



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03811234.5

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100435603C

[22] 申请日 2003.3.31 [21] 申请号 03811234.5

[30] 优先权

[32] 2002.5.17 [33] JP [31] 142564/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004114 2003.3.31

[87] 国际公布 WO2003/098985 日 2003.11.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.17

[73] 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

共同专利权人 凸版印刷株式会社

日本瑞翁株式会社

[72] 发明人 胁坂康寻 古屋明彦 安田敬一郎

马场知幸

[56] 参考文献

JP63-211796A 1988.9.2

JP10-135638A 1998.5.22

JP2001-358467A 2001.12.26

CN1116253A 1996.2.7

JP63-146486A 1988.6.18

JP2002-30452A 2002.1.31

JP2000-286559A 2000.10.13

审查员 赵星

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 汪惠民

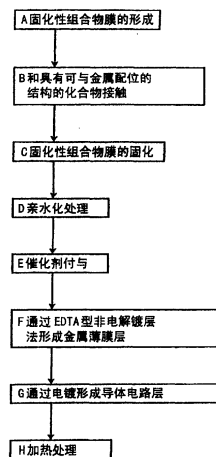
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 7 页

[54] 发明名称

多层电路结构的形成方法和具有多层电路结构的基体

[57] 摘要

本发明涉及多层电路结构的形成方法以及具有多层电路结构的基体，其目的在于使电绝缘层的表面平坦化的状态下而提高导体电路层的密接性，即：在内层基板的最外层，形成由绝缘性聚合物和固化剂形成的固化性组合物膜，然后在前述固化性组合物膜的表面，使其和具有可与金属配位的结构的化合物接触，接着使该固化性组合物膜固化形成电绝缘层后，在前述电绝缘层的表面进行亲水化处理，接着使用乙二胺四乙酸-铜配位化合物在前述电绝缘层的表面形成金属薄膜层后，形成含有前述金属薄膜层的导体电路层。



1. 一种多层电路结构的形成方法，其特征在于包含下述工序：在内层基板的最外层，形成由绝缘性聚合物和固化剂形成的固化性组合物膜，然后在前述固化性组合物膜的表面，使其和具有可与金属配位的结构的化合物接触，接着使该固化性组合物膜固化形成电绝缘层后，在前述电绝缘层的表面进行亲水化处理，接着使用乙二胺四乙酸一铜配位化合物在前述电绝缘层的表面形成金属薄膜层后，形成含有前述金属薄膜层的导体电路层。

2. 根据权利要求1所述的多层电路结构的形成方法，其特征在于：上述亲水化处理工序是，使由65g/升以上、150g/升以下的高锰酸钾和0.75当量浓度以上、1.5当量浓度以下的氢氧化物碱组成的混合溶液和电绝缘层接触，对电绝缘层进行表面处理的工序。

3. 根据权利要求1所述的多层电路结构的形成方法，其特征在于：在上述内层基板的最外层上形成的由绝缘性聚合物和固化剂组成的固化性组合物膜可以通过下述两种方法中的任意一种形成：将由绝缘性聚合物和固化剂形成的固化性组合物的薄膜状或薄片状成形体中的任何一种叠合在内层基板上而形成，或者将由前述绝缘性聚合物和固化剂形成的固化性组合物溶解于溶剂中得到的涂剂涂敷在前述内层基板表面，干燥而形成。

4. 根据权利要求1所述的多层电路结构的形成方法，其特征在于：在形成上述导体电路层的工序后，还含有对形成了前述导体电路层的内层基板进行加热的工序。

5. 一种具有多层电路结构的基体，其特征在于：其具有通过权利要求1所述的多层电路结构的形成方法制造的多层电路结构。

多层电路结构的形成方法和具有多层电路结构的基体

技术领域

本发明涉及多层电路结构的形成方法和具有多层电路结构的基体，更详细地说，涉及一种其特征在于具有在布线图形密接性优良且平滑的电绝缘层上形成导体电路层的处理工序的多层电路结构的形成方法以及具有多层电路结构的基体。

背景技术

伴随着电子器械的小型化、多功能化，用于电子器械中的电路基板也需要向更高密度化发展。

为了满足这种对电路基板的高密度化的要求，一般是将电路基板多层化。

多层电路基板一般是通过在最外层形成导体电路层的内层基板的表面上层压电绝缘层，在该电绝缘层上形成新的导体电路层而得到的，进一步根据需要也可以层压数段的电绝缘层和导体电路。

在这种多层电路基板中，为了确保多层电路基板的寿命，电绝缘层和在其上面形成的导体电路图形之间的密接性，即图形密接性是重要的因素。

因此，作为实现这种图形密接性的方法，广泛采用了各种粗化电绝缘层的方法（如有必要，可以参照特开平 11-23649 号公报，特开平 11-286562 号公报，特许第 2877110 号公报），这里参照图 5 和图 6，对其的一个示例进行说明。

参照图 5 (a)

例如，在表面设有铜电路（在图中省略）的双面镀铜层压板 31 上层压环氧树脂层 32 后，照射紫外激光，形成与设在双面镀铜层压板 31 上的铜电路连接的通孔（在图中省略）。

参照图 5 (b)

然后,浸渍在以 NaOH 和表面活性剂为主要成分的溶液中,对环氧树脂层 32 进行溶胀处理。

通过该溶胀处理,环氧树脂层 32 的表面形成溶胀层。

参照图 5 (c)

然后,通过将双面镀铜层压板 31 浸渍在由 KMnO_4 和 NaOH 的混合溶液形成的作为氧化性溶液的去污处理液中,除去通孔内部由于激光加工产生的残渣,同时在环氧树脂层 32 的表面上形成细微的凹凸。

然后,对双面镀铜层压板 31 进行水洗处理后,将双面镀铜层压板 31 浸渍在含有胂的中和溶液中进行中和处理,然后,再次对双面镀铜层压板 31 进行水洗处理后,将双面镀铜层压板 31 浸渍在脱脂溶液中进行脱脂处理。

参照图 5 (d)

然后,对双面镀铜层压板 31 进行水洗处理后,将其浸渍在预浸渍液中,改善其和作为下一个工序的催化工序中的催化液的溶合性,然后,对双面镀铜层压板 31 进行水洗处理后,将其浸渍在催化液中,使得在铜电路、环氧树脂层 32 以及溶胀层 33 的露出表面上析出 Sn 和 Pd 的胶体状物质 $[(\text{Pd})_m (\text{Sn})_n (\text{Cl})_l]^{-}$ 35。

参照图 6 (e)

然后,对双面镀铜层压板 31 进行水洗处理后,将其浸渍在加速剂液中,使胶体状物质中的 Sn 离解,使 Pd 催化剂 36 附着在铜电路、环氧树脂层 32 以及溶胀层 33 的露出表面上。

参照图 6 (f)

然后,对双面镀铜层压板 31 进行水洗处理后,使用以硫酸铜为主要成分的硫酸铜类非电解镀铜溶液进行非电解镀铜处理,在铜电路、环氧树脂层 32 以及溶胀层 33 的露出表面上形成由非电解镀铜层 37 形成的晶种层。

参照图 6 (g)

然后,通过在形成了非电解镀铜层 37 的双面镀铜层压板 31 上进行电解镀铜处理,在露出的晶种层上形成电解铜镀层 38,同时嵌入通孔中,

然后通过以规定图形蚀刻电解铜镀层 38 和非电解镀铜层 37, 形成铜布线。通过重复必要次数的该工序, 完成多层电路基板。此外, 作为改良密接性的其它手段, 还提出了在粗化后的电绝缘层上, 涂敷含有橡胶或树脂等高分子成分的非电解镀层用接合剂的方法 (如有必要, 可以参照特开 2001-192844 号公报, 特开 2001-123137 号公报, 特开平 11-4069 号公报)。

另外, 本申请人等通过将聚酰亚胺用于树脂层, 同时在聚酰亚胺的开环残基上吸附·还原金属离子, 达到了在实际应用中必要的 0.6kgf/cm 的密合强度。(如有必要, 可以参照熊本县地域集结型共同研究“超精密半导体测量技术开发”第 2 次技术座谈会, 2001)

然而, 通过这种形成电绝缘层后的处理, 在温度或湿度变化的情况下不一定能够得到足够的图形密接性, 具有电路基板的寿命缩短, 粗面化的表面粗糙度减小、密接性降低和可靠性降低的问题。

此外, 当在上述粗化后的电绝缘层上形成的导体层上通过蚀刻液形成导体电路时, 由于导体电路间隔的宽窄不同而蚀刻液流入的难易也不同, 所以具有引起导体电路的加工精度变差的问题, 参照图 7 对这种情况进行说明。

参照图 7 (a)

在粗化处理后的树脂层 41 上通过非电解镀层的方法形成非电解镀铜层 42 后, 利用镀层抗蚀图形 43, 通过电解镀层法形成电解铜镀层 44。

参照图 7 (b)

然后, 除去镀层抗蚀图形 43 后, 除去露出的非电解镀铜层 42, 形成由电解铜镀层 44/非电解镀铜层 42 形成的布线 45~47, 同时各布线 45~47 电分离。

参照图 7 (c)

但是, 由于在布线 45, 46 相互间隔狭窄的地方蚀刻液的流动不稳定, 蚀刻率降低, 为了完全除去露出的非电解镀铜层 42 和电分离各布线 45~47, 需要较长的蚀刻时间。

特别是由于树脂层 41 的表面被粗化, 非电解镀铜层 42 的嵌入凹部的部分的厚度为 3~8 μ m, 除去该 3~8 μ m 的非电解镀铜层 42 所需的蚀刻时间变长。

如果这样做，由于在布线 45，46 相互间隔较宽的地方蚀刻液的流动较平稳，因此蚀刻率提高，布线 47 被过度蚀刻，图形形状劣化，使加工精度降低。

另外，当为了改善密接性而粗化电绝缘层的表面时，由于形成的导体电路层是不平坦的，则在 GHz 以上的高频区域中，由于皮层效应的影响，具有导体电路的电信号传输特性变差的问题。

因此，在 1GHz 的情况下，由于集中在从导体层表面起 $2\mu\text{m}$ 左右的厚度处，若表面的凹凸较大，则实质上的传输路程变长，使电信号传输特性变差。

为了改善这类问题，本发明人发现，在没有粗化的树脂层表面而形成布线时，为了改善密接性降低的问题，通过在树脂层表面形成含有可与金属配位的化合物的层，可以确保密接性（如有必要，可以参照特愿 2001-268847 号公报）。因此，这次本发明人等着眼于该方法中的镀层条件，为了提高作为密接性的指标之一的剥离强度而进行了研究。

发明内容

图 1 是表示本发明的原理构成的流程图，这里参照图 1 对用于解决本发明的课题的方法进行说明。

参照图 1

(1) 本发明是一种多层电路结构的形成方法，其特征在于：在内层基板的最外层上，形成由绝缘性聚合物和固化剂形成的固化性组合物膜（工序 A）后，在前述固化性组合物膜的表面上，使其和具有可与金属配位的结构的化合物接触（工序 B），然后使该固化性组合物膜固化形成电绝缘层（工序 C）后，在得到的电绝缘层的表面上进行亲水化处理（工序 D），然后在前述电绝缘层的表面上使用乙二胺四乙酸一铜配位化合物形成金属薄膜层（工序 F）后，形成含有前述金属薄膜层的导体电路层（工序 G）。

由此，本发明人等为了得到在平滑的电绝缘层上保持更高图形密接性的多层电路基板而进行了认真的研究，结果发现，通过在形成电绝缘层时，使用特定的配位化合物形成金属薄膜，使镀层在其上生长而形成导体电路

层，由此可以达成上述目的，从而完成了本发明。

另外，作为这时的内层基板，典型的是印刷布线基板，也可以是 Si 晶片等半导体基板。

另外，在工序 F 之前，优选包含催化剂付与工序（工序 E），在该催化剂付与工序中，使用碱性配位化合物结构的催化剂。

(2) 此外，本发明在上述的 (1) 中，亲水化处理（工序 D）的特征在于：将由 65g/升以上、150 g/升以下的高锰酸钾和 0.75 当量浓度以上、1.5 当量浓度以下的氢氧化物碱组成的混合溶液和电绝缘层接触，对电绝缘层进行表面处理。

由此，除去弱边界层的亲水化处理优选通过使用上述组成的高浓度溶液而进行，特别优选短时间处理。

(3) 此外，本发明在 (1) 或 (2) 的基础上，还具有下述特征：在内层基板的最外层上形成的由绝缘性聚合物和固化剂组成的固化性组合物膜，可以通过下述两种方法中的任意一种形成：将由绝缘性聚合物和固化剂形成的固化性组合物的薄膜状或薄片状成形体中的任何一种叠合在内层基板上而形成，或者将由绝缘性聚合物和固化剂形成的固化性组合物溶解于溶剂中得到的涂剂涂敷在内层基板表面上，干燥后形成。

(4) 此外，本发明在上述 (1) 至 (3) 中的任一项的基础上，还具有下述特征：在形成导体电路层（工序 G）后，还有加热工序（工序 H）。

由此，在形成导体电路层后，通过加热，可以增加密合强度。

认为这是由于在促进了化学键合的同时，还释放了残余应力的缘故。

(5) 此外，本发明还涉及一种具有多层电路结构的基体，其特征在于：其具有通过上述 (1) 至 (4) 中任何一项的多层电路结构的形成方法制成的多层电路结构。

这时，若内层基板为印刷布线基板时，“基体”为多层电路基板，此外，若内层基板为半导体基板时，“基体”为半导体集成电路装置。

附图说明

图 1 是表示本发明的原理构成的流程图。

图 2 是本发明的实施方式在制造过程中的制造工序的说明图。

图3是本发明的实施方式在图2以后的制造工序的说明图。

图4是本发明的各实施例、比较例和参考例中的密合强度以及表面粗糙度 Ra 的说明图。

图5是现有的多层电路基板在制造过程中的制造工序的说明图。

图6是现有的多层电路基板在图5以后的制造工序的说明图。

图7是伴随着现有的粗化处理所具有的问题的说明图。

具体实施方式

这里参照图2和图3,对本发明的实施方式的优选工序进行说明。

参照图2(a)

首先,在表面上形成由导电性金属组成的导体电路的基板上,如印刷布线基板等内层基板11上,形成用于形成电绝缘层的固化性组合物膜12。

另外,作为这时的内层基板11的印刷布线基板的厚度例如为 $50\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$,优选为 $60\mu\text{m}\sim 1.6\text{mm}$,更优选为 $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$,此处为1mm。

此外,这时的固化性组合物膜12是由具有电绝缘性的绝缘性聚合物和固化剂形成的固化性组合物的膜。

作为绝缘性聚合物,可以列举环氧树脂、马来酰胺树脂、(甲基)丙烯酸树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、三嗪树脂、脂环式烯烃聚合物、芳香族聚醚聚合物、苯并环丁烯聚合物、氰酸酯聚合物、液晶聚合物、聚酰亚胺等。

其中优选脂环式烯烃聚合物、芳香族聚醚聚合物、苯并环丁烯聚合物、氰酸酯聚合物或聚酰亚胺,特别优选脂环式烯烃聚合物、芳香族聚醚聚合物,进一步特别优选脂环式烯烃聚合物。

作为这种脂环式烯烃聚合物,可以列举8-乙基-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯等降冰片烯单体的开环聚合物及其加氢产物、降冰片烯单体的加聚物、降冰片烯单体和乙烯基化合物的加聚物、单环烯烃的聚合物、脂环式共轭二烯聚合物、乙烯类脂环烃聚合物及其加氢产物、芳香族烯烃聚合物的芳香环加氢产物等。

其中,优选降冰片烯单体的开环聚合物及其加氢产物、降冰片烯单体的加聚物、降冰片烯单体和乙烯基化合物的加聚物、芳香族烯烃聚合物的

芳香环加氢产物，特别优选降冰片烯单体的开环聚合物的加氢产物。

这些聚合物优选是具有将羧酸或羧酸酐化合物接枝改性而结合的羧酸基或羧酸酐残基的聚合物。

此外，作为固化剂，可以使用离子性固化剂、自由基性固化剂或兼具离子性和自由基性的固化剂等通常所使用的固化剂，特别优选双酚 A 双（丙二醇缩水甘油醚）醚之类的缩水甘油醚型环氧化合物、脂环式环氧化合物、缩水甘油酯型环氧化合物等多元环氧化合物。

此外，为了促进固化反应，例如将多元环氧化合物用作固化剂时，优选使用叔胺类化合物和三氟化硼配位化合物等固化促进剂和固化助剂。

此外，本发明中的固化性组合物可以根据需要，添加作为其它成分的阻燃剂、软质聚合物、耐热稳定剂、耐气候稳定剂、抗氧化剂、流平剂、抗静电剂、抗粘连剂、防尘剂、润滑剂、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、乳剂、填充剂、紫外线吸收剂等。

这种在内层基板 11 的最外层形成固化性组合物膜 12 的方法没有特别的限制，可以列举例如

①将上述的固化性组合物的薄膜状或薄片状成形物叠合在内层基板上的方法，或者

②将固化性组合物溶解于溶剂中得到的涂剂涂敷在内层基板表面、干燥的方法等，

从容易得到平滑的面、容易多层化的角度出发，优选通过①的方法进行。

这种固化性组合物的薄膜状或薄片状成形物通常可以通过溶液流延法和熔融流延法等进行成形，其厚度通常为 $0.1\sim 150\mu\text{m}$ ，优选 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ ，更优选 $1.0\sim 80\mu\text{m}$ 。

在本发明中，从操作性的角度出发，优选使用在薄膜状成形物的一面上粘贴支撑体的带支撑体的干膜，带支撑体的干膜可以通过下述的方法形成：将构成固化性组合物的各成分和二甲苯等烃类溶剂或环戊酮等酮类溶剂之类的有机溶剂混合得到涂剂，通过通常的方法将其涂敷在由聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜等热塑性树脂薄膜或铜箔等金属箔形成的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的支撑体上，然后在 $20\sim 300^\circ\text{C}$ ，30 秒 \sim 1 小时左右的加热条

件下，干燥除去有机溶剂而得到。

此外，这种将成形物叠合在内层基板 11 上的方法没有特别的限制，通常可以在加热和加压条件下使其叠合。

加热和加压的方法一般可以使用加压层压装置、真空层压装置、真空冲压装置、辊压装置等加压机，进行热压（层压）。

此外，从提高布线埋入性、抑制气泡等的产生的角度出发，优选在减压环境下进行加热以及加压。

使用加压机的加热和加压通常是通过加压板进行的，加热和加压时加压板的温度通常为 30~250℃，优选为 70~200℃，压接力通常为 10kPa~20Mpa，优选为 100kPa~10Mpa，压接时间通常为 30 秒~5 小时，优选为 1 分钟~3 小时。

此外，当在减压环境下进行加热和加压时，通常减压至 100kPa~1Pa 的氛围，优选减压至 40kPa~10Pa 的氛围。

参照图 2 (b)

(工序 B)

由此形成固化性组合物膜 12 后，在使用带支撑体的干膜等的具有支撑体的成形物时，在剥离前述支撑体后，具有可与金属配位的结构的化合物和膜表面接触，在固化性组合物膜 12 的表面上形成含有配位特性的化合物的浸渍层 14。

在本发明中，具有可与金属配位的结构的化合物，即含有配位特性的化合物是含有非共用电子对的化合物，从和电绝缘层之间的密接性的角度出发，优选含有氮原子的杂环化合物。

作为这种含有氮原子的杂环化合物，可以列举 1-(2-氨基乙基)-2-甲基咪唑等咪唑类；1,3-二甲基-4-羧甲基吡唑等吡唑类；1-氨基-2-巯基-1,2,4-三唑等三唑类；2-二-正丁基氨基-4,6-二巯基-S-三嗪等三嗪类。

这些化合物可以含有氨基、巯基、羧基。

使这些含有配位特性的化合物和固化性组合物膜表面接触的方法没有特别的限制。

作为具体示例，可以将含有配位特性的化合物溶于水或有机溶剂形成

溶液后，将形成了固化性组合物膜 12 的内层基板 11 浸渍在该含有配位特性的化合物的溶液 13 中的浸渍法；将该含有配位特性的化合物的溶液 13 通过喷雾涂敷在叠合了成形体的内层基板 11 的固化性组合物膜 12 的表面上的喷雾法等，接触操作可以进行 1 次或重复 2 次以上进行。

此外，接触时的温度可以在考虑了含有配位特性的化合物及该溶液的沸点、熔点、操作性和生产性等方面的基础上任意地进行选择，通常在 10~100℃，优选在 15~65℃ 下进行。

接触时间可以根据欲在成形体表面附着的含有配位特性的化合物量及其溶液的浓度、生产性等任意地进行选择，通常为 0.1~360 分钟，优选为 0.1~60 分钟。

之后，为了除去过量的含有配位特性的化合物，可以采用吹入氮气等惰性气体的方法或在烘箱中进行干燥的方法，在水洗后过热使其干燥。

此外，用于溶解含有配位特性的化合物的溶剂，可以选自固化性组合物膜不易溶解、而含有配位特性的化合物可溶解的溶剂，可以列举例如，水；四氢呋喃等醚类、乙醇和异丙醇等醇类、丙酮等酮类、乙基纤维素乙酸酯等纤维素类等极性溶剂。

这种情况下含有配位特性的化合物溶液 13 中的含有配位特性的化合物浓度没有特别的限制，从本工序中的操作性的角度出发，含有配位特性的化合物的浓度通常为 0.001~70 重量%，优选为 0.01~50 重量%。

参照图 2 (C)

(工序 C)

然后，固化按照上述方法形成的固化性组合物膜 12、形成电绝缘层 15 的方法，可以根据固化剂的种类进行适宜地选择，通过进行通常为 30~400℃，优选为 70~300℃，更优选为 100~200℃，固化时间通常为 0.1~5 小时，优选为 0.5~3 小时的加热而进行。

这时的加热方法没有特别的限制，例如可以用烘箱等进行。

认为在该工序 C 中，在内部形成含有可与金属配位的化合物的层 16，在表面形成由低分子成分组成的弱边界层 17。

另外，在形成多层电路基板时，为了连接位于内层基板 11 上的导体电路层和在后述的工序 G 中形成的导体电路层，在形成金属薄膜层前，

在电绝缘层 15 上形成通孔形成用的开口。

形成该通孔形成用的开口的方法没有特别的限制，可以通过例如钻孔、激光、等离子蚀刻等物理方法的处理而进行。

参照图 2 (d)

(工序 D)

然后，进行由一定浓度的高锰酸钾和一定浓度的氢氧化物碱形成的混合溶液、即亲水处理液 18 和电绝缘层 15 的表面接触的工序。

认为在该工序 D 中，电绝缘层 15 的表面上形成的弱边界层 17 被除去。

在该工序 D 中的高锰酸钾和氢氧化物碱形成的混合溶液是通过将高锰酸钾和氢氧化物碱溶解于水，调整至下述浓度后得到的。

例如高锰酸钾的浓度通常为 65g/升以上、150 g/升以下，优选为 70g/升以上、100 g/升以下。

此外，氢氧化物碱的浓度通常为 0.75 当量浓度以上、1.5 当量浓度以下，优选为 0.95 当量浓度以上、1.2 当量浓度以下，优选比现有技术的浓度更高，若在这些范围内，可以得到良好的密接性。

此外，氢氧化物碱为碱金属的氢氧化物，可以适宜地使用氢氧化钠和氢氧化钾。

由高锰酸钾和氢氧化物碱的混合溶液形成的亲水处理液 18 和电绝缘层 15 接触的方法没有特别的限制，可以列举例如和工序 B 中所例示的方法同样的方法。

当然，工序 B 和工序 D 的方法也可以是相同的也可以是不同的。

此外，含有高锰酸钾和氢氧化物碱的水溶液和电绝缘层 15 接触的时间，通常为 0.5 分钟~10 分钟，优选为 1 分钟~7 分钟，优选比现有技术更短的时间，此外，水溶液的温度为 70℃~90℃，优选为 75℃~85℃。

此外，该处理后，优选使硫酸羟胺和硫酸的混合酸性溶液等和基板接触，进行中和还原处理，更优选在其后进行水洗。

由此使高锰酸钾和氢氧化物碱的混合溶液与电绝缘层接触后，可以通过例如和工序 B 中例示的同样的方法对电绝缘层进行干燥。

通常在非电解镀层前，进行所谓的镀层催化剂的付与或催化剂的活性化的处理。镀层催化剂是一种具有使非电解镀层液中的镀层析出的作用

的、作为还原催化剂的金属化合物。作为该金属，可以列举 Pd、Pt、Au、Ag、Ir、Os、Ru、Sn、Zn、Co 等。

为了提高密接性，作为金属化合物，优选是可通过还原生成金属的有机金属配位化合物或金属盐，具体可以列举 Pd 胺配位化合物和硫酸钡、氯化钡等。

作为催化剂付与和催化剂活性化的方法，可以列举将金属化合物浸渍在水、醇或氯仿等有机溶剂中溶解，使其达到 0.001~10 重量%的浓度，付与镀层催化剂后，还原金属使催化剂活性化的方法。

另外，在该溶液中可以根据需要使其含有酸、碱、配位剂、还原剂等。

参照图 3 (e)

(工序 E)

然后，使作为具有碱性配位化合物结构的 Pd 催化剂的 Pd-胺配位化合物催化剂 19 吸附在由上述得到电绝缘层 15 上。

参照图 3 (f)

然后，对 Pd-胺配位化合物催化剂 19 进行还原处理，形成还原镀层催化剂 20。

参照图 3 (g)

(工序 F)

然后，使用含有乙二胺四乙酸-酮配位化合物 (EDTA-Cu) 的含 EDTA 的镀液 21，用非电解镀层法形成作为镀层晶种层的非电解镀铜层 22。

用于形成该非电解镀铜层 22 的 EDTA-Cu 是由 0.03~0.05mol/L 的 Cu、该 Cu 的 1.0~2.5 倍 mol 浓度的 EDTA、0.01~0.03mol/L 的福尔马林为基本组分而形成的，用 0.3~0.6 当量浓度，优选 0.4~0.5 当量浓度的碱性氢氧化物进行 pH 调整的溶液。

此外，作为其它的添加剂，优选含有 α ， α' -二吡啶基等稳定剂、或者聚乙二醇、甘油等被膜改良剂。

形成金属薄膜层的条件，可以在下述范围内适宜地进行选择，非电解镀层液的温度在 50~70℃之间，镀层厚度为 0.1 μm 至 20 μm ，优选为 0.3 μm 至 10 μm 。

参照图 3 (h)

(工序 G)

然后, 在工序 E 中形成的非电解镀铜层 22 上, 通过一般方法形成镀层保护层, 进一步通过电解镀层等湿式镀层法使电解铜镀层 23 在其上生长, 然后除去镀层抗蚀层, 另外, 通过蚀刻除去露出的非电解镀铜层 22, 形成导体电路层 (省略图示)。

该导体电路层是由非电解镀铜层 22 和在其上成膜的电解铜镀层 23 形成的。

(工序 H)

然后, 在本发明中, 为了提高导体电路层的密接性, 可以使用例如烘箱、热风干燥炉等, 对形成了非电解镀铜层 22 的内层基板 11、在非电解镀铜层 22 上形成有导体电路层的内层基板 11 进行加热。

温度条件优选在电绝缘层 15 的玻璃化温度附近, 通常为 50~350℃, 优选在 80~250℃。

由此得到的多层电路基板, 可以用于在计算机和移动电话等电子器械中, 装配 CPU 和存储器等半导体元件以及其它装配部件的印刷布线基板。

特别是对于含有细微布线的高密度印刷布线基板, 可以适合地用于在高速计算机和高频区域中所用的携带终端的电路基板。

以下通过列举实施例和比较例对本发明的具体构成进行说明, 在此之前, 首先对本实施例中实行的评价方法进行说明。

另外, 在各实施例中, “份” 和 “%” 在没有特别说明的情况下, 以重量为基准。

本实施例中实行的评价方法如下所示。

①分子量 (Mw、Mn):

通过以甲苯为溶剂的凝胶渗透色谱法 (GPC), 以聚苯乙烯换算值的形式进行测定。

②氢化率和马来酸 (酐) 残基含量:

通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱测定在加氢前的聚合物中, 相对于不饱和键的摩尔数的加氢率 (加氢添加率) 和相对于聚合物中的总单体单元数的马来酸 (酐) 残基的摩尔数的比例 (羧酸基含量)。

③玻璃化温度 (T_g):

根据示差扫描量热法 (DSC 法) 进行测定。

④镀层密接性的评价:

进行电解镀层形成厚 18 μm 的电解铜镀层膜后, 经过 170°C 30 分钟加热处理的导体电路的密接性的评价, 根据 JIS 标准 (JIS C 6481) 中规定的铜箔的撕扯强度, 用 90 度剥离强度试验进行评价。

⑤表面粗糙度的评价

在原子间力显微镜 (Nanoscope 3a: Digital instrument 制造的商品名) 中, 使用 Si 单结晶短条型悬臂 (单位载荷=20N/m, 长度 125 μm), 通过大气中 tapping mode (タツピングモード) 测定表面粗糙度 Ra 而进行评价。

以上述的事项为前提, 下面对具体的实施例和比较例进行说明。

(实施例 1)

首先, 将 100 份对 8-乙基-四环[4.4.0.1^{2,5}:1^{7,10}]-3-十二烯的开环聚合物进行加氢、进一步进行马来酸酐改性而得到的改性氢化聚合物 (Mn=33, 200、Mw=68, 300、T_g=170°C、马来酸残基含量=25 摩尔%), 40 份双酚 A 二(丙二醇缩水甘油醚)醚, 5 份 2-[2-羟基-3, 5-二(α, α-二甲基苄基)苯基]苯并三唑和 0.1 份 1-苄基-2-苯基咪唑溶解于由 215 份二甲苯和 54 份环戊酮组成的混合溶剂中, 得到涂剂。

然后, 使用金属型涂料机, 将该涂剂涂敷在由边长 300mm 厚 40 μm 的聚邻苯二甲酸乙二酯薄膜形成的载体薄膜上, 然后在氮气烘箱中, 在例如 120°C 下干燥 10 分钟, 得到树脂厚度 40 μm 的带载体薄膜的干膜。

另一方面, 配制 2-二正丁基氨基-4, 6-二巯基-S-三嗪的 0.1% 异丙醇溶液, 将厚度为 0.8mm、形成有布线宽度和布线间距为 50 μm、导体厚 18 μm 且表面经过微蚀处理的内层电路的双面镀铜基板 (使玻璃纤维布含浸在含有玻璃填料和不含卤素的环氧树脂的涂剂中而得到的芯材料) 在该溶液中进行 25°C 下浸渍 1 分钟, 然后在 90°C 下在氮气置换后的烘箱中干燥 15 分钟, 使其形成底涂层, 得到内层基板。

然后, 在该内层基板上, 将上述带载体薄膜的干膜以树脂面朝向内侧的方式叠合在双面镀铜基板的两面上。

使用在上下具有耐热橡胶制加压板的真空层压机，减压至 200Pa，在温度 125℃、压力 0.5Mpa 下对其进行 60 秒的加热压接，在内层基板上形成固化性组合物膜后，从形成该固化性组合物膜的基板上仅将聚邻苯二甲酸乙二酯薄膜剥离下来。

然后，在 25℃下在浓度调整为 0.3% 的 1-(2-氨基乙基)-2-甲基咪唑 (AMZ) 的水溶液中浸渍 10 分钟后，在另外的水槽中浸渍 1 分钟，重复该操作 3 次，进行水洗，然后用气刀除去多余的溶液后，将其在 170℃下的氮气烘箱中放置 60 分钟，在内层基板上形成电绝缘层。

该状态下的电绝缘层表面粗糙度的评价结果如图 4 所示。

然后，向形成了电绝缘层的基板的电绝缘层上，使用由 YAG 激光第 3 高次谐波 (THG) 形成的紫外线，形成直径为例如 30 μm 的用于层间连接的通孔，得到带通孔的多层基板。

然后，将该带通孔的多层基板在高锰酸钾浓度为 80g/升，氢氧化钠浓度为 40g/升的 80℃的水溶液中，浸渍 5 分钟。

然后，将基板在水槽中浸渍 1 分钟，重复该操作 2 次，进一步在另外的 25℃的水槽中进行 2 分钟的超声波照射，水洗基板后，将基板在硫酸羟胺浓度为 20g/升、硫酸浓度为 50g/升的 45℃的水溶液中，浸渍 5 分钟，进行中和还原处理后，在 60℃下用热水清洗 10 分钟。

然后，将热水清洗后的多层基板在プリディップネオガント B (アトテック株式会社制造商品名) 为 20ml/升、硫酸浓度为 1ml/升的预浸渍溶液中，在 25℃下浸渍 1 分钟后，在アクチベーターネオガント 834 コンク (アトテック株式会社制造商品名) 为 30ml/升、硼酸浓度为 5 g/升、用氢氧化钠调整 pH=11.0 的 50℃的含 Pd 盐的镀层催化剂溶液中，浸渍 5 分钟。

然后，通过上述同样的方法水洗基板后，在リデューサーネオガント WA (アトテック株式会社制造商品名) 为 5ml/升、硼酸浓度为 25 g/升的溶液中，在 30℃下浸渍 5 分钟，对镀层催化剂进行还原处理。

向以金属 Cu 2.3g/升、EDTA 20g/升、福尔马林 1.0g/升作为基本组分，用氢氧化钠调整 pH=12.5 的非电解镀层液 KC-500 (ジャパンエナジー株式会社制商品名) 构成的非电解镀层液中一边通入空气，一边将上述得

到的多层基板在温度 60℃下浸渍 15 分钟进行非电解镀层处理，形成金属薄膜层。然后，对通过该非电解镀层处理形成了金属薄膜层的多层基板按照和上述同样的方法进行水洗。

然后，在 OPC ディフエンサー（奥野制药株式会社制造商品名）为 8ml/升的防锈溶液中在 25℃下浸渍 1 分钟，进一步按照上述同样的方法水洗后，干燥，进行防锈处理。

然后，在该防锈处理后的多层基板表面上，通过热压贴合市售的感光性抗蚀剂的干膜，进而，在该干膜上密接与密接性评价用图形相对应的图形的掩模，曝光后显影得到抗蚀图形。

然后，在硫酸浓度为 100g/升的溶液中在 25℃下浸渍 1 分钟，除去防锈剂后，将抗蚀图形作为掩模选择性地电解镀铜，形成厚度为例如 18 μm 的电解铜镀膜。

然后在剥离液中剥离除去抗蚀图形后，通过氯化铜和盐酸的混合溶液进行蚀刻处理，除去金属薄膜层的露出部分，形成由电解铜镀膜/金属薄膜层形成的布线图形（导体电路层），然后，进一步在 170℃下在烘箱中加热处理 30 分钟，得到双面 2 层的带有布线图形的多层电路基板。

得到的多层电路基板的镀层密接性的评价结果如图 4 所示。

由此，在本发明的实施例 1 中，不但电绝缘层 15 的表面粗糙度 Ra 为 34nm，变得非常平坦，由于进行一系列的含有可与金属配位的化合物的层—高浓度·短时间的亲水化处理—EDTA 类型的非电解镀层处理的工序，可以得到在实际应用中没有问题的 593gf/cm 的密合强度。

然后，对实施例 2 进行说明，只改变实施例 1 中 AMZ 处理中的浓度，其它的构成和上述实施例 1 完全相同，简单地进行说明。

（实施例 2）

在形成和实施例 1 同样的固化性组合物膜后，仅剥离聚邻苯二甲酸乙二酯薄膜，用 25℃下在调整为 1.0% 的 1—（2—氨基乙基）—2—甲基咪唑水溶液中浸渍 10 分钟以代替实施例 1 中的 25℃下在调整为 0.3% 的该水溶液中浸渍 10 分钟，其余按照和实施例 1 同样的方法实施，得到双面 2 层的带有布线图形的多层电路基板。

得到的多层电路基板的镀层密接性的评价结果如图 4 所示。

由此，在本发明的实施例 2 中，虽然 AMZ 的浓度提高了约 3.3 倍，还是得到和上述实施例 1 几乎同样的 574gf/cm 的密合强度。

但是由于 AMZ 的浓度较高，电绝缘层的表面粗糙度 Ra 增大。

（比较例 1）

按照和实施例 1 所示同样的方法在内层基板上形成固化性组合物膜后，从形成前述固化性组合物膜的基板上仅剥离聚邻苯二甲酸乙二酯薄膜。然后将其在 170℃ 的氮气烘箱中放置 60 分钟，在内层基板上形成电绝缘膜。

此外，这时的电绝缘膜的表面粗糙度评价的结果如图 4 所示。

然后，通过和实施例 1 同样的方法得到双面 2 层的带有布线图形的多层电路板，对得到的多层电路板的镀层密接性进行评价。

剥离强度的结果如图 4 所示。

由此，在比较例 1 中，由于没有进行 AMZ 处理，而只进行了亲水化处理，仅仅得到 243 gf/cm 左右的密合强度，由此可以理解 AMZ 处理是必须的。

（参考例 1）

在按照和实施例 1 所示同样的方法，在内层基板上形成电绝缘层的带通孔的多层基板上施以镀层催化剂、还原处理后得到多层基板，向金属铜浓度=2.5g/升、罗谢尔盐=28g/升、福尔马林=20g/升、NaOH=1.5g/升形成的非电解镀铜层液中一边通入空气，一边在镀液温度为 36℃ 下将上述多层基板在上述非电解镀铜层液中浸渍 15 分钟，在多层金属基板上形成金属薄膜层。

以下的工序按照和实施例 1 同样的处理方法得到双面 2 层的带有布线图形的多层电路板，对得到的多层电路板的镀层密接性进行评价。

剥离强度的结果如图 4 所示。

由此，在参考例 1 中，使用了另外的非电解镀层液形成镀层晶种从层的结果是，剥离强度为 189 gf/cm 左右。

从这点看，在非电解镀层工序中，使用含有 EDTA 的镀层液作为非电解镀层液是有效的。

以上对本发明的实施方式进行了说明，但是并不限于本发明的实施方

式中记载的结构·条件，可以进行各种变更。

例如，在上述的实施例中，是以多层印刷布线基板的制造工序为例进行说明的，但是不仅是多层印刷布线基板，其也可以应用于介于多层印刷布线基板和半导体芯片之间的插入器。

另外，作为内层基板，还包含半导体基板，也可以应用于半导体集成电路装置中的多层布线结构。

也就是说，近年来，伴随着半导体装置的高度集成化或高速化，构成半导体集成电路装置的各个元件也越来越微型化，由此布线也朝着高密度化、多层化、薄膜化的方向发展，加在布线上的应力和在布线中流通的电流密度也不断增加。

由于在布线中流通高密度的电流，会发生所谓电迁移的布线断裂现象，因此伴随着布线的细微化，需要允许更高密度的电流流通的可靠性高的布线材料。

目前，由于制造工序简单和成本较低，将 Al 用作集成电路装置的布线材料，但是伴随着细微化，必须抑制信号延迟，由于电阻率为 $2.70 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 的 Al 不具有足够低的电阻，因此对采用电阻率小于 Al、且电迁移耐性约为 Al 的两倍的 Cu 进行了研究（电阻率： $1.55 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ）。

另外，随着布线层的细微化·高密度布线化，为了减轻信号延迟，必须使层间绝缘膜低介电常数化，伴随着 AMZ 处理—亲水化处理—EDTA 非电解镀层的工序，通过使用铜镀层膜可以提高布线层的密接性，另外，其整体在 500°C 下的低温工序中形成时，可以成为更优异的多层布线结构的形成方法。

工业实用性

如上所述，本发明中的多层电路结构的形成方法和具有多层电路结构的基体，能够实现具有可以用于实际用途的密接强度的多层布线基板，特别是能够实现 GHz 级别的高速传输用多层布线基板。

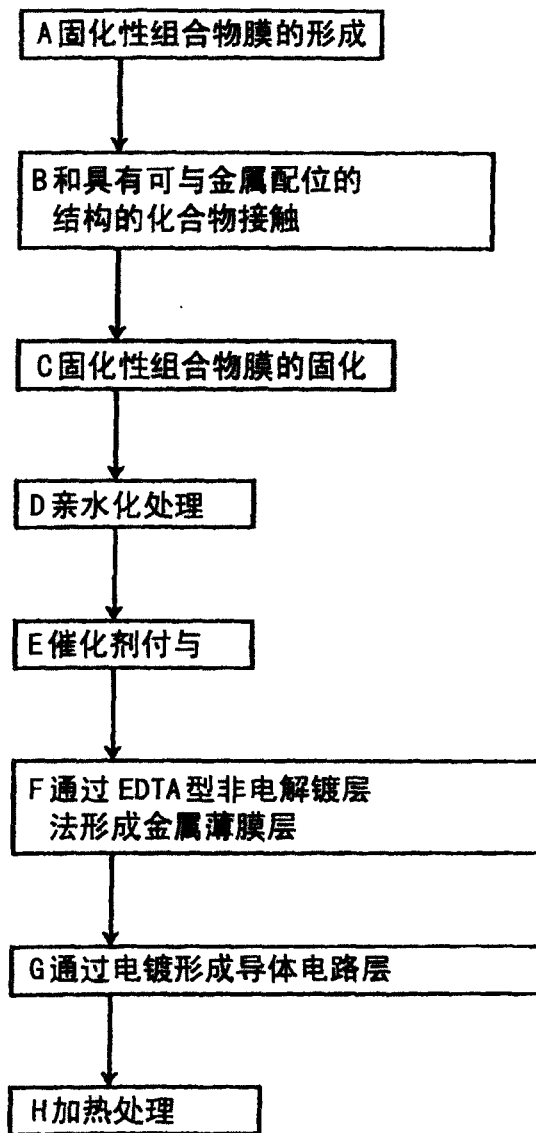


图 1

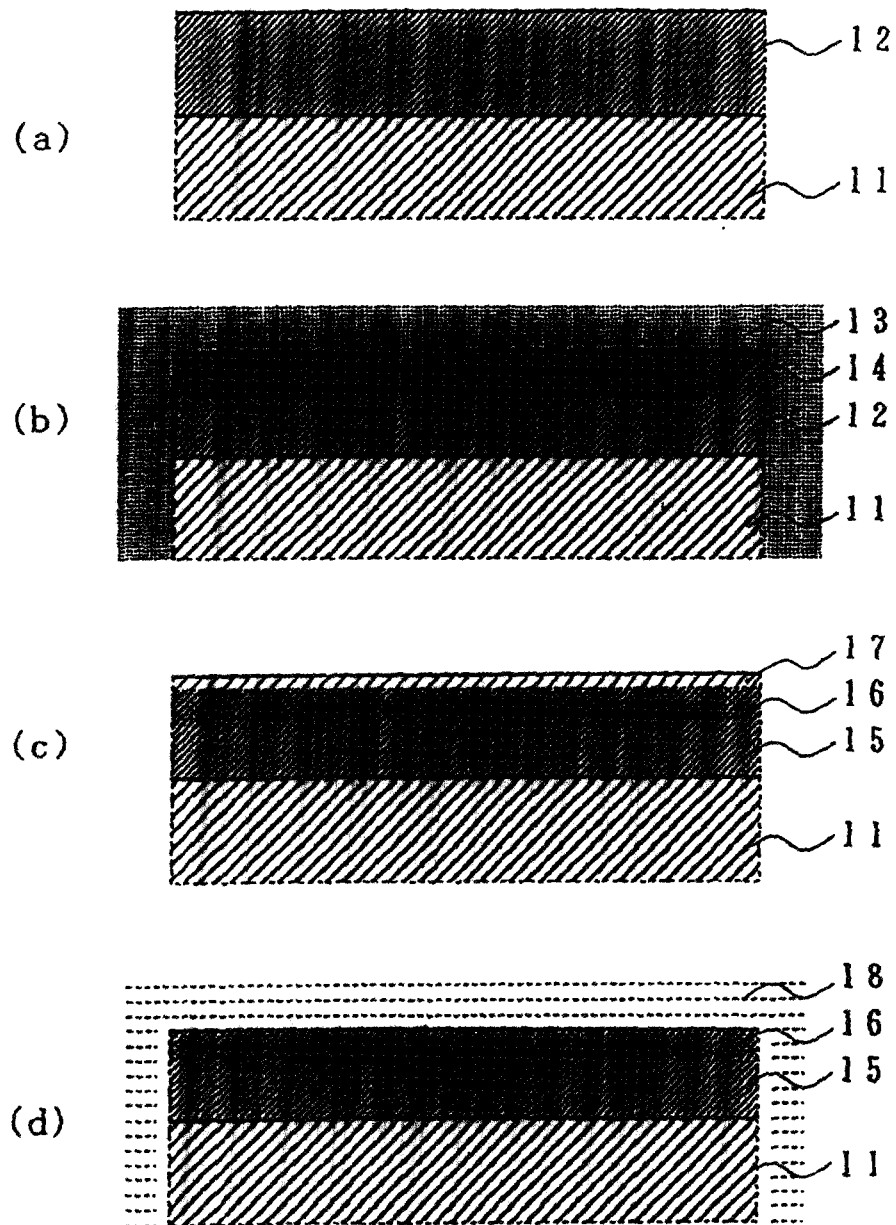


图 2

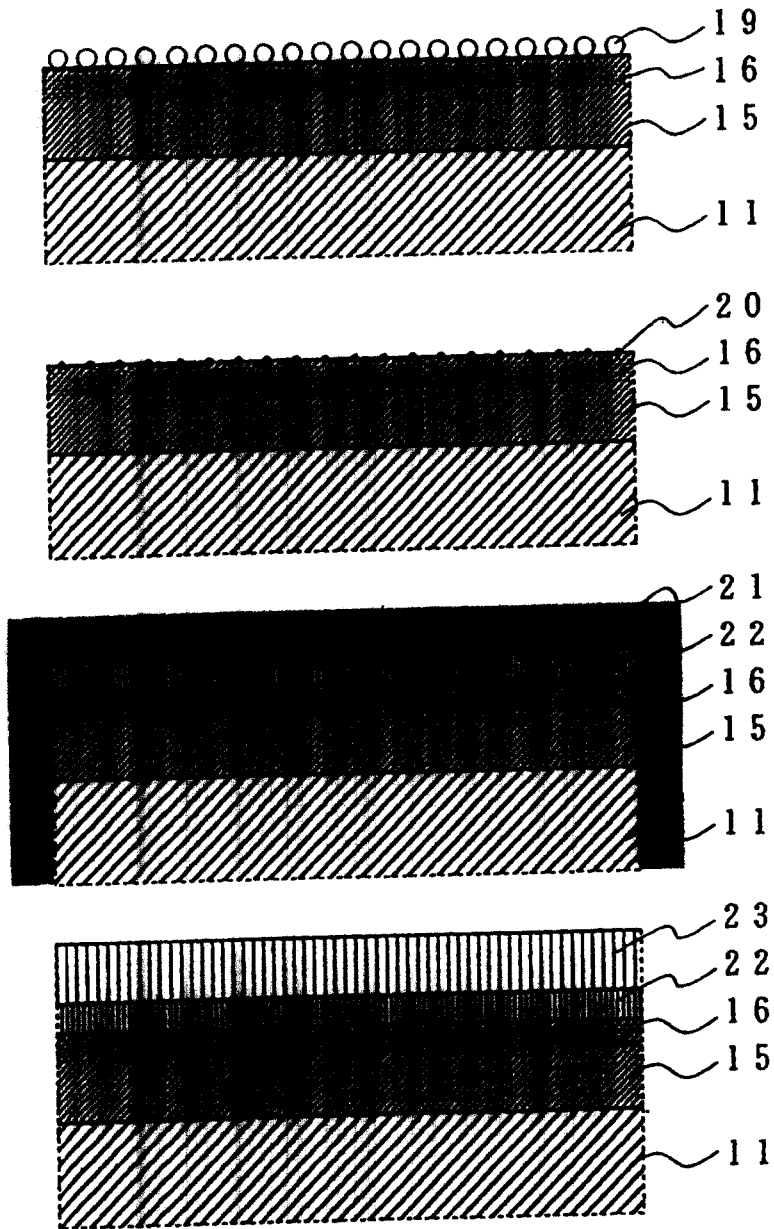


图 3

	剥离强度 [gf/cm]	表面粗糙度 [nm]
实施例 1	593	34
实施例 2	574	109
比较例 1	243	14
参考例 1	189	34

图 4

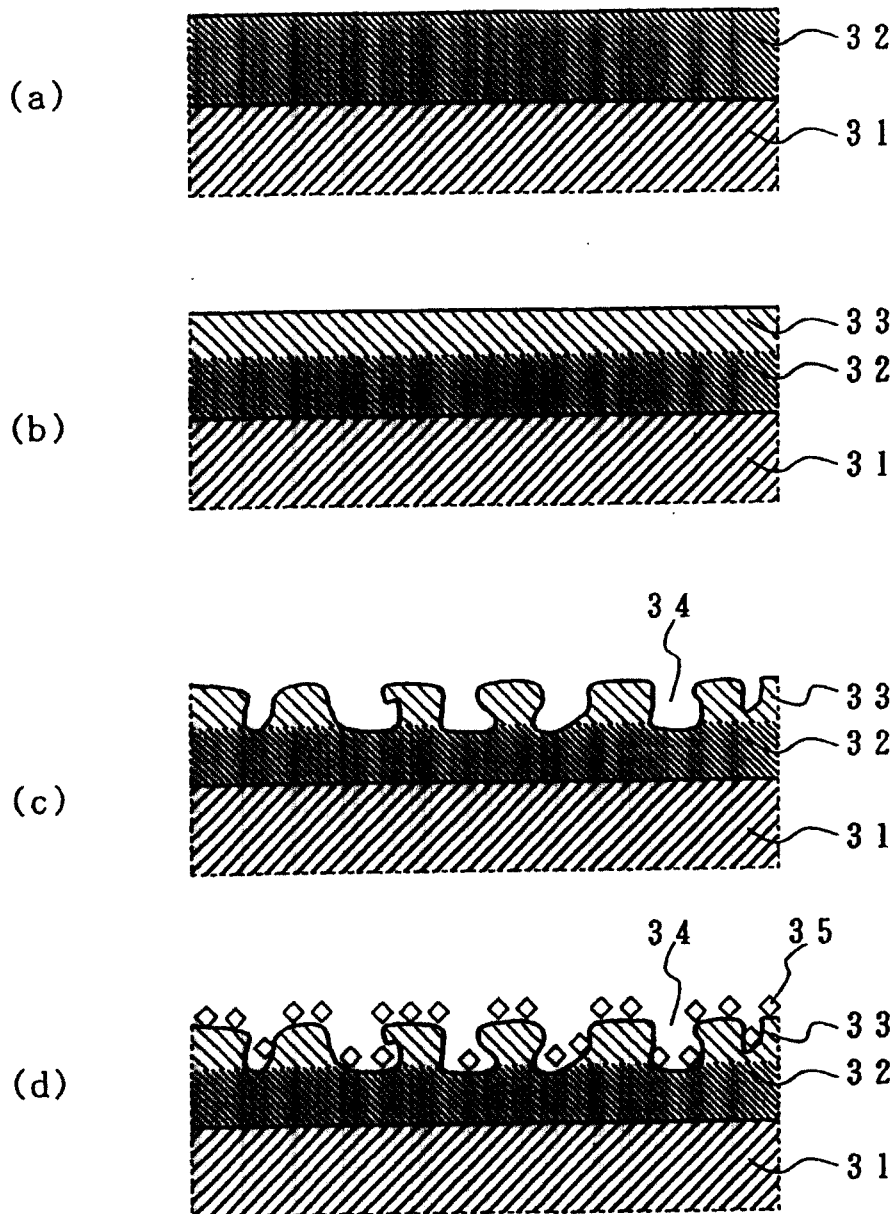


图 5

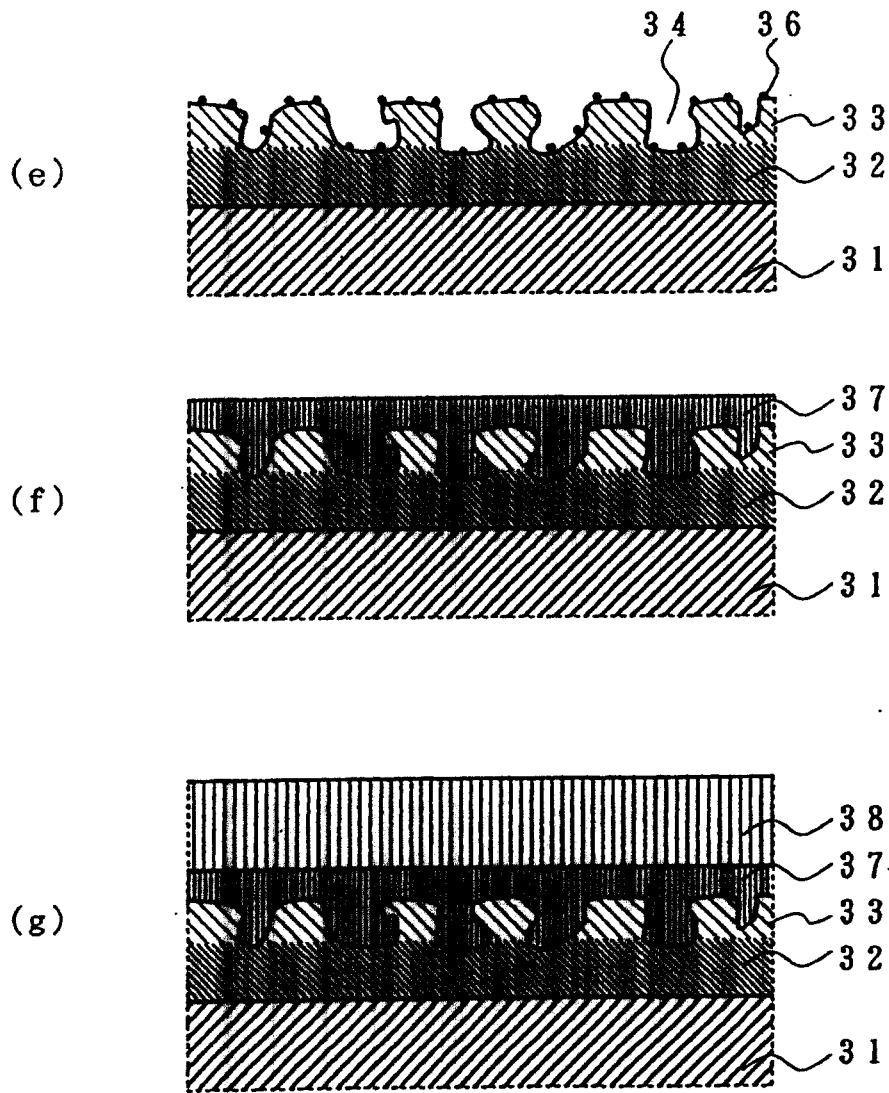


图 6

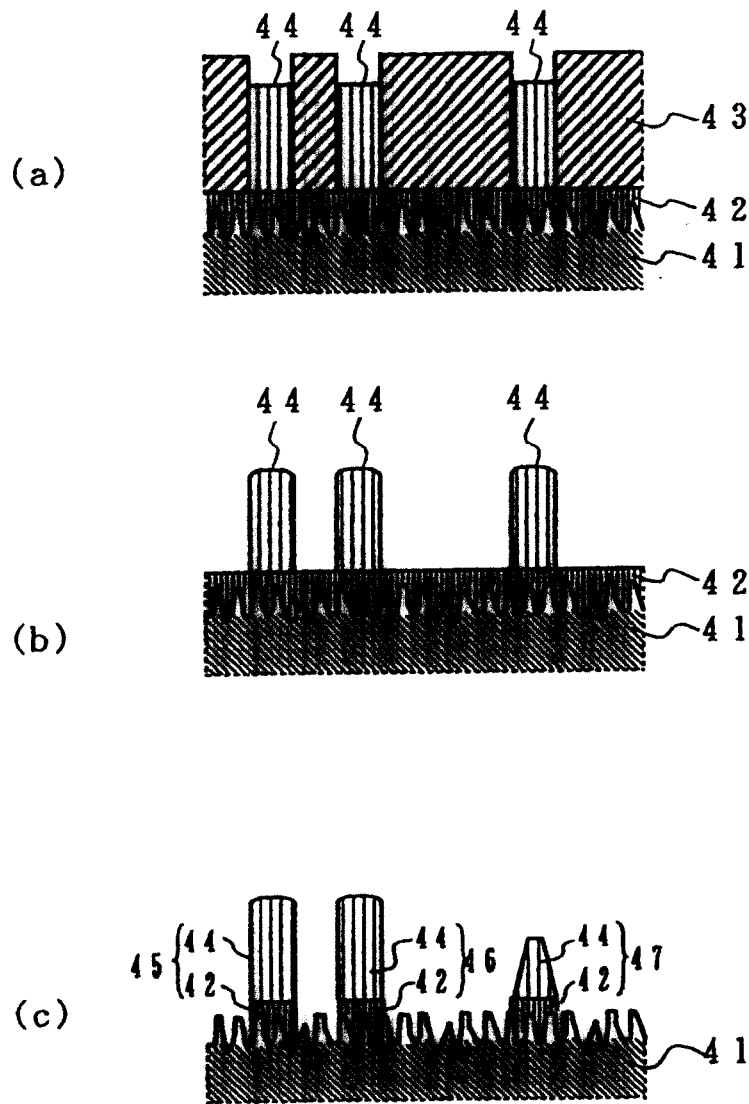


图 7