキシ樹脂等でも適用できることが分かった。

【0040】

次に、上記樹脂基板表面を無電解銅めっきでめっきする際、銅と樹脂基板との間に十分な密着力を得る方法について鋭意検討した。種々の条件で基板表面を改質し、その後銅をスパッタリングで約1μm蒸着し、その後電気銅めっきで膜厚を20μmになるまで厚付けしてピール強度を評価した。その結果、樹脂基板表面をアルカリ溶液で処理する方法、また酸素あるいは窒素を反応ガスとするプラズマ処理を行う表面処理方法が有効であることが判明した。特に、プラズマ処理の場合には、樹脂基板表面に中心線平均粗さ(Ra)で0.1μm以上の凹凸を形成する処理条件が特に高い密着性をもたらし、例えば、25℃のもと、90度の引き上げピール試験におけるピール強度として500N/m以上の、実際の配線基板製造プロセスに耐えうる密着力が得られるようになった。

【0041】

上記表面改質処理を施した樹脂基板に、めっき用触媒を付与し無電解銅めっき浴に入れめっきを行ったところ、pHの値(10-13)、めっき浴の温度(20-80℃)に関わらず、銅の膜厚約30nm以下の段階でめっき膜が剥離してしまった。薄付け用のフラッシュ無電解銅めっきを行った後厚付け用の無電解銅めっきを行った場合にも厚付け用無電解

10

20

30

40

50

銅めっき開始直後めっき膜が剥離してしまい厚付けができなかった。したがって、改質処理を行った樹脂基板表面と銅との密着力は、無電解銅めっき浴中で著しく低下することが分かった。そこで、銅以外の金属膜を樹脂基板表面につけてから無電解銅めっきを行うことを種々検討した。その結果、ニッケル、錫、コバルト等の金属膜をつけてから無電解銅めっきを行うとめっき中でのめっき膜の剥離が起こらなくなることを見いだした。金属の種類を種々検討した結果、銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属をあらかじめつけておくことが有効であることを見いだした。同時に、樹脂基板に金属膜をつけた後、それを酸化雰囲気におくことで樹脂基板と金属膜との間で金属の酸化膜を形成させることで樹脂基板と金属膜との密着強度が著しく向上することを見いだした。例えば、ポリイミド樹脂基板表面をアルカリ溶液で処理し、その上にニッケルを無電解めっきで膜厚 $1\ \mu\text{m}$ ほどつけ、電気銅めっきでニッケルの上に銅を膜厚 $20\ \mu\text{m}$ ほど厚付けしてポリイミド/ニッケル間の密着性を評価したところ、ニッケルめっき後に大気中 180°C で2時間アニール処理した試料と処理していない試料のピール強度を比較すると、各々 $900\ \text{N/m}$ 、 $300\ \text{N/m}$ という値が得られた。このようなめっき後のアニールによる密着性の向上は、樹脂の表面処理としてプラズマ処理を行った場合にも観測された。このことは、接着界面における酸化物がアミド基を有する樹脂表面やプラズマ処理された樹脂表面と化学的な相互作用を持つためと思われる。

10

【0042】

以上のことから、樹脂基板として、ヒドラジンヒドレートとエチレンジアミンを7対3の割合で混合した混合液に対する溶解速度が、液温 30°C のもとで、 $1\ \mu\text{m}/\text{分}$ 以下である樹脂基板を用い、樹脂基板表面にアミド基を導入する処理を行うかあるいはプラズマ処理を施し、処理面に銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属の金属層を設け、前記樹脂基板と接する該金属層との界面に該金属の酸化層を形成することで、前記金属層上に銅膜を無電解銅めっきで厚付けできることを見だし、本発明を完成するに至った。

20

【0043】

さらに、アミド基導入処理あるいはプラズマ処理を施した樹脂基板上に、触媒を付与した後ドライフィルムをラミネートした後露光、現像によりめっきレジストを形成し、例えばニッケルを無電解めっきで付けた後、大気中ベーク処理を行って樹脂基板/ニッケル界面にニッケル酸化膜を形成し、表面のニッケル酸化膜を除去した後無電解銅めっき浴に入れて銅を厚付けすることで、樹脂基板上に $20\ \mu\text{m}$ 程度のなライン・スペースパターンを持ち、膜厚が $20\ \mu\text{m}$ 程度の微細かつ高アスペクト比の銅配線をつくることを見い出すに至った。

30

【0044】

【発明の実施の形態】

(実施例1)

表面粗さが $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であるデュポン社製カプトン200Hのポリイミドフィルムの樹脂基板に用いた。 $10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ の試料片を作り、液温 25°C の表面改質処理水溶液で2分間処理した。

【0045】

[表面改質処理水溶液組成]

・水酸化ナトリウム	100 g / l
・エチレンジアミン	70 g / l
・エタノール	100 g / l

40

処理した試料片をガラスクロス入りエポキシ樹脂基板に貼り付け、 25°C のもと3時間真空乾燥を行った。その後、試料片の表面をゲルマニウムブリズムに押しあて全反射赤外吸収測定したところ、イミド環のカルボニル基に帰属される $1780\ \text{cm}^{-1}$ と $1720\ \text{cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークに加えて $1650\ \text{cm}^{-1}$ と $1550\ \text{cm}^{-1}$ 付近にアミド基特有の吸収ピークが観測された。このことから、この表面処理によりアミド基が表面に導入されたことが確認された。この試料片に、日本鋳業社製サーキットプレップ-3040、3340及び4041を用いて所定の方法でめっき用触媒処理を行った。次に、日立化成社製CUST-2

50

000 薄付け用無電解銅めっき液を用いてめっきを行った。膜厚は約30 nmであった。流水で水洗後、25 のもと3時間真空乾燥を行った。次に、試料を酸素気流下に1時間置いた。試料の樹脂基板側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定して樹脂基板と銅膜との界面を調べ、界面に銅酸化物が存在していることを確かめた。その後、銅膜上に電気銅めっきを電流密度15 mA/cm²として膜厚約20 μmほど厚づけした。

【0046】

[電気銅めっき液組成]

- ・硫酸銅5水和物 0.80モル/l
- ・硫酸 0.54モル/l
- ・塩化ナトリウム 0.0014モル/l 電気銅めっき後 10

、流水で十分洗浄した後25 のもと3時間真空乾燥を行った。試料をガラスクロス入りエポキシ樹脂基板からはがし、銅膜側を両面テープにてシリコンウエハに固定してポリイミドフィルム側を引き剥がすピールテストを行った。ピールテスト時の剥離界面は、ポリイミドと銅膜の界面で剥離していた。ピール強度は、1.2 kN/mと非常に高い密着力が得られた。また、この基板試料を窒素雰囲気中300 で1時間放置した後のピール強度は約1.1 kN/mとほとんど変化していなかった。さらに、この基板試料を150の大気中で1000時間保持した後、ピール試験を行ったところピール強度は約0.9 kN/mと非常に高い密着強度を保っていた。このことは、この基板を電子部品として使用した場合に熱的安定性において非常に信頼性が高いことを示している。

【0047】

(実施例2)

ポリイミドフィルムとしてデュポン社製カプトン200Hを用いた。10 cm×10 cmの試料片を作り、これを実施例1で用いたものと同じ表面改質処理水溶液で液温25 のもと2分間処理した。処理後、試料片をガラスエポキシ樹脂基板に貼り付け、日本鉱業社製サーキットプレップ-3040、3340及び4041を用いて所定の方法でめっき用触媒処理を行った。次に、無電解ニッケルめっき液(奥野製薬社製B-1)でニッケルを膜厚約0.1 μmほどつけた。めっき後、試料をガラスエポキシ樹脂基板からはがし、40 に加熱しながら3時間真空乾燥した後、酸素気流下に1時間置いた。試料のポリイミドフィルム側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、ポリイミドフィルムとニッケル膜との界面を調べ、界面にニッケルの酸化物が存在していることを確かめた。その後、電気銅めっきでニッケル膜の上に銅を膜厚約20 μmほど厚づけした。用いた電気銅めっき液及びめっき条件は実施例1と同じである。電気めっき後、試料を40 に加熱しながら3時間真空乾燥した後、酸素気流下に1時間置いた。その後、実施例1と同様な方法によりピールテストを行った。その結果、ピール強度は約1.6 kN/mと非常に高い密着力を示した。また、この基板試料を窒素雰囲気中300 で1時間放置した後のピール強度は約1.5 kN/mとほとんど変化していなかった。さらに、この基板試料を150の大気中で1000時間保持した後、ピール試験を行ったところピール強度は約1.3 kN/mと非常に高い密着強度を保っていた。このことは、この基板を電子部品として使用した場合に熱的安定性において非常に信頼性が高いことを示している。

【0048】

(実施例3)

ポリイミドフィルムのデュポン社製カプトン200Hを樹脂基板に用いた。5 cm×5 cmの試料片を4枚作り、これらを液温25 の実施例1に記載した表面改質処理水溶液で2分間処理した。

【0049】

処理後、試料片をガラスクロス入りエポキシ樹脂基板に貼り付け、25 のもと3時間真空乾燥を行った。その後、試料片に、各々コバルト、スズ、銅、ニッケルを約1 μmほどスパッタした。次に、試料をエポキシ樹脂基板からはがし、酸素気流下に1時間置いた。これらの試料のポリイミドフィルム側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定してポリイミドフィルムと金属膜との界面の状態を調べ、いずれの金属試料の場合にも界面

20

30

40

50

に酸化物が存在していることを確かめた。その後、各スパッタ金属膜上に実施例1と同じ条件で電気銅めっきで銅を膜厚約20 μmほど厚づけした。

【0050】

電気銅めっき後、25 °Cのもと3時間真空乾燥を行った。銅膜を両面テープにてシリコンウエハに固定し、ポリイミドフィルム側を引き剥がすピールテストを行った。ピールテスト時の剥離界面は、いずれの試料の場合にも、ポリイミドと各種金属膜の界面で剥離していた。コバルト、スズ、銅、ニッケルの各試料のピール強度は、各々1.5、1.4、1.2、1.6 kN/mと非常に高い密着力が得られた。また、これらの基板試料を窒素雰囲気中300 °Cで1時間放置した後のピール強度は各々1.4、1.4、1.0、1.5 kN/mとほとんど変化していなかった。さらに、これらの基板試料を150 °Cの大気中で1000時間保持した後、ピール試験を行ったところピール強度はいずれの場合にも約0.8 kN/m以上と非常に高い密着強度を保っていた。このことは、これらの基板を電子部品として使用した場合に熱的安定性において非常に信頼性が高いことを示している。

【0051】

(実施例4)

9.1 重量部の4,4'-ジヒドロキシ-m-ベンジジン50重量部のジメチルアセトアミド/ピリジン混合溶媒(重量比1:1)にとかし、10重量部の塩化イソフタロイルを50重量部のシクロヘキサノンに溶かした。後者の溶液を前者の溶液に非常にゆっくりと滴下した。生成した固形分を分離し、これをN-メチルピロリドンに溶解させ、このワニスの粘度を50ポイズ程度に調整し、10 μmのメンブランフィルタを用いて加圧濾過を行い微小な不溶成分を除去した。このワニスをガラス板にスピンコート法により塗布し、100 °Cで1時間加熱した後ガラス基板から剥がしてフィルムを得た。フィルムの膜厚は40 μmであった。次に、このフィルムを鉄棒で固定した後窒素ガス雰囲気下で100 °Cから400 °Cまで90分で連続昇温し、脱水縮合反応を行わせてポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。このフィルムから10 cm x 10 cmの試料片を作り、これを実施例1に記載した表面改質処理水溶液で液温70 °C、5分間処理した。処理後、試料片表面に台形型ゲルマニウムプリズムを押しつけ多重反射ATR法により表面の赤外吸収スペクトルをFT-IR測定装置(パーキンエルマー社製システム2000)により測定し、表面にアミド基が生成していることを確かめた。

試料片をガラスエポキシ樹脂基板に貼り付け、実施例1に記載したと同様な処理方法でめっき用触媒処理を行った。つぎに、実施例1と同様に日立化成社製無電解銅めっき液CUST-2000で液温40 °Cのもとで2分間めっきした。めっき膜の厚みは約30 nmであった。試料をガラスエポキシ樹脂基板からはがし、40 °Cに加熱しながら3時間真空乾燥した後、酸素気流下に1時間置いた。試料の樹脂基板側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定して樹脂基板と銅膜との界面の状態を調べ、界面に銅酸化物が存在していることを確かめた。その後、電気銅めっきで銅を膜厚約20 μmほど厚づけした。用いた電気銅めっき液の組成及びめっき条件は実施例1と同じである。樹脂フィルム側を両面テープにてシリコンウエハに固定し、銅膜を引き剥がすピールテストを行った。その結果、ピール強度は約1.1 kN/mと非常に高い密着力が得られた。また、この基板試料を窒素雰囲気中300 °Cで1時間放置した後のピール強度は約1.0 kN/mとほとんど変化していなかった。さらに、この基板試料を150 °Cの大気中で1000時間保持した後、ピール試験を行ったところピール強度は約0.9 kN/mと非常に高い密着強度を保っていた。このことは、この基板を電子部品として使用した場合に熱的安定性において非常に信頼性が高いことを示している。

【0052】

(実施例5)

ガラスクロス入りエポキシ基板を、ドライエッチング装置(アネルバ社製, DEA-506)を用いて酸素プラズマ処理を行った。処理条件は、圧力3 Pa, 流量25 SCCMである。プラズマの出力は800 Wとし、45分間処理した。その後、液温50 °Cのクロム酸硫酸混合水溶液(CrO₃ 5部, 硫酸100部, 水10部)で5分間処理した後水洗し、

エチレンジアミンで5分間浸漬処理し、十分水洗した。処理後のエポキシ基板表面を全反射赤外吸収測定したところ、 1650 cm^{-1} と 1550 cm^{-1} 付近にアミド基に同定される吸収ピークが観測されたことから、これらの処理により表面にアミド基が導入されたことを確認した。この処理基板を3枚用意し、その上に、ライン/スペースが $5\text{ mm}/5\text{ mm}$ 間隔で形成されているマスクをとおして、各々チタン、クロム、タングステン薄膜(膜厚約 50 nm)をスパッタで成膜した。その後、試料を 180°C で2時間加熱処理を行い、エポキシ樹脂基板と各種金属膜との界面に各種金属の酸化膜を形成した。実施例1と同じ条件で電気銅めっきで各種金属膜上に銅を $20\text{ }\mu\text{m}$ 付けした。次に、銅膜を引き剥がすピールテストを行った。ピールテスト時の剥離界面は、いずれの試料の場合にも、エポキシ基板と各金属膜の界面で剥離していた。チタン、クロム、タングステンの各試料のピール強度は、各々 0.7 、 0.6 、 0.6 kN/m と、いずれの金属の場合にも高い密着力が得られた。また、これらの基板試料を窒素雰囲気中 300°C で1時間放置した後のピール強度はほとんど変化していなかった。さらに、これらの基板試料を 150°C の大気中で 1000 時間保持した後、ピール試験を行ったところピール強度はいずれも 0.5 kN/m 以上と比較的高い密着強度を保持していた。このことは、これらの基板を電子部品として使用した場合に熱的安定性において信頼性が高いことを示している。

10

【0053】

(比較例1)

ポリイミドフィルムとして実施例1と同じデュポン社製カプトン200Hを用いて $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ の試料片を作り、ガラスエポキシ樹脂基板に貼り付けた後十分流水で水洗し、めっき触媒付与工程、無電解銅めっき工程までを実施例1と同様に行った。めっき膜の厚みは約 30 nm であった。めっき後、直ちに試料をガラスエポキシ樹脂基板からはがし、実施例1と同様な条件で銅を電気銅めっきで厚づけした。めっき開始後約10分程度で銅めっき膜の一部が端から剥離しはじめ、約30分ほどでめっき膜全体が剥離してしまった。

20

【0054】

(比較例2)

ポリイミドフィルムとして実施例1と同じデュポン社製カプトン200Hを用いて $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ の試料片を作り、ガラスエポキシ樹脂基板に貼り付けた後十分流水で水洗し、表面処理工程、めっき触媒付与工程、無電解銅めっき工程までを実施例1と同様に行った。めっき膜の厚みは約 30 nm であった。めっき後、直ちに試料をガラスエポキシ樹脂基板からはがし、実施例1と同様な条件で銅を電気銅めっきで膜厚約 $20\text{ }\mu\text{m}$ ほど厚づけした。銅のめっき膜の一部が、電気めっき中に端から剥離した。めっき後に、剥離していない部分のピール強度を実施例1と同様に測定したところ、約 30 N/m 程度と非常に弱い密着力しか得られなかった。試料を窒素ガスを充填したグローブボックス中でポリイミドフィルムと銅めっき膜に剥離させ、銅めっき側表面のX線回折を調べたところ、界面に銅酸化物の存在は認められなかった。

30

【0055】

(比較例3)

ポリイミドフィルムとして実施例1と同じデュポン社製カプトン200Hを用いて $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ の試料片を作り、ガラスエポキシ樹脂基板に貼り付けた後十分に流水で洗浄し、表面処理は行わずに、実施例1に記載したと同様な処理方法でめっき用触媒処理を行った。次に、実施例1に記載したと同様な方法で無電解銅めっきを行い、銅を膜厚約 30 nm ほどつけた。流水で水洗後、 25°C のもと3時間真空乾燥を行った。次に、試料を酸素気流下に1時間置いた。試料のポリイミド側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、樹脂基板と銅膜との界面の状態を調べたところ、界面に銅酸化物が存在していることが分かった。その後、実施例1と同様に銅薄膜上に電気銅めっきで銅を膜厚約 $20\text{ }\mu\text{m}$ ほど厚づけした。電気銅めっき後、流水で十分洗浄した後 25°C のもと3時間真空乾燥を行った。試料をガラスクロス入りエポキシ樹脂基板からはがし、銅膜側を両面テープにてシリコンウエハに固定してポリイミドフィルム側を引き剥がすピールテストを行った。ピールテスト時の剥離界面は、ポリイミドと銅膜の界面で剥離していた。ピール強度は、0

40

50

. 1 kN/m と非常に低い密着力しか得られなかった。

【 0 0 5 6 】

以上のことから、樹脂と金属との界面で高い密着力を得るには、樹脂表面にアミド基が存在することと金属側では界面部分に酸化膜が存在することが必要であるといえる。

【 0 0 5 7 】

(実施例 6)

ポリイミドフィルムからなる樹脂基板として宇部興産社製コーピレックス25Sを用いた。10 cm × 10 cmの試料片を2枚作り、これらをドライエッチング装置(アネルバ社製, DEA-506)を用いて酸素プラズマ処理を行った。処理条件は、出力800 W, 処理時間25分, 圧力3 Pa, 流量25 SCCMである。処理した試料片をガラスエポキシ樹脂基板に貼り付け、実施例1に記載したと同様な処理方法でめっき用触媒処理を行い、つぎに、無電解ニッケルめっき液(奥野製薬社製B-1)でニッケルを膜厚約1 μmほどつけた。その後直ちに、実施例1と同様なめっき条件で電気銅めっきを行い銅をニッケル膜の上に膜厚約20 μmほど厚づけした。その後、一つの試料を真空乾燥機中に入れ、真空中、180 °Cで2時間ベークした。もうひとつの試料は、大気中で同じ180 °Cで2時間ベークした。ベーク後、2つの試料の銅膜がついている側を両面テープにてシリコンウエハに固定し、25 °Cのもと、ポリイミドフィルムを90度上方に引き上げて引き剥がすピールテストを行った。その結果、真空中でベークしたものは約300 N/m、大気中でベークしたものは約900 N/mのピール強度が得られ、両者には大きな違いが認められた。このことは、ポリイミドとニッケル膜との界面にニッケルの酸化膜ができると密着性が向上することを示している。

10

20

【 0 0 5 8 】

(実施例 7)

実施例4に記載した方法でポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。このフィルムから5 cm × 5 cmの試料片を3枚作り、これをドライエッチング装置(アネルバ社製, DEA-506)を用い、反応ガスとして窒素を用いてプラズマ処理を行った。処理条件は、出力800 W, 処理時間25分, 圧力3 Pa, 流量25 SCCMである。処理後、試料片をガラスクロス入りエポキシ樹脂基板に貼り付けた。その後、試料片に、各々チタン, コバルト, スズ, ニッケルを約1 μmほどスパッタした。次に、試料をエポキシ樹脂基板からはがし、酸素気流下に1時間置いた。これらの試料のポリベンゾオキサゾールフィルム側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定してポリベンゾオキサゾールフィルムと金属膜との界面の状態を調べ、いずれの金属試料の場合にも界面に酸化物が存在していることを確かめた。その後、各スパッタ金属膜上に実施例1と同じ条件で電気銅めっきで銅を膜厚約20 μmほど厚づけした。電気銅めっき後、25 °Cのもと3時間真空乾燥を行った。銅膜を両面テープにてシリコンウエハに固定し、ポリベンゾオキサゾールフィルム側を引き剥がすピールテストを行った。ピールテスト時の剥離界面は、いずれの試料の場合にも、ポリベンゾオキサゾールと各種金属膜の界面で剥離していた。チタン, コバルト, スズ, ニッケルの各試料のピール強度は、各々0.6, 0.8, 0.8, 1.0 kN/mと高い密着力が得られた。また、これらの基板試料を窒素雰囲気中300 °Cで1時間放置した後のピール強度はほとんど変化していなかった。さらに、この基板試料を150 °Cの大気中で1000時間保持した後、ピール試験を行ったところピール強度はいずれの場合にも0.5 kN/mと高い密着強度を保持していた。このことは、これらの基板を電子部品として使用した場合に熱的安定性において信頼性が高いことを示している。

30

40

【 0 0 5 9 】

(実施例 8)

実施例4に記載した方法でポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。このフィルムから10 cm × 10 cmの試料片を作り、これをドライエッチング装置(アネルバ社製, DEA-506)を用い、反応ガスとして、アルゴン, 酸素及び窒素を用いてプラズマ処理を行った。処理条件は、出力800 W, 処理時間25分, 圧力3 Pa, 流量25 SCCMである。

【 0 0 6 0 】

50

試料片をエポキシ樹脂基板に貼り付け、日本鋳業社製サーキットプレップ-3040, 3340及び4041を用いて所定の方法でめっき用触媒処理を行った。次に、無電解ニッケルめっき(奥野製薬社製トップケミアロイB-1を使用)を行い、ニッケルを膜厚1.0 μm つけた。試料をエポキシ樹脂基板からはがし、40に加熱しながら3時間真空乾燥した後、酸素気流下に1時間置いた。試料の樹脂フィルム側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、樹脂フィルムとニッケル膜との界面の状態を調べたところ、界面にニッケル酸化物が存在していることが分かった。その後、実施例1と同じ条件で電気銅めっきで銅を膜厚約20 μm ほど厚づけした。次に、樹脂フィルム側を両面テープにてシリコンウエハに固定し、銅膜を引き剥がすピールテストを行った。その結果、ピール強度は、反応ガスがアルゴン、酸素及び窒素の場合、それぞれ0.6, 0.9, 1.0 kN/m と高い密着力が得られた。また、これらの基板試料を窒素雰囲気中300で1時間放置した後のピール強度はほとんど変化していなかった。さらに、この基板試料を150の大気中で1000時間保持した後、ピール試験を行ったところピール強度はいずれの場合にも約0.5 kN/m と高い密着強度を保っていた。このことは、これらの基板を電子部品として使用した場合に熱的安定性において信頼性が高いことを示している。

10

【0061】

(実施例9)

樹脂基板として宇部興産社製ユープレックス12.5Sを用いた。このフィルムから10 $\text{cm} \times 10 \text{cm}$ の試料片を3枚作り、これらをドライエッチング装置(アネルバ社製, DEA-506)を用い、反応ガスとして、各々アルゴン、酸素及び窒素を用いてプラズマ処理を行った。処理条件は、出力800W, 処理時間25分, 圧力3Pa, 流量25SCCMである。

20

【0062】

試料片をエポキシ樹脂基板に貼り付け、日本鋳業社製サーキットプレップ-3040, 3340及び4041を用いて所定の方法でめっき用触媒処理を行った。次に、無電解ニッケルめっき(奥野製薬社製トップケミアロイB-1を使用)を行い、ニッケルを膜厚1.0 μm つけた。試料をエポキシ樹脂基板からはがし、40に加熱しながら3時間真空乾燥した後、酸素気流下に1時間置いた。試料の樹脂基板側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、樹脂基板とニッケル膜との界面の状態を調べたところ、界面にニッケル酸化物が存在していることが分かった。その後、実施例1と同じ条件で電気銅めっきで銅を膜厚約20 μm ほど厚づけした。次に、銅膜を両面テープにてシリコンウエハに固定し、樹脂フィルム側を引き剥がすピールテストを行った。その結果、ピール強度は、反応ガスがアルゴン、酸素及び窒素の場合、それぞれ0.8, 1.0, 1.2 kN/m と高い密着力が得られた。また、これらの基板試料を窒素雰囲気中300で1時間放置した後のピール強度はほとんど変化していなかった。さらに、この基板試料を150の大気中で1000時間保持した後、ピール試験を行ったところピール強度はいずれの場合にも約0.6 kN/m と高い密着強度を保っていた。このことは、これらの基板を電子部品として使用した場合に熱的安定性において信頼性が高いことを示している。

30

【0063】

(実施例10)

ポリイミドの原料となるアミンとしてp-フェニレンジアミン(PDA)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DDE)を選び、酸無水物としてピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)を選び、両者を等モルずつN-メチルピロリドンに溶かし室温付近で約5時間反応させてポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を合成した。その後、10 μm のメンブランフィルタを用いて加圧濾過を行い、微小な不溶成分を除去した。このポリアミック酸ワニスガラス基板上にスピコート法により塗布し、100で1時間加熱した後ガラス基板から剥がしてフィルムを得た。次に、このフィルムを鉄枠で固定した後窒素ガス雰囲気下で100から400まで90分で連続昇温し、イミド化反応を行わせてポリイミドフィルムを得

40

50

た。このフィルムを10mm角にきり、試料とした。

【0064】

エッチング速度は、この試料片を30に調節したヒドラジンヒドレート/エチレンジアミン(重量比7:3)の混合液約10cc入った試験管に所定の時間浸漬後、ポリイミドの膜厚減少をタリステップ(RANK TAILOR HOBSON社製)で測定して求めた。ただし、エッチングによりポリイミドは膨潤するため、水洗後200で乾燥した後膜厚を測定した。結果を表1に示す。市販されているポリイミドフィルムのKapton 200H(東レデュボン社製)とUpilex-25S(宇部興産社製)の評価結果も合わせて示した。

【0065】

【表1】

10

表 1

	ポリイミド		エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	無電解めっき中の剥離 ○:剥離無し ×:剥離あり
	アミン	酸無水物		
合成 品	PDA	PMDA	10.3	×
	PDA	BTDA	0.3	○
	PDA	BPDA	0.04	○
	DDE	PMDA	1.5	×
	DDE	BTDA	0.06	○
	DDE	BPDA	0.03	○
	市販 フィ ルム	Kapton 200H		10.1
Upilex 25S		0.03	○	

20

30

【0066】

また、10cm×10cmの試料片を作り、これをドライエッチング装置(アネルバ社製, DEA-506)を用いて酸素プラズマ処理を行った。処理条件は、出力800W, 処理時間25分, 圧力3Pa, 流量25SCCMである。処理後、試料片をガラスクロス入りエポキシ樹脂基板に貼り付け、日本鉱業社製サーキットブレッパー3040, 3340及び4041を用いて所定の方法でめっき用触媒処理を行った。つぎに、無電解ニッケルめっき液(奥野製薬社製B-1)でニッケルを膜厚約1 μm ほどつけた。めっき後、試料を酸素気流下に1時間ほどおいた。試料の樹脂基板側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、樹脂基板とニッケル膜との界面の状態を調べたところ、界面にニッケル酸化物が存在していることが分かった。後、塩化パラジウム水溶液(1g/l)に1分ほどつけた後厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行った。厚付け用無電解銅めっき液の組成は以下の通りである。液温は70に保持した。

40

【0067】

[厚付け用無電解銅めっき液組成]

- ・硫酸銅5水和物 0.04モル/l
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.1モル/l
- ・ホルムアルデヒド 0.03モル/l
- ・水酸化ナトリウム 0.1モル/l
- ・2,2-ビピリジル 0.0002モル/l

50

・ポリエチレングリコール(平均分子量6000) 0.03モル/l
めっき中めっき膜の剥離が起きたかどうかを観察した。その結果を表1に示す。エッチング速度の遅いポリイミドフィルムを基板に用いたときには剥離が観測されなかったが、エッチングされやすいポリイミドの場合には、めっき開始30分ほどでポリイミドとニッケル膜との間で剥離が起きた。表1の結果は、基板のポリイミドの耐アルカリ性の強弱が無電解銅めっき中の剥離の有無に大きく影響していることを示し、エッチング速度が1 μ m/分以下であると無電解銅めっき中の剥離を防ぐことができることがわかる。

【0068】

(実施例11)

実施例10に記載した方法で作製したポリイミドフィルムを5cm \times 5cm角とし、それぞれの種類のポリイミドごと2枚ずつ用意した。各種類1枚ずつを実施例10に記載の条件で酸素プラズマ処理を行った後、試料片をガラスエポキシ樹脂基板に貼り付け、処理面に銅をスパッタリングで膜厚約1 μ mほどつけた。未処理のフィルムについても銅をスパッタリングで膜厚約1 μ mほどつけた。すべての試料を酸素気流下に1時間ほどおいた。試料のポリイミド側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、ポリイミドと銅膜との界面の状態を調べたところ、界面に銅酸化物が存在していることが分かった。これらの試料のポリイミドフィルム側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、ポリイミドフィルムと金属膜との界面の状態を調べたところ、いずれの試料の場合にも、界面に銅の酸化物が存在していることが分かった。その後、すべての試料について電気銅めっきで銅を膜厚約20 μ mほど厚づけした。用いた電気銅めっき液の組成は実施例1と同じである。電流密度は0.015A/cm²とした。銅膜を両面テープにてシリコンウエハに固定し、25 $^{\circ}$ のもと、ポリイミドフィルムの銅がついていない側を90度の角度で上方に引き上げて引き剥がすピールテストを行った。その結果を表2に示す。市販されているポリイミドフィルムのKapton 200H(東レデュポン社製)とUpilex-25S(宇部興産社製)の評価結果も合わせて示した。いずれのポリイミドの場合にも、酸素プラズマ処理を施すと未処理の場合に比べ密着力が著しく向上した。

【0069】

【表2】

表 2

ポリイミド		ピール強度 (N/m)		
		未処理	酸素プラズマ処理	
合成品	アミン	酸無水物		
	PDA	PMDA	50	600
	PDA	BTDA	100	900
	PDA	BPDA	50	600
	DDE	PMDA	150	1300
	DDE	BTDA	80	800
	DDE	BPDA	<30	700
市販フィルム	Kapton 200H		50	600
	Upilex 25S		<30	700

【0070】

(実施例12)

p - フェニレンジアミン (PDA) と 3,3',4,4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) の組み合わせからなるポリイミドのフィルムを実施例10に記載した方法により得た。試料フィルムは5 cm × 5 cm角とし、4枚用意した。このフィルムを実施例10に記載した条件で酸素プラズマ処理を行った。その後、試料片をガラスエポキシ樹脂基板に貼り付け、実施例1に記載したものと同様な方法でめっき用の触媒処理を行った。これらの試料フィルムにそれぞれ無電解ニッケルめっき (奥野製薬社製トップケミアロイB-1使用、膜厚約1.0 μm)、無電解コバルトめっき (奥野製薬社製ディスクラッド601使用、膜厚約0.8 μm)、無電解錫めっき (奥野製薬社製サブスターSN-2使用、膜厚約0.7 μm) 及び薄付け用無電解銅めっき (日立化成社製CUST-2000使用、膜厚約0.3 μm) を行った。めっき後、試料を電気炉で180 °Cのもと2時間ベークした。試料のポリイミドフィルム側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、ポリイミドと金属膜との界面の状態を調べたところ、界面に各種金属の酸化物が存在していることを確かめた。そのあと、薄付け用銅めっきをした試料はそのまま、銅以外の金属をめっきした試料の場合には塩化パラジウム水溶液 (1 g / l) に30秒ほどつけた後厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行った。厚付け用無電解銅めっき液の組成は実施例10と同様で、液温は70 °Cに保持した。めっき開始後凡そ20秒ほどで薄付け用銅めっきをした試料では、めっき膜の剥離が観測された。それに対し、銅以外の金属をめっきした試料では3時間ほど経過しても剥離は観測されなかった。薄付け用銅めっきをした試料では、ポリイミドとの界面でできている酸化銅膜が、厚付け用無電解銅めっき中に還元されるため剥離が起きたものと推測される。銅の還元電位よりも還元電位が卑である金属で、表面処理を施した樹脂基板表面を覆ってから厚付け用無電解銅めっきを行うと酸化物の還元反応が起きず、ポリイミドと金属の界面が破壊されずにすむために剥離が起きなくなるものと考えられる。したがって、厚付け用無電解銅めっきを行う前に、還元電位が卑である金属で樹脂基板表面を覆うことは、不可欠であるといえる。

【0071】

(実施例13)

ポリイミドフィルムからなる樹脂基板として宇部興産社製ユーピレックス25Sを用いた。10 cm × 10 cmの試料片を作り、これをドライエッチング装置 (アネルバ社製, DEA-506) を用いて酸素プラズマ処理を行った。処理条件は、圧力3 Pa, 流量25 SCCMである。プラズマの出力は200 - 800 W, 処理時間は5 - 45分の間で変化させた。また、反応ガスとして窒素を用い、同じ処理条件でプラズマ処理を行った。これらの処理を行った処理面を表面形態解析装置 (エリオニクス社製ESA-3000) で観察し中心線平均粗さ (Ra) を求めた。また、処理した試料片をガラスエポキシ樹脂基板に貼り付け、実施例10に記載したと同様な処理方法でめっき用触媒処理を行った。つぎに、無電解ニッケルめっき液 (奥野製薬社製B-1) でニッケルを膜厚約1 μmほどつけた。試料を大気中電気炉で180 °Cのもと2時間ベークした。試料の樹脂基板側から低角でX線を照射して回折スペクトルを測定し、樹脂基板とニッケル膜との界面の状態を調べたところ、界面にニッケル酸化物が存在していることが分かった。その後、塩化パラジウム水溶液 (1 g / l) に30秒ほどつけ、その後実施例10に記載した厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行い、銅を膜厚約20 μmほど厚づけした。液温は70 °Cに保持した。その後、銅膜がついている側を両面テープにてシリコンウエハに固定し、25 °Cのもと、ポリイミドフィルムを90度上方に引き上げるピール試験を行った。その結果を中心線平均粗さ (Ra) の測定値とともに表3に示す。酸素プラズマ処理の場合にも、窒素プラズマ処理の場合にも、Raが0.1 μm 以上の場合に高いピール強度が得られることが分かる。一方、プラズマ処理時間が長く、Raが1.0 μm 以上になると、逆にピール強度が減少している。剥離界面を観測すると、剥離したニッケル膜側に樹脂成分が付着していたことから、プラズマ処理によってポリイミド表面が脆くなってしまい、そのためピール強度が減少したものと考えられる。したがって、Raが0.1 μm以上かつ1.0 μm以下になるようにプラズマ処理することが適当である。これによって、0.5 kN / m 以上の

高い密着力を示す銅の配線基板を無電解銅めっきにより製造できる。

【0072】

【表3】

表 3

反応ガス	出力(W)	処理時間 (分)	Ra (μm)	ピール強度(N/m)
酸素	400	15	0.05	400
	800	5	0.07	500
	800	15	0.13	700
	800	25	0.19	900
	800	50	0.75	800
	800	75	1.32	300
窒素	400	15	0.06	400
	800	5	0.11	600
	800	15	0.15	1100
	800	25	0.21	1300
	800	50	0.53	1100
	800	75	1.05	400

【0073】

(実施例14)

ポリイミドフィルムからなる樹脂基板として宇部興産社製コープレックス50Sを用いた。10cm×10cmの試料片を2枚作り、これらにドライエッチング装置(アネルバ社製, DE A-506)を用いて窒素プラズマ処理を行った。処理条件は、出力800W, 処理時間25分, 圧力3Pa, 流量25SCCMである。処理表面の中心線平均粗さ(Ra)を実施例13と同様に測定したところ、0.2 μm であった。処理後、試料片をガラスエポキシ樹脂基板に貼り付け、実施例10に記載したと同様な処理方法でめっき用触媒処理を行った。つぎに、各々の試料に、無電解コバルトめっき(奥野製薬社製ディスクラッド601使用, 膜厚約0.8 μm), 無電解錫めっき(奥野製薬社製サブスターSN-2使用, 膜厚約0.7 μm)を行った。めっき後、試料を大気中電気炉で180 $^{\circ}\text{C}$ のもと2時間バークした。その後、塩化パラジウム水溶液(1g/l)に30秒ほどつけ、その後実施例10に記載した厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行った。液温は70 $^{\circ}\text{C}$ に保持した。めっきを10時間ほど行っても剥離は観測されず、膜厚約20 μm ほど銅をめっきできた。めっき後に、25 $^{\circ}\text{C}$ のもとポリイミドフィルムを90度上方に引き上げて引き剥がすピールテストで銅膜との密着力を評価したところ、ピール強度は、コバルト及び錫をめっきした試料の場合各々約900, 約800N/mであり、無電解銅めっきにより十分な密着力を持った銅の厚膜をポリイミドフィルム上に形成できた。また、これらの基板試料を窒素雰囲気中300 $^{\circ}\text{C}$ の高温下に2時間おいた後のピール強度を測定したところ、ピール強度は加熱処理前と同等な高いピール強度を示し、加熱処理によっても密着性が低下せず、耐熱性に対して高い信頼性を持つ配線基板を製造できた。

【0074】

(実施例15)

ポリイミドフィルムからなる樹脂基板として宇部興産社製ユープレックス50Sを用いた。10cm×10cmの試料片を作り、これをステンレス板に貼り付け固定し、実施例10に記載した条件で酸素プラズマ処理を行った。処理後、実施例10に記載した方法によりめっき用触媒を付与した。次に、試料片表面に感光性ネガ型ドライフィルムをラミネートし、露光現像してめっきレジストを形成した。最小のレジストのライン/スペース間隔は20μmであった。試料片をステンレス板から剥がし、無電解ニッケルめっき液(奥野製薬社製B-1)でニッケルを膜厚約1μmほどつけた。試料を大気中電気炉で180℃のもと2時間ベークした後、塩化パラジウム水溶液(1g/l)に30秒ほどつけ、その後実施例10に記載した厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行った。液温は70℃に保持した。めっきを10時間ほど行ってもレジスト、めっき銅膜とも剥離は起きず、膜厚約20μmほど銅をめっきできた。銅配線部分とポリイミド基板との間で剥離などはなく、良好な密着性を示した。銅配線部分を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察したところ、レジストの形状を良く再現した銅配線パターンが得られていた。ライン/スペース間隔20μmの銅配線パターンが形成できることが確認された。銅配線部の断面を観察すると、ニッケルと銅の界面にはわずかな段差も見られず、銅配線部の形状は、レジストの形状のレプリカとして忠実に再現されていた。また、ライン幅5mmの配線を90度上方へ引き剥がすピール試験を行ったところ、ピール強度は約900N/mと非常に高い値が得られた。さらに、この基板試料を窒素雰囲気中で300℃の高温下に2時間おいた後のピール強度を測定したところ、ピール強度は約900N/mと加熱処理前と同等な高いピール強度を示し、加熱処理によっても密着性が低下せず、耐熱性に対して高い信頼性を持つ配線基板を製造できた。

10

20

【0075】

(実施例16)

実施例4に記載した方法でポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。膜厚は40μmであった。このフィルムを10mm角にきり、試料とした。実施例10に記載した方法と同じ方法でエッチング速度を測定したところ、エッチング速度は、約0.6μm/分であった。次に、10cm×10cmの試料片を作り、これを実施例10に記載した条件で酸素プラズマ処理を行った。処理後、試料片をガラスエポキシ樹脂基板に貼り付け、実施例10に記載したと同様な処理方法でめっき用触媒処理を行った。つぎに、無電解ニッケルめっき液(奥野製薬社製B-1)でニッケルを膜厚約1μmほどつけた。試料を大気中180℃のもと2時間ベークした後、塩化パラジウム水溶液(1g/l)に30秒ほどつけ、実施例10に記載した厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行った。液温は70℃に保持した。めっきを10時間ほど行っても剥離は観測されず、膜厚約20μmほど銅をめっきできた。めっき後に、25℃のもと、銅膜を90度上方に引き上げて引き剥がすピールテストで銅膜との密着力を評価したところ、ピール強度は約700N/mであり、十分な密着性が得られた。また、この試料を窒素雰囲気中で300℃の高温下に2時間おいた後のピール強度を測定したところ、ピール強度は約650N/mと加熱処理前と同等なピール強度を示した。

30

【0076】

(実施例17)

ポリイミドフィルムからなる樹脂基板として宇部興産社製ユープレックス50Sを用いた。10cm×10cmの試料片を作り、これを実施例1に記載した表面改質処理水溶液で液温70℃のもとで処理を行った。処理後、試料片をガラスクロス入りエポキシ樹脂基板に貼り付け、実施例1に記載したと同様な処理方法でめっき用触媒処理を行った。つぎに、無電解ニッケルめっき液(奥野製薬社製B-1)でニッケルを膜厚約1μmほどつけた。試料を大気中電気炉で120℃のもと2時間ベークした。その後、塩化パラジウム水溶液(1g/l)に30秒ほどつけ、その後実施例10に記載した厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行った。液温は70℃に保持した。めっきを10時間ほど行っても剥離は観測されず、膜厚約20μmほど銅をめっきできた。めっき後に、銅膜をウエハに固定しポリイミドフィルムを90度上方に引き上げて引き剥がすピールテストで銅膜との密着力を評

40

50

価したところ、ピール強度は約900N/mであり、無電解銅めっきにより十分な密着力を持った銅の厚膜をポリイミドフィルム上に形成できた。したがって、すべての工程をウエットで行える低コスト化に有利な配線基板の製造方法を提供できる。

【0077】

(実施例18)

銅張り積層板を用いてサブトラクト法で形成した導体回路層上に、フルアディティブ法で形成した微細配線層を積層した配線基板の製造方法について説明する。製造プロセスを図6に示す。ポリイミドからなる樹脂板22に銅21張り積層板に感光性ドライフィルム(デュボン社製, リストン1051)をラミネートし、所望の導体回路パターンが描画されたマスクを通して紫外線露光させ画像を焼き付けた(a)。ついで1-1-1トリクロロエタンで現像を行い、塩化第二銅エッチング液を用いて非導体部の銅を除去した後、塩化メチレンでドライフィルムを剥離した(b)。この第一層導体回路の上に、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(アルドリッチ社製)の20mMのトルエン溶液を浸漬塗工した後、110で30分乾燥した。その上にポリイミドワニス(日立化成社製 PIQ-L100)を塗布し、硬化温度400でキュアし、膜厚約15 μ mのポリイミド層を得た。このポリイミド層表面の所定の位置に層間接続穴(50 μ m)をエキシマーレーザー(KrF)により開口し、残さをデスマリア処理で取り除いた(c)。次いで、表面層のポリイミド表面に、実施例10に記載した条件で酸素プラズマ処理, 触媒付与を順次行った。次に、ポリイミド表面に感光性ネガ型ドライフィルムからなるレジスト24をラミネートし、マスクを通して露光し、現像してめっきレジストを形成した。めっきレジストを形成する際には、前工程で設けた接続穴、及びそのランドが露出するようにマスクを作製し、用いた。最小のレジストのライン/スペース間隔は20 μ mであった。次に、無電解ニッケルめっき液(奥野製薬社製B-1)でニッケル25を膜厚約1 μ mほどつけた。基板を大気中電気炉で180のもと2時間ベークした後、塩化パラジウム水溶液(1g/l)に10秒ほどつけ、その後実施例10に記載した厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行い、ポリイミド層上の第二層導体回路パターンの形成と、第一層導体回路と第二層導体回路を接続する接続穴内の接続導体部の形成を行った。めっき浴の温度は70に保持し、めっきを8時間行い、膜厚約16 μ mの銅膜を形成した(d)。その後、接続穴を銅ペーストにより充填した。次に、再度ポリイミドワニスを塗布してポリイミド層を形成し、レーザーで接続穴を開口後感光性ドライフィルムをラミネート後、露光現像してめっき用レジストを設け、上記と同様に無電解めっきにより配線層形成, 接続穴内部のメタライズを行い、最後に銅ペースト26を接続穴内に充填した(e)。作製した配線基板の斜視図を図7に示す。最上層の銅配線部分を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察したところ、レジストの形状を良く再現した銅配線パターンが得られており、ライン幅30 μ m, ライン/スペース間隔20 μ mの銅配線パターンが形成できていることが確認された。この基板を150の大気中に1000時間放置しても、断線, 配線の剥離は観測されなかった。したがって、この配線基板は、長期にわたる高温下での動作に対する信頼性が高いものである。

【0078】

(実施例19)

シリコンウエハ基板上に、フルアディティブ法で形成した微細配線層を2層積層した配線基板の製造方法について説明する。製造プロセスの模式図を図8に示す。シリコンウエハに、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(アルドリッチ社製)の20mMのトルエン溶液を浸漬塗工した後、110で30分乾燥した。その上にポリイミドワニス(日立化成社製 PIQ-L100)を塗布し、硬化温度400でキュアし、ポリイミドフィルム32を得た(a)。膜厚は、5 μ mであった。このポリイミドフィルム表面に、実施例5に記載した条件で酸素プラズマ処理, 触媒付与を行った。次に、試料表面に感光性ネガ型ドライフィルムをラミネートし、露光現像してめっきレジストを形成した。最小のレジストのライン/スペース間隔は20 μ mであった。次に、無電解ニッケルめっき液(奥野製薬社製B-1)でニッケル34を膜厚約0.4 μ mほどつけた。試料を大気中電気

10

20

30

40

50

炉で180℃のもと2時間バークした後、塩化パラジウム水溶液(0.2g/l)に10秒ほどつけ、その後実施例10に記載した厚付け用無電解銅めっき浴に入れ銅めっきを行った。液温は70℃に保持した。めっきを2.5時間ほど行ってもレジスト、めっき銅膜とも剥離は起きず、膜厚約5μmほど銅膜33をめっきできた。その後、めっきレジストを剥離した(b)。銅配線部分とポリイミドフィルムとの間で剥離などはなく、良好な密着性を示した。さらに、この第一配線層の上に、ポリイミドフィルム(宇部興産社製ユーピレックス12.5S)を接着フィルム36(日立化成工業社製N4, 接着温度250℃, 膜厚10μm)を介して加熱プレスして接着し第二絶縁層を形成した(c)。この第二絶縁層表面の所定の位置に層間接続穴(50μm)をエキシマーレーザ(KrF)により開口し、残さをデスマア処理で取り除いた(d)。次いで、めっきレジスト37を用いて第一配線層を形成した場合と同様な工程を繰り返すことで、第二絶縁層上の第二層導体回路パターンの形成と、第一層導体回路と第二層導体回路を接続する接続穴内の接続導体部の形成を行った(e)。作製した基板をダイサで切断した後、断面を研磨し光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察したところ、レジストの形状を良く再現した銅配線パターンが得られており、第一導体回路層と第二導体回路層ともに、ライン/スペース間隔20μmの銅配線回路パターンが形成できていること、層間接続穴においても穴の内側の銅めっきの付き回りが良く電氣的接続が確実にとれていることが確認された。また、この基板を150℃の大気中に1000時間放置しても、断線、配線の剥離は観測されず、この配線基板は長期にわたる高温下での動作に対する信頼性が高いものである。

10

【0079】

20

(実施例20)

常法の厚膜プロセスにより製造したセラミック基板の上に、絶縁樹脂基板の上にフルアディティブ法で銅配線を設けた配線基板を積層することにより形成するマルチチップモジュール基板の製造方法について説明する。図9は、このモジュールの作製工程の実施例を説明する。ポリイミドフィルム(宇部興産社製ユーピレックス12.5S)の片面にのみ実施例18と同様な方法で銅配線を形成し、片面に配線層を有した片面配線シート41を作製した。セラミック基板の上にこの配線シートを接着フィルム42(日立化成工業社製N4, 接着温度250℃, 膜厚10μm)を介して、銅配線層側が接着フィルムと接する向きに、平行平板プレスを用いて接着した。その後、セラミック基板43上のパッド部と配線層との電氣的な接続をとるために所定の位置に層間接続穴(50μm)をエキシマーレーザ(KrF, 248nm)により開口し、残さをデスマア処理で取り除いた後、接続穴内を選択銅めっき法で膜厚5μmほどメタライズしたあと銅ペースト44を充填した(b)。

30

【0080】

図10は、図9で得たセラミック基板の上に6層の多層配線樹脂基板を設け、LSIチップをフリップチップボンディング法により搭載したマルチチップモジュールの部分断面図である。

【0081】

この配線シートの上に、ポリイミドフィルムの両面に実施例18と同様な方法で銅配線を形成した配線シートを、前記と同様の接着フィルム42を介して平行平板プレスを用いて接着した。次に、ポリイミドフィルム(宇部興産社製ユーピレックス12.5S)の片面にのみ実施例18と同様な方法で銅配線を形成して作製した片面配線シート41を、前記と同様の接着フィルム42を介して、銅配線層側が接着フィルムと接する向きに、平行平板プレスを用いて接着した。積層したシートの表面の所定の箇所をエキシマーレーザ(KrF, 248nm)により開口し、表面層(Cr/Ni/Au)を形成した。その後、フリップチップボンディングでLSIチップを複数個を搭載し、マルチチップモジュールを作製した。この配線基板は、半田接続プロセスを経ても断線、配線の剥離は観測されず、高温プロセスに対する信頼性が高いことが分かった。

40

【0082】

【発明の効果】

本発明によれば、導体金属と樹脂基板との密着性に優れ、かつ耐熱性に優れた信頼性の高

50

い配線基板を得ることができる。その結果、所望の厚さを有し、ライン幅として40 μm以下の微細配線が可能となる。

【0083】

また、上記の配線基板を複数積層することにより積層基板とし、各層間の電気的な接続を行い、最表面にICとの接続部を設けてICを搭載することで、耐熱性に優れた信頼性の高いマルチチップモジュールを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の配線基板の構成を示す断面図である。

【図2】カプトン200Hの処理前後の全反射赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図3】カプトン200Hの処理前後の全反射赤外吸収の差スペクトルを示す図である。

10

【図4】表面処理を施したカプトン200Hのめっき前後の全反射赤外吸収の差スペクトルの変化を示す図である。

【図5】表面処理を施したカプトン200Hに銅を電気めっきした後のピール強度の経時変化を示す図である。

【図6】銅張り積層板を用いた配線基板の製造工程を模式的に示した工程図である。

【図7】銅張り積層板を用いて製造した配線基板の斜視図である。

【図8】シリコンウエハ基板上にフルアディティブ法で2層積層した配線基板の製造プロセスを模式的に示した工程図である。

【図9】セラミック基板上に樹脂フィルム配線層を形成した配線シートを積層した工程図である。

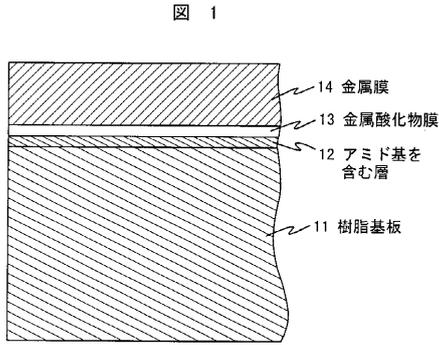
20

【図10】マルチチップモジュール基板を製造する工程図とLSIを搭載したマルチチップモジュールの断面図である。

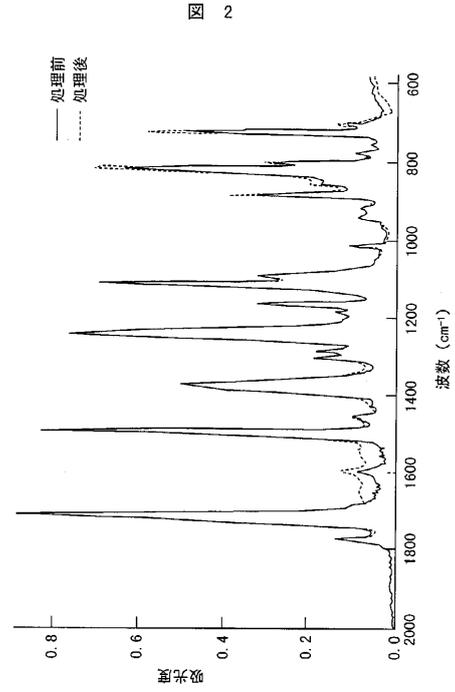
【符号の説明】

11...樹脂基板、12...アミド基を有する層あるいはプラズマ処理により形成される変質層、13...金属酸化物層、14...金属層、21, 33...銅、22...樹脂板、23, 32...ポリイミド層、24, 37...レジスト、25, 34...ニッケル、26, 44...銅ペースト、31...シリコンウエハ基板、35...ポリイミドフィルム、36, 42...接着フィルム、41...片面配線シート、43...セラミック基板、45...両面配線シート、46...表面層(Cr/Ni/Au)、47...半田ボール、48...LSI。

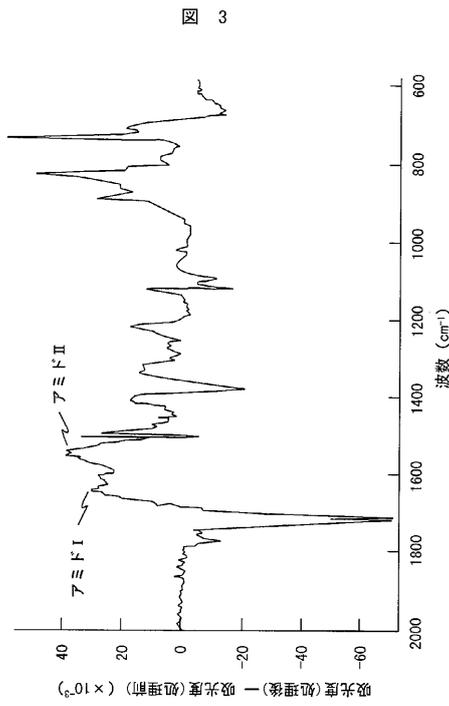
【 図 1 】



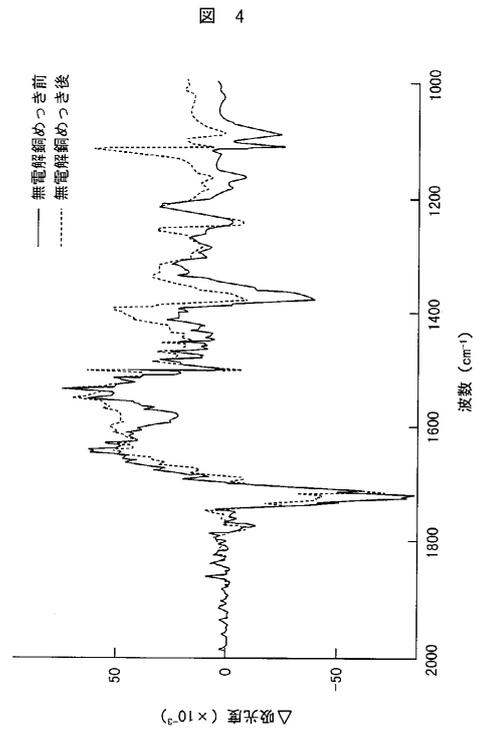
【 図 2 】



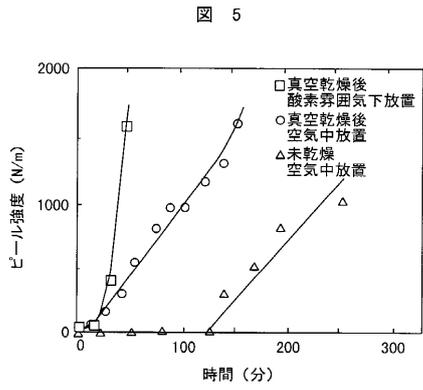
【 図 3 】



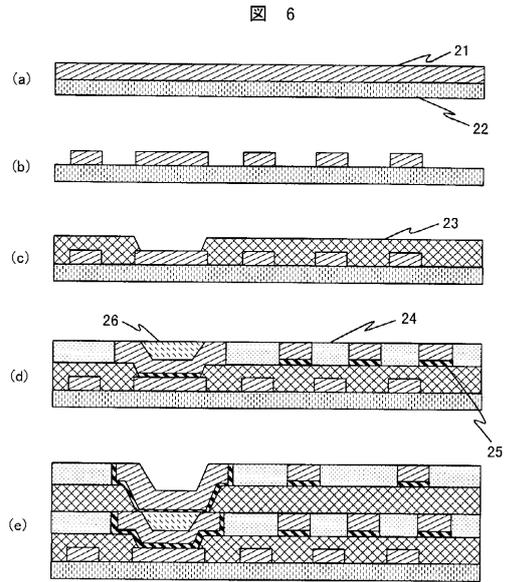
【 図 4 】



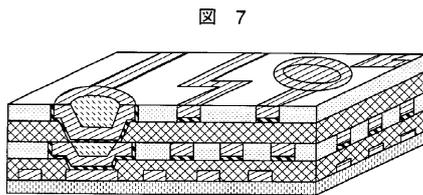
【 図 5 】



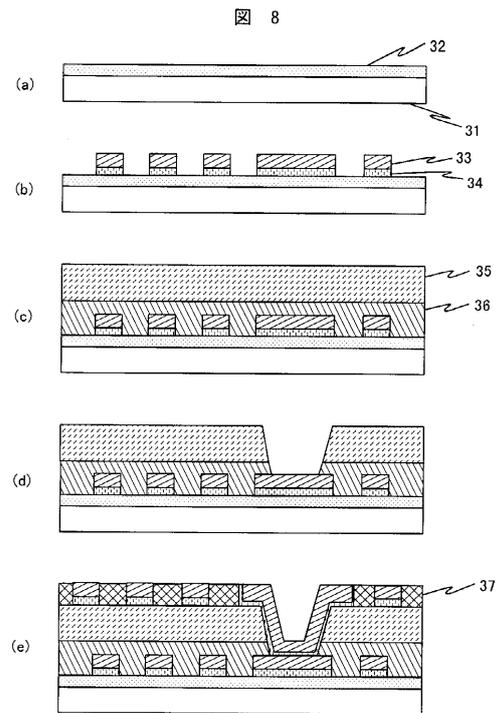
【 図 6 】



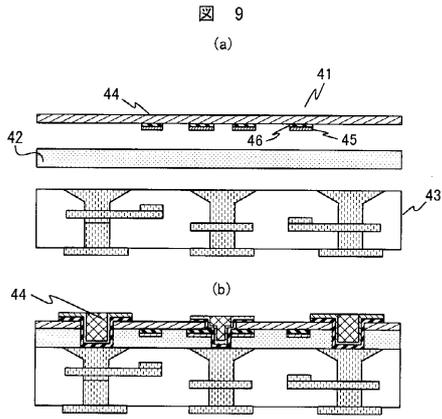
【 図 7 】



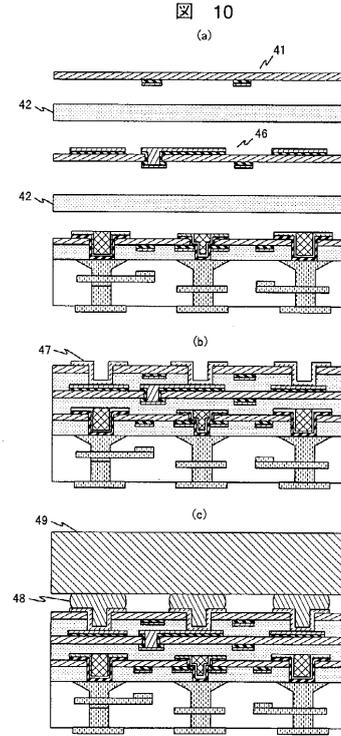
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 板橋 武之

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

審査官 黒石 孝志

- (56)参考文献 特開平9 - 1 2 3 3 4 3 (J P , A)
特開平4 - 2 9 0 7 4 2 (J P , A)
特開平8 - 1 3 9 4 2 2 (J P , A)
特開平10 - 6 5 0 6 1 (J P , A)
特開平8 - 3 3 5 7 7 8 (J P , A)
特開平6 - 3 1 0 4 9 0 (J P , A)
特開平8 - 1 9 3 2 7 5 (J P , A)
特開平5 - 1 1 4 7 7 9 (J P , A)
特開平11 - 2 2 0 2 5 4 (J P , A)
特開平3 - 2 5 7 8 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H05K 3/46

H05K 3/10 - 3/26

H05K 3/38