

(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
2010 年 12 月 9 日(09.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/140432 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/04 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056968
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 20 日(20.04.2010)
- (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 2009-134927 2009 年 6 月 4 日(04.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井手本 康 (IDEMOTO, Yasushi) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂 1 丁目 3 番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 佐藤 龍一 (SATO, Ryuichi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 阿部 直彦 (ABE, Naohiko) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 吉村 勝博 (YOSHIMURA, Katsuhiro); 〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町 2 丁目
- 5 - 4 大宮 F ビル 吉村国際特許事務所 Saitama (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LAMINATE OF CERAMIC INSULATING LAYER AND METAL LAYER, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: セラミック系絶縁層と金属層との積層体及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a metal layer with an insulating layer, which is uniform and thin and can be produced at low cost. Disclosed herein for achieving the purpose is a laminate of a ceramic insulating layer and a metal layer, which is characterized in that the ceramic insulating layer comprises a binder between ceramic particles in a ceramic particle coating film that is formed by electrophoretic deposition of the ceramic particles. The laminate is suitable for use in the formation of a circuit for a printed wiring board, a semiconductor circuit, the formation of circuits including a semiconductor circuit, and the production of various electronic components such as formation materials for capacitors and the like which are obtained by utilizing the dielectric characteristics of a ceramic insulating layer.

(57) 要約: 均一で薄く、且つ、安価に製造可能な絶縁層付金属層の提供を目的とする。この目的を達成するため、セラミック系絶縁層と金属層との積層体であって、当該セラミック系絶縁層は、セラミック粒子を泳動電着させて形成したセラミック粒子皮膜におけるセラミック粒子間にバインダを備えることを特徴としたセラミック系絶縁層と金属層との積層体等を採用する。この積層体は、プリント配線板の回路形成、半導体回路、半導体回路を含む回路形成、セラミック系絶縁層の備える誘電特性を利用して得られるキャパシタ等の形成材料等の各種電子部品の製造で好適に使用できるものである。

WO 2010/140432 A1

明 細 書

発明の名称：

セラミック系絶縁層と金属層との積層体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本件出願に係る発明は、セラミック系絶縁層と金属層との積層体、そのセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法に関する。特に、このセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、プリント配線板の回路形成、半導体回路、半導体回路を含む回路形成、セラミック系絶縁層の備える誘電特性を利用して得られるキャパシタ等の形成材料等の各種電子部品の製造で好適に使用できるものである。

背景技術

[0002] 絶縁層又は誘電層（以下、単に「絶縁層等」と称する。）を備える金属箔（以下、単に「絶縁層付金属箔」と称する。）は、プリント配線板等の電子部品回路に組み込む材料として用いられている。これらの絶縁層等の作り方としては、セラミック粒子を樹脂バインダーに分散させたものを金属箔に塗布し、硬化させたコンポジットタイプ（予めセラミック構造を備えていて、プロセス中でそれを変化させないものが主流である。）または、ゾルーゲル法、スパッタ法、CVD法等によって、製造過程でセラミック化したセラミック層を金属層上で形成させたバインダーレスタイプがある。

[0003] 上述のコンポジットタイプは、セラミック粒子とバインダー樹脂との比率を変更することで、得られる特性をコントロールすることができ、樹脂がバインダーとして存在するため、リーク電流が小さく、絶縁性が高い絶縁層等が得られ易いという特徴がある。また、製造方法も比較的簡略化でき、生産性も高いという特徴を有する。このコンポジットタイプは、比較的厚い絶縁層等を形成する場合に好適である。このコンポジットタイプは、特許文献1等の開示されたものである。

[0004] そして、上述のバインダーレスタイプは、絶縁性を向上させる為、主成分

となる成分以外の元素を入れ、この元素成分をアニールした際に主成分粒子界面に析出させ、コアシェル構造を形成し、リーク電流を低減させる方法等がとられている。これは、均一な薄膜絶縁層等を得るという観点からは優れている。このバインダーレスタイプは、特許文献2等の開示されたものである。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-292733号公報

特許文献2：特開2006-196848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、コンポジットタイプにおいて、厚さ $5\mu\text{m}$ 以下のレベルの絶縁層を形成することは困難である。また、セラミック粒子の含有比率を高めようとする、金属箔上への均一な塗布が困難になるという問題があった。

[0007] 一方、バインダーレスタイプにおけるゾルーゲル法で絶縁層の形成を行う場合には、所定の膜厚を得るためには、複数回の塗工を行うのが一般的である。しかも、高温での熱プロセスが必要になり、金属基材の劣化が起こりやすく好ましくない。また、スパッタ法で絶縁層の形成を行う場合には、大型の真空装置が必要となり、製品価格を安価にすることに限界があった。

[0008] 以上のことから理解できるように、均一で薄く、且つ、安価に製造可能な絶縁層付金属層の提供が求められてきた。

課題を解決するための手段

[0009] そこで、本件発明者等の鋭意研究の結果、予めセラミック構造を備える粒子のみで絶縁層を形成して、その後でバインダーを含浸させることにより、機械的及び電気的特性を補足することに想到した。即ち、セラミック絶縁層の形成は、泳動電着法等で形成し、樹脂等を含浸させれば、ゾルーゲル法等

と同じ程度に薄いコンポジット膜を安価に、且つ、迅速に製造できる。また、この方法は、絶縁層等の内部のセラミック粒子の充填密度を、コンポジットタイプと比較して飛躍的に向上させることができるものでもある。

[0010] [セラミック系絶縁層と金属層との積層体]

本件発明に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、セラミック系絶縁層と金属層との積層体であって、当該セラミック系絶縁層は、セラミック粒子を泳動電着させて形成したセラミック粒子皮膜におけるセラミック粒子間にバイндаを備えることを特徴とするものである。そして、このセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、次の2つのタイプを包含している。これをタイプⅠ、タイプⅠⅠと称して、分別して述べる。

[0011] タイプⅠ： 本件発明に係るタイプⅠのセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、金属層表面にセラミック系絶縁層を備える絶縁層付金属層であって、当該絶縁層は、セラミック粒子間にセラミック系バイндаを備えることを特徴とするものである。

[0012] タイプⅠⅠ： 本件発明に係るタイプⅠⅠのセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、金属層表面にセラミック系絶縁層を備える絶縁層付金属層であって、当該絶縁層は、セラミック粒子間に樹脂系バイндаを備えることを特徴とするものである。

[0013] [セラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法]

本件発明に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法は、タイプ別に、タイプⅠの製造方法を第1製造方法、タイプⅠⅠの製造方法を第2製造方法と称し、分別して述べる。

[0014] 第1製造方法： 上述のタイプⅠのセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法は、金属層表面にセラミック粒子皮膜を形成し、当該セラミック粒子皮膜を構成するセラミック粒子間に、セラミックとなる前駆体溶液を含浸させ、その後、加熱処理することにより、含浸させた当該前駆体溶液をセラミックに転化して、セラミック粒子間にセラミック系バイндаを形成し絶縁層とすることを特徴とする。

[0015] 第2製造方法： 上述のタイプ I I のセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法は、金属層表面にセラミック粒子皮膜を形成し、当該セラミック粒子皮膜を構成するセラミック粒子間に、樹脂ワニスを含浸させ、その後、加熱処理することにより、含浸させた樹脂ワニスを半硬化又は硬化して、セラミック粒子間に樹脂系バインダを形成し絶縁層とすることを特徴とする。

[0016] [セラミック系絶縁層と金属層との積層体を用いた各種製品]

本件発明に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、プリント配線板の回路形成、半導体回路、半導体回路を含む回路形成、セラミック系絶縁層の備える誘電特性を利用して得られるキャパシタ等の形成材料等の各種電子部品の製造で好適に使用可能である。

発明の効果

[0017] 本件発明に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、当該セラミック系絶縁層を構成する「セラミック粒子」及び「セラミック粒子間に存在するバインダ」の材質として、任意の材質を選択することが可能である。その結果、当該セラミック系絶縁層は、用途に応じて、高絶縁材料～誘電材料の幅広い電気特性を付与することが出来る。また、当該バインダの材質と含浸量を適正に選択することで、電子部品分野におけるリジット系電子材料、フレキシブル系電子材料として使用することが可能となる。

[0018] そして、これらのセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法は、金属層表面にセラミック粒子を泳動電着させて、金属層表面にセラミック粒子皮膜を形成し、ここにセラミックとなる前駆体溶液を含浸させるか、樹脂ワニスを含浸させ、その後、所定の加熱処理により、セラミック粒子間にバインダを形成し絶縁層とするものである。よって、従来のコンポジット法で絶縁層を形成した場合に比べ、当該セラミック系絶縁層は薄膜化に優れたものとなる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本件発明者に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体の形態、

セラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造形態、セラミック系絶縁層と金属層との積層体を用いた各種製品形態に関して述べる。

[0020] A. セラミック系絶縁層と金属層との積層体の形態

本件発明に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、次の2つのタイプを包含している。これをタイプⅠ、タイプⅡと称して、分別して述べる。

[0021] [タイプⅠの形態]

本件発明に係るタイプⅠのセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、セラミック系絶縁層と金属層との積層体である。ここで、当該セラミック系絶縁層は、セラミック粒子の間にセラミック系バインダを備えることを特徴とする。以下、この構成要素である「セラミック粒子」及び「セラミック系バインダ」に関して述べる。

[0022] 金属層： ここで言う金属層とは、如何なる方法で形成された金属層であっても構わない。例えば、金属層の形成に金属箔を用いる場合には、圧延法及び電解法等で得られた銅箔、ニッケル箔、銅合金箔（真鍮箔、コルソン合金箔）、ニッケル合金箔（ニッケルーリン合金箔、ニッケルーコバルト合金箔等）等の全ての金属箔の使用が可能である。そして、当該金属箔の表層に、異種の金属層を備える複合箔の如きものも含む。例えば、銅箔の表面に、ニッケル層若しくはニッケル合金層を備えた複合箔である。更に、樹脂フィルム等の表面に金属層を備える複合材の使用も可能である。この樹脂フィルム等の表面に金属層を備える複合材は、樹脂フィルム等の表面に金属箔を張り合わせるか、樹脂フィルム等の表面に物理蒸着法で金属層を形成することで得られる。しかし、当該金属層に事後的にエッチング加工を施すことを想定すると、単一組成の金属層を用いることが好ましい。ファインな回路の形成が可能となるからである。

[0023] セラミック粒子： ここで用いるセラミック粒子は、泳動電着法で金属層の表面に電着させ、セラミック粒子皮膜を形成するためのものであり、その平均粒径が300nm以下の粒子を用いることが好ましい。この平均粒径が3

00 nmを超えると、泳動電着して得られる絶縁膜の表面が粗くなり、その後の含浸処理による表面平滑化が困難になる。この平均粒子の下限値は5 nm程度である。この5 nm未満の平均粒径の場合には、粒子凝集が顕著になり、ハンドリングが困難で絶縁層の膜質が不均一になり易くなる。また、平均粒径が10 nm～120 nmのセラミック粒子を用いることが、より好ましい。なお、ここで言う平均粒径は、透過型電子顕微鏡で観察した粒子の粒径の平均値である。

[0024] このセラミック粒子としては、セラミック系絶縁層と金属層との積層体の用途に応じて、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、チタネート粒子、ジンケート粒子等を選択的に用いることが出来る。そして、当該酸化物セラミック系絶縁層に誘電特性を付与する場合には、セラミック粒子として、ペロブスカイト型の誘電体粒子を用いることが好ましい。ここで言うペロブスカイト型の誘電体粒子とは、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコン酸ストロンチウム、ジルコン酸ビスマス等の基本組成を備えるものである。中でも、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムストロンチウムのいずれかの基本組成を備えるものが、特に好ましい。

[0025] セラミック系バインダ： 本件発明に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体の場合、上述のセラミック粒子皮膜を形成した後に、その粒子間にバインダを形成する。タイプIに用いるセラミック系バインダは、事後的に加熱処理することでセラミックとなるゾルーゲル溶液等の前駆体溶液を、当該セラミック粒子皮膜に含浸させて、加熱処理して形成するものである。なお、セラミック粒子皮膜に含浸させたセラミック系バインダが、セラミック粒子皮膜の表面に、薄いセラミック系バインダ層を形成する場合があるが、絶縁層又は誘電層としての効果を顕著に劣化させるものではなく、セラミック粒子皮膜の表面を平滑にする効果が重畳的に得られるため、問題の無いものである。

[0026] [タイプII]

本件発明に係るタイプ I I のセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、セラミック系絶縁層と金属層との積層体であって、具体的には、タイプ I と同様に、金属層表面にセラミック系絶縁層を備える絶縁層付金属層である。そして、当該絶縁層は、セラミック粒子間に樹脂系バインダを備えるセラミック系絶縁層であることを特徴とする点で、タイプ I と異なる。よって、ここでは、「樹脂系バインダ」に関してのみ述べることとする。

[0027] 樹脂系バインダ： タイプ I I に用いる樹脂系バインダは、事後的に加熱することで半硬化又は硬化した樹脂となる樹脂ワニスで、当該セラミック粒子皮膜に含浸させて、加熱して形成するものである。なお、セラミック粒子皮膜に含浸させた樹脂系バインダが、セラミック粒子皮膜の表面に、薄い樹脂系バインダ層を形成した場合でも、絶縁層又は誘電層としての効果を顕著に劣化させるものではなく、セラミック粒子皮膜の表面を平滑にする効果が重畳的に得られるため、問題の無いものである。

[0028] [タイプ I とタイプ I I との共通する他の要素]

以上に述べてきたタイプ I とタイプ I I とのセラミック系絶縁層と金属層との積層体に共通する他の要素に関して以下に述べる。

[0029] セラミック系絶縁層の厚さ： 以上に述べてきたタイプ I 及びタイプ I I のセラミック系絶縁層と金属層との積層体のセラミック系絶縁層は、厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。タイプ I 及びタイプ I I のセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、金属箔ロールを用いて、後述する製造方法を適用して連続生産することが可能である。この連続生産にあたっては、ロール状態の製品とすることが生産性及び製造コストの観点から好ましい。よって、ロール状態で巻き取ったとしても、当該セラミック系絶縁層と金属層との積層体のセラミック系絶縁層にマイクロクラックが入る危険性の無いようにしなければならない。このとき、タイプ I 及びタイプ I I のセラミック系絶縁層と金属層との積層体のセラミック系絶縁層の厚さを $5\ \mu\text{m}$ 以下とすると、ロール状態の製品としての製造が容易となるために好ましい。そして、このセラミック系絶縁層の厚さが薄くなるに

従って、セラミック系絶縁層にマイクロクラックが入る危険性が段階的に減少する。

[0030] B. セラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造形態

以下に、タイプ I の第 1 製造方法、タイプ I I の第 2 製造方法とに分別して説明する。

[0031] 本件出願に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法における泳動電着法は、セラミック粒子を含有したスラリー（以下、単に「セラミック粒子スラリー」と称する。）を調製し、この中でセラミック粒子を電気泳動させることにより、金属層の表面に堆積させる。このようにして、第 1 製造方法及び第 2 製造方法における、金属層表面へのセラミック粒子皮膜の形成が行われる。

[0032] 第 1 製造方法におけるセラミック系バインダの製造形態： このセラミック系バインダは、金属層表面に泳動電着させて形成したセラミック粒子皮膜のセラミック粒子間に、セラミックとなる前駆体溶液を含浸させ、その後、加熱処理することにより、含浸させた当該前駆体溶液をセラミックに転化して形成する。この第 1 製造方法に含まれる具体的工程として、以下の「プロセス 1-1」及び「プロセス 1-2」のいずれかのプロセスの採用が可能である。

[0033] プロセス 1-1： 「金属層表面へのセラミック粒子の電着（セラミック粒子皮膜の形成）」→「セラミック系バインダを形成する前駆体溶液の含浸」→「加熱処理」という工程。

プロセス 1-2： 「金属層表面へのセラミック粒子の電着（セラミック粒子皮膜の形成）」→「予備加熱処理」→セラミック系バインダを形成する前駆体溶液の含浸→「加熱処理」という工程。

[0034] ここで言う予備加熱処理及び加熱処理は、200℃～900℃の温度範囲を採用することが好ましい。

[0035] このときの前駆体溶液とは、加熱によりセラミックとなる前駆体溶液であれば、特に限定は無い。用途及び要求特性に応じて適宜選択的に使用すれば

よい。例えば、誘電材の形成に用いることの出来る市販のゾルーゲル溶液等を用いることも可能である。

[0036] そして、この前駆体溶液を、セラミック粒子皮膜のセラミック粒子間に含浸させるには、セラミック粒子皮膜を形成した金属層を前駆体溶液の中に浸漬する方法、金属層表面にあるセラミック粒子皮膜に前駆体溶液をスプレーする方法等、結果として、金属層表面にあるセラミック粒子皮膜と前駆体溶液とが接触する方法である限り、どのような方法を用いても構わない。

[0037] 第2製造方法における樹脂系バインダの製造形態： この樹脂系バインダは、金属層表面に泳動電着させて形成したセラミック粒子皮膜のセラミック粒子間に、樹脂ワニスを含浸させ、その後、加熱処理することにより、含浸させた樹脂ワニスを半硬化又は硬化させて形成する。この第2製造方法に含まれる具体的工程として、以下の「プロセス2-1」及び「プロセス2-2」のいずれかのプロセスの採用が可能である。

[0038] プロセス2-1： 「金属層表面へのセラミック粒子の電着（セラミック粒子皮膜の形成）」→「樹脂系バインダを形成する樹脂ワニスの含浸」→「加熱処理」という工程。

プロセス2-2： 「金属層表面へのセラミック粒子の電着（セラミック粒子皮膜の形成）」→「予備加熱処理」→「樹脂系バインダを形成する樹脂ワニスの含浸」→「加熱処理」という工程。

[0039] ここで言う加熱処理に関しては後述するが、上述の「プロセス2-2」の工程の予備加熱処理は、200℃～900℃の温度で行うことが好ましい。

[0040] 本発明に用いられる樹脂ワニスとしては、市販の熱硬化性樹脂を水や有機溶剤に溶解または分散したものを使用することができる。熱硬化性樹脂としては、工業製品として市販されている各種樹脂が使用でき、特に限定されるものではないが、硬化の際に副生成物として、水やホルムアルデヒド等の揮発物質を放出しない樹脂が好適である。例示するとエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリレート類、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、マレイ

ミド系樹脂、シアネートエステル樹脂等を挙げることができる。これらの熱硬化性樹脂は、単独または２種類以上を混合して使用することができる。また、これらの樹脂は、それぞれの樹脂に応じた硬化剤や硬化促進剤を所定の量を添加して使用されることが一般的であるが、本発明においても必要に応じて添加することができる。これにより硬化時間の調整が可能となる。

[0041] 本発明に用いられるワニスの溶媒としては、水または有機溶剤が用いられる。このときに、使用される樹脂は、水または有機溶媒に完全に溶解していてもよいが、溶媒中に微分散の状態やエマルジョンと呼ばれる乳化した状態でも良い。本発明に使用される有機溶媒は、特に限定されないが、メチルエチルケトン等のケトン類やトルエン等の芳香族炭化水素類、エチルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド等の含窒素溶剤、四塩化炭素等の塩素含有溶剤等を用いることができる。これらの溶剤は単独でも、２種類以上混合して用いても良い。このときに、水または有機溶媒の添加量は、必要とされる粘度や樹脂固形分により決定されるので、特に限定されるものではない。

[0042] これらの樹脂は、塗布された後に所定の温度に加熱されることにより、溶剤の除去および硬化が行われる。加熱条件については、それぞれの樹脂に好適な条件が知られているので、これに従うことにより、特に限定されるものではない。

[0043] 以上に述べた樹脂ワニスは、セラミック粒子皮膜内への含浸が容易となるように、溶剤を用いて固形分量を一定の範囲に制御した希薄樹脂ワニスとして用いる。即ち、樹脂ワニスは、上記樹脂組成物を、有機溶剤を用いて溶解し、固形分量 0.1 wt % ~ 1.0 wt % の樹脂ワニス为好ましい。ここで、固形分量 0.1 wt % 未満の場合には粘度が低すぎて、セラミック粒子皮膜中に有機成分が残留し難くなる。一方、固形分量が 1.0 wt % を超えると、含浸させた樹脂ワニス分布にバラツキが生じやすく、過剰量の樹脂を含浸させた状況となったとき、粘度が高すぎるため、セラミック粒子皮膜の上に過剰な樹脂膜が形成され、結果として良好な誘電特性を備えるセラミック

粒子皮膜が得られなくなる場合があるため好ましくない。なお、樹脂含浸を行う前に、セラミック粒子と樹脂ワニスとの濡れ性を向上させるため、前処理として、セラミック粒子皮膜内ヘシランカップリング剤溶液を浸透させ、加熱することが好ましい。

[0044] 当該樹脂ワニスを含浸させたときの加熱処理とは、当該樹脂ワニスを含浸させたセラミック粒子皮膜を、乾燥、加熱することである。より具体的には、樹脂の硬化温度である $170^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱し、半硬化又は硬化した状態とする。以上のようにして、樹脂系バイндаを形成する。なお、乾燥には、室温での風乾、 $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ の温度での加熱等の手法を採用することが可能である。

[0045] また、ポリイミド系樹脂組成を用いることも可能である。ここで言うポリイミド系樹脂組成に関しては、特段の限定は無く、特開平5-51453、特開平5-59173、特開平5-70590、特開平5-70591、特開2006-117791等の開示のポリアミック酸共重合体を用いることが可能である。ポリイミド系樹脂組成の製造方法を簡単に言えば、略等モルのテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを原料として用いて、溶液中でポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸共重合体を合成する方法である。そして、このポリアミック酸共重合体に、イミド化反応を起こさせることにより、ポリイミド樹脂が得られる。

[0046] このポリイミド系樹脂の樹脂ワニスの調製に用いる有機溶剤としては、フェノール系溶媒、ピロリドン系溶媒やアセトアミド系溶媒等のアミド系溶媒、ジオキサンやトリオキサン等のオキサン系溶媒、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メチルジグリムやメチルトリグリム等のグリム系溶媒等を主に使用することが可能である。そして、これらの有機溶媒と併用して、ベンゼンやトルエン等の芳香族炭化水素溶媒、ヘキサンやデカン等の脂肪族炭化水素溶媒を混合使用することも可能である。

[0047] そして、ポリイミド系樹脂組成を用いる場合の加熱処理とは、当該樹脂ワニスを含浸させたセラミック粒子皮膜を、乾燥、加熱することである。この

ときの加熱により、ポリアミック酸共重合体にイミド化反応を起こさせる。この加熱条件は、乾燥し、 200°C 以上、好ましくは 300°C 以上の加熱処理を施すことが好ましい。 200°C 未満の加熱では、十分なイミド化反応が起こらず好ましくないからである。以上のようにして、ポリイミド系樹脂で構成した樹脂系バインダが形成される。なお、ここでの乾燥にも、室温での風乾、 $100^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ の温度での加熱等の手法を採用することが可能である。

[0048] 以上に述べてきた樹脂ワニスを、セラミック粒子皮膜のセラミック粒子間に含浸させるには、セラミック粒子皮膜を形成した金属層を樹脂ワニスの中に浸漬する方法、金属層表面にあるセラミック粒子皮膜に樹脂ワニスをスプレーする方法等、結果として、金属層表面にあるセラミック粒子皮膜と樹脂ワニスとが接触する方法である限り、どのような方法を用いても構わない。

[0049] C. セラミック系絶縁層と金属層との積層体を用いた各種製品

本件発明に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、電子部品分野で広く使用することが可能である。種々のプリント配線板の回路形成、半導体回路、半導体回路を含む回路形成、セラミック系絶縁層の備える誘電特性を利用して得られるキャパシタ等の形成材料等の各種電子部品の製造で好適に使用可能である。

実施例 1

[0050] この実施例では、タイプ I のセラミック系絶縁層と金属層との積層体を、以下の方法で製造した。

[0051] 金属層の準備： セラミック粒子皮膜を形成する側の電極材（カソード電極）として、電解法で製造した平均厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔（粗度 $R_z = 0.6\ \mu\text{m}$, $R_a = 0.16\ \mu\text{m}$ ）を準備した。なお、銅箔の平均厚さは、ゲージ厚さとして示したものである。

[0052] セラミック粒子分散スラリーの調製： 平均粒径が約 $80\ \text{nm}$ 、比表面積 $18.38\ \text{m}^2/\text{g}$ の $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$ 粒子を n -ブタノールに分散させた懸濁液に、アセトンを混合して、誘電体粒子濃度が $10\ \text{g/l}$ とな

るようにして、5 min間超音波振動攪拌してセラミック粒子分散スラリーを得た。

- [0053] 泳動電着： セラミック粒子皮膜を形成する側の銅箔（カソード電極）とステンレス板（アノード電極）とを、当該セラミック粒子分散スラリー内に20 mm離間させて配置し、印加電圧を10 V、通電時間30 secとして、セラミック粒子皮膜を形成する側の銅箔（カソード電極）上に（Ba_{0.9}Sr_{0.1}）TiO₃のセラミック粒子皮膜を形成した。
- [0054] 前駆体溶液の含浸： セラミック粒子皮膜を表面に備える銅箔を、株式会社高純度化学研究所製のBS-05S（SiO₂-B₂O₃、濃度5 wt%：1 Lから50 gのSiO₂-B₂O₃が得られる。）をエタノールで20倍に希釈して、濃度0.25 wt%とした前駆体溶液に浸漬し、セラミック粒子皮膜に当該前駆体溶液を含浸させ、ゆっくりと引き上げた。
- [0055] 加熱処理： その後、室温で乾燥し、更に大気雰囲気で120℃で3 minの乾燥を行った。そして、窒素雰囲気（25℃の飽和水蒸気含有窒素を吹き込んだ雰囲気。）を採用して、昇温速度5℃/minで600℃まで昇温し、600℃で1 hr保持して、降温速度5℃/minで室温に戻した。その後、酸素濃度を6 ppmにコントロールした条件（キャリアガスは窒素）で600℃で15 min保持した後、室温に戻し、セラミック粒子皮膜を構成する粒子の隙間に、セラミック系バインダを形成し、厚さ1.2 μmのセラミック系絶縁層を備えるセラミック系絶縁層付銅箔を得た。
- [0056] ロール状態の巻き取り評価： 直径が10 cmの芯管を用いて、当該セラミック系絶縁層と金属層との積層体を巻き取った。その後、当該セラミック系絶縁層と金属層との積層体を巻き出した。そして、セラミック系絶縁層と金属層との積層体のセラミック系絶縁層にマイクロクラックが存在するか否かの検査を行ったが、マイクロクラックの発生は見られなかった。

実施例 2

- [0057] この実施例2では、タイプIIのセラミック系絶縁層と金属層との積層体を、以下の方法で製造した。なお、「金属層の準備」及び「セラミック粒子

」は、実施例 1 と同様である。よって、これらの工程以降に関してのみ述べる。

- [0058] 泳動電着： セラミック粒子皮膜を形成する側の銅箔（カソード電極）とステンレス板（アノード電極）とを、当該セラミック粒子分散スラリー内に 20 mm 離間させて配置し、印加電圧を 10 V、通電時間 20 sec として、セラミック粒子皮膜を形成する側の銅箔（カソード電極）上に ($\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$) のセラミック粒子皮膜を形成した。
- [0059] 加熱処理： その後、窒素雰囲気（25℃の飽和水蒸気含有窒素を吹き込んだ雰囲気。）を採用し、昇温速度 5℃/min で 600℃まで昇温し、1 hr 保持して、降温速度 5℃/min で室温に戻すという加熱処理を行った。
- [0060] 樹脂ワニスの調製： エポキシ樹脂（商品名：ジャパンエポキシレジン製 エピコート 828）を 100 重量部、エポキシ樹脂硬化剤として、イミダゾール化合物（商品名：四国化成工業製 キュアゾール 2E4MZ）1 重量部を混合して樹脂組成物として、溶剤としてメチルエチルケトン（試薬）を用いて、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との合計量の濃度が、固形分量 0.22 wt % のエポキシ系樹脂ワニスとした。
- [0061] 樹脂ワニスの含浸： スピンコーターを用いて、セラミック粒子皮膜を表面に備える銅箔のセラミック粒子皮膜に対して、当該エポキシ系樹脂ワニスを塗布して、当該セラミック粒子皮膜に当該エポキシ系樹脂ワニスを含浸させた。
- [0062] 加熱処理： その後、150℃のホットプレートで 2 min 間加熱し、一定量の溶剤を除去し、半硬化状態に乾燥させた。その後、190℃のオーブン内で 30 min 間加熱することで硬化させ、セラミック粒子皮膜を構成する粒子の隙間に、エポキシ樹脂系バインダを形成し、厚さ 1 μm のセラミック系絶縁層を備えるセラミック系絶縁層付銅箔を得た。
- [0063] ロール状態の巻き取り評価： 直径が 10 cm の芯管を用いて、当該セラミック系絶縁層と金属層との積層体を巻き取った。その後、当該セラミック系絶縁層と金属層との積層体を巻き出した。そして、セラミック系絶縁層と金

属層との積層体のセラミック系絶縁層にマイクロクラックが存在するか否かの検査を行ったが、マイクロクラックの発生は見られなかった。

比較例

[0064] この比較例では、実施例 1 に開示したセラミック系絶縁層付銅箔の製造方法から、泳動電着後の前駆体溶液の含浸を省略して、バインダの形成を行わずに、銅箔の表面に $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$ のセラミック粒子皮膜のみを備えるセラミック系絶縁層付銅箔を得た。そして、このセラミック系絶縁層付銅箔と実施例に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体との絶縁性の対比を行った。

[0065] [実施例と比較例との絶縁性の対比]

ここでは、絶縁性を対比するにあたり、セラミック系絶縁層の誘電損失と 10 V 印加時におけるリーク電流密度の大小をもって、絶縁性の判断基準とする。以下の表 1 に実施例及び比較例の誘電損失及びリーク電流密度を対比して掲載する。なお、実施例及び比較例のセラミック系絶縁層の誘電膜としての特性評価の際には、当該セラミック系絶縁層の表面に、電極（キャパシタ回路の場合の上部電極に相当する。）を形成して誘電特性評価を行った。当該電極は、当該セラミック系絶縁層の表面にメタルマスクを置き、スパッタリングで、厚さ $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ サイズの銅電極として形成したものである。

[0066] [表 1]

試料	誘電損失 ($\tan \delta$)	リーク電流密度 (A/cm^2)
実施例 1	0.02	8.4×10^{-8}
実施例 2	0.02	8.2×10^{-8}
比較例	0.09	2.2×10^{-7}

[0067] この表 1 から判断できるように、比較例に比べて、実施例 1 及び実施例 2 の誘電損失の値が小さくなっている。従って、比較例に比べて、実施例の絶縁性が高いことが理解できる。なお、実施例 1 のセラミック系絶縁層は、全

て酸化物で構成されているため、高温耐熱性に優れるものである。

- [0068] 更に、表 1 には、10 V 印加時における実施例のリーク電流密度と比較例のリーク電流密度とを対比して示している。ここから理解できるように、実施例 1 及び実施例 2 のリーク電流密度は、 $8.4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 及び $8.2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ であり、比較例のリーク電流密度は $2.2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ である。即ち、比較例に比べ実施例のリーク電流密度が低く、絶縁性が高いことが理解できる。

産業上の利用可能性

- [0069] 本件発明に係るセラミック系絶縁層と金属層との積層体は、当該セラミック系絶縁層を構成する「セラミック粒子」及び「セラミック粒子間に存在するバインダ」の材質として、任意の材質を選択することで、当該セラミック系絶縁層に用途に応じて幅広い電気特性を付与できる。従って、プリント配線板の回路形成、半導体回路、半導体回路を含む回路形成、セラミック系絶縁層の備える誘電特性を利用して得られるキャパシタ等の形成材料等の各種電子部品分野の基礎材料としての使用が可能となる。
- [0070] そして、これらのセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法は、金属層表面にセラミック粒子皮膜を形成し、このセラミック粒子皮膜にセラミックとなる前駆体溶液又は樹脂ワニスを含浸させ、その後、所定の加熱処理により、セラミック粒子間にバインダを形成し絶縁層とするものであり、製品を安価且つ迅速に製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] セラミック系絶縁層と金属層との積層体であって、
当該セラミック系絶縁層は、セラミック粒子を泳動電着させて形成したセラミック粒子皮膜におけるセラミック粒子間にバインダを備えることを特徴としたセラミック系絶縁層と金属層との積層体。
- [請求項2] 前記バインダは、セラミック系バインダ又は樹脂系バインダである請求項1に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体。
- [請求項3] 前記セラミック粒子は、その平均粒径が300nm以下の粒子を用いた請求項1に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体。
- [請求項4] 前記セラミック粒子は、誘電体粒子を用いるものである請求項1に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体。
- [請求項5] 前記セラミック粒子は、ペロブスカイト構造を備えるものである請求項4に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体。
- [請求項6] 前記セラミック系絶縁層は、厚さ0.1 μ m～5.0 μ mである請求項1に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体。
- [請求項7] 請求項1に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法であって、
金属層表面にセラミック粒子皮膜を形成し、
当該セラミック粒子皮膜を構成するセラミック粒子間に、セラミックとなる前駆体溶液を含浸させ、
その後、加熱処理することにより、含浸させた当該前駆体溶液をセラミックに転化して、セラミック粒子間にセラミック系バインダを形成し絶縁層とすることを特徴とするセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法。
- [請求項8] 前記前駆体溶液は、セラミックの形成可能なゾルーゲル溶液を用いるものである請求項7に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法。
- [請求項9] 当該金属層表面へのセラミック粒子皮膜の形成は、セラミック粒子分

散スラリー内で、金属層自体を電極として電解することで、金属層表面にセラミック粒子皮膜を形成するものである請求項 7 に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法。

[請求項10] 請求項 1 に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法であって、

金属層表面にセラミック粒子皮膜を形成し、

当該セラミック粒子皮膜を構成するセラミック粒子間に、樹脂ワニスを含浸させ、

その後、加熱処理することにより、含浸させた樹脂ワニスを半硬化又は硬化して、セラミック粒子間に樹脂系バインダを形成し絶縁層とすることを特徴とするセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法。

[請求項11] 当該金属層表面へのセラミック粒子皮膜の形成は、セラミック粒子分散スラリー内で、金属層自体を電極として電解することで、金属層表面にセラミック粒子皮膜を形成するものである請求項 10 に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体の製造方法。

[請求項12] 請求項 1 に記載のセラミック系絶縁層と金属層との積層体を用いて得られることを特徴とする電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/04 (2006.01) i, H05K1/03 (2006.01) i

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)

B32B15/04, H05K1/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 6-297634 A (Toshiba Chemical Corp.), 25 October 1994 (25.10.1994), claims; paragraphs [0009], [0010] (Family: none)	1-12
A	JP 2003-94554 A (Bridgestone Corp.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims; paragraphs [0007] to [0009] (Family: none)	1-12
A	JP 2006-248074 A (TDK Corp.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims; paragraphs [0033], [0036], [0039], [0062] to [0064] (Family: none)	1-12



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

“T” 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
27 July, 2010 (27.07.10)

Date of mailing of the international search report
03 August, 2010 (03.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/04(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B32B15/04, H05K1/03

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 6-297634 A（東芝ケミカル株式会社）1994. 10. 25, 特許請求の範囲、【0009】、【0010】（ファミリーなし）	1 - 1 2
A	JP 2003-94554 A（株式会社ブリヂストン）2003. 04. 03, 特許請求の範囲、【0007】 - 【0009】（ファミリーなし）	1 - 1 2
A	JP 2006-248074 A（TDK株式会社）2006. 09. 21, 特許請求の範囲、【0033】、【0036】、【0039】、【0062】 - 【0064】（ファミリーなし）	1 - 1 2

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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「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

「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）

「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鴨野 研一

4 S

7 1 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4