

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610166757.3

[51] Int. Cl.

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/04 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

H05K 3/46 (2006.01)

[43] 公开日 2007年8月29日

[11] 公开号 CN 101024315A

[51] Int. Cl. (续)

H05K 3/10 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

[22] 申请日 2002.7.4

[21] 申请号 200610166757.3

分案原申请号 02802327.7

[30] 优先权

[32] 2001.7.6 [33] JP [31] 206862/01

[32] 2001.8.3 [33] JP [31] 237058/01

[32] 2001.11.14 [33] JP [31] 348300/01

[32] 2001.11.14 [33] JP [31] 348301/01

[32] 2001.11.14 [33] JP [31] 348288/01

[32] 2001.11.14 [33] JP [31] 348302/01

[71] 申请人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 西中贤 下大迫宽司 伊藤卓
村上睦明

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 张平元 赵仁临

权利要求书3页 说明书46页 附图3页

[54] 发明名称

层压体及其制造方法

[57] 摘要

利用干式镀法在分子薄膜的一个面上形成金属层A。使用该层压体,利用半导体添加法形成电路时,可得到电路配线形状、电路间绝缘性和与基板接合性优良的高密度印刷配线板。通过在层压体的高分子薄膜的另一个面上形成粘接层,得到层间粘接薄膜,将该层间粘接薄膜贴合在内层电路板上,通过对粘接层热的熔合或固化,可制造出多层印刷配线板。在制造电路基板时,在对第1金属膜腐蚀时,优选使用对第1金属膜进行选择性腐蚀的腐蚀剂。

1. 在 高 分 子 薄 膜 的 一 个 面 上 具 有 1000nm 或 以 下 厚 度 金 属 层 A， 在 另 一 个 面 上 具 有 粘 接 层 的 层 压 体。
2. 根 据 权 利 要 求 1 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A 由 干 式 镀 法 形 成。
3. 根 据 权 利 要 求 1 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A 由 离 子 电 镀 法 形 成 的 铜 或 铜 合 金。
4. 根 据 权 利 要 求 1 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A 具 有 与 高 分 子 薄 膜 接 触 的 金 属 层 A1， 和 在 该 金 属 层 A1 上 形 成 的 金 属 层 A2。
5. 根 据 权 利 要 求 4 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A1 的 厚 度 为 2~200nm。
6. 根 据 权 利 要 求 4 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A2 的 厚 度 为 10~300nm。
7. 根 据 权 利 要 求 4 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A1 和 A2 是 利 用 2 种 不 同 的 物 理 方 法 形 成 的 铜 或 铜 合 金。
8. 根 据 权 利 要 求 7 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A1 是 利 用 离 子 电 镀 法 形 成 的 铜 或 铜 合 金。
9. 根 据 权 利 要 求 7 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A2 是 利 用 喷 溅 法 形 成 的 铜 或 铜 合 金。
10. 根 据 权 利 要 求 4 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A1 和 金 属 层 A2 由 2 种 不 同 的 金 属 形 成。
11. 根 据 权 利 要 求 10 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A1 是 由 镍 或 镍 合 金 形 成， 金 属 层 A2 是 由 铜 或 铜 合 金 形 成。
12. 根 据 权 利 要 求 10 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A1 和 金 属 层 A2 是 由 喷 溅 法 形 成 的。
13. 根 据 权 利 要 求 10 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 金 属 层 A1 和 金 属 层 A2 的 界 面 处 不 存 在 氧 化 物 层。
14. 根 据 权 利 要 求 1 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 高 分 子 薄 膜 表 面 的 10 个 点 平 均 粗 糙 度 在 3 μ m 以 下。
15. 根 据 权 利 要 求 1 记 载 的 层 压 体， 特 征 是 高 分 子 薄 膜 表 面 的 介 电 常 数 在 3.5 以 下， 介 电 损 耗 因 数 在 0.02 以 下。

16. 根据权利要求1记载的层压体,特征是高分子薄膜含有非热塑性聚酰亚胺树脂成分。

17. 根据权利要求1记载的层压体,特征是粘接层是由含有热塑性聚酰亚胺树脂的粘接剂所形成。

18. 根据权利要求1记载的层压体,特征是粘接层是由聚酰亚胺树脂和热固性树脂所形成。

19. 根据权利要求1记载的层压体,特征是金属层A上具有保护薄膜。

20. 根据权利要求1记载的层压体,特征是金属层A的剥离强度在5N/cm以上。

21. 一种印刷配线板的制造方法,特征是在通过半导体添加法在分子薄膜上形成由第1金属膜和第2金属膜形成图形的印刷配线板的印刷配线板制造方法中,使用的腐蚀剂,对第1金属膜的腐蚀速度是对第2金属膜腐蚀速度的10倍或以上。

22. 根据权利要求21记载的印刷配线板制造方法,特征是第1金属膜是选自镍、铬、钛、铝和锡中的至少1种,或它们的合金,第2金属膜是铜或铜合金。

23. 一种印刷配线板的制造方法,它使用权利要求1记载的层压体形成电路。

24. 一种进行非电解镀的印刷配线板制造方法,它在权利要求1记载的层压体的粘接层上贴合导体箔后,形成贯通穴。

25. 一种多层印刷配线板的制造方法,它通过将权利要求1记载的层压体的粘接层与形成电路图形的内层配线板电路面相对置,伴随加热和/或加压的方法,使层压体和内层配线板进行层压。

26. 根据权利要求25记载的多层印刷配线板制造方法,特征是还包括从层压体的金属层A表面至内层配线板的电极开孔的工序,和利用非电解镀进行板面镀的工序。

27. 根据权利要求24或26记载的多层印刷配线板的制造方法,特征是在形成贯通孔后,还包括去除拖尾处理的工序。

28. 根据权利要求27记载的多层印刷配线板制造方法,特征是去除拖尾处理是干式去除拖尾处理。

29. 根据权利要求26记载的多层印刷配线板制造方法,特征是还具有

利用感光性镀抗蚀层形成抗蚀层图形的工序、利用电镀形成电路图形的工序、剥离抗蚀层图形的工序、和利用腐蚀去除剥离抗蚀层图形后露出的非电解镀层和金属层 A 的工序。

30. 根据权利要求 29 记载的多层印刷配线板制造方法，特征是形成抗蚀层图形的工序，是使用干膜抗蚀层进行。

31. 根据权利要求 25 记载的多层印刷配线板制造方法，特征是在 10KPa 以下的减压下，将层压体和内层配线板进行层压。

32. 根据权利要求 26 记载的多层印刷配线板制造方法，特征是开孔加工工序是利用激光钻孔装置进行。

33. 根据权利要求 29 记载的多层印刷配线板制造方法，特征是根据形成电路用的电镀，使用腐蚀液去除剥离抗蚀层图形露出的非电解镀层和金属层 A 所必要的时间，要使电镀层的蚀刻厚度，比非电解镀和金属层 A 的厚度之和要薄。

层压体及其制造方法

本申请是国家申请号为 02802327.7(国际申请号为 PCT/JP02/06777)、国际申请日为 2002 年 7 月 4 日、发明名称为“层压体及其制造方法”的国际申请的分案申请。

技术领域

本发明是关于在电·电子设备等中广泛使用的,具有在平滑平面的高分子薄膜上形成铜金属层的层压体,及其制造方法,进而关于适宜制造电路基板的层压体及其制造方法。更详细地,是关于通过半导体添加法制造高密度印刷配线板,及其制造方法。

本发明是关于使用半导体添加加工法得到的组合多层印刷配线板用的层压体、使用该层压体,使用该加工法制造的组合多层印刷配线板及其制造方法。更详细地,是关于在形成电路图形的配线板(内层电路板)的金属层上,使绝缘树脂层和形成电路图形的金属层依次形成层压的多层印刷配线板用的层间接合薄膜,使用该薄膜得到的组合多层印刷配线板,及其制造方法。

技术背景

为了安装电子部件和半导体元件等,广泛使用在绝缘基板表面上形成电路的印刷配线板。随着近年来对电子设备小型化、高功能化的要求,对于印刷配线板也强烈希望电路的高密度化和薄型化。进而确立导线/线间的间距在 $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下的形成细微电路的方法,是印刷配线板领域中最重要课题。

作为制造这样高密度印刷配线板的方法,研究了称作半导体添加法的方法,作为代表例,可按以下过程制造印刷配线板。

粗化绝缘基板的表面,并给与钯化合物等电镀催化剂后,将该电镀催化剂作为核心进行非电解铜镀,在分子薄膜的整个表面上形成厚度很薄的金属膜。

接着,在非电解铜镀膜的表面上,涂布或叠层抗蚀膜,利用光刻法等方法除去预定部分的抗蚀被膜,以形成电路。之后,将露出的非电解铜镀膜的部分作为给电电极,而进行电镀铜,在形成电路部分上形成第2金属膜。

接着,除去抗蚀被膜后,利用腐蚀除去露出的不需要的非电解铜镀膜。此时,电镀铜膜的表面也稍有腐蚀,减小了电路图形的厚度和宽度。

进而,根据需要,在形成的电路图形的表面上进行镀镍或镀金,制成印刷配线板。

这样,在半导体添加法中,由于对厚度很薄的非电解铜镀膜(第1金属膜)进行腐蚀制造,与对厚度很厚的金属箔进行腐蚀形成电路,称作减法的方法进行比较,可形成精度优良的细微电路。

然而,半导体添加法具有如下问题需要明确。

其第1点是形成的电路图形与基板间的接合性问题。如上述,基板和电路图形之间形成非电解铜镀层。由于非电解铜镀层是以催化剂作为活性点而形成的,所以从本质上讲,可以认为与基板没有接合性。在基板表面的凹凸部分很大时,其间的接合通过锚接的效果而保持良好,然而,基板表面平滑时,当然其接合性趋于减弱。

为此,在半导体添加法中,需要对绝缘基板表面实施粗面化的工序,通常形成10点的平均粗糙度(R_z)为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 左右的凹凸状,这种基板表面的凹凸状,在形成电路的导线/线间间隔为 $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ 以上时,实际应用中不存在问题,但是 $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ 以下,进而 $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下的线宽度的电路形成中,成为严重的问题。因为这种高密度电路线宽度受到基板表面的凹凸的影响。

因此,在形成导线/线间间隔的值为 $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下的电路时,需要向平滑表面的绝缘基板形成电路的技术,其平面性,以 R_z 值换算,优选在 $1\mu\text{m}$ 以下,更好在 $0.5\mu\text{m}$ 以下,当然,这种情况,由锚接效果形成的接合力很弱,所以需要开发其他的接合方法。

半导体添加法的第2个问题是其蚀刻工序。用作电镀的供电层所用的非电解铜镀层在电路中,是不需要的层,所以形成电镀层后,必须利用蚀刻去除。然而,在蚀刻去除非电解铜镀层(第1金属膜)时,电镀层(第2金属膜)也受到腐蚀,电路图形的宽度、厚度也减小,很难以良好的再现性制

造出精密电路图形。再者，绝缘基板表面的凹凸很大时，由于凹凸状的凹部内残留非电解铜镀等的金属，为了完全去除它，必须用充分的腐蚀时间，这样，对不应腐蚀而形成电路的金属(第2金属膜)，通过以上所必需的腐蚀，减小了电路图形的密度，并造成电路截面形状的变形，严重的情况，会发生电路图形断线。

作为第3个问题，由于电镀催化剂很容易残留在高分子薄膜表面上，所以得到的印刷配线板的绝缘性易于降低，进而在最后的工序中，在电路上进行镀镍或镀金时，在这些残留的电镀催化剂的作用下，不可能在高分子薄膜表面上电镀镍、金，而形成电路。

为此，使用腐蚀能力很高的腐蚀液对第1金属膜进行腐蚀去除，同时对高分子薄膜表面的电镀催化剂进行去除。

然而，使用这种腐蚀能力很高的腐蚀液腐蚀去除非电解铜镀层时，会对电路过度腐蚀，仍产生和上述一样的问题。

以前，作为多层印刷配线板的制造方法，将形成电路图形的多块配线板(内层电路板)和玻璃横断面(ガラスクロス)浸泡环氧树脂，和B级化的多块予浸渍片(绝缘接合层)，交替进行层压，进行加热、加压成形后，通过形成通孔，使配线板间形成接通的方法。然而，这种方法存在的问题是，由于进行加热、加压成形，制造时需要很长时间，同时还需要庞大的设备，导致制造费用增高。由于在浸渍片中使用介电常数比较高的玻璃横截面，所以该予浸渍片的薄型化受到了制约，同时，绝缘性也不稳定。

因此，作为解决上述诸问题的方法，近年来广为观注的制造方法，是在内层电路板的金属层中，使形成有机绝缘层和形成电路图形的金属层依次层压，制成组合方式的多层印刷配线板。

例如，特开平7-202418号公报和特开平7-202426号公报中，公开了一种将带粘接剂的铜箔贴合在内层电路板(叠层)上，使粘接剂硬化的方法。特开平6-108016号公报中，公开了在添加法中使用电镀催化剂粘接薄膜的方法，特开平7-304933号公报中，公开了在内层电路板上形成的粘接剂层上，利用非电解镀或电解铜镀形成金属层的方法。

进而，特开平9-296156号公报中，公开了在具有热流动性的接合薄膜层上，利用真空蒸镀法、喷溅法、和离子电镀法，形成 $0.05 \sim 5\mu\text{m}$ 厚的金属薄层，使用形成的多层印刷配线板用的层间粘接薄膜的多层印刷配线板

的制造方法。

然而，上述以前的方法，具有下述诸问题。即，特开平 7-202418 号公报和特开平 7-202426 号公报中公开的方法中，为了维持强度而使用了铜箔，但该铜箔的薄膜化受到限制，同时，对通孔实施电镀时，进一步增加了铜箔的厚度。因此，存在不适于制造形成细小图形(细微电路图形)的多层印刷配线板的问题。特开平 6-108016 号公报和特开平 7-304933 号公报中公开的方法中，在形成可耐用的密合性优良的金属层中，作为其前工序，需要对粘接剂层的表面实施粗化的工序。该工序是难以管理的。另外，金属层和粘接剂层的界面不平滑，进而，粘接剂层含有有机或无机的粗糙成分，所以存在耐热性和电特性等的问题，很难满足绝缘粘接层所要求的各种物性。

进而，特开平 9-296156 号公报中公开的方法中，作为绝缘层，由于使用了具有热流动性的单层粘接薄膜，所以存在很难将该层的厚度控制到很薄且均匀的问题。

即，在上述以前的方法中，金属层的薄膜化受到限制，金属层的密合性存在问题，或者，绝缘层的薄膜化和均匀化存在问题，所以很难制造出细小图形，进而很难利用半导体添加法形成电路图形的多层印刷配线板。

发明的公开

本发明就是为改进上述诸问题而形成的，其目的是提供一种利用半导体添加法制造印刷配线板的方法，其中，在表面平滑性优良的高分子薄膜上形成牢固粘接的细微金属电路层。进而，能在腐蚀过程中将电路形状的恶化限制到最低限，同时形成这种细微的金属配线，而且，用腐蚀工序可除去给电电极层，以确保层间的绝缘特性。

本发明的另一目的是提供一种简单且廉价地制造多层印刷配线板的方法，例如形成细小图形，进而利用半导体添加法形成电路图形的多层印刷配线板。以及利用该方法获得的例如组合方式的多层印刷配线板。以及提供一种适于该多层印刷配线板用的绝缘层和金属层的密合性优良的多层印刷配线板用的层间粘接薄膜。

第 1，在高分子薄膜的至少一个面上具有 1000nm 或以下厚度金属层 A 的层压体。

第 2，在高分子薄膜的一个面上具有 1000nm 或以下厚度金属层 A，在

另一个面上具有粘接层的层压体。

第3, 根据第1或2记载的层压体, 特征是金属层A由干式镀法形成。

第4, 根据第1或2记载的层压体, 特征是金属层A由离子电镀法形成的铜或铜合金。

第5, 根据第1或2记载的层压体, 特征是金属层A具有与高分子薄膜接触的金属层A1, 和在该金属层A1上形成的金属层A2。

第6, 根据第5记载的层压体, 特征是金属层A1的厚度为2~200nm。

第7, 根据第5记载的层压体, 特征是金属层A2的厚度为10~300nm。

第8, 根据第5记载的层压体, 特征是金属层A1和A2是利用2种不同的物理方法形成的铜或铜合金。

第9, 根据第8记载的层压体, 特征是金属层A1是利用离子电镀法形成的铜或铜合金。

第10, 根据第8记载的层压体, 特征是金属层A2是利用喷溅法形成的铜或铜合金。

第11, 根据第5记载的层压体, 特征是金属层A1和金属层A2由2种不同的金属形成。

第12, 根据第11记载的层压体, 特征是金属层A1是由镍或镍合金形成, 金属层A2是由铜或铜合金形成。

第13, 根据第11记载的层压体, 特征是金属层A1和金属层A2是由喷溅法形成的。

第14, 根据第11记载的层压体, 特征是金属层A1和金属层A2的界面处不存在氧化物层。

第15, 根据第1或2记载的层压体, 特征是高分子薄膜表面的10个点平均粗糙度在 $3\mu\text{m}$ 以下。

第16, 根据第1或2记载的层压体, 特征是高分子薄膜表面的介电常数在3.5以下, 介电损耗因数在0.02以下。

第17, 根据第1或2记载的层压体, 特征是高分子薄膜含有非热塑性聚酰亚胺树脂成分。

第18, 根据第2记载的层压体, 特征是粘接层是由含有热塑性聚酰亚胺树脂的粘接剂所形成。

第19, 根据第2记载的层压体, 特征是粘接层是由聚酰亚胺树脂和热

固性树脂所形成。

第 20, 根据第 1 或 2 记载的层压体, 特征是金属层 A 上具有保护薄膜。

第 21, 根据第 1 或 2 记载的层压体, 特征是金属层 A 的剥离强度在 5N/cm 以上。

第 22, 一种印刷配线板的制造方法, 特征是在通过半导体添加法在高分子薄膜上形成由第 1 金属膜和第 2 金属膜形成图形的印刷配线板的印刷配线板制造方法中, 使用的腐蚀剂, 对第 1 金属膜的腐蚀速度是对第 2 金属膜腐蚀速度的 10 倍或以上。

第 23, 根据第 22 记载的印刷配线板制造方法, 特征是第 1 金属膜是选自镍、铬、钛、铝和锡中的至少 1 种, 或它们的合金, 第 2 金属膜是铜或铜合金。

第 24, 一种形成电路的印刷配线板的制造方法, 它使用第 1 或 2 记载的层压体。

第 25, 一种在第 1 记载的层压体上形成贯通孔后, 进行非电解镀的印刷配线板的制造方法。

第 26, 一种进行非电解镀的印刷配线板制造方法, 它在第 2 记载的层压体的粘接层上贴合导体箔后, 形成贯通穴。

第 27, 一种多层印刷配线板的制造方法, 它通过将第 2 记载的层压体的粘接层与形成电路图形的内层配线板电路面相对置, 伴随加热和/或加压的方法, 使层压体和内层配线板进行层压。

第 28, 根据第 27 记载的多层印刷配线板制造方法, 特征是还包括从层压体的金属层 A 表面至内层配线板的电极开孔的工序, 和利用非电解镀进行板面镀的工序。

第 29, 根据第 25、26 或 28 记载的多层印刷配线板的制造方法, 特征是在形成贯通孔后, 还包括去除拖尾处理的工序。

第 30, 根据第 29 记载的多层印刷配线板制造方法, 特征是去除拖尾处理是干式去除拖尾处理。

第 31, 根据第 28 记载的多层印刷配线板制造方法, 特征是还具有利用感光性镀抗蚀层形成抗蚀层图形的工序、利用电镀形成电路图形的工序、剥离抗蚀层图形的工序、和利用腐蚀去除剥离抗蚀层图形后露出的非电解镀层和金属层 A 的工序。

第 32, 根据第 31 记载的多层印刷配线板制造方法, 特征是形成抗蚀层图形的工序, 是使用干膜抗蚀层进行。

第 33, 根据第 27 记载的多层印刷配线板制造方法, 特征是在 10KPa 以下的减压下, 将层压体和内层配线板进行层压。

第 34, 根据第 28 记载的多层印刷配线板制造方法, 特征是开孔加工工序是利用激光钻孔装置进行。

第 35, 根据第 31 记载的多层印刷配线板制造方法, 特征是根据形成电路用的电镀, 使用腐蚀液去除剥离抗蚀层图形露出的非电解镀层和金属层 A 所必要的时间, 要使电镀层的蚀刻厚度, 比非电解镀和金属层 A 的厚度之和要薄。

即, 本发明的第 1 层压体, 是关于在分子薄膜的至少一个面上具有厚度 1000nm 以下金属层 A 的层压体。

本发明的第 2 层压体, 是关于在分子薄膜的一个面上具有厚度 1000nm 以下的金属层 A, 而在另一个面上具有粘接层的层压体。

本发明的第 3 层压体, 是关于利用干式镀法, 在第 1 或第 2 层压体中形成金属层 A 的层压体。

本发明的第 4 层压体, 是关于利用离子电镀法, 在第 1 或第 2 层压体中形成金属层 A 的层压体。

本发明的第 5 层压体, 是关于在第 1 或第 2 层压体中, 金属层 A 是接触高分子薄膜的金属层 A1, 和在该金属层 A1 上形成的金属层 A2 的层压体。

本发明的第 6 层压体, 是关于第 5 层压体中, 金属层 A1 的厚度为 2~200nm 的层压体。

本发明的第 7 层压体, 是关于第 5 层压体中, 金属层 A2 的厚度为 10~300nm 的层压体。

本发明的第 8 层压体, 是关于第 5 层压体中, 金属层 A1 和 A2 是利用 2 种不同的物理方法形成的铜或铜合金所形成的层压体。

本发明的第 9 层压体, 是关于第 8 层压体中, 高分子薄膜接触的金属层 A1, 是利用离子电镀法形成的铜或铜合金的层压体。

本发明的第 10 层压体, 是关于第 8 层压体中, 金属层 A2 是利用喷溅法形成铜或铜合金的层压体。

本发明的第 11 层压体, 是关于在第 5 层压体中, 金属层 A1 和金属层

A2 是由 2 种不同金属形成的层压体。

本发明的第 12 层压体，是关于在第 11 层压体中，金属层 A1 是由镍或镍合金形成的、金属层 A2 是由铜或铜合金形成的层压体。

本发明的第 13 层压体，是关于在第 11 层压体中，金属层 A 是利用喷溅法形成的层压体。

本发明的第 14 层压体，是关于在第 11 层压体中，在金属层 A1 和金属层 A2 的界面上不存在氧化物层的层压体。

本发明的第 15 层压体，是关于第 1 或第 2 层压体中，高分子薄膜表面的 10 点平均粗糙度在 $3\mu\text{m}$ 以下的层压体。

本发明的第 16 层压体，是关于第 1 或第 2 层压体中，高分子薄膜表面的介电常数在 3.5 以下，介电损耗因数在 0.02 以下的层压体。

本发明的第 17 层压体，是关于第 1 或第 2 层压体中，高分子薄膜含有非热塑性聚酰亚胺树脂成分的层压体。

本发明的第 18 层压体，是关于第 2 层压体中，粘接层是由含有热塑性聚酰亚胺树脂的粘接剂所形成的层压体。

本发明的第 19 层压体，是关于第 2 层压体中，粘接层是由聚酰亚胺树脂和热固化性树脂所形成的层压体。

本发明的第 20 层压体，是关于第 1 或第 2 层压体中，金属层 A 上具有保护薄膜的层压体。

本发明的第 21 层压体，是关于第 1 或第 2 层压体中，金属层 A 的剥离强度在 5N/cm 以上的层压体。

本发明的第 1 种印刷配线板的制造方法是关于以以下为特征的印刷配线板的制造方法，即，在用半导体添加法，在分子薄膜上，形成通过第 1 金属膜和第 2 金属膜所形成的图形的印刷配线板的制造方法，其中，使用了对第 1 金属膜的腐蚀速度为对第 2 金属膜的腐蚀速度 10 倍以上的腐蚀剂。

本发明的第 2 种印刷配线板的制造方法，是关于在第 1 种印刷配线板的制造方法中，第 1 金属膜是选自镍、铬、钛、铝和锡中的至少 1 种，或它们的合金，第 2 金属膜是铜或铜合金的印刷配线板制造方法。

本发明的第 1 种印刷配线板制造方法，是关于使用第 1 或第 2 层压体形成电路的印刷配线板制造方法。

本发明的第 2 种印刷配线板制造方法，是关于在第 1 层压体上形成贯

通孔后,进行非电解镀的印刷配线板制造方法。

本发明的第3种印刷配线板制造方法,是关于权利要求第2项记载的在层压体的粘接层中贴合导体箔后,形成贯通孔,再进行非电解镀的印刷配线板制造方法。

本发明的第4种多层印刷配线板制造方法,是关于将第2层压体的粘接层与形成电路图形的内层配线板的电路面相对置,利用伴有加热和/或加压的方法,使层压体与内层配线板进行层压的多层印刷配线板制造方法。

本发明的第5种多层印刷配线板制造方法,是关于在第4种多层印刷配线板制造方法中,还包括从层压体的金属层A表面至内层配线板的电极开孔的工序,并用非电解镀进行板面镀工序的多层印刷配线板的制造方法。

本发明的第6种多层印刷配线板制造方法,是关于在第2、第3或第5的多层印刷配线板制造方法中,在形成贯通孔后,还含有去除拖尾(デスミア)处理工序的多层印刷配线板制造方法。

本发明的第7种多层印刷配线板制造方法,是关于在第6多层印刷配线板制造方法中,去除拖尾处理是干式去除拖尾处理。

本发明的第8多层印刷配线板制造方法,是关于在第5多层印刷配线板制造方法中,还通过光敏抗蚀镀(メッキレジスト)形成抗蚀镀图形的工序、通过电镀形成电路图形的工序、剥离抗蚀层图形的工序,和用剥离去除抗蚀层图形而露出非电解镀层和通过蚀刻除去金属层A的工序的多层印刷配线板制造方法。

本发明的第9种多层印刷配线板制造方法,是关于在第8种多层印刷配线板制造方法中,形成抗蚀图形的工序是使用干膜抗蚀进行的多层印刷配线板制造方法。

本发明的第10多层印刷配线板制造方法,是关于第4多层印刷配线板制造方法中,在10KPa以下的减压下使层压体和内层配线板层压的多层印刷配线板制造方法。

本发明的第11种多层印刷配线板制造方法,是关于第5种印刷配线板制造方法中的孔加工工序是用激光钻孔装置进行的多层印刷配线板制造方法。

本发明的第12种多层印刷配线板制造方法,是关于第8种多层印刷配线板制造方法中,根据形成电路时所用的电镀,使用蚀刻液去除由剥离抗

蚀图形而露出的非电解镀层和金属层 A，所需时间要使电镀层的蚀刻厚度，薄于非电解镀和金属层 A 的厚度之和的多层印刷配线板制造方法。

附图说明

图 1(a - g)是使用本发明层压体的电路基板制造方法说明图。

图 2(a - f)是本发明组合多层印刷配线板制造方法的说明图。

图 3(a - d)是本发明组合多层印刷配线板制造方法的说明图。

实施发明的最佳形态

本发明的层压体，在分子薄膜的至少一个面上，具有厚度为 1000nm 以下的金属层 A。

本发明的层压体，在分子薄膜的一个面上，具有以干式镀形成的金属层 A，在另一个面上可具有粘接层。这样构成的层压体，通过使粘接剂层与形成电路的内层基板相对而层压，适宜于制造多层印刷配线板。

以下对构成本发明层压体的高分子薄膜，金属层 A 和粘接层作详细说明。

<高分子薄膜>

本发明中使用的高分子薄膜，表面的 10 点平均粗糙度(以下称 Rz)，优选在 $3\mu\text{m}$ 以下，更好在 $1\mu\text{m}$ 以下，在 $0.5\mu\text{m}$ 以下尤其好。当然，对于 Rz 值在 $3\mu\text{m}$ 以下的高分子薄膜，虽然可有效地适用于本发明，但在半导体添加工序的蚀刻工序中，产生难以去除供给电极的问题。即，为了完全去除供给电极，也必须去除在表面凹凸的内部粘接的供给电极，当花时间进行腐蚀时，作为新问题是电镀形成的电路图形层也被腐蚀。由此，电路的宽度，厚度比设计值小，在严重情况下，有可能电路被消除掉。平滑的表面最适宜形成导线/线间间隔 $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下的高密度电路，在腐蚀工序中，在树脂表面的凹凸不产生腐蚀残留，最为适宜。Rz 按照 JIS BO601 等有关表面形状标准的规定，在其测定中，可使用 JIS BO651 的触针式表面粗糙度计和 BO 652 的光波干扰式表面粗糙度计。本发明中，使用光波干扰式表面粗糙度计 ZYGO 社制 New View 5030 装置，测定高分子薄膜的 10 个点平均粗糙度。

高分子薄膜的介电常数，优选为 3.5 以下，更好 3.2 以下，尤其好 3.0

以下，介电损耗因数优选 0.02 以下，更好 0.015 以下，尤其好 0.01 以下。从传送信号高频化、高速化、降低传送损失等方面考虑，这是所要求的。介电特性对频率数有依赖性，本发明中，将 MHz 带到 GHz 带的高频带下的介电常数、介电损耗因数作为问题。作为测定方法提出各种方式，从测定的稳定性，再现性方面看，空洞共振器法为优良。本发明中，按照空洞共振器方式，使用 MOA2012(KS 装置社制)在测定频率数 12.5GHz 下进行测定。

高分子薄膜的厚度，优选为 5~125 μm ，更好为 10~50 μm ，尤其好为 10~25 μm 。当厚度比该范围薄时，层压体的刚性不足，处理性极差，产生层间的电绝缘性恶化的问题。而薄膜厚度过厚时，不仅导致与印刷配线板的薄型化的倾向相反，而且在控制电路特性阻抗时，绝缘层厚度变得很厚时，必须加宽电路的宽度，这对印刷配线板小型化、高密度化的要求，是不能接受的。

作为本发明中使用的高分子薄膜，可使用绝缘性的板、片或膜。例如，可使用环氧树脂系、酚树脂系、聚酰胺树脂系、聚酰亚胺树脂系、不饱和聚酯树脂系、聚亚苯基醚树脂系、聚亚苯基硫等热固化性树脂，除此之外，还可有效使用聚酯树脂系、氰酸盐酯树脂系、苯并环丁烯系、液晶聚合物等。另外，也可以使用在树脂中配合无机填充材料等的板，或玻璃等无机质纤维和聚酯、聚酰胺、木棉等有机质纤维织物、纸张等基质材料，用上述树脂粘接的板、片、膜等。其中，从耐热性、耐试剂性、柔软性、尺寸稳定性、介电常数、电特性、加工性、价格等方面考虑，优选是聚酰亚胺树脂系和环氧树脂系或它们的混合物，更好是聚酰亚胺薄膜。

在该高分子薄膜的内部也可具有导体电路和通孔等。为了提高与金属层 A 的剥离强度，也可对高分子薄膜表面的进行粗糙化处理、电晕放电处理、等离子体处理、火焰处理、加热处理、底涂处理、离子轰击处理等公知的各种表面处理。通常，在这些处理中使高分子薄膜与大气等接触时，改质的表面会失活，处理效果大幅度减小，所以这些处理最好在真空中进行，在此状态下，最好在真空中连续设置金属层 A。另外，构成高分子薄膜的树脂中最好添加公知的具有粘接性的制剂，或者进行表面处理，也是有效的。

这里，对作为高分子薄膜，使用聚酰亚胺的情况作更详细说明。

聚酰亚胺薄膜，并没有特别限定的，可使用利用各种公知方法制造的

聚酰亚胺薄膜。例如，聚酰亚胺薄膜，由聚酰胺酸聚合物溶液，形成以具有自支撑性的部分亚胺化或部分干燥的聚酰胺酸薄膜(以下称凝胶膜)后，将该凝胶膜加热，通过使聚酰胺完全亚胺化，而获得。上述聚酰胺酸聚合物溶液，是使用等摩尔的至少 1 种由四羧酸二酐形成的四羧酸二酐成分和至少 1 种由二胺形成的二胺成分，在有机极性溶剂中聚合而获得的。得到的聚酰亚胺薄膜不具有热流动性。

为了获得制造聚酰亚胺薄膜用的聚酰胺酸聚合物，作为适用的四羧酸二酐，例如具体有苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、4,4-氧基二苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、2,3,4,5-咪喃四羧酸二酐、4,4-双(3,4-二羧基苯氧)二苯基丙烷二酐、4,4'-六氟亚异丙基二苯二甲酸酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐、对-亚苯基二苯二甲酸酐、P-亚苯基二(偏苯三酸单酯酐)等的芳香族四羧酸二酐等，但并没有特殊限定。这些四羧酸二酐，可只用 1 种也可 2 种或以上并用。上述例示的四羧酸二酐中，可以任意比率组合用均苯四酸二酐和对-亚苯基二(偏苯三酸单酯酐)，即，作为四羧酸二酐成分，优选是以任意比率组合使用这些四羧酸二酐。

为获得制造聚酰亚胺薄膜用的聚酰胺酸聚合物，作为适宜的二胺，例如具体有 4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、2,2-双(4-氨基苯氧基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、双{4-(4-氨基苯氧基)苯基}砜、双{4-(3-氨基苯氧基)苯基}砜、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2-双{4-(4-氨基苯氧基)苯基}六氟丙烷、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、9,9-双(4-氨基苯基)芴、二氨基苯氧酮、4,4'-{1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)}二苯胺、4,4'-{1,3-亚苯基双(1-甲基亚乙基)}二苯胺、间-亚苯基二胺、对-亚苯基二胺、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺等芳香族二胺，或者脂肪族二胺，对此没有特别限定。这些二胺，可只用 1 种，也可 2 种以上合用。上述例示的二胺中，可以任意的比率并用对-亚苯基二胺、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、和 4,4'-二氨基二苯基醚，即，作为二胺成分，更好是以任意比率合用这些二胺。

2种以上合用四羧酸二酐时的具体组合及其配合比、2种以上合用二胺时的具体组合及其配合比,以及,四羧酸二酐成分和二胺成分的具体组合,没有特殊限定。即,上述示例就是适用一例,这些组合和配合比,可按照所要求的聚酰胺酸薄膜的特性等,作最佳的选择。

为获得制造聚酰胺酸薄膜用的聚酰胺酸聚合物,作为适用的有机极性溶剂,具体的例如有二甲基亚砷、二乙基亚砷等亚砷系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺等甲酰胺系溶剂;N,N-二甲基乙酰胺,N,N-二乙基乙酰胺等乙酰胺系溶剂;N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯-2-吡咯烷酮等吡咯烷酮系溶剂;苯酚、O-甲酚、m-甲酚、P-甲酚、二甲苯酚、卤代酚、邻苯二酚等酚系溶剂;六甲基磷酰胺、 γ -丁内酯、二氧戊环等。这些有机极性溶剂可单独使用,也可2种以上适当混合使用。在不阻碍聚合的范围内,也可将甲苯、二甲苯等芳香族烃与有机极性溶剂混合使用。

将四羧酸二酐成分和二胺成分添加到有机极性溶剂中时的添加方法(顺序)和聚合方法,没有特殊限定,可采用各种公知的方法。例如,将四羧酸二酐成分慢慢地添加到溶解有二胺成分的有机极性溶剂中,进行聚合可得到聚酰胺酸聚合物溶液,也可将四羧酸二酐成分和二胺成分同时添加到有机极性溶剂中,进行聚合得到聚酰胺酸聚合物溶液,还可将四羧酸二酐成分和二胺成分交替添加到有机极性溶剂中,聚合后得到聚酰胺酸聚合物溶液。聚合条件没有特殊限定。将四羧酸二酐和/或二胺2种以上并用时,即,将3种以上的单体共聚合时,通过适当变更各单体的添加顺序,可控制所得聚酰胺酸聚合物的分子结构(单体的排列顺序)。作为3种以上的单体共聚合时的聚合方法,例如有无规聚合、嵌段聚合、部分嵌段聚合、序列聚合等。

在获得聚酰胺酸聚合物溶液时,在聚合前、聚合中,聚合后的任意阶段,即,在进行形成凝胶薄膜过程的任意时刻,为了去除溶液中杂物和高分子量的物质等,可进行过滤等作业。进而,为了缩短聚合过程所用的时间,可将聚合过程分成2个过程进行,即,得到聚合度低的,所谓予聚物的第1聚合过程、和得到聚合度更高的高分子量聚酰胺酸聚合物的第2聚合过程。进而为了提高聚合效率和过滤效率,最好是在由第1聚合过程得到予聚物的阶段中进行过滤等作业后,再进行第2聚合过程。

又,在到进行形成凝胶薄膜过程的任意时刻,通过向聚酰胺酸聚合物

溶液中添加各种有机添加剂、无机填充剂、或各种强化材料，也可制造复合化的聚酰亚胺薄膜。

溶液中聚酰胺酸聚合物所占的比率(浓度)，没有特殊限定，鉴于处理方面，优选为 5~40 重量%的范围，更好为 10~30 重量%的范围。

聚酰胺酸聚合物的平均分子量优选在 10000~1000000 范围内。当平均分子量低于 10000 时，得到的聚酰亚胺薄膜会变脆。而平均分子量超过 1000000 时，聚酰胺酸聚合物溶液的粘度过高，存在难以处理的危险。

由上述方法得到的聚酰胺酸聚合物溶液形成凝胶薄膜的方法，和，由凝胶薄膜制造聚酰亚胺薄膜的方法，没有特别限定。因此，可利用各种公知方法制造聚酰亚胺薄膜。具体地，例如将聚酰胺酸聚合物溶液在玻璃板上或不锈钢带等支撑体上进行流延涂布，形成凝胶薄膜后，将该凝胶薄膜加热，可得到聚酰亚胺薄膜。加热上述凝胶薄膜时，将凝胶薄膜从支撑体上剥离时，最好将其端部用销钉或夹具等固定住。

作为将聚酰胺酸聚合物亚胺化的方法，有所谓化学固化法和热固化法，考虑到聚酰亚胺薄膜的生产性、和对聚酰亚胺薄膜所要求的物理性等时，优选是化学固化法，或将化学固化法和热固化法并用的方法。采用化学固化法时，在进行形成凝胶薄膜过程中的任意时刻，向聚酰胺酸聚合物溶液中添加促进亚胺化反应的脱水剂和催化剂，和有机极性溶剂等溶剂混合的固化剂(以下记作化学固化剂)，混合搅拌。

由于凝胶薄膜在干燥过程阶段，含有有机极性溶剂等溶剂。凝胶薄膜的挥发成分含量(含溶剂量)可由下述式(1)计算出。

$$\text{挥发成分含量(重量\%)} = \{(A-B)/B\} \times 100 \quad (1)$$

(式(1)中，A表示凝胶薄膜的重量、B表示在 450℃下凝胶薄膜加热 20 分钟后的重量)。

挥发成分含量优选为 5~300 重量%，更好为 5~100 重量%，尤其好为 5~50 重量%。

凝胶薄膜处于由聚酰胺酸聚合物向聚酰亚胺的亚胺化反应的过程阶段，表示该反应进行度的亚胺化率，根据使用红外线吸收分析法测定的结果，由下式(2)计算。

$$\text{亚胺化率(\%)} = \{(C/D)/(E/F)\} \times 100 \quad (2)$$

(式(2)中，C表示凝胶薄膜的 1370cm⁻¹的吸收峰高度、D表示凝胶薄膜

的 1500cm^{-1} 的吸收高度、E 表示聚酰亚胺薄膜的 1370cm^{-1} 的吸收峰高度、F 表示聚酰亚胺薄膜的 1500cm^{-1} 的吸收峰高度)。

亚胺化率优选为 50% 以上, 更好在 70% 以上, 80% 以上尤为好, 85% 以上极为好。

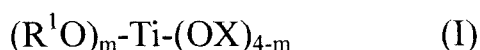
根据上述方法, 可将聚酰亚胺薄膜的厚度控制到薄而均匀。对于以上述方法获得的聚酰亚胺薄膜, 根据需要, 可实施公知的表面处理和后处理等各种处理。作为该处理, 具体地例如有压花处理、喷砂处理、电晕放电处理、等离子体放电处理、电子线照射处理、UV 处理、加热处理、火焰处理、溶剂洗涤处理、底涂处理、化学腐蚀处理等。这些处理, 根据需要进行多种组合。对于凝胶薄膜, 实施上述 1 种或多种组合处理后, 也可由该凝胶薄膜制造聚酰亚胺薄膜。

再有, 为了进一步提高聚酰亚胺薄膜和金属层或粘接层的粘接性, 可将凝胶薄膜在含有选自 Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、Bi、Pd 中的至少 1 种元素(以下记作元素组)的化合物溶液中浸渍, 或者, 将该溶液涂布在凝胶薄膜上后, 优选是待该凝胶薄膜完全干燥的同时, 对聚酰胺酸聚合物实施亚胺化处理。在上述元素组中, Si、Ti 更好。

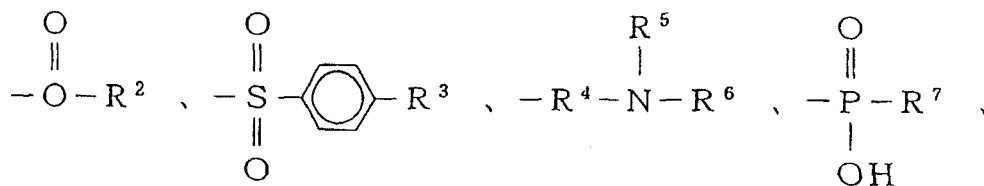
作为含上述元素组的化合物, 有无机化合物和有机化合物。作为无机化合物, 例如有氯化物、溴化物等卤化物、氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、硼酸盐、缩合磷酸盐等。作为有机化合物, 例如有烷氧化物、酰化物、螯合物、二胺、二膦等中性分子; 具有乙酰乙酸酯离子、羧酸离子、二硫代氨基甲酸离子等的离子性分子; 吡吩环等环状配位基; 金属络盐等。上述示例化合物中, 烷氧化物、酰化物、螯合物、金属络盐优选, 含有 Si 或 Ti 的这些化合物尤其好。

作为含 Si 的化合物(硅化合物)具体的例如有 N- β (氨乙基)-4-氨丙基三甲基硅烷、N- β (氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷等氨基硅烷系化合物; β -(3, 4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等环氧硅烷系化合物; 等等, 对此没有特别限定。

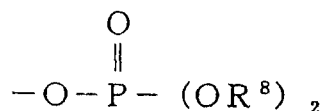
作为含 Ti 化合物(钛化合物), 优选是以下式(I)表示的化合物, 对此没有特殊限定,



(式中, m 为 0-4 的整数, R^1 单独表示氢原子或 3~18 个碳的烃基, X 单独表示以下基:



或 3-18 个碳的羧酸或其铵盐的残基, R^2 表示 3-18 个碳的烃基, R^3 表示 3-18 个碳的烃基, R^4 表示 3-18 个碳的烃基, R^5 、 R^6 单独表示 3-18 个碳的烃基, R^7 表示 3-18 个碳的烃基, 或



R^8 表示 2-18 个碳的烃基)。作为式(I)表示的化合物, 具体的例如有三- n -丁氧钛单硬脂酸酯、二异丙氧钛二(三乙醇胺化物)、丁基钛酸酯二聚物、四- n -丁基钛酸酯、四(2-乙基己基)钛酸酯、钛亚辛基二醇酯、二羟基二(乳酸铵)钛、二羟基钛二乳酸酯等。上述示例化合物中, 优选是三- n -丁氧钛单硬脂酸酯、二羟基钛二乳酸酯。

作为调制上述化合物溶液的适宜溶剂, 具体的例如有水、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、2-丙醇、1-丁醇、醋酸乙酯、 N,N -二甲基甲酰胺、乙酰丙酮等, 没有特殊限定, 优选是能溶解上述化合物的溶剂。这些溶剂可只用 1 种, 也可 2 种以上适当混合用。上述示例溶剂中, 优选是水、2-丙醇、1-丁醇、 N,N -二甲基甲酰胺。也可向上述化合物的溶液中添加化学固化剂。

上述元素组在溶液中的浓度, 优选为 1~100000ppm 范围, 更好 10~50000ppm 范围。因此, 含有上述元素组化合物的溶液浓度, 根据该化合物的种类(分子量)一般, 优选为 0.001~100 重量%, 更好为 0.01~10 重量%, 尤其好为 0.1~5 重量%。

将凝胶薄膜浸渍在上述化合物溶液, 或者, 将该溶液涂布在凝胶薄膜上后, 去除附着在该凝胶薄膜表面上多余的液滴, 可进一步提高粘接性, 由于表面上没有斑点的外观, 所以能获得优良的聚酰亚胺薄膜。作为去除液滴的方法, 例如有使用夹持辊、气刀、和刮刀片等公知的方法。其中, 从除液性和作业性, 或所得聚酰亚胺薄膜的外观等方面考虑, 优选使用夹持辊的方法。

本发明的聚酰亚胺薄膜的厚度, 没有特别限定, 优选在 5~125 μm 范围,

作为多层印刷配线板用途，优选为 10~75 μm ，更好 10~50 μm 的范围。聚酰亚胺薄膜的拉伸弹性率优选为 4GPa 以上，6GPa 以上更好，10GPa 以上最好。聚酰亚胺薄膜的线膨胀系数优选为 17ppm 以下，12ppm 以下更好，10ppm 以下最好。聚酰亚胺薄膜的吸水率优选为 2% 以下，1.5% 以下更好，1% 以下尤其好。

<金属层 A>

以下对本发明的金属层 A 进行说明。金属层 A 形成在高分子薄膜的至少一个表面上，通过板面镀工序形成非电解镀时，具有与非电解镀层牢固粘接的功能。这时，并不是说高分子薄膜与金属层 A 必须牢固接合。

作为形成金属层 A 的方法，优选是干式镀法。根据干式镀法，为形成金属层 A，不必在分子薄膜上给与电镀催化剂，优选不要在分子薄膜上残留电镀催化剂。例如，在进行非电解镀时，在金属层 A 上存在非电解镀催化剂，在随后的腐蚀过程中，由于催化剂与金属层 A 一起被冲洗，所以与以前直接在树脂材料上给与非电解镀催化剂进行非电解镀的情况比较，可获得优良的电绝缘性制品。不必像湿式非电解镀那样，为提高密合性而进行表面粗化处理(去除拖尾(デスミア)处理)，金属膜和绝缘基板的界面成为平滑，形成狭小间隙电路并对电特性具有良好的影响。作为通过干式镀法形成金属层 A 的方法，可使用真空蒸镀法、喷溅法、离子电镀法、CVD 法等。

其中，为获得良好的粘接性，优选是通过物理蒸镀法形成的金属层。这里的物理蒸镀法，作为真空蒸镀法，电阻加热蒸镀、EB 蒸镀、离子束蒸镀、离子电镀蒸镀等；作为喷溅法，有 RF 喷溅、DC 喷溅、磁控管喷溅、离子束喷溅等。也包括将这些组合的方法，任何一种都适用于本发明。

进而，其中，就高分子薄膜和金属层 A 的密合强度、设备简便、生产性、成本等方面考虑，优选是喷溅法，其中 DC 喷溅法更好。离子电镀蒸镀，制膜速度快，工业上有利，具有良好的密合性，所以优选使用。

对于使用喷溅法的情况进行更详细的说明。喷溅法是可适用的公知方法。即，DC 磁控管喷溅和 RF 喷溅或这些方法的种种改进法，根据各自的要求，都可得到适当应用。例如，为了更有效地喷溅镍或铜等导体，最好是 DC 磁控管喷溅。而，为了防止薄膜中混入喷溅气体等，在高真空下喷溅时，RF 喷溅最适宜。

对 DC 磁控管喷溅进行详细说明, 首先将高分子薄膜作为基板置于真空室内, 并抽成真空。通常使用旋转泵进行初级抽引和用扩散泵或低温泵或涡轮泵组合, 抽吸到真空度达到 6×10^{-4} Pa 以下。接着, 通入喷溅气体, 使室内形成 0.1 ~ 10 Pa, 优选 0.1 ~ 1 Pa 的压力, 向金属靶子施加 DC 电压, 引起等离子体放电。这时, 在靶子上形成磁场, 通过将生成的等离子体集中封闭在磁场内, 可提高等离子体粒子向靶子的喷溅效率。等离子体和喷溅不会对高分子薄膜产生影响, 而且在生成等离子体的状态下, 保持数分钟到数小时, 除去金属靶子表面的氧化层(所谓予喷溅)。予喷溅结束后, 打开闸门, 对高分子薄膜进行喷溅。喷溅时的放电功率, 优选为 100 ~ 1000 瓦。根据进行喷溅的样品形状, 采用间歇方式喷溅或滚动喷溅。通入的喷溅气体, 通常采用氩气等惰性气体, 也可使用含有少量氧的混合气体或其他气体。

作为金属层 A 中使用的金属种类, 最重要的是高分子薄膜, 和以后的配线板的制造工序中金属层 A 上形成的电路图形的密合强度高, 而且, 在本发明的印刷配线板制造方法中的蚀刻工序中, 能干净除去的金属种类。

例如, 可使用铜、镍、铬、钛、镍铬合金、钼、钨、锌、锡、铟和铝等金属或它们的合金, 也可以它们的单层或 2 层以上构成金属层 A。

本发明中金属层 A 的一种实施方式, 作为构成金属层 A 的金属材料, 虽然铜最好, 但也可选用镍、铬、银、铝、钛和硅中至少 1 种金属, 和铜。即, 金属层 A, (i) 可以由铜形成, (ii) 由含有从上述组中选出至少 1 种金属和铜的合金(复合体)形成; (iii) 由从上述组中选出的至少 1 种金属形成的层和由铜形成的层, 形成 2 层构造。

金属层 A 的厚度, 可根据需要进行设定, 在 1000nm 以下, 优选 2 ~ 1000nm, 更好 2 ~ 500nm 的范围。当金属层 A 的厚度小于 2nm 时, 存在得不到稳定的剥离(ピール)强度倾向。设定金属层厚度厚于 1000nm 时, 和以前技术的带粘接剂的铜箔一样, 不适宜制造形成细小图形的多层印刷配线板。制造用半导体添加法形成电路图形的多层印刷配线板时, 最好将金属层的厚度设定在 1000nm 以下。

在本发明金属层 A 的另一种实施方式中, 将金属层 A 由 2 种金属层形成的 2 层结构, 将各层的厚度控制在适宜的厚度。这里将在高分子薄膜上直接形成的金属层称作金属层 A1, 在其上形成的金属层称作金属层 A2。通

过由 2 种金属层构成,可提高蚀刻特性、和分子薄膜的粘接性、与非电沉积膜和电镀膜的剥离强度等。即,对于直接在分子薄膜上形成的金属层 A1,选择能与分子薄膜保持良好密合性的有效金属。另一方面,在其上形成的金属层 A2 选择能与在 A2 上直接形成的电镀层或使用板面镀工序形成的非电沉积层形成牢固粘接的金属是有效的。

作为金属层 A1 使用的金属,优选是铜、镍、铬、锡、钛、铝等,更好是镍。该金属层 A1 的厚度为 2~200nm,优选 3~100nm,更好 3~30nm。厚度小于 2nm 时,得不到充分的粘接强度,很不理想。很难在高分子上形成均匀的膜。而厚度超过 200nm 时,制造印刷配线板时,在蚀刻过程中必须进行过分的腐蚀,这导致电路厚度比电路设计值薄,电路宽度变得狭窄,还会发生下陷等现象。电路形状恶化,极不理想。与金属层 A2 之间,还会产生因膜中的应力和温度引起尺寸变化的不同,而使膜剥离,卷曲等问题。

另一方面,金属层 A2 中使用的金属,在印刷配线板的制造工序中,根据直接在 A2 上形成的电镀或非电沉积的种类进行确定,如下述,作为非电沉积,优选是非电沉积铜镀、非电沉积镍镀,更好是非电沉积铜镀,考虑到这些时,用于金属层 A2 的金属优选是铜、镍,更好是铜。印刷配线板的制造中使用的通过非电沉积形成的金属层主成分,在金属层 A2 含有时,对粘接强度是有效的。这种金属层 A2 的最适宜厚度为 10~300nm,优选为 20~200nm,更好为 50~150nm。低于 10nm 时,很难与用以下工序形成的非电沉积层保持充分的粘接性。另一方面,200nm 以上的厚度,不仅没有必要,考虑到后来的蚀刻工序,最好在 200nm 以下。

将金属层 A1 和金属层 A2 合在一起的金属层 A 的厚度,优选为 20~400nm,更好为 50~200nm。从所说的增高剥离强度考虑,直接在分子薄膜上形成的金属层 A1 优选小于 A2。在这范围厚度下,可同时保证适用半导体添加法时的腐蚀特性,和使用非电沉积和/或电镀形成的金属层剥离强度。即,当金属层过薄时,由非电沉积和电镀形成的金属层剥离强度减小,成为图形剥离的原因。而当金属层过厚时,在蚀刻过程中,则需要进行多余的腐蚀,在间隙部分蚀刻时,电路也受到很大的腐蚀,导致电路厚度比电路设计值薄,电路宽度变得狭窄,发生下陷等现象,或者,本来长方形的电路截面形状被毁,对于设计的电路宽度,得不到充分的截面积,等等,电路形状恶化,极为不理想。进而,电路的传导度低于设计值,成为电路

的误工作的原因。

例如，高分子薄膜中使用聚酰亚胺，采用非电解镀中的非电解铜镀时，金属层 A1 使用的厚度为 10~100nm 的镍、铬、钛等金属或以它们为主成分的合金，金属层 A2 使用厚度为 20~200nm 的铜或铜合金，组合使用两层的金属层总厚度为 30~200nm 时，任何一种，都可形成 6N/cm 以上的牢固薄膜。

将 2 种以上的金属层进行层压形成时，当各个膜表面形成氧化层时，由于会降低各个金属间的密着性，所以优选是在真空中连续进行干式镀。此时的干式镀最好是蒸镀、喷溅，其中喷溅最好，DC 喷溅更好。

在本发明的金属层 A 的另一实施方案中，金属层 A 是使用离子电镀法形成的铜或铜合金层。通过这方法，能提高高分子薄膜和其配线板制造过程中与金属层 A 上形成电路图形的密合强度。

使用离子电镀法制作的铜薄膜与基板的粘接性优良，对于表面平滑性优良的高分子薄膜也能实现牢固的粘接性。这里所说的铜合金，是以铜作为主成分，添加了其他金属的合金，作为添加的金属是镍、铬、钛等金属。进而可知，对于以前使用喷溅法很困难的聚酰亚胺，也能形成 6N/cm 以上的牢固铜薄膜。

在本发明的金属层 A2 的又一实施方案中，金属层 A 具有由 2 种以上不同的物理方法形成的铜或铜合金层构成的 2 层结构。这里所说的铜合金是指以铜为主成分的合金，作为添加的金属是镍、铬、钛等。

如前所述，利用离子电镀法制作的铜薄膜与基板的粘接性优良，对于表面平滑性优良的高分子薄膜也能实现牢固的接合性。

然而，只在用离子电镀法制作的铜和铜合金薄膜层中，化学处理工艺很弱，使用非电解镀的工艺，在离子电镀膜上形成铜薄膜时，会从高分子薄膜上剥离下来。

因此，我们试验了在以离子电镀法形成的铜薄膜(金属层 A1)上，再用喷溅法形成铜薄膜。喷溅法并没有限定，可以有效地利用 DC 磁控管喷溅、高频磁控管喷溅、离子束喷溅等方法。

以离子电镀法形成的铜薄膜，虽然与高分子薄膜之间实现了牢固的粘接，但其粘接性并没有因用喷溅法在其上形成铜薄膜而改变。进而，由于喷溅膜的化学工艺很强，很容易在其上以非电解镀法形成镀膜。即，认为

喷溅膜，在非电解镀工艺中对离子电镀膜起到了保护作用并对与非电解镀层的粘接也起作用。

<粘接层>

关于粘接层，对种类没有限制，可使用能适用于粘接剂的公知树脂，大致可分成(A)使用热塑性树脂的热熔合性的粘接剂、(B)利用热固化树脂的固化反应的固化型粘接剂。对于这些进行以下说明。

(A)作为向粘接剂给与热熔合性的热塑性树脂，有聚酰亚胺树脂、聚酰胺亚胺树脂、聚醚亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酮系树脂、聚砜系树脂、聚亚苯基醚树脂、聚烯烃树脂、聚亚苯基硫树脂、氟树脂、聚芳酯树脂、液晶聚合物树脂等。这些可以用1种，或2种以上适当组合作本发明层压体的粘接层。其中，从优良的耐热性、电信赖性等考虑，优选使用热塑性聚酰亚胺树脂。

这里对热塑性聚酰亚胺树脂的制造方法进行说明。聚酰亚胺树脂，可由其前体聚酰胺酸聚合物溶液获得，这种聚酰胺酸聚合物溶液可用上述公知的方法制造。即，使用等摩尔的四羧酸二酐成分和二胺成分，在有机极性溶剂中聚合而获得。

这种热塑性聚酰亚胺树脂中使用的酸二酐，只要是酸二酐就可以，没有特殊限定。作为酸二酐成分的实例，有丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、3,5,6-三羧基降冰片烷-2-醋酸二酐、2,3,4,5-四氢咪喃四羧酸二酐、5-(2,5-二氧四氢咪喃)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酐、二环[2,2,2]-辛基-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐等脂肪族或脂环式四羧酸二酐；苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、4,4'-氧苯二甲酸酐、3,3',4,4',-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-咪喃四羧酸二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧)二苯基硫二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧)二苯基砜二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧)二苯基丙烷二酐、4,4'-六氟亚异丙基二苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯基四羧酸二酐、双(苯二甲酸)苯基膦氧化物二酐、P-亚苯基-双(三苯基苯二甲酸)二酐、m-亚苯基-双(三苯基苯二甲酸)二酐、双(三苯基苯二甲酸)-4,4'-二苯基醚二酐、双(三苯基苯二甲酸)-4,4'-二苯基甲烷二

酐等芳香族四羧酸二酐; 2, 2-双(4-羟苯基)丙烷二苯甲酸酯-3, 4', 4, 4'-四羧酸二酐、P-亚苯基双(偏苯三酸单酯酐)、4, 4'-二亚苯基双(偏苯三酸单酯酐)、1, 4-萘双(偏苯三酸单酯酐)、1, 2-亚乙基双(偏苯三酸单酯酐)、1, 3-三亚甲基双(偏苯三酸单酯酐)、1, 4-四亚甲基双(偏苯三酸单酯酐)、1, 5-五亚甲基双(偏苯三酸单酯酐)、1, 6-六亚甲基双(偏苯三酸单酯酐)、4, 4'-(4, 4'-亚异丙基二苯氧)双(苯二甲酸酐)等, 这些中可使用 1, 也可 2 种以上组合, 作为酸二酐成分的部分或全部而使用。

为了出现优良的热熔合性, 优选使用 2, 2-双(4-羟苯基)丙烷二苯甲酸酯-3, 3', 4, 4'-四羧酸二酐、1, 2-亚乙基双(偏苯三酸单酯酐)、4, 4'-六氟亚异丙基二苯二甲酸酐、2, 3, 3', 4'-联苯四羧酸二酐、4, 4'-氧二苯二甲酸酐、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4, 4'-(4, 4'-亚异丙基二苯氧)双(苯二甲酸酐)。

作为二胺成分, 有 4, 4'-二氨基二苯基醚、3, 4'-二氨基二苯基醚、2, 2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2, 2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯、1, 3-双(4-氨基苯氧基)苯、1, 3-双(3-氨基苯氧基)苯、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砒、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砒、4, 4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、2, 2-双(4-氨基苯氧基)六氟丙烷、4, 4'-二氨基二苯基砒、3, 3'-二氨基二苯基砒、9, 9'-双(4-氨基苯基)蒽、二氨基苯氧基酮、4, 4'-(1, 4-亚苯基双(1-甲基亚乙基))二苯胺、4, 4'-(1, 3-亚苯基双(1-甲基亚乙基))二苯胺、3, 3'-二甲基联苯胺、3, 3'-二羟基联苯胺等, 这些可单独使用, 或 2 种以上组合使用。

作为本发明层压体中使用的热塑性聚酰胺树脂原料, 优选单独或以任何比率混合使用 1, 3-双(3-氨基苯氧基)苯、3, 3'-二羟基联苯胺, 二(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砒。

作为获得聚酰胺酸聚合物溶液的反应, 代表性顺序是将 1 种以上的二胺成分溶解或扩散在有机极性溶剂中, 随后添加 1 种或以上的酸二酐成分, 得到聚酰胺酸溶液的方法。各单体的添加顺序没有特别限定, 可预先将酸二酐成分加入到有机极性溶剂中, 添加二胺成分, 形成聚酰胺酸聚合物溶液, 预先在有机极性溶剂中加入适量的二胺成分, 接着加入过量的酸二酐成分, 加入相当于过量的二胺成分, 可形成聚酰胺酸聚合物溶液。除此之外, 还有本技术人员公知的各种添加方法。这里所说的“溶解”, 除了使溶质完全溶解于溶剂的情况外, 还包括使溶质均匀分散或扩散在溶剂中, 实际

上形成和溶解同样状态的情况。

作为聚酰胺酸溶液的生成反应中使用的有机极性溶剂，例如有二甲基亚砜、二乙基亚砜等亚砜系溶剂；N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二乙基甲酰胺等甲酰胺系溶剂；N, N-二甲基乙酰胺，N, N-二乙基乙酰胺等乙酰胺系溶剂；N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮等吡咯烷酮系溶剂；酚、O-、m-、或 P-甲酚、二甲酚、卤代酚、邻苯二酚等酚系溶剂；或六甲基磷酰胺、*r*-丁内酯等。进而根据需要，也可将这些有机极性溶剂与二甲苯、甲苯一类的芳香烃组合使用。

以下对将聚酰胺酸进行亚胺化的方法进行说明。聚酰胺酸的亚胺化反应是聚酰胺酸的脱水闭环反应，通过反应生成水。生成的水很容易使聚酰胺酸水分解，引起分子量降低。作为一边除去水一边亚胺化的方法，通常有以下方法，1)加入甲苯·二甲苯等共沸溶剂，利用共沸去除的方法、2)加入醋酸酐等脂肪族酸二酐和三乙胺、吡啶、甲基吡啶、异喹啉等的叔胺，进行化学亚胺化的方法、3)减压下加热进行亚胺化的方法。

本发明的热塑性聚酰亚胺树脂的亚胺化方法，最好是减压下加热的亚胺化方法。根据这种亚胺化方法，由于能快速有效地将亚胺化生成水排除到体系外，以抑制聚酰胺酸的水分解，得到高分子量的聚酰亚胺。根据这种方法，由于原料的酸二酐中以杂物存在的单侧或双侧开环物进行再闭环，所以能获得进一步提高分子量的效果。

减压下加热进行亚胺化方法的加热条件，优选 80~400℃，能有效进行亚胺化，又能有效除去水，更好是 100℃以上，120℃以上尤其好。最高温度优选是在所要聚酰亚胺的热分解温度以下，通常的亚胺化结束温度，即 250~350℃最适宜。进行减压的压力条件，虽然压力小更为理想，但具体在 900hpa 以下，最好在 800hpa 以下，更好在 700hpa 以下。

作为获得热塑性聚酰亚胺树脂的另一种方法，在前期的热或化学脱水闭环方法中，有不进行溶剂蒸发的方法。具体是将通过热的亚胺化处理或用脱水剂进行的化学亚胺化处理得到的聚酰亚胺树脂溶液加入到贫溶液中，使聚酰亚胺析出，排除掉未反应的单体，进行精制、干燥，得到固体聚酰亚胺树脂的方法。作为贫溶剂，选择具有能与溶剂进行良好混合，又难以溶解聚酰亚胺性质的溶剂。例如有丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、苯、甲基纤维素、甲乙酮等，对此没有限定。利用这些方法可得到热塑性聚酰

亚胺树脂，可用作本发明层压体的粘接层。

以下关于(B)利用热固化树脂固化反应的固化型粘接剂进行说明。作为热固化型树脂，有二马来酰亚胺树脂、二烯丙基二酰亚胺(ビスアリルナジイミト)树脂、酚树脂、氰酸酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、三嗪树脂、氢甲硅烷固化树脂、烯丙基固化树脂、不饱和聚酯树脂等，这些树脂可单独使用，也可适当组合使用。另外，除了上述热固性树脂外，还可以使用在分子链的支链或末端中具有环氧基、烯丙基、乙烯基、烷氧基甲硅烷基、氢甲硅烷基、羟基等反应性基的支链反应性基型的热固化性高分子作为热固化成分。

以下对支链反应性基型的热固化性聚酰亚胺树脂进行说明。作为具体制法实例，(1)以已述的热塑性聚酰亚胺树脂为基准的方法进行制造，这时，可使用具有环氧基、乙烯基、烯丙基、甲基丙烯基、丙烯基、烷氧基甲硅烷基、氢甲硅烷基、羧基、羟基、氰基等官能基的二胺成分，或酸酐成分作为单体成分，而制得热固化型聚酰亚胺的方法；(2)将具有羟基、羧基、芳香族卤基的溶剂可溶性的聚酰亚胺，以已述的热塑性聚酰亚胺树脂的制法为基准制造后，再通过化学反应引入环氧基、乙烯基、丙烯基、甲基丙烯基、烯丙基、烷氧基甲硅烷基、氢甲硅烷基、羧基、羟基、氰基等官能基的方法，也可得到热固化性聚酰亚胺树脂。

对于热固性树脂，也可以适当添加有机过氧化物等游离基反应引发剂、反应促进剂、三烯丙基氰酸酯、三烯丙基异氰酸酯等交联助剂、为提高耐热性、粘接性等，根据需要，适当添加酸酐系、胺系、咪唑系等一般使用的环氧固化剂、各种偶合剂等。

为了控制加热粘接时粘接剂的流动性，也可向上述热塑性树脂中混合热固性树脂。为此，对于100重量份热塑性树脂，添加1~10000重量份热硬化性树脂，优选添加5~2000重量份。热固性树脂过多时，接合层变脆，反之，过少时，粘接剂发生溢出，粘接性降低。

作为本发明层压体中使用的粘接剂，从粘接性、加工性、耐热性、柔软性、尺寸稳定性、介电常数、价格等方面考虑，优选的是热塑性聚酰亚胺树脂、热固性聚酰亚胺树脂、环氧树脂、氰酸酯树脂系或它们的混合物，更好是热塑性聚酰亚胺树脂和环氧树脂、热塑性聚酰亚胺树脂和氰酸酯树脂、支链反应性基型热固性聚酰亚胺树脂和环氧树脂、支链反应性基型热

固性聚酰亚胺树脂和氰酸酯树脂等混合树脂。其中，热塑性聚酰亚胺树脂和环氧树脂的混合树脂，从粘接性、加工性、耐热性等平衡方面考虑，更为适宜。

使用热塑性树脂的粘接剂或使用热固性树脂的粘接剂，例如，可通过棒涂布器、旋转涂布器、凹版印刷涂布器等，涂布在聚酰亚胺薄膜上，而形成粘接层。

粘接层的厚度没有特别限定，5~125 μm ，优选5~50 μm ，更好5~35 μm 。粘接剂层必须有充分的量、厚度，以便埋入层压时的内层电路图形。根据内层电路的图形率，通常需要内层电路厚度的1/2~1倍的厚度。即，在实际应用中，作为有效的最小电路厚度，设定为9 μm 时，将图形率假定为50%时，粘接层的厚度最小必需5 μm 左右。而，粘接层过厚时，和分子薄膜的情况相同，不仅违背了印刷配线板薄型化、小型化的要求，而且，在层压过程中粘接剂从基板中流出，污染基板制品和加工设备，在粘接剂中残留溶剂等挥发成分，成为发泡及其他问题的原因。

在制造具有金属层A/高分子薄膜/粘接层结构的层压体时，在分子薄膜的一个面上，以上述方法形成金属层A后，再形成粘接层2，另外以相反的顺序也不会损害本发明的效果。作为粘接层的形成方法，有将溶液状态的上述形成粘接层的树脂材料涂布、干燥的方法，将熔融涂布树脂材料的方法，等等。

本发明的层压体，除了上述分子薄膜、金属层A、粘接层外，在金属层A上，根据需要，可具有保护性薄膜等的保护膜。以下关于保护膜进行说明。

<保护膜>

设置保护膜的目地，是为了使以离子电镀法制作的铜薄膜，适用于在形成电路过程期间，其物性不发生变化的方法。离子电镀膜，长时间曝露于空气中时，与非电解铜镀层的粘接性趋于低落。认为其原因是铜表面进行了氧化和附着灰尘。在多层印刷配线板的制造中，在层压体上涂布粘接剂·进行干燥时，加热是必不可少的。在内层基板中层压层压体时，一般也进行加热和加压。这时，金属层受热影响，会氧化而劣化。为了在内层基板中层压层压电路基板后，在基板表面上形成新的电路，该保护膜必须易于剥离。

在涂布粘接剂干燥的层压体中，由于粘接剂的收缩有时形成明显的卷曲。关于这点，贴合保护薄膜，提高整个层压体的刚性，可减小卷曲。

保护膜，只要能与金属层保持较弱的接合力的材料就可以，材料的种类没有特别限制。该保护膜的形成方法，也没有特别限定。例如，对金属层使用咪唑系化合物形成有机被膜的处理，或者铬酸盐处理和锌酸盐处理等的公知的防锈处理。由此，可具有长期保存稳定性。

以下说明使用本发明层压体制造电路板的方法。

<电路板的制造方法>

图1示出了使用本发明层压体制造电路板的方法。

首先，利用干式镀法在高分子薄膜1的表面上形成金属层A(图1(a))。

接着，在金属层A的表面上给与钨化合物等电镀催化剂后，将该电镀催化剂作为核心进行非电解铜镀，在铜膜表面上形成非电解铜镀层4(b)。

除了非电解铜镀外，还有非电解镍镀、非电解金镀、非电解银镀、非电解锡镀等，虽然都可应用于本发明，但从工业生产和耐迁移性等电特性方面考虑，优选是非电解铜镀、非电解镍镀，更好是非电解铜镀。

作为非电解镀过程，可适当使用公知的非电解镀处理。通常经过基板表面粗糙化、基板表面清洗、予浸渍、给与电镀催化剂、电镀催化剂活性化、形成非电解镀膜的工序。通常形成200~300nm，根据条件形成800~1000nm的镀膜。

非电解镀层在利用激光钻孔等方法形成的通路内面和/或贯通通孔的内面上形成镀膜，作为给电电极。因此，其厚度优选为100~1000nm，更好为100~500nm、尤其好为200~800nm。小于100nm时，形成给电电极时，面内电镀厚度出现偏差，反之，超过1000nm时，腐蚀过程中需要进行过分的腐蚀。有可能发生电路厚度薄于电路设计值，电路宽度变得狭窄，进而产生下陷等现象，导致电路形状恶化的问题。非电解镀的加工时间太长时，与金属层A的粘接强度趋于降低，由这个意义讲，非电解铜镀层的厚度最好在800nm以下。

接着，在这样形成的非电解铜镀层的表面上涂布抗蚀被膜5(c)，去除预定部分的抗蚀被膜以形成电路(d)。

作为本发明中使用的抗蚀被膜，只要耐形成第2金属膜的镀液，进行该镀时，难以在其表面上形成第2金属皮膜就可以，对此没有特别限定。

例如，有将液体树脂涂布在去除预定用筛网印刷法形成电路的部分上后，固化形成，并在第1金属膜的整个表面上形成液状或片状的感光性树脂后，对电路形状进行曝光，接着，除去预定部分的感光性树脂，形成电路等。为了与狭窄的间距化相对应，最好使用具有 $50\mu\text{m}$ 以下分辨率的抗感光性镀。当然，也可以使具有 $50\mu\text{m}$ 以下间距的电路和具有 $50\mu\text{m}$ 以上间距的电路混合存在的。

形成抗蚀被膜后，将露出非电解镀膜部分用作给电电极而进行电解铜镀，在其表面上形成电解铜镀层6(第2金属膜)(e)。除了电解铜镀外，也可以使用电解铜镀、电解锡镀、电解镍镀、电解金镀等公知的电解镀，从工业生产方面、耐迁移性等电特性方面考虑，优选是电解铜镀、电解镍镀，更好是电解铜镀。

可使用电镀的公知的方法，具体的已知有硫酸铜镀、氰化铜镀、焦磷酸铜镀等，从镀液的处理性、生产性、膜特性等方面考虑，优选是硫酸铜镀。关于硫酸铜镀的镀液组成和电镀条件，如以下例示。

<硫酸铜镀条件>

(镀液组成)

硫酸铜: 70g/L

硫酸: 200g/L

氯离子: 50mg/L

添加剂: 适量

(电镀条件)

液温: 室温

空气搅拌: 有

阴极基板的摇动: 有

阴极电流密度: $2\text{A}/\text{dm}^2$

这时形成的第2金属膜厚度，可以比抗蚀被膜厚，也可以薄。也可以利用非电解镀代替电解镀，形成第2金属膜。

电解铜镀后，接着，除去抗蚀被膜(5)。抗蚀剥离液可根据所用的抗蚀被膜适当确定。

接着，蚀刻去除金属层A和由非电解铜镀层形成的给电层，形成电路(g)。

这时使用的腐蚀剂，对第2金属膜几乎不浸蚀，只对第1金属膜有选择地进行腐蚀。即，在通过蚀刻剥离去除抗蚀图形露出的非电解铜镀层和金属层A的工序中，为去除非电解铜镀层和金属层A，使用腐蚀液除去非电解铜镀层和金属层A的必要时间是要使电铜镀层的腐蚀厚度取为T1，非电解铜镀层和金属层A的厚度之和取为T2，形成 $T1/T2 < 1$ 。尽可能地减小T1/T2，T1/T2优选为0.1~1，更好为0.1~0.5。作为满足该条件的腐蚀液，以硝酸和硫酸作为主成分的腐蚀液特别有效，进而添加过氧化氢、氯化钠等的腐蚀液更有效。这里说的主成分，意思是除构成腐蚀液的水以外的成分为主成分。

使用的腐蚀剂优选的是对第1金属膜的腐蚀速度是对第2金属膜腐蚀速度的10倍以上的腐蚀剂。由此，不腐蚀第2金属膜，大致保持了形成时的状态。由此，电路形状可保持大致矩形，并能获得形状优良的电路。作为腐蚀剂的实例，例如，第1金属膜使用镍，第2金属膜使用铜时，优选使用特开2002-140084公报中公开的腐蚀剂。

此处，腐蚀速度，将40mm×40mm×0.3mm(厚度)的金属板在腐蚀液中浸渍3分钟，利用下式由静置时的重量减少计算。

腐蚀速度($\mu\text{m}/\text{分}$)= $(\text{重量减少}) \times 10000 / (\text{表面积} \times \text{金属板的密度} \times \text{浸渍时间})$
式(3)

这里，金属板的密度，镍为 $8.845\text{g}/\text{cm}^3$ ，铜为 $8.92\text{g}/\text{cm}^3$ 。表面积为 $4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 2 + 4\text{cm} \times 0.03\text{cm} \times 4 = 32.48\text{cm}^2$ ，浸渍时间为3分钟。

作为腐蚀液的具体例，可用メツク(株)制的腐蚀液(商品名，メツクリム一バ-NH-1862)，只要具有上述特性，就可适用于本发明。该腐蚀液对各种金属的腐蚀速度，对于电解铜镀层的速度取为1时，对于非电解铜镀层的速度为5-10，对于喷溅铜层的速度5-10，对于喷溅镍层的速度为10~20。例如，金属层A由镍层和铜层二层构造构成，总厚度为200nm，进行200nm非电解铜镀，利用腐蚀完全去除总厚度400nm的金属层A和非电解铜镀层所需要的时间，约4分钟，这期间腐蚀电解铜镀层的厚度为80nm。按照上述印刷配线板的制造方法，制造导线/线间间距为 $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 的电路图形时，得到的电路宽度，腐蚀前为 $10.0\mu\text{m}$ ，腐蚀后变成 $9.8\mu\text{m}$ ，具有与设计相近的形状。将各种金属在腐蚀液中浸渍时，观察腐蚀厚度的变化而求得腐蚀速度。

然而，利用标准的铜腐蚀液测定腐蚀速度时，其腐蚀速度随铜层的形成方法有很大的差异。以离子电镀法形成的铜薄膜在半导体添加法中的腐蚀过程中，腐蚀极简单容易。

利用离子电镀法、喷溅法、非电解镀法、电解镀法形成的铜层中，腐蚀速度最快的是用离子电镀法制作的铜层。次之，易于腐蚀的是喷溅法形成的铜层和非电解铜镀层。最难腐蚀的是以电解法形成的铜层。用离子电镀法形成铜层的腐蚀速度约是用喷溅法形成铜层或用非电解法形成铜层的3倍。用喷溅法形成铜层、或用非电解法形成铜层的腐蚀速度是用电解法形成铜层的5~10倍。即，以离子电镀法形成的铜层腐蚀速度是用电解法形成铜层的30倍~15倍。

因此，利用离子电镀法、喷溅法、非电解镀法形成的作为电解镀用的给电层的铜层，以半导体添加法中的腐蚀工艺能非常容易地进行腐蚀去除。

为了提高生产性能，缩短腐蚀时间，最好实施在与外部接通的同时进行腐蚀是有效的。

最后，根据需要，进行非电解镍镀或非电解金镀等精加工，制造印刷配线板。

又，在形成导线/线间间距为 $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下的高密度电路时，金属层与绝缘基板形成牢固接合是极为重要的。不仅半导体添加法，而且在两面印刷配线板和多层印刷配线板的制造过程中，为了保持贯通孔和IVH(间隙通孔)具有传导性，必须实施非电解镀、电镀。然而，这些工序，由于使用了各种使其具有不因强酸、强碱等对绝缘树脂造成损伤性质的液剂处理，因而确保这些电路图形的剥离强度，这在实际应用中很重要。

根据上述电路基板的制造方法，例如，利用非电解镀法和电镀法形成金属层的剥离强度，可在 $5\text{N}/\text{cm}$ 以上。以前，还不知道在表面的 R_z 在 $1\mu\text{m}$ 以下的高分子薄膜中，非电解铜镀会呈现出如此高的剥离强度。金属层的剥离强度，是在金属层上实施非电解镀后，不形成抗蚀层图形，利用硫酸铜镀，在整个面上以 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件实施40分钟电镀，形成厚度 $20\mu\text{m}$ 的铜镀层，按照JIS C6471(剥离强度：B法)的标准，在测定图形宽度 3mm 、十字头(クロスヘッド)速度 $50\text{mm}/\text{分钟}$ 、剥离角度 180 度的条件下，测定高分子薄膜和金属层的剥离强度。

以下说明本发明多层印刷配线板的制造方法。

<多层印刷配线板的制造方法>

本发明的组合多层印刷配线板的制造方法示于图2和图3。使用了在分子薄膜1的单面上具有粘接层3的层压体。首先，以干式镀法在分子薄膜表面上形成金属层A(图2(a))。

接着，将层压体的粘接层面与绝缘基板7中形成内层电路8的印刷配线板9的电路面贴合在一起，使粘接层热熔合或固化(图2(b))。构成层间粘接膜的高分子薄膜而形成构成多层印刷配线板的树脂绝缘层。

贴合是利用伴随着加热和/或加压的方法进行。具体是使用具有加热器的真空挤压机和具有加热器和压合辊的压合装置，进行加热、加压。作为挤压加工，除了油压挤压，单板挤压外，还可使用真空挤压，真空层压。从贴合时防止带入气泡、内层电路埋入性方面，或从抑制因金属层A加热而使金属氧化方面考虑，最好使用真空挤压、真空层压。从防止贴合时进入气泡、内层电路埋入性考虑，最好是真空挤压。

贴合时的温度、压力条件，根据层间粘接薄膜的组成，内层电路板的金属层a的厚度等而设定最适宜的条件，贴合温度在300℃以下，优选在250℃以下，更好在220℃以下，尤其是在200℃以下。又，优选在100℃以上，更好在160℃以上，尤其在180℃以上。贴合时间优选1分钟~3小时，更好1分钟~2小时。压力优选最好为0.01~100MPa。真空挤压、真空层压时，室内压力在10KPa以下，优选1KPa以下。

贴合后，也可置于热风炉等的固化炉内。由此在固化炉内可促进粘接层的热固化反应。从而缩短贴合时间，例如在20分钟以下时，贴合后在固化炉内进行处理。从提高生产性方面考虑是优选的。

进行上述贴合工序之前，在内层电路上涂布具有和粘接层一样组成的粘接层清漆后，通过干燥，预先使该内层电路板的表面平坦化，这样更为理想。

在本发明的多层印刷配线板制造方法中，由于使用高分子薄膜，与内层配线板贴合时，内层电路埋入粘接层内，在内层电路接近高分子薄膜的状态下，内层电路向粘接层内埋入结束。其结果，层间的绝缘层厚度，形成大致与高分子厚度相同的厚度，具有均匀保持面内绝缘层厚度的效果。本发明的高分子薄膜还具有提高层间绝缘性的效果。

进行贴合工序后，在形成镀层工序前，根据需要，在层间粘接薄膜的

规定位置上,使用钻或激光进行开孔作业,形成贯通孔和通孔 10 等(图 2(c))。作为加工方法,可使用公知的电石(ドルマリン)、干燥等离子体装置、二氧化碳气激光、UV 激光、激元(エキシマ)激光等。激光钻孔在形成小径通孔时很有效,为了对第 1 金属膜开孔,优选使用 UV-YAG 激光。

根据需要,最好利用公知方法的去除拖尾处理而对通孔进行清理。优选使用广泛进行去除拖尾的高锰酸盐的湿式工艺或者使用等离子体等的干式去除拖尾法进行。最好使用干式去除拖尾以对本发明层压体的金属层 A,达到可抑制损伤至最低,而有效去除通孔底部的污物的效果。去除拖尾的条件,可根据开孔条件作适当修正。在金属层上层压保护膜时,在进行上述开孔作业前,可将保护膜从金属层上剥离。

利用非电解铜镀等,进行通过该贯通孔和通孔部分,导通内层电路板的金属层 a 和层间粘接薄膜的金属层。具体是在铜膜表面和通孔内部具有钯化合物等电镀催化剂 11(图 2(d)),将该电镀催化剂作为核心进行非电解铜镀,在铜膜表面和通孔内部形成非电解铜镀层 4(图 2(e))。

在这样形成的非电解铜镀层表面上涂布抗蚀膜 5 或形成叠层(图 2(f))。根据需要,可使用薄膜状的、液体状的。从处理性、和之后利用电镀形成电路时的抗蚀层厚度均匀性考虑,最好利用叠层法形成薄膜抗蚀层。

利用光刻法去除预定形成电路部分的抗蚀被膜(图 3(a))。为形成高密度电路,最好来用以平行光源对感光材料的抗蚀层进行曝光、显像的方法。为实现高分辨度,优选使保护膜与基质材料紧密接合的方法。另一方面与基质材料紧密接合时,有时存在对保护膜造成损伤和污染的问题,使用中必须适当选择。

之后,将露出非电解铜镀层的部分用作给电电极进行电解铜镀,在其表面和通孔内形成电解铜镀层 6(图 3(b))。此时,通孔由电解铜镀膜填充。作为电镀的方法,可采用调整镀液添加剂和施加的脉冲状电流等方法。也可将这些方法组合,使具有与用途相应的膜。

接着,除去抗蚀被膜(图 3(c)),通常利用碱性溶液剥离抗蚀被膜。

利用柔和腐蚀法去除由金属层 A 和非电解铜镀层形成的给电层,形成电路(图 3(d))。

经过以上工序,可制造出本发明层压体特征充分的多层印刷配线板。进而为了导通通孔,虽然需要给与非电解铜的催化剂,除了通孔部分外,

由于在第 1 金属膜上给与了催化剂，所以通过第 1 金属膜的腐蚀可容易地除去不要部分的催化剂。

在上述说明中，通过在内层电路板上贴合 1 个层间粘接膜而制造多层印刷配线板的方法，作为实例，例如，多层印刷配线板，也可以在内层电路板的两个面上贴合 2 个层间粘接膜进行制造，还可以在内层电路板上贴合的层间粘接薄膜上，再贴合其他的层间粘接薄膜而进行制造。即，通过上述图 2(b)~图 3(d)的各工序反复进行，可在内层电路板的单面上或两个面上形成多个层间粘接薄膜进行积层，可制造出多层印刷配线板。

本发明的层压体，由于金属层是在树脂绝缘层的高分子薄膜上，利用干式镀法，具体讲，通过真空蒸镀法、喷溅法、离子电镀法等成膜法，直接形成的金属薄膜作底层，金属层和树脂绝缘层的密合性优良。即，对高分子薄膜的表面，即使不进行粗糙化处理，仍能使金属层与该高分子薄膜紧密接合，并能提高电特性。因此，层间粘接薄膜和多层印刷配线板的制造过程与以前比较，得以简化，并能降低制造成本，同时也能提高制品的合格率。

上述电路基板形成工艺、和组合多层基板形成工艺，任何一种都能非常有效地进行蚀刻工艺。

进而，在使用本发明层压体的印刷配线板制造方法中，金属层 A 和非电解镀层，由于形成在表面平滑的高分子薄膜上，所以比以前的技术在粗糙的树脂表面上形成的非电解镀层，能更迅速地进行蚀刻。这不仅有利于工业生产，而且没有必要对粗糙表面的深凹处进行腐蚀，就能获得与设计一样良好的电路形状。

所得电路图形间，蚀刻残渣非常少，并能在电路形成时不产生离子迁移等问题。在利用以前技术的半导体添加法中，由于在绝缘基板表面上容易残留非电解铜镀膜和非电解铜镀催化剂，所以得到的印刷配线板的绝缘性易于降低，进而，在最终工序中，对电路实施镍镀或金镀，这些残留的电镀催化剂的催化剂作用，使在绝缘基板的表面上不能镀镍、镀金、形成电路的问题。然而，本发明中，为形成非电解镀层的催化剂处理，由于在通过干式镀法形成的金属层 A 上进行，所以通过腐蚀处理，能完全除去催化剂。因此，根据本发明能形成与基板紧密接合性优良的，而且绝缘性也优良的高密度电路。

以下根据实施例说明使用本发明层压体的电路基板制造方法。

<电路基板的制造>

实施例 1

在厚度 25 μm 的聚酰亚胺薄膜(钟渊化学工业(株)制アピカル HP)的单面上, 以 DC 喷溅形成 300nm 的镍第 1 金属膜。

接着, 热层压光敏性干膜抗蚀层(旭化成工业(株)制サンフオート)后, 对电路形状进行曝光。电路形状是设置 15 μm 的绝缘间距, 对形成的电路宽度 15 μm 的梳型电极的形状进行曝光。

接着, 除去预定形成电路部分的感光性树脂, 在第 1 金属膜的表面内, 在除去预定形成电路部分的部分上, 形成抗蚀被膜后, 进行电镀铜, 在露出第 1 金属膜的部分表面上, 形成 10 μm 厚的铜第 2 金属膜。

接着, 用碱型剥离液除去抗蚀被膜后, 向基板喷涂表 1 所示组成的腐蚀液, 对镍的第 1 金属膜进行腐蚀, 制成电路宽度 15 μm 、绝缘间距 15 μm 的图形。接着, 进行精加工, 进行非电解镍镀, 在第 2 金属膜表面上形成 2 μm 厚的镍金属膜后, 进行非电解金镀, 在镍金属膜的表面上形成 0.1 μm 厚的金的金属膜, 得到印刷配线板。所用腐蚀剂的腐蚀速度, 对镍的腐蚀速度为 5.38 μm /分钟, 对铜的腐蚀速度为 0.04 μm /分钟。

表 1, 腐蚀第 1 金属膜的腐蚀剂组成

硫酸(67.5%)	50.0 重量%
硫酸(62.5%)	10.0 重量%
过氧化氢(35%)	1.0 重量%
氯化钠	0.01 重量%
离子交换水	38.99 重量%

评价所得印刷配线板的电路形状和绝缘性。用显微镜观察形成电路形状在形成的梳型电极形状的电路上, 对电路宽度 15 μm 曝光部分的电路宽度, 电路形状呈矩形的为合格, 矩形的顶点崩溃(ガツブ)的为不合格。绝缘性, 是在形成梳型电极形状的电路上, 求出具有 15 μm 的绝缘间距的不导通电路间的绝缘电阻。其结果, 电路形状合格, 具有 $1 \times 10^{11} \Omega$ 以上的绝缘电阻。这样可确认实施例 1 中, 能简便制造出电路形状、绝缘特性都优良的印刷配线板。

实施例 2

利用离子电镀法在厚度 $12.5\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜(钟渊化学工业(株)制アピカル HP)的单面上形成铜薄膜。实验中使用的聚酰亚胺薄膜的表面平滑度,以 Rz 值换算为 $1\mu\text{m}$ 。代表性的离子化条件,40V,轰击条件,氩气压 26Pa 、基板加热温度 150°C 。以此方法制作 $5\sim 1000\text{nm}$ 中的各种厚度的膜。

接着,在由聚酰亚胺薄膜/离子电镀铜层形成的层压体上,以非电解镀法形成铜镀层。形成非电解镀层的方法如下。首先,用碱清洗液洗涤层压体,接着在酸内进行短时间予浸渍。再在碱溶液中,利用铂加成和碱进行还原。接着,在碱中进行化学铜镀。镀温度为室温、镀时间为 10 分钟,以此方法形成 300nm 厚的非电解铜镀层。

以剥离(ピール)强度值评价形成的铜薄膜层的粘接强度。在粘接性的评价中,剥离面是聚酰亚胺薄膜和离子电镀铜层的界面,离子电镀条件对剥离强度没有影响,但厚度对强度却有影响。即,离子电镀层在 20nm 以下时,粘接强度为 $1\sim 4\text{N/cm}$,根据部位强度偏差很大。认为这是在 20nm 以下厚时,存在部分露出聚酰亚胺膜所致。与其相反,离子电镀层的厚度为 $10\sim 400\text{nm}$ 之间时,为 $6\sim 8\text{N/cm}$,得到稳定的粘接强度。而厚度在 400nm 以上时,接合强度降低,达到 $6\sim 4\text{N/cm}$ 。

在利用上述方法制作的由聚酰亚胺薄膜($12.5\mu\text{m}$)/离子电镀铜层(50nm)/非电解铜镀层(300nm)形成的层压体上形成电解铜镀层。电解铜镀,将上述层压体在 10% 硫酸中预洗 30 秒钟,接着,在室温中进行 40 分钟电镀。电流密度为 2A/dm^2 ,膜厚为 $10\mu\text{m}$ 。

测定该层压体的剥离强度。非电解镀层和电解镀层、和离子电镀铜层/非电解镀层间的接合强度良好,在聚酰亚胺和离子电镀铜层之间产生剥离。然而,其强度为 $6\sim 7\text{N/cm}$,可知形成电解铜层不会对各层间的接合性产生恶化影响。

在利用上述方法制作的由聚酰亚胺薄膜($12.5\mu\text{m}$)/离子电镀铜层(50nm)/非电解铜镀层(300nm)形成的层压体表面上,旋转涂布 $10\mu\text{m}$ 厚的抗蚀液(ジエイエスアール(株)制、THP320P)。接着,用高压水银灯进行保护层曝光,抗蚀膜剥离,形成导线/线间间距为 $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 的图形。

接着,将由离子电镀铜层(50nm)/非电解铜镀层(300nm)形成的铜层用作给电体,对剥离抗蚀膜的部分进行电解铜镀。电解铜镀的厚度为 $10\mu\text{m}$ 。

接着,用碱型剥离液进行剥离抗蚀膜,进而进行快速腐蚀,除去给电

体层。快速腐蚀是在硫酸/过氧化氢/水的体系内实施。由此形成线宽度 $10\mu\text{m}$ 、线间距 $10\mu\text{m}$ 的图形。

接着，用电子显微镜观察制作的电路截面。离子电镀铜层的厚度在 400nm 以下时，通过适当控制快速腐蚀的时间，在电路几乎不处于腐蚀的状态下，可完全除去给电体层。然而，离子电镀铜层比 400nm 厚时，要想完全除去给电体层时，则发生电路线处于腐蚀之下。

接着测定制作电路图形的绝缘特性。测定绝缘特性，使用线间间距 $10\mu\text{m}$ 的梳型电极，以已知的方法(IPC-TM-650-2.5.17)进行，具有 $10^{16}\Omega\text{cm}$ 良好的线间电阻。

进而，利用给电层剥离部分的俄歇分析测定有无残留金属，认为不存在残留金属。

实施例 3

以和实施例 2 相同的方法，利用离子电镀法在聚酰亚胺薄膜的单面上形成铜薄膜。

接着，用 DC 喷溅法，在这样形成的铜薄膜上形成铜薄膜。代表性的喷溅条件，DC 功率：200 瓦、氩气压： 0.35Pa 。在 $5\sim 10000\text{nm}$ 范围内制作各种厚度的膜。

以剥离强度值评价这样形成的铜薄膜层的粘接强度。在粘接性的评价中，剥离面是聚酰亚胺和离子电镀铜层的界面，虽然离子电镀的条件对剥离强度没有影响，但厚度对强度产生影响。即，离子电镀层在 10nm 以下时，接合强度为 $1\sim 4\text{N/cm}$ 。根据部位强度偏差很大。认为这是在 10nm 以下的厚度下存在聚酰亚胺膜部分露出的缘故。与其相反，离子电镀层厚度在 $10\sim 200\text{nm}$ 之间，为 $6\sim 8\text{N/cm}$ ，得到稳定的接合强度，而厚度在 200nm 以上时，接合强度降低，达到 $6\sim 4\text{N/cm}$ 的值。

在上述方法制作的聚酰亚胺薄膜/离子电镀铜层/喷溅铜层形成的层压体上，以和实施例 2 相同的方法，利用非电解镀法形成铜镀层。对离子电镀铜层固定为 50nm ，形成各种厚度的喷溅铜层试料，进行实验。在没有喷溅铜层的情况下，离子电镀铜层在非电解铜镀中从聚酰亚胺基板上剥离。喷溅铜层的厚度在 10nm 以下时，同样产生剥离。

喷溅铜层在 10nm 以上时，在非电解镀工艺中的离子电镀铜层的作为保护膜起到了作用，不产生剥离。喷溅铜层和非电解铜镀层的接合强度良好，

其间不产生剥离。剥离强度试验中的剥离，在离子电镀铜层和聚酰亚胺薄膜之间产生，此时的剥离强度也呈现出 6N/cm 以上的良好特性。喷溅铜的厚度最好在 10nm 以上，但厚度没有必要在 200nm 以上，若在 200nm 以上的厚度，剥离强度会趋于降低。

在用上述方法制作的由聚酰亚胺薄膜(12.5 μ m)/离子电镀铜层(50nm)/喷溅铜层(100nm)/非电解铜镀层(300nm)形成的层压体上，以和实施例 2 相同的方法形成电解铜镀层。

测定该层压体的剥离强度。非电解镀层和电解镀层之间的接合强度良好，在聚酰亚胺和离子电镀铜层之间产生剥离。然而，其强度为 6~7N/cm，可知形成电解铜层对各层间的接合性不产生恶化影响。

在上述方法制作的由聚酰亚胺薄膜(12.5 μ m)/离子电镀铜层(50nm)/喷溅铜层(100nm)/非电解铜镀层(300nm)形成的层压体表面上，以和实施例 2 相同的方法，形成抗蚀层图形，接着，在剥离抗蚀层的部分上进行电解铜镀，进而剥离抗蚀膜，进行快速腐蚀，形成线宽 10 μ m、线间距 10 μ m 的图形。

接着，用电子显微镜观察制作电路的截面。喷溅铜层的厚度在 200nm 以下时，通过适当控制快速腐蚀的时间，在电路几乎不处于腐蚀的状态下，可完全去除给电体层。然而，喷溅铜层比 20nm 厚时，完全去除给电体层时，会发生电路线处于腐蚀之下。

接着，以和实施例 2 相同的方法测定制作的电路图形绝缘特性时，具有 $10^{16}\Omega\text{cm}$ 的良好的线间电阻。

进而通过给电层剥离部分的俄歇分析测定有无残留金属，认为没有残留金属存在。

实施例 4

在厚度 12.5 μ m 的聚酰亚胺薄膜(钟渊化学工业(株)制アピカル HP)的单面上，利用喷溅法直接形成铜薄膜。DC 喷溅条件和实施例 3 相同。在 5~1000nm 的范围内制作各种厚度的膜。测定其接合强度，任何膜厚的剥离强度都在 1N/cm 以下。

比较例 1

在环氧树脂两面铜贴合的层压板的表面的铜箔在整个面上进行腐蚀的板表面上，用幕式涂布法涂布环氧树脂后，150 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 1 小时，得到表面树脂层呈半固化状态的绝缘基板。

接着,将上述绝缘基板在高锰酸钾溶液中浸渍,使树脂层表面粗面化,以进行提高非电解镀紧密接合性的处理。接着,在该树脂层表面上给与钨-锡胶体型电镀催化剂后,进行非电解铜镀,在绝缘基板表面上形成 $0.5\mu\text{m}$ 厚的铜第1金属膜。

接着,在第1金属膜表面上,在以和实施例1相同的方法除去预定形成电路的部分上,形成抗蚀被膜,在露出第1金属膜部分的表面上,形成 $10\mu\text{m}$ 厚的铜制第2金属膜。

接着进行焊锡镀,在第2金属膜表面上形成 $3\mu\text{m}$ 厚的焊锡金属膜(第3金属膜)。

接着,用碱型剥离液除去抗蚀被膜后,向绝缘基板表面上喷涂碱腐蚀液,对第1金属皮膜进行腐蚀,接着,用焊锡剥离液,除去在第2金属膜表面上形成的焊锡的第3金属膜,露出第2金属膜。

接着,将绝缘基板在高锰酸钾溶液中浸渍,除去绝缘基板表面的半固化状态树脂层,同时除去在绝缘基板表面上残留的电镀催化剂后,在 170°C 下加热2小时,使半固化状态的树脂层完全固化。

以和实施例1相同的方法,评价所得印刷配线板的电路形状和绝缘性。结果是电路形状合格,具有 $1\times 10^9\Omega$ 以上的绝缘电阻。与实施例1比较,确认比较例1的绝缘特性低劣。进而与实施例1比较,比较例1中,在第2金属皮膜表面上形成金属膜,并除去,需要去除电镀催化剂,存在工艺复杂的问题。

比较例2

在第2金属膜的表面上,不形成焊锡的金属膜(第3金属膜),除了进行去除抗蚀被膜和第1金属膜外,其他和比较例1一样得到印刷配线板。

以和实施例1相同的方法,评价所得印刷配线板的电路形状和绝缘性。结果是电路形状不合格,具有 $1\times 10^9\Omega$ 以上的绝缘电阻。和实施例1比较,认为比较例2的电路形状和绝缘性低劣。与实施例1比较,比较例2需要去除电镀催化剂,存在工艺稍复杂的问题。

以下根据实施例,说明使用本发明层压体的组合多层印刷配线板的制造方法。以下示出的实施例和比较例中,对于粘接剂层,使用了按以下方法调制的粘合剂溶液。

在装入容量2000ml的玻璃制烧瓶内的N,N-二甲基甲酰胺中,在氮气

环境下，溶解 1 当量的二{4-(3-氨基苯氧基)苯基}砒，将该溶液在冰水冷却下进行搅拌，向该溶液中溶解 1 当量的 4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)二苯二甲酸酐，并进行聚合。由此得到固体成分浓度为 30 重量%的聚酰胺酸聚合物溶液。将该聚酰胺酸聚合物溶液在 200℃(常压)下加热 3 小时后，再在 200℃、665Pa 下减压加热 3 小时。由此得到固体的热塑性聚酰亚胺树脂。

将该热塑性聚酰亚胺树脂、作为热固化性树脂的酚醛清漆型的环氧树脂(商品名，エピユート 1032 H60，油化シエルエポキシ(株)制)、和作为硬化剂的 4,4'-二氨基二苯基砒，以重量比 70/30/9 进行混合，将该混合物溶解在二氧戊环(有机极性溶剂)中，使用固体成分浓度为 20 重量%，得到粘接剂溶液。

<组合多层印刷配线板的制造>

实施例 5

在 12.5μm 厚的聚酰亚胺薄膜(商品名アピカル NPI、钟渊化学工业(株)制)的单面上，通过使用 DC 磁控管喷溅的喷溅法，形成厚度 300nm 的铜薄膜(金属层)。使用凹板印刷在该聚酰亚胺薄膜的另一个面上涂布上述粘接剂溶液，使干燥后的厚度为 9μm，在 170℃下干燥 2 分钟，形成粘接层。由此制得层间粘接薄膜。

由贴合有 9μm 厚铜箔的玻璃环氧贴铜层压板制作内层电路板。在该内层电路板的铜箔(金属层 a)上贴合上述层间粘接薄膜后，用真空挤压机，在 200℃下加热加压 2 小时，使粘接层的热塑性聚酰亚胺树脂热熔合在铜箔上。

接着在层间粘接薄膜上，用激光进行开孔作业后，利用非电解铜镀形成 3μm 厚的铜薄膜，同时，将内层电路板的铜箔与层间粘接薄膜的铜薄膜导通。接着，在层间粘接薄膜的铜薄膜上，用感光性干膜抗蚀膜(商品名，サンフオート AQ-2536，旭化成工业(株)制)形成电镀抗蚀层图形后，在该铜薄膜上形成电路图形的部位上，层压用电解铜镀形成 20μm 厚的铜膜(镀层)。随后，将电镀抗蚀层剥离，利用柔和腐蚀剂除去铜薄膜。由此，得到形成导线/线间间隔为 30μm/30μm 的细微电路图形的多层印刷配线板。

实施例 6

在聚酰亚胺薄膜的一个面上，代替所采用喷溅法，利用离子电镀法形成厚度 300nm 的铜薄膜(金属层)，除此之外，进行和实施例 5 一样的过程，形成多层印刷配线板。对于该多层印刷配线板，可形成导线/线间间隔为

30 μ m/30 μ m 的细微电路图形。

实施例 7

在聚酰亚胺薄膜的一个面上，代替采用喷溅法，利用真空蒸镀法形成厚度 300nm 的铜薄膜(金属层)，除此之外，进行和实施例 5 一样的过程，形成多层印刷配线板。对于该多层印刷配线板，可形成导线/线间间隔为 30 μ m/30 μ m 的细微电路图形。

实施例 8

采用喷溅法，在聚酰亚胺薄膜的一个面上，形成厚度 300nm 的镍薄膜后，在该镍薄膜上层压厚度 300nm 的铜薄膜，形成二层结构的金属层，除此之外，进行和实施例 5 一样的过程，形成多层印刷配线板。对于该多层印刷配线板可形成导线/线间间隔为 30 μ m/30 μ m 的细微电路图形。

实施例 9

在和实施例 1 一样形成的第 1 金属膜的层压体中，该聚酰亚胺薄膜的另一个面上，涂布粘接剂溶液，干燥后的厚度为 9 μ m，在 170 $^{\circ}$ C 下干燥 2 分钟，形成粘接层，制成组合多层印刷配线板用的层压体。另一方面，由 9 μ m 铜箔的玻璃环氧贴铜层压板制作内层电路板，接着，使用真空挤压，在 200 $^{\circ}$ C，2 小时的条件下，使组合多层印刷配线板用层压体在印刷配线板表面进行层压，固化。

利用 UV-YAG 激光进行通孔的开孔，在整个基板面上给与非电解镀的催化剂，以和实施例 1 相同的方法，在除去预定形成电路和通孔部分的部分上形成抗蚀被膜。随后，在非电解铜镀下采用激光通孔，再进行电铜镀，在露出第 1 金属膜的部分表面上形成 10 μ m 厚的铜制第 2 金属膜。接着以和实施例 1 一样的方法，剥离镀敷抗蚀层，对第 1 金属膜进行腐蚀，得到电路宽度 15 μ m，绝缘间距 15 μ m 的细微电路多层印刷配线板。

用和实施例 1 相同的方法评价所得印刷配线板的电路形状和绝缘性，结果获得和实施例 1 相同的结果。

实施例 10

将粘接剂溶液涂布在聚酰亚胺薄膜(钟渊化学工业(株)制，アピカル 12.5 μ m)的单面上，干燥后的厚度为 9 μ m，在 170 $^{\circ}$ C 下干燥 2 分钟，形成粘接层。

以和实施例 2 相同的方法，在聚酰亚胺的另一个面上形成离子电镀铜

层(50nm), 制作组合多层印刷配线板用层压体。

另一方面, 由 9 μm 铜箔的玻璃环氧贴铜层压板制作内层电路板, 接着, 利用真空挤压, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 、2 小时的条件下, 将上述组合多层印刷配线板用层压体与玻璃环氧层压板表面进行层压、固化。

接着, 以和实施例 2 相同的方法, 在离子电镀铜层表面上, 用光致抗蚀膜形成电路图形。利用 UV-YAG 激光进行通孔开孔, 在整个基板面上和通孔内部给与催化剂后, 进行非电解镀。在非电解铜镀下, 采用激光通孔, 再进行电铜镀, 形成 10 μm 厚的铜镀层。接着, 以和实施例 2 相同的方法, 剥离镀敷的抗蚀层, 对给电体层进行腐蚀, 得到电路宽 10 μm 、绝缘间距 10 μm 的细微电路组合多层印刷配线板。

评价所得印刷配线板的电路形状和绝缘性。电路形状, 用显微镜观察形成的梳型电极形状电路内, 电路宽 10 μm 曝光部分的电路宽度, 电路形状为矩形的, 合格, 矩形顶点出崩溃的, 为不合格。绝缘性, 求出形成梳状电极形状电路内, 具有 10 μm 绝缘间距不导通的电路间绝缘电阻。结果, 与比较例 2 相比, 认为实施例 10 可简便制造出电路形状、绝缘性优良的印刷配线板。

实施例 11

将粘接剂溶液涂布在聚酰亚胺薄膜(钟渊化学工业(株)制, アピカル 12.5 μm)的单面上, 干燥后的厚度为 9 μm , 在 170 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 分钟, 形成粘接层。

接着, 在聚酰亚胺的另一个面上, 以实施例 3 的方法, 形成离子电镀铜层(20nm)/喷溅铜层(100nm), 制作组合多层印刷配线板用层压体。

另一方面, 由 9 μm 铜箔的玻璃环氧贴铜层压板制作内层电路板, 接着, 利用真空挤压, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 、2 小时的条件下, 将上述组合多层印刷配线板用层压体与玻璃环氧层压板表面进行层压、固化。

接着, 以和实施例 3 相同的方法, 使用光致抗蚀膜在喷溅铜层表面上形成电路图形。利用 UV-YAG 激光进行通过孔开孔, 向整个基板面和通孔内部给与催化剂后, 进行非电解镀。在非电解铜镀下使通孔内部形成导电, 再进行电铜镀, 形成厚 10 μm 的铜镀层, 同时, 由铜填充通孔内部。接着, 以和实施例 3 相同的方法, 剥离电镀抗蚀层, 使电体层进行腐蚀, 得到电路宽 10 μm 、绝缘间距 10 μm 的细微电路组合多层印刷配线板。

以和实施例 10 相同的方法,评价所得印刷配线板的电路形状和绝缘性。结果,与比较例 2 相比,确认实施例 11 可简便制造出电路形状、绝缘性优良的印刷配线板。

实施例 12

首先,按以下方法合成聚酰亚胺薄膜。

在可分开的烧瓶中,将各 1 当量的对苯二胺(以下 PDA)和 4,4'-二氨基二苯基醚(以下 ODA)溶解在 N,N-二甲基甲酰胺(以下 DMF)中。随后,加入 1 当量的 P-亚苯基二(偏苯三酸单酯酐)(以下 TMHQ),搅拌 30 分钟。其中,加入 0.9 当量的苯均四酸二酐(以下 PMDA),搅拌 30 分钟。接着,在注意粘度上升的同时,加入 PMDA 的 DMF 溶液(浓度 7%),调节 23℃ 下的粘度为 2000~3000 泊,得到聚酰胺酸聚合物的 DMF 溶液。DMF 的使用量,要使二胺成分和四羧酸二酐成分的单体的装入浓度,达到 18 重量%。在 40℃ 下进行聚合。

对上述聚酰胺酸溶液 100g,添加醋酸酐 10g 和异喹啉 10g,搅拌均匀后,进行除泡,流延涂布在玻璃板上,在约 110℃ 下干燥 5 分钟后,从玻璃板上剥下聚酰胺酸涂膜,得到具有自支撑性的凝胶膜。将该凝胶膜在钛浓度调整到 100ppm 的 TBSTA 的 1-丁醇溶液中浸渍 1 分钟,除去薄膜表面的液滴后,将其固定在框架上,随后,在 200℃、300℃、400℃、500℃ 下各加热 1 分钟,进行脱水闭环干燥,得到 25μm 厚的聚酰亚胺薄膜。该聚酰亚胺薄膜,拉伸弹性率为 6GPa,拉伸延伸率为 50%,吸水率为 1.2%,介电常数 3.4、介电损因数为 0.01、10 点的平均粗糙度 Rz 为 0.2μm。

接着,用昭和真空社制喷溅装置 NSP-6、按以下方法,在用上述方法制造的聚酰亚胺膜上形成金属层。

将高分子薄膜置于器具内,封闭在真空室内。一边使基板(高分子薄膜)自身旋转,一边用灯加热器加热,并将真空抽到 6×10^{-4} Pa 以下。随后,通入氩气,形成 0.35Pa,利用 DC 喷溅形成 20nm 厚的镍,接着再喷溅 10nm 厚的铜。DC 功率,任何一个都以 200 瓦进行喷溅。成膜速度,镍为 7nm/分钟,铜为 11nm/分钟,调整成膜时间,以控制成膜厚度。

接着,使用锥形涂敷器在高分子膜的金属层的形成的面和相反面上,涂布粘接剂溶液,干燥后的厚度为 9μm,170℃ 下干燥 2 分钟,形成粘接剂层,制作组合多层印刷配线板用层压体。

使用得到的层间接合膜，按以下方法，制作多层印刷配线板。

首先，在温度 200℃，压力 3MPa，真空度 10Pa 的条件下，挤压 1 小时，将上述层间粘接薄膜与内层电路(厚度 9μm 的 FR4 基板)进行层压。在需要的位置上，用 UV-YAG 激光进行开孔，通孔直径为 30μm，按照アトテック(株)制非电解铜镀的工艺，以清洁调节器(商品名クリート一セキユリガント 902)5 分钟、预浸器(商品名プリデイツプネオガント B)1 分钟、活化剂(商品名，アクチベーターネオガント 837 ユンク)5 分钟、还原(商品名リデュサーネオガント)2 分钟，非电解铜镀(ノビガント MSK-DK)15 分钟的环境下，进行电镀。

将非电解铜镀膜用丙酮洗净后，用旋转涂布法，以 1000rpm 涂布 10 秒钟的ジエイ エス アール(株)制液体状抗蚀剂(商品名 THB-320P)，110℃下干燥 10 分钟，形成 10μm 厚的抗蚀层。接着，在抗蚀层上紧密接合上导线/线间间隔为 10/10μm 的玻璃防护罩，用超高压水银灯的紫外线曝光机曝光 1 分钟后，在ジエイ エス アール(株)制显像液(PD523AD)中浸渍 3 分钟，除去感光的部分，形成导线/线间间距为 10/10μm 的图形。

将得到的层压基板，用硫酸铜镀液以电流密度 2A/dm²，进行电镀 20 分钟，在除去抗蚀层的部分上形成厚度 10μm 的图形。用丙酮将得到的电路基板洗净，剥离残留在基板上的抗蚀层。进而，在メツク(株)制腐蚀液(商品名メツクリムーバ-NH-1862)中浸渍 5 分钟。与铜比较，该腐蚀液对镍的腐蚀速度大，在除去电路以外部分的镍时，可将电路部分铜的损伤抑制到最低限。

用扫描型电子显微镜观察所得的多层印刷配线板的电路，确认形成了与设计一致的导线/线间间隔=10/10μm 的电路。间隔部分呈平滑状，没有观察到残留有镍或铜。原来形成的长方形铜导体电路的截面形状，在腐蚀过程中没有见到电路变细的现象，保持了与设计一样的长方形形状。

金属层的厚度为 20μm 时，与高分子薄膜的剥离强度为 6.8N/cm，表示形成高密度配线，并有充分的剥离强度。

实施例 13

除了将镍的喷溅层取为 10nm，将铜的喷溅层取为 50nm 外，以和实施例 12 相同的方法，制作、评价印刷配线板。结果确认制作出良好的导线/线间间隔为 10/10μm 的电路。金属层和高分子薄膜的剥离强度为 8.2N/cm，

形成高密度配线并呈现出充分的剥离强度。

实施例 14

除了将镍的喷溅层取为 10nm, 将铜的喷溅层取为 100nm 外, 以和实施例 12 相同的方法, 制作、评价印刷配线板。结果确认制作出良好的导线/线间间距为 10/10 μ m 的电路。金属层和高分子薄膜的剥离强度为 9.6N/cm, 形成高密度配线, 且呈现出充分的剥离强度。

实施例 15

除了将镍/铬合金的喷溅层取为 10nm, 将铜喷溅层取为 100nm 外, 以和实施例 12 同样的方法制作、评价印刷配线板。结果确认制作出良好的导线/线间间距为 10/10 μ m 的电路。金属层和高分子薄膜的剥离强度为 10.6N/cm, 形成高密度配线且呈现出充分的剥离强度。

实施例 16

除了将镍喷溅层取为 10nm、铜喷溅层取为 200nm 外, 以实施例 12 同样的方法制作、评价印刷配线板。用肉眼观察电路的结果, 线间间隔部分的腐蚀不充分。为了充分腐蚀线间间隔部分, 必须腐蚀 30 分钟。由于腐蚀所得配线板电路的宽度减少, 而且电路的上部带有颗粒, 变得很细。

实施例 17

利用磁控管 DC 喷溅法, 在厚度 12.5 μ m 的聚酰亚胺薄膜(钟渊化学工业(株)制アピカル HP)的单面上, 形成 20nm 镍、继续以铜形成 10nm 的铜薄膜, 得到层压体。接着, 在上述层压体的聚酰亚胺薄膜面上涂布粘接剂溶液, 使干燥后的厚度为 9 μ m, 170 $^{\circ}$ C 下干燥 2 分钟形成粘接合层, 得到层间粘接薄膜。

由 9 μ m 铜箔的玻璃环氧贴铜层压板制作内层电路板, 接着利用真空挤压, 在 200 $^{\circ}$ C、热压 3MPa, 挤压时 2 小时, 真空度 1KPa 的条件下, 将上述层间粘接薄膜与内层电路板进行层压, 并固化。

利用 UV-YAG 激光在内层板的电极的正上面直至该电极进行开孔, 通孔直径为 30 μ m。接着, 在整个基板面上进行非电解铜镀。非电解镀层的形成方法, 和实施例 2 一样。涂布液状光敏镀抗蚀层(ジエイ エス アール(株)制、THB320P), 在 110 $^{\circ}$ C 下干燥 10 分钟, 形成 10 μ m 厚的抗蚀层。使导线/线间间隔为 10/10 μ m 的玻璃防护罩与抗蚀层紧密接合, 用超高压水银灯的紫外线曝光机曝光 1 分钟后, 在显像液(ジエイ エス アール(株)制

PD523AD)中浸渍3分钟,除去感光部分,形成导线/线间间隔为10/10 μm 的电镀抗蚀层图形。

接着,利用硫酸铜镀液,在露出非电解铜镀膜的部分表面上,形成10 μm 厚的铜图形。电解铜镀,是在10%硫酸中预洗30秒钟,接着在室温下进行20分钟电镀。电流密度为2A/dm²,形成10 μm 膜厚。

接着,用丙酮剥离电镀抗蚀层。在メック(株)制腐蚀液(メックリム一バ-NH-1862)中浸渍5分钟,除去电路以外部分的非电解铜镀层/铜薄膜/镍薄膜,得到印刷配线板。

得到的印刷配线板具有大致与设计一样的导线/线间间隔,没有侧面腐蚀。利用给电层剥离部分的俄歇分析测定有无残留的金属,认为不存在残留金属。电路图形形成牢固的接合。

进而,在本实施例的腐蚀过程中,一边向外部导通,一边进行腐蚀。这种情况下,通过对给电层剥离部分的俄歇分析,测定有无残留金属,认为在进行约2分钟的腐蚀液浸渍中不存在残留金属。

实施例 18

除了利用磁控管喷溅法形成10nm镍,接着形成50nm铜的薄膜外,和实施例17一样得到印刷配线板。得到的印刷配线板具有大致与设计一样的导线/线间间隔,没有侧面腐蚀。利用给电层剥离部分的俄歇分析,测定有无残留金属,认为不存在残留金属。形成牢固接合的电路图形。

实施例 19

除了利用磁控管DC喷溅法形成10nm镍、接着形成100nm铜薄膜外,和实施例17一样得到印刷配线板。得到的印刷配线板具有大致和设计一样的导线/线间间隔,没有侧面腐蚀。通过对电层剥离部分的俄歇分析,测定有无残留金属,认为不存在残留金属。形成牢固接合的电路图形。

实施例 20

除了利用磁控管喷溅法形成10nm的镍铬合金,接着形成10nm的铜薄膜外,和实施例17一样得到印刷配线板。得到的印刷配线板具有大致和设计一样的导线/线间间隔,没有侧面腐蚀。通过对电层剥离部分的俄歇分析,测定有无残留金属,认为不存在残留金属。形成牢固接合的电路图形。

实施例 21

除了利用磁控管DC喷溅法形成10nm的镍铬合金,接着形成50nm的

铜薄膜外，和实施例 17 一样得到印刷配线板。得到的印刷配线板具有大致和设计一样的导线/线间间隔，没有侧面腐蚀。通过对电层剥离部分的俄歇分析，测定有无残留金属，认为不存在残留金属。形成牢固接合的电路图形。

比较例 3

通过环氧系粘接剂，将 18 μm 厚的电解铜箔贴合在 12.5 μm 厚的聚酰亚胺薄膜(商品名，アピカル NP1，钟渊化学工业(株)制)的单面上。在该聚酰亚胺薄膜的另一面上，用凹版印刷涂布由热塑性聚酰亚胺树脂形成的粘接剂溶液，干燥后的厚度为 9 μm ，通过干燥形成粘接层，由此制得层间粘接薄膜。

另一方面，由贴合了 9 μm 厚的玻璃环氧贴铜层压板制作内层电路板。在该内层电路板的铜箔上贴合上述层间粘接薄膜后，用真空挤压机，在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下加热加压 2 小时，使粘接层的热塑性聚酰亚胺树脂热熔粘合在铜箔上。

接着，用激光在层间粘接薄膜上进行开孔后，利用非电解铜镀和电解铜镀形成 33 μm 厚的电解铜箔，同时使内层电路板的铜箔和层间粘接膜的电解铜箔导通。接着通过感光性干膜抗蚀层(商品名，サンフオート AQ-2536，旭化成工业(株)制)在层间粘接膜的电解铜箔上形成电镀抗蚀层图形后，在该电解铜箔上的整个电路图形的部位上，层压电解铜镀形成的 20 μm 厚的铜膜(镀层)。随后剥离掉电镀抗蚀层，利用柔和腐蚀剂除去电解铜箔。然而，受侧面腐蚀的影响，电路图形的宽度(导线)产生偏差，同时，发生多处短路部位和断线部位。因此得不到形成导线/线间间距为 30 μm /30 μm 细微电路图形的多层印刷配线板。

比较例 4

代替采用喷溅法，利用非电解铜镀在聚酰亚胺薄膜的一个面上形成 2 μm 厚的铜薄膜，除此之外，和实施例 5 一样的工序形成多层印刷配线板。然而，由于铜薄膜与聚酰亚胺薄膜的紧密接合性低劣，该铜薄膜与聚酰亚胺薄膜剥离，所以不可能形成电路图形。

比较例 5

将环氧树脂制的层间绝缘材料(味の素フインテフノ(株)制 ABF-SH-9K)与电路厚度 9 μm 的 FR4 基板，在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下进行叠层，170 $^{\circ}\text{C}$ 下硬化 30 分钟。

将得到的层压体用高锰酸法去除拖尾处理进行表面粗糙化后，经过实施例 12 的非电解镀工艺以后的工序，制造多层印刷配线板，并进行评价。

表面粗糙化后树脂表面的 10 点平均粗糙度为 $3.0\mu\text{m}$ 。得到的多层印刷配线板，由于树脂表面凹凸性很大，不可能形成稳定的电路宽度。对线间间隔部分进行 SEM 观察时，发现在凹凸部分上有镍腐蚀的垢。树脂层和金属层的紧密接合强度为 7.4N/cm 。

工业应用性

根据本发明，通过利用干式镀法在分子薄膜上形成金属层 A，即使在表面平滑性优良的高分子表面上，也能形成牢固接合的配线电路。由于紧密接合性优良，所以能提高电特性。进而能形成厚度既薄又均匀的高分子薄膜绝缘层。因此，使用该层压体制造印刷配线板时，可制造出接合强度和形状优良的配线电路，进而还能得到绝缘电阻性优良的配线板。最适宜形成导线/线间间隔为 $25\mu\text{m}$ 以下的高密度电路。

根据本发明，通过在上述层压体的高分子薄膜上另一面具有粘接层，所以能提供适宜形成细微图形的多层印刷配线板用的层间粘接薄膜。使用该层压体制造多层印刷配线板时，与以前比较，由于可简化制造过程，所以能降低制造成本，并能提高制品的合格率。据此，例如，能简单且廉价地制造形成细微图形，进而利用半导体添加法形成电路图形的多层印刷配线板。

进而，根据本发明，在去除第 1 金属膜时，通过使用选择腐蚀第 1 金属膜的腐蚀剂，可得到优良的第 2 金属膜电路形状的印刷配线板。

