

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年4月30日(30.04.2020)



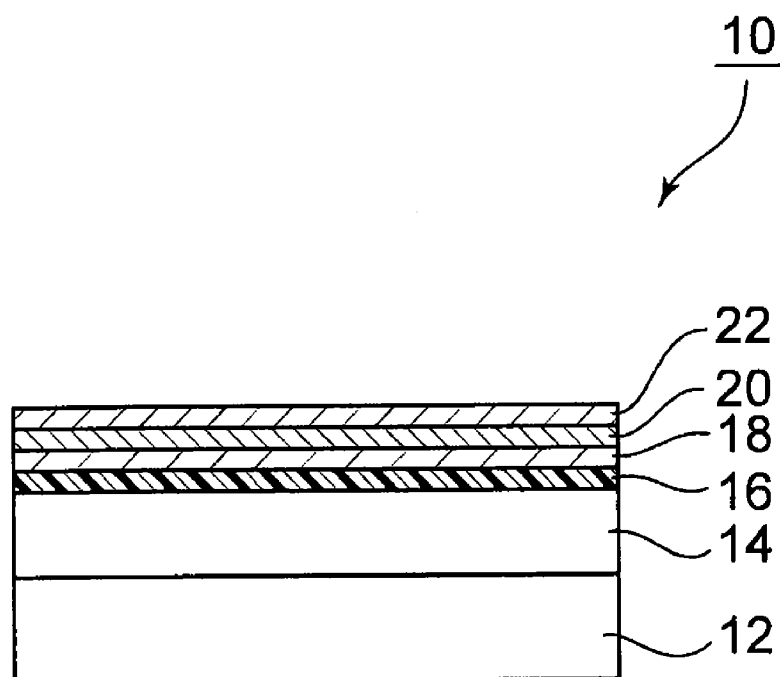
(10) 国際公開番号

WO 2020/085136 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *C25D 5/56* (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/040404
- (22) 国際出願日: 2019年10月15日(15.10.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-198602 2018年10月22日(22.10.2018) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古谷 聡健 (FURUTANI Akinori);
〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 白髪潤 (SHIRAKAMI Jun); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 深澤 憲正(FUKAZAWA Norimasa); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: LAYERED BODY, AND LAYERED BODY MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 積層体、及び、積層体の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a layered body having an insulating layer (A) that has a photosensitive resin cured therein, a metal particulate layer (B) that is layered on the insulating layer (A), and a metal plating layer (C) that is layered on the metal particulate layer (B). The present invention also provides a layered body having a primer layer (D) between the insulating layer (A) and the metal particulate layer (B). The present invention further provides a layered body having a barrier metal plating layer (E) between the metal particulate layer (B) and the metal plating layer (C). These

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

layered bodies can be manufactured according to a simple method without the use of large-scale vacuum equipment or similar, and demonstrate superior adhesion between an insulating layer and a metal layer.

(57) 要約: 本発明は、感光性樹脂を硬化させた絶縁層 (A) と、絶縁層 (A) 上に積層された金属粒子層 (B) と、金属粒子層 (B) 上に積層された金属めっき層 (C) とを有する積層体を提供し、また前記絶縁層 (A) と前記金属粒子層 (B) との間に、プライマー層 (D) を有する積層体を提供し、さらには前記金属粒子層 (B) と前記金属めっき層 (C) との間に、バリアメタルめっき層 (E) を有する積層体を提供する。これらの積層体は、大がかりな真空設備等を用いることなく簡便な方法で製造でき、絶縁層と金属層との間の密着性に優れる。

明 細 書

発明の名称：積層体、及び、積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、及び、積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子部品の絶縁材料、半導体装置のパッシベーション膜、表面保護膜、層間絶縁膜等として、良好な電気特性、機械特性と高耐熱性を有する絶縁性樹脂が用いられている。前記絶縁性樹脂は、塗布、露光、現像、及び熱硬化過程を経て層構造を形成することが可能となるように、感光性樹脂が用いられている。近年、半導体素子の小型化、高集積化による配線の高密度化、多層配線化、ウエハレベルパッケージ（WLP）、パネルレベルパッケージ（PLP）への移行により、配線幅が減少し、銅等の配線を形成する金属材料と、前記感光性樹脂を硬化させて形成される絶縁性樹脂との密着性向上の要求が高まっている。

[0003] 現在は、スパッタ法で絶縁性樹脂層上に金属層を形成する方法（真空プロセス）が主流であるが、現状では、絶縁性樹脂層上での金属層の密着性を確保するために、配線を形成する金属と絶縁性樹脂層との間に、樹脂と配線形成金属層との密着性を改善する金属（例えば、クロム、チタン等）とめっきシード金属を順次スパッタ法で挿入した後、配線金属層をめっき法により形成する方法が用いられている。しかしながら、この方法では、真空プロセスを用いるため、製造コストが高くなるうえに、密着性が未だ不十分であったり、クロムやチタンなどの高抵抗金属を界面に挿入するため、高周波伝送特性を低下させたり、エッチング性に劣る金属であるため、細線パターン形成が難しいなどの課題があった。

[0004] スパッタ法で絶縁性樹脂層上にめっきシード金属層を形成する場合、絶縁性樹脂層と配線金属層とを強固に接着させるために、めっきシード金属層の形成前に、絶縁性樹脂層に対して超高真空下でアルゴンなどの不活性ガスイ

オン衝撃が行われている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 には、逆スパッタと呼ばれるこの不活性ガスイオン衝撃処理を行うことにより、ポジ型感光性樹脂膜と金属膜とを強固に接着することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 2 - 2 8 9 6 1 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、スパッタ法で絶縁性樹脂層上にめっきシード金属層を形成する方法では、大がかりな真空設備が必要となり、設計上、基板サイズが限定される等の問題がある。

[0007] 本発明は上述した課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、大がかりな真空設備を用いることなく簡便な方法で製造でき、絶縁層と金属層との間の密着性に優れた積層体を提供することにある。また、本発明は、当該積層体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

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、下記構成を採用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明に係る積層体は、
感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）と、
前記絶縁層（A）上に積層された金属粒子層（B）と、
前記金属粒子層（B）上に積層された金属めっき層（C）と
を有することを特徴とする。

[0010] 本発明に係る積層体は、例えば、感光性樹脂を硬化させる前の未硬化層（A-1）、又は、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）上に、金属粒子を含有する分散液（b）を塗布して金属粒子層（B）を形成し、その後、めっき

処理を行い、前記金属粒子層（Ｂ）上に金属めっき層（Ｃ）を形成することにより得ることができる。

[0011] このように、本発明に係る積層体は、めっきシード金属層を形成するために大がかりな真空設備を必要とせず、めっきシード金属層を形成する前に逆スパッタ処理をする必要もないが、絶縁層（Ａ）と金属めっき層（Ｃ）との間の密着性に優れる。

[0012] また、本発明に係る積層体の製造方法は、

感光性樹脂を硬化させる前の未硬化層（Ａ－１）、又は、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（Ａ）を準備する工程（１）、

前記未硬化層（Ａ－１）又は前記絶縁層（Ａ）上に、金属粒子を含有する分散液（ｂ）を塗布し、金属粒子層（Ｂ）を形成する工程（２）、及び、

めっき処理を行い、前記金属粒子層（Ｂ）上に金属めっき層（Ｃ）を形成する工程（３）を有することを特徴とする。なお、前記未硬化層（Ａ－１）上に前記分散液（ｂ）を塗布した場合は、前記金属粒子層（Ｂ）を形成する工程（２）等において、同時に前記未硬化層（Ａ－１）を硬化させて前記絶縁層（Ａ）とする。

[0013] 本発明に係る積層体の製造方法によれば、塗布法によりめっきシード金属層を形成しているため、大がかりな真空設備を必要としない。また、めっきシード金属層を形成する前に逆スパッタ処理をしなくても、本発明に係る積層体の製造方法により得られた積層体は、絶縁層（Ａ）と金属めっき層（Ｃ）との間の密着性に優れる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、大がかりな真空設備等を用いることなく簡便な方法で製造でき、絶縁層と金属層との間の密着性に優れた積層体を提供することができる。また、当該積層体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係る積層体の断面模式図である。

[図2]本発明の他の実施形態に係る積層体の断面模式図である。

[図3]本発明の他の実施形態に係る積層体の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しつつ説明する。以下では、まず、本実施形態の積層体の積層構成について説明する。

[0017] 本発明に係る積層体は、少なくともその一部において、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）と金属粒子層（B）と金属めっき層（C）とが積層された部分を有していればよい。例えば、金属粒子層（B）と金属めっき層（C）とがパターン化されており、平面視で金属粒子層（B）と金属めっき層（C）とが存在しない部分を有していてもよい。また、例えば、平面視で絶縁層（A）が存在しない部分を有してしてもよい（例えば、図2に示す電極31が配置されている部分）。本発明における積層体は、平面視で絶縁層（A）と金属粒子層（B）と金属めっき層（C）とが全体で積層されていてもよい。例えば、銅張積層板のように、金属層（金属粒子層（B）と金属めっき層（C））が絶縁層（A）の全面に積層された構成であってもよい。以下、具体例につき説明する。

[0018] なお、以下に説明する実施形態では、積層体が、基材と、絶縁層（A）と、プライマー層（D）と、金属粒子層（B）と、バリアメタルめっき層（E）と、金属めっき層（C）とを備える場合について説明するが、本発明に係る積層体は、上述の通り、少なくとも、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）と、金属粒子層（B）と、金属めっき層（C）とを有すればよい。

[0019] 図1は、本発明の一実施形態に係る積層体の断面模式図である。図1に示すように、積層体10は、基材12と、感光性樹脂を硬化させた絶縁層14と、プライマー層16と、金属粒子層18と、バリアメタルめっき層20と、金属めっき層22とがこの順で積層された構成を有する。基材12としては特に限定されないが、絶縁層14を形成する際の支持体となるものが好ましく、例えば、シリコンウエハやチップ等が挙げられる。また、基材12は、可撓性を有していてもよい。

[0020] 絶縁層14は、本発明の感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）に相当する

。プライマー層 16 は、本発明のプライマー層（D）に相当する。金属粒子層 18 は、本発明の金属粒子層（B）に相当する。バリアメタルめっき層 20 は、本発明のバリアメタルめっき層（E）に相当する。金属めっき層 22 は、本発明の金属めっき層（C）に相当する。

[0021] 図 2 は、本発明の他の実施形態に係る積層体の断面模式図である。積層体 30 は、シリコンウエハ 32 と、パッシベーション層 33 と、感光性樹脂を硬化させた絶縁層 34 と、プライマー層 36 と、金属粒子層 38 と、バリアメタルめっき層 40 と、金属めっき層 42 とがこの順で積層された部分を有する。

[0022] 絶縁層 34 は、本発明の感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）に相当する。プライマー層 36 は、本発明のプライマー層（D）に相当する。金属粒子層 38 は、本発明の金属粒子層（B）に相当する。バリアメタルめっき層 40 は、本発明のバリアメタルめっき層（E）に相当する。金属めっき層 42 は、本発明の金属めっき層（C）に相当する。

[0023] 図 2 に示すように、基材としてのシリコンウエハ 32 上には、電極 31 が形成されている。シリコンウエハ 32 において、電極 31 が形成されている以外の箇所は、パッシベーション層 33 により覆われている。

[0024] 絶縁層 34 とプライマー層 36 は、平面視で電極 31 が形成されている箇所には存在せず、それ以外の箇所に存在する。

[0025] プライマー層 36、金属粒子層 38、バリアメタルめっき層 40、及び、金属めっき層 42 は、パターン化されており、絶縁層 34 上の一部に形成されている。また、金属粒子層 38、バリアメタルめっき層 40、及び、金属めっき層 42 は、電極 31 上にも形成されている。

[0026] なお、図 2 に示した積層体 30 では、パターン化された金属めっき層 42 が絶縁層 34 の面上に形成されている場合について説明した。しかしながら、本発明はこの例に限定されず、絶縁層 34 にトレンチを形成し、前記トレンチに金属めっき層 42 が形成されていてもよい。本明細書において、トレンチとは、一方の面側に形成され、他方の面まで貫通していないライン状の

溝のことをいう。

[0027] 図3は、本発明の他の実施形態に係る積層体の断面模式図である。積層体50は、シリコンウエハ32と、感光性樹脂を硬化させた絶縁層34と、プライマー層36と、金属粒子層38と、バリアメタルめっき層40と、金属めっき層42と、第2絶縁層52とがこの順で積層された部分を有する。なお、シリコンウエハ32、絶縁層34、プライマー層36、金属粒子層38、バリアメタルめっき層40、及び、金属めっき層42は、図2に示した積層体30と同様の構成であるから、同じ符号を付し、ここでの説明は省略する。

[0028] 第2絶縁層52には、上下方向にコンタクトプラグ54が形成されており、コンタクトプラグ54の下側が金属めっき層42に接触している。また、コンタクトプラグ54の上側は第2絶縁層52面に露出しており、第2電極56が第2絶縁層52の上面かつコンタクトプラグ54の上側と接触するように形成されている。

[0029] 積層体10、積層体30、積層体50の用途は、特に限定されないが、例えば、再配線層（RDL：Redistribution Layer）として利用できる。より具体的には、基材等に形成された電極等から配線を引き出す再配線層として利用できる。

[0030] 積層体10、30、50は、後述するように、感光性樹脂を硬化させる前の未硬化層（A-1）、又は、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）に、金属粒子を含有する分散液（b）を塗布して金属粒子層（B）を形成し、その後、めっき処理を行い、前記金属粒子層（B）上に金属めっき層（C）を形成することにより得ることができる。つまり、積層体10は、金属層（金属めっき層（C））を形成するために大がかりな真空設備を必要としない。また、金属層を形成する前に逆スパッタ処理をする必要もない。また、積層体10、30、50によれば、絶縁層（A）と金属粒子層（B）との間の密着性に優れる。

[0031] 以上、本実施形態の積層体の積層構成の一例について説明した。

[0032] 次に、本実施形態の積層体が備える各層について説明する。

[0033] [絶縁層 (A)]

絶縁層 (A) は、感光性樹脂により形成された未硬化層 (A-1) を硬化させることにより得られる。前記感光性樹脂としては、例えば、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド前駆体樹脂、ポリイミド樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂等が挙げられる。これらの感光性樹脂は、ポジ型であってもネガ型であってもよい。また、感光性樹脂パターン光を照射することにより、パターン化した前記絶縁層 (A) が形成できる。さらに、前記絶縁層 (A) をより強靱にできることから、パターン化後に熱硬化させることが好ましい。

[0034] 前記絶縁層 (A) としては、当該積層体を用いて得られる最終製品の軽量化及び薄型化を実現する観点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の厚さのものを使用することが好ましい。

[0035] [プライマー層 (D)]

前記絶縁層 (A) 上には、プライマー層 (D) が設けられていてもよい。前記プライマー層 (D) は、前記絶縁層 (A) と金属粒子層 (B) との密着性を高めることを目的として設けられている層である。

[0036] 前記プライマー層 (D) を構成する材料としては、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂をシェルとしアクリル樹脂をコアとするコア・シェル型複合樹脂、エポキシ樹脂、イミド樹脂、アミド樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネートにフェノール等のブロック化剤を反応させて得られたブロックイソシアネートポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。なお、ウレタン樹脂をシェルとしアクリル樹脂をコアとするコア・シェル型複合樹脂は、例えば、ウレタン樹脂存在下でアクリル単量体を重合することにより得られる。また、これらの樹脂は、1種で用いることも2種以上併用することもできる。

[0037] 前記プライマー層（D）は、前記プライマー層（D）を形成するためのプライマー組成物（d）を塗布、乾燥等することによって形成することができる。

[0038] 前記プライマー組成物（d）としては、前記材料と溶媒とを含有するものを使用することができる。

[0039] 前記溶媒としては、各種有機溶剤、水性媒体を使用することができる。

[0040] 前記プライマー層（D）は、当該積層体を使用する用途等によって異なるが、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の厚さであることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の厚さであることがより好ましい。

[0041] 前記プライマー層（D）が不要な部分、例えば、図2及び図3の電極31上の部分は、前記絶縁層（A）上に塗布する際に塗布しないか、前記プライマー層（D）の形成後に不要部分のみをレーザー等で除去することにより形成できる。

[0042] [金属粒子層（B）]

金属粒子層（B）は、前記絶縁層（A）上に直接に、又は、前記プライマー層（D）を介して前記絶縁層（A）上に積層されている。前記金属粒子層（B）を構成する金属としては、例えば、銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト等が挙げられる。これらの中でも、粒子表面が酸化されにくいこと、無電解めっき触媒としての活性が高いこと、導電性が高い金属であること、金属めっき層（C）を形成しやすいことから、銀が好ましい。なお、前記金属粒子層（B）は、後述するバリアメタルめっき層（E）又は金属めっき層（C）のめっきシード金属層となる。

[0043] [バリアメタルめっき層（E）]

前記金属粒子層（B）上には、バリアメタルめっき層（E）が設けられていてもよい。前記バリアメタルめっき層（E）は、金属めっき層（C）の金属が前記絶縁層（A）中に拡散するのを防止することを目的として設けられる層である。前記バリアメタルめっき層（E）を構成する金属としては、ニッケル、ニッケル－モリブデン、ニッケル－モリブデン－ホウ素、ニッケル

ーモリブデンーリン、クロム、コバルト、コバルトーリン、モリブデン、コバルトータングステナーリン、コバルトータングステナーホウ素等が挙げられる。

[0044] [金属めっき層 (C)]

金属めっき層 (C) は、前記金属粒子層 (B) 上に直接に、又は、前記バリアメタルめっき層 (E) を介して前記金属粒子層 (B) 上に積層されている。前記金属めっき層 (C) を構成する金属としては、銅、金、銀、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等が挙げられる。これらの中でも、前記金属めっき層 (C) を配線用途として用いる場合は、比較的低コストで、導電性が高いことから、銅が好ましい。

[0045] [金属粒子層 (B) とプライマー層 (D) との組み合わせ]

プライマー層 (D) を有する構成とする場合、金属粒子層 (B) とプライマー層 (D) との組み合わせとしては、金属粒子層 (B) として、塩基性窒素原子含有基を有する化合物 (b 1) 及び金属粒子 (b 2) を含有する層を採用し、プライマー層 (D) として、官能基 [X] を有する化合物 (d 1) を含有する層を採用することが好ましい。このような構成とすることにより、金属粒子層 (B) に含まれる前記化合物 (b 1) が有する塩基性窒素原子含有基と、前記プライマー層 (D) に含まれる前記化合物 (d 1) が有する官能基 [X] とが反応して結合を生成し、絶縁層 (A) と金属めっき層 (C) との間の密着性をより高めることができる。

[0046] 前記化合物 (b 1) が有する塩基性窒素原子含有基としては、例えばイミノ基、1級アミノ基、2級アミノ基等が挙げられる。

[0047] 前記化合物 (b 1) として複数の塩基性窒素原子含有基を分子中に有するものを使用する場合、前記塩基性窒素原子含有基の一方は、前記金属粒子層 (B) を形成した際に、プライマー層 (D) に含まれる化合物 (d 1) の官能基 [X] との結合に関与し、他方は、金属粒子層 (B) 中の銀等の金属粒子 (b 2) との相互作用に寄与することが、前記金属粒子層 (B) と前記プライマー層 (D) との密着性を向上するうえで好ましい。

- [0048] 前記金属粒子（b 2）としては、例えば、銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト等が挙げられる。また、これらの中でも、銅、銀及び金は、導電性が高いことから好ましく、さらに銀は、比較的安価であること、粒子表面が酸化されにくいこと、無電解めっき触媒としての活性が高いことからより好ましい。
- [0049] 前記官能基〔X〕としては、ケト基、エポキシ基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、アルキロールアミド基、イソシアネート基、ビニル基、アルキルハライド基、アクリロイル基、シアナマイド基、尿素結合、アシルハライド基等が挙げられる。前記ケト基は、ケトン由来のカルボニル基を指す。前記イソシアネート基は、常温下での反応を防止する観点から、ブロック化剤によって封止されていてもよい。
- [0050] なかでも、官能基〔X〕としては、前記化合物（b 1）の塩基性窒素原子含有基と反応した際に、ハロゲン、酸、アミン等の副生成物の生成を防止する観点から、ケト基、エポキシ基、酸基、アルキロールアミド基及びイソシアネート基からなる群より選ばれる1種以上を使用することが好ましい。
- [0051] 前記官能基〔X〕を有する化合物（d 1）としては、例えば前記官能基〔X〕を有する樹脂を使用することができる。前記官能基〔X〕を有する樹脂としては、具体的には、前記官能基〔X〕を有するウレタン樹脂、前記官能基〔X〕を有するビニル樹脂、前記官能基〔X〕を有するウレタン-ビニル複合樹脂、前記官能基〔X〕を有するエポキシ樹脂、前記官能基〔X〕を有するイミド樹脂、前記官能基〔X〕を有するアミド樹脂、前記官能基〔X〕を有するメラミン樹脂、前記官能基〔X〕を有するフェノール樹脂、前記官能基〔X〕を有するポリビニルアルコール、前記官能基〔X〕を有するポリビニルピロリドン等を使用することができる。なかでも、前記官能基〔X〕を有するウレタン樹脂、前記官能基〔X〕を有するビニル樹脂、及び、前記官能基〔X〕を有するウレタン-ビニル複合樹脂からなる群より選ばれる1種以上を使用することが好ましい。
- [0052] 前記プライマー層（D）は、支持体の表面に、官能基〔X〕を有する化合

物（d 1）を含有するプライマー組成物（d）を塗布、乾燥等することによって形成された塗膜中に存在する前記化合物（d 1）の官能基〔X〕が、前記金属粒子層（B）に含まれる前記化合物（b 1）の塩基性窒素原子含有基と反応することによって結合を形成する。

[0053] 前記プライマー層（D）は、その表面に、前記塩基性窒素原子含有基を有する化合物（b 1）及び金属粒子（b 2）等を含有する分散液（b）が接触した際、乾燥、加熱等の工程を経ることで、前記化合物（b 1）が有する塩基性窒素原子含有基と、前記塗膜に含まれる前記化合物（d 1）が有する官能基〔X〕とを反応させて結合を形成することによって、前記金属粒子層（B）とプライマー層（D）とからなる積層構造を形成する。

[0054] これにより、前記金属粒子層（B）とプライマー層（D）との界面で優れた密着性を備えた積層体を得ることができる。

[0055] 前記プライマー層（D）は、官能基〔X〕を有する化合物（d 1）を含有するプライマー組成物（d）を塗布し、乾燥等することによって形成されたものである。前記塗膜に含まれる化合物（d 1）は、前記金属粒子層（B）に含まれる前記化合物（b 1）の塩基性窒素原子含有基と反応する官能基〔X〕を有する。

[0056] 金属粒子層（B）とプライマー層（D）との組み合わせは、より詳細には、例えば、国際公開第2013/146195号等の開示されている。

[0057] 次に、本実施形態に係る積層体の製造方法について説明する。

[0058] [積層体の製造方法]

本実施形態に係る積層体の製造方法においては、まず、感光性樹脂を硬化させる前の未硬化層（A-1）、又は、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）を準備する（工程（1））。準備する未硬化層（A-1）、又は、絶縁層（A）は、貫通孔や凹部が形成されていてもよい（例えば、図2の絶縁層34）。前記貫通孔や前記凹部は、例えば、貫通孔や凹部等が形成されていない表面が平面の未硬化層（A-1）に、所望のパターンマスクを通して露光、現像することにより、貫通孔や凹部が形成された未硬化層（A-1）を得

ることができる。貫通孔や凹部が形成された絶縁層（A）は、貫通孔や凹部が形成された未硬化層（A-1）を、さらに熱硬化させることにより得ることができる。なお、前記感光性樹脂は、ポジ型感光性であっても、ネガ型感光性であってもよい。

[0059] 次に、必要に応じて、前記未硬化層（A-1）又は前記絶縁層（A）に、プライマー組成物（d）を塗布し、プライマー組成物（d）に含まれる溶媒を乾燥等により除去することによって、プライマー層（D）を形成する（工程（1-1））。

なお、金属粒子層（B）及びプライマー層（D）として上記で説明した特定の組み合わせを採用する場合、プライマー層（D）は、前記未硬化層（A-1）又は前記絶縁層（A）に、プライマー組成物（d）を塗布し、必要に応じて乾燥等することによって、前記プライマー層（D）を設け、前記塗膜の表面の一部又は全部に、前記塩基性窒素原子含有基を有する化合物（b1）及び前記金属粒子（b2）を含有する分散液（b）を塗布した後、焼成等の加熱工程を経ることによって製造することができる。

[0060] 前記感光性樹脂の未硬化層（A-1）は、プライマー層（D）を形成する工程（1-1）、さらに前記金属粒子層（B）を形成する工程（2）における乾燥、加熱工程において硬化し、絶縁層（A）を形成する。

[0061] 前記プライマー組成物（d）を前記未硬化層（A-1）又は前記絶縁層（A）の表面に塗布する方法としては、例えば、グラビア法、オフセット法、フレキソ法、パッド印刷法、グラビアオフセット法、凸版法、反転印刷法、スクリーン法、マイクロコンタクト法、リバース法、エアドクターコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、スクイズコーター法、含浸コーター法、トランスファーロールコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、インクジェット法、ダイコーター法、スピンドクター法、バーコーター法、ディップコーター法等の方法が挙げられる。

[0062] 次に、前記未硬化層（A-1）又は前記絶縁層（A）に、金属粒子を含有

する分散液（b）を塗布し、金属粒子層（B）を形成する（工程（2））。

[0063] 前記金属粒子層（B）の形成に用いる前記金属粒子の形状は、粒子状、又は、又繊維状のものが好ましい。また、前記金属粒子の大きさはナノサイズのもものが好ましい。具体的には、前記金属粒子の形状は、粒子状の場合は、微細なパターンを形成でき、抵抗値をより低減できることから、平均粒子径が1 nm以上100 nm以下が好ましく、1 nm以上50 nm以下がより好ましい。なお、前記「平均粒子径」は、前記金属粒子を分散良溶媒にて希釈し、動的光散乱法により測定した体積平均値である。この測定にはマイクロトラック社製「ナノトラックUPA-150」を用いることができる。

[0064] 一方、前記金属粒子の形状が繊維状の場合も、微細なパターンを形成でき、抵抗値をより低減できることから、繊維の直径は、5 nm以上100 nm以下が好ましく、5 nm以上50 nm以下がより好ましい。また、繊維の長さは、0.1 μ m以上100 μ m以下が好ましく、0.1 μ m以上30 μ m以下がより好ましい。

[0065] 前記分散液（b）中の前記金属粒子の含有率は、1質量%以上90質量%以下が好ましく、1質量%以上60質量%以下がより好ましく、さらに1質量%以上10質量%以下がより好ましい。

[0066] 前記分散液（b）に配合される成分としては、前記金属粒子を溶媒中に分散させるための分散剤や溶媒、また必要に応じて、後述する界面活性剤、レベリング剤、粘度調整剤、成膜助剤、消泡剤、防腐剤等が挙げられる。

[0067] 前記金属粒子を溶媒中に分散させるため、低分子量又は高分子量の分散剤を用いることが好ましい。前記分散剤としては、例えば、ドデカンチオール、1-オクタンチオール、トリフェニルホスフィン、ドデシルアミン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン；ミリスチン酸、オクタン酸、ステアリン酸等の脂肪酸；コール酸、グリシルジン酸、アピンチン酸等のカルボキシル基を有する多環式炭化水素化合物などが挙げられる。これらの中でも、前記金属粒子層（B）と前記金属めっき層（C）との密着性を向上できることから、高分子分散剤

が好ましく、この高分子分散剤としては、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアルキレンイミン、前記ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンが付加した化合物、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、前記ウレタン樹脂や前記アクリル樹脂にリン酸基を含有する化合物等が挙げられる。

[0068] 前記金属粒子を分散させるために必要な前記分散剤の使用量は、前記金属粒子100質量部に対し、0.01質量部以上50質量部以下が好ましく、0.01質量部以上10質量部以下がより好ましい。

[0069] 前記分散液(b)に用いる溶媒としては、水性媒体や有機溶剤を用いることができる。前記水性媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等が挙げられる。また、前記有機溶剤としては、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物等が挙げられる。

[0070] 前記アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ステアリルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、テルピネオール、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0071] また、前記分散液(b)には、前記金属粒子、溶媒の他に、必要に応じて

エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、イソプレングリコール等を用いることができる。

[0072] 前記界面活性剤としては、一般的な界面活性剤を用いることができ、例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ヘキサメタリン酸塩等が挙げられる。

[0073] 前記レベリング剤としては、一般的なレベリング剤を用いることができ、例えば、シリコン系化合物、アセチレンジオール系化合物、フッ素系化合物等が挙げられる。

[0074] 前記粘度調整剤としては、一般的な増粘剤を用いることができ、例えば、アルカリ性に調整することによって増粘可能なアクリル重合体や合成ゴムラテックス、分子が会合することによって増粘可能なウレタン樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、水添加ヒマシ油、アマイドワックス、酸化ポリエチレン、金属石鹼、ジベンジリデンソルビトールなどが挙げられる。

[0075] 前記成膜助剤としては、一般的な成膜助剤を用いることができ、例えば、アニオン系界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ塩など）、疎水性ノニオン系界面活性剤（ソルビタンモノオレエートなど）、ポリエーテル変性シロキサン、シリコンオイル等が挙げられる。

[0076] 前記消泡剤としては、一般的な消泡剤を用いることができ、例えば、シリコン系消泡剤、ノニオン系界面活性剤、ポリエーテル、高級アルコール、ポリマー系界面活性剤等が挙げられる。

[0077] 前記防腐剤としては、一般的な防腐剤を用いることができ、例えば、イソチアゾリン系防腐剤、トリアジン系防腐剤、イミダゾール系防腐剤、ピリジン系防腐剤、アゾール系防腐剤、ピリチオン系防腐剤等が挙げられる。

[0078] 前記分散液（b）の粘度（25℃でB型粘度計を用いて測定した値）は、0.1 mPa・s以上500,000 mPa・s以下が好ましく、0.2 mPa・s以上10,000 mPa・s以下がより好ましい。また、前記分散

液（b）を、後述するインクジェット印刷法、凸版反転印刷等の方法によって塗布する場合には、その粘度は $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましい。

[0079] 前記プライマー層（D）の上に前記分散液（b）を塗布する方法としては、例えば、グラビア法、オフセット法、フレキソ法、パッド印刷法、グラビアオフセット法、凸版法、反転印刷法、スクリーン法、マイクロコンタクト法、リバース法、エアドクターコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、スクイズコーター法、含浸コーター法、トランスファーロールコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、インクジェット法、ダイコーター法、スピンコーター法、バーコーター法、ディップコーター法等の方法が挙げられる。

[0080] 前記プライマー層（D）の上に前記分散液（b）をパターン状に塗布することで、後述する金属めっき層（C）等をパターン化することができる。

[0081] これらの塗布方法の中でも、電子回路等の高密度化を実現する際に求められる $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の細線状でパターン化された前記金属粒子層（B）を形成する場合には、インクジェット印刷法、反転印刷法を用いることが好ましい。

[0082] 前記インクジェット印刷法としては、一般にインクジェットプリンターといわれるものを用いることができる。具体的には、コニカミノルタEB100、XY100（コニカミノルタI J株式会社製）、ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-3000、ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-2831（富士フィルム株式会社製）等が挙げられる。

[0083] また、反転印刷法としては、凸版反転印刷法、凹版反転印刷法が知られており、例えば、各種ブランケットの表面に前記分散液（b）を塗工し、非画線部が突出した版と接触させ、前記非画線部に対応する分散液（b）を前記版の表面に選択的に転写させることによって、前記ブランケット等の表面に前記パターンを形成し、次いで、前記パターンを、前記支持体（A）の上（表面）に転写させる方法が挙げられる。

[0084] また、立体成形品へのパターンの印刷については、パッド印刷法が知られている。これは、凹版の上にインクを載せ、スキージで書き取ることでインクを均質に凹部に充填し、インクを載せた版上に、シリコンゴムやウレタンゴム製のパッドを押し当て、パターンをパッド上に転写し、立体成形品へ転写させる方法である。

[0085] 前記金属粒子層（B）の単位面積当たりの質量は、 1 mg/m^2 以上 $30,000\text{ mg/m}^2$ 以下が好ましく、 1 mg/m^2 以上 $5,000\text{ mg/m}^2$ 以下が好ましい。前記金属粒子層（B）の厚さは、前記金属めっき層（C）の形成する際のめっき処理工程における処理時間、電流密度、めっき用添加剤の使用量等を制御することによって調整することができる。

[0086] 前記工程（2）の後、必要に応じて、前記金属粒子層（B）にバリアメタルめっき処理を行い、バリアメタルめっき層（E）を形成する（工程（2-1））。

[0087] 前記バリアメタルめっき層（E）は、無電解めっき処理、もしくは電解めっき処理により形成することができる。無電解めっき処理は、例えば、前記金属粒子層（B）に、ニッケル、クロム、コバルト等の無電解めっき液を接触させることで、無電解めっき液中に含まれる金属を析出させ、バリアメタル金属皮膜からなる無電解めっき層（皮膜）を形成する方法である。

[0088] バリアメタルめっき処理の還元剤として、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウムやアミンボランを還元剤として用いることで、前記ニッケル、クロム、コバルト等の金属にリン、ホウ素を含む合金膜を得ることができる。また、前記金属の無電解めっき液に、さらに、タングステン、モリブデン、レニウム、ルテニウム等の塩を添加した無電解めっき液を用いることで、これらの金属が共析したバリアメタルめっき層（E）を形成することができる。

[0089] バリアメタルめっき処理は、上記の通り、電解めっき処理であっても良い。電解めっき処理には、ニッケル、クロム、コバルト等の電解めっきを用いることができる。

[0090] 次に、めっき処理を行い、前記金属粒子層（B）上に金属めっき層（C）

を形成する（工程（３））。バリアメタルめっき層（Ｅ）を形成した場合には、バリアメタルめっき層（Ｅ）上にめっき処理を行い、金属めっき層（Ｃ）を形成する。また、バリアメタルめっき層（Ｅ）を形成しなかった場合には、金属粒子層（Ｂ）上にめっき処理を行い、金属めっき層（Ｃ）を形成する。

[0091] 前記金属めっき層（Ｃ）の形成方法としては、めっき処理によって形成する方法が好ましい。このめっき処理としては、簡便に前記金属めっき層（Ｃ）を形成できる電解めっき法、無電解めっき法等の湿式めっき法が挙げられる。また、これらのめっき法を組み合わせてもよい。例えば、無電解めっきを施した後、電解めっきを施して、前記金属めっき層（Ｃ）を形成してもよい。

[0092] 上記の無電解めっき法は、例えば、前記金属粒子層（Ｂ）、又は、前記バリアメタルめっき層（Ｅ）に、無電解めっき液を接触させることで、無電解めっき液中に含まれる銅等の金属を析出させ金属皮膜からなる無電解めっき層（皮膜）を形成する方法である。

[0093] 前記無電解めっき液としては、例えば、銅、銀、金、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の金属と、還元剤と、水性媒体、有機溶剤等の溶媒とを含有するものが挙げられる。また、金属めっき層（Ｃ）を導電層として用いる場合には、前記無電解めっき液の金属種としては、導電性の高い金属である銀、銅、金が好ましく、比較的安価な銅がより好ましい。

[0094] 前記還元剤としては、例えば、ジメチルアミノボラン、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、フェノール等が挙げられる。

[0095] また、前記無電解めっき液としては、必要に応じて、酢酸、蟻酸等のモノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸化合物；リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸化合物；グリシン、アラニン、イミノジ酢酸、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸化合物；イミノ

ジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸化合物などの有機酸、又はこれらの有機酸の可溶性塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のアミン化合物等の錯化剤を含有するものを用いることができる。

[0096] 前記無電解めっき液は、20℃以上98℃以下で用いることが好ましい。

[0097] 前記電解めっき法は、例えば、前記金属粒子層（B）、前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（皮膜）、又は、前記バリアメタルめっき層（E）の表面に、電解めっき液を接触した状態で通電することにより、前記電解めっき液中に含まれる銅等の金属を、カソードに設置した層（前記金属粒子層（B）、前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（皮膜）、又は、前記バリアメタルめっき層（E））の表面に析出させ、電解めっき層（金属皮膜）を形成する方法である。

[0098] 前記電解めっき液としては、例えば、銅、銀、金、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等の電解めっき液が挙げられる。また、金属めっき層（C）を導電層として用いる場合には、前記電解めっき液の金属種としては、導電性の高い金属である銀、銅、金が好ましく、比較的安価な銅がより好ましい。また、金属めっき層（C）を導電層として用いる場合には、めっき金属は、共析物の無い、純度の高いものが好ましい。

[0099] 前記電解めっき液は、20℃以上98℃以下で用いることが好ましい。

[0100] 前記金属めっき層（C）の形成方法としては、前記金属めっき層（C）の膜厚を所望の膜厚とするため、無電解めっき法及び電解めっき法を適宜選択又は組み合わせることができる。特に、前記金属めっき層（C）の膜厚を厚膜とする場合は、無電解めっきを施した後、電解めっきを施す方法が好ましい。

[0101] 前記金属めっき層（C）の膜厚は、1 μm以上50 μm以下が好ましい。前記金属めっき層（D）の膜厚は、前記金属めっき層（C）を形成する際の

めっき処理工程における処理条件を調整することによって制御することができる。

- [0102] 前記金属めっき層（C）をパターン化して形成する方法としては、例えば、上述の前記金属粒子層（B）を前記絶縁層（A）上にパターンとして塗布し、前記金属粒子層（B）が存在する部分のみに前記金属めっき層（C）を形成する方法、前記金属粒子層（B）を形成した後に非パターン部のみをレーザー等で除去してパターン化した前記金属粒子層（B）を形成し、前記金属粒子層（B）が存在する部分のみに前記金属めっき層（C）を形成する方法、前記金属めっき層（C）を形成した後にサブトラクティブ法によりパターン化した前記金属めっき層（C）を形成する方法、前記金属めっき層（C）を形成する前に前記金属粒子層（B）又はバリアメタルめっき層（E）上にパターン化したレジスト層を形成し、レジスト層が存在しない部分のみに前記金属めっき層（C）を形成した後、レジスト層、前記金属粒子層（B）、バリアメタルめっき層（E）等をエッチングにより除去する方法などが挙げられる。

実施例

- [0103] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0104] [金属粒子の分散液（b）の調製]

エチレングリコール30質量部と、イオン交換水70質量部との混合溶媒に、分散剤としてポリエチレンイミンにポリオキシエチレンが付加した化合物を用いて平均粒径30nmの銀粒子を分散させることによって、金属粒子と、反応性官能基として塩基性窒素原子含有基を有する高分子分散剤とを含有する金属粒子分散液を調製した。次いで、得られた金属粒子分散液に、イオン交換水、エタノール及び界面活性剤を添加して、その粘度を10mPa・sに調整することによって、金属粒子の分散液（b）を調製した。

[0105] [プライマー層（D）用樹脂の製造]

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応容器に、ポリカー

ボネートポリオール（１，４－シクロヘキサンジメタノールと炭酸エステルとを反応させて得られる酸基当量１，０００ｇ／当量のポリカーボネートジオール）１００質量部、２，２－ジメチロールプロピオン酸９．７質量部、１，４－シクロヘキサンジメタノール５．５質量部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート５１．４質量部を、メチルエチルケトン１１１質量部の混合溶剤中で反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。

[0106] 次いで、前記ウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液にトリエチルアミンを７．３質量部加えることで、前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部又は全部を中和し、さらに水３５５質量部を加え十分に攪拌することにより、ウレタンプレポリマーの水性分散液を得た。

[0107] 次いで、前記水性分散液に、２５質量％のエチレンジアミン水溶液を４．３質量部加え、攪拌することによって、粒子状のウレタンプレポリマーを鎖伸長させ、次いでエージング・脱溶剤することによって、固形分濃度３０質量％のウレタン樹脂の水性分散液を得た。

[0108] 攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗、重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水１４０質量部、前記で得たウレタン樹脂の水性分散液１００質量部を入れ、窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。８０℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、メタクリル酸メチル６０質量部、アクリル酸ｎ－ブチル１０質量部、Ｎ－ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド３０質量部を含有する単量体混合物と、過硫酸アンモニウム水溶液（濃度：０．５質量％）２０質量部を別々の滴下漏斗から、反応容器内温度を８０±２℃に保ちながら１２０分間かけて滴下し重合した。

[0109] 滴下終了後、同温度にて６０分間攪拌し、その後、前記反応容器内の温度を４０℃に冷却し、ついで、不揮発分が２０質量％になるように脱イオン水を添加した後、２００メッシュ濾布で濾過することによって、反応性官能基としてカルボキシル基とＮ－ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド基を含有す

るプライマー層（D）用樹脂を得た。

[0110] [プライマー層（D）用樹脂を含有するプライマー組成物（d）の調製]

前記プライマー層（D）用樹脂の製造で得られたプライマー層（D）用樹脂10質量部に、エタノール90質量部を攪拌混合し、プライマー層（D）用樹脂を含有する流動体（プライマー組成物（d））を得た。

[0111] [積層体の作製]

（実施例1）

ポジ型感光性のポリイミド前駆体樹脂（東レ株式会社製「フォトニースLT6300」）をシリコンウエハ上にスピncerコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて120℃で3分間乾燥して塗膜を得た。その後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液の現像液に40秒間浸漬後、純水で30秒間洗浄した後、ホットプレートにて120℃で3分間乾燥し、膜厚10μmの感光性樹脂の未硬化層（A-1）を得た。

[0112] 前記未硬化層（A-1）の表面に、上記で調整した金属粒子の分散液（b）を、スピncerコート装置（ミカサ株式会社製「MS-A150」）で、金属粒子層（B）としての乾燥後の膜厚が150nmになるように塗布した。50℃で30分間、110℃で30分間、200℃で60分間の順で加熱し、金属粒子層（B）を形成するとともに、前記未硬化層（A-1）を硬化させて絶縁層（A）とした。この金属粒子層（B）の表面抵抗値は4Ω/□であった。

[0113] 前記金属粒子層（B）をカソード側に設定し、含リン銅をアノード側に設定し、硫酸銅を含有する電解めっき液を用いて電流密度2.5A/dm²で30分間電解めっきを行うことによって、前記金属粒子層（B）の表面に、電解銅めっきによる銅めっき層（膜厚15μm）を形成した。この銅めっき層は、金属めっき層（C）に相当する。前記電解めっき液としては、硫酸銅70g/L、硫酸200g/L、塩素イオン50mg/L、添加剤（奥野製薬工業株式会社製「トップルチナSF-M」）5mL/Lを用いた。

[0114] 以上の方法によって、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）上に、金属粒子層（B）及び金属めっき層（C）が順次積層された積層体を得た。

[0115] （実施例2）

ポジ型感光性のポリイミド前駆体樹脂（東レ株式会社製「フォトニース、LT6300」）をシリコンウエハ上にスピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて120℃で3分間乾燥し塗膜を得た。その後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液の現像液に40秒間浸漬後、純水で30秒間洗浄した後、クリーンオーブンをを用い、窒素雰囲気下で、50℃で30分間、110℃で30分間、200℃で60分間の順で加熱、硬化させることにより、膜厚10μmの絶縁層（A）を得た。

[0116] 前記絶縁層（A）の表面に、上記で調整した金属粒子の分散液（b）を、スピンコート装置（ミカサ株式会社製「MS-A150」）で、金属粒子層としての乾燥後の膜厚が150nmになるように塗布した。180℃で30分間加熱し、金属粒子層（B）を形成した。この金属粒子層（B）の表面抵抗値は4Ω/□であった。

[0117] 前記金属粒子層（B）の表面に、実施例1と同様にして、銅めっき層を形成した。

[0118] 以上の方法によって、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）上に、金属粒子層（B）及び金属めっき層（C）が順次積層された積層体を得た。

[0119] （実施例3）

実施例1と同様にして、膜厚10μmの感光性樹脂の未硬化層（A-1）を得た。

[0120] 前記未硬化層（A-1）の表面に、上記で調整した金属粒子の分散液（b）を、スピンコート装置（ミカサ株式会社製「MS-A150」）で、金属粒子層（B）としての乾燥後の膜厚が30nmになるように塗布した。50℃で30分間、110℃で30分間、200℃で60分間の順で加熱し、金属粒子層（B）を形成するとともに、前記未硬化層（A-1）を硬化させて

絶縁層（A）とした。

[0121] 前記で形成した金属粒子層（B）を無電解銅めっき液（奥野製薬工業株式会社製「OICカップー」、pH12.5）中に45℃で12分間浸漬し、無電解銅めっきを行い、無電解めっきによる銅めっき層（膜厚0.2μm）を形成した。この無電解めっきによる銅めっき層は、金属めっき層（C）に相当する。

[0122] 前記無電解銅めっき層をカソードに設定し、実施例1と同様にして、前記無電解銅めっき層の上に銅めっき層（電解めっき層）を形成した。この銅めっき層（電解めっき層）もまた、金属めっき層（C）に相当する。

[0123] 以上の方法によって、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）上に、金属粒子層（B）及び金属めっき層（C）が順次積層された積層体を得た。

[0124] （実施例4）

実施例3で作製した未硬化層（A-1）の代わりに、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）を実施例2と同様に作製して用いたこと以外は、実施例3と同様の方法によって、積層体を得た。

[0125] （実施例5）

実施例3で用いた無電解銅めっき液の代わりに、無電解ニッケル液を用いて、無電解ニッケル層を形成したこと以外は、実施例3と同様の方法によって、積層体を得た。この無電解ニッケル層は、バリアメタルめっき層（E）に相当する。すなわち、実施例5では、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）上に、金属粒子層（B）、バリアメタルめっき層（E）及び金属めっき層（C）が順次積層された積層体を得た。前記無電解ニッケル液としては、奥野製薬工業株式会社製「トップケミアロイ66-LF」を用い、65℃で2分間浸漬して、膜厚0.2μmのニッケル-ホウ素めっき層を形成した。

[0126] （実施例6）

実施例5で作製した未硬化層（A-1）の代わりに、感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）を実施例2と同様に作製して用いたこと以外は、実施例5と同様の方法によって、積層体を得た。

[0127] (実施例 7)

実施例 1 と同様にして、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ の感光性樹脂の未硬化層 (A-1) を得た。

[0128] 前記未硬化層 (A-1) の表面に、プライマー層 (D) 用樹脂を含有するプライマー組成物 (d) を、スピコート装置 (ミカサ株式会社製「MS-A150」) で、プライマー層としての乾燥後の膜厚が $100\ \text{nm}$ になるように塗布した。その後 150°C で 10 分間加熱し、プライマー層 (D) を形成した。

[0129] 前記プライマー層 (D) の表面に、実施例 1 と同様にして、金属粒子の分散液 (b) を塗布した。 50°C で 30 分間、 110°C で 30 分間、 200°C で 60 分間の順で加熱し、金属粒子層 (B) を形成するとともに、前記未硬化層 (A-1) を硬化させて絶縁層 (A) とした。その後、実施例 1 と同様にして、銅めっき層を形成した。

[0130] 以上の方法によって、感光性樹脂を硬化させた絶縁層 (A) 上に、プライマー層 (D)、金属粒子層 (B) 及び金属めっき層 (C) が順次積層された積層体を得た。

[0131] (実施例 8)

実施例 7 と同様にして、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ の感光性樹脂の未硬化層 (A-1) の表面に、プライマー層 (D) を形成した。

[0132] 前記プライマー層 (D) の表面に、実施例 3 と同様にして、金属粒子の分散液 (b) を塗布した。 50°C で 30 分間、 110°C で 30 分間、 200°C で 60 分間の順で加熱し、金属粒子層 (B) を形成するとともに、前記未硬化層 (A-1) を硬化させて絶縁層 (A) とした。その後、実施例 3 と同様にして、銅めっき層を形成した。

[0133] 以上の方法によって、感光性樹脂を硬化させた絶縁層 (A) 上に、プライマー層 (D)、金属粒子層 (B) 及び金属めっき層 (C) が順次積層された積層体を得た。

[0134] (実施例 9)

実施例 7 で作製した未硬化層 (A-1) の代わりに感光性樹脂を硬化させた絶縁層 (A) を実施例 2 と同様に作製して用いたこと以外は、実施例 7 と同様の方法によって、積層体を得た。

[0135] (実施例 10)

実施例 8 で作製した未硬化層 (A-1) の代わりに感光性樹脂を硬化させた絶縁層 (A) を実施例 2 と同様に作製して用いたこと以外は、実施例 8 と同様の方法によって、積層体を得た。

[0136] (比較例 1)

実施例 2 と同様に作製した絶縁層 (A) の表面に、徳田製作所製 RF スパッタリング装置を用いて逆スパッタの処理を、出力 300W で 5 分、スパッタ圧力 0.5 Pa、アルゴンガス流量 40 sccm で行った。次に同装置を用いて、到達圧力 5×10^{-4} Pa、スパッタ圧力 0.2 Pa、アルゴンガス流量 20 sccm の条件によるスパッタ法で、絶縁層 (A) 上に 0.2 μ m のチタンスパッタ膜と 0.6 μ m の銅スパッタ膜を形成した。

[0137] 前記銅スパッタ膜をカソードに設定し、実施例 1 と同様にして、前記銅スパッタ膜の上に銅めっき層 (電解めっき層) を形成して、スパッタ法で作製した積層体を得た。

[0138] <ピール強度の測定>

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 で得られた積層体について、西進商事株式会社製「ボンドテスター SS-30WD」を用いて絶縁層 (A) と金属めっき層 (C) との間のピール強度を測定した (加熱前のピール強度)。なお、測定時の温度は 25℃、測定に用いるリード幅は 5 mm、ピール角度は 90° とした。また、剥離強度の測定は、金属膜の厚さ 15 μ m における測定値を基準として実施した。結果を表 1 に示す。

[0139] <密着力の評価>

上記で測定したピール強度の値から、下記の基準に従って密着力を評価した。

A : ピール強度の値が 750 N/m 以上である。

B：ピール強度の値が600N/m以上、750N/m未満である。

C：ピール強度の値が450N/m以上、600N/m未満である。

D：ピール強度の値が450N/m未満である。

結果を表1に示す。

[0140] <加熱後のピール強度の測定>

実施例1～10及び比較例1で得られた積層体を、各々150℃に設定した恒温槽内で168時間加熱した後、室温（25℃）で1時間保管した。加熱後の積層体について、上記と同様の方法でピール強度を測定した。結果を表1に示す。

[0141] <耐熱性の評価>

上記で測定した加熱前後のピール強度の値から、加熱後のピール強度の値を加熱前のピール強度の値で除して、保持率を算出し、下記の基準に従って耐熱性を評価した。

A：保持率が85%以上である。

B：保持率が75%以上85%未満である。

C：保持率が70%以上75%未満である。

D：保持率が70%未満である。

結果を表1に示す。

[0142]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1
金属粒子層(B)形成時の 感光性樹脂の状態	未硬化	硬化	未硬化	硬化	未硬化	硬化	未硬化	未硬化	硬化	硬化	硬化
プライマー層(D)の有無	なし			あり			あり			逆スパッタ 処理あり	
金属粒子層(B)の膜厚	150nm		30nm	30nm	30nm	150nm	30nm	30nm	150nm	30nm	チタンスパッタ膜
無電解めっき層の種類と膜厚	なし		銅、0.2 μ m	ニッケル、0.2 μ m	銅、0.2 μ m	なし	銅、0.2 μ m	銅、0.2 μ m	なし	銅、0.2 μ m	銅スパッタ膜
電解めっき層の種類と膜厚	銅、15 μ m										
評価結果	積層体の ピール強度 (N/m)	790	740	810	730	820	800	900	890	850	300
	加熱前										
	加熱後	670	610	670	590	700	690	790	780	750	205
	ピール強度の保持率(%)	85	82	83	81	85	86	88	88	88	68
密着力	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	D
耐熱性	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	D

[0143] 表 1 に示した結果から、実施例 1 ～ 10 の積層体は、絶縁層（A）と金属めっき層（C）との間のピール強度が高く、加熱後のピール強度の低下もわずかで、加熱後のピール強度の保持率も高く、優れた耐熱性を有することが確認できた。

一方、比較例 1 の積層体は、スパッタリング法を用いて金属層を形成後、金属めっきを行った例であるが、加熱前後ともにピール強度が低いことが確認できた。

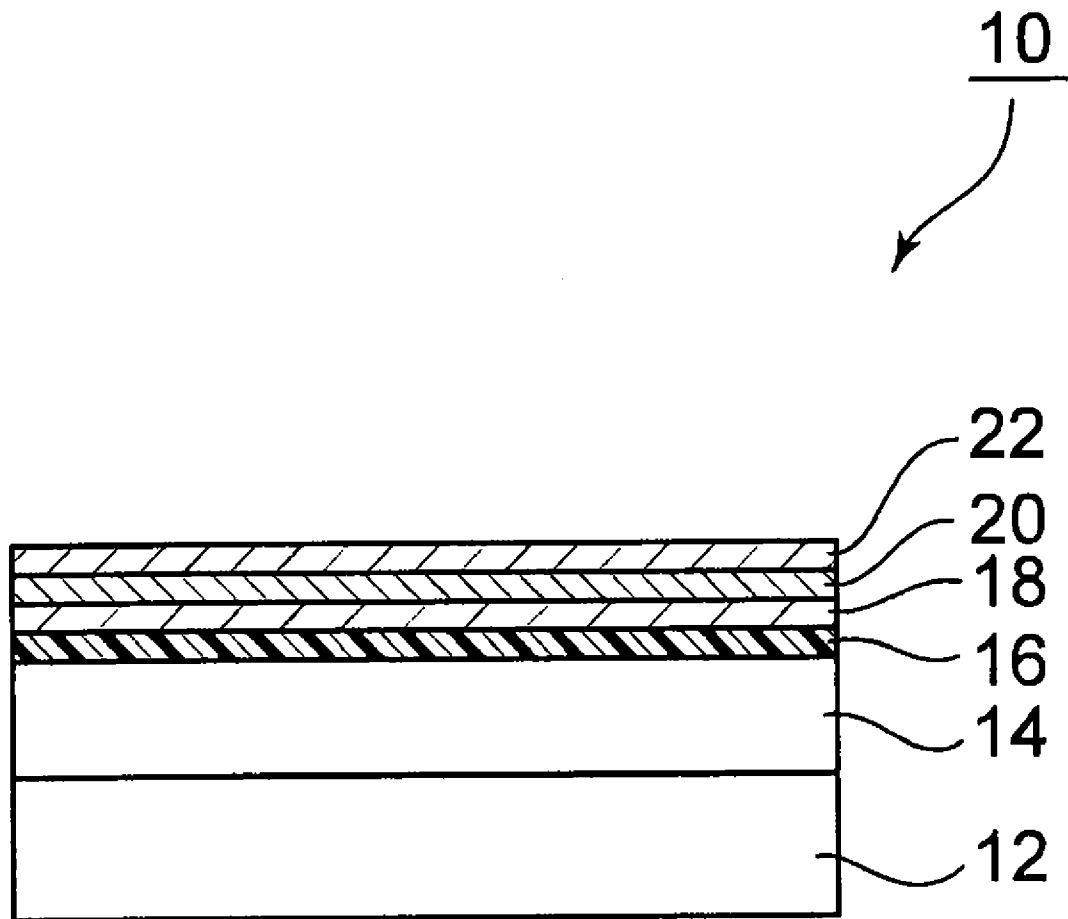
符号の説明

- [0144] 10、30、50 積層体
12 基材
14、34 絶縁層
16、36 プライマー層
18、38 金属粒子層
20、40 バリアメタルめっき層
22、42 金属めっき層
31 電極
32 シリコンウエハ
33 パッシベーション層
52 第 2 絶縁層
54 コンタクトプラグ
56 第 2 電極

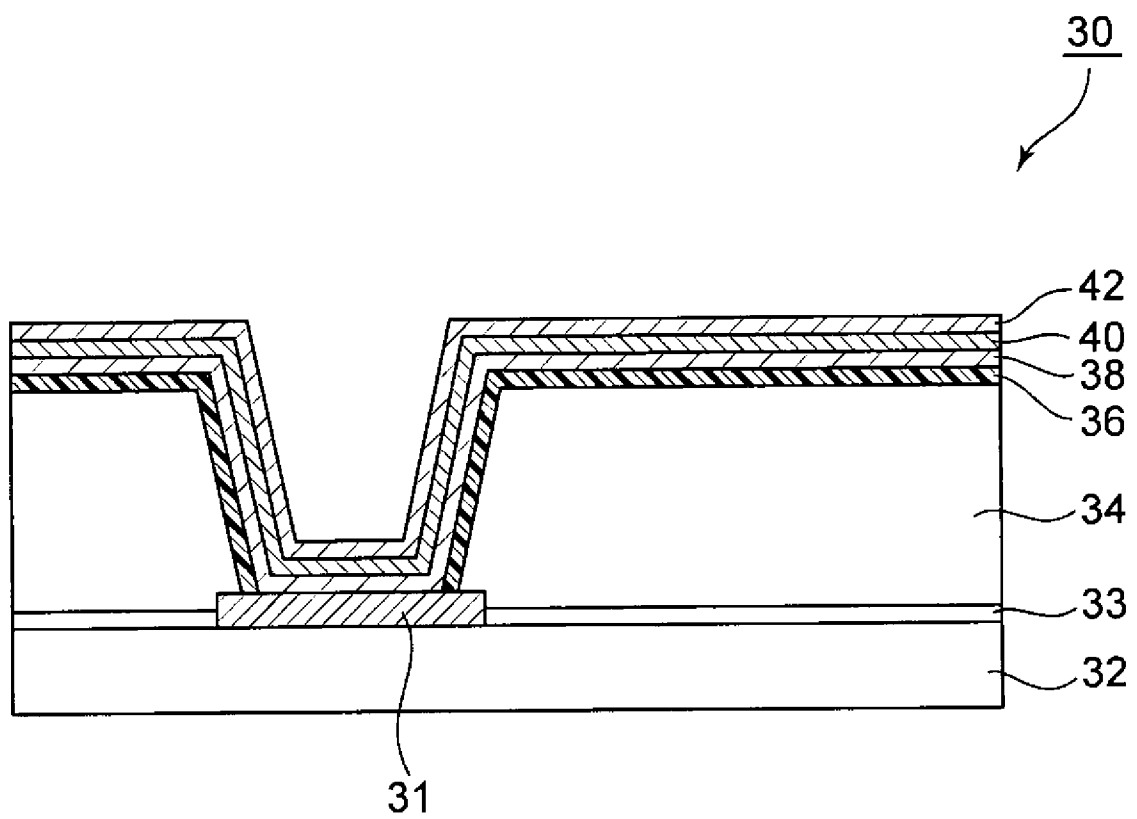
請求の範囲

- [請求項1] 感光性樹脂を硬化させた絶縁層（A）と、
 前記絶縁層（A）上に積層された金属粒子層（B）と、
 前記金属粒子層（B）上に積層された金属めっき層（C）と
 を有することを特徴とする積層体。
- [請求項2] 前記絶縁層（A）と前記金属粒子層（B）との間に、プライマー層
 （D）を有することを特徴とする請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記金属粒子層（B）と前記金属めっき層（C）との間に、バリア
 メタルめっき層（E）を有することを特徴とする請求項1又は2に記
 載の積層体。
- [請求項4] 感光性樹脂を硬化させる前の未硬化層（A－1）、又は、感光性樹
 脂を硬化させた絶縁層（A）を準備する工程（1）、
 前記未硬化層（A－1）又は前記絶縁層（A）上に、金属粒子を含
 有する分散液（b）を塗布し、金属粒子層（B）を形成する工程（2
 ）、及び、
 めっき処理を行い、前記金属粒子層（B）上に金属めっき層（C）
 を形成する工程（3）を有することを特徴とする積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（1）の後に、前記未硬化層（A－1）又は前記絶縁層（
 A）上に、プライマー組成物（d）を塗布し、プライマー層（D）を
 形成する工程（1－1）を有し、
 前記工程（1－1）の後に、前記工程（2）を行うことを特徴とす
 る請求項4に記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記工程（2）の後に、前記金属粒子層（B）上にバリアメタルめ
 っき処理を行い、バリアメタルめっき層（E）を形成する工程（2－
 1）を有し、
 前記工程（2－1）の後に、前記工程（3）を行うことを特徴とす
 る請求項4又は5に記載の積層体の製造方法。

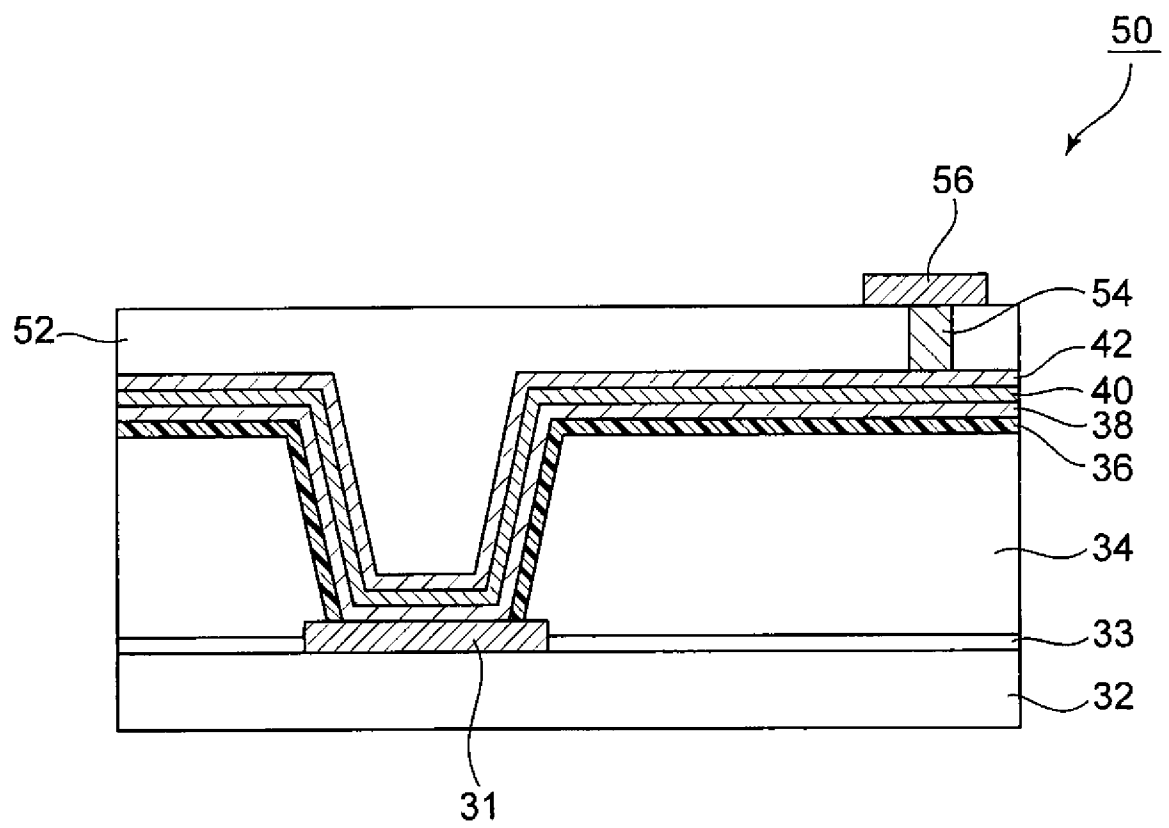
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/040404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/08(2006.01)i; C23C 28/02(2006.01)i; C25D 5/56(2006.01)i
FI: B32B15/08 P; C25D5/56 C; C25D5/56 A; C23C28/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B15/08; C23C28/02; C25D5/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-67851 A (SUMITOMO ELECTRIC PRINTED CIRCUITS, CO., LTD., SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 17.04.2014 (2014-04-17) claims 1, 7, 8, paragraphs [0038] [0021]	1, 4 1-6
Y	WO 2015/037511 A1 (DIC CORP.) 19.03.2015 (2015-03-19) claims 1, 4, 7, paragraphs [0012]-[0016], [0046], [0109]	1, 2, 4, 5
Y	JP 2010-272837 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 02.12.2010 (2010-12-02) claims 1, 2, 6, paragraph [0017]	1-6
Y	JP 2001-257449 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 21.09.2001 (2001-09-21) claims 1, 5, paragraph [0014]	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January 2020 (06.01.2020)

Date of mailing of the international search report
14 January 2020 (14.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/040404

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-67851 A	17 Apr. 2014	(Family: none)	
WO 2015/037511 A1	19 Mar. 2015	KR 10-2016-0018843 A	
		CN 105517788 A	
JP 2010-272837 A	02 Dec. 2010	US 2012/0031656 A1	
		claims 1, 2, 6,	
		paragraph [0122]	
		EP 2424337 A1	
		KR 10-2012-0003458 A	
		CN 102415222 A	
JP 2001-257449 A	21 Sep. 2001	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 15/08(2006.01)i; C23C 28/02(2006.01)i; C25D 5/56(2006.01)i FI: B32B15/08 P; C25D5/56 C; C25D5/56 A; C23C28/02														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B15/08; C23C28/02; C25D5/56														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2014-67851 A（住友電工プリントサーキット株式会社、住友電気工業株式会社） 17.04.2014（2014-04-17） 請求項1、7、8、[0038]	1,4												
Y	[0021]	1-6												
Y	WO 2015/037511 A1（DIC株式会社）19.03.2015（2015-03-19） 請求項1、4、7、[0012]～[0016]、[0046]、[0109]	1,2,4,5												
Y	JP 2010-272837 A（住友電気工業株式会社）02.12.2010（2010-12-02） 請求項1、2、6、[0017]	1-6												
A	JP 2001-257449 A（大日本印刷株式会社）21.09.2001（2001-09-21） 請求項1、5、[0014]	1-6												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 06.01.2020	国際調査報告の発送日 14.01.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 安積 高靖 4S 3848 電話番号 03-3581-1101 内線 3430													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/040404

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-67851	A	17.04.2014	(ファミリーなし)	
WO	2015/037511	A1	19.03.2015	KR 10-2016-0018843	A
				CN 105517788	A
JP	2010-272837	A	02.12.2010	US 2012/0031656	A1
				claims1, 2, 6, [0122]	
				EP 2424337	A1
				KR 10-2012-0003458	A
				CN 102415222	A
JP	2001-257449	A	21.09.2001	(ファミリーなし)	