

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5178064号
(P5178064)

(45) 発行日 平成25年4月10日 (2013. 4. 10)

(24) 登録日 平成25年1月18日 (2013. 1. 18)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 15/08 (2006. 01)
H 0 5 K 3/38 (2006. 01)
H 0 5 K 3/18 (2006. 01)
C 2 3 C 28/00 (2006. 01)

B 3 2 B 15/08 G
H O 5 K 3/38 B
H O 5 K 3/18 E
C 2 3 C 28/00 A

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-169204 (P2007-169204)
(22) 出願日 平成19年6月27日 (2007. 6. 27)
(65) 公開番号 特開2009-6557 (P2009-6557A)
(43) 公開日 平成21年1月15日 (2009. 1. 15)
審査請求日 平成22年5月31日 (2010. 5. 31)

(73) 特許権者 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(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 植木 志貴
神奈川県足柄上郡開成町宮台789番地
富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面粗化層を有する金属層積層体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属層表面に樹脂薄膜及び金属表面粗化層を形成してなる金属層積層体であって、
該金属層積層体をその法線方向に切断した際に現れる樹脂薄膜と金属表面粗化層の界面構造がフラクタル状であり、ボックスサイズを50nm～5μm、且つ、ピクセル・サイズをその1/100以下に設定したボックスカウント法を適用して算出した該界面構造のフラクタル次元が1.05以上1.50以下であり、該金属層のJIS B 0601に規定される算術平均粗さRaが0.5μm以下である金属層積層体。

【請求項 2】

前記界面構造のフラクタル次元が1.1以上1.4以下である請求項1に記載の金属層積層体。

【請求項 3】

前記樹脂薄膜がエポキシ樹脂を含有する請求項1又は請求項2に記載の金属層積層体。

【請求項 4】

前記樹脂薄膜がポリオレフィン系樹脂を含有する請求項1又は請求項2に記載の金属層積層体。

【請求項 5】

金属層表面に金属表面粗化層を有する金属層積層体の製造方法であって、金属層表面に樹脂薄膜を形成する工程と、該樹脂薄膜付き金属層を電解めっき液、又は、無電解めっき液に浸漬し、めっき処理を行う工程とを有し、金属層積層体をその法線方向に切断した際

10

20

に現れる樹脂薄膜と金属表面粗化層の界面構造がフラクタル状であり、ボックスサイズを $50\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、且つ、ピクセル・サイズをその $1/100$ 以下に設定したボックスカウント法を適用して算出した該界面構造のフラクタル次元が 1.05 以上 1.50 以下であり、該金属層の J I S B 0601 に規定される算術平均粗さ R_a が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である金属層積層体を得ることを特徴とする金属層積層体の製造方法。

【請求項 6】

前記樹脂薄膜がエポキシ樹脂及びポリオレフィン系樹脂からなる群より選択される 1 種以上の樹脂を含有する請求項 5 に記載の金属層積層体の製造方法。

【請求項 7】

前記金属層が、金属箔、又は、基板上に回路形成されたプリント配線板の金属配線である請求項 5 又は請求項 6 に記載の金属層積層体の製造方法

10

【請求項 8】

前記樹脂薄膜の厚みが $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、且つ、前記電解めっき又は無電解めっきに用いられるめっき液中に存在する金属イオン、金属塩の前記樹脂薄膜に対する拡散係数が $10^{-4}\text{ m}^2/\text{sec} \sim 10^{-10}\text{ m}^2/\text{sec}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 5 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の金属層積層体の製造方法。

【請求項 9】

前記樹脂薄膜がエポキシ樹脂及びポリオレフィン系樹脂からなる群より選択される 1 種以上の樹脂を含有し、前記電解めっき又は無電解めっきに用いられるめっき液中に存在する金属イオン、金属塩の前記樹脂薄膜に対する拡散係数が $10^{-4}\text{ m}^2/\text{sec} \sim 10^{-7}\text{ m}^2/\text{sec}$ の範囲にあり、厚みが $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂薄膜であることを特徴とする請求項 5 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の金属層積層体の製造方法。

20

【請求項 10】

前記金属表面粗化層の J I S B 0601 に規定される算術平均粗さ R_a が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 5 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の金属層積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂層との密着性に優れた表面粗化層を有する金属層積層体及びその製造方法に関し、特に、金属配線板、プリント配線板を形成するのに有用な表面性状を有する金属層積層体及びその簡易な製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電子機器の電子回路には、絶縁材と導電材からなる積層板を回路加工したプリント配線板が用いられている。プリント配線板は、絶縁基板の表面および内部に、電気設計に基づく導体パターンを導電性材料で形成固着したものであり、基板となる樹脂の種類によって、板状のリジッド配線板と、柔軟性に富んだフレキシブル配線板とに大別される。特に、フレキシブル配線板は、可撓性を持つことが特徴であり、常時屈曲を繰り返すような可動部では接続用必需部品となっている。

【0003】

40

従来のプリント基板においては、樹脂などの有機材料と金属層との密着性を確保するために、例えば、過マンガン酸処理などによる樹脂基板の粗面化処理、さらに、配線形成後にその表面に絶縁樹脂層を形成する場合には、化学エッチングなどによる金属配線上側面の粗面化処理、などを行い、いずれも表面に数ミクロン以上の凹凸を形成してきた。このように有機材料と金属との密着は表面に凹凸を形成する方法が一般的である。

このような表面の粗面化手段では、導体配線が微細化されるにしたいがい、導体配線と基板あるいはソルダーレジストや上層の絶縁層との密着性が保持できず、導体配線を形成すること自体が困難となり、また、形成されたプリント基板についても導体配線の剥離や損傷が生じやすくなる。すなわち故障しやすく、プリント基板としての信頼性を保つことが困難となる。また、単純に凹凸を小さくし平滑化した場合、高周波伝送は良化されるが、

50

上述の密着性については何ら解決策とならない。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、近年、さらなる配線の微細化（高密度化やファインピッチ化）が求められ、さらには、高周波伝送における表面凹凸による悪影響なども懸念されることから、精細な配線や薄層の金属層において、金属層自体が必要とされる特性を損なうことがない程度に表面の平滑性を維持したまま、密着性を向上させる技術が求められている。

【 0 0 0 5 】

これら問題を解決する為に、例えば、基板と配線の密着性を高める方法として、表面グラフトポリマーを用いることで、基板の凹凸を最小限にとどめながら金属層の密着性を向上させる方法が提案されている（例えば、特許文献 1、非特許文献 1 参照。）。この方法は

10

【 0 0 0 6 】

また、配線とカバーレイ、すなわち配線の上側面と絶縁樹脂層との密着性を高める方法として、例えばチオール基を有するトリアジン化合物など、銅との相互作用の強い有機表面処理剤を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）。この方法は配線上面の樹脂層との密着性向上にはある程度の効果を奏するものの、配線とその下層に位置する基板との密着性を向上させる用途には適用できず、また、密着性が配線を構成する銅との化学結合（配位結合）に依存するため、ある程度の銅の表面積を必要とする、言い換えれば、ある程度の表面粗さを必要とし、適用できる金属にも制限があり、汎用性に欠けるといった問題があった。

20

また、他の方法として、金属表面に金属酸化物を析出させ、それを還元することによって粗化層を形成する方法が提案されているが（例えば、特許文献 3 参照。）、この方法では結晶の粒界部分から酸化されるため、酸化膜を除去した後に得られる粗化面は、金属箔に対してエッジを持つ構造になりやすい。したがって、せん断・引張り応力への耐性が弱く、特に耐折性が要求されるフレキシブル基板や、プリント基板の品質保証に必須である温度サイクル試験への耐性は充分とは言えない。

また、粗化面の周期が結晶粒の大きさに支配されるため、上記工法で高い密着強度を発現するには、表面粗さ R_a を大きくする必要がある。

30

以上のように、銅を主体とする金属箔と樹脂との密着力を表面粗さの拡大によらず向上させる方法が種々検討されているが、これを満足しうる方法はいまだ見出されていないのが現状である。

【特許文献 1】特開昭 5 8 - 1 9 6 2 3 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 3 0 6 0 2 3 公報

【特許文献 3】特開平 5 - 3 3 1 9 3 号公報

【非特許文献 1】Advanced Materials 第 2 0 号（2 0 0 0 年）P 1 4 8 1 - 1 4 9 4

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【 0 0 0 7 】

上記問題点を考慮してなされた本発明の目的は、表面粗さが小さい場合であっても樹脂材料との密着性の高い表面性状を有する金属表面粗化層を備えた金属層積層体、及び、金属層と樹脂基板、金属配線とその表面に形成される樹脂絶縁膜に代表される樹脂材料との密着性に優れた金属層積層体の簡易な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】

【 0 0 0 8 】

本発明者は鋭意検討の結果、金属表面に微細なフラクタル構造を有する金属表面粗化層を備えることにより、前記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の構成を有する。

50

< 1 > 金属層表面に樹脂薄膜及び金属表面粗化層を形成してなる金属層積層体であって、

該金属層積層体をその法線方向に切断した際に現れる樹脂薄膜と金属表面粗化層の界面構造がフラクタル状であり、ボックスサイズを $50\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、且つ、ピクセル・サイズをその $1/100$ 以下に設定したボックスカウント法を適用して算出した該界面構造のフラクタル次元が 1.05 以上 1.50 以下であり、該金属層の JIS B 0601 に規定される算術平均粗さ R_a が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である金属層積層体。

< 2 > 前記界面構造のフラクタル次元が 1.1 以上 1.4 以下である < 1 > に記載の金属層積層体。

< 3 > 前記樹脂薄膜がエポキシ樹脂を含有する < 1 > 又は < 2 > に記載の金属層積層体

10

< 4 > 前記樹脂薄膜がポリオレフィン系樹脂を含有する < 1 > 又は < 2 > に記載の金属層積層体。

< 5 > 金属層表面に金属表面粗化層を有する金属層積層体の製造方法であって、金属層表面に樹脂薄膜を形成する工程と、該樹脂薄膜付き金属層を電解めっき液、又は、無電解めっき液に浸漬し、めっき処理を行う工程とを有し、金属層積層体をその法線方向に切断した際に現れる樹脂薄膜と金属表面粗化層の界面構造がフラクタル状であり、ボックスサイズを $50\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、且つ、ピクセル・サイズをその $1/100$ 以下に設定したボックスカウント法を適用して算出した該界面構造のフラクタル次元が 1.05 以上 1.50 以下であり、該金属層の JIS B 0601 に規定される算術平均粗さ R_a が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である金属層積層体を得ることを特徴とする金属層積層体の製造方法。

20

< 6 > 前記樹脂薄膜がエポキシ樹脂及びポリオレフィン系樹脂からなる群より選択される 1 種以上の樹脂を含有する < 5 > に記載の金属層積層体の製造方法。

< 7 > 前記金属層が、金属箔、又は、基板上に回路形成されたプリント配線板の金属配線である < 5 > 又は < 6 > に記載の金属層積層体の製造方法

< 8 > 前記樹脂薄膜の厚みが $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、且つ、前記電解めっき又は無電解めっきに用いられるめっき液中に存在する金属イオン、金属塩の前記樹脂薄膜に対する拡散係数が $10^{-4}\text{ m}^2/\text{sec} \sim 10^{-10}\text{ m}^2/\text{sec}$ の範囲にあることを特徴とする < 5 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の金属層積層体の製造方法。

< 9 > 前記樹脂薄膜がエポキシ樹脂及びポリオレフィン系樹脂からなる群より選択される 1 種以上の樹脂を含有し、前記電解めっき又は無電解めっきに用いられるめっき液中に存在する金属イオン、金属塩の前記樹脂薄膜に対する拡散係数が $10^{-4}\text{ m}^2/\text{sec} \sim 10^{-7}\text{ m}^2/\text{sec}$ の範囲にあり、厚みが $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂薄膜であることを特徴とする < 5 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の金属層積層体の製造方法。

30

< 10 > 前記金属粗面化層の JIS B 0601 に規定される算術平均粗さ R_a が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である < 5 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の金属層積層体の製造方法。

【0009】

本発明の製造方法は、高分子鎖を利用した金属の還元析出方法を適用したものであり、金属層表面に樹脂薄膜を形成し、めっき処理を行うことで、樹脂薄膜中に拡散、浸透した金属イオン或いは金属塩が、ベースとなる金属層表面において還元、析出することにより新たに、金属層に密着したフラクタルな金属表面（複雑な構造を持つ金属表面）を有する金属表面粗化層を形成することができる。この金属表面は、金属の表面粗さは低い、その複雑且つ微細な表面凹凸により、金属・樹脂間の密着強度を配線全面に亘って高めることができる表面積をもつことになる。このため、この製造方法を用いて得られた金属層積層体は、高密度化、ファインピッチ化、高周波化に適したプリント配線板の製造に有用である。

40

本発明の製造方法は、金属表面粗化層を形成するに際して、先に樹脂層を形成し、その後、析出金属を利用して金属表面粗化層を形成することを特徴とする。即ち、このような通常と異なるプロセス、即ち、フラットな金属層表面に直接樹脂層を形成するプロセスを経ることで金属と樹脂層との密着性向上を達成した本発明の製造方法は、簡易で且つ材料

50

選択の幅もひろい新規な方法ということができる。

【 0 0 1 0 】

なお、本発明における「表面粗さ R_a 」とは、J I S B 0 6 0 1 (1 9 9 4 年) に
おいて規定される算術平均粗さ (R_a) に基づくものである。また、その表面粗さは、J
I S B 0 6 3 3 (2 0 0 1 年) に規定の粗さ評価手順に従って評価される。

本発明に記載される「フラクタル次元 (ボックスカウント次元) 」は、次のように定義
される。ある図形 F を大きさ δ の箱 (ボックス) で覆うために必要なボックスの個数を N
(F) とすると、ボックス次元は下記式で定義される。

【 0 0 1 1 】

【 数 1 】

$$D_B = -\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{\log \delta}$$

10

【 0 0 1 2 】

ここでボックスを仮に半径 δ の球に選んでも、あるいは一辺 δ の立方体に選んでも良い。
次元の値はこうしたボックスの形には依らない。

なお、この方法では、視野の大きさに相当するボックスサイズ及び分解能に相当するピ
クセル・サイズの相違により、算出されるフラクタル次元に変動が生じるが、本発明にお
いては、金属表面粗化層に必要とされる、微細な表面凹凸形状と高周波特性に影響を与え
ない平滑性を考慮して、フラクタル次元を求めるに際してボックスサイズ (δ) を 50
 $nm \sim 5 \mu m$ 、ピクセル・サイズの大きさをその $1/100$ 以下の範囲に規定している。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明は、金属表面に薄い樹脂層を設置し、めっき工程により金属析出を行なうという
、いわゆる不安定環境下での結晶析出方法を利用したものであり、樹脂薄層を利用するこ
とで、析出により形成される結晶形態は微細かつ複雑性の高い結晶形態 (拡散律速凝集)
、すなわち典型的なフラクタル構造をとる。結晶形態が微細かつ複雑であるため、樹脂と
の絡み合いや樹脂・金属の接触面積が非常に大きくなる。

これにより、表面粗さが小さい場合であっても樹脂材料との密着性の高い表面性状を有
する金属表面粗化層を備えた金属層積層体、及び、金属層と樹脂基板、金属配線とその表
面に形成される樹脂絶縁膜に代表される樹脂材料との密着性に優れた金属層積層体の簡易
な製造方法を提供することができる。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の金属層積層体について、その製造方法とともに、詳細に説明する。

本発明の金属層積層体は、金属層表面に樹脂薄膜及び金属表面粗化層を形成してなる金
属層積層体であって、該金属層積層体をその法線方向に切断した際に現れる樹脂薄膜と金
属表面粗化層の界面構造がフラクタル状であり、ボックスサイズを $50 nm \sim 5 \mu m$ 、且
つ、ピクセル・サイズをその $1/100$ 以下に設定したボックスカウント法を適用して算
出した該界面構造のフラクタル次元が 1.05 以上 1.50 以下であり、該金属層の J I
S B 0 6 0 1 に規定される算術平均粗さ R_a が $0.5 \mu m$ 以下であることを特徴とす
る。

40

本発明においてベースとなる金属層上に形成される、前記条件を満たす、表面が微細な
フラクタル状の凹凸を有する金属表面粗化層は、表面粗さが小さいものであっても、その
複雑な表面形状に起因して十分な表面積を有するものとなり、それに隣接して樹脂材料か
らなる層を形成する場合にも該樹脂層との密着性に優れる。

このため、本発明の金属層積層体は、金属配線を有する配線基板の形成、金属表面への
各種樹脂層の被覆、意匠的樹脂膜の形成などの用途に好適に使用しうる。

【 0 0 1 5 】

(金属層)

50

本発明においてその表面に金属表面粗化層が形成されるベースとなる金属層には特に制限はなく、金属層自体は、固体金属であっても、金属の薄層であってもよく、また、任意の固体表面に形成された金属層、例えば、金属配線なども本発明における金属層とすることができる。これらのなかでも、可撓性の樹脂材料と金属層とを密着させる用途として汎用の多層配線板、より詳細にはフレキシブル多層配線基板などの製造に有用であるという点を考慮すれば、金属層として、金属箔あるいは任意の基板表面に形成された金属配線などを用いた場合に本発明の効果が著しいといえる。

金属層を構成する金属には特に制限はなく、無電解めっき処理、電解めっき処理のいずれかが適用できれば、種々の金属から任意に選択することができる。金属は単体であっても、合金であってもよく、金属材料にフィラーや添加剤が含まれるものであってもよい。

本発明に用いられる金属層の金属種としては、特に限定されるものではなく、必要に応じて適宜選択しうるが、金属樹脂積層板あるいはプリント配線板用途に用いる場合の好ましい金属としては、電気伝導度や腐食性の観点から、銅、銀、金、パラジウム、白金、ニッケル、アルミニウムが挙げられ、銅、銀、金、がより好ましい。

【0016】

配線基板用途に用いる場合の金属層の厚み、即ち、金属箔の厚み、あるいは金属配線高さは、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の金属層積層体は、従来のプリント配線板における金属配線と比して、特に微細配線に対して効果を示すが、効果的な範囲としては、配線幅 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より効果的な範囲としては $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0017】

本発明の製造方法は、ベースとなる金属層の凹凸の状態に拘わらず適用することができるが、後述する配線基板の作製などに適用する場合には、配線の特性を考慮すれば、本発明における金属層としては、表面粗さ R_a が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものが適用される。本発明によれば、このような表面平滑な金属層に適用した場合でも、樹脂層との密着性を向上させうる金属表面粗化層を形成することができる。

【0018】

< 金属層表面に樹脂薄膜を形成する工程 >

本発明の金属層積層体の製造方法においては、前記の如き金属層、より具体的には、金属箔やプリント配線板（回路基板）上に形成された配線上に樹脂薄膜を形成する。

樹脂薄膜の形成方法としては、公知の塗布法或いは転写法などを適用することができる。

ここで形成される樹脂薄膜は厚みが均一で、且つ、欠陥がないことを要する。例えば、樹脂薄膜を塗布法により形成する場合、塗布面上にハジキのような欠陥が生じると後述する金属表面粗化層を形成する際に、金属析出が欠陥部分に集中しやすく、所望の微細な凹凸を有する表面形成が困難となる。

【0019】

樹脂薄膜を形成する樹脂材料としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、及び、それらの混合物のいずれも用いることができるが、めっき浴中に金属表面粗化層を形成するのに要する時間浸漬したとき樹脂薄膜の溶解又は剥離が生じると、均一な樹脂薄膜を維持できないため、このような水溶性が極めて高い樹脂、あるいは酸やアルカリ可溶性が極めて高く、樹脂めっき中に膜が溶解する、あるいは、剥がれてしまうような樹脂は本発明の樹脂膜形成用としては適さない。

樹脂膜形成に使用しうる樹脂材料について述べれば、例えば、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シソシアネート系樹脂等が挙げられる。

エポキシ樹脂としては、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェノールF型エポキシ樹脂

10

20

30

40

50

、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、トリグリシジルイソシアヌレート由来の樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。このようなエポキシ樹脂を用いると耐熱性等に優れる樹脂薄膜を形成することができる。

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、シクロオレフィン系樹脂、これらの樹脂の共重合体等が挙げられる。

【0020】

熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミド等が挙げられる。

そのほかの熱可塑性樹脂としては、(1)1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン樹脂(1,2-Bis(vinylphenyl)ethane)もしくはこれとポリフェニレンエーテル樹脂との変性樹脂(天羽悟ら、Journal of Applied Polymer Science Vol. 92, 1252-1258(2004)に記載)、フッ素樹脂(PTFE)などが挙げられる。

これらの樹脂材料は、単独で用いてもよく、目的に応じて複数の樹脂を組み合わせ用いてもよい。複数の樹脂を用いる場合、互いに異なる種類の熱可塑性樹脂同士、熱硬化性樹脂同士を併用してもよく、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とを組み合わせ用いてもよい。

【0021】

本発明に使用しうるその他樹脂としては、例えば、アクリル系感光性樹脂、感光性ポリイミドなどの光硬化性樹脂が挙げられ、これらを用いる場合、樹脂材料を塗布し、光硬化させて樹脂薄膜を形成する。また、使用しうる樹脂はこれらに限定されず、所定の時間めっき浴に浸漬しても均一な樹脂薄膜を維持しうる限りにおいては、ポリビニルアルコールなどの水溶性の樹脂を樹脂膜作製に用いることもできる。

【0022】

このように、樹脂については、その種類や基本骨格自体に対する制限は小さく、むしろ膜を形成するための乾燥条件や重合性高分子ならば重合条件など成膜条件、めっき浴中の膨潤度、自由体積など、樹脂薄膜に対するめっき浴中の金属塩又は金属イオンの浸透のしやすさに大きく依存する。

本発明に規定する好ましい界面形状を形成するためには、浸透に関わる特性としての拡散係数及び膜厚の制御が重要であり、樹脂薄膜の膜厚については、10 μm 以下が好ましく、0.3 ~ 5 μm の範囲であることがより好ましい。

なお、膜厚は、乾燥後の塗布量から算出することができる。

また、樹脂薄膜に対するめっき浴中の金属塩又は金属イオンの拡散係数としては、 $10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{sec}$ であることが好ましく、 $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{sec}$ であることがより好ましい。

拡散係数と膜厚について上記条件を満たすことが効果の観点から好ましい。

【0023】

(拡散係数の測定方法)

本発明における、樹脂中の金属塩又は金属イオンの拡散係数の測定方法を以下に説明する。以下に説明するのは、測定対象として銅イオンを用いた場合であるが、他の測定対象についても同様に測定することができる。

まず、シリコン基板上に、測定対象となる樹脂を用いて膜厚約0.4 μm の樹脂薄膜を形成し、これを測定試料とする。複数の測定試料を準備し、銅イオンを含有するめっき浴に浸漬時間を変えて浸漬させる。めっき浴から取り出した各測定試料について、RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)法を用いて深さ方向に存在する銅イオン量を算出する。これを浸漬時間毎に行い、拡散方程

式を用いて、拡散係数 D をフィッティングにより求めるものである。

【 0 0 2 4 】

< 樹脂薄膜付き金属層にめっき処理を行う工程 >

前記のようにして得られた樹脂薄膜を形成した金属層を、電解又は無電解めっき浴に浸漬させ、めっき処理を行うことにより、金属層表面を基点にフラクタル状（DLA 状）の微細な金属構造体が樹脂薄膜中に析出され、金属表面粗化層が形成される。金属表面粗化層がフラクタルな構造体となるのは、金属の析出が樹脂膜中で行なわれるためであり、金属の結晶成長（配向）に対して、高分子鎖が阻害因子として働くためである。析出した金属構造体の形状やサイズは、拡散係数や樹脂組成により異なるが、めっき浴の諸条件によっても大きく異なる。

10

【 0 0 2 5 】

（電解めっき）

本工程における電解めっき（電気めっき）の方法としては、従来公知の方法を用いることができる。なお、本工程の電解めっきに用いられる金属としては、銅、クロム、鉛、ニッケル、金、銀、すず、亜鉛などが挙げられ、本発明の方法を配線の形成に適用する場合には、導電性の観点から、銅、金、銀が好ましく、銅がより好ましい。

【 0 0 2 6 】

樹脂薄膜付き金属層を電解めっき液に浸漬し、電解めっきを行なうことにより、金属層表面を基点にフラクタル状の（拡散律速凝集的な）微細な金属構造体（金属表面粗化層）が樹脂薄膜中に析出される。この金属表面粗化層の構造およびサイズは、電解めっき浴中に存在する金属塩又は金属イオンおよび樹脂薄膜の特性以外に、めっき浴の温度、浸漬時間、金属塩又は金属イオンの濃度、電圧、および電圧の印加方法（線形状、ステップ状、パルス状の電圧印加等）などを制御することにより制御することができる。より具体的には、電圧は、めっき可能な電圧の範囲においてできるだけ低いこと、具体的には 20 V 程度以下、より好ましくは 3 V 程度以下であることが好ましく、ステップ状の電圧印加の場合も、初期電圧は前記と同様に低く抑えることがフラクタル構造形成の観点から好ましい。、印加電圧が高すぎる場合、例えば、100 V を超える電圧を印加した場合などには、面内における析出金属の形状が均一となりやすく、密着性向上効果の観点からは好ましくない。

20

電解めっき浴への浸漬時間としては、1 分～3 時間程度であることが好ましく、1 分～1 時間程度であることがより好ましい。

30

電解めっき法により析出させる金属、即ち、金属表面粗化層を形成する金属は、配線を形成する場合の電氣的な接触抵抗などを考慮すると、金属層を構成する金属と同一であることが好ましいが、電解めっき工程の特性上、所望によりベースとなる金属層とは異なる金属からなる金属表面粗化層を形成することもできる。

【 0 0 2 7 】

（無電解めっき）

めっき処理工程においては、前記電解めっきの他、無電解めっきを行うこともできる。無電解めっきとは、めっきとして析出させたい金属イオンを溶かした溶液を用いて、化学反応によって金属を析出させる操作のことを言う。

40

無電解めっき処理に際しては、一般的に市販されているアクチベーター（例えば、奥野製薬社製、OPC-80 キャタリスト M）、アクセラレーター（例えば、奥野製薬社製、OPC-555 アクセラレータ M）などを併用することができる。また、無電解めっき液として、市販のめっき液（例えば、奥野製薬社製、ATS アドカップ I W）などを用いてもよい。

めっき処理工程において無電解めっきを採用する場合には、例えば、塩酸、硫酸などの強酸により、金属層の表面酸化皮膜を除去する前処理工程を行い、その後、既述の無電解めっき処理による樹脂薄膜形成を行うことが好ましい。

【 0 0 2 8 】

一般的な無電解めっき浴の組成としては、1．めっき用の金属イオン、2．還元剤、3

50

、金属イオンの安定性を向上させる添加剤（安定剤）が主に含まれている。このめっき浴には、これらに加えて、めっき浴の安定剤など公知の添加物が含まれていてもよい。

無電解めっき浴に用いられる金属の種類としては、銀、クロム、銅、すず、鉛、ニッケル、金、パラジウム、ロジウムが知られており、中でも、導電性の観点からは、銀、銅、クロム、ニッケルが特に好ましい。

【0029】

選択された金属には、それぞれ最適な還元剤、添加物が知られている。例えば、銅の無電解めっき浴は、銅塩として、 $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 、還元剤としては HCOH 、添加剤として銅イオンの安定化剤であるEDTAやロッシェル塩などのキレート剤が含まれているのが一般的である。また、 CoNiP の無電解めっきに使用されるめっき浴には、その金属塩として硫酸コバルト、硫酸ニッケル、還元剤として次亜リン酸ナトリウム、錯化剤としてマロン酸ナトリウム、りんご酸ナトリウム、こはく酸ナトリウムが含まれていることが好ましい。また、パラジウムの無電解めっき浴は、金属イオンとして $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$ 、還元剤として H_2NNH_2 、安定化剤としてEDTAが含まれていることが好ましい。これらのめっき浴は代表的な例を示したものであり、目的に応じて上記以外の成分が入っていてもよい。

【0030】

このような無電解めっき液に、樹脂薄膜付き金属層を浸漬させることにより、金属層表面を基点にフラクタル状の（拡散律速凝集的な）微細な金属構造体が樹脂薄膜中に析出されるが、この金属構造体の構造およびサイズは、無電解めっき浴に含まれる金属塩又は金属イオンおよび樹脂薄膜の特性以外に、めっき浴の温度、浸漬時間、金属塩又は金属イオンの濃度、還元剤の濃度などを制御することにより制御することができる。

めっき浴への浸漬時間としては、1分～3時間程度であることが好ましく、1分～1時間程度であることがより好ましい。

無電解めっきにより析出させる金属は、電気的な接触抵抗などを考慮すると、金属箔および金属配線との同一であることが好ましいが、異なってもよい。

【0031】

このように、所定のめっき処理を行うことで、金属層表面に樹脂薄膜及び金属表面粗化層を形成してなる金属層積層体を得ることができる。

本発明の金属層積層体は、これをその法線方向に切断した際に現れる樹脂薄膜と金属表面粗化層の界面構造がフラクタル状であり、視野の大きさに相当するボックスサイズを50nm～5μm、且つ、ピクセル・サイズをその1/100以下に設定したボックスカウント法を適用して算出した該界面構造のフラクタル次元が1.05以上1.50以下であることを特徴とする。

このフラクタル次元は、金属層積層体の金属、樹脂界面の断面構造写真から前記した如き方法を用いて算出する。断面構造写真は、まず、金属層積層体を、Dual-Beam FIB装置（FEI製、Dual Beam Nova200 Nanolab、加速電圧30kV）を用いてサンプル加工し、金属・樹脂界面の断面出しを行ない、その断面を集束イオンビーム装置（セイコーインスツルメンツ社製、SMI9200）にて観察することで行う。ここで、1ピクセルの大きさが5～20μmの画像データとして得て、画像処理によって、金属・樹脂断面写真の界面部分（線分）を抽出するものである。

この断面写真を基に、表面粗さ R_a はB0601（1994年）で規定される算術平均粗さに準拠して算出し、フラクタル次元（ボックスカウント次元）はボックスカウント法を用いて算出した。本発明においては、微細領域での構造の複雑さを評価できるよう、視野の大きさに相当する領域のサイズを1.25μm×1.25μm、ピクセル数を256×256（即ち、ボックスサイズを1.25μm、ピクセル・サイズはその1/256）とした。

【0032】

本発明においては、金属と樹脂との界面がフラクタル状であり、ボックスサイズを50nm～5μm、且つ、ピクセル・サイズをその1/100以下に設定したボックスカウ

10

20

30

40

50

ト法を適用して算出した該界面構造のフラクタル次元が1.05以上1.50以下、好ましくは1.1以上1.4以下であり、この金属表面粗化層が形成された金属層の表面粗さ R_z が $0.8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような条件を満たすことで、金属層自体のマクロな表面凹凸、即ち、配線としての機能に影響を与えない表面平滑性を有し、且つ、ミクロで複雑な表面性状を有するため、本発明の製造方法で得られた本発明の金属層積層体は多層基板などの配線の形成に有用である。また、本発明の金属層積層体表面に樹脂層を形成する場合、両者の密着性に優れたものとなる。本発明の金属層積層体はその表面に樹脂薄膜が存在することから、この樹脂薄膜を除去することなく樹脂層との積層、密着を行うことができるため、複数の層を有する金属・樹脂積層体を得るのに有用である。

【実施例】

10

【0033】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、本実施例においては、特に断らない限り、配合量は全て「質量部」で表し、「質量部」は「部」と記載することがある。

〔実施例1〕

1-1. 金属層

金属層として、ソフトエッチングなどの表面処理を施していない電解銅箔（サイズ： $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 、厚さ $18\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a = 0.3\mu\text{m}$ ）を基材として用いた。銅箔は、5%塩酸水溶液に120秒浸漬し、その後、蒸留水にて洗浄を行なった。

20

【0034】

1-2. 樹脂薄膜形成用組成物の調製

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185、油化シェルエポキシ（株）製エピコート828）10質量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量215、大日本インキ化学工業（株）製エピクロンN-673）20部、フェノールノボラック樹脂（フェノール性水酸基当量105、大日本インキ化学工業（株）製フェノライト）15部をメチルエチルケトン100部に攪拌しながら40℃で加熱溶解させ、室温まで冷却した後、そこへエピコート828とビスフェノールSからなるフェノキシ樹脂のシクロヘキサノンワニス（油化シェルエポキシ（株）製YL6747H30、不揮発分30質量%、重量平均分子量47000）30部と2-フェニル-4,5-ビス（ヒドロキシメチル）イミダゾール0.8部、シリコン系消泡剤0.5部を添加してエポキシ樹脂ワニスを作製し、樹脂薄膜形成用組成物とした。

30

【0035】

1-3. 樹脂薄膜の形成

上記樹脂薄膜形成用組成物をスピンコートにより塗布し、窒素パージされたオーブンにて乾燥し、樹脂薄膜付き銅箔を得た。なお、乾燥重量法から推算される膜厚は約 $1.6\mu\text{m}$ であった。

その後、得られた樹脂薄膜付き金属層のめっき処理を行うが、電解めっきを行う場合には、給電部分を必要とするため、金属層表面の片端1cm部分は、樹脂薄膜形成用組成物が付着しないようマスク処理を施したのち、上記の如く樹脂薄膜の形成を行う。無電解めっき処理のみを行う場合には、全面に樹脂薄膜を形成してもよい。

40

【0036】

1-4. 無電解めっき

本実施例1では無電解めっき処理のみを行う。

前記樹脂薄膜付き銅箔を下記無電解銅めっき浴（50℃）に60分間浸漬した。浸漬中、樹脂薄膜側が次第に褐色を帯びていった。

60分間浸漬した後、無電解めっきをおこなった樹脂薄膜付き銅箔を水洗し、実施例1の金属層積層体を得た。

【0037】

〔無電解めっき浴成分〕

50

・硫酸銅 5 水和物	1 . 8 g
・ E D T A	5 . 4 g
・水酸化ナトリウム	1 . 5 g
・ホルムアルデヒド	0 . 9 g
・ P E G (分子量 2 0 0 0)	0 . 0 2 g
・ S P S (スルフォプロピルスルフォネート)	0 . 1 m g
・ 2 , 2 - ビピリジル	2 m g
・ 水	1 7 0 . 0 g

【 0 0 3 8 】

〔 拡散係数の算出 〕

10

実施例 1 で用いた樹脂薄膜を膜厚およそ 0 . 4 μ m としてシリコン基板上に形成した。これを前記無電解めっき浴に浸漬させた。

浸漬時間を変えたサンプルを用意し、RBS (R u t h e r f o r d B a c k s c a t t e r i n g S p e c t r o m e t r y) 法を用いて深さ方向に存在する銅イオン量を算出。拡散方程式を用い、拡散係数 D をフィッティングにより求めた。結果を下記表 1 に示す。

なお、実施例 2 以下、樹脂薄膜の組成物が変わった場合も、当該樹脂を用いて、同様にして測定した。

【 0 0 3 9 】

〔 表面粗さ及びフラクタル次元の測定 〕

20

得られた金属層積層体について、金属表面粗化層と樹脂薄膜との界面のフラクタル次元及び表面粗さを測定した。

実施例 1 にて得られた銅張り板 (金属層積層体) の断面構造写真を取るために、D u a l - B e a m F I B 装置 (F E I 製、D u a l B e a m N o v a 2 0 0 N a n o l a b、加速電圧 3 0 k V) を用いてサンプル加工し、銅・樹脂界面の断面出しを行なった。その断面を集束イオンビーム装置 (セイコーインスツルメンツ社製、S M I 9 2 0 0) にて観察し、1 ピクセルの大きさが 5 ~ 2 0 μ m の画像データとして得た。画像処理によって、銅・樹脂断面写真の界面部分 (線分) を抽出した。図 1 は、実施例 1 の金属層積層体における銅・樹脂断面写真の界面部分 (線分) を抽出した画像である。

表面粗さは J I S B 0 6 0 1 (1 9 9 4 年) に規定される算術平均粗さ (R a) であり、J I S B 0 6 3 3 (2 0 0 1 年) に準拠して求められ、フラクタル次元 (ボックスカウント次元) はボックスカウント法を用いて算出し、微細領域での構造の複雑さを評価できるよう、領域のサイズを 3 μ m \times 3 μ m とした。

30

【 0 0 4 0 】

1 - 5 . 性能評価

得られた実施例 1 の金属層積層体について、以下の性能評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

〔 絶縁膜の形成及び密着性評価 〕

無電解めっきをおこなった樹脂薄膜付き銅箔を水洗し、褐色化した樹脂薄膜側に、エポキシ系絶縁膜 (味の素ファインテクノ社製、G X - 1 3、4 5 μ m) を加熱、加圧して、真空ラミネーターにより 0 . 2 M P a の圧力で 1 0 0 ~ 1 1 0 の条件により接着して電気絶縁層を形成した。さらに、前記エポキシ系絶縁膜上に厚み 1 m m のガラスエポキシ基板 (以下、適宜、ガラエポ基板と称する) を重ね、真空ラミネーターにて同様の接着をおこなった。

40

前記エポキシ系絶縁膜の硬化およびガラエポ基板と密着させるために、1 7 0 、1 時間加熱し、銅張り板を得た。

【 0 0 4 1 】

〔 剥離強度評価 〕

剥離強度は J I S C 6 4 8 1 (1 9 9 6 年) に記載の 9 0 ° 引き剥がし試験に基づいて行なった。このとき、剥がす銅箔の巾は 1 c m とした。

50

また、配線巾の狭い領域での剥離強度を評価するために、実施例 1 で得られた銅張り板における銅箔部分について、サブトラクティブ法にて $L/S = 40 \mu m / 40 \mu m$ 、長さ 5 cm のストレートなスリット状配線を形成した。この配線についても、前記と同様に絶縁膜を形成し、該 $40 \mu m$ 幅の配線を引き剥がす銅箔として、前記と同様にして試験を行った。

【 0 0 4 2 】

〔実施例 2〕

前記実施例 1 において用いた樹脂薄膜形成用組成物の調製を下記のようにおこなった。その他工程は、実施例 1 同様にして金属層積層体を得て、実施例 1 と同様に評価した。

2 - 2 . 樹脂薄膜形成用組成物 2 の調製

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 185、油化シェルエポキシ（株）製エピコート 828）50 部をメチルエチルケトン 100 部に攪拌しながら 40°C で加熱溶解させ室温まで冷却した後、2 - フェニル - 4 , 5 - ビス（ヒドロキシメチル）イミダゾール 0 . 5 部、シリコン系消泡剤 0 . 5 部を添加し、エポキシ樹脂溶液からなる樹脂薄膜形成用組成物 2 を作製した。

【 0 0 4 3 】

〔実施例 3〕

前記実施例 1 において用いた樹脂薄膜形成用組成物の調製を下記のようにおこなった。その他工程は、実施例 1 同様にして実施例 3 の金属層積層体を得て、実施例 1 と同様に評価した。

3 - 2 . 樹脂薄膜形成用組成物 3 の調製

ポリスチレン（P S ジャパン（株）、G P P S）20 質量部をアセトン 200 部に攪拌しながら添加して溶液を調整後、アセトン 100 部を揮発させ、ポリスチレン溶液からなる樹脂薄膜形成用組成物 3 を作製した。

【 0 0 4 4 】

〔実施例 4〕

実施例 1 と同様の樹脂薄膜形成用組成物を用いて、基板上に樹脂薄膜を形成した。乾燥条件として窒素パージしたオープンにて 170°C 、1 時間乾燥する薄膜形成方法に変えて、銅箔が酸化しないよう窒素雰囲気下で 170°C 、1 時間バークして樹脂薄膜を形成した。その後の無電解めっき時間を 60 分間から 8 時間に変更した。その他工程は、実施例 1 同様にして実施例 4 の金属層積層体を得て、実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 4 5 】

〔実施例 5〕

実施例 1 において、めっき方法が無電解めっきから電解めっき浴を用いる下記条件の電解めっき処理に変更した。その他の工程は実施例 1 と同様に行い、実施例 5 の金属層積層体を得た。

なお、実施例 5 では、前述のように、樹脂薄膜を形成する際、電解めっき用の給電パッド部分を確保するため、ベースとなる金属層（銅箔）片端 1 cm をマスクした後、実施例 1 と同様の塗布を行ない、樹脂薄膜を形成した。

得られた樹脂薄膜付き銅箔を下記組成の電気銅めっき浴に浸漬し、電圧 20 V を印加しながら、電解めっきを 15 分間おこない、実施例 5 の金属層積層体を得た。

【 0 0 4 6 】

< 電解めっき浴成分 >

・ 硫酸銅	38 g
・ 硫酸	95 g
・ 塩酸	1 mL
・ カッパージェーム P C M（メルテックス（株）製）	3 . 5 mL
・ 水	500 g

【 0 0 4 7 】

〔比較例 1〕

ガラエポ基板上に、エポキシ系絶縁膜（味の素ファインテクノ社製、GX-13、45 μm ）を加熱、加圧して、真空ラミネーターにより0.2 MPaの圧力で100 ~ 110 の条件により接着して電気絶縁層を形成し、170 、30分間加熱した。

その後、過マンガン酸カリウムによる粗化処理を行い、一般に市販されているアクチベーター（奥野製薬社製、OPC-80 キャタリストM）、アクセラレーター（奥野製薬社製、OPC-555 アクセラレータM）を用いてこれらの前処理剤の標準的な使用方法により前処理工程を行った。この表面に実施例1で用いたのと同様の無電解めっき浴を用いて0.5時間浸漬し、無電解銅めっきを実施してシードとなる無電解めっき層を形成した。その後、該無電解めっき層を電極として、実施例5で用いたのと同様の電気銅めっき浴に、電流密度3 A / dm^2 の条件で電解めっきを20分間実施し、めっき終了後、水洗処理を行なった。

10

めっき処理により銅層を形成した基板を170 、1時間加熱し、基板表面に絶縁膜及び銅層が形成された比較例1の金属層積層体を得た。

実施例1と同様にして性能評価を行った。

【0048】

【表 1】

	樹脂薄膜中の 銅イオン 拡散係数 [$\text{m}^2/\text{sec.}$]	金属層の 表面粗さ Ra [μm]	金属表面粗化層 のフラクタル次元	90° 引き剥がし試験 [kN/m ; 1cm巾]	配線引き剥がし試験 [kN/m ; L/S=40 μm]
実施例 1	9.10×10^{-7}	0.38	1.25	0.87	0.79
実施例 2	5.60×10^{-6}	0.42	1.08	0.75	0.68
実施例 3	5.30×10^{-8}	0.37	1.10	0.68	0.63
実施例 4	4.40×10^{-11}	0.32	1.17	0.85	0.74
実施例 5	9.10×10^{-7}	0.43	1.21	0.79	0.77
比較例 1	-	1.64	1.0004	0.80	0.54

【0049】

表 1 に明らかなように、実施例 1 ～ 5 の金属層積層体は、樹脂との密着性が良好であった。なお、本発明の方法を用いず、金属層表面の粗面化を行った比較例 1 との対比において、金属層の線幅 1 cm における剥離強度では同等程度であって優位性があるとは言えないものの、金属層の線幅が 40 μm の配線における剥離強度は比較例 1 に対し、剥離強度が優れていることが分かった。これは、実施例 1 ～ 5 では、Ra、ボックスカウント次元が示すように、表面粗さは小さいが、形成された金属表面粗化層に起因して、微細で複雑な構造を示すため、配線巾が小さくともアンカー効果が有効に働いているためと考えられる。

さらに、実施例 1 と実施例 4 との対比において、樹脂材料に対する金属イオンの拡散係数に関して、拡散係数が小さい場合でも、実施例 4 に示すように無電解めっき時間を 8 時間と十分にとることで、本発明の範囲内の微細構造が形成され、目的とする剥離強度を達成しうるが、金属イオンの拡散係数が本発明の好ましい範囲に入るような樹脂材料を選択

10

20

30

40

50

して樹脂薄膜を形成することで、めっき処理が60分間と比較的短くても本発明の好ましい条件を形成しうることから、効率のよい金属層積層体の形成を実施しうることがわかる。

【0050】

〔実施例6〕

市販の片面銅張ガラエポ基板を用い、該銅層にサブトラクティブ法により $L/S = 40\mu m / 40\mu m$ の回路を形成し、配線付き基板を作製した。

この銅配線付き基板の銅配線を金属層として、実施例1におけるのと同様に、銅配線を有する基板表面に実施例1と同様の樹脂薄膜形成用組成物を用いて樹脂薄膜を形成し、実施例1と同様の条件で無電解めっき処理工程を行ない、水洗・乾燥して実施例6の金属層積層体を得た。

10

その回路基板上にソルダーレジスト層を形成し、保護膜が形成された回路基板を作成した。

【0051】

〔耐熱衝撃試験の試験方法〕

実施例6の金属層積層体におけるベースとなる金属層は、微細配線であるため、実施例1と同様の剥離試験に代えて耐熱衝撃試験を行い、金属層と樹脂層との密着性を評価した。

耐熱衝撃試験は、実施例6の金属層積層体に、実施例1と同様にしてエポキシ系絶縁膜と厚み1mmのガラスエポキシ基板とをラミネートしたものを試料とした。

20

この試料を、冷熱衝撃装置（Espec社製、TSA-71S-A/W）を用い、MILL-STD-883Eの条件A（-55～125）に基づき、低温（-55）および高温（125）における暴露時間を各30分とし、これを200サイクル行なった。光学顕微鏡写真（透過光、倍率： $\times 25 \sim \times 100$ ）及び断面SEM（倍率： $\times 500$ ）を用いて、銅配線、銅・樹脂界面などの故障状況を観察し、官能評価を以下の基準で行なった。故障箇所が少ないほど密着性に優れると評価する。

：表記条件の観察による故障箇所は1個以下

：表記条件の観察による故障箇所は2個以上5個以下

：表記条件の観察による故障箇所は6個以上10個以下

×：表記条件の観察による故障箇所は11個以上

30

【0052】

〔比較例2〕

市販の片面銅張ガラエポ基板を用い、該銅層にサブトラクティブ法により $L/S = 40\mu m / 40\mu m$ の回路を形成し、実施例6と同様にして配線付き基板を作製した。

この配線付き基板の配線部分表面をソフトエッチング液（市販品、商品名：メルプレートAD331（メルテックス社製）、120～180g/l、98%硫酸10ml/lの混合液）を用いて、温度45、1分の条件で粗面化処理をおこなった。この配線表面に、実施例1と同様にしてエポキシ系絶縁膜と厚み1mmのガラスエポキシ基板とをラミネートしたものを試料とした。

この試料について、実施例6と同様にして耐熱衝撃試験を行った。結果を下記表2に示す。

40

【0053】

【表 2】

	樹脂薄膜中の 銅イオン 拡散係数 [m ² /sec.]	金属層の 表面粗さ Ra[μm]	金属表面粗化層 のフラクタル次元	耐熱衝撃試験
実施例 6	9.10×10^{-7}	0.38	1.25	◎
比較例 2	—	1.13	—	△

10

【0054】

表 2 に明らかなように、本発明の金属層積層体を用いた場合、隣接する絶縁樹脂層との密着性に優れ、実施例 6 では、配線と樹脂間の剥離強度が強く、配線・樹脂間の束縛力が強いために、破壊が抑えられたものと考えられる。一方、表面粗面化を行っても、比較例 2 の配線は隣接する絶縁樹脂層との密着性に劣り、温度条件による欠陥が多数発生することがわかる。

上述の如く、本発明の製造方法によれば、隣接する樹脂層との密着性に優れた金属表面粗化層を有する金属層積層体を得ることができ、得られた本発明の金属層積層体はベースとなる金属層の表面粗さが小さいものであっても樹脂層との十分な密着性が達成されるため、フレキシブル配線基板などの多層配線基板の作製に有用である。

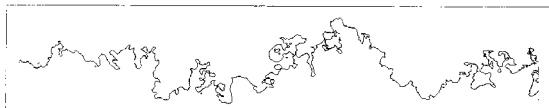
20

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図 1】実施例 1 の金属層積層体における金属表面粗化層・樹脂薄膜断面写真の界面部分（線分）を抽出した画像である。

【図 1】



フロントページの続き

審査官 山崎 利直

(56)参考文献 特開平07-038215(JP,A)
特開2000-141542(JP,A)
特開2005-193398(JP,A)
再公表特許第2007/015545(JP,A1)
特開2004-358961(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00 - 43/00
H05K 3/10 - 3/38
C23C24/00 - 30/00