



(21)申請案號：110148725

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H05K1/02 (2006.01)* *H05K3/46 (2006.01)*

(30)優先權：2020/12/25 日本 2020-218001

(71)申請人：日商納美仕有限公司 (日本) NAMICS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：佐藤牧子 SATO, MAKIKO (JP)

(74)代理人：黃耀霆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：8 共 43 頁

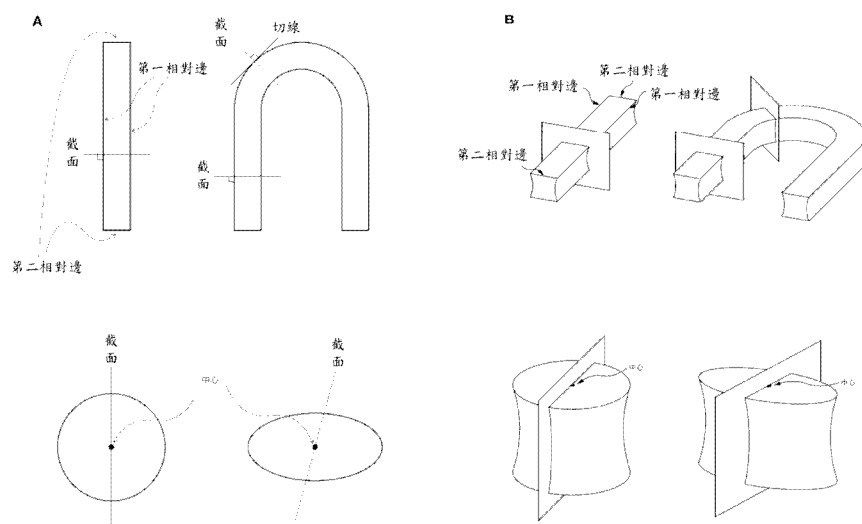
(54)名稱

金屬構件

(57)摘要

本發明之金屬構件係具有上面、下面及側面之金屬構件，該上面與該下面平行，該側面往內側凹。該金屬構件埋入於絕緣體，該金屬構件所包含之金屬的熱膨脹係數可與該絕緣體的熱膨脹係數不同。

指定代表圖：



【 第 1 圖 】



【發明摘要】

【中文發明名稱】 金屬構件

【中文】

本發明之金屬構件係具有上面、下面及側面之金屬構件，該上面與該下面平行，該側面往內側凹。該金屬構件埋入於絕緣體，該金屬構件所包含之金屬的熱膨脹係數可與該絕緣體的熱膨脹係數不同。

【指定代表圖】 第 1 圖

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 金屬構件

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種金屬構件。

【先前技術】

【0002】 隨著電子機器的小型化，由印刷佈線板及電子零件構成之印刷電路板亦有發展佈線的多層化及高密度化。印刷佈線板由於佈線的多層化，已知熱膨脹係數不同之樹脂與導體佈線積層導致產生彎曲，此時產生之應力導致樹脂與銅佈線之間發生剝離，或降伏應力小之樹脂部產生裂痕等問題。為了解決此問題，有重新進行對樹脂層之層結構探討（日本特開 2005-223226 號公報）及探討以樹脂形成之應力緩和層（國際公開第 2020/137339 號公報）。

【0003】 另一方面，關於印刷佈線板與作為電子零件之積體電路的連接，近年來使用銅柱之覆晶連接受到注目。覆晶連接中，印刷佈線板與積體電路之間係被底部填充（underfill）等保護，但已知印刷佈線板之彎曲及印刷佈線板與積體電路之熱膨脹差異使應力亦集中於底部填充部，在與銅柱及印刷佈線板等之間產生剝離，或在底部填充部產生裂痕。為了解決此問題，有熱烈地進行底部填充的探討（日本特開 2010-157753 號公報）。像這樣，各材料、各零件之間熱膨脹係數的不同，使層間的剝離及樹脂的裂痕產生，該等導致連接可靠性的降低。

【0004】 另外，為了高密度化，印刷佈線板的導體佈線之微細化亦有進展。此導體佈線之形成方法可對應所需的佈線寬度，使用 SAP（Semi-Additive Process）、MSAP（Modified Semi-Additive Process）或減成法等。

【0005】 SAP 或 MSAP 中，藉由鍍敷使銅析出於絕緣材料或極薄銅箔上，故由截面觀察時佈線側面呈直線，佈線上面的角為帶有圓弧的長方形。

【0006】 減成法中，以蝕刻液對銅箔溶解佈線圖案以外之非必要部分，藉此形成佈線圖案。具體而言，首先為了得到與塗佈於銅箔之光阻的密著性，對貼附於整面樹脂基材之銅箔表面施予軟性蝕刻及黑化處理等。之後，將光阻塗佈成所需之佈線形狀後，使用氯化鐵溶液、氯化銅溶液、過氧化氫－硫酸系等溶解銅之蝕刻液，溶解未被光阻覆蓋之部分的銅。

【0007】 以蝕刻液溶解銅時，銅及銅氧化物形成銅箔表面，故銅箔由表面以均一的速度溶解。此時越接近銅箔表面則溶解越多，故未溶解而殘留之銅佈線係下部比上部寬，銅佈線的截面形狀形成梯形（日本特開 2010-267891 號公報）。又，梯形的佈線由於底部寬，故若蝕刻不足則銅佈線會短路，為了防止短路而強化蝕刻則佈線上面變得極端地細，以導體電路而言不佳。因此，微細化很困難。為了防止佈線上面窄縮，已有藉由在蝕刻時於電路上面形成蝕刻速率慢之鈷或鎳層，來控制佈線形狀的技術（日本特開 2002-176242 號公報）。

【0008】 銅柱之形成方法的一例係將具有經圖案化之光阻的基板浸漬於電解銅鍍液。藉由銅析出來形成銅柱，故由截面觀察時，側面沿著光組之形狀而呈直線，上面的角為帶有圓弧的長方形。

【發明內容】

【0009】 在此，本發明之目的係提供一種新穎的金屬構件及其製造方法。

【0010】 經本發明的發明人等致力研究，發現一種金屬構件，具有上面、下面及側面，該上面與該下面平行，該側面往內側凹，該金屬構件可緩和應

力，進而完成本發明。

本發明之一實施態樣為一種金屬構件，具有上面、下面及側面，該上面與該下面平行，該側面往內側凹。該側面可為平滑圓弧之形狀。平行於該上面及該下面之截面的面積係可在該上面與該下面之間隔的 40~60%之間的規定部分最小。該規定部分的窄縮率可為 50%以上且 99%以下，亦可為 55%以上且 99%以下。該上面及該下面為四角形的情況下，該上面及該下面各具有第一相對邊及第二相對邊，該第一相對邊的長度係與該第二相對邊的長度相同或比該第二相對邊的長度長，該第一相對邊為平行，垂直於該上面及該下面且於該第一相對邊之直線部分垂直於該直線之截面中的規定比例，或於該第一相對邊之曲線部分與該曲線的切線垂直之截面中的規定比例，或者（2）該上面及該下面為圓形或橢圓形的情況下，垂直於該上面及該下面且包含該上面之中心及該下面之中心的截面中的規定比例，該等比例中，來自該上面之線段的端點，及與該端點位於同一側且係由該線段隔開 2 μm 之直線與來自該側面之線的交點，將該端點及該交點連接的直線與來自該上面之線段所成的角度可為未滿 90°。垂直於該上面及該下面之截面中，將平行於來自該上面之線段的直線與來自該側面之兩條線段的兩個交點連接之線段，可在來自該上面之線段與來自該下面之線段之間隔的 40~60%之間的規定部分最短。該金屬構件可包含銅。

該金屬構件可為銅柱或印刷佈線板用導體。該金屬構件的側面可埋入於樹脂。該金屬構件所包含之金屬的熱膨脹係數可與該樹脂的熱膨脹係數不同。該金屬的熱膨脹係數與該樹脂的熱膨脹係數可相差 0.3 ppm/K 以上。

【0011】 與相關文獻之交互參照：本申請案係基於 2020 年 12 月 25 日申請之日本特許出願 2020-218001 主張優先權，藉由引用該基礎申請案而包含於本說明書。

【圖式簡單說明】**【0012】**

〔第 1 圖〕 本發明之一實施態樣中，具有上面、下面及側面之銅構件的概略圖。（A）為由上面觀察之圖，（B）為立體圖。

〔第 2 圖〕 顯示一般製作印刷佈線板用構件之方法，以及本發明之一實施態樣的製作印刷佈線板用構件之方法。

〔第 3 圖〕 本發明之一實施態樣的導體（各列左）、將導體積層於絕緣體之單面的印刷佈線板用構件（各列中）及將導體積層於絕緣體之雙面的印刷佈線板用構件（各列右）的截面之概略圖。導體為由銅形成的情況下，第一面（1）（本說明書中會稱為上面）具有包含銅以外之金屬的鍍敷皮膜（A～C）。顯示與樹脂基材之熱壓接面即第二面（2）（本說明書中會稱為下面）不具有包含銅以外之金屬的鍍敷皮膜的情況（A）及具有該皮膜的情況（B）。第二面（2）可進行提高密著度之加工（C）。第三面（3）（本說明書中會稱為側面）可維持為由銅形成之佈線，亦可具有銅氧化物層或防鏽層等銅佈線保護層。

〔第 4 圖〕 由本發明之實施例 1～5、比較例 1～5 製作的光阻剝離後，以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察銅佈線之截面影像。僅有比較例 5 為鍍銅後之銅佈線的影像。

〔第 5 圖〕 本發明之實施例中使用之印刷佈線板用構件的概略圖。

〔第 6 圖〕 顯示本發明之實施例中使用印刷佈線板用構件進行之模擬的結果。

〔第 7 圖〕 本發明之實施例中使用之銅柱的概略圖。

〔第 8 圖〕 顯示本發明之實施例中使用銅柱進行之模擬的結果之圖。

【實施方式】

【0013】 以下關於本發明的較佳實施形態，使用附加圖式詳細地說明，但本發明不限定於此。又，根據本說明書的記載，發明所屬技術領域中具有通常知識者係明瞭本發明的目的、特徵、優點及其構思，發明所屬技術領域中具有通常知識者可容易地根據本說明書的記載重現本發明。以下記載之發明的實施形態及具體實施例等，係表示本發明的較佳實施態樣，用於例示及說明，不用以限定本發明。發明所屬技術領域中具有通常知識者係明瞭，在本說明書所揭示之本發明的意圖及範圍內，可基於本說明書的記載進行各種變更及修飾。

【0014】 <金屬構件及其利用>

本發明之一實施形態為具有上面、下面及側面之金屬構件，且為上面與下面平行，至少一個側面往內側凹的金屬構件。側面往內側凹係指例如假想將上面與下面以直線狀連接之側面的情況下，側面比假想上的側面更位於內側，不存在於假想上的側面之外側的狀態。上面及下面的形狀不特別限定，可為三角形、四角形等多角形，亦可為圓形或橢圓形，邊為曲線之多角形亦可。側面基本上為往內側凹的曲面，一部分可為平面，但較佳為形成平滑圓弧之形狀。此金屬構件係：

(1) 上面及下面為四角形的情況下，上面及下面各具有第一相對邊及第二相對邊，第一相對邊的長度係與第二相對邊的長度相同或比第二相對邊的長度長，第一相對邊為平行，垂直於上面及下面且於第一相對邊之直線部分垂直於直線之截面中的規定比例，或於第一相對邊之曲線部分與曲線的切線垂直之截面中的規定比例，或者

(2) 上面及下面為圓形或橢圓形的情況下，垂直於上面及下面且包含上

面之中心及下面之中心的截面中的規定比例，該等比例中，來自上面之線段的端點，及與該端點位於同一側且係由該線段隔開 $2\text{ }\mu\text{m}$ 之直線與來自側面之線的交點，將該端點及該交點連接的直線與來自上面之線段所成的角度為未滿 90° 。此外，本說明書中，「平行」或「垂直」不僅包含完全的平行或垂直，亦包含由完全的平行或垂直至 $\pm 10^\circ$ 。又，只要有 4 個角，則即使邊為曲線亦稱為「四角形」，其四角形中，若上邊的角之間的直線距離比下邊的角之間的直線距離長，稱為「梯形」。

上述截面的寬度係可在上面與下面之間隔的 40～60%之間的規定部分最狹窄，較佳為在 45～55%之間的規定部分最狹窄。又，此比例係表示使上面與下面之間隔為 100%時的由上面起算之距離的比例。上述規定部分的窄縮率（＝〔上述規定部分的寬度／上面及下面之中較短者的寬度〕 $\times 100$ （%））可為 25%以上且 99%以下，或可為 40%以上且 99%以下，又可為 55%以上且 98%以下。此窄縮率係在上述規定部分到達最大。

【0015】 上面及下面為四角形的情況下，金屬構件可為印刷佈線板的銅佈線等結構物的一部分。例如，將整體之銅佈線切出上面及下面為四角形之部分亦可。亦即，結構物的一部分具有本說明書規定之結構即可。上面及下面各具有第一相對邊及第二相對邊。上面的第一相對邊係上面與側面交叉而形成之線，下面的第一相對邊係下面與側面交叉而形成之線。

【0016】 第一相對邊只要為平行即可，可分別為直線或曲線。垂直於上面及下面且與垂直於第一相對邊之截面的規定比例中，將平行於來自上面之線段的直線與來自側面之兩條線段的兩個交點連接之線段較佳為往內側凹的形狀，並且，較佳為來自上面之線段與來自下面之線段之間隔的 40～60%之間的規定部分最狹窄，更佳為在 45～55%之間的規定部分最狹窄。又，此比例係表示使來自上面之線段與來自下面之線段之間隔為 100%時的由來自上

面之線段起算之距離的比例。又，例如上邊或下邊為約 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \text{mm}$ 的情況下，該邊與金屬寬度之最小部的長度差較佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上，又較佳為 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上，又更佳為 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上，再較佳為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上，再更佳為 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上，又較佳為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上，又更佳為 $2.6\ \mu\text{m}$ 以上。

【0017】此截面中，像這樣在金屬的中部之寬度最窄的形狀中，來自上面之線段的端點，及與該端點位於同一側且係由該線段隔開 $2\ \mu\text{m}$ 之直線與來自側面之線的交點，將該端點及該交點連接的直線與來自上面之線段所成的角度為未滿 90° ，較佳為未滿 80° ，更佳為未滿 70° ，又較佳為未滿 60° ，又更佳為未滿 50° ，再較佳為未滿 40° 。

【0018】上面及下面為圓形或橢圓形的情況下，垂直於上面且包含上面之中心及下面之中心的截面的規定比例中，來自上面之線段的端點，及與該端點位於同一側且係由該線段隔開 $2\ \mu\text{m}$ 之直線與來自側面之線的交點，將該端點及該交點連接的直線與來自上面之線段所成的角度為未滿 90° ，較佳為未滿 80° ，更佳為未滿 70° ，又較佳為未滿 60° ，又更佳為未滿 50° ，再較佳為未滿 40° 。

【0019】又，該等截面中，來自下面之線段的長度相對於來自上面之線段的長度之比例不特別限定，較佳為小於 1.4，更佳為小於 1.2，又較佳為小於 1.0。此數值越大則截面之梯形形狀的底部越寬，越不是適合應力緩和的形狀。又，印刷佈線板的情況下，難以進行佈線的微細化，銅柱的情況下，難以進行窄間隙化。

【0020】金屬構件可不包含層結構，可為一種或數種金屬或合金均一地分布於整體之結構，該金屬或合金可舉例如銅、銀、鉑、鎳、鉛、不鏽鋼等。或者，金屬構件亦可由層結構形成，例如，金屬構件可包含第一層及第二層，在此情況下，第一層及第二層係由下側依序積層第一層及第二層。在此，第

一層及第二層分別包含第一金屬及第二金屬，或者由第一金屬及第二金屬形成。第一金屬及第二金屬均可舉例如銅、銀、鉑、鎳、鉛、不鏽鋼等作為其金屬或合金。

【0021】 金屬構件的側面較佳係埋入於樹脂。此係因應力緩和效果會增大。上面及／或底面亦可埋入於樹脂。樹脂的種類不特別限定，可為熱塑性樹脂或熱固性樹脂，可舉例如聚苯醚(PPE)、環氧樹脂、聚氧二甲苯(PPO)、聚苯噁唑(PBO)、聚四氟乙烯(PTFE)、液晶聚合物(LCP)、亞磷酸三苯酯(TPPI)、氟樹脂、聚醚醯亞胺、聚醚醯酮、聚環烯烴、雙馬來醯亞胺樹脂、低電容率聚醯亞胺、氰酸樹脂或該等之混合樹脂。在此情況下，金屬構件所包含之金屬的熱膨脹係數較佳為與樹脂的熱膨脹係數不同，更佳為相差0.3 ppm/K 以上。此係因熱膨脹係數的差異越大，則應力緩和效果越大。像這樣，本發明之金屬構件的形狀係對樹脂的應力緩和有效，可抑制金屬構件與樹脂之剝離。

【0022】 <1>印刷佈線板用導體

印刷佈線板用導體中，第一層所包含的金屬可以是作為印刷佈線板之佈線來使用的金屬，可舉例如銅、銀、鉑等，較佳為銅。銅的純度越高越好，較佳為99.9質量%以上之純金屬。該銅可為韌煉銅、去氧銅、無氧銅，較佳為含氧量0.0005質量%以下之無氧銅。銅構件包含銅的情況下，較佳為包含於第一層，在此情況下，第二層較佳為包含銅以外之金屬或由銅以外之金屬形成。第二層包含的金屬不特別限定，可包含選自由錫、銀、鋅、鋁、鈦、鈹、鉻、鐵、鈷、鎳、鈮、金及鉑組成之群組中至少一種之金屬。特別是為了賦予耐酸性及耐熱性，較佳包含耐酸性及耐熱性比銅高之金屬，例如鎳、鈮、金及鉑。第二導體層較佳係存在於導體的下面。

【0023】 第一金屬包含銅或由銅形成的情況下，在其上面的一部分或全

部，或者下面的一部分或全部可設置包含銅氧化物之層。此銅氧化物包含氧化銅（ CuO ）及／或氧化亞銅（ Cu_2O ）。此包含銅氧化物之層係可藉由將導體表面進行氧化處理來形成。藉由此氧化處理，導體表面被粗化，故可提升與光阻之密著力。氧化處理後，可使用溶解劑調整被氧化之導體表面的凸部的形狀。又，可藉由還原劑將此包含銅氧化物之層的表面進行還原處理。純銅的電阻率為 $1.7 \times 10^{-8} (\Omega \text{m})$ ，相較於此，氧化銅的電阻率為 $1 \sim 10 (\Omega \text{m})$ ，氧化亞銅的電阻率為 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 (\Omega \text{m})$ ，故以氧化處理形成的包含銅氧化物之層的導電性比純銅低。

【0024】 第二層的附著量不特別限定，較佳為 $0.5 \sim 9.0 \text{ mg/dm}^2$ 、更佳為 $0.89 \sim 8.9 \text{ mg/dm}^2$ 。以蝕刻法製造的情況下，若第二層太厚則難以被蝕刻，故佈線形成性惡化，若太薄則蝕刻速率會與第一層幾乎相同，故平行於上面及底面之截面形狀係對應於側面之線段為直線的梯形。因形成如此之梯形，應力緩和效果減小，且難以進行微細佈線化。又，第二層為磁性體的情況下，若太厚則磁性的影響增大，故不利於作為導體。此外，第二層的附著量係例如將第二層以酸性溶液溶解，藉由 ICP 分析測定金屬量，將其測定量除以結構體的平面觀察面積來算出。第二層之表面的 $L^*a^*b^*$ 色系中的明度 L^* 之值較佳為未滿 60、未滿 55、未滿 50、未滿 45、未滿 40、未滿 35、未滿 30、未滿 25 或未滿 20，此值越小則越能抑制曝光光線反射。

【0025】 在第二層的上側之表面，較佳為不產生表面的氧化或變質導致之脆弱層（Weak Boundary Layer：WBL）。此係因為若形成脆弱層，則與光阻層之密著性降低。容易產生脆弱層的程度可用例如表面的耐熱性來評價。耐熱性係例如可由加熱處理時的第二層的上側之表面的顏色變化來評價。顏色變化小的情況下，不易產生脆弱層，可得到光阻層的良好密著性。耐熱性的程度不特別限定，較佳為例如於 225°C 熱處理 30 分鐘，比較熱處理前後之

表面的顏色時，表面的顏色變化（ ΔE^*_{ab} ）較佳為 10 以下、5 以下、3 以下、2 以下或 1 以下。

【0026】第一層來自銅箔的情況下，第二層之表面的最大高度粗度（ R_z ）較佳為 1.0 μm 以下、0.9 μm 以下或 0.8 μm 以下，且較佳為 0.1 μm 以上、0.2 μm 以上或 0.3 μm 以上。又， R_z 係表示基準長度 l 中，輪廓曲線（ $y=Z(x)$ ）的峰高 Z_p 之最大值與谷深 Z_v 之最大值的和。此 R_z 係可根據 JIS B 0601:2001（基於國際標準 ISO13565-1）規定之方法算出。

【0027】第一層之凸部的數量係可在例如用聚焦離子束（FIB）製作之銅箔的截面以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察的影像（倍率為 50000 倍）中計算，每 3.8 μm 中高度為 50 nm 以上之凸部，較佳為平均 9 個以上，更佳為 19 個以上，又較佳為 20 個以上。若為 8 個以下，則與光阻之密著性降低。

【0028】第一層來自銅箔的情況下，第二層之表面的粗度曲線參數的平均長度（ R_{Sm} ）較佳為 750 nm 以下、700 nm 以下、650 nm 以下、600 nm 以下、550 nm 以下、450 nm 以下或 350 nm 以下，且較佳為 100 nm 以上、200 nm 以上或 300 nm 以上。 R_{Sm} 表示一個基準長度（ l_r ）之粗度曲線所包含的一個週期量的凹凸產生的長度（即輪廓曲線參數的長度： $X_{s1} \sim X_{sm}$ ）之平均，用下述式子算出。

【0029】式 1：

$$R_{Sm} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_{si}$$

在此，算數平均粗度（ R_a ）的 10% 作為凹凸的最小高度，基準長度（ l_r ）的 1% 作為最小長度以定義一個週期量的凹凸。

【0030】算數平均粗度（ R_a ）係表示基準長度 l 中，以下式表示之輪廓曲線（ $y=Z(x)$ ）中 $Z(x)$ （即峰高及谷深）之絕對值的平均值。

【0031】 式 2：

$$Ra = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |Z(x)| dx$$

舉例如，RSm 可根據「利用原子力顯微鏡之精密陶瓷薄膜的表面粗度測定方法（JIS R 1683:2007）」來測定並算出。並且，包含此印刷佈線板用導體及積層於該導體之底面的絕緣體之印刷佈線板用構件亦為本發明之一實施態樣。此外，印刷佈線板用構件可為本發明之一實施態樣即用於印刷佈線板的構件，亦可構成印刷佈線板的一部分。

【0032】 <2> 印刷佈線板用構件

本發明之一實施態樣的印刷佈線板用構件包含上述印刷佈線板用導體及積層於導體之底面的絕緣體。此導體包含對應於第一層之第一導體層及對應於第二層之第二導體層，第一導體層及第二導體層係由絕緣體側依序以第一導體層及第二導體層之順序來積層，第一導體相較於第二導體，具有藉由形成導體之蝕刻方法被快速去除的特性。

【0033】 導體可為電解金屬箔或壓延金屬箔等一片金屬箔，亦可積層有數個金屬箔。金屬箔的厚度不特別限定，較佳為 0.1 μm 以上且 100 μm 以下，更佳為 0.5 μm 以上且 50 μm 以下。又，金屬箔包含板狀的金屬，在此情況下，厚度可為 1 mm 以上、2 mm 以上或 10 mm 以上，且可為 10 cm 以下、5 cm 以下或 2.5 cm 以下。

【0034】 絕緣體可包含含浸樹脂之片狀樹脂基材（亦稱為預浸體），亦可由包含含浸樹脂之片狀樹脂基材構成。印刷佈線板用構件係可藉由在絕緣體的單面或雙面貼附金屬箔來製作。印刷佈線板用構件可為三層或兩層，三層主要用於 TAB（tape-automated bonding）法封裝，係以接著劑將金屬箔及樹脂基材貼合（即金屬層、接著劑層及樹脂層），兩層用於 COF（chip on film）

法封裝，不使用接著劑（即金屬層及樹脂層）。又，可於紙或玻璃等基材重疊樹脂基材並熱壓接來作為絕緣體使用，在此情況下，係於與基材相反之面貼附銅。此外，導體為銅的情況下，此印刷佈線板用構件被稱為貼銅積層板（Copper Clad Laminate: CCL）。

【0035】樹脂基材包含之樹脂不特別限定，可為熱塑性樹脂或熱固性樹脂，較佳為聚苯醚（PPE）、環氧樹脂、聚氧二甲苯（PPO）、聚苯噁唑（PBO）、聚四氟乙烯（PTFE）、液晶聚合物（LCP）、亞磷酸三苯酯（TPPI）、氟樹脂、聚醚醯亞胺、聚醚醯酮、聚環烯烴、雙馬來醯亞胺樹脂、低電容率聚醯亞胺、氰酸樹脂或該等之混合樹脂。樹脂基材可另包含無機填充物或玻璃纖維。

【0036】樹脂基材的厚度不特別限定，較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \text{mm}$ 以下。

【0037】導體除了底面以外，亦可在其包含側面及上面之周圍亦具有絕緣體。在此情況下，絕緣體可為含浸樹脂之片狀的樹脂基材（亦稱為預浸體），可為含浸樹脂之片狀的樹脂基材，亦可為阻焊劑或錫膏（solder paste）等用於印刷基板之絕緣材料。

【0038】近年來，印刷佈線板係高密度化或為以數個層形成佈線之構造，故絕緣體與導體之間，或在層間容易發生熱膨脹差異導致之剝離或在絕緣體產生裂痕。此係因熱膨脹差異使應力集中於特定部位，但藉由使導體形成為此形狀，可使應力由降伏應力小之絕緣體移動至導體，可抑制如此之破損。

【0039】特別是導體的熱膨脹係數與絕緣體的熱膨脹係數不同的情況下，由於加熱時膨脹率各有不同，在導體與絕緣體之間會產生應變，故可特別期待此導體之形狀產生的應力緩和效果。例如，該差異較佳為 $0.1\ \text{ppm/K}$ 以上，更佳為 $0.2\ \text{ppm/K}$ 以上，又較佳為 $0.3\ \text{ppm/K}$ 以上。此熱膨脹係數不同之

絕緣體，拉伸彈性係數較佳為 0.5 GPa 以上，更佳為 1.0 GPa 以上，又較佳為 3.0 GPa 以上，又更佳為 10 GPa 以上。又，印刷佈線板中，佈線具有由三個以上之層形成的形狀的情況下，例如在加熱的情況下容易在層間產生應變，故可特別期待此佈線之形狀產生的應力緩和效果。此外，應力會在縱向、橫向中任一個以上的熱膨脹係數不同的情況下產生，故絕緣體的熱膨脹係數係縱向、橫向之熱膨脹係數的任一個以上與金屬的熱膨脹係數不同即可。又，較大的應力係發生在 T_g 以下，故熱膨脹係數較佳係使用 T_g 以下之數值。

<3> 半導體晶片連接用構件

本說明書揭示之金屬構件的一個利用方法係銅柱等半導體晶片連接用構件。半導體晶片連接用構件的形狀不特別限定，例如，上面及下面可為多角形，亦可為圓形或橢圓形，較佳為四角形或圓形。前者的情況下銅柱為四角柱，後者的情況下銅柱為圓柱。大小亦不特別限定，高度較佳為 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ ，最大寬度（四角柱的情況下）或最大直徑（圓柱或橢圓柱的情況下）較佳為 $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{ mm}$ 。

【0040】 例如銅柱用於半導體晶片連接的情況下，銅柱的熱膨脹係數與底部填充的熱膨脹係數之差較佳為 0.1 ppm/K 以上，更佳為 0.2 ppm/K 以上，又較佳為 0.3 ppm/K 以上。像這樣熱膨脹係數不同的絕緣體，拉伸彈性係數較佳為 0.5 GPa 以上，更佳為 1.0 GPa 以上，又較佳為 3.0 GPa 以上，又更佳為 10 GPa 以上。此外，應力會在縱向、橫向中任一個以上的熱膨脹係數不同的情況下產生，故絕緣體的熱膨脹係數係縱向、橫向之熱膨脹係數的任一個以上與金屬的熱膨脹係數不同即可。又，較大的應力係發生在 T_g 以下，故熱膨脹係數較佳係使用 T_g 以下之數值。

【0041】 <金屬構件的製造方法>

本說明書揭示之金屬構件的製造方法不特別限定，可使用用於鑄造金屬

之習知方法。

【0042】 <1> 銅佈線的製造方法

金屬構件如上述地由第一導體及第二導體此兩層形成的情況下，可使用以下方法。亦即，進行在包含第一導體之導體箔的表面形成第二導體層的第一步驟；在與導體箔的形成有第二導體層的面為相反側之面積層絕緣層的第二步驟；在導體箔的形成有第二導體層之面形成光阻層的第三步驟；將形成有光阻層之導體箔蝕刻處理的第四步驟；及由經蝕刻處理之導體箔去除光阻層的第五步驟。導體的周圍亦以絕緣體覆蓋的情況下，可任意進行以絕緣材料將導體的周圍部覆蓋的第六步驟。以下以銅佈線為例，詳細地說明製造方法。

【0043】 首先，進行第一步驟前，可用氧化劑氧化銅箔表面，形成包含銅氧化物之層，並於表面形成微細的凹凸。氧化處理可為單面處理或雙面處理。此氧化步驟之前不需要軟性蝕刻或蝕刻等粗化處理步驟，但亦可進行。又，在氧化處理前亦可進行脫脂處理步驟、藉由將自然氧化膜去除以使表面均一化之酸洗步驟、在酸洗後防止酸被帶入氧化步驟的鹼處理步驟。鹼處理的方法不特別限定，較佳可用 0.1～10 g/L 之鹼性水溶液，更佳可用 1～2 g/L 之鹼性水溶液，鹼性水溶液例如氫氧化鈉水溶液，於 30～50 °C 處理 0.5～2 分鐘程度即可。

【0044】 氧化劑不特別限定，例如可使用亞氯酸鈉、次氯酸鈉、氯酸鉀、過氯酸鉀、過氯酸鉀等水溶液。氧化劑中可添加各種添加劑（例如磷酸三鈉十二水合物這樣的磷酸鹽）或表面活性分子。表面活性分子可舉例如紫質、紫質大環、擴張紫質、縮環紫質、紫質直鏈聚合物、紫質夾心配位錯合物、紫質陣列、矽烷、四有機基-矽烷、胺基乙基-胺基丙基-三甲氧基矽烷、(3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、(1-[3-(三甲氧基矽基)丙基]尿素) (1-[3-

(Trimethoxysilyl)propyl]urea)、(3-胺基丙基)三乙氧基矽烷、(3-環氧丙基氧丙基)三甲氧基矽烷、(3-氯丙基)三甲氧基矽烷、(3-環氧丙基氧丙基)三甲氧基矽烷、二甲基二氯矽烷、3-(三甲氧基矽基)丙基甲基丙烯酸酯、乙基三乙醯氧基矽烷、三乙氧基(異丁基)矽烷、三乙氧基(辛基)矽烷、參(2-甲氧基乙氧基)(乙烯基)矽烷、氯三甲基矽烷、甲基三氯矽烷、四氯化矽、四乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、氯三乙氧基矽烷、乙烯基-三甲氧基矽烷、胺、糖等。

【0045】 氧化反應條件不特別限定，氧化用藥液的液溫較佳為 40～95℃，更佳為 45～80℃。反應時間較佳為 0.5～30 分，更佳為 1～10 分。

【0046】 進行此氧化步驟後，可用溶解劑將包含銅氧化物之層部分地溶解。

【0047】 此溶解步驟使用之溶解劑不特別限定，較佳為螯合劑，特別是生物分解性螯合劑，可舉例如乙二胺四乙酸、二羥乙基甘胺酸、L-麩胺酸二乙酸四鈉、乙二胺-N,N'-二琥珀酸、3-羥基-2,2'-亞胺基二琥珀酸鈉、甲基甘胺酸二乙酸三鈉、天門冬胺酸二乙酸四鈉、N-(2-羥基乙基)亞胺基二乙酸二鈉、葡萄糖酸鈉等。

【0048】 溶解用藥液的 pH 值不特別限定，較佳為鹼性，更佳為 pH8～10.5，又較佳為 pH9.0～10.5，又更佳為 pH9.8～10.2。

【0049】 又，進行氧化步驟後，可使用還原劑將形成之包含銅氧化物之層所包含的銅氧化物部分地還原。此還原步驟使用之還原劑可舉例如二甲基胺硼烷 (DMAB)、乙硼烷、硼氫化鈉、聯氨等。

【0050】 接著在第一步驟中，對形成有包含銅氧化物之層的銅箔形成第二導體層。第二導體層係例如可藉由在第一導體層的表面進行鍍敷處理，作為鍍敷皮膜而形成。鍍敷的方法不特別限定，可舉例如電鍍、無電解鍍、化成處理、濺鍍等真空蒸鍍等，較佳為形成均一的薄鍍敷皮膜，故以電鍍為佳。

【0051】 在經氧化處理之銅箔表面藉由電鍍形成第二層的情況下，首先表面的氧化銅被還原，形成氧化亞銅或純銅時使用電荷，因此，至形成鍍敷為止會產生時間的延遲，之後形成第二層之金屬開始析出。其電荷量係因鍍敷液種類或銅氧化物量而不同，例如對銅構件施加鍍敷的情況下，為了使其厚度形成於較佳範圍，較佳係給予所電鍍處理之銅構件的每 dm^2 面積 15 C 以上且 75 C 以下之電荷，更佳係給予 25 C 以上且 65 C 以下之電荷。藉由鍍敷處理，以氧化處理形成之氧化銅的一部分被還原成銅，包含銅氧化物之層的導電性提升，形成結構體之導電體的銅，與同為導電體之包含銅以外之金屬的層之間可導通。

【0052】 確認導通的方法不特別限定，例如相對於包含銅以外之金屬的層之平面觀察面積 $4\ \mu\text{m}^2$ ，於形成結構體之導電體的銅，與同為導電體之包含銅以外之金屬的層之間，施加-0.5 V 電壓時的原子力顯微鏡（AFM）之電流影像中，電流值為-60 nA 以下之區域為包含銅以外之金屬的鍍敷皮膜之平面觀察面積的 2.5%以上、5%以上或 10%以上時，可判斷為形成結構體之導電體的銅，與同為導電體之包含銅以外之金屬的層之間導通。或者，使用結構體形成佈線圖案，製造印刷佈線板用構件時，在包含銅以外之金屬的層上安裝電子零件並作為電子電路發揮作用時，即可判斷為形成結構體之導電體的銅，與同為導電體之包含銅以外之金屬的層之間導通。

【0053】 在不損害本發明之技術特徵的範圍內，可對該等步驟製造的導體進行使用矽烷耦合劑等之耦合處理或分子接合處理、使用苯并三唑類等之防鏽處理。

【0054】 接著，第二步驟係在與導體箔的形成有第二導體層的面為相反側之面積層絕緣層。絕緣層包含樹脂基材或由樹脂基材形成的情況下，可藉由例如將樹脂基材熱壓接於導體箔來積層絕緣層。熱壓接之條件係可使用各

基材製造商推薦的條件（例如溫度、壓力、時間）。

【0055】 各基材製造商推薦的條件例如可考量以下條件。

【0056】 1) 樹脂基材包含環氧樹脂，或由環氧樹脂形成的情況下，較佳係在 50 °C ~ 300 °C 之溫度施加 0 ~ 20 MPa 之壓力 1 分鐘 ~ 5 小時，藉此將複合銅構件熱壓接於樹脂基材。

【0057】 例如，

1-1) 樹脂基材為 R-1551 (Panasonic 股份有限公司製) 的情況下，於 1 MPa 之壓力下加熱，到達 100 °C 後於該溫度維持 5 ~ 10 分鐘，之後於 3.3 MPa 之壓力下進一步加熱，到達 170 ~ 180 °C 後於該溫度維持 50 分鐘，以進行熱壓接。

1-2) 樹脂基材為 R-1410A (Panasonic 股份有限公司製) 的情況下，於 1 MPa 之壓力下加熱，到達 130 °C 後於該溫度維持 10 分鐘，之後於 2.9 MPa 之壓力下進一步加熱，到達 200 °C 後於該溫度維持 70 分鐘，以進行熱壓接。

1-3) 樹脂基材為 EM-285 (EMC 製) 的情況下，於 0.4 MPa 之壓力下加熱，到達 100 °C 後，提升壓力至 2.4 ~ 2.9 MPa 再進一步加熱，到達 195 °C 後於該溫度維持 50 分鐘，以進行熱壓接。

1-4) 樹脂基材為 GX13 (味之素製) 的情況下，於 1.0 MPa 之壓力下加熱，於 180 °C 維持 60 分鐘以進行熱壓接。

【0058】 2) 樹脂基材包含 PPE 樹脂，或由 PPE 樹脂形成的情況下，較佳係在 50 °C ~ 350 °C 之溫度施加 0 ~ 20 MPa 之壓力 1 分鐘 ~ 5 小時，藉此將複合銅構件熱壓接於樹脂基材。

【0059】 例如，

2-1) 樹脂基材為 R5620 (Panasonic 股份有限公司製) 的情況下，一邊於 0.5 MPa 之壓力下加熱至 100 °C 一邊熱壓接後，提升溫度及壓力，於 2.0 ~

3.0 MPa、200～210 °C 維持 120 分鐘以進一步熱壓接。

2-2) 樹脂基材為 R5670 (Panasonic 股份有限公司製) 的情況下，一邊於 0.49 MPa 之壓力下加熱至 110 °C 一邊熱壓接後，提升溫度及壓力，於 2.94 MPa、210 °C 維持 120 分鐘以進一步熱壓接。

2-3) 樹脂基材為 R5680 (Panasonic 股份有限公司製) 的情況下，一邊於 0.5 MPa 之壓力下加熱至 110 °C 一邊熱壓接後，提升溫度及壓力，於 3.0～4.0 MPa、195 °C 維持 75 分鐘以進一步熱壓接。

2-4) 樹脂基材為 N-22 (Nelco 製) 的情況下，一邊以 1.6～2.3 MPa 加壓一邊加熱，於 177 °C 維持 30 分鐘後，進一步加熱，於 216 °C 維持 60 分鐘以進行熱壓接。

【0060】 3) 樹脂基材包含 PTFE 樹脂，或由 PTFE 樹脂形成的情況下，較佳係在 50 °C～400 °C 之溫度施加 0～20 MPa 之壓力 1 分鐘～5 小時，藉此將銅構件熱壓接於樹脂基材。

【0061】 例如，

3-1) 樹脂基材為 NX9255 (Park Electrochemical 製) 的情況下，一邊以 0.69 MPa 加壓一邊加熱至 260 °C，提升壓力至 1.03～1.72 MPa 並加熱至 385 °C，於 385 °C 維持 10 分鐘以進行熱壓接。

3-2) 樹脂基材為 RO3003 (Rogers 製) 的情況下，壓製開始 50 分鐘 (約 220 °C) 以後，加壓至 2.4 MPa，於 371 °C 維持 30～60 分鐘以進行熱壓接。

【0062】 在此，樹脂基材與銅箔之密著性高為佳。密著性可基於 90°剝離測試 (日本工業規格 (JIS) C5016「可撓性印刷佈線板試驗方法」；對應國際規格 IEC249-1:1982、IEC326-2:1990)，作為剝離強度來測定。樹脂基材與銅箔之間的剝離強度不特別限定，較佳為 0.40 kgf/cm 以上、0.50 kgf/cm 以上或 0.60 kgf/cm 以上。

【0063】 接著，第三步驟係於形成有第二導體層之面形成光阻層。

【0064】 光阻層可包含藉由感光而硬化或溶解之材料，較佳用乾膜光阻（DFR）、正型液狀光阻或負型液狀光阻形成，但不特別限定。

【0065】 DFR 較佳包含有助於薄膜形成性之黏合劑聚合物（包含鹼性顯影型及溶劑顯影型）以及藉由 UV 照射產生光聚合反應之單體（例如丙烯酸酯系或甲基丙烯酸酯系單體）與光聚合起始劑。為了形成 DFR，較佳使用具有覆蓋薄膜／光阻／載體薄膜之三層結構的乾膜。藉由一邊剝離覆蓋薄膜一邊將光阻熱壓接於結構體並積層，積層後剝離載體薄膜，可在結構體形成光阻層即 DFR。

【0066】 正型液狀光阻、負型液狀光阻可舉例如可溶於有機溶劑之酚醛樹脂（Novolak）等。關於液狀光阻，可藉由在結構體表面塗佈後乾燥來形成光阻層。

【0067】 光阻層的厚度不特別限定，較佳為 $5\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 。

【0068】 如上述地形成光阻層的第二導體層之表面的 R_z 較佳為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.9\ \mu\text{m}$ 以下或 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下，且較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上或 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上。又，形成光阻層的第二導體層之表面的 RS_m 較佳為 $750\ \text{nm}$ 以下、 $700\ \text{nm}$ 以下、 $650\ \text{nm}$ 以下、 $600\ \text{nm}$ 以下、 $550\ \text{nm}$ 以下、 $450\ \text{nm}$ 以下或 $350\ \text{nm}$ 以下，且較佳為 $100\ \text{nm}$ 以上、 $200\ \text{nm}$ 以上或 $300\ \text{nm}$ 以上。

【0069】 第一層之凸部的數量係例如將用聚焦離子束（FIB）製作之銅箔的截面以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察的影像（倍率為 50000 倍）中，每 $3.8\ \mu\text{m}$ 中高度為 $50\ \text{nm}$ 以上之凸部較佳為平均 9 個以上，更佳為 19 個以上，又較佳為 29 個以上。

【0070】 該等表面粗度及凸部的數量係有關光阻層之密著性。 R_z 若太小或凸部的數量太少則與光阻層之密著性不足，若太大則蝕刻處理後的光阻

難以去除。另一方面， R_{Sm} 若太大則與光阻層之密著性不足，若太小則蝕刻處理後的光阻難以去除。例如，僅有鈷或鎳層的情況下，表面粗度小且凸部的數量少，故與乾膜之密著性弱，蝕刻液侵入鈷或鎳層與乾膜之界面，電路上面亦進行蝕刻。

【0071】 第二導體表面與光阻之密著性弱的情況下，由於蝕刻液侵入導體表面與光阻之間，因此導體上部形成帶有圓弧的形狀，導體上部的寬度變細，故導體的截面形狀形成梯形，佈線上部寬度與佈線下部寬度之差增大。亦即，此係表示來自下面之線段的長度相對於來自上面之線段的長度之比例增大，蝕刻因子（etch factor）變小。又，來自上面之線段的端點，及與該端點位於同一側且係由線段隔開 $2\ \mu\text{m}$ 之直線與來自側面之線的交點，將該端點及該交點連接的直線與來自上面之線段所成的角度為 90° 以上。

【0072】 形成光阻層之方法中，首先使光阻附著於第二導體層的整體表面。具體而言，可舉例如使用乾膜且一邊加熱光阻一邊貼附之方法，或者將正型液狀光阻或負型液狀光阻於室溫塗佈並乾燥之方法等。

【0073】 通常在形成光阻層前，為了增加密著性而可進行軟性蝕刻處理，但本發明之方法中，不進行軟性蝕刻處理亦可得到充分的密著性。又，軟性蝕刻處理可舉例如拋光輪（buff roll）研磨、刷磨（scrubbing）、噴射研磨（jet scrubbing）、化學研磨及該等之組合。化學研磨的方法可舉例如含浸於包含硫酸及過氧化氫之水溶液、包含氯化銅之水溶液、包含過硫酸鹽之水溶液、包含苯并三唑之有機溶劑或包含過錳酸之水溶液等。

【0074】 接著，藉由對光阻層照光後顯影，去除不需要的光阻。光阻藉由感光而硬化的情況下，係沿著佈線圖案照光，光阻藉由感光而溶解的情況下，係對佈線圖案以外的部分照光。

【0075】 照射之光的波長及照射量係在使光阻層所包含的樹脂硬化或

溶解的範圍即可。乾膜的情況下，較佳為波長 100 nm～500 nm 的光。液狀光阻的情況下，較佳為波長 10 nm～900 nm 的光。光的照射量不特別限定，較佳為 1～1000 mJ/cm² 的照射量，更佳為 10～1000 mJ/cm² 的照射量，又較佳為 100～1000 mJ/cm² 的照射量。

【0076】 之後藉由顯影去除佈線圖案不需要的光阻。光阻所包含的黏合劑聚合物為鹼性顯影型的情況下，較佳係進行鹼處理，但不特別限定。鹼處理較佳係於 25 °C～35 °C，在 0.5%～1.5% 之碳酸鈉水溶液浸漬最小顯影時間的 1.5 倍～2.5 倍後水洗。

【0077】 接著，第四步驟係將形成有光阻層之銅箔蝕刻處理。

【0078】 藉由光阻保護佈線圖案後，藉由蝕刻溶解未被光阻層保護的銅箔之部分。蝕刻條件不特別限定，較佳為酸處理，例如於 20 °C～60 °C，浸漬於過氧化氫／鹽酸混合液、過氧化氫／硫酸混合液、20%～50% 之氯化銅或氯化鐵水溶液等後水洗，藉此，未被光阻層保護的銅箔之部分溶解，被光阻層保護的銅箔之部分殘留形成銅佈線。

【0079】 在此，相當於第一導體之銅箔具有比相當於第二導體之鍍敷皮膜更快被蝕刻方法去除之特性。亦即，藉由酸處理，銅箔比鍍敷皮膜更快溶解。結果使得經蝕刻處理後的導體，其截面不形成梯形，而是形成在上下方向之中央部分往內側凹的四角形。

【0080】 接著，第五步驟係由經蝕刻處理之導體箔去除光阻層。去除方法不特別限定，光阻所包含的黏合劑聚合物為鹼性顯影型的情況下，較佳於 40 °C～60 °C 的 1～5% 之氫氧化鈉水溶液含浸 180 秒以內、120 秒以內或 90 秒以內，藉此去除光阻層後水洗。

【0081】 去除光阻後的形成有鍍敷層之表面的 Rz 較佳為 1.0 μm 以下、0.9 μm 以下或 0.8 μm 以下，且較佳為 0.1 μm 以上、0.2 μm 以上或 0.3 μm 以

上。

【0082】 又，去除光阻後的形成有鍍敷層之表面的 RSm 較佳為 750 nm 以下、700 nm 以下、650 nm 以下、600 nm 以下、550 nm 以下、450 nm 以下或 350 nm 以下，且較佳為 100 nm 以上、200 nm 以上或 300 nm 以上。

【0083】 去除光阻後的形成有鍍敷皮膜之表面的 Rz 及 RSm 藉由設為上述範圍，可得到與另積層之樹脂基材及阻焊劑等之密著性。

【0084】 去除光阻之前或之後，可在藉由蝕刻形成之銅佈線的由銅構成的側面（例如第 2 圖的第三面為例示）另進行形成銅氧化物層之處理、黑化處理、防鏽處理或／及耦合處理，來形成銅佈線保護層。或者，可進行將由銅構成的側面粗化之處理。該等處理較佳係不影響銅佈線的包含銅以外之金屬的鍍敷皮膜及其表面的粗度、以及由銅構成的佈線與包含銅以外之金屬的鍍敷皮膜之間的導通。

【0085】 去除光阻之後，在不損傷佈線形狀的程度內，可去除鍍敷皮膜，同時將包含銅氧化物之層的一部分或全部去除。之後，可另進行藉由銅鍍使佈線高度增高之處理、形成銅氧化物層之處理、黑化處理、防鏽處理或／及耦合處理來形成銅佈線保護層。或者，可將側面進行粗化處理。該等處理較佳係不影響銅佈線的包含銅以外之金屬的鍍敷皮膜及其表面的粗度、以及由銅構成的佈線與包含銅以外之金屬的鍍敷皮膜之間的導通。

【0086】 如此製造之銅佈線係如上述，形成上面與下面平行，側面為往內側凹之形狀。又，上面及下面各具有第一相對邊及第二相對邊，第一相對邊的長度係與第二相對邊的長度相同或比第二相對邊的長度長，第一相對邊為平行，垂直於上面且於第一相對邊之直線部分垂直於該直線之截面中的規定比例，或於第一相對邊之曲線部分與該曲線的切線垂直之截面中的規定比例，該等比例中，來自上面之線段的端點，及與該端點位於同一側且係由線

段隔開 2 μm 之直線與來自側面之線的交點，將該端點及該交點連接的直線與來自上面之線段所成的角度為未滿 90°之形狀。

【0087】 可任意地進行第六步驟，係以絕緣體覆蓋佈線上之周圍。此絕緣體可為預浸體或絕緣片（內層佈線），亦可為阻焊劑或錫膏（外層佈線），只要是熱膨脹係數與銅不同的絕緣體則可發揮應力緩和之效果。

【0088】 例如，去除光阻後，為了保護電路，可將形成絕緣膜之墨水即阻焊劑塗佈。在此情況下，除了裝接有電子零件的部分以外，較佳係塗佈阻焊劑。

【0089】 阻焊劑可舉例如 1）曝光並將未硬化部分以稀鹼顯影液顯影，藉此可形成微細圖案之鹼性顯影型阻焊劑；2）以網版印刷法印刷圖案，照射 UV 光（紫外線）藉此硬化之類型的 UV 硬化型阻焊劑；及 3）以網版印刷法印刷圖案，藉由加熱而硬化之類型的阻焊劑即熱硬化型阻焊劑。

【0090】 對於未經阻焊劑處理之部分的形成有鍍敷皮膜之表面，可進行焊接處理。藉由此處理，可抑制形成電路之金屬的自然氧化，提升安裝電子零件時的焊接效率。

【0091】 之後，可進一步焊接電子零件，藉此製造印刷電路板。

【0092】 或者，去除光阻後，可在形成有鍍敷皮膜之表面熱壓接樹脂基材，並在其上設置銅佈線，藉此製作由數個佈線層形成之多層電路基板。熱壓接之條件係可使用各基材製造商推薦的條件（例如溫度、壓力、時間）。

【0093】 使用如此製造之印刷佈線板用構件，可製造印刷佈線板（Printed Wiring Board：PWB），另將電子零件焊接而可製造印刷電路板（Printed Circuit Board：PCB）。

【0094】 <2>銅柱的製造方法

銅柱可用習知之金屬鑄造方法來製造，亦可與上述之印刷佈線板用構件

同樣地製造。首先，具有在銅的表面形成銅氧化物之層的步驟；在銅的形成有銅氧化物之層的面形成光阻層的步驟；將形成有光阻層之銅蝕刻處理的步驟；及由經蝕刻處理之銅去除光阻層的步驟。各步驟的詳細內容比照印刷佈線板用構件。接著，在半導體晶片的電極上或端子銷的端面塗佈錫膏（SnAg 膏等），配置使銅柱接觸半導體晶片的電極後，將錫膏回焊（reflow），藉此可裝接銅微小端子銷。或者，在形成光阻層前裝接於半導體晶片，之後蝕刻，藉此可在維持裝接之狀態下來調整形態。

實施例：

【0095】 <實施例 1> 印刷佈線板用導體之製造及結構

1. 銅箔之處理

實施例 1～5 及比較例 3～4 中，使用銅箔（DR-WS，厚度：18 μm ）（古河電工股份有限公司製）。積層乾膜 AK3021（旭化成股份有限公司製）之面為非光澤面（與相反面比較時為粗糙之面）。比較例 1 及 2 中，使用將厚度 18 μm 之 H-VLP 銅箔積層於預浸體 R5680J（厚度 100 μm ）之兩面者。積層乾膜 AK3021（旭化成股份有限公司製）之面為光澤面（與相反面比較時為平坦之面）。又，比較例 5 中，藉由 SAP 法（半加成法）形成銅佈線。

【0096】 （1）氧化處理

實施例 1～5 及比較例 3 中，將銅箔於 73℃ 浸漬於氧化劑（亞氯酸鈉 45 g/L；氫氧化鈉 12 g/L；KBM-403（3-環氧丙基氧丙基三甲氧基矽烷；信越 Silicone 公司製）2 g/L）1.75 分鐘，對銅箔之兩面進行氧化處理。將銅箔在氧化處理後水洗並乾燥。

【0097】 （2）電鍍處理

實施例 1～5 及比較例 3、4 中，之後使用鎳電鍍液（硫酸鎳 240 g/L；氯化鎳 45 g/L；檸檬酸三鈉 20 g/L）於 50℃ 以電流密度 0.5 A/dm² 之條件進行

銅箔之兩面的電鍍。實施例 1 通電 30 秒，實施例 2 通電 39 秒，實施例 3 通電 56 秒，實施例 4 通電 91 秒，實施例 5 通電 109 秒，比較例 3 通電 26 秒，比較例 4 通電 87 秒。將銅箔在電鍍處理後水洗並乾燥。

【0098】 關於實施例及比較例之銅箔，分別以相同條件製作數個測試片。

(3) 經處理之銅箔的評價

測定以下數值，於第 1 表顯示評價結果。

(3-1) Rz

對於實施例 1~5 及比較例 1~5 之箔片的貼附乾膜之面（密著面）及其背面（非密著面），由使用共軛焦掃描式電子顯微鏡 OPTELICS H1200（Lasertec 股份有限公司製）之觀察結果製作輪廓曲線，藉由 JIS B 0601:2001 規定之方法算出 Rz。測定條件為掃描寬度 100 μm 、掃描類型為 Area、光源為藍光、Cut-off 值為 1/5。接物鏡 x100、目鏡 x14、數位變焦 x1、Z 間距設為 10 nm，取得 3 個位置之資料，Rz 為 3 個位置之平均值。

(3-2) 凸部的數量

第一層之凸部的數量係將用聚焦離子束（FIB）製作之銅箔的截面以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察的影像（倍率為 50000 倍）中，計算每 3.8 μm 中高度為 50 nm 以上之凸部的數量。

(3-3) 鍍敷附著量

對實施例 1~5 及比較例 4 之銅片，測定密著面於垂直方向之平均厚度。首先，將銅片溶解於 12%硝酸，將所得之液體使用 ICP 發射光譜裝置 5100 SVDV ICP-OES（Agilent Technologies 公司製）分析並測定金屬的濃度，藉由考慮金屬密度、金屬層的表面積來算出每單位面積的附著量。

【0099】 2.印刷佈線板用構件之製造

(1) 樹脂基材之熱壓接

對實施例 1~5 及比較例 1~4 之銅片的非密著面，積層預浸體 R5680KJ (Panasonic 股份有限公司製，厚度 100 μm)，用真空高壓壓製機，於加壓壓力 2.9 MPa、溫度 210 $^{\circ}\text{C}$ 、加壓時間 120 分鐘之條件熱壓接。

【0100】 (2) 軟性蝕刻處理

對於將比較例 1、2 之樹脂基材熱壓接後的銅片的密著面，塗佈過氧化氫 1.8%；硫酸 5%之水溶液，於 25 $^{\circ}\text{C}$ 處理 43 秒，藉此進行軟性蝕刻處理。將銅片在蝕刻處理後水洗並乾燥。

【0101】 (3) 貼附乾膜

對於經 (1) 及 (2) 之處理後的銅片，將乾膜 AK3021 (旭化成股份有限公司製) 以滾輪溫度 105 $^{\circ}\text{C}$ 、運送速度 0.4 m/min 作貼附。

【0102】 (4) 製造銅佈線

對貼附有乾膜的各銅片，曝光並顯影使銅線形成 $L/S=20/20\ \mu\text{m}$ 且長度為 5 cm。顯影後，使用鹽酸 1.3 mol/L；過氧化氫 31.6 mol/L 之水溶液，以於 45 $^{\circ}\text{C}$ 、1.82 m/min 之速率條件進行銅片之蝕刻處理，形成銅線。之後，浸漬於 40 $^{\circ}\text{C}$ 之 3%氫氧化鈉水溶液，去除銅線上殘留的 DFR。又，比較例 5 中，藉由 SAP (Semi-Additive Process) 法形成佈線。實施例及比較例之銅線的 SEM 截面影像係如第 4 圖所示 (左：3000 倍，右：12000 倍)。此外，比較例 1、2 至此係進行相同處理，故僅顯示比較例 1。

【0103】 (5) $\Phi 50$ 點 (dot) 剝離數量 (與 DFR 之密著性)

對於積層體，曝光並顯影以形成 64 個 $\Phi 50\ \mu\text{m}$ 之點狀 DFR。顯影後，使用鹽酸 1.3 mol/L；過氧化氫 31.6 mol/L 之水溶液，以於 45 $^{\circ}\text{C}$ 、1.82 m/min 之速率條件進行蝕刻處理。蝕刻處理後，以 CCD 攝影機計算未被蝕刻而殘留的點之個數。若 DFR 未充分密著，則曝光顯影後 DFR 剝離，蝕刻處理後產

生點的脫落。

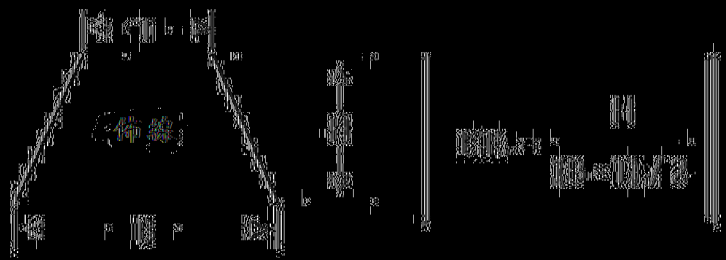
〔0104〕 (6) 銅線之截面形狀的評價

去除 DFR 後，對於所得到之銅線，由銅線的 SEM 截面影像測量第 1 表所示之數值。佈線上部之角的內角係如下述地測定。首先，在銅線的 SEM 截面影像（3000 倍、12000 倍）中，拉出由來自上面之線段隔開 2 μm 之直線，找出與來自側面之線的交點。以直線連接來自上面之線段的端點及與該端點位於同一側之交點，測定與來自上面之線段所成的角度，作為佈線上部之角的內角。此外，確認到佈線上部的左角、右角為相同角度。

〔0105〕 佈線寬度之最小部係在 SEM 截面影像（3000 倍）中，最小部位在由佈線上部起算 2 μm 以內的情況作為佈線上部，最小部位在由佈線下部起算 2 μm 以內的情況作為佈線下部，位在其餘位置的情況作為佈線中部。又，最小部的長度係藉由 SEM 影像計算。

〔0106〕 佈線上邊係佈線的最上邊，以及佈線下邊係佈線的最下邊，測定該等的長度，上邊之最小部係由上述上邊至最小部的長度差，上邊為最小部時為 0。又，佈線中部為最小部的情況下，此數值越大則表示越往內側間。

〔0107〕 蝕刻因子係用以下式子算出。



蝕刻因子 (E.F.) 計算式

〔0108〕 3.結果

第 1 表

	實施例
--	-----

			1	2	3	4	5
銅片	密著面鎳量	mg/dm ²	0.89	1.78	3.56	7.12	8.90
	密著面 Rz	μm	0.86	0.86	0.81	0.72	0.67
	非密著面 Rz	μm	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
	密著面凸部的數量	個	58	52	48	29	19
	Φ50μm 點剝離數 (DFR)	個	0	0	2	0	3
導體佈線	佈線上部左角之角度	°	61	69	78	60	45
	上邊	μm	20.2	20.8	22.6	21.1	18.9
	下邊	μm	27.5	25.8	26.5	20.8	18.8
	高度	μm	18.0	16.5	16.8	17.9	18.0
	E.F.		4.9	6.7	8.5	-92.3	-239.7
	下邊－上邊	μm	7.4	4.9	3.9	-0.4	-0.2
	下邊／上邊		1.37	1.24	1.17	0.98	0.99
	佈線寬度之最小部	位置	中部	中部	中部	中部	中部
		μm	19.8	19.8	20.0	11.7	11.7
	上邊－最小部	μm	0.37	1.04	2.61	9.47	7.27
	最小部／上邊		98	95	88	55	62

			比較例				
			1	2	3	4	5
銅片	密著面鎳量	mg/dm ²	—	—	0.45	8.90	—
	密著面 Rz	μm	0.91	0.91	0.91	0.52	—
	非密著面 Rz	μm	0.81	0.81	0.33	0.33	—
	密著面凸部的數量	個	8	8	55	3	6
	Φ50μm 點剝離數 (DFR)	個	11	11	18	15	—
導體佈線	佈線上部左角之角度	°	110	110	99	96	97
	上邊	μm	19.9	19.9	20.7	19.2	28.5
	下邊	μm	28.7	28.7	32.1	29.6	31.6
	高度	μm	15.6	15.6	17.3	17.3	22.1
	E.F.		3.5	3.5	3.0	3.3	14.6
	下邊－上邊	μm	8.8	8.8	11.5	10.5	3.0
	下邊／上邊		1.44	1.44	1.55	1.55	1.11
	佈線寬度之最小部	位置	上面	上面	上面	上面	上面
		μm	19.9	19.9	20.7	19.2	28.5
	上邊－最小部	μm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	最小部／上邊		100	100	100	101	100

【0109】 比較例 1、2 中，佈線上部左角所成的角度比 90°大，來自下面之線段的長度相對於來自上面之線段的長度之比例較大，形成梯形之形狀，推測係由於未形成第二層，故蝕刻由佈線上部進展。比較例 3 中蝕刻由佈線

上部進展而形成梯形之形狀。推測係因第二層的厚度不足。比較例 4 中蝕刻亦由佈線上部進展，佈線上部左角所成的角度比 90° 大，且下邊／上邊之數值亦較大，佈線形狀為梯形。第二層的量與實施例 5 相同，但推測係因佈線上部與 DFR 之密著性低。比較例 6 由於以 SAP 形成，故佈線上部左角所成的角度比 90° 大。並且如後所述地，所有比較例的佈線寬度之最小部為上面，佈線形狀未往內側凹，故對樹脂基材之應力大，無應力緩和效果。

【0110】 另一方面，實施例係由第 1 表及第 4 圖可知，銅線的截面中，佈線上部左角所成的角度未滿 90° ，來自下面之線段的長度相對於來自上面之線段的長度之比例為 1.37 以下，係較小，佈線形成性優異，佈線寬度之最小部為中部，佈線形狀往內側凹，上邊長度－最小部的寬度為 0.4 以上，窄縮率（＝最小部的寬度／上邊的寬度）為 98% 以下。

【0111】 第一層中每 $3.8\ \mu\text{m}$ 中高度為 50 nm 以上之凸部的數量，於實施例均為 19 個以上。又， $\Phi 50$ 點剝離數量於實施例中為 3 個以下，係較小，任一個結果均顯示實施例中與 DFR 之高密著性。

【0112】 又，佈線寬度亦即將平行於來自上面之線段的直線與來自側面之兩條線段的兩個交點連接之線段的長度，達到最小的位置在中部時，即為幾乎與該等線段位於幾乎等距離的情況。

【0113】 <實施例 2> 應力緩和效果之確認

1. 印刷佈線板用構件的情況

（1）印刷佈線板用構件的製造

實施例 2 中，為了確認應力緩和效果，印刷佈線板用構件係使用與模擬模型（第 5 圖）相同構造者。本實施例中，對銅構件的側面進行與 1－（1）相同的氧化處理。比較例 2、5 係進行黑化處理。黑化處理係使用 Meltex 製 Enplate，以溫度 80°C 、處理時間 6 分 20 秒之條件進行。之後，分別於上下

積層樹脂及銅箔，在最外層的佈線形成後對內層部的佈線（對應於第 5 圖中由上起算第二段之銅佈線／樹脂層）進行評價。銅構件係使用熱膨脹係數為 16.8 ppm/K 者，樹脂構件係使用 T_g 以下之熱膨脹係數為 16.5 ppm/K 及 30 ppm/K 兩種。評價結果如第 2 表所示。

【0114】（2）剝離測試

對（1）所製作之樣品，進行 3000 次循環之 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 分鐘、 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 分鐘的循環作為熱循環測試。以 SEM 觀察 3000 次循環後的佈線截面，確認佈線與基材有無剝離。

【0115】（3）模擬

模擬係使用泛用的有限元素法分析軟體「ANSYS mechanical Ver.19.2」（ANSYS 公司），以 CAD 將印刷佈線基板模型化並分析。分析方法係將銅作為彈性體，將樹脂部作為黏彈性體，輸入溫度及時間依存性之物性值，進行樹脂由硬化溫度降至低溫時的黏彈性應力分析，得到材料間的熱膨脹係數差產生的應變及應力。結果如第 6 圖所示。又，所得之應力值係如第 2 表所示。

【0116】 2.銅柱的情況：模擬分析模型係如第 7 圖所示。將由銅柱及焊料構成之結構物以等間隔設置來作為印刷佈線板（圖中之下部）及矽晶片（圖中之上部）的連接部，在該等的間隙使用底部填充作為補強材料。改變銅柱的形狀來實施模擬。銅柱係使用熱膨脹係數為 16.8 ppm/K 者，底部填充經實測值係使用 T_g 以下之熱膨脹係數為 31 ppm/K 者。

【0117】 模擬係使用與上述相同的軟體，由截面之 SEM 測量銅形狀，以 CAD 模型化並分析。分析方法係將銅作為彈性體，將樹脂部作為黏彈性體，輸入溫度及時間依存性之物性值，進行樹脂由硬化溫度降至低溫時的黏彈性應力分析，輸出材料間的熱膨脹係數差產生的應變及應力。結果如第 8 圖

所示。又，所得之應力及應變、彎曲之值係如第 2 表所示。

【0118】 3.結果

第 2 表

		樹脂物性		評價項目		實施例				
		熱膨脹係數	拉伸彈性係數							
		ppm/K	GPa			1	2	3	4	5
印刷佈線板用構件	實驗值	16.5	23.6	3μm 以上之剝離	起始	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離
					測試後	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離
				剝離強度(起始)	kgf/cm	0.64	0.71	0.73	0.68	0.62
		30	5.3	3μm 以上之剝離	起始	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離
					測試後	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離
				剝離強度(起始)	kgf/cm	0.63	0.65	0.64	0.62	0.57
	模擬	16.5	23.6	樹脂等效應力	MPa	—	—	49.8	—	48.9
銅柱	模擬	31	11.25	晶粒彎曲	%	—	—	-66.7	—	-66.6
				焊料應變	MPa	—	—	0.24	—	0.22
				底部填充等效應力	MPa	—	—	138.6	—	140.7
				銅柱拉伸應力	MPa	—	—	863	—	1488

		樹脂物性		評價項目		比較例				
		熱膨脹係數	拉伸彈性係數							
		ppm/K	GPa			1	2	3	4	5
印刷佈線板用構件	實驗值	16.5	23.6	3μm 以上之剝離	起始	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離
					測試後	有剝離	有剝離	有剝離	有剝離	有剝離
				剝離強度(起始)	kgf/cm	0.31	0.69	0.55	0.28	—
		30	5.3	3μm 以上之剝離	起始	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離	無剝離
					測試後	有剝離	有剝離	有剝離	有剝離	有剝離
				剝離強度(起始)	kgf/cm	0.28	0.69	0.61	0.34	—
	模擬	16.5	23.6	樹脂等效應力	MPa	—	51.5	51.6	—	51.4
銅柱	模擬	31	11.25	晶粒彎曲	%	—	—	—	—	-67
				焊料應變	MPa	—	—	—	—	0.25
				底部填充等效應力	MPa	—	—	—	—	150.8
				銅柱拉伸應力	MPa	—	—	—	—	748

【0119】 由第 2 表可知，起始的剝離強度差異不大，但實施例 1~5 在熱循環測試後未產生剝離，而比較例產生剝離。

【0120】 第 6 圖顯示印刷佈線板用構件的模擬結果。顏色越淺表示等效應力越小，顏色越深表示等效應力越大。A、銅佈線之圖為由模擬分析結果僅挑出銅佈線部分之圖，B、樹脂之圖為僅挑出樹脂部分之圖。

【0121】 樹脂（B）中，實施例之佈線形狀的淡色部較多，等效應力較小。另一方面，比較例係在線狀具有深色部，等效應力較大。銅佈線（A）中，實施例的深色部較比較例多。此係顯示實施例的情況下，減輕降伏應力較小之樹脂部的應力，將所減輕的應力轉移至降伏應力較大之銅佈線。

【0122】 第 8 圖顯示銅柱的模擬結果。與第 6 圖同樣地，顏色越淺表示等效應力越小，顏色越深表示等效應力越大。A、焊料之圖為由模擬分析結果僅挑出焊料部分之圖，B、銅柱之圖同樣地為僅挑出銅柱的部分，C、底部填充之圖僅挑出底部填充之圖。

【0123】 實施例中，焊料應變較比較例低，底部填充等效應力低，銅柱的拉伸應力反而較大。此係顯示藉由實施例的銅柱形狀，減輕焊料應變及底部填充的應力，將所減輕的應力轉移至銅柱。

【0124】 由模擬結果可知，實施例不產生剝離，推測係因實施例之形狀中，基材的應力轉移至降伏應力較大之銅佈線。像這樣，藉由將金屬構件形成本實施例之形狀，可緩和在金屬構件側產生的應力。

【符號說明】

【0125】

- 1:第一面
- 2:第二面
- 3:第三面

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種金屬構件，具有上面、下面及側面，該上面與該下面平行，該側面往內側凹。

【請求項 2】 如請求項 1 之金屬構件，其中，該側面為平滑圓弧之形狀。

【請求項 3】 如請求項 1 或 2 之金屬構件，其中，窄縮率係在該上面與該下面之間隔的 40~60%之間的規定部分最大。

【請求項 4】 如請求項 3 之金屬構件，其中，該規定部分的窄縮率為 50%以上且 99%以下。

【請求項 5】 如請求項 3 之金屬構件，其中，該規定部分的窄縮率為 55%以上且 99%以下。

【請求項 6】 如請求項 1 至 5 中任一項之金屬構件，其中，（1）該上面及該下面為四角形的情況下，該上面及該下面各具有第一相對邊及第二相對邊，該第一相對邊的長度係與該第二相對邊的長度相同或比該第二相對邊的長度長，該第一相對邊為平行，垂直於該上面及該下面且於該第一相對邊之直線部分垂直於該直線之截面中的規定比例，或於該第一相對邊之曲線部分與該曲線的切線垂直之截面中的規定比例，或者（2）該上面及該下面為圓形或橢圓形的情況下，垂直於該上面及該下面且包含該上面之中心及該下面之中心的截面中的規定比例，

該等比例中，來自該上面之線段的端點，及與該端點位於同一側且係由該線段隔開 2 μm 之直線與來自該側面之線的交點，將該端點及該交點連接的直線與來自該上面之線段所成的角度為未滿 90°。

【請求項 7】 如請求項 6 之金屬構件，其中，垂直於該上面及該下面之截面中，將平行於來自該上面之線段的直線與來自該側面之兩條線段的兩個交點連接之線段，在來自該上面之線段與來自該下面之線段之間隔的 40~60%

之間的規定部分最短。

【請求項 8】 如請求項 1 至 7 中任一項之金屬構件，其中，該金屬構件包含銅。

【請求項 9】 如請求項 8 之金屬構件，其中，該金屬構件為銅柱。

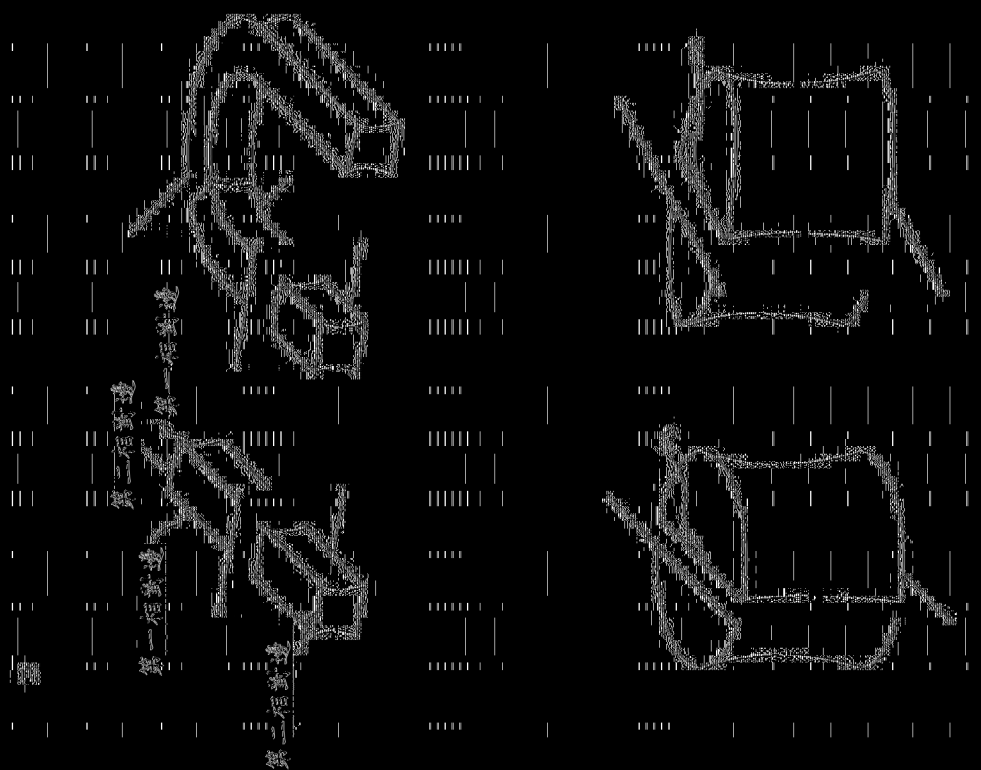
【請求項 10】 如請求項 8 之金屬構件，其中，該金屬構件為印刷佈線板用導體。

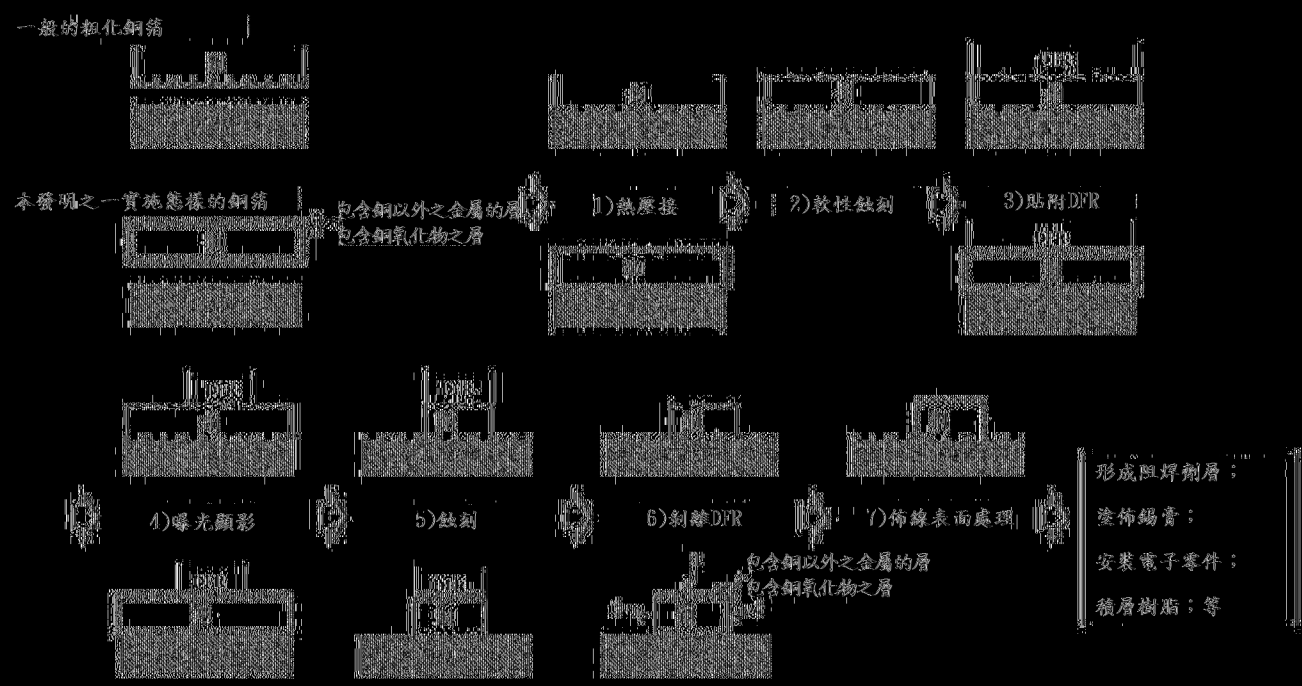
【請求項 11】 如請求項 1 至 10 中任一項之金屬構件，其中，該側面係埋入於樹脂。

【請求項 12】 如請求項 11 之金屬構件，其中，該金屬構件所包含之金屬的熱膨脹係數與該樹脂的熱膨脹係數不同。

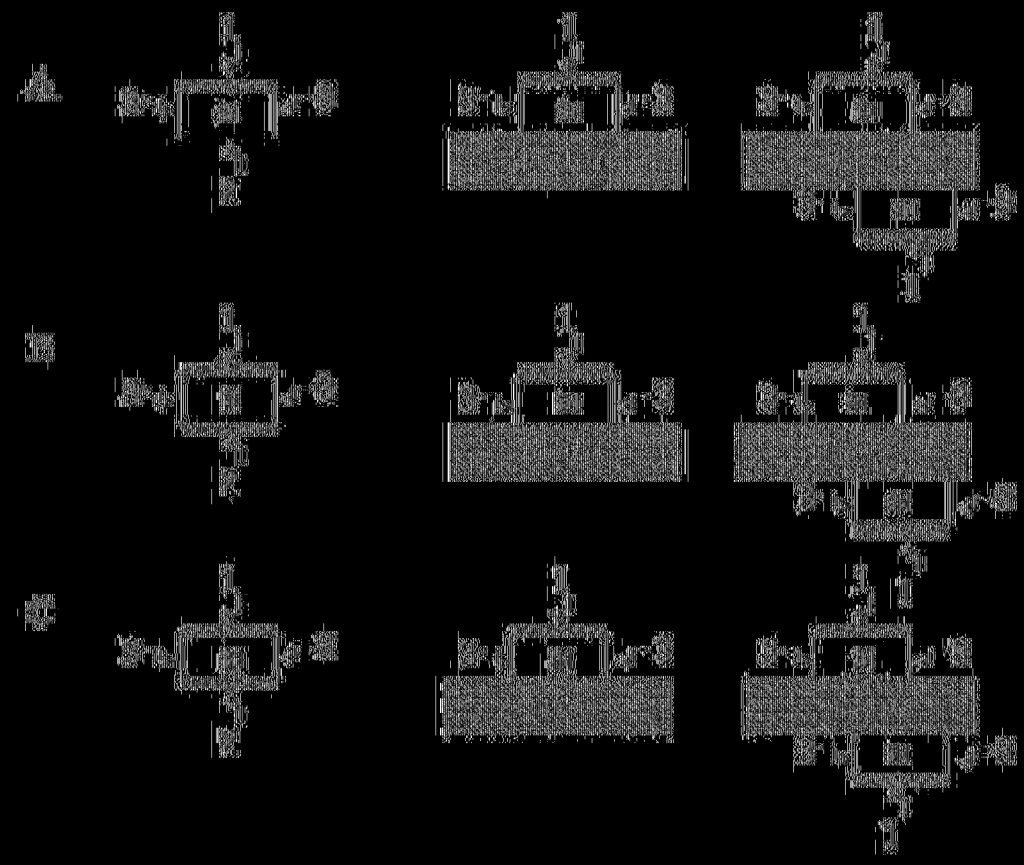
【請求項 13】 如請求項 12 之金屬構件，其中，該金屬的熱膨脹係數與該樹脂的熱膨脹係數相差 0.3 ppm/K 以上。

發明

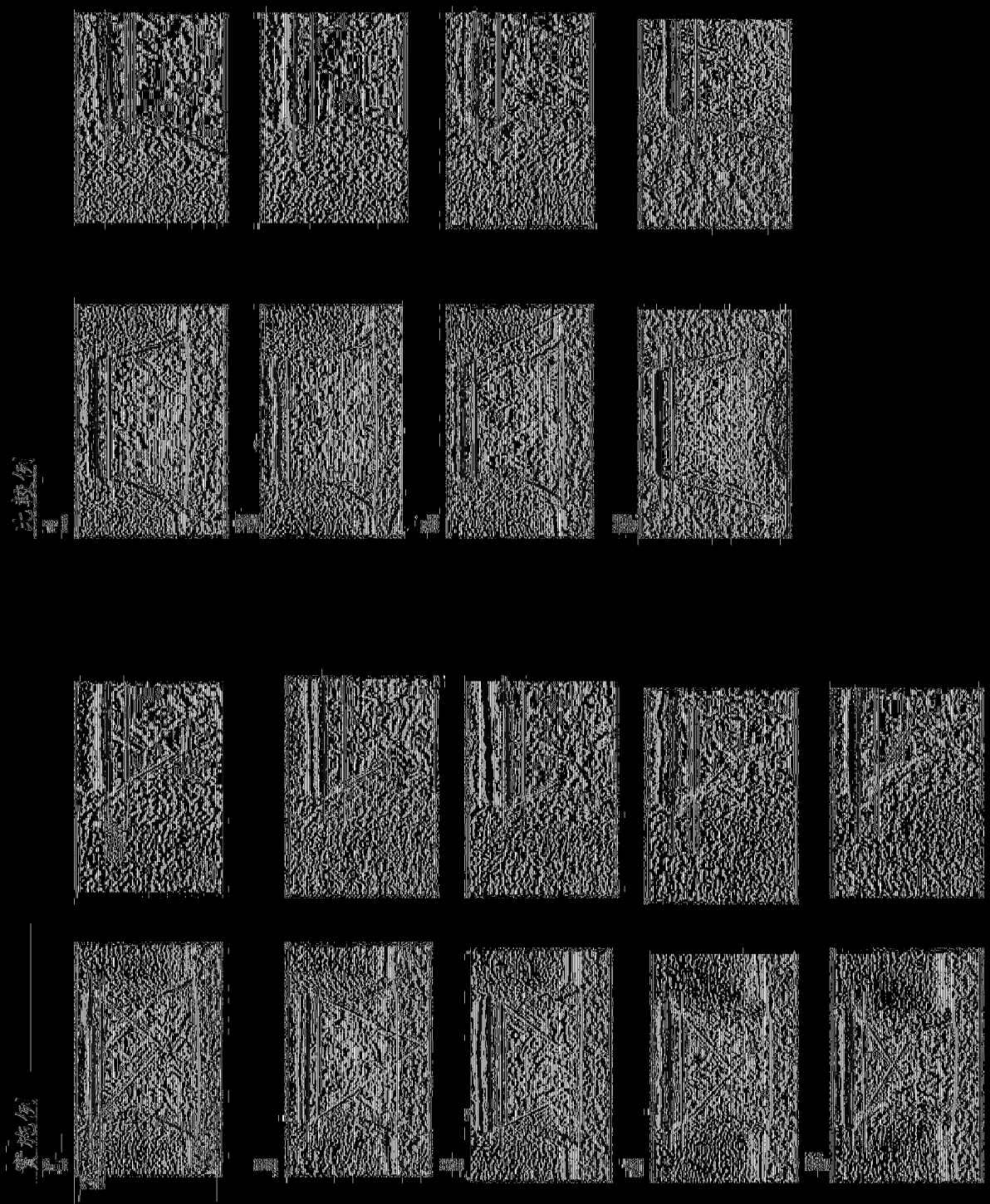




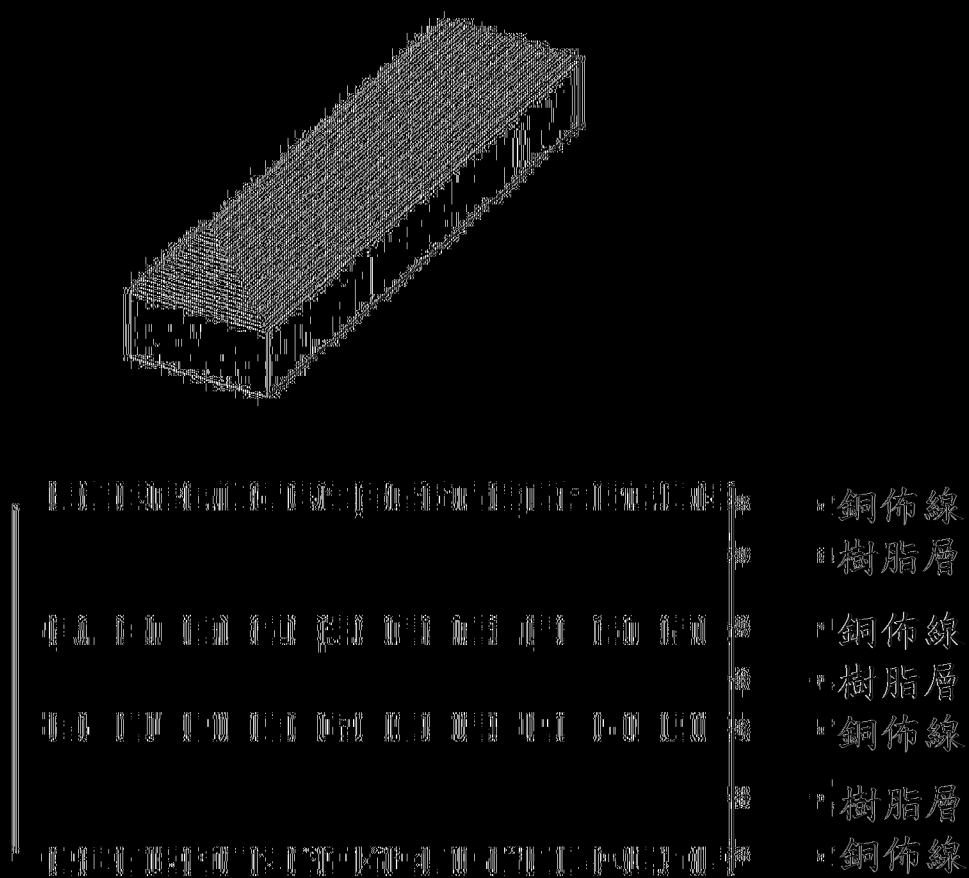
(第 2 圖)



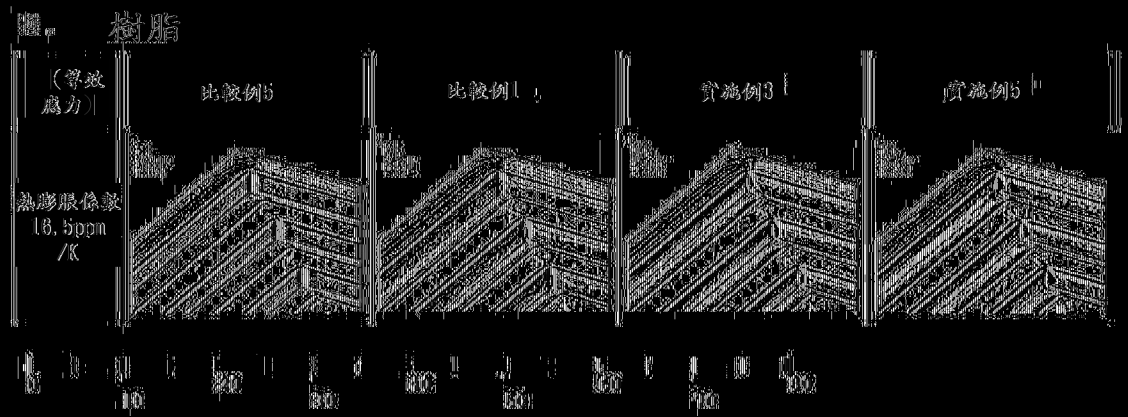
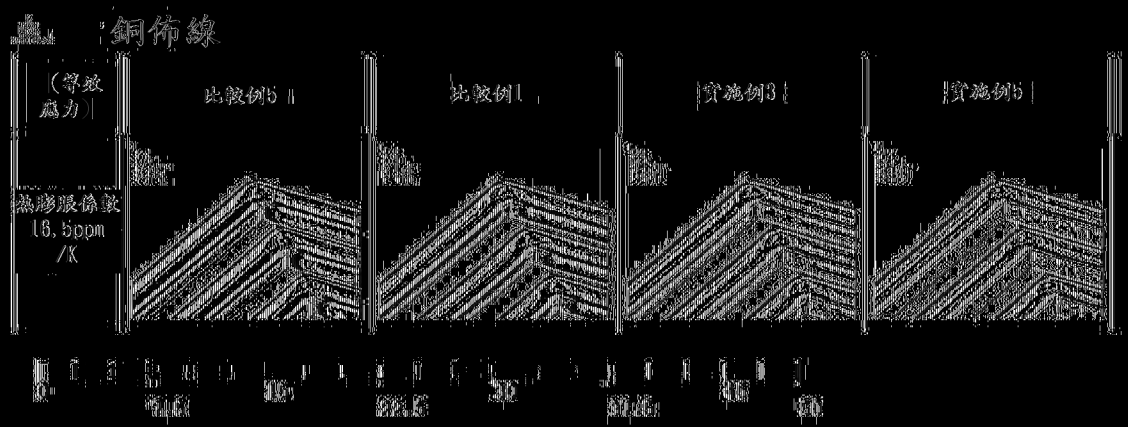
(第 3 圖)



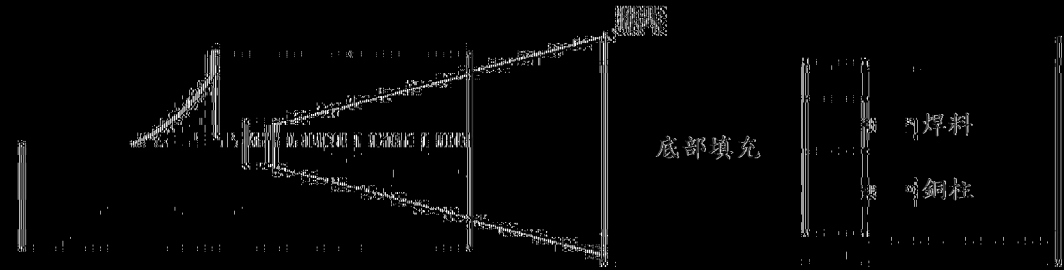
【圖 4】



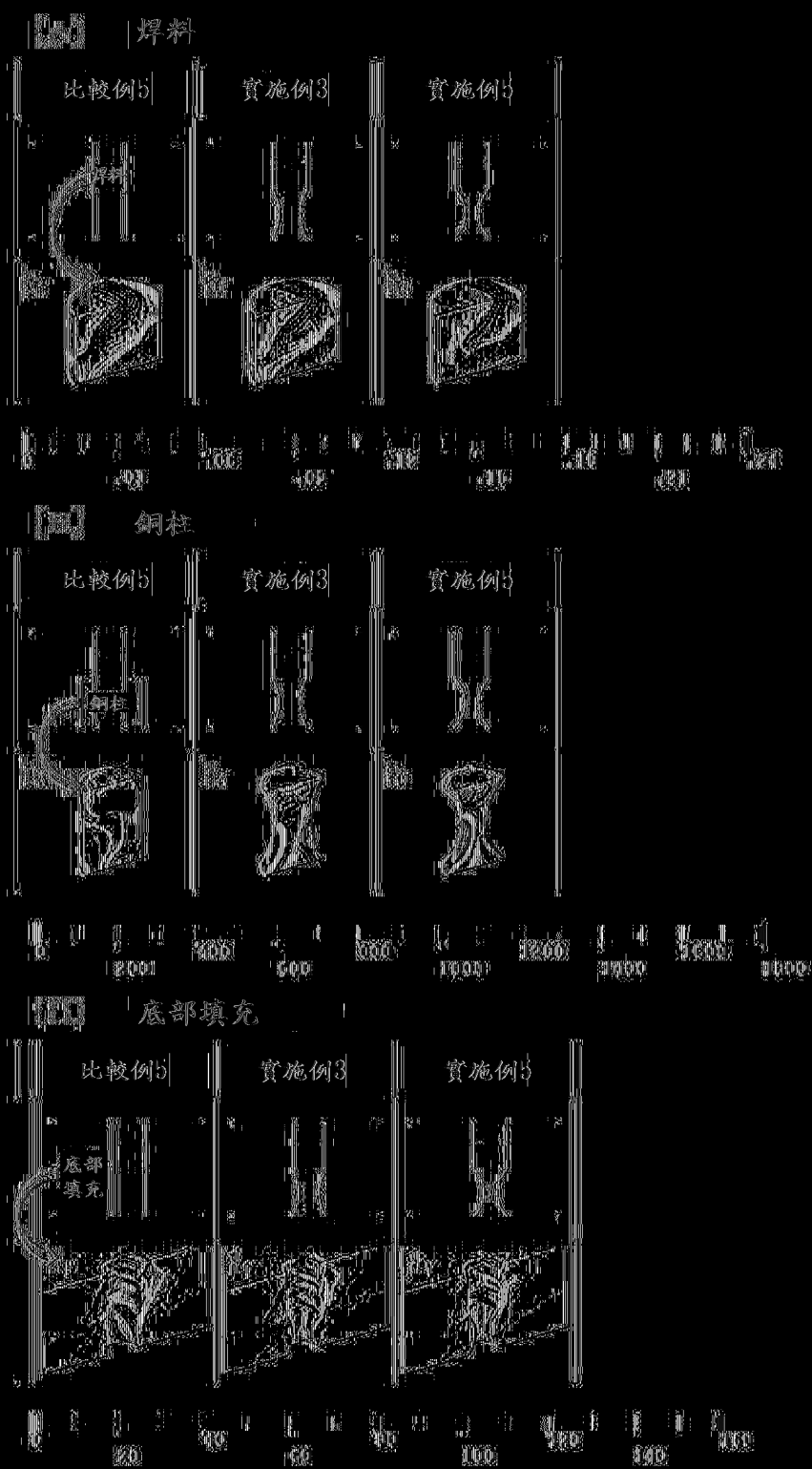
(第 5 圖)



(第 6 圖)



(第 7 圖)



(第 8 圖)