

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-347424

(P2005-347424A)

(43) 公開日 平成17年12月15日(2005.12.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05K 3/46	H05K 3/46 T	5E346
	H05K 3/46 B	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2004-163784 (P2004-163784)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成16年6月1日(2004.6.1)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	川村 浩一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層配線板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 平滑な絶縁基板上に、高い密着強度で微細な配線が形成される多層配線板、及び、エッチング工程を必要とせず、平滑な絶縁基板上に密着性が良好であり、且つ、微細な配線を形成しうる多層配線板の製造方法を提供する。

【解決手段】 絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターンと、絶縁材料層と、該絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンに応じた領域にパターン状に導電性材料を付与することにより形成された第2の導電性パターンとを順次有し、該絶縁基板上に存在する第1の導電性パターンと第2の導電性パターンとを電気的に接続する導電性経路を有することを特徴とする多層配線板。前記グラフトポリマーパターンは、グラフトポリマーの存在領域/非存在領域からなるもの、或いは、親水性グラフトポリマーの存在領域/疎水性グラフトポリマーの存在領域からなるものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

絶縁基板上に、任意に形成された第 1 の導電性パターンと、絶縁材料層と、該絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンに応じた領域にパターン状に導電性材料を付与することにより形成された第 2 の導電性パターンとを順次有し、該絶縁基板の上に存在する第 1 の導電性パターンと第 2 の導電性パターンとを電氣的に接続する導電性経路を有することを特徴とする多層配線板。

【請求項 2】

前記絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンが、グラフトポリマーの存在領域 / 非存在領域からなるものであり、そのいずれかの領域に選択的に導電性材料を付与することを特徴とする請求項 1 に記載の多層配線板。 10

【請求項 3】

前記絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンが、親水性グラフトポリマーの存在領域 / 疎水性グラフトポリマーの存在領域からなるものであり、そのいずれかの領域に選択的に導電性材料を付与することを特徴とする請求項 1 に記載の多層配線板。

【請求項 4】

(a) 絶縁基板の上に、任意に形成された第 1 の導電性パターンと、絶縁材料層とを有する積層体の絶縁材料層上にグラフトポリマーパターンを形成する工程と、(b) 該グラフトポリマーパターンに応じてパターン状に第 2 の導電性パターンを形成する工程と、(c) 該絶縁材料層に穴を形成する工程と、(d) 該穴に導電性材料を埋め込み導電性を付与することで、第 2 の導電性パターンと第 1 の導電性パターンとを電氣的に接続する導電経路を形成する工程と、を含むことを特徴とする多層配線板の製造方法。 20

【請求項 5】

前記 (a) 工程において、絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンが、グラフトポリマーの存在領域 / 非存在領域からなるものであり、そのいずれかの領域に選択的に導電性材料を付与することを特徴とする請求項 4 に記載の多層配線板の製造方法。

【請求項 6】

前記 (a) 工程において、絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンが、親水性グラフトポリマーの存在領域 / 疎水性グラフトポリマーの存在領域からなるものであり、そのいずれかの領域に選択的に導電性材料を付与することを特徴とする請求項 4 に記載の多層配線板の製造方法。 30

【請求項 7】

前記絶縁基板の、J I S B 0 6 0 1 (1 9 9 4 年)、1 0 点平均高さ法で測定した平均粗さ (R z) が、3 μ m 以下であることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれかの 1 項に記載の配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気・電子機器等に広く使用される多層配線板及びその製造方法に関し、詳しくはセミアディティブ工法により製造される高密度プリント多層配線板の製造方法、および該製造方法による得られたビルドアップ多層プリント配線板に関する。 40

【背景技術】

【0002】

絶縁性基材の表面に回路を形成したプリント配線板が、電子部品や半導体素子に広く用いられている。近年の電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、該プリント配線板に対しては、回路の高密度化、薄型化が要望されている。特にライン / スペースの間隔が 2 5 μ m / 2 5 μ m 以下であるような微細回路を形成する方法の確立は、プリント配線板分野の重要な課題である。

【0003】

このような微細回路を実現する高精細プリント配線板の製造方法としては、セミアディ 50

タイプ法と呼ばれる方法が提案されている。

この方法では、高分子材料よりなる絶縁基板の表面にパラジウム化合物等のめっき触媒を付与した後、そのめっき触媒を核として無電解銅めっきを行い、絶縁基板の表面全体に薄層の銅めっき皮膜を形成する。

その後、無電解メッキにより形成された銅の薄層表面に感光性のレジスト膜（フォトリジスト膜）を塗布し、このレジスト膜上に回路パターンを転写し、現像することで、回路形成を予定する部分のレジスト膜を取り除く。その後、露出したパターン状の銅薄層部分を給電電極として電解銅めっきを行い、その表面に回路形状を有する電解銅めっき皮膜を形成する。

【0004】

次に、レジスト膜を除去し、無電解めっきにより形成された銅薄層をエッチング除去して回路パターンを形成する。また、所望により形成された回路パターン（電解銅めっきにより形成されたパターン）表面にニッケルめっきや金めっきをさらに行って、プリント配線板を製造することも可能である。

【0005】

セミアディティブ法は、感光性のレジスト膜の解像度、すなわち現像精度に応じた回路ピッチで回路パターンの形成がなされる為、厚い金属箔をエッチングして回路パターンを形成するサブトラクティブ法と呼ばれる方法と比較して、微細な回路パターンを精度良く形成することが可能となる。

しかしながら、セミアディティブ法においては、絶縁基板と回路パターンとの間には、無電解めっきによる銅薄層が存在するが、この層は本質的には絶縁基板に対する接着性を有さないため、絶縁基板表面の凹凸が比較的大きい場合には、回路パターン・絶縁基板間の接着は銅薄層のアンカー効果により良好に保たれるものの、絶縁基板として表面平滑なものを用いた場合、接着性が不十分であり、形成された回路の基板に対する接着強度が十分ではないと言う問題がある。

【0006】

回路の接着強度を向上させる目的で、絶縁基板の表面を粗面化することが行われ、通常は、その表面にJIS B0601に準じて測定した表面の十点平均粗さ（Rz値）換算で3～5μm程度の凹凸が付与される。このような絶縁基板表面の凹凸は、形成される回路パターンのライン/スペースの値が30/30μm以上である場合には比較的問題となり、これより精細なパターン、例えば、25/25μm以下の線幅の回路パターン形成においては、高密度の極細線回路線が、絶縁基板表面の凹凸の影響をうけるため、大きな懸念となる。

このため、ライン/スペースの値が25/25μm以下であるような高精細の回路パターンの形成には、表面平滑性の高い絶縁基板、例えば、Rz値換算で3μm以下、さらに望ましくは1μm以下の平滑性を有する絶縁基板においても、接着性が低下しない回路形成技術が切望されている。

【0007】

また、セミアディティブ工法においては、エッチング工程で最終的に不要となった無電解めっきによる銅薄層を取り除く必要があるが、銅薄層をエッチング除去する際に、電解メッキにより形成された銅層からなる回路パターンもエッチング液の影響により幅、厚みが減少し、精密な回路パターンを再現性良く製造することが難しくなり、この傾向は配線の線幅、厚みが小さくなるほど著しくなる。

【0008】

また、セミアディティブ工法においては、無電解銅めっき工程において用いられるめっき触媒が絶縁基板の表面に残留しやすいため、得られるプリント配線板の絶縁性が低下しやすいと言う問題もある。また、残留した触媒に起因して、銅メッキ工程の後に所望により回路パターンに対しニッケルめっきや金めっきを行なう場合に、絶縁基板の表面にニッケルや金がめっきされて、所望されない回路が形成される懸念がある。残存するメッキ触媒を除去する目的で、エッチング能力の高いエッチング液を用いることも考えられるが、

10

20

30

40

50

この場合、エッチング液による回路形状の再現性の悪化が問題となり、高精細な回路パターンを再現性よく製造しうる製造方法が求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記従来技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、平滑な絶縁基板上に、高い密着強度で微細な配線が形成される多層配線板を提供することにある。また、本発明の他の目的は、エッチング工程を必要とせず、平滑な絶縁基板上に密着性が良好であり、且つ、微細な配線を形成しうる多層配線板の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は鋭意検討の結果、多層配線を形成する際に、グラフトポリマーパターンに従った表面極性の変化により局所的に導電性材料を付着させることで、上記目的を達成しうることを見出して本発明を完成した。

即ち、本発明の多層配線板は、絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターンと、絶縁材料層と、該絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンに応じた領域にパターン状に導電性材料を付与することにより形成された第2の導電性パターンとを順次有し、該絶縁基板上に存在する第1の導電性パターンと第2の導電性パターンとを電氣的に接続する導電性経路を有することを特徴とする。

ここで、前記絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンとしては、グラフトポリマーの存在領域/非存在領域からなるパターン、或いは、親水性グラフトポリマーの存在領域/疎水性グラフトポリマーの存在領域からなるパターンが挙げられ、その態様に依りて、いずれかの領域に選択的に導電性材料を付与することが好ましい。

【0011】

また、本発明の請求項4に係る多層配線板の製造方法は、(a)絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターンと、絶縁材料層とを有する積層体の絶縁材料層上にグラフトポリマーパターンを形成する工程と、(b)該グラフトポリマーパターン依りてパターン状に第2の導電性パターンを形成する工程と、(c)該絶縁材料層に穴を形成する工程と、(d)該穴に導電性材料を埋め込み導電性を付与することで、第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電氣的に接続する導電経路を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

上記製造方法においても、前記(a)工程における絶縁材料層上に形成されたグラフトポリマーパターンとしては、グラフトポリマーの存在領域/非存在領域からなるパターン、親水性グラフトポリマーの存在領域/疎水性グラフトポリマーの存在領域からなるパターンが挙げられる。

本発明の多層配線板の製造方法において用いられる絶縁基板としては、JIS B0601(1994年)、10点平均高さ法で測定した平均粗さ(Rz)が3 μ m以下である基板を用いることが好ましく、本発明の方法によれば、このような平滑な基板上であっても密着性に優れた高精細な配線(回路)を形成しうる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、平滑な絶縁基板上に、密着性に優れた高精細な配線を有する多層配線板を提供できる。また、本発明の製造方法によれば、平滑な絶縁基板上に、エッチング工程を必ずしも行うことなく、基板との密着性に優れた高精細な配線が形成された多層配線板を製造しうる。さらに、本発明の製造方法により得られた多層配線板は、従来法におけるめっき触媒の残留による所望されない絶縁の低下や、エッチング工程に起因する配線へのダメージが抑制され、高精細配線の再現性に優れるという利点をも有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の多層配線板をその製造方法とともに順次詳細に説明する。

10

20

30

40

50

本発明の多層配線板においては、該絶縁基板に存在する導電性パターンとその上部に存在する絶縁材料層上に形成された第2の導電性パターンとを電氣的に接続する導電性経路を有するが、その際、第2の導電パターンが、グラフトポリマーパターンに対応して形成されることを大きな特徴とする。

【0014】

このような多層配線板を製造するにあたり、まず、絶縁基板上に任意の導電性パターン（第1の導電パターン）を有する積層体を準備する。この第1の導電性パターンの形成方法は任意であり、公知の方法により形成されたものであっても、後述する第2の導電性パターンと同様に、グラフトポリマーパターンを利用して形成されたものであってもよい。

まず、本発明の（a）工程は、このような絶縁基板上に、任意に形成された第1の導電性パターン上にさらに絶縁材料層とを有する積層体を準備し、該絶縁材料層上にグラフトポリマーパターンを形成する工程である。その後、（b）該グラフトポリマーパターンに応じてパターン状に第2の導電性パターンを形成する工程と、（c）該絶縁材料層に穴を形成する工程と、（d）該穴に導電性材料を埋め込み導電性を付与することで、第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電氣的に接続する導電経路を形成する工程と、実施するものであるが、これらの工程は、必ずしも（a）、（b）、（c）、（d）の順で行われる必要はなく、場合によっては（c）工程を（b）工程に先だてて実施してもよく、他のいくつかの順で実施することも可能である。

10

【0015】

本発明の方法によれば、絶縁材料層に形成される第2の導電パターンは、基材との密着性に優れたグラフトポリマーパターンを介して化学的に結合される。このため、絶縁材料層と第2の導電性パターンとの密着強度は、仮に絶縁基板やその上に設けられる絶縁材料層の平滑性が高い場合であっても実用上十分な値を示す。

20

また、本発明における導電性パターンの形成法は従来のサブトラクティブ、もしくはセミアディブ法による導電性パターン形成方法では必ず必要であったフォトレジストを用いたパターン形成プロセスを必要としないため、製造工程が簡便となる。とくに、本発明におけるような繰り返して配線を形成するプロセスが必要な多層配線板の製造においてはその効果は特に甚大となる。

本法のプロセスの特徴を明確にするために従来法と比較して示す。本方法では基本的なプロセスは7工程であり、以下に記載する公知の他のプロセスよりも工程数が少なく、製造簡易性に優れている。なお、以下のプロセスは、一例を示したものであり、これに限定するものではない。

30

【0016】

〔サブトラクティブ法による導電性パターン形成工程〕

1．絶縁性基板 2．孔あけ（ピア形成） 3．デスマット、表面粗面化 4．無電解処理 5．電気メッキ 6．レジスト塗布 7．露光 8．現像 9．エッチング 10．レジスト剥離 11．クイックエッチ

【0017】

〔セミアディブ法による導電性パターン形成工程〕

1．絶縁性基板 2．孔あけ（ピア形成） 3．デスマット、表面粗面化 4．無電解処理 5．レジスト塗布 6．露光 7．現像 8．電気メッキ 9．レジスト剥離 10．クイックエッチ

40

【0018】

〔本発明の製造方法による導電性パターン形成工程（一例を示す）〕

1．絶縁性基板 2．孔あけ（ピア形成） 3．重合性基含有化合物塗布 4．露光 5．現像 6．無電解めっき処理（導電性材料付着処理） 7．電気メッキ

【0019】

以下、本発明の（a）～（d）の各工程について記述する。

（a）絶縁材料層上にグラフトパターンを形成する行程

絶縁基板或いは基板上に形成された絶縁材料層（これらのいずれか又は双方を、適宜、

50

単に「基板」と称する)上に作成されるグラフトポリマーパターンとは、(a-1)基板表面にグラフトポリマーをパターン状に形成させたり、基板表面の全面に形成したグラフトポリマーの一部をパターン状に分解させることで、グラフトの存在領域と非存在領域を形成することによるパターンと、(a-2)基板表面にグラフトポリマーを全体に形成した後に、グラフトポリマーの親/疎水性をパターン状に変化させることにより、グラフトポリマーの親水性領域/疎水性領域を形成することによるパターンの2つがある。

【0020】

はじめに(a-1)基板表面にグラフトポリマーをパターン状に形成させ、グラフトの存在領域と非存在領域を形成する方法について説明する。

このグラフトパターン形成方法の一態様として、重合性基を有する化合物を基板表面に接触させ、画像様に輻射線の照射を行うことで、照射領域のみにグラフトパターンを形成する態様がある。グラフトパターン形成のメカニズムは、輻射線の照射により基板表面にラジカルなどの活性点が発生し、これが起点となりラジカル重合が開始し表面にグラフトポリマーが生成するものである。

10

【0021】

輻射線の照射により基板表面にラジカルを発生させるには、種々の公知の方法を使用することができる。一例をあげると、輻射線として電子線などのエネルギーの高い輻射線を用いて基板表面を構成するポリマーの共有結合を切断しラジカルを発生させる方法や、基板層中にラジカル発生させるラジカル発生剤を含有させておいて光によりこれを分解し、ラジカルを発生させる方法、基板表面に重合性化合物を接触させる際に、重合化合物中にベンゾフェノンなどの化合物を少量添加しておき、光によりベンゾフェノンの水素引き抜き反応により基板にラジカルを発生させる方法、などをあげることができる。また基板表面に光ラジカル発生剤を固定化し、この表面にモノマーを接触させ、光をパターン状に照射することでグラフトのパターンを形成することもできる。

20

これらの方法は文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版(株)発行、p135には表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS(株)、竹内監修、1999.2発行、p203、p695には、線、電子線などの放射線照射グラフト重合法が記載されている。光グラフト重合法の具体的方法としては、特開昭63-92658号公報、特開平10-296895号公報及び特開平11-119413号公報に記載の方法を使用することができる。

30

【0022】

その他の方法として、表面にパターン状にラジカル発生剤を結合し、それを起点にしてグラフトポリマーをパターン状に形成する方法が挙げられる。表面にパターン状にラジカル発生剤を結合させる方法としては次の2つを挙げるることができる。ひとつは基板層中に含有した、もしくは基板表面全体に固定化したラジカル発生剤をあらかじめ光照射によりパターン状に分解する方法である。またその他の方法としてはマイクロコンタクトプリンティング法を使用し、ラジカル発生剤をパターン状に基板に結合させる方法である。この方法ではまず、ポリジメチルシロキサン(PDMS)のポリマーからなるスタンプの表面にラジカル発生剤を付着させ、これを基板表面に転写することでラジカル発生剤のパターンを基板表面に作製することができる。このようにして表面にパターン状にラジカル発生剤を作成した後、モノマーを基板表面に接触させ、全面を光照射することでラジカル発生剤を起点にしてグラフト重合を起こすことができる。

40

【0023】

グラフトパターン形成で使用する重合性基を有する化合物としてはモノマー、マクロマー、あるいは2重結合を有する高分子化合物のいずれでもよい。これらの化合物は公知のいずれのものも使用することができる。そのうち本発明において特に有用な化合物は重合性基を有し、かつ導電材料と相互作用可能な官能基を有する化合物である。導電材料と相互作用可能な官能基としてはカルボキシル基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アミド基、などの親水性基のほかにも、窒素や硫黄を含有するヘテロ環基、芳香

50

族基、長鎖アルキル基などの疎水性基などをあげることができる。

【0024】

具体的には、モノマーとしては(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルチオフェン、スチレン、エチル(メタ)アクリル酸エステル、n-ブチル(メタ)アクリル酸エステルなど炭素数1-24までアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。

10

【0025】

マクロマーとしてはこれらのモノマーを用いて公知の方法にて作成することができる。本態様に用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」(編集者 山下雄也)の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。これらのマクロモノマーのうち有用な分子量は250~10万の範囲で、特に好ましい範囲は400~3万である。

20

2重結合を有する高分子化合物とは、重合性基として、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基(重合性基)を導入したポリマーを指し、このポリマーは、少なくとも末端又は側鎖に重合性基を有するものである。2重結合を有する高分子化合物は重合性基のほかにもカルボキシル基などの上記記載の導電材料と相互作用可能な官能基を有することが好ましい。このような2重結合を有する高分子化合物の合成方法としては、相互作用性基を有するモノマーと重合性基を有するモノマーとを共重合する方法、相互作用性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、相互作用性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させる方法が挙げられる。

30

【0026】

好ましいのは、合成適性の観点から、相互作用性基を有するポリマーと重合性基を有するモノマーとを反応させ、重合性基を導入する方法、相互作用性基を有するモノマーと二重結合前駆体を有するモノマーとを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法である。

【0027】

次に、(a-2)基板表面にグラフトポリマーを全体に形成した後に、グラフトポリマーの親/疎水性をパターン状に変化させることにより、グラフトポリマーの親水性領域/疎水性領域を形成する方法について説明する。

この方法においては基板表面にt-ブチルアクリレートなどのモノマーのグラフトポリマーを基板表面全体に形成し、その後、光、熱により酸を発生させ酸の作用によりt-ブチルエチル基などの疎水性基をカルボキシル基などの親水性基に構造変化させ、表面に親疎水性のグラフトパターンを形成するものである。この方法については特開2003-114525号公報などに記載の公知の方法を適用することができ、特開2001-117223公報に記載の官能基なども有用である。また、(メタ)アクリロルオキシアルキルトリメチルアンモニウムなどの親水性官能基を有するグラフトを形成し、熱の作用により疎水性基に構造変化させる手段をとることもできる。

40

【0028】

〔絶縁性基板〕

本発明の多層配線板に用いられる絶縁性基板は、配線形成が可能な絶縁性でかつ、グラ

50

フト反応に適した基板であれば特に限定されるものではなく、例えば、ガラス基板や有機高分子フィルム（以下、高分子フィルムと称する）などが例示される。また、基板として、樹脂材料に無機充填材等を配合した複合板や、ガラス等の無機質繊維あるいはポリエステル、ポリアミド、木綿等の有機質繊維からなるクロス、ペーパー等の基材を樹脂で接着した、基板、シートあるいはフィルム（可撓性基板）等も好適に使用される。

グラフト反応に適した基板とは紫外線や電子線などの放射線の照射により表面にラジカルを発生することのできる基板である。このような基板としては高分子フィルムのほかに、ラジカル発生剤を表面に結合させたガラス基板、セラミック基板などの無機の基板を使用することができる。また、基板の表面にラジカル発生剤を含有した組成物のプライマー層を別途、塗布することで設けてもよい。また基板の内部にラジカル部位を組み込む、もしくは表面にラジカル発生部位を組み込んでよい。

10

【0029】

基板の表面平滑性は特に限定されるものではないが、Rz値換算（10点平均高さ：JIS規格B0601）で3 μ m以下であることがより好ましく、1 μ m以下であることがさらに好ましい。基板の表面平滑性が上記値の範囲内、すなわち、実質的に凹凸がない状態であれば、配線が極めて微細なもの（例えば、ライン/スペースの値が25/25 μ m以下の配線パターン）であっても、基板の表面粗さに影響されることなく高精度で形成可能となる。つまり、回路が高密度かつ高精度に形成されてなる配線板の製造が可能となる。

【0030】

また、基板に対しては、必要に応じて基板表面にラジカル発生剤を結合させるときや、ラジカル発生剤を含有した組成物のプライマー層を塗布する際の密着性を向上させるため、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、加熱処理等の公知の表面処理を施しても良い。

20

【0031】

基板として特に好適には高分子フィルムが採用される。高分子フィルムの種類は特に限定されるものではなく、例えば、エポキシ樹脂系フィルム、フェノール樹脂系フィルム、ポリアミド樹脂系フィルム、不飽和ポリエステル樹脂系フィルム、ポリエステル樹脂系フィルム、ポリフェニレンエーテル樹脂系フィルム、ポリフェニレンサルファー樹脂系フィルム、ポリアミド樹脂系フィルム、シアナートエステル樹脂系フィルム、ベンゾシクロブテン系フィルム、液晶ポリマーフィルムなどが好適に用いられる。また、これらの中では、ポリアミドフィルムや、ポリアミド成分に適当な共単量体成分を含有させたフィルムなどの、ポリアミド樹脂系フィルムが、寸法安定性、耐熱性、電気絶縁性等の観点から特に好ましい。

30

【0032】

以下、上記高分子フィルムとして特に好適なポリアミド樹脂系フィルムについてさらに詳しく説明する。ポリアミド樹脂系フィルムの製造には公知の方法が適用可能である。すなわち、1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物成分と、1種または2種以上のジアミン成分とを実質的に等モル使用し、有機極性溶媒（N、N'-ジメチルホルムアミドなど）中で重合して得られたポリアミド酸重合体溶液をガラス板やステンレスベルトなどの支持体上に流延塗布する。次に、自己支持性を持つ程度に部分的にイミド化または部分的に乾燥したポリアミド酸フィルム（以下、ゲルフィルムと称する）を支持体より引き剥がし、端部をピン、クリップなどの方法で固定してさらに加熱してポリアミド酸を完全にイミド化することで、上記ポリアミド樹脂系フィルムが得られる。

40

【0033】

ポリアミド酸重合体の製造に用いられるテトラカルボン酸二無水物成分としては、公知のものを使用することができる。具体的には、ピロメリット酸二無水物、3、3'、4、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3、3'、4、4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1、4、5、8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2、3、6、7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4、4'-オキシジフタル酸

50

無水物、3、3'、4、4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3、3'、4、4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1、2、3、4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4、4' - ビス(3、4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4、4' - ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、3、3'、4、4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2、3、3'、4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p - フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、p - フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、等が例示される。

【0034】

一方、ポリアミド酸重合体の製造に用いられる代表的なジアミン成分としては、公知のものを使用することができる。具体的には、4、4' - ジアミノジフェニルエーテル、3、4' - ジアミノジフェニルエーテル、2、2 - ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)プロパン、1、4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1、3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1、3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、4、4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、2、2 - ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4、4' - ジアミノジフェニルスルホン、3、3' - ジアミノジフェニルスルホン、9、9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、ビスアミノフェノキシケトン、4、4' - (1、4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、4、4' - (1、3 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、4、4' - ジアミノベンズアニリド、3、3' - ジメチル - 4、4' - ジアミノビフェニル、3、3' - ジメチルベンジジン、3、3' - ジヒドロキシベンジジン、等の芳香族ジアミン、あるいはその他の脂肪族ジアミンが例示される。

10

20

【0035】

なお、ここに記載したテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分との組み合わせは、本発明のポリイミド樹脂系フィルムを得るための一具体例を示すものであり、これらの組み合わせに限らず、用いるテトラカルボン酸二無水物成分及びジアミン成分の組み合わせ、並びに使用比率を変えて、ポリイミド樹脂系フィルムの特性を調整することもできる。また、テトラカルボン酸二無水物成分やジアミン成分に加え、適当な共単量体を使用して、ポリイミド樹脂系フィルムを製造してもよい。

30

【0036】

上記ポリイミド樹脂系フィルムの厚さは特に限定されるものではないが、5 μm ~ 125 μm の範囲内であることが好ましく、特に多層プリント配線板用途としては5 μm ~ 50 μm の厚さである事がより好ましい。また、引張り弾性率は特に限定されるものではないが、4 GPa 以上であることがより好ましく、8 GPa 以上であることがさらに好ましい。線膨張係数は特に限定されるものではないが、17 ppm 以下であることがより好ましく、10 ppm 以下であることがさらに好ましい。吸水率は2%以下であることがより好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。ポリイミド樹脂系フィルムの引張り弾性率、線膨張係数、および吸水率が上記値の範囲内にあれば、最終的に得られる配線板の諸特性が特に良好となる。

40

【0037】

また、上記方法で得られるポリイミド樹脂系フィルムには、必要に応じて公知の表面処理や後処理を適用してもよい。具体的には、エンボス処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、電子線照射処理、UV処理、加熱処理、火炎処理、溶剤洗浄処理、プライマー処理、ケミカルエッチング処理、カップリング剤処理などが適用できる。また、前記フィルムに対して、上記処理を単独であるいは複数種組み合わせて施した後に、ポリイミド樹脂系フィルムを得てもよい。

【0038】

50

(b) 該グラフトポリマーパターンに応じてパターン状に第2の導電性パターンを形成する工程

< 導電性パターン形成行程 >

< 導電性粒子付着法 >

つぎに、このようにして得られたグラフトパターンに導電性パターンを形成する方法について説明する。本発明の多層配線板に適用するパターン形成機構では、グラフトポリマーの極性に応じて導電性材料がグラフトポリマーに付着する。すなわち、アクリル酸グラフトなどの負の電荷を有するポリマーには正の電荷を有する導電性材料が付着する。導電性材料としては金属であってもよく、また有機の材料であっても良い。次にその例を挙げる。

10

【0039】

(導電性材料)

本発明に用いられる導電性微粒子としては、導電性を有するものであれば特に制限はなく、公知の導電性材料からなる微粒子を任意に選択して用いることができる。例えば、Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Crなどの金属微粒子、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_2 、 Zn_2SnO_4 、 In_2O_3 - ZnO などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、 MgInO 、 CaGaO などのスピネル形化合物微粒子、 TiN 、 ZrN 、 HfN などの導電性窒化物微粒子、 LaB などの導電性ホウ化物微粒子、また、有機材料としては導電性高分子微粒子などが好適なものとして挙げられる。

20

【0040】

負電荷を有するグラフトパターンで使用されるカチオン性の導電性粒子としては、正電荷を有する金属(酸化物)微粒子などが挙げられる。

表面に高密度で正荷電を有する微粒子は、例えば、米澤徹らの方法、すなわち、T.Yonezawa, Chemistry Letters., 1999 page1061, T.Yonezawa, Langmuir 2000, vol16, 5218 および米澤徹, Polymer preprints, Japan vol.49. 2911 (2000)に記載された方法にて作成することができる。米澤らは金属-硫黄結合を利用し、金属粒子表面を正荷電を有する官能基で高密度に化学修飾できることを示している。

【0041】

他の導電性パターン形成機構として、例えば、特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオングラフトパターン形成層では、もともとのパターン形成層材料表面が正の電荷を有している。ここには負電荷を有する導電性粒子が吸着して導電性の領域が形成される。このようなパターン形成機構を用いる場合には、導電性粒子としてはクエン酸などの負の電荷を有する化合物で表面修飾された金属微粒子が好ましい。

30

【0042】

< 金属還元法 >

本態様の導電性パターン材料のパターン形成機構において、グラフトパターンに金属イオンを吸着させ、それを還元して金属とする方法を採用することができる。負の電荷を有する領域には、金属イオンがそのイオン吸着性により吸着し、そして、吸着した金属イオンを還元することで、該領域に金属単体が析出し、金属薄膜が形成される。対して、正の電荷を有する領域には、金属塩を含有する溶液、又は金属塩が溶解した溶液を、その溶液ごと含浸させて、その含浸した溶液に含まれる金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元することで、該領域に金属単体が析出し、金属薄膜が形成される。これらの結果、金属配線が形成されることになる。

40

また、さらに、析出した金属薄膜を上にも更に電気メッキなどの方法で銅、ニッケル、金などの導電性金属をパターン状に付着させることができる。このことによって、さらに金属パターンの厚みを増し、導電性を高めることができる。また金属パターンの化学的腐食を防いだり、機械的強度を増すことができる。

【0043】

50

他の導電材料付与方法としては、グラフトポリマーに金属イオンを付着させ、それを還元して金属とし、導電性を付与方法が挙げられる。

< 金属イオン及び金属塩 >

次に、金属イオン及び金属塩について説明する。

本発明において、金属塩としては、親水性表面上に付与させるために適切な溶媒に溶解して、金属イオンと塩基（陰イオン）に解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ （Mは、n価の、後述する用途に適した任意の金属原子を表す）などが挙げられる。

本発明に用いる金属イオンとしては、上記の金属塩が解離したものを好適に用いることができる。具体例としては、例えば、Ag、Cu、Al、Ni、Co、Fe、Pdが挙げられ、導電膜としてはAg、磁性膜としてはCo、水素透過性膜としてはPdが好ましく用いられる。 10

【0044】

金属イオン又は金属塩を親水性領域に付与する際に、(1)グラフト領域を形成している化合物が酸性基を有し、その領域に金属イオンを吸着させる方法を用いる場合には、上記の金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含むその溶液を、グラフト領域が存在する基板表面に塗布するか、或いは、その溶液中にグラフト領域を有する基板を浸漬すればよい。金属イオンを含有する溶液を接触させることで、前記酸性基には、金属イオンがイオニックに吸着することができる。これら吸着を十分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は1~50質量%の範囲であることが好ましく、10~30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、1~24時間程度であることが好ましい。 20

【0045】

〔還元剤〕

本発明において、親水性領域に吸着又は含浸して存在する金属塩、或いは、金属イオンを還元し、金属薄膜を成膜するために用いられる還元剤としては、用いた金属塩化合物を還元し、金属を析出させる物性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、次亜リン酸塩、テトラヒドロホウ素酸塩、ヒドラジンなどが挙げられる。

これらの還元剤は、用いる金属塩、金属イオンとの関係で適宜選択することができるが、例えば、金属イオン、金属塩を供給する金属塩水溶液として、硝酸銀水溶液などを用いた場合にはテトラヒドロホウ素酸ナトリウムが、二塩化パラジウム水溶液を用いた場合には、ヒドラジンが、好適なものとして挙げられる。 30

【0046】

上記還元剤の添加方法としては、例えば、親水性領域が存在する基板表面に金属イオンや金属塩を付与させた後、水洗して余分な金属塩、金属イオンを除去した後、該表面を備えた基材をイオン交換水などの水中に浸漬し、そこに還元剤を添加する方法、該基材表面上に所定の濃度の還元剤水溶液を直接塗布或いは滴下する方法等が挙げられる。また、還元剤の添加量としては、金属イオンに対して、等量以上の過剰量用いるのが好ましく、10倍当量以上であることが更に好ましい。

【0047】

還元剤の添加による均一で高強度の金属膜の存在は、表面の金属光沢により目視でも確認することができるが、透過型電子顕微鏡、或いは、AFM（原子間力顕微鏡）を用いて表面を観察することで、その構造を確認することができる。また、金属薄膜の膜厚は、常法、例えば、切断面を電子顕微鏡で観察するなどの方法により、容易に行なうことができる。 40

【0048】

(c) 該絶縁材料層に穴を形成する工程（ビア形成工程）

次に、絶縁材料層に穴（ビア）を形成する方法について説明する。加工方法としては、公知のドリルマシン、ドライプラズマ装置、炭酸ガスレーザー、UVレーザー、エキシマレーザー等を用いた方法が例示されるが、中でも、UV-YAGレーザー、エキシマレー 50

ザーを用いる方法が、小径かつ良好な形状のピア形成が可能なためより好ましい。なお、炭酸ガスレーザーなどを用いる方法のように、レーザー加熱による分解にてピアを形成する場合には、さらにデスミア処理を行うことがより好ましい。デスミア処理により、後工程におけるピア内部の導電層形成をより良好に行うことができる。

【0049】

(d) 穴に導電性材料を埋め込み導電性を付与する行程

この工程は、前記(c)工程で形成した穴(ピア)に導電性材料を埋め込み導電性を付与することで、第2の導電性パターンと第1の導電性パターンとを電氣的に接続する導電経路を形成する工程である。ピア内部を導電性にするために、ピア内部に導電材料を埋め込む方法をとればよい。この導電材料として、具体的には例えば、銅、ニッケル、クロム、チタン、アルミ、モリブデン、タングステン、亜鉛、錫、インジウム、金、銀、等の金属単体、またはこれらの合金(ニクロムなど)などの金属材料; ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子材料; グラファイト、導電性セラミックなどの非金属無機導電材料; 等が挙げられる。

10

導電性材料を埋め込む方法としては、無電解めっき法あるいは塗布法が挙げられる。これらの方法をとる理由は、無電解めっき法や塗布法によれば、ピアの内面のような微細空間にも比較的均一かつ容易に導電性を形成することが可能であるためである。

【0050】

例えば、ピアを前記金属材料で構成する場合には、特に好適には、触媒をピア内部に付与して、化学的な金属めっき法(無電解めっき法)を行う。この金属めっきはグラフト表面を金属めっき処理する際に同時に行うことが好都合である。

20

【0051】

また、ピア内部を導電性高分子材料で構成する場合には、無電解めっき法や塗布法を採用する。無電解めっき法では、適切な酸化剤をピア内部に付与した後に、ピロールやチオフェンモノマーを含む溶液、例えば、ピロール溶液に、積層体を浸漬すればよい。塗布法では、ポリピロールやポリ1,4ジオキシチオフェンなどの導電性高分子を溶媒に溶解した溶液を用い、この溶液をグラフト層およびピア上に塗布すれば良い。

【0052】

また、ピア内部をグラファイトなどの非金属無機導電材料で構成する場合には、触媒を用いない無電解めっき法が好適に採用される。グラファイトめっきを例に挙げて説明すれば、ピアの表面を、前処理液で処理した後に、グラファイト分散液に積層体を浸漬すればよい。このプロセスに採用可能なグラファイトめっき液の代表例として、メック社のグラファイトめっき液であるダイレクトプレーティング(登録商標)が挙げられる。このグラファイトめっき液は、前処理液(メックSプロセス SP-6560)と、グラファイト分散液(メックSプロセス SP-6601)とがセットになったものである。

30

【0053】

(接着剤層)

まず、絶縁基板上に第1の回路(第1の導電性パターン)を形成した後に、その上にビルドアップにより配線板(多層配線板)を製造する場合には、必要に応じ絶縁性材料層(=絶縁性基板)と第1の回路との密着性を上げるために第2の絶縁性材料層の裏面に接着層を設けてもよい。

40

接着層には、例えば、従来 of 接着性樹脂が用いられ、適当な樹脂流れ性を有し、強固な接着性を実現できるものであれば公知の技術を適用することができる。また、接着層は、金属微小粒などの適当な導電性粒子を含む、導電性接着層であってもよい。

【0054】

接着層の種類は特に限定されないが、含有する接着性樹脂の種類で大別すれば、(A)熱可塑性樹脂を用いた熱融着性の接着剤、(B)熱硬化樹脂(熱硬化型樹脂)の硬化反応を利用した硬化型接着剤、の二種類が代表的なものとなる。

(A)接着層に熱融着性を与える熱可塑性樹脂としては、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、

50

ポリカーボネート系樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、フッ素系樹脂、ポリアリレート系樹脂、液晶ポリマー樹脂等が挙げられる。これらの1種または2種以上を適宜組み合わせ、本発明の積層体の接着層として用いることができる。中でも優れた耐熱性、電気信頼性、接着性、加工性、柔軟性、寸法安定性、誘電率、コストパフォーマンス等を有する観点から、接着層として熱可塑性のポリイミド系樹脂（以下、熱可塑性ポリイミド系樹脂と称する）を用いることがより好ましい。以下、熱可塑性ポリイミド系樹脂について説明する。

【0055】

熱可塑性ポリイミド系樹脂は、公知の酸二無水物成分の1種または2種以上と、公知のジアミン成分の1種または2種以上とを、公知の方法に従い重合して製造可能である（基板1に関するポリイミド系樹脂の製造方法の記載も参照）。 10

酸二無水物成分およびジアミン成分の種類は特に限定されるものではない。ただし、熱可塑性ポリイミド系樹脂が特に優れた熱融着性を発現するためには、酸二無水物成分として、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3、3'、4、4'-テトラカルボン酸二無水物、1、2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4、4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、2、3、3'、4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、4、4'-オキシジフタル酸無水物、3、3'、4、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4、4'-(4、4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)から選択される一種または二種以上を使用することがより好ましい。また、ジアミン成分としては、1、3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3、3'-ジヒドロキシベンジジン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホンから選択される一種または二種以上を使用することがより好ましい。 20

【0056】

(B)接着層に熱硬化性を与える熱硬化樹脂の種類は特に限定されず、具体的には例えば、ビスマレイミド系樹脂、ビスアリルナジイミド系樹脂、フェノール系樹脂、シアナート系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、トリアジン系樹脂、ヒドロシリル系硬化樹脂、アリル系硬化樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂等を挙げることができ、これらを単独、または適宜組み合わせ用いることができる。中でも優れた接着性、加工性、耐熱性、柔軟性、寸法安定性、誘電率、コストパフォーマンス等を有する観点から、エポキシ系樹脂、シアナート系樹脂が特に好ましい。また、上記例示の熱硬化樹脂以外にも、高分子鎖の側鎖または末端にエポキシ基、アリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、水酸基等の反応性基を有する側鎖反応性基型の熱硬化性高分子を熱硬化成分として使用することも可能である。 30

【0057】

さらに、加熱接着時の流れ性を制御する目的で、前記熱可塑性樹脂と熱硬化樹脂とを混合することも可能である。両者の混合割合は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂100重量部に対して、熱硬化樹脂を1~10000重量部加えることがより好ましく、5~2000重量部加えることがさらに好ましい。上記混合割合がより好ましい理由は、混合樹脂中に占める熱硬化樹脂の割合が多くなりすぎると接着層が脆くなる虞があり、逆に少なすぎると接着剤(接着層を構成)の流れ性や接着性が低下する虞があるからである。 40

【0058】

なお、前記熱可塑性樹脂と熱硬化樹脂との混合樹脂としては、エポキシ系樹脂またはシアナート系樹脂と、前記熱可塑性ポリイミド系樹脂との混合樹脂が、優れた接着性、加工性、耐熱性、柔軟性、寸法安定性、誘電率、コストパフォーマンス等を有する観点から特に好ましい。

【0059】

接着層の形成方法は従来公知の方法を採用可能である。例えば、前記接着性樹脂を主成 50

分としたもので接着層を構成する場合には、接着性樹脂材料を溶液状にして塗布乾燥する方法や、この樹脂材料を溶融塗布する方法、等が好適に採用される。

〔回路基板との積層工程〕

本発明の多層配線板は、次のような本発明の多層配線板の製造方法により製造することができる。図1を参照して、多層配線板の製造方法について工程順に説明する。図1(A)～(I)は、本発明の多層配線板の製造方法の一態様を工程順に記載したモデル図である。

まず、絶縁基板10上に第1の回路層12を形成した回路板14を用意する〔図1(A)参照〕。回路板14は、例えば、第1の回路層(内層配線)12が表面に形成された内層基板であり、内層基板として、通常の配線板において用いられる公知の積層板、例えば、ガラス布・エポキシ樹脂、紙・フェノール樹脂、紙・エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス紙・エポキシ樹脂等が使用でき特に制限はない。また、ビスマレイミド・トリアジン樹脂を含浸させたBT基板、さらにはポリイミドフィルムを基材として用いたポリイミドフィルム基板等も用いることができる。

10

【0060】

また、回路層14を形成するための方法についても特に制限はなく、銅箔と前記絶縁基板10を張り合わせた銅張り積層板を用い、銅箔の不要な部分をエッチング除去するサブトラクティブ法や、前記絶縁基板の必要な個所に無電解めっきによって回路を形成するアディティブ法等、公知の配線板の製造方法を用いることができる。また、図1(A)には絶縁基板10の片面に回路層12を形成した例を示すが、両面銅張積層板を用いて回路層12を絶縁基板10の両面に形成することもできる。

20

【0061】

この回路基板14上に、絶縁材料層あるいは絶縁材料層の上に形成された電気回路基板とのビルドアップにより配線板(多層プリント配線板)を製造する際には、回路基板14(図1(A)に示す)に絶縁材料層16Aを積層する。絶縁材料層16A上には所望によりグラフトポリマー層の形成に有用なプライマー層16Bを設けることができる〔図1(B)〕。

必要に応じて回路層14の表面を接着性に適した状態に表面処理する。この手法も、特に制限はなく、例えば、次亜塩素酸ナトリウムのアルカリ水溶液により回路層14の表面に酸化銅の針状結晶を形成し、形成した酸化銅の針状結晶をジメチルアミンボラン水溶液に浸漬して還元するなど公知の製造方法を用いることができる。

30

【0062】

回路基板14と絶縁材料層16Aとを積層した積層体を形成するには、回路基板14と絶縁材料層16A、もしくは、絶縁材料層16Aに形成された回路基板とを対向させ、例えば、加熱および/または加圧を伴う方法で両者を積層すればよい。この積層工程には、油圧プレスその他、例えば、真空プレス、真空ラミネート等も適用できる。中でも、積層時における接着層への気泡の咬み込みが抑止され、また、接着層への内層回路12の埋め込み性にも優れる点から、真空プレス、真空ラミネートがより好ましく使用される。

【0063】

図1(B)では、第1の回路12は回路板14の片面に形成されているが、両面に形成されていても良く、この場合は絶縁材料層16Aを回路板14の両面に形成できる。また、この形成方法に特に制限はない。例えば、絶縁樹脂組成物のワニス和支持体上に塗布し、乾燥して支持体付き絶縁フィルムを作製し、これを回路板14に積層して形成する方法が挙げられる。また、直接回路層12を有する回路板14の片面若しくは両面にカーテンコートやロールコートを用いて塗工して絶縁材料層16Aを形成する方法をとることもできる。その際には第1の回路12に接する絶縁材料層16Aの片側に以下に詳述するような接着層が設けられていることが好ましい。

40

【0064】

ワニスを回路板14上に塗布する場合は、バーコート、スピンコート、スクリーン印刷など一般の塗布方法が使用できる。また、ワニスを支持体10上に塗布する場合はコンマ

50

コート、バーコート、キスコート、ロールコートなどが利用でき、絶縁材料層の厚みによって適宜使用される。何れの場合も塗布厚、塗布後の乾燥条件等は特に制限するものではないが、ワニスに使用した溶剤が80重量%以上揮発していることが好ましい。ワニスに塗布される支持体としては、PET等のプラスチックフィルムや金属箔等が挙げられ、ワニス硬化後に支持体を剥離除去する場合は離型性のプラスチックフィルム等が好ましい。また、基板が銅箔等金属箔の場合は、剥離せずに後述する第2の回路層用として引き続き用いることができる。支持体付き絶縁フィルムの絶縁樹脂組成物層を回路板の回路層と接する面側に向け、ラミネート法やプレス装置を用いて回路板に積層する。また必要に応じて絶縁樹脂組成物層を加熱硬化させることも好ましい。

【0065】

この絶縁材料層16A上に第2の導電性パターン(第2の回路)を形成することで多層配線板が製造される。本態様では、グラフトパターン形成に先立って、絶縁材料層16Aに穴を設ける工程を行う。図1(C)に示すように、第1の回路と第2の回路を接続する導電材料層を形成するための穴(ビア)を形成する。

このビアホールの形成手法として特に制限はなく、レーザ法やサンドブラスト法などを用いることができる。

【0066】

次に、絶縁材料層16A上に所望の回路パターンに応じたグラフトパターン18を露光により形成する。〔図1(D)〕

必要に応じてグラフト反応が進行しやすいように、絶縁材料層16A上に重合開始剤を含有するプライマー層16Bを設けることもできる。プライマー層は絶縁材料自体がラジカルを発生する性質を持つ場合には特に必要ではない。

次に、絶縁材料層16A或いはその上に所望により設けられるプライマー層16B上に2重結合を有する化合物を含有するグラフトポリマー前駆体層を設け、パターン状に光を照射する。この照射により絶縁材料層表面もしくはプライマー層表面から発生したラジカルが表面と接する2重結合を有する化合物と反応し、グラフト重合を開始する。光照射後に未照射部分にある未反応の2重結合を有する化合物を水現像で取り除くことにより露光領域のみにグラフトポリマー層18が形成された表面グラフトパターンを得る。

【0067】

本態様においては、グラフトパターンの形成は光などの輻射線の照射により行われる。上記穴を設けた基板表面に重合性モノマーを接触させ、例えば、紫外線、可視光線などによる光照射、線などの電子線照射などにより、所望のパターンにグラフトポリマー層(グラフトパターン)18を形成する。パターン形成に用いる光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビームなどがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。その他の、光源として、炭酸ガスレーザ、窒素レーザ、Arレーザ、He/Neレーザ、He/Cdレーザ、Krレーザ等の気体レーザ、液体(色素)レーザ、ルビーレーザ、Nd/YAGレーザ等の固体レーザ、GaAs/GaAlAs、InGaAsレーザ等の半導体レーザ、KrFレーザ、XeClレーザ、XeFレーザ、ArF、等のエキシマレーザ等を使用

【0068】

次に、グラフトパターン18上に導電性材料を付着させることで第2の導電性パターン20が形成される。その後、前記した方法により、ビアに無電界めっき法により導電性材料を埋め込み、第2の導電性パターン20と第1の導電性パターン12とを電氣的に接続する導電経路22を形成し、2層の配線板が形成される。〔図1(E)〕

ここでは、次にこのパターンおよびビアの内部に同時に導電性材料を前記した手段により付着させるか、もしくは無電界メッキ等の処理により導電性材料層を形成することもできる。

【0069】

10

20

30

40

50

なお、メッキ等の処理により導電性付与を行う場合には、必要に応じてビアの内部を軽く表面粗化処理するのが好ましい場合もある。粗面化液としては、クロム/硫酸粗化液、アルカリ過マンガン酸粗化液、フッ化ナトリウム/クロム/硫酸粗化液、ホウフッ酸粗化液などの酸化性粗化液を用いることができる。粗面化処理としては、例えば、先ず膨潤液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとNaOHとの水溶液を70に加熱して基板を1分間浸漬処理する。次に、粗化液として、KMnOとNaOHとの水溶液を80に加熱して2分間浸漬処理する。引き続き、中和液、例えば塩化第一錫(SnCl₂)の塩酸水溶液に室温で5分間浸漬処理して中和する。粗面化処理後、パラジウムを付着させるめっき触媒付与処理を行う。めっき触媒処理は、塩化パラジウム系のめっき触媒液に浸漬して行われる。次に、無電解めっき液に浸漬してグラフトパターン18(ビアホールをこの工程に先立って形成した場合はビアホール内面を含む)に厚さが0.3~1.5μmの無電解めっき層(導体層)を析出させる。必要により、更に電気めっきを行って必要な厚さとする。無電解めっきに使用する無電解めっき液は、公知の無電解めっき液を使用することができ、特に制限はない。また、電気めっきについても公知の方法によることができ特に制限はない。これらのメッキは銅メッキであることが好ましい。

10

この製造方法により形成された第2の導電パターン20は、ライン/スペースが10μm/10μmである回路パターンであり、形状劣化のない良好な回路形成が可能であることが確認された。

【0070】

その後、さらに3層以上の多層配線板を製造する場合には、前記第2の導電パターン20上に第2の絶縁材料層24を形成し、前記図1(B)~図1(E)の工程を同様に繰り返すことにより〔図1(G)~図1(I)〕、図1(I)に示すような3層の配線を有する多層配線板、さらに、所望により、それ以上の多層配線を有する配線板などを形成することができる。

20

【0071】

なお、本発明にかかる配線板の製造方法では、より好ましくは、第2の回路20、所望により設けられる第3の回路26は、表面平滑な絶縁材料層16A、24上に形成される。この場合、従来技術である粗面化された樹脂基板の表面に形成された無電解めっき金属層と比較して、本発明の多層配線板における第2、第3の回路層はより平滑な基板の上に密着性良好に形成される。そのため、本発明にかかる高精細導電性パターンの製造方法によれば、表面の凹凸による細線の乱れがなく、設計通りの良好な回路形状が得られる。

30

【0072】

また、本発明にかかる配線板の製造方法の一特徴点として、回路形成時の絶縁特性の確保が容易である点が挙げられる。すなわち、従来のセミアディティブ法では、絶縁基板の表面全体に無電解銅めっきや無電解銅めっき触媒を付着させるため、これらの金属が残留しやすいため、得られる配線板上の配線間絶縁性が低下しやすい。しかし、本発明にかかる製造方法では、絶縁基板の表面全体ではなく、配線に必要なパターンにのみ無電解銅めっきや無電解銅めっき触媒を付着させるため、パターン以外の本来絶縁部分に無電解銅めっきや触媒が残留するという上記問題は発生しない。従って、本発明にかかる配線板の製造方法では、基板との密着性に優れ、かつ絶縁性にも優れた高密度回路(配線)の形成が可能となる。

40

【実施例】

【0073】

以下、図1を参照しながら実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明の権利範囲は特に以下の実施例の記載のみに限定されるものではない。

【0074】

〔実施例1〕

絶縁材料層16Aとしては厚み12.5μmのポリイミドフィルム(鐘淵化学株式会社製アピカルHP:絶縁材料層3)を用いた。上記ポリイミドフィルムの表面平滑性は、Rz値で0.8μmであった。このポリイミドの上にプライマー層16Bとして下記の光重

50

合性組成物を1ミクロンの厚みで塗布した。この光重合性組成物はラジカル発生剤を含み、パターン状に照射された光により表面にラジカルを発生させることができる。

【0075】

(光重合性組成物)

- ・アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 4 g
(モル比率80/20、分子量10万)
- ・エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート 4 g
(東亜合成(株)M210)
- ・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1.6 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 1.6 g

10

【0076】

光重合性組成物はロッドバー6番で塗布し、80℃で2分間乾燥させた。次にこの塗布されたフィルムを、400W高圧水銀灯(UVL-400P、理工科学産業(株)製)を使用し、5分間照射し、予備硬化させてプライマー層16Bを形成した。

【0077】

絶縁材料層16Aの下面へ接着層の設置

容量2000mlのガラス製フラスコ内を窒素ガスで置換し、極性溶媒としてのN、N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFと称する)を入れた後に、DMFに1当量のビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン(以下BAPS-Mという)を溶解した。得られた溶液を氷水で冷却しつつ攪拌しながら、1当量の4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)(以下、BPADAという)を加えて重合反応を行い、固形分濃度30重量%のポリアミド酸重合体溶液(以下、ポリアミド酸溶液)を得た。このポリアミド酸溶液を200・180分、665Paの減圧条件下で加熱し、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得た。次いで、この熱可塑性ポリイミド樹脂、ノボラック型のエポキシ樹脂(エピコート1032H60:油化シェル社製)、および4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(以下、4,4'-DDSとする)を、重量比が順に70/30/9になるように混合し、さらに、固形分濃度が20重量%になるようジオキソランに溶解して接着剤溶液を得た。得られた接着剤溶液を、乾燥後の厚みが9μmになるよう絶縁材料層16Aの片面に塗布し、170℃で2分間乾燥して接着層を形成した。

20

30

【0078】

また、厚さ9μmの銅箔が全面に形成されたガラスエポキシ銅張積層板から内層回路板14を作製し、次いで、上記の接着層のついた絶縁材料層16Aを、温度200℃、熱板圧力3MPa、プレス時間2時間、真空条件1KPaの真空プレス条件で内層回路板14に積層し、接着層を硬化した。

次いで、UV-YAGレーザーにより、内層回路板14の電極12の直上に、該電極12に至る内径30μmのビアを形成した。

【0079】

2重結合性化合物の塗布

ビアが形成された基板表面〔図1(C)〕に2重結合性化合物としてアクリル基とカルボキシル基を含むポリマー(P-1、下記合成)を含む水溶液をロッドバー#6で塗布し、100度1分乾燥することで2ミクロン厚のグラフトポリマー前駆体層を設けた。

40

重合性基を有する化合物(グラフト前駆体ポリマーの塗布)

[塗布液組成物1]

- ・側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー(P-1) 3.1 g
- ・水 24.6 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 12.3 g

【0080】

(重合性基を有する化合物;親水性ポリマー(P-1)の合成)

: ポリアクリル酸(平均分子量25,000)18gを、ジメチルアセトアミド(DMA 50

50

C) 300 g に溶解し、そこに、ハイドロキノン 0.41 g と、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 19.4 g と、ジブチルチンジラウレート 0.25 g と、を添加し、65℃、4 時間反応させた。得られたポリマーの酸価は 7.02 meq/g であった。その後、1 mol/l (1 N) の水酸化ナトリウム水溶液でカルボキシル基を中和し、酢酸エチルを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して、側鎖に重合性基を持つ親水性ポリマー 18.4 g (P-1) を得た。

【0081】

露光によるグラフトポリマーパターンの生成

このようにして得られた基板に以下の条件で画像様にエネルギーを付与し、露光部のみにグラフトポリマー層 18 を形成し、グラフトポリマーの生成領域と非生成領域とからなる親/疎水性パターン形成材料 A を得た。

エネルギー付与は、アルゴン雰囲気下で、400 W 高圧水銀灯 (U V L - 400 P、理工科学産業 (株) 製) を使用し、5 分間画像様に照射することにより実施した。光照射後、支持体をイオン交換水でよく洗浄した。

グラフトパターンへの導電性材料の付着

グラフトパターン材料 A を、硝酸パラジウム (和光純薬製) 0.1 質量% の水溶液に 1 時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、下記組成の無電解メッキ浴に 20 分間浸漬し、金属パターン A 20 を作製した。

【0082】

< 無電解メッキ浴成分 >

・ O P C カップ - H T 1 (奥野製薬 (株) 製)	6 m L
・ O P C カップ - H T 2 (奥野製薬 (株) 製)	1.2 m L
・ O P C カップ - H T 3 (奥野製薬 (株) 製)	10 m L
・ 水	83 m L

ついでこの金属パターン A 20 をさらに次の電気めっき浴に漬け、15 分間電気を通ずることにより 15 ミクロン厚の電気めっきされた銅の配線を得た。このときのめっき時の電流密度は 2 A / d m² である。

【0083】

< 電気メッキ浴の組成 >

・ 硫酸銅	38 g
・ 硫酸	95 g
・ 塩酸	1 m L
・ カップ - グリム P C M (メルテックス (株) 製)	3 m L
・ 水	500 g

光学顕微鏡にて得られたパターンを観察したところ、ライン/スペースが 10 μm / 10 μm で直線状であり、且つ、グラフトのない領域ではまったく金属は析出している様子は見られなかった。またさらにグラフトの非存在領域での金属の有無を E P M A により確認したところ、グラフト非存在域では残存金属の存在はまったく認められなかった。

【0084】

さらに、図 1 の配線 12 (電解銅めっき配線) と、第 2 回路層 20 との剥離強度 (J I S 規格 6471) は 20 N / c m であり優れた接着性を有していた。この剥離強度は、耐熱標準加速試験 (ビルドアップ配線板技術標準 J P C A 規格 v e r . 2、150℃、500 時間) 後もほとんど劣化せず、18 N / c m の値をしめした。

【0085】

例えば、無電解銅めっき層上に電解銅めっきを施した場合 (従来例) の剥離強度 (J I S 規格 6471) が 10 N / c m であり、この剥離強度が上記耐熱標準加速試験後には 5 N / c m となることと比較すれば、本発明にかかる配線板の製造方法により、絶縁材料層 16 A と配線 12 や配線 20 との強固な接着性が実現できることが判明した。

【0086】

[実施例 2]

10

20

30

40

50

絶縁材料として厚み12.5 μmのポリイミドフィルム(鐘淵化学株式会社製アピカルHP)を用い、実施例1と同様にブラー層、接着層を設け、第1の回路の上に接着し、ビアを形成した。つぎに、に2重結合性化合物としてアクリル基とカルボキシル基を含むポリマー(P-2、下記合成)を含む水溶液をロッドパー#6で塗布し、100度1分乾燥することで2ミクロン厚のグラフトポリマー前駆体層を設けた。

【0087】

<塗布液の組成>

- ・重合性基含有ポリマー(P-2合成方法は下記に示す) 4.5 g
- ・エタノール 23 g

【0088】

<上記重合性基含有ポリマーの合成方法P-2>

500mlの三口フラスコに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート58.6gを入れ、アセトン250mlを加え、攪拌した。ピリジン39.2g、p-メトキシフェノール0.1gを添加した後に、氷水を入れた氷浴にて冷却した。混合液温度が5以下になった後に、2-プロモイソブタン酸プロミド114.9gを滴下ロートにて3時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外してさらに3時間攪拌した。反応混合液を水750mlに投入し、1時間攪拌した。水混合液を分液ロートを用いて、酢酸エチル500mlで3回抽出した。有機層を1M塩酸500ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液500ml、飽和食塩水500mlで順次洗浄した。有機層に硫酸マグネシウム100gを入れ、脱水乾燥した後、濾過した。溶媒を減圧留去し、モノマーAを120.3g得た。

【0089】

次に、1000ml三口フラスコにN、N-ジメチルアセトアミド40gを入れ、窒素気流下、70まで加熱した。モノマーA12.58g、メタクリル酸27.52g、V-601(和光純薬製)0.921gのN、N-ジメチルアセトアミド40g溶液を、2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、90まで加熱し、更に2時間攪拌した。室温まで、反応溶液を冷却した後、水3.5Lに投入し、高分子化合物を析出させた。析出した高分子化合物を濾取、水で洗浄、乾燥し高分子化合物を30.5g得た。得られた高分子化合物をポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、重量平均分子量を測定した結果、124,000であった。

【0090】

200ml三口フラスコに得られた高分子化合物26.0g、p-メトキシフェノール0.1gを入れ、N、N-ジメチルアセトアミド60g、アセトン60gに溶解し、氷水を入れた氷浴にて冷却した。混合液温度が5以下になった後に、1、8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)60.4gを滴下ロート用いて、1時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外してさらに8時間攪拌した。反応液を濃塩酸17mlを溶解させた水2Lに投入し重合性基含有ポリマーを析出させた。析出した重合性基含有ポリマーP-2を濾取、水で洗浄、乾燥し15.6g得た。

【0091】

つぎに実施例1と同様にグラフト前駆体層を、1.5kW高圧水銀灯を使用して、1分間パターン露光した。その後得られた膜を飽和重曹水にて洗浄し、露光部が親水性に変化したグラフトポリマーパターンが形成されたグラフトパターン材料を得た。

【0092】

パターンへの金粒子の吸着(導電性素材の付着)

下記手法により作製した導電性素材分散液(正電荷Ag分散液)中に、上記グラフトパターンが形成された基板を浸漬し、その後、流水で表面を充分洗浄して、余分なAg分散液を除去し、導電素材がパターン状に付着した導電性パターン材料1を得た。

【0093】

<導電性素材の合成方法>

過塩素酸銀のエタノール溶液(5mM)50mlにビス(1,1-トリメチルアンモニウムデカノイルアミノエチル)ジスルフィド3gを加え、激しく攪拌しながら水素化ホウ

10

20

30

40

50

素ナトリウム溶液（0.4 M）30 ml をゆっくり滴下してイオンを還元し、4 級アンモニウムで被覆された銀粒子の分散液を得た。この銀粒子のサイズを電子顕微鏡で測定したところ、平均粒径は 5 nm であった。

【0094】

このパターンの上にさらに実施例 1 でおこなった電気めっきの条件にて導電性パターンを得た。

光学顕微鏡にて得られたパターンを観察したところ、ライン/スペースが 10 μm / 10 μm で直線状で且つ、グラフトのない領域ではまったく金属は析出している様子は見られなかった。またさらにグラフトの非存在領域での金属の有無を E P M A により確認したところ、グラフト非存在域では残存金属の存在はまったく認められなかった。

10

【0095】

さらに、図 1 の配線 18、20（電解銅めっき配線）と、第 1 回路層 12 との剥離強度（J I S 規格 6 4 7 1）は 22 N / cm であり優れた接着性を有していた。この剥離強度は、耐熱標準加速試験（ビルドアップ配線板技術標準 J P C A 規格 v e r . 2、150、500 時間）後もほとんど劣化せず、20 N / cm の値をしめした。

【0096】

例えば、無電解銅めっき層上に電解銅めっきを施した場合（従来例）の剥離強度（J I S 規格 6 4 7 1）が 10 N / cm であり、この剥離強度が上記耐熱標準加速試験後には 5 N / cm となることと比較すれば、本発明にかかる配線板の製造方法により、絶縁材料層 16 A と第 1 の回路（導電性パターン）12 や第 2 の回路（導電性パターン）20 との強固な接着性が実現できることが判明した。

20

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図 1】（A）～（I）は、本発明の多層配線板の製造方法の一態様を工程順に記載したモデル図である。

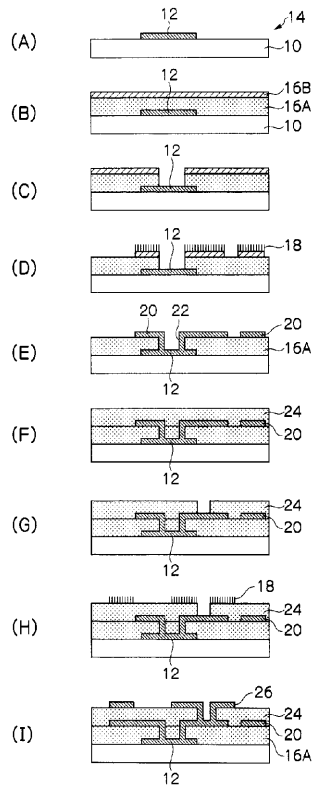
【符号の説明】

【0098】

- 10 絶縁基板
- 12 第 1 の回路層（第 1 の導電性パターン）
- 14 回路板
- 16 A 絶縁材料層
- 18 グラフトポリマー層（グラフトポリマーパターン）
- 20 第 2 の導電性パターン（第 2 の回路）

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 加納 丈嘉

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 5E346 CC03 CC04 CC09 CC10 CC13 CC32 CC41 DD12 DD25 FF13
GG01 HH33