

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4588621号  
(P4588621)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.

H05K 1/09 (2006.01)

F 1

H05K 1/09  
H05K 1/09A  
C

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2005-353764 (P2005-353764)  
 (22) 出願日 平成17年12月7日 (2005.12.7)  
 (65) 公開番号 特開2007-158182 (P2007-158182A)  
 (43) 公開日 平成19年6月21日 (2007.6.21)  
 (54) 審査請求日 平成19年9月28日 (2007.9.28)

(73) 特許権者 000001199  
 株式会社神戸製鋼所  
 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2  
 6号  
 (74) 代理人 100089196  
 弁理士 梶 良之  
 (74) 代理人 100104226  
 弁理士 須原 誠  
 (72) 発明者 水野 雅夫  
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内  
 審査官 千壽 哲郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フレキシブルプリント配線板用積層体及び該積層体の銅合金層の形成に用いるCu合金スパッタリングターゲット

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

樹脂フィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を合計で0.01~5.0原子%含有する銅合金層を形成してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用積層体。

## 【請求項2】

樹脂フィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種~3種を合計で0.01~5.0原子%含有し、かつ、Ti、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種を合計で0.01~8.0原子%含有する銅合金層を形成してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用積層体。

10

## 【請求項3】

樹脂フィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を合計で0.01~5.0原子%含有する銅合金層を形成し、該銅合金層上に銅スパッタ層及び/又は銅めっき層を形成してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用積層体。

## 【請求項4】

樹脂フィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種~3種を合計で0.01~5.0原子%含有し、かつ、Ti、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種を合計で0.01~8.0原子%含有する銅合金層を形成し、該銅合金層上に銅スパッタ層及び/又は銅めっき層を形成してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用積層体。

20

## 【請求項 5】

請求項 1、3 に記載の銅合金層を形成するためのスパッタリングターゲットであって、Cr、Ta、W、V、Y、Co 及び Nd のうち 1 種以上を合計で 0.01 ~ 5.0 原子% 含有する Cu 合金よりなることを特徴とする Cu 合金スパッタリングターゲット。

## 【請求項 6】

請求項 2、4 に記載の銅合金層を形成するためのスパッタリングターゲットであって、Cr、Ta、W、V、Y、Co 及び Nd のうち 1 種 ~ 3 種を合計で 0.01 ~ 5.0 原子% 含有し、かつ、Ti、Ni、Si、Mg 及び Al のうち 1 種又は 2 種を合計で 0.01 ~ 8.0 原子% 含有する Cu 合金よりなることを特徴とする Cu 合金スパッタリングターゲット。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フレキシブルプリント配線板の素材であって、樹脂フィルム（ベースフィルム）上に接着剤を用いずに導体層を形成してなる 2 層構造タイプのフレキシブルプリント配線板用積層体及び該積層体の銅合金層の形成に用いる Cu 合金スパッタリングターゲットに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、屈曲可能なフレキシブルプリント配線板（フレキシブル電子回路基板）が携帯電話、デジタルカメラ、液晶ディスプレイなどに多用されるようになってきている。フレキシブルプリント配線板には樹脂フィルム（プラスチックフィルム）が用いられており、その中でもポリイミドフィルムは、耐熱性と化学的安定性に優れるとともに、機械的特性にも特に優れ、フィルムを数十回折り曲げても損傷がないことから柔軟性に富むフレキシブルプリント配線板の電気絶縁性基材であるベースフィルムして使用されている。

20

## 【0003】

フレキシブルプリント配線板は、前記ポリイミドフィルムで代表されるような樹脂フィルム（ベースフィルム）上に導体層を形成してフレキシブルプリント配線板用積層体とし、この積層体の前記導体層にエッティングなどによって電子回路を形成したものである。ここで、導体層として銅箔を設ける積層体では、一般に、ポリイミドフィルムをはじめとする樹脂フィルムと銅箔との密着性が悪いことから、樹脂フィルムと銅箔を接着剤によって接合することが行われている。また、表面に凹凸が形成された銅箔上に、熱硬化性あるいは紫外線硬化性の樹脂材料を塗布してから硬化させることで、樹脂フィルムと銅箔との密着力を確保することがなされている。

30

## 【0004】

さて、電子回路の高密度化の進展に伴ってフレキシブルプリント配線板にも微細加工が要求されるようになってきた。この場合、エッティング工程での接着剤の溶け残りや、銅箔の凹凸に起因して、エッティングに不均一が発生することが問題となる。また、接合する銅箔の厚みが厚い場合には、膜厚程度よりも狭い間隔の微細な配線をエッティングで作成することが難しいという問題点がある。

40

## 【0005】

これらの問題点を解消するための方法として、メタライジング法が注目されている。メタライジング法では、平滑な樹脂フィルム上に蒸着あるいはスパッタ法で銅シード層を形成した後、その上に電気めっきによって適当な厚さの銅めっき層（銅めっき膜）を形成するようにしている。このメタライジング法は、銅めっき層の厚みを任意に調節できて薄い銅めっき層が形成可能であるため、微細な配線形成に適している。また、基板として表面が平滑な樹脂表面を使用すれば、エッティングの不均一性を少なくすることができる。

## 【0006】

しかし、メタライジング法でも、銅層と樹脂フィルムとの密着性が高くないため、電子回路を実装する際に、銅層と樹脂フィルム（ポリイミドフィルム）との剥離が生じやすい

50

という問題がある。

【0007】

そこで、これを解決するために、銅層と樹脂フィルムとの間に密着層を形成することが提案されている。例えば、特公平4-65558号公報（特許文献1）では、回路材料として、電気絶縁性支持体フィルム上にクロム／酸化クロムからなる接着層（密着層）を形成し、その上に銅層を形成するようにした回路材料が提案されている。また、特公昭57-18357号公報（特許文献2）では、プラスチック基板上に密着層としてNi、Co、Zr、Pd又はこれらを含む合金の膜を形成し、その上に銅薄膜を形成してなるプリント回路基板が提案されており、特公昭57-18356号公報（特許文献3）では、ポリイミドフィルム上に密着層としてNi又はNi合金の膜を形成し、その上に銅膜を形成するようにプリント回路基板が提案されている。10

【0008】

また、特開平8-332697号公報（特許文献4）では、プラスチックフィルム上に密着層としてTi、Co、Mo及びNiのうち少なくとも2種以上を含む合金層を形成し、その上に銅層を形成してなる金属ポリマーフィルムが提案されている。また、特開2001-77493号公報（特許文献5）では、ポリイミドフィルム上に密着層としてタンタルカーバイト層、チタンカーバイト層又はアモルファスカーボン層を形成し、その上に導体層として金属層（銅層）を形成してなるフレキシブルプリント配線基板が提案されている。20

【0009】

このように、銅層と樹脂フィルムとの密着性を確保するために、現在では、銅層と樹脂フィルムとの間に密着層（シード（seed）層）を有するものが主流となっている。これにより銅層の剥離が生じ難いようになされている。

【0010】

ところが、前述したような金属あるいは合金からなる密着層を有するものでは、銅層のエッティング特性と前記密着層のエッティング特性とが相当程度が異なるために、特別なエッティングが必要となる。例えば、Crからなる密着層を有するものでは、Cr密着層を介して樹脂フィルムと銅層との密着性は高まるものの、一方、Cr密着層自体のエッティングが困難である。そのため、これを解消すべくニッケルクロム合金からなる密着層が提案されている。現在主流となっているニッケルクロム合金からなる密着層の場合、銅層をエッティングするのと同じ塩化第二鉄溶液によりエッティングを行うことが可能となるが、エッティング速度が銅層のエッティング速度と異なり速度差が生じることから、エッティングの不均一や残渣が発生しやすい。30

【0011】

また、前述したような金属あるいは合金からなる密着層を有するものでは、銅層とこれとは異種金属からなる密着層との接合部分では、電気的な接触電位の発生によって界面近傍でのエッティング特性が著しく変化して、銅層と接触する付近の幅数ミクロンの密着層がエッティングできない部分として残ってしまう。これらの溶け残りは、配線ピッチが広い場合には問題とならなかったが、配線ピッチが20μm程度以下となると見過ごせない問題となっている。40

【0012】

このように、今後、電子回路の高密度化（微細化）が進むと、今まで以上にエッティング自体が難しい工程となるため、微妙な制御が必要な2段エッティングが難しくなるほか、エッティングのわずかな残渣が問題となり、銅層周辺のわずかな密着層の溶け残りが配線の短絡につながる重大な問題となってくる。

【0013】

そのため、樹脂フィルムと導体層との良好な密着性を有するとともに、電子回路を設けるためのエッティングの際にはエッティングが容易で、かつ、エッティング残渣が少ないフレキシブルプリント配線板用積層体が要請されている。

【0014】

50

さて、電子回路の高密度化（微細化）が進むと、配線間の短絡も新たな問題として浮上している。銅は銀についてイオンマイグレーション、すなわち、微量な水分の存在下での金属の拡散が起りやすいため、このイオンマイグレーション（絶縁劣化）が、配線間隔が狭くなると問題となってくる。すなわち、これまででは、配線間隔が広く、また、フィルム面状に凹凸があるために大きな問題となっていましたが、狭配線下で、かつ、フィルム面が平滑である場合には、深刻な問題として浮上してくる。

#### 【0015】

銅層など導体層をエッティングして形成される配線のイオンマイグレーションを抑制するためには、配線材料（導体層）自体の耐イオンマイグレーション性を向上させる必要があるほか、導体層と樹脂フィルムとの密着性を高める必要がある。つまり、導体層と樹脂フィルムの間に剥離があれば、その部分に長時間水分が滞留してイオンマイグレーションを急激に促進させるので、導体層と樹脂フィルムが密着していることが必要である。また、配線と配線の間のエッティング残渣を少なくし、配線の周辺のエッティングによるわずかな溶け残りを少なく必要がある。配線の周辺のわずかな溶け残りは、実質的に配線間隔をさらに狭くするのと同じ効果があるため、イオンマイグレーションを促進してしまうからである。

10

#### 【0016】

したがって、イオンマイグレーションを抑制するためには、樹脂フィルムと導体層との密着性が高いこと、導体層に配線を形成する過程で配線間の残渣の発生がないこと、配線周辺の溶け残りがないこと、そして、導体層自体の耐イオンマイグレーション性が高いことが重要となる。

20

【特許文献1】特公平4-65558号公報（第1～2頁、第1図）

【特許文献2】特公昭57-18357号公報（第1頁）

【特許文献3】特公昭57-18356号公報（第1～2頁）

【特許文献4】特開平8-332697号公報（第1～2頁、第1図）

【特許文献5】特開2001-77493号公報（第1～2頁、第1図）

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0017】

そこで本発明の課題は、樹脂フィルム上に導体層を形成してなるフレキシブルプリント配線板用積層体において、樹脂フィルムと導体層との密着性に優れるとともに、エッティング性に優れたフレキシブルプリント配線板用積層体を提供すること、また、密着性、エッティング性及び耐イオンマイグレーション性に優れたフレキシブルプリント配線板用積層体を提供すること、さらに、これらのフレキシブルプリント配線板用積層体の導体層の形成に用いるCu合金スパッタリングターゲットを提供することにある。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

前記の課題を解決するため、本願発明では、次の技術的手段を講じている。

#### 【0019】

請求項1の発明は、樹脂フィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を合計で0.01～5.0原子%含有する銅合金層を形成してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用積層体である。

40

#### 【0020】

請求項2の発明は、樹脂フィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種～3種を合計で0.01～5.0原子%含有し、かつ、Ti、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種を合計で0.01～8.0原子%含有する銅合金層を形成してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用積層体である。

#### 【0021】

請求項3の発明は、樹脂フィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を合計で0.01～5.0原子%含有する銅合金層を形成し、該銅合金層上に銅

50

スパッタ層及び／又は銅めっき層を形成してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用積層体である。

【0022】

請求項4の発明は、樹脂フィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種～3種を合計で0.01～5.0原子%含有し、かつ、Ti、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種を合計で0.01～8.0原子%含有する銅合金層を形成し、該銅合金層上に銅スパッタ層及び／又は銅めっき層を形成してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用積層体である。請求項5の発明は、請求項1、3に記載の銅合金層を形成するためのスパッタリングターゲットであって、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を合計で0.01～5.0原子%含有するCu合金よりなることを特徴とするCu合金スパッタリングターゲットである。請求項6の発明は、請求項2、4に記載の銅合金層を形成するためのスパッタリングターゲットであって、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種～3種を合計で0.01～5.0原子%含有し、かつ、Ti、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種を合計で0.01～8.0原子%含有するCu合金よりなることを特徴とするCu合金スパッタリングターゲットである。

【発明の効果】

【0023】

請求項1又は請求項3の発明によれば、樹脂フィルム上に接着剤を用いずに導体層を形成してなる2層構造タイプのフレキシブルプリント配線板用積層体において、樹脂フィルムと導体層との密着性に優れるとともに、エッティング性に優れ、電子回路の高密度化に十分対応しうるフレキシブルプリント配線板用積層体を提供することができる。また、請求項2又は請求項4の発明によれば、樹脂フィルム上に接着剤を用いずに導体層を形成してなる2層構造タイプのフレキシブルプリント配線板用積層体において、密着性、エッティング性及び耐イオンマイグレーション性に優れ、電子回路の高密度化に十分対応しうるフレキシブルプリント配線板用積層体を提供することができる。また、請求項5の発明によれば、請求項1、3に記載のフレキシブルプリント配線板用積層体の銅合金層を形成するためのCu合金スパッタリングターゲットを提供することができる。また、請求項6の発明によれば、請求項2、4に記載のフレキシブルプリント配線板用積層体の銅合金層を形成するためのCu合金スパッタリングターゲットを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0025】

本発明に係る第1のフレキシブルプリント配線板用積層体は、ベースフィルムである樹脂フィルム、例えばその代表であるポリイミドフィルム上に、導体層として、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を含有し、残部がCu及び不可避的不純物よりなる銅合金層(A)を形成したものである。

【0026】

本発明者は、実験により、銅合金層を構成する添加元素の種類及び添加量と、該銅合金層とポリイミドフィルムとの密着性との関係を詳細に調査するとともに、塩化第二鉄水溶液による銅合金層のエッティング工程での配線側面付近の残渣発生状況を詳しく調査した。その結果、ポリイミドフィルム上に、添加元素としてCr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を合計で0.01～10.0原子%含有し、残部がCu及び不可避的不純物よりなる銅合金層(A)を形成することにより、この銅合金層(A)とポリイミドフィルムとの密着力として、Crからなる密着層を設けたものと同程度の高い密着力を得ることができた。この場合、前記添加元素のような遷移金属のd電子がポリイミドフィルムの酸素に移動することで、密着力が高められることになると考えられる。

【0027】

また、この銅合金層(A)に電子回路を設けるに際し、銅のエッティングを行うのと同じ

塩化第二鉄水溶液によって配線と配線の間の絶縁部分にエッチング残渣が発生することなくエッチングが可能であり、また、従来の密着層を形成するものとは違って異種金属が存在しないため、配線の側面付近に除去されずに残る溶け残りが発生するようなことがない。

【0028】

前記銅合金層（A）について、添加元素としてCr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を合計で0.01～5.0原子%含有するように規定する理由について説明する。ポリイミドフィルム上に銅合金層（A）をスパッタリング法で厚み2μm形成し、ピール試験法によって密着強さ（ピール強さ）を測定した。その結果、前記添加元素の合計含有量が0.01原子%未満では密着性向上効果が得られず、ピール強さは100N/m以下であった。そして、前記添加元素の合計含有量が0.01原子%以上で密着力が向上し、0.1原子%以上でピール強さが300N/mまで向上した。0.15～7原子%の範囲でピール強さが400N/m以上、さらに、0.2～5原子%の範囲でピール強さが450N/m、0.3～4原子%の範囲で500N/mであった。そして、ピール強さは、前記添加元素の合計含有量が10原子%を超えても向上せずにかえって低下して、300N/mとなった。また、前記添加元素の合計含有量が20原子%以上では、再びピール強さが向上するものの、エッチング残渣が発生した。本発明では、エッチング残渣の発生を抑制しつつ密着性を向上しうる範囲として、前記添加元素の合計含有量は、0.01～5.0原子%の範囲とした。なお、エッチング残渣の発生をより抑制する点から、より好ましくは、0.1～1.5原子%の範囲がよい。

【0029】

また、前記銅合金層（A）の厚みは、10nm～10μmの範囲がよい。前記銅合金層（A）の厚みが10nm未満では、この銅合金層（A）上にさらに銅層を形成する場合、銅合金層（A）にピンホールができてしまい、一方、10μmを超えると樹脂フィルムが応力によって反ってしまい、よくないからである。

【0030】

また、本発明に係る第2のフレキシブルプリント配線板用積層体は、ベースフィルムである樹脂フィルム、例えはその代表であるポリイミドフィルム上に、導体層として、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種～3種を合計で0.01～5.0原子%含有し、かつ、Ti、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種を合計で0.01～8.0原子%含有し、残部がCu及び不可避的不純物よりなる銅合金層（B）を形成したものである。

【0031】

すなわち、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種～3種を合計で0.01～5.0原子%含有することにより、前述したように、優れた密着性及びエッチング性が得られることに加え、さらにTi、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種を合計で0.01～8.0原子%含有する銅合金層（B）とすることにより、銅合金層（B）に形成される配線のイオンマイグレーションを抑制することができる。Ti、Ni、Si、Mg及びAlは銅表面に薄い酸化膜を形成する元素であり、この酸化膜がCuの溶出を抑制する効果があり、銅合金層（B）自体の耐イオンマイグレーション性を高めることができるためである。

【0032】

この場合、Ti、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種の合計含有量を0.01～8.0原子%に規定する理由は、0.01原子%未満では耐イオンマイグレーション性向上効果が得られず、耐イオンマイグレーション性を向上させるには多いほど効果的で0.1原子%以上がより好ましく、一方、8.0原子%を超えると密着力が低下し始めるためである。なお、前記したCr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種～3種が合計で0.01～5.0原子%含有されていない場合、もともとの密着力が低いために、高温高湿雰囲気中において微小な剥離が発生し、そこを起点にイオンマイグレーションが発生することになってしまう。

10

20

30

40

50

## 【0033】

そして、単独添加の場合の適切な範囲は、添加元素によって異なり、Tiでは0.1~7.0原子%であり、特にTiはCrとの添加によっても密着性が向上するので、0.1~4.0原子%がより好ましい範囲である。一方、Ni、Si、Mg及びAlについては、含有量が多いと密着性が低下するので、0.05~2.0原子%が適切な範囲である。そして総合的には、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdについては、Cr:0.3~5.0原子%，より好ましくは、0.3~3.0原子%、Ta、W、V、Y、Co及びNd:0.2~5.0原子%の範囲がよく、Ti、Ni、Si、Mg及びAlについては、Ti:0.1~4.0原子%、Ni及びSi:0.1~7.0原子%、Mg及びAl:0.1~1.0原子%の範囲がよい。なお、CrとTiの併用（同時添加）が最も効果的である。 10

## 【0034】

また、前記銅合金層（B）の厚みは、前記銅合金層（A）と同様の理由により、10nm~10μmの範囲がよい。銅合金層（B）の厚みが10nm未満では、この銅合金層（B）上にさらに銅層を形成する場合、銅合金層（B）にピンホールができてしまい、一方、10μmを超えると樹脂フィルムが応力によって反ってしまい、よくないからである。

## 【0035】

本発明に係る第3のフレキシブルプリント配線板用積層体は、ベースフィルムである樹脂フィルム、例えばその代表であるポリイミドフィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種以上を合計で0.01~5.0原子%含有する前記銅合金層（A）を形成し、該銅合金層（A）上に銅スパッタ層及び/又は銅めっき層を形成してなるものである。 20

## 【0036】

このように、樹脂フィルム上に銅合金層（A）を形成し、さらにその上に銅スパッタ層及び/又は銅めっき層を形成した構造にしても、前記第1のフレキシブルプリント配線板用積層体と同様に、優れた密着性及びエッティング性を具備したフレキシブルプリント配線板用積層体を得ることができる。密着性は樹脂フィルムと導体層との接合部分の問題であつて、この場合には樹脂フィルム上に銅合金層（A）を形成してあり、また、銅合金層（A）のエッティング特性と、銅スパッタ層又は銅めっき層のエッティング特性とはほとんど違ひがないことから、銅合金層（A）上に、さらに銅スパッタ層及び/又は銅めっき層を形成した構造であっても、密着性及びエッティング性に優れたものとなる。 30

## 【0037】

この場合、銅スパッタ層は、一般には、該銅スパッタ層上に銅めっき層を形成する場合に高速の電気めっきが行えるようにするためのシード層として形成されるものであり、スパッタリング法によって形成される純度99.9%程度の純銅からなるものである。そして、この銅スパッタ層の厚みは、50nm~20μmの範囲がよい。銅スパッタ層の厚みが50nm未満では、この銅スパッタ層上にさらに銅めっき層を形成する場合、銅めっき層にピンホールができてしまい、一方、20μmを超えるとベースフィルムである樹脂フィルムが応力によって反ってしまい、よくないからである。銅スパッタ層は、銅合金層と銅めっき層間の密着を良好にする働きもある。すなわち、銅合金層上に直接銅めっきを施すと銅合金層と銅めっき層間の密着力が低いことがある。このようなことを銅合金層と銅めっき層間に銅スパッタ層を介在させることで解消することができる。 40

## 【0038】

また、銅めっき層は、より多くの電流が電子回路に流せるようにすることが要請される場合に銅合金層（A）を含めて導体層としての厚みを厚くするため、電気めっき法によって形成されるものである。そして、この銅めっき層の厚みは、1~20μmの範囲がよい。銅めっき層の厚みが1μm未満では、電子回路に流せる電流が十分でなく、一方、20μmを超えると樹脂フィルムが応力によって反ってしまい、よくないからである。

## 【0039】

本発明に係る第4のフレキシブルプリント配線板用積層体は、ベースフィルムである樹 50

脂フィルム、例えばその代表であるポリイミドフィルム上に、Cr、Ta、W、V、Y、Co及びNdのうち1種～3種を合計で0.01～5.0原子%含有し、かつ、Ti、Ni、Si、Mg及びAlのうち1種又は2種を合計で0.01～8.0原子%含有する前記銅合金層(B)を形成し、該銅合金層(B)上に銅スパッタ層及び/又は銅めっき層を形成してなるものである。

【0040】

このように、樹脂フィルム上に銅合金層(B)を形成し、さらにその上に銅スパッタ層及び/又は銅めっき層を形成した構造にしても、前記第2のフレキシブルプリント配線板用積層体と同様に、優れた密着性及びエッティング性、かつ、優れた耐イオンマイグレーション性を具備したフレキシブルプリント配線板用積層体を得ることができる。密着性は樹脂フィルムと導体層との接合部分の問題であって、この場合には樹脂フィルム上に銅合金層(B)を形成してあり、また、銅合金層(B)のエッティング特性と、銅スパッタ層又は銅めっき層のエッティング特性とはほとんど違いないことから、銅合金層(B)上に、さらに銅スパッタ層及び/又は銅めっき層を形成した構造であっても、密着性、エッティング性及び耐イオンマイグレーション性に優れたものとなる。

【0041】

そして、前記第3のフレキシブルプリント配線板用積層体と同様に、銅スパッタ層の厚みは50nm～20μmの範囲がよく、銅めっき層の厚みは1～20μmの範囲がよい。

【実施例1】

【0042】

ベースフィルムとして東レ・デュポン社製の厚み25μmのポリイミドフィルム(商品名カプトン(デュポン社の登録商標))を用い、その片面上に、表1に示す試料No.2の組成を持つ厚み2μmの銅合金層を、所定組成からなる銅合金ターゲットを用いたArガスによるスパッタリング法により形成し、次いでこのものを真空熱処理炉内で250×30分の条件にて加熱処理して、試料No.2の実施例のフレキシブルプリント配線板用積層体を得た。前記加熱処理は、銅合金層の添加元素であるCrを拡散させてポリイミドフィルムの酸素との結合を促進させるためのものである。また、前記スパッタリングの条件は、Arガス圧：2mTorr(0.27Pa)、供給電力：10W/cm<sup>2</sup>とした。

【0043】

同様にして、表1に示す組成の銅合金層(実施例：試料No.3～8、試料No.12～14、16、17、参考例：試料No.9、15)を形成してなる各フレキシブルプリント配線板用積層体と、厚み2μmの金属層(比較例：試料No.1、10、11)を形成してなるフレキシブルプリント配線板用積層体を得た。なお、スパッタリングには、所定組成からなる銅合金ターゲット、あるいは銅合金ターゲット上に金属チップを適量配置したものを使用した。

【0044】

得られたこれら試料No.1～No.17の各フレキシブルプリント配線板用積層体について、銅合金層(ただし、試料No.1：Cu層、試料No.11：Cr層)をウェットエッティング法によって、塩化第二鉄水溶液を用いて幅10mm、長さ90mmのストライプ状にエッティング処理した。そして、ストライプが形成された銅合金層のエッティング端部とフィルム面をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、エッティング残渣の有無を調査した。結果を表1に示す。

【0045】

また、試料No.1～No.17の各フレキシブルプリント配線板用積層体について、JIS 6481のピール試験法に従って、ピール強さを測定した。結果を表1に示す。

【0046】

10

20

30

40

【表1】

| 試料<br>No. | 区分  | 銅合金層組成<br>(原子%) | エッチング<br>残渣の有無 | ピール強さ<br>(N/m) |
|-----------|-----|-----------------|----------------|----------------|
| 1         | 比較例 | Cu層             | なし             | 60             |
| 2         | 実施例 | Cr: 0.1         | ※              | なし 300         |
| 3         | 実施例 | Cr: 0.15        | ※              | なし 400         |
| 4         | 実施例 | Cr: 0.22        | ※              | なし 460         |
| 5         | 実施例 | Cr: 0.33        | ※              | なし 510         |
| 6         | 実施例 | Cr: 1.7         | ※              | なし 515         |
| 7         | 実施例 | Cr: 0.38        | ※              | なし 505         |
| 8         | 実施例 | Cr: 0.68        | ※              | なし 430         |
| 9         | 参考例 | Cr: 7.7         | ※              | なし 360         |
| 10        | 比較例 | Cr: 11          | ※              | あり 300         |
| 11        | 比較例 | Cr層             | エッチング<br>できず   | 450            |
| 12        | 実施例 | Cr: 0.6 V: 0.6  | ※              | なし 500         |
| 13        | 実施例 | Cr: 0.6 Y: 3.5  | ※              | なし 500         |
| 14        | 実施例 | W: 3            | ※              | なし 350         |
| 15        | 参考例 | Ta: 6           | ※              | なし 350         |
| 16        | 実施例 | Co: 0.2         | ※              | なし 340         |
| 17        | 実施例 | Nd: 0.3         | ※              | なし 380         |

備考1) 積層体構造: [ポリイミドフィルム 25 μm + 銅合金層 2 μm]

10

備考2) ※: 残部はCu及び不可避的不純物

20

## 【0047】

表1に示すように、本発明の要件を満たす試料No. 2 ~ 8及び試料No. 12 ~ 14, 16, 17の実施例では、ポリイミドフィルムに対して密着性に優れるとともに、エッチング残渣が生じないエッチング性に優れたものであった。これに対して試料No. 1の比較例では、本発明で規定する銅合金層ではなく単なるCu層であることから、ピール強さが60 N/mと低く、密着性が悪いものであった。また、試料No. 10の比較例では、銅合金層のCrの含有量が本発明で規定する上限値から外れるため、エッチング残渣が生じた。試料No. 11の比較例では、本発明で規定する銅合金層ではなくCrからなる金属層であることから、塩化第二鉄水溶液によるエッチングを行うことができなかった。

30

## 【実施例2】

## 【0048】

東レ・デュポン社製の厚み25 μmのポリイミドフィルム(商品名カプトン(デュポン社の登録商標))を用い、その片面上に、表2に示す試料No. 19の組成を持つ厚み1 μmの銅合金層を、所定組成からなる銅合金ターゲットを用いたArガスによるスパッタリング法により形成した。次いでその上に、スパッタリング法によりCuからなる厚み1 μmの銅スパッタ層を形成した。そして、このものを真空熱処理炉内で250 × 30分の条件にて加熱処理した。次に、銅スパッタ層上に、Cuの電気めっきにより厚み6 μmの銅めっき層を形成して、試料No. 19の実施例のフレキシブルプリント配線板用積層体を得た。なお、前記スパッタリングの条件は、Arガス圧: 2 mTorr (0.27 Pa)、供給電力: 10 W/cm<sup>2</sup>とした。

40

## 【0049】

同様にして、表2に示す組成の銅合金層(実施例: 試料No. 20 ~ 23、比較例: 試料No. 24)、厚み1 μmの銅スパッタ層及び厚み6 μmの銅めっき層をこの順に形成してなる各フレキシブルプリント配線板用積層体と、厚み1 μmのCu層(比較例: 試料No. 18)、厚み1 μmの銅スパッタ層及び厚み6 μmの銅めっき層をこの順に形成してなるフレキシブルプリント配線板用積層体を得た。

## 【0050】

得られたこれら試料No. 18 ~ No. 24の各フレキシブルプリント配線板用積層体

50

について、導体層をウェットエッティング法によって、塩化第二鉄水溶液を用いて幅10mm, 長さ90mmのストライプ状にエッティング処理した。そして、ストライプが形成された導体層のエッティング端部とフィルム面をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、エッティング残渣の有無を調査した。結果を表2に示す。

#### 【0051】

また、試料No.18～No.24の各フレキシブルプリント配線板用積層体について、JIS 6481のピール試験法に従って、ピール強さを測定した。結果を表2に示す。

#### 【0052】

また、試料No.18～No.24の各フレキシブルプリント配線板用積層体について、導体層を塩化第二鉄水溶液によるエッティング処理し、300μmピッチの櫛型配線パターン(ライン/スペース=300μm/300μm)を形成した。そして、配線間に1μLのイオン交換水を滴下し、50℃, 85～93RHの高温高湿雰囲気中で前記配線間に50Vの直流電圧を印加し、168時間の通電試験を実施し、そのときの絶縁抵抗を測定した。初期の絶縁抵抗は、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$ の範囲であった。そして、168時間後、絶縁抵抗率がこの初期の絶縁抵抗の50%に低下した場合、絶縁が劣化したと判断することで、耐イオンマイグレーション性の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0053】

【表2】

| 試料<br>No. | 区分  | 銅合金層組成<br>(原子%) | エッチング<br>残渣の有無 | ピール強さ<br>(N/m) | 耐イオンマイ<br>グレーション<br>性の評価 |
|-----------|-----|-----------------|----------------|----------------|--------------------------|
| 1.8       | 比較例 | Cu層             | なし             | 60             | 不合格                      |
| 1.9       | 実施例 | Cr: 0.2 Ti: 0.3 | ※              | 470            | 合格                       |
| 2.0       | 実施例 | Cr: 0.6 Ti: 2.8 | ※              | 550            | 合格                       |
| 2.1       | 実施例 | Cr: 0.8 Mg: 0.2 | ※              | 505            | 合格                       |
| 2.2       | 実施例 | Cr: 1.7 Al: 0.1 | ※              | 505            | 合格                       |
| 2.3       | 実施例 | Cr: 2.5 Ti: 3.8 | ※              | 560            | 合格                       |
| 2.4       | 比較例 | Cr: 1.4 Al: 1.2 | ※              | 280            | 合格                       |

備考1) 横層体構造:

[ポリイミドフィルム 25  $\mu$ m + 銅合金層 1  $\mu$ m + 銅スパッタ層 1  $\mu$ m + 銅めつき層 6  $\mu$ m]

備考2) ※: 残部は Cu 及び不可避的不純物

## 【0054】

表2に示すように、本発明の要件を満たす試料No. 1.9 ~ No. 2.3の実施例では、ポリイミドフィルムに対して密着性に優れるとともに、エッチング残渣が生じないエッチング性に優れたものであり、かつ、耐イオンマイグレーション性にも優れたものであった。これに対して試料No. 1.8の比較例では、本発明で規定する銅合金層ではなく単なるCu層であることから、ピール強さが60 N/mと低く密着性が劣るとともに、耐イオンマイグレーション性が不合格であった。また、試料No. 2.4の比較例では、銅合金層の添加元素の含有量が本発明で規定する上限値(8.0原子%)から外れるため、ピール強さが280 N/mと低くなっていた。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭64-012596(JP,A)  
特開2005-271515(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H05K 1/09