



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687390 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200880022111. 5

代理人 朱丹

(22) 申请日 2008. 06. 09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*B32B 15/08* (2006. 01)

169204/2007 2007. 06. 27 JP

*H05K 3/18* (2006. 01)

*G23C 28/00* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

*H05K 3/38* (2006. 01)

2009. 12. 25

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2008/060554 2008. 06. 09

CN 1578728 A, 2005. 02. 09, 全文.

JP 特开 2005-193400 A, 2005. 07. 21, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

JP 特开 2002-190671 A, 2002. 07. 05, 全文.

W02009/001665 JA 2008. 12. 31

审查员 秦思

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 植木志贵

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

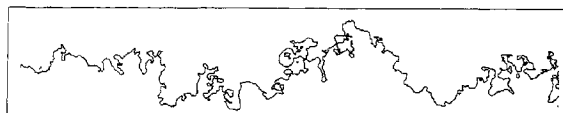
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

具有金属表面粗糙化层的金属层叠层体制造方法

### (57) 摘要

本发明提供一种具备在表面粗糙度小的情况下也具有与树脂材料的密接性高的表面性态的金属表面粗糙化层的金属层叠层体、及金属层和树脂基板或树脂绝缘膜等树脂材料的密接性优越的金属层叠层体的简易的制造方法。该金属层叠层体是在金属层表面形成树脂薄膜及金属表面粗糙化层而成的金属层叠层体,将该金属层叠层体沿其法线方向切断时显现的树脂薄膜和金属表面粗糙化层的界面结构为分形状,并且采用如下计盒维数法算出的该界面结构的分形维数为 1.05 以上且 1.50 以下,所述计盒维数法中将测定对象区域设定为 50nm ~ 5 μm 且将盒尺寸(像素尺寸)设定为该测定对象区域的 1/100 以下。该金属层叠层体可以通过具有在金属层表面形成树脂薄膜的工序、和对该带有树脂薄膜的金属层进行镀敷处理的工序的制造方法来得到。



1. 一种金属层叠层体的制造方法,其是在金属层表面具有树脂薄膜和金属表面粗糙化层的金属层叠层体的制造方法,其中包括:

在金属层表面形成树脂薄膜的工序;

将该带有树脂薄膜的金属层浸渍于电镀液或非电解镀液中,进行镀敷处理的工序,

其中,在将该金属层叠层体沿其法线方向切断时显现的树脂薄膜和金属表面粗糙化层的界面结构为分形状,并且采用如下计盒维数法算出的该界面结构的分形维数为 1.05 以上且 1.50 以下,所述计盒维数法中将测定对象区域设定为 50nm ~ 5 μm 且将盒尺寸设定为该测定对象区域的 1/100 以下,

将用大小  $\delta$  的盒(box)覆盖某个图像 F 所需的盒的个数设为  $N_{\delta}(F)$  的情况下,分形维数即计盒维数  $D_B$  由下述式定义,

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

所述树脂薄膜的树脂为选自由环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、异氰酸酯树脂、苯氧基树脂、聚醚砜、聚砜、聚亚苯基砜、聚苯硫醚、聚苯醚及聚醚酰亚胺构成的组中的至少一种,

所述树脂薄膜的厚度在 0.1 ~ 10 μm 的范围,且在所述电镀或非电解镀中使用的镀敷液中存在的金属离子或金属盐对所述树脂薄膜的扩散系数在  $10^{-4} \text{m}^2/\text{秒}$  ~  $10^{-10} \text{m}^2/\text{秒}$  的范围。

2. 根据权利要求 1 所述的金属层叠层体的制造方法,其中,  
所述界面结构的分形维数为 1.1 以上且 1.4 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的金属层叠层体的制造方法,其中,  
所述金属层为金属箔或在基板上形成有电路的印刷电路布线板的金属布线。

4. 根据权利要求 1 所述的金属层叠层体的制造方法,其中,  
所述金属层的 ISO 4287 1997 中规定的算术平均粗糙度 Ra 为 0.5 μm 以下。

5. 根据权利要求 3 所述的金属层叠层体的制造方法,其中,  
所述金属层的 ISO 4287 1997 中规定的算术平均粗糙度 Ra 为 0.5 μm 以下。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的金属层叠层体的制造方法,其中,  
所述金属表面粗糙化层的 ISO 4287 1997 中规定的算术平均粗糙度 Ra 为 0.5 μm 以下。

## 具有金属表面粗糙化层的金属层叠层体制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有与树脂层的密接性优越的表面粗糙化层的金属层叠层体及其制造方法。本发明尤其涉及具有为形成金属布线板或印刷电路布线板所有用的表面性态的金属层叠层体及其简易的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在电子设备的电路中使用对包括绝缘部件和导电部件的叠层板进行了电路加工的印刷电路布线板。印刷电路布线板是在绝缘基板的表面及内部用导电性材料形成、固着了基于电设计的导体图案而成的。印刷电路布线板根据成为基板的树脂的种类,大致分为板状的刚性布线板和富有柔软性的挠性布线板。尤其,挠性布线板的特征在于具有挠性,在时常反复弯曲的可动部中成为连接用必须部件。

[0003] 在以往的印刷电路板中,为了确保树脂等有机材料和金属层的密接性,例如,在基于高锰酸处理等的树脂基板的粗糙面化处理、以及布线形成后在其表面形成绝缘树脂层的情况下,进行基于化学蚀刻等的金属布线上侧面的粗糙面化处理等,无论哪一种情况,均在表面形成几微米以上的凹凸。这样,通常利用在表面形成凹凸的方法来进行有机材料和金属的密接。

[0004] 在这样的表面的粗糙面化方法中,随着导体布线被微细化,不能保持导体布线和基板或阻焊剂或上层的绝缘层的密接性,难以形成导体布线,另外,形成的印刷电路板也容易发生导体布线的剥离或损伤。即,容易发生故障,难以保持作为印刷电路板的可靠性。另外,在将凹凸单纯地减小而平滑化的情况下,高频传送变得良好,但不成为上述密接性的问题的解决对策。

[0005] 然而,近年来,寻求进一步的布线的微细化(高密度化或细微间距化),进而,还担心高频传送中的表面凹凸引起的坏影响等。因此,寻求:在精细的布线或薄层等金属层中,以不损伤金属层自身必要的特性的程度维持了表面的平滑性的状态下,提高密接性的技术。

[0006] 为了解决这些问题,例如,作为提高基板和布线的密接性的方法,提出了通过使用表面接枝聚合物,将基板的凹凸限制为最小限度的同时,提高金属层的密接性的方法(例如,参照特开昭 58-196238 号公报、Advanced Materials 第 20 号(2000 年)P1481-1494。)。在使用了该接枝聚合物的方法中,需要非常高价的装置( $\gamma$  射线产生装置、电子射线产生装置等),另外,在金属层的密接中有用的接枝聚合物可能不能以实用上充分的程度地生成。

[0007] 另外,作为提高布线和覆盖层即布线的上侧面和绝缘树脂层的密接性的方法,例如,提出了使用具有硫醇基的三嗪化合物等与铜的相互作用强的有机表面处理剂的方法(例如,参照特开 2005-306023 号公报)。该方法对布线和该布线上表面的树脂层的密接性提高起到一定程度的效果,但不能适用于提高布线和位于其下方的基板之间的密接性的用途。另外,密接性依赖于与构成布线的铜的化学键(配位键),因此,需要某种程度的铜的表

面积,换言之,需要某种程度的表面粗糙度,能够适用的金属也受到限制,存在欠缺通用性的问题。

[0008] 另外,作为其他方法,提出了使金属氧化物析出在金属表面,将其还原,由此形成粗糙化层的方法(例如,参照特开平 5-33193 号公报。)。但是,在该方法中,氧化从结晶的晶界部分开始进行,因此除去氧化膜后得到的粗糙化面容易成为对金属箔具有边缘的结构。从而,对剪切或拉伸应力的耐性弱,尤其不能说对要求耐折性的挠性基板或印刷电路板的品质保证中必须的温度循环试验的耐性充分。

[0009] 另外,粗糙化面的凹凸的周期取决于晶粒的大小,因此,若要在上述方法中显示高的密接强度,则需要增大表面粗糙度 Ra。

[0010] 如上所述,探讨了各种将以铜为主体的金属箔和树脂的密接力不依赖于表面粗糙度的扩大而提高的方法,但还未发现能满足该要求的方法。

## 发明内容

[0011] 考虑上述问题,本发明的目的在于提供具备在表面粗糙度小的情况下也具有与树脂材料的密接性高的表面性态的金属表面粗糙化层的金属层叠层体,以及金属层和树脂基板、及金属布线和在其表面形成的以树脂绝缘膜为代表的树脂材料的密接性优越的金属层叠层体的简易的制造方法。

[0012] 本发明人经过专心致志的探讨的结果,发现通过在金属表面具备具有微细的分形(fractal)结构的金属表面粗糙化层,能够解决所述问题的事实,完成了本发明。

[0013] 即,本发明具有以下结构。

[0014] (1) 一种金属层叠层体,其是在金属层表面形成树脂薄膜及金属表面粗糙化层而成的金属层叠层体,其中,

[0015] 将该金属层叠层体沿其法线方向切断时显现的树脂薄膜和金属表面粗糙化层的界面结构为分形状,采用将测定对象区域设定为  $50\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$  且将盒尺寸(pixel size)设定为该测定对象区域的  $1/100$  以下的计盒维数法(box count method)算出的该界面结构的分形维数为  $1.05$  以上且  $1.50$  以下。

[0016] (2) 根据(1)所述的金属层叠层体,其中,

[0017] 所述界面结构的分形维数为  $1.1$  以上且  $1.4$  以下。

[0018] (3) 根据(1)所述的金属层叠层体,其中,

[0019] 所述树脂薄膜的树脂为热固化性树脂、热塑性树脂、或这些树脂的混合物。

[0020] (4) 根据(3)所述的金属层叠层体,其中,

[0021] 所述树脂薄膜的树脂为选自由环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、异氰酸酯树脂、苯氧基树脂、聚醚砜、聚砜、聚亚苯基砜、聚苯硫、聚苯醚及聚醚酰亚胺构成的组的至少一种。

[0022] (5) 一种金属层叠层体的制造方法,其是在金属层表面具有金属表面粗糙化层的金属层叠层体的制造方法,包括:

[0023] 在金属层表面形成树脂薄膜的工序;

[0024] 将该带有树脂薄膜的金属层浸渍于电镀液或非电解镀液中进行镀敷处理的工序。

[0025] (6) 根据(5)所述的金属层叠层体的制造方法,其中,

[0026] 所述金属层为金属箔或在基板上形成有电路的印刷电路布线板的金属布线。

[0027] (7) 根据 (5) 或 (6) 所述的金属层叠层体的制造方法, 其中,

[0028] 所述金属层的 ISO 4287 1997 (JIS B 0601) 中规定的算术平均粗糙度 Ra 为  $0.5 \mu\text{m}$  以下。

[0029] (8) 根据 (5) ~ (7) 中任一项所述的金属层叠层体的制造方法, 其中,

[0030] 所述树脂薄膜的厚度在  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  的范围, 且在所述电镀或非电解镀中使用的镀敷液中存在的金属离子或金属盐对所述树脂薄膜的扩散系数在  $10^{-4}\text{m}^2/\text{秒} \sim 10^{-10}\text{m}^2/\text{秒}$  的范围。

[0031] (9) 根据 (5) ~ (8) 中任一项所述的金属层叠层体的制造方法, 其中,

[0032] 所述金属表面粗糙化层的 ISO 4287 1997 (JIS B 0601) 中规定的算术平均粗糙度 Ra 为  $0.5 \mu\text{m}$  以下。

[0033] (10) 根据 (5) ~ (9) 中任一项所述的金属层叠层体的制造方法, 其中,

[0034] 将该金属层叠层体沿其法线方向切断时显现的金属表面粗糙化层和树脂薄膜的界面结构为分形状, 采用将测定对象区域设定为  $50\text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$  且将盒尺寸设定为该测定对象区域的  $1/100$  以下的计盒维数法算出的该界面结构的分形维数为  $1.05$  以上且  $1.50$  以下。

[0035] (11) 根据 (5) 所述的金属层叠层体, 其中,

[0036] 所述树脂薄膜的树脂为热固化性树脂、热塑性树脂或这些树脂的混合物。

[0037] (12) 根据 (11) 所述的金属层叠层体, 其中,

[0038] 所述树脂薄膜的树脂为选自环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、异氰酸酯树脂、苯氧基树脂、聚醚砜、聚砜、聚亚苯基砜、聚苯硫、聚苯醚及聚醚酰亚胺构成的组的至少一种。

[0039] 本发明的制造方法适用了利用了高分子链的金属的还原析出方法。通过在金属层表面形成树脂薄膜, 进行镀敷处理, 能够使扩散或浸透到树脂薄膜中的金属离子或金属盐在成为基底的金属层表面中还原及析出, 由此形成新的与金属层密接的具有分形的金属表面的 (具有复杂的结构的金属表面) 的金属表面粗糙化层。就该金属表面来说, 金属的表面粗糙度低, 但由于其复杂且由微细的表面凹凸, 具有能够使金属和树脂之间的密接强度在布线整个面上得到提高的程度的表面积。因此, 使用该制造方法得到的金属层叠层体在适合高密度化、微细间距化及高频化的印刷电路布线板的制造中 useful。

[0040] 本发明制造方法的其特征之处在于, 在形成金属表面粗糙化层时, 先形成树脂层, 然后利用析出金属, 形成金属表面粗糙化层。即, 通过经过这样的与通常不同的工序即在平坦的金属层表面直接形成树脂层的工序来实现了金属和树脂层的密接性提高的本发明的制造方法, 可以是简易且材料选择的范围也宽的新的方法。

[0041] 还有, 本发明中的“表面粗糙度 Ra”是基于 ISO 4287 1997 (JIS B 0601 (1994 年)) 中规定的算术平均粗糙度 (Ra)。另外, 其表面粗糙度是按照 ISO 4288 1996 (JIS B 0633 (2001 年)) 中规定的粗糙度评价步骤来评价。

[0042] 本发明中记载的“分形维数 (盒计数维)”定义如下。将用大小  $\delta$  的盒 (box) 覆盖某个图像 F 所需的盒的个数设为  $N_\delta(F)$  的情况下, 盒维数由下述式定义。

[0043] [数 1]

$$[0044] \quad D_B = -\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{\log \delta}$$

[0045] 在此,将盒假设选择为半径  $\delta$  的球或选择为一边  $\delta$  的立方体也可。维数的值不依赖于这样的盒的形状。

[0046] 还有,在该方法中,由于相当于视野的大小的测定对象区域及相当于分辨率的盒尺寸(像素尺寸)的差异,算出的分形维数发生变动,但在本发明中,考虑金属表面粗糙化层所需的微细的表面凹凸形状和对高频特性不造成影响的平滑性,在求出分形维数时,将测定对象区域规定为  $50\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$  并将  $\delta$  的大小(盒尺寸或像素尺寸)规定在该测定对象区域的  $1/100$  以下的范围中。

[0047] 本发明利用的是在金属表面设置薄的树脂层并利用镀敷工序进行金属析出的、所谓的不稳定环境下的结晶析出方法。本发明通过利用树脂薄层,由析出所形成的结晶形态为微细且复杂性高的结晶形态(扩散控速凝聚)即典型的分形结构。结晶形态为微细且复杂,因此与树脂的络合、树脂和金属之间的接触面积变得非常大。

[0048] 由此,能够提供具备在表面粗糙度小的情况下也具有与树脂材料之间的密接性高的表面性态的表面粗糙化层的金属层叠层体,以及金属层和树脂基板、及金属布线和在其表面形成的以树脂绝缘膜为代表的树脂材料之间的密接性优越的金属层叠层体的简易的制造方法。

#### 附图说明

[0049] 图1是抽取了实施例1的金属层叠层体中的金属表面粗糙化层及树脂薄膜的剖面照片的界面部分(线段)的图像。

#### 具体实施方式

[0050] 以下,关于本发明的金属层叠层体,与其制造方法一同详细说明。

[0051] 本发明的金属层叠层体为在金属层表面形成金属表面粗糙化层及树脂薄膜而成的金属层叠层体,其特征在于,将该金属层叠层体沿其法线方向切断时显现的树脂薄膜和金属表面粗糙化层的界面结构为分形状,采用将测定对象区域设定为  $50\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$  且将盒尺寸(pixel size)设定为该测定对象区域的  $1/100$  以下的计盒维数法算出的该界面结构的分形维数为  $1.05$  以上且  $1.50$  以下。

[0052] 虽然本发明中在作为基底的金属层上形成的、满足所述条件的、表面具有微细的分形状的凹凸的金属表面粗糙化层,其表面粗糙度小,但由于其复杂的表面形状,具有充分的表面积,因此在与邻接而形成包括树脂材料的层的情况下,与该树脂层的密接性也优越。

[0053] 因此,本发明的金属层叠层体可以适合使用于具有金属布线的布线基板的形成、向金属表面的各种树脂层的被覆、及外观性树脂膜的形成等用途。

[0054] 金属层

[0055] 在本发明中,对于其表面被形成金属表面粗糙化层的成为基底的金属层不特别限

定。金属层自身可以为固体金属,也可以为金属的薄层,另外,在任意的固体表面上形成的金属层例如金属布线等也可以作为本发明中的金属层。其中,考虑到作为使挠性的树脂材料和金属层密接的用途,在广泛应用的多层布线基板更具体来说挠性多层布线基板等的制造中 useful,若使用金属箔或任意的基板表面上形成的金属布线等作为金属层,则本发明的效果显著。

[0056] 构成金属层的金属不特别限定,只要能够适用非电解镀处理及电镀处理的任一种,就可以从各种金属任意地选择。金属可以为单体,也可以为合金,在金属材料中含有填料或添加剂也可。

[0057] 作为本发明中使用的金属层的金属种类,不特别限定,可以根据需要来适当地选择。作为在金属树脂叠层板或印刷电路布线板用途中使用的情况下的优选的金属,从电导率、腐蚀性的观点来说,可以举出铜、银、金、钯、白金、镍、铝,更优选铜、银、金。

[0058] 在布线基板用途中使用的情况下金属层的厚度即金属箔的厚度或金属布线高度优选  $2 \sim 100 \mu\text{m}$  的范围,更优选  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  的范围。

[0059] 本发明的金属层叠层体与以往的印刷电路布线板中的金属布线相比,尤其对微细布线显示效果,具体来说,微细布线的布线宽度为  $3 \sim 200 \mu\text{m}$  的情况下有效, $5 \sim 50 \mu\text{m}$  的情况下更有效。

[0060] 本发明的制造方法可以不受限于成为基底的金属层的凹凸的状态而适用,但在适用于后述的布线基板的制作等的情况下,若考虑布线的特性,则优选使用作为表面粗糙度  $R_a$  为  $0.8 \mu\text{m}$  以下的金属层,更优选  $0.5 \mu\text{m}$  以下。根据本发明,在适用于这样的表面平滑的金属层的情况下,也能够形成可提高与树脂层的密接性的金属表面粗糙化层。

[0061] 在金属层表面形成树脂薄膜的工序

[0062] 在本发明的金属层叠层体的制造方法中,在如上所述金属层,更具体 来说在于金属箔上或印刷电路布线板(电路基板)上形成的布线上形成树脂薄膜。

[0063] 作为树脂薄膜的形成方法,可以适用公知的涂敷法或转印法等。

[0064] 在此形成的树脂薄膜需要厚度均匀,且没有缺陷。例如,利用涂敷法形成树脂薄膜的情况下,若在涂敷面上发生凹陷等缺陷,则在形成后述的金属表面粗糙化层时,金属析出容易集中于缺陷部分,难以进行具有期望的微细的凹凸的表面形成。

[0065] 作为形成树脂薄膜的树脂材料,可以使用热固化性树脂、热塑性树脂、及这些树脂的混合物中的任一种。但是,若在镀敷浴中浸渍形成金属表面粗糙化层所需的时间时发生树脂薄膜的溶解或剥离,则不能维持均匀的树脂薄膜,因此,这样的水溶性极高的树脂,或酸或碱溶性极高、膜在树脂镀敷中溶解或剥离的树脂不适合作为本发明的树脂膜形成用。

[0066] 关于可以在树脂膜形成中使用的树脂材料,例如,作为热固化性树脂,可以举出环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、异氰酸酯树脂等。

[0067] 作为环氧树脂,例如,可以举出甲酚-线型酚醛环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、线型酚醛型环氧树脂、烷基线型酚醛型环氧树脂、联酚 F 型环氧树脂、萘型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、酚类和具有酚性羟基的芳香族醛的缩合物的环氧化物、异氰脲酸三缩水甘油酯的树脂、脂环族环氧树脂等。这些可以单独使用,合用两种以上也可。若使用这样的环氧树脂,则能够形成耐热性等优越的树脂薄膜。

[0068] 作为聚烯烃树脂,例如,可以举出聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚异丁烯树脂、聚丁二烯树脂、聚异戊二烯树脂、环烯烃树脂、这些树脂的共聚物等。

[0069] 作为热塑性树脂,例如,可以举出苯氧基树脂、聚醚砜、聚砜、聚亚苯基砜、聚亚苯基硫醚、聚苯基醚、聚醚酰亚胺等。

[0070] 作为此外的热塑性树脂,可以举出(1)1,2-双(乙烯基亚苯基)乙烷树脂(1,2-Bis(vinylphenyl)ethane)或其与聚亚苯基醚树脂的改性树脂(天羽悟等人、应用聚合物科学杂志 Vol. 92, 1252-1258(2004) 中记载)、氟树脂(PTFE)等。

[0071] 这些树脂材料可以单独使用,也可以根据需求组合多个树脂而使用。在使用多个树脂的情况下,可以合用相互不同种类的热塑性树脂、热固化性树脂树脂,也可以组合使用热塑性树脂和热固化性树脂。

[0072] 作为可以在本发明中使用的其他树脂,例如,可以举出丙烯酸系感光性树脂、感光性聚酰亚胺等光固化性树脂,在使用这些的情况下,涂敷树脂材料,使其光固化,形成树脂薄膜。另外,可以使用的树脂不限于这些,只要浸渍于镀敷浴中规定的时间也可以维持均匀的树脂薄膜,也可以将聚乙烯醇等水溶性的树脂使用于树脂膜制作中。

[0073] 这样,关于树脂,对其种类、基本骨架自身的限制小,反而较大地依赖于用于形成膜的干燥条件或使用聚合性高分子的情况下的聚合条件等成膜条件、镀敷浴中的溶胀度或自由体积等、或对树脂薄膜的镀敷浴中的金属盐或金属离子的浸透的容易度等。

[0074] 为了形成在本发明中规定的优选的界面形状,重要的是对于与浸透有关的特性的扩散系数及膜厚的控制。关于树脂薄膜的膜厚,优选  $10\ \mu\text{m}$  以下,更优选  $0.3\sim 5\ \mu\text{m}$  的范围。

[0075] 还有,膜厚可以通过干燥后的涂敷量来算出。

[0076] 另外,作为对树脂薄膜的镀敷浴中的金属盐或金属离子的扩散系数,优选  $10^{-4}\sim 10^{-10}\text{m}^2/\text{秒}$ ,更优选  $10^{-4}\sim 10^{-7}\text{m}^2/\text{秒}$ 。

[0077] 关于扩散系数和膜厚,从效果的观点来说,优选满足上述条件。

[0078] 扩散系数的测定方法

[0079] 以下,说明本发明中的树脂中金属盐或金属离子的扩散系数的测定方法。以下,说明的是作为测定对象使用了铜离子的情况,但关于其他对象,也可以同样测定。

[0080] 首先,在硅基板上使用作为测定对象的树脂,形成膜厚约  $0.4\ \mu\text{m}$  的树脂薄膜,将其作为测定试料。准备多个测定试料,改变浸渍时间而浸渍于含有铜离子的镀敷浴中。对于从镀敷浴中取出的各测定试料,使用RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)法,算出在深度方向上存在的铜离子量。按不同的浸渍时间进行上述操作,使用扩散方程式,利用拟合法求出扩散系数D。

[0081] 对带有树脂薄膜的金属层进行镀敷处理的工序

[0082] 将形成了如上所述地得到的树脂薄膜的金属层浸渍于电解或非电解镀浴中,进行镀敷处理,由此以金属层表面为基点,分形状(DLA(Diffusion Limited Aggregation)状)的微细的金属结构体析出在树脂薄膜中,形成金属表面粗糙化层。金属表面粗糙化层成为分形的结构体是因为在树脂膜中进行了金属的析出的原因,因为高分子链对金属的结晶生长(取向)作为阻碍因子发挥作用。析出的金属结构体的形状、尺寸根据扩散系数、树脂组成而不同,但根据镀敷浴的各条件也不同。

**[0083] 电镀**

[0084] 作为本工序中的电镀方法,可以使用以往公知的方法。还有,作为在本工序的电镀中使用的金属,可以举出铜、铬、铅、镍、金、银、锡、锌等,在将本发明的方法适用于布线的形成的情况下,从导电性的观点来说,优选铜、金、银,更优选铜。

[0085] 通过将带有树脂薄膜的金属层浸渍于电镀液中,进行电镀,以金属层表面为基点,分形状的(扩散控速凝聚的)微细的金属结构体(金属表面粗糙化层)析出在树脂薄膜中。对于该金属表面粗糙化层的结构及尺寸,除了可以通过控制电镀浴中存在的金属盐或金属离子及树脂薄膜的特性以外,还可以通过控制镀敷浴的温度、浸渍时间、金属盐或金属离子的浓度、电压、及电压的施加方法(线形状、台阶状、脉冲状的电压施加等)等来进行控制。更具体来说,电压优选在能够镀敷的电压的范围内尽量低,具体来说,优选 20V 左右以下,更优选 3V 左右以下。在施加台阶状的电压的情况下,从形成分形结构的观点来说,也优选将初期电压如所述一样控制得较低。在施加电压过高的情况下,例如,施加了超过 100V 的电压的情况等下,面内中的析出金属的形状容易变得均匀,从密接性提高效果的观点来说不优选。

[0086] 作为向电镀浴的浸渍时间,优选 1 分钟~3 小时左右,更优选 1 分钟~1 小时左右。

[0087] 对于利用电镀法来析出的金属即形成金属表面粗糙化层的金属,如果考虑形成布线的情况下的电接触电阻等,优选与构成金属层的金属相同。但是,对于形成金属表面粗糙化层的金属而言,从电镀工序的特性来说,根据需要,也可以形成包括与成为基底的金属层不同的金属的金属表面粗糙化层。

**[0088] 非电解镀**

[0089] 在镀敷处理工序中,除了所述电镀之外,也可以进行非电解镀。非电解镀是指:使用溶解了欲作为镀敷来析出的金属离子的溶液,通过化学反应,使金属析出的操作。

[0090] 在非电解镀处理时,可以合用通常市售的活化剂(例如,奥野制药公司制、OPC-80CATALYST M)、ACCELERATOR(例如,奥野制药公司制、OPC-555 ACCELERATOR M)等。另外,作为非电解镀液,可以使用市售的镀敷液(例如,奥野制药公司制、ATS ADDCOPPER IW)等。

[0091] 在镀敷处理工序中采用非电解镀的情况下,例如优选进行利用盐酸、硫酸等强酸来除去金属层的表面氧化皮膜的预处理工序之后,进行基于所述的非电解镀处理的树脂薄膜形成。

[0092] 作为通常的非电解镀浴的组成,主要含有 1. 镀敷用金属离子、2. 还原剂、3. 提高金属离子的稳定性的添加剂(稳定剂)。在该镀敷浴中除此之外,还可以含有镀敷浴的稳定剂等公知的添加物。

[0093] 作为在非电解镀浴中使用的金属的种类,知道有银、铬、铜、锡、铅、镍、金、钯、铑,其中,从导电性的观点来说,尤其优选银、铜、铬、镍。

[0094] 对于选择的金属,添加最佳的还原剂及添加物。例如,通常在铜的非电解镀浴中含有作为铜盐的  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 、作为还原剂的  $\text{HCOH}$ 、铜离子的稳定化剂即 EDTA 或罗谢耳盐等螯合剂作为添加剂。另外,在  $\text{CoNiP}$  的非电解镀中使用的镀敷浴中优选含有作为其金属盐的硫酸钴或硫酸镍、作为还原剂的次磷酸钠、作为络合剂的丙二酸钠、苹果酸钠、或琥珀酸钠。另

外,在钯的非电解镀浴中优选含有作为金属离子的  $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$ 、作为还原剂的  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ 、作为稳定化剂的 EDTA。这些镀敷浴表示代表性例子,根据目的,可以含有上述以外的成分。

[0095] 在这样的非电解镀浴中浸渍带有树脂薄膜的金属层,由此以金属层表面为基点,分形状的(扩散控速凝聚的)微细的金属结构体析出在树脂薄膜中。该金属结构体的结构及尺寸除了通过控制非电解镀浴中含有的金属盐或金属离子及树脂薄膜的特性以外,还可以通过控制镀敷浴的温度、浸渍时间、金属盐或金属离子的浓度、还原剂的浓度等来进行控制。

[0096] 作为向镀敷浴中的浸渍时间,优选 1 分钟~3 小时左右,更优选 1 分钟~1 小时左右。

[0097] 在考虑电接触电阻等的情况下,利用非电解镀来析出的金属优选与金属箔及金属布线相同,但可以不同。

[0098] 这样,通过进行规定的镀敷处理,能够得到在金属层表面形成树脂薄膜及金属表面粗糙化层而成的金属层叠层体。

[0099] 就本发明的金属层叠层体来说,将其沿其法线方向切断时显现的树脂薄膜和金属表面粗糙化层的界面结构为分形状,并且采用将测定对象区域设定为  $50\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$  且将盒尺寸(pixel size)设定为该测定对象区域的  $1/100$  以下的计盒维数法算出的该界面结构的分形维数为 1.05 以上且 1.50 以下。

[0100] 就该分形维数来说,可以由金属层叠层体的金属和树脂的界面的剖面结构照片,使用所述方法来算出。就剖面结构照片来说,首先,对于金属层叠层体,使用 Dual-Beam FIB 装置(FEI 制、DualBeam Nova200 Nanolab、加速电压 30kV),进行样品加工,进行金属和树脂的界面的剖面显出,将其剖面利用聚束离子束装置(精工仪器公司制、SMI9200)观察来进行。在此,作为一个图像大小为  $5 \sim 20\mu\text{m}$  的图像数据得到,利用图像处理,抽取金属和树脂的剖面照片的界面部分(线段)。

[0101] 基于该剖面照片,按照在 ISO 4287 1997(JIS B0 601(1994 年))中规定的算术平均粗糙度算出表面粗糙度  $R_a$ ,采用计盒维数法,算出了分形维数(盒计数维数)。在本发明中,为了能够评价微细区域中的结构的复杂度,将区域的尺寸设为  $1.25\mu\text{m} \times 1.25\mu\text{m}$ ,像素数设为  $256 \times 256$ (即,将测定对象区域设为  $1.25\mu\text{m}$ ,将盒尺寸(像素尺寸)设为该测定对象区域的  $1/256$ )。

[0102] 在本发明中,金属和树脂的界面为分形状,且采用将测定对象区域设定为  $50\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$  且将盒尺寸(像素尺寸)设定为该测定对象区域的  $1/100$  以下的计盒维数法来算出的该界面结构的分形维数为 1.05 以上且 1.50 以下,优选 1.1 以上且 1.4 以下,且形成有该金属表面粗糙化层的金属层的表面粗糙度  $R_z$  优选  $0.8\mu\text{m}$  以下。通过满足这样的条件,具有金属层自身的微型的表面凹凸即对作为布线的功能不产生影响的表面平滑性,且具有微型且复杂的表面性态,因此,通过本发明的制造方法得到的金属层叠层体在多层基板等的布线的形成中 useful。另外,在本发明的金属层叠层体表面形成树脂层的情况下,金属层和树脂层的密接性优越。本发明的金属层叠层体在其表面存在树脂薄膜,因此,可以不除去该树脂薄膜而进行与树脂层的层叠及密接,故在得到具有多层的金属·树脂叠层体时 useful。

[0103] (实施例)

[0104] 以下,举出实施例,具体说明本发明,但本发明不限于这些。

[0105] 还有,在本实施例中,在不特别限定的情况下,配合量均由“质量份”表示,“质量份”有时记载为“份”。

[0106] 实施例 1

[0107] 1-1. 金属层

[0108] 作为金属层,将未实施软蚀刻等表面处理的电解铜箔(尺寸:5cm×5cm、厚度18 $\mu$ m、表面粗糙度 Ra = 0.3 $\mu$ m)作为基材来使用。将铜箔浸渍于5%盐酸水溶液中120秒,然后,将其用蒸馏水清洗。

[0109] 1-2. 树脂薄膜形成用组合物的配制

[0110] 在丁酮100份中,边搅拌边加入双酚A型环氧树脂(环氧当量185、油化壳环氧(株)制 EPICAT 828)10质量份、甲酚线型酚醛环氧树脂(环氧当量215、大日本油墨化学工业(株)制 EPICLON N-673)20份和线型酚醛树脂(酚性羟基当量105、大日本油墨化学工业(株)制 PHENOLITE)15份,在40℃进行加热,使树脂溶解,并冷却至室温。然后,向其中添加包括 EPICAT 828 和双酚S的苯氧基树脂的环己酮清漆(油化壳环氧(株)制 YL6747H30、不挥发成分30质量%、重均分子量47000)30份、2-苯基-4,5-双(羟基甲基)咪唑0.8份、有机硅系消泡剂0.5份,制作环氧树脂清漆,作为树脂薄膜形成用组合物。

[0111] 1-3. 树脂薄膜的形成

[0112] 利用旋涂,将上述树脂薄膜形成用组合物涂敷于铜箔,在用氮清洗过的烘盒中将其干燥,得到了带有树脂薄膜的铜箔。还有,通过干燥重量法推算的膜厚为约1.6 $\mu$ m。

[0113] 然后,进行得到的带有树脂薄膜的金属层的镀敷处理。在进行电镀的情况下,需要供电部分,因此,对金属层表面的一端1cm部分以不附着树脂薄膜形成用组合物的方式实施掩模处理后,如上所述地进行树脂薄膜的形成。在仅进行非电解镀处理的情况下,在整个面形成树脂薄膜也可。

[0114] 1-4. 非电解镀

[0115] 在本实施例1中仅进行非电解镀处理。

[0116] 将所述带有树脂薄膜的铜箔浸渍于下述非电解铜镀敷浴(50℃)中60分钟。在浸渍中,树脂薄膜侧逐渐带有褐色。

[0117] 在浸渍了60分钟后,对进行了非电解镀的带有树脂薄膜的铜箔进行水洗,得到了实施例1的金属层叠层体。

[0118] 非电解镀浴成分

|        |                 |        |
|--------|-----------------|--------|
| [0119] | • 硫酸铜 5 水合物     | 1.8g   |
| [0120] | • EDTA          | 5.4g   |
| [0121] | • 氢氧化钠          | 1.5g   |
| [0122] | • 甲醛            | 0.9g   |
| [0123] | • PEG(分子量 2000) | 0.02g  |
| [0124] | • SPS(硫代丙基磺酸酯)  | 0.1mg  |
| [0125] | • 2,2-联吡啶       | 2mg    |
| [0126] | • 水             | 170.0g |

[0127] 扩散系数的算出

[0128] 将在实施例1中使用的树脂薄膜以膜厚约0.4 $\mu$ m形成于硅基板上。将其浸渍于

所述非电解镀浴中。

[0129] 准备改变了浸渍时间的样品,使用 RBS(RutherfordBackscattering Spectrometry),算出了在深度方向上存在的铜离子量。使用扩散方程式,利用拟合法,求出了扩散系数 D。结果示出在下述表 1 中。

[0130] 还有,对于实施例 2 以下,即使在改变了树脂薄膜的组合物的情况下,也使用该树脂,同样进行测定。

[0131] 表面粗糙度及分形维数的测定

[0132] 测定了得到的金属层叠层体的、金属表面粗糙化层和树脂薄膜的界面的分形维数及表面粗糙度。

[0133] 为了拍摄实施例 1 中得到的镀铜板(金属层叠层体)的剖面结构照片,使用 Dual-Beam FIB 装置(FEI 制、Dual BeamNova200 Nanolab、加速电压 30kV),进行样品加工,显示铜和树脂界面地使剖面露出。将其剖面利用离子束装置(精工仪器公司制、SMI9200)来观察,作为一个图像的大小为  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  的图像数据来得到。通过图像处理,抽取了铜·树脂的剖面照片的界面部分(线段)。图 1 是抽取了实施例 1 的金属层叠层体中的铜·树脂剖面照片的界面部分(线段)的图像。

[0134] 表面粗糙度是在 ISO 4287 1997(JIS B 0601(1994 年))中规定的算术平均粗糙度(Ra),按照 ISO 4288 1996(JIS B 0633(2001 年))来求出,分形维数(盒计数维数)是使用计盒维数法来算出,为了能够评价微细区域中的结构的复杂度,将区域的尺寸设为  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 。

[0135] 1-5. 性能评价

[0136] 关于得到的实施例 1 的金属层叠层体,进行了以下的性能评价。结果示出在下述表 1 中。

[0137] 绝缘膜的形成及密接性评价

[0138] 水洗进行了非电解镀的带有树脂薄膜的铜箔,在褐色化的树脂薄膜侧,将环氧绝缘膜(味素精细技术公司制、GX-13、 $45 \mu\text{m}$ )加热、加压,利用真空层压机,以 0.2MPa 的压力,在  $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  的条件下粘接,形成了电绝缘层。进而,在所述环氧绝缘膜上重叠厚度 1mm 的玻璃环氧基板,利用真空层压机进行了相同的粘接。

[0139] 为了所述环氧绝缘膜的固化及与玻璃环氧基板的密接,以  $170^\circ\text{C}$  加热 1 小时,得到了镀铜板。

[0140] 剥离强度评价

[0141] 剥离强度是基于在 JIS C 6481(1996 年)(与 IEC60249-1 1982 对应)中记载的 90 度剥离试验来进行。此时,剥离的铜箔的幅度为 1cm。

[0142] 另外,为了评价布线幅度窄的区域中的剥离强度,对于在实施例 1 中得到的镀铜板的铜箔部分,利用相减法(subtractive method),形成了  $L/S = 40 \mu\text{m}/40 \mu\text{m}$ 、长度 5cm 的笔直(straight)的狭缝状布线。关于该布线,也与上述相同地形成绝缘膜,并将该  $40 \mu\text{m}$  宽度的布线作为剥离的铜箔,与上述相同地进行了试验。

[0143] (实施例 2)

[0144] 将在所述实施例 1 中使用的树脂薄膜形成用组合物变更为下述树脂薄膜形成用组合物 2。其他工序与实施例 1 相同地得到金属层叠层体,与实施例 1 相同地进行了评价。

[0145] 2-2. 树脂薄膜形成用组合物 2 的配制

[0146] 在丁酮 100 份中边搅拌边加入双酚 A 型环氧树脂（环氧当量 185、油化壳环氧（株）制 EPICOAT 828）50 份，在 40℃ 下进行加热使之溶解，并冷却至室温。然后，添加 2- 苯基 -4,5- 双（羟基甲基）咪唑 0.5 份、硅系消泡剂 0.5 份，制作了包括环氧树脂溶液的树脂薄膜形成用组合物 2。

[0147] （实施例 3）

[0148] 将在所述实施例 1 中使用的树脂薄膜形成用组合物变更为下述树脂薄膜形成用组合物 3。其他工序与实施例 1 相同地得到实施例 3 的金属层叠层体，与实施例 1 相同地进行了评价。

[0149] 3-2. 树脂薄膜形成用组合物 3 的配制

[0150] 在丙酮 200 份中，边搅拌边添加聚苯乙烯（PS 日本（株）、GPPS）20 质量份，调节了溶液。然后，使丙酮 100 份挥发，制作了包括聚苯乙烯溶液的树脂薄膜形成用组合物 3。

[0151] （实施例 4）

[0152] 使用与实施例 1 相同的树脂薄膜形成用组合物，在基板上形成了树脂薄膜。作为干燥条件，代替在用氮清洗过的烘盒中以 170℃ 干燥 1 小时的薄膜形成方法的干燥条件，使铜箔不氧化地在氮气氛围下以 170℃ 烘焙 1 小时，形成了树脂薄膜。将之后的非电解电镀时间从 60 分钟变更为 8 小时。其他工序与实施例 1 相同地，得到实施例 4 的金属层叠层体，与实施例 1 相同地进行评价。

[0153] （实施例 5）

[0154] 对于镀敷方法，从实施例 1 中的非电解电镀变更为使用电镀浴的下述条件的电镀处理。其他工序与实施例 1 相同地，得到了实施例 5 的金属层叠层体。

[0155] 还有，在实施例 5 中，如上所述，在形成树脂薄膜时，为了确保电镀用的供电垫（pad）部分，将成为基底的金属层（铜箔）一端 1cm 掩蔽后，进行与实施例 1 相同的涂敷，形成了树脂薄膜。

[0156] 将得到的带有树脂薄膜的铜箔浸渍于下述组成的电镀浴中，施加电压 20V 的同时，进行 15 分钟的电镀，得到了实施例 5 的金属层叠层体。

[0157] 电镀浴成分

|        |                                |       |
|--------|--------------------------------|-------|
| [0158] | • 硫酸铜                          | 38g   |
| [0159] | • 硫酸                           | 95g   |
| [0160] | • 盐酸                           | 1mL   |
| [0161] | • COPPER GLEAM PCM(Meltex(株)制) | 3.5mL |
| [0162] | • 水                            | 500g  |

[0163] （比较例 1）

[0164] 在玻璃环氧基板上将环氧绝缘膜（味素精细技术公司制、GX-13、45 μm）加热、加压，利用真空层压机，以 0.2MPa 的压力，在 100℃～110℃ 的条件下粘接，形成电绝缘层，在 170℃ 加热 30 分钟。

[0165] 然后，进行利用高锰酸钾的粗糙化处理，使用通常市售的活化剂（奥野制药公司制、OPC-80CATALYST M）、促进剂（例如，奥野制药公司制、OPC-555 促进剂 M），利用这些预处理剂的标准的使用方法，进行了预处理工序。对于该表面，使用与在实施例 1 中使用的相

同的非电解镀浴,将其浸渍 0.5 小时,实施非电解镀,形成了成为 seed 非电解镀层。然后,将该非电解镀层作为电极,在与实施例 5 中使用的相同的电铜镀敷浴中,在电流密度  $3\text{A}/\text{dm}^2$  的条件下,实施 20 分钟的电镀,镀敷结束后,进行了水洗处理。

[0166] 将利用镀敷处理形成了铜层的基板,在  $170^\circ\text{C}$  加热 1 小时,得到了在基板表面形成有绝缘膜及铜层的比较例 1 的金属层叠层体。

[0167] 与实施例 1 相同地,进行了性能评价。

[0168] [表 1]

[0169]

|       | 树脂薄膜中的铜<br>离子扩散系数<br>[ $\text{m}^2/\text{秒}$ ] | 金属层的表面<br>粗糙度 $R_a$ [ $\mu\text{m}$ ] | 金属表面粗糙<br>化层的分形维<br>数 | $90^\circ$ 剥离试验<br>[ $\text{kN}/\text{m}$ : $1\text{cm}$ 宽度] | 布线剥离试验<br>[ $\text{kN}/\text{m}$ : $L/S = 40\mu\text{m}$ ] |
|-------|------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 实施例 1 | $9.10 \times 10^{-7}$                          | 0.38                                  | 1.25                  | 0.87                                                         | 0.79                                                       |
| 实施例 2 | $5.60 \times 10^{-6}$                          | 0.42                                  | 1.08                  | 0.75                                                         | 0.68                                                       |
| 实施例 3 | $5.30 \times 10^{-8}$                          | 0.37                                  | 1.10                  | 0.68                                                         | 0.63                                                       |
| 实施例 4 | $4.40 \times 10^{-11}$                         | 0.32                                  | 1.17                  | 0.85                                                         | 0.74                                                       |
| 实施例 5 | $9.10 \times 10^{-7}$                          | 0.43                                  | 1.21                  | 0.79                                                         | 0.77                                                       |
| 比较例 1 | —                                              | 1.64                                  | 1.0004                | 0.80                                                         | 0.54                                                       |

[0170] 从表 1 可知,实施例 1 ~ 5 的金属层叠层体中金属层和树脂的密接性良好。另外,在与不使用本发明的方法进行了金属层表面的粗糙面化的比较例 1 的对比中,金属层的线宽  $1\text{cm}$  时的剥离强度为相同程度,可以说没有优势性,但金属层的线宽为  $40\mu\text{m}$  的布线的剥离强度相对于比较例 1,剥离强度优越。这被认为如下的原因,即:在实施例 1 ~ 5 中,如  $R_a$  及盒计数维数所示,虽然表面粗糙度小,但由于形成的金属表面粗糙化层而显示微细且复杂的结构,因此即使布线幅度小,锚定(anchor)效果也有效地发挥作用。

[0171] 进而,在实施例 1 和实施例 4 的对比中,关于对树脂材料的金属离子的扩散系数,即使扩散系数小,也如实施例 4 所示,通过将非电解镀时间充分地设为 8 小时,形成本发明的范围内的微细结构,能够实现作为目的剥离强度。但是可知,通过选择金属离子的扩散系数包括在本发明的优选的范围的树脂材料来形成树脂薄膜,即使镀敷处理比较短地为 60 分钟,也能够形成本发明的优选的条件,因此,能够实施效率良好的金属层叠层体的形成。

[0172] (实施例 6)

[0173] 使用市售的一面带有铜箔的玻璃环氧基板,利用相减法,在该铜层上形成  $L/S = 40\mu\text{m}/40\mu\text{m}$  的电路,制作了带有布线的基板。

[0174] 将该带有铜布线的基板的铜布线作为金属层,与实施例 1 中的相同地,在具有铜布线的基板表面,适用与实施例 1 相同的树脂薄膜形成用组合物,形成树脂薄膜,在与实施例 1 相同的条件下,进行非电解镀处理工序,进行水洗及干燥,得到了实施例 6 的金属层叠层体。

[0175] 在所述电路基板上形成阻焊剂层,制作了形成有保护膜的电路基板。

[0176] 耐热冲击试验的试验方法

[0177] 实施例 6 的金属层叠层体中的成为基底的金属层为微细布线,因此,代替与实施例 1 相同的剥离试验,进行耐热冲击试验,评价了金属层和树脂层的密接性。

[0178] 在耐热冲击试验中,与实施例 1 相同地,在实施例 6 的金属层叠层体上层叠环氧绝缘膜和厚度  $1\text{mm}$  的玻璃环氧基板,将其作为样品

[0179] 对于该样品,使用冷热冲击装置(Espec 公司制、TSA-71S-A/W),基于

MIL-STD-883E の条件 A (−55℃ ∼ 125℃), 将低温 (−55℃) 及高温 (125℃) 下的暴露时间分别设为 30 分钟, 暴露于低温及高温, 将其进行了 200 个循环。使用光学显微镜照片 (透过光、倍率  $\times 25 \sim \times 100$ ) 及剖面 SEM (倍率: 5000), 观察铜布线、铜和树脂的界面等的故障状况, 按以下的基准, 进行了官能评价。评价为故障部位越少, 密接性越优越。

[0180] ◎: 基于标记条件的观察的故障部位为 1 个以下

[0181] ○: 基于标记条件的观察的故障部位为 2 个以上且 5 个以下

[0182] △: 基于标记条件的观察的故障部位为 6 个以上且 10 个以下

[0183] ×: 基于标记条件的观察的故障部位为 11 个以上

[0184] (比较例 2)

[0185] 使用市售的一面带有铜箔的玻璃环氧基板, 在该铜层上, 利用相减法, 形成  $L/S = 40 \mu m/40 \mu m$  的电路, 与实施例 6 相同地, 制作了带有布线的基板。

[0186] 对于该带有布线的基板的布线部分表面, 使用软蚀刻液 (市售品、商品名: MELPLATE AD331 (Meltex 公司制)、120 ∼ 180g/l、98% 硫酸 10ml/l 的混合液), 在温度 45℃ 进行了 1 分钟的粗糙面化处理。在该布线表面, 与实施例 1 相同地, 层叠环氧绝缘膜和厚度 1mm 的玻璃环氧基板, 将其作为样品。

[0187] 关于该样品, 与实施例 6 相同地, 进行了耐热冲击试验。结果示出在下述表 2 中。

[0188] [表 2]

[0189]

|       | 树脂薄膜中的铜离子扩散系数 [ $m^2/秒$ ] | 金属层的表面粗糙度 $Ra [\mu m]$ | 金属表面粗糙化层的分形维数 | 耐热冲击试验 |
|-------|---------------------------|------------------------|---------------|--------|
| 实施例 6 | $9.10 \times 10^{-7}$     | 0.38                   | 1.25          | ◎      |
| 比较例 2 | —                         | 1.13                   | —             | △      |

[0190] 从表 2 可知, 使用了本发明的金属层叠层体的情况下, 与邻接的绝缘树脂层的密接性优越。在实施例 6 中, 布线和树脂之间的剥离强度大, 布线和树脂之间的束缚力强, 因此认为破坏被抑制。另一方面可知, 即使进行表面粗糙面化, 比较例 2 的布线与邻接的绝缘树脂层的密接性差, 基于温度条件的缺陷发生许多。

[0191] 如上所述, 根据本发明的制造方法, 能够得到具有与邻接的树脂层的密接性优越的金属表面粗糙化层的金属层叠层体, 就得到的本发明的金属层叠层体来说, 即使成为基底的金属层的表面粗糙度小, 也能实现与树脂层的充分的密接性, 因此, 在挠性布线基板等多层布线基板的制作中有用。

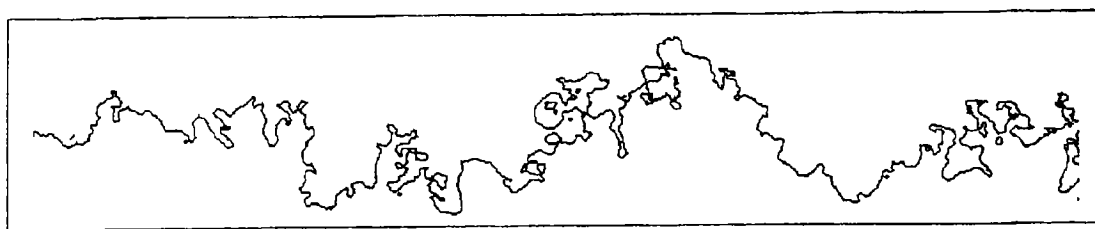


图 1