



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0124543
(43) 공개일자 2023년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 1/02 (2006.01) H05K 1/05 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05K 1/0271 (2013.01)
H05K 1/05 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2023-7011727
(22) 출원일자(국제) 2021년12월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년04월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/047438
(87) 국제공개번호 WO 2022/138681
국제공개일자 2022년06월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-218001 2020년12월25일 일본(JP)

(71) 출원인
나믹스 가부시끼가이샤
일본국 니가타켄 니가타시 기타쿠 니고리카와
3993반치
(72) 발명자
사토 마키코
일본 니가타 9503131 니가타-시 기타-쿠 니고리카
와 3993 나믹스 코포레이션 내
(74) 대리인
특허법인 플러스

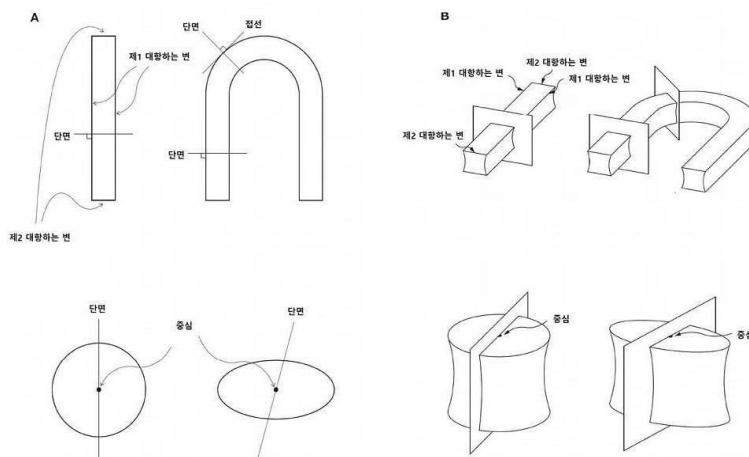
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 금속 부재

(57) 요약

본 발명에 따른 금속 부재는, 상면과 하면과 측면을 갖는 금속 부재로서, 상기 상면과 상기 하면이 평행이며, 상기 측면이, 내측으로 들어가 있는, 금속 부재이다. 상기 금속 부재가 절연체에 매립되어 있어, 상기 금속 부재가 포함하는 금속의 열팽창 계수는, 상기 절연체의 열팽창 계수와 상이할 수도 있다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

상면과 하면과 측면을 갖는 금속 부재로서,
상기 상면과 상기 하면이 평행이며,
상기 측면이 내측으로 들어가 있는, 금속 부재.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 측면이 완만한 호를 그리는 형상인, 금속 부재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
좁아지는 비율이, 상기 상면과 상기 하면의 간격의 40~60% 사이의 소정 부분에서 가장 커져 있는, 금속 부재.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 소정 부분의 좁아지는 비율이 50% 이상 99% 이하인, 금속 부재.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 소정 부분의 좁아지는 비율이 55% 이상, 99% 이하인, 금속 부재.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

(1) 상기 상면과 상기 하면이 사각형인 경우,

상기 상면과 상기 하면은 각각 제1 대향하는 변과 제2 대향하는 변을 갖고,

제1 대향하는 변의 길이는 제2 대향하는 변의 길이와 동일하거나, 보다 길고,

상기 제1 대향하는 변은 평행이며,

상기 상면 및 상기 하면에 수직이면서, 제1 대향하는 변의 직선 부분에 있어서는 해당 직선에 수직이거나, 제1 대향하는 변의 곡선 부분에 있어서는 해당 곡선의 접선에 수직인 단면 중 소정 비율, 또는

(2) 상기 상면과 상기 하면이 원 또는 타원인 경우,

상기 상면 및 상기 하면에 수직이면서, 상기 상면의 중심 및 상기 하면의 중심을 포함하는 단면 중 소정 비율,에 있어서,

상기 상면에 유래하는 선분의 끝점과, 해당 선분으로부터 2 μm 떨어진 직선과 상기 측면에 유래하는 선의 교점으로서, 상기 끝점과 동일한 측에 있는 상기 교점을 이은 직선과, 상기 상면에 유래하는 선분이 이루는 각도가 90° 미만인, 금속 부재.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 상면 및 상기 하면에 수직인 상기 단면에 있어서, 상기 상면에 유래하는 선분에 평행한 직선과, 상기 측면에 유래하는 2개의 선분의 두 교점을 이은 선분은, 상기 상면에 유래하는 선분과 상기 하면에 유래하는 선분 사이의 40~60% 사이의 소정 부분에서 가장 짧아지는, 금속 부재.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 금속 부재는, 구리를 포함하는, 금속 부재.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 금속 부재가 구리 기둥인, 금속 부재.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 금속 부재가 프린트 배선판용 도체인, 금속 부재.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 측면이 수지에 매립되어 있는, 금속 부재.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 금속 부재가 포함하는 금속의 열팽창 계수는, 상기 수지의 열팽창 계수와 상이한, 금속 부재.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 금속의 열팽창 계수는, 상기 수지의 열팽창 계수와 0.3 ppm/K 이상 상이한, 금속 부재.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 금속 부재에 관한 것이다.

배경 기술

전자 기기의 소형화에 따라, 프린트 배선판과 전자 부품으로 구성되는 프린트 회로판은 배선의 다층화 및 고밀도화가 진행되고 있다.

프린트 배선판은, 배선의 다층화에 의해, 열팽창 계수가 상이한 수지와 도체 배선이 적층되는 것에 기인하여 휨이 발생하고, 그 때에 발생하는 응력에 의해 수지와 구리 배선 간의 박리가 생기거나 항복 응력이 작은 수지부에 크랙이 발생하는 등의 문제를 일으키는 것이 알려져 있다. 이 문제를 해결하기 위해, 수지층의 층 구성의 재검토(일본 특허공개공보 제 2005-223226호)나, 수지에 의한 응력 완화층의 검토(국제 공개공보 제 2020/137339호)를 하고 있다.

한편, 프린트 배선판과, 전자 부품으로서의 집적회로의 접속에는, 최근, 구리 기둥(Copper Pillar)을 이용한 플립 칩 접속이 주목을 모으고 있다. 플립 칩 접속에서는, 프린트 배선판과 집적회로 사이는 언더필 등으로 보호되어 있지만, 프린트 배선판의 휨이나 프린트 배선판과 집적회로의 열팽창 차에 의해 언더필부에도 응력이 집중되어, 구리 기둥나 프린트 배선판 등의 사이에 박리가 생기거나 언더필에 크랙이 발생하는 것이 알려져 있다. 이 문제를 해결하기 위해, 언더필의 검토가 활발하게 수행되고 있다(일본 특허공개공보 제 2010-157753호).

- [0005] 이와 같이, 각 재료, 각 부품 사이에서의 열팽창 계수의 차이에 의해, 층간에서의 박리나 수지의 크랙이 발생하고, 이들은 접속 신뢰성의 저하로 이어진다.
- [0006] 한편, 고밀도화를 위해, 프린트 배선판의 도체 배선의 미세화도 진행되고 있다. 이 도체 배선의 배선 형성 방법으로는, 원하는 배선편에 따라, SAP(Semi-Additive Process)나 MSAP(Modified Semi-Additive Process), 서브트랙티브법 등이 이용되고 있다.
- [0007] SAP나 MSAP에서는, 도금에 의해 절연 재료 혹은 극박 구리박 상에 구리를 석출시켜 가므로, 단면에서 보면 배선 측면은 직선적으로 되고, 배선 상면의 모서리는 둥그스름한 직사각형이 된다.
- [0008] 서브트랙티브법에서는, 구리박에 대해, 배선 패턴 이외의 불필요한 부분을 에칭액으로 용해함으로써, 배선 패턴을 형성한다. 구체적으로, 우선, 구리박에 도포하는 레지스트와의 밀착성을 얻기 위해, 수지 기재 전면에 붙여진 구리박 표면에 소프트 에칭이나 흑화 처리 등을 실시한다. 그리고, 원하는 배선 형상으로 레지스트를 도포한 후, 염화제2철 용액, 염화제2구리 용액, 과산화수소-황산계 등의 구리를 용해하는 에칭액을 이용하여, 레지스트로 피복되지 않은 부분의 구리를 용해시킨다.
- [0009] 에칭액으로 구리를 용해할 때, 구리박 표면은 구리나 구리 산화물로 형성되어 있으므로, 구리박은, 그 표면층으로부터 균일한 속도로 용해된다. 그러면, 구리박 표면층일수록 많이 용해되므로, 용해되지 않고 남은 구리 배선은 상부보다 하부쪽에서 폭이 넓어져, 구리 배선의 단면의 형상이 사다리꼴이 된다(일본 특허공개공보 제 2010-267891호). 그리고 사다리꼴의 배선에서는 끝으로 갈수록 넓어지므로 에칭 부족이면 구리 회로가 단락되고, 단락을 방지하기 위해 에칭을 강화하면 배선 상면이 극단적으로 가늘어져 도체 회로로서 바람직하지 않다. 그러므로, 미세화가 어렵다. 배선 상부의 좁아짐을 방지하기 위해, 에칭 시에 회로 상면에 에칭 스피드가 늦은 코발트나 니켈층을 형성함으로써, 배선의 형상을 제어하는 기술이 보고되었다(일본 특허공개공보 제 2002-176242호).
- [0010] 구리 기둥의 형성 방법의 일례로는 패턴화된 포토레지스트를 갖는 기판을 전해 구리 도금욕에 침지한다. 구리의 석출에 의해 구리 기둥을 형성하기 때문에, 단면에서 보면, 포토레지스트의 형상에 따라 측면은 직선적으로 되고, 상면의 모서리는 둥그스름한 직사각형이 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 따라서, 새로운 금속 부재, 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본원 발명자들은 열심히 연구한 결과, 상면과 하면과 측면을 갖는 금속 부재로서, 상면과 하면이 평행이며, 측면이 내측으로 들어가 있는 금속 부재는, 응력을 완화할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명의 완성에 이르렀다.
- [0013] 본 발명의 일 실시 양태는, 상면과 하면과 측면을 갖는 금속 부재로서, 상기 상면과 상기 하면이 평행이며, 상기 측면이 내측으로 들어가 있는, 금속 부재일 수 있다.
- [0014] 상기 측면이 완만한 호를 그리는 형상일 수도 있다.
- [0015] 상기 상면과 상기 하면에 평행한 단면의 면적이, 상기 상면과 상기 하면의 간격의 40~60% 사이의 소정 부분에서 가장 작아져 있을 수도 있다.
- [0016] 상기 소정 부분의 좁아지는 비율이 50% 이상 99% 이하일 수도 있고, 55% 이상, 99% 이하일 수도 있다.
- [0017] 상기 상면과 상기 하면이 사각형인 경우, 상기 상면과 상기 하면은 각각 제1 대향하는 변과 제2 대향하는 변을 갖고, 제1 대향하는 변의 길이는 제2 대향하는 변의 길이와 동일하거나, 보다 길고, 상기 제1 대향하는 변은 평행이며, 상기 상면 및 상기 하면에 수직이면서, 제1 대향하는 변의 직선 부분에 있어서는 해당 직선에 수직이면서, 제1 대향하는 변의 곡선 부분에 있어서는 해당 곡선의 접선에 수직인 단면 중 소정 비율에 있어서, 또는, 상기 상면과 상기 하면이 원 또는 타원인 경우, 상기 상면 및 상기 하면에 수직이면서, 상기 상면의 중심 및 상기 하면의 중심을 포함하는 단면 중 소정 비율에 있어서, 상기 상면에 유래하는 선분의 끝점과 해당 선분으로부터 2 μm 떨어진 직선과 상기 측면에 유래하는 선의 교점으로서, 상기 끝점과 동일한 측에 있는 상기 교점을 이은 직선과, 상기 상면에 유래하는 선분이 이루는 각도가 90° 미만일 수도 있다.

- [0018] 상기 상면 및 상기 하면에 수직인 상기 단면에 있어서, 상기 상면에 유래하는 선분과 평행한 직선과, 상기 측면에 유래하는 2개의 선분의 두 교점을 이은 선분은, 상기 상면에 유래하는 선분과 상기 하면에 유래하는 선분 사이의 40~60% 사이의 소정 부분에서 가장 짧을 수도 있다.
- [0019] 상기 금속 부재는, 구리를 포함할 수도 있다.
- [0020] 상기 금속 부재가 구리 기둥 또는 프린트 배선판용 도체일 수도 있다.
- [0021] 상기 금속 부재의 측면이 수지에 매립되어 있을 수도 있다.
- [0022] 상기 금속 부재가 포함하는 금속의 열팽창 계수는, 상기 수지의 열팽창 계수와 상이할 수도 있다.
- [0023] 상기 금속의 열팽창 계수는, 상기 수지의 열팽창 계수와 0.3 ppm/K 이상 상이할 수도 있다.
- [0024] ==관련 문헌과의 크로스 레퍼런스==
- [0025] 본 출원은, 2020년 12월 25일자로 출원한 일본 특허출원 제 2020-218001에 근거하는 우선권을 주장하는 것으로, 해당 기초 출원을 인용함으로써, 본 명세서에 포함하는 것으로 한다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은, 본 발명의 일 실시 양태에서의, 상면과 하면과 측면을 갖는 구리 부재의 모식도이다. (A)는 상면에서 본 도면, (B)는 사시도를 나타낸다.
- 도 2는, 일반적인 프린트 배선판용 부재를 제작하는 방법과, 본 발명의 일 실시 양태에서의 프린트 배선판용 부재를 제작하는 방법을 나타낸 도면이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시 양태에서의 도체(각 열 왼쪽), 도체를 절연체의 한 면에 적층한 프린트 배선판용 부재(각 열 중간), 및 도체를 절연체의 양면에 적층한 프린트 배선판용 부재(각 열 오른쪽)의 단면의 모식도이다. 도체가 구리로 이루어지는 경우, 제1 면(1)(본 명세서에서는, 상면이라고 칭하는 경우가 있다)에는, 구리 이외의 금속을 포함하는 도금 피막을 갖고 있다(A-C). 수지 기재와의 열압착면인 제2 면(2)(본 명세서에서는, 하면이라고 칭하는 경우가 있다)에는, 구리 이외의 금속을 포함하는 도금 피막이 없는 경우(A)와 있는 경우(B)가 나타나 있다. 제2 면(2)에는, 밀착도를 높이는 가공이 이루어져 있을 수도 있다(C). 제3 면(3)(본 명세서에서는, 측면이라고 칭하는 경우가 있다)은 구리로 이루어지는 배선 그대로일 수도 있고, 구리 산화물층이나 방녹층 등의 구리 배선 보호층을 가질 수도 있다.
- 도 4는, 본 발명의 실시예 1~5, 비교예 1~5로부터 제작된 포토레지스트 박리 후의 구리 배선의 주사현미경(SEM)에 의한 단면 화상이다. 비교예 5만, 구리 도금 후의 구리 배선의 화상이다.
- 도 5는, 본 발명의 실시예에서 이용한 프린트 배선판용 부재의 모식도이다.
- 도 6은, 본 발명의 실시예에서 프린트 배선판용 부재를 이용하여 수행한 시뮬레이션의 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 7은, 본 발명의 실시예에서 이용한 구리 기둥의 모식도이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예에서 구리 기둥을 이용하여 수행한 시뮬레이션의 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해, 첨부 도면을 이용하여 상세하게 설명하지만, 반드시 이것에 한정하는 것은 아니다. 그리고, 본 발명의 목적, 특징, 이점, 및 그 아이디어는, 본 명세서의 기재에 의해, 당업자에게는 명백하고, 본 명세서의 기재로부터, 당업자라면, 용이하게 본 발명을 재현할 수 있다. 아래에 기재된 발명의 실시 형태 및 구체적인 실시예 등은, 본 발명의 바람직한 실시형태를 나타내는 것으로, 예시 또는 설명을 위해 나타나 있는 것이지, 본 발명을 그들에 한정하는 것은 아니다. 본 명세서에서 개시되어 있는 본 발명의 의도 및 범위 내에서, 본 명세서의 기재를 바탕으로, 여러가지 개변 및 수식이 가능한 것은, 당업자에게 명백한 것이다.
- [0028] <금속 부재와 그 이용>
- [0029] 본 발명의 일 실시 양태는, 상면과 하면과 측면을 갖는 금속 부재로서, 상면과 하면이 평행이며, 적어도 하나의

측면이 내측으로 들어가 있는 금속 부재이다. 측면이 내측으로 들어가 있다는 것은, 예를 들어, 상면과 하면을 직선 모양으로 잇는 것 동일한 측면을 가상했을 경우에, 측면이, 가상의 측면보다 내측에 있고, 가상의 측면의 외측에는 존재하지 않는 상태에 있는 경우를 말한다.

- [0030] 상면과 하면의 형상은 특별히 한정되지 않고, 3각형, 4각형 등의 다각형일 수도 있고, 원형이나 타원형일 수도 있고, 변이 곡선으로 되어 있는 다각형일 수도 있다. 측면은 기본적으로는 내측으로 들어가 있는 곡면으로서, 부분적으로 평면일 수도 있지만, 완전한 호를 그리는 형상인 것이 바람직하다.
- [0031] 이 금속 부재는,
- [0032] (1) 상면과 하면이 사각형인 경우,
- [0033] 상면과 하면은 각각 제1 대향하는 변과 제2 대향하는 변을 갖고,
- [0034] 제1 대향하는 변의 길이는 제2 대향하는 변의 길이와 동일하거나, 보다 길고,
- [0035] 제1 대향하는 변은 평행이며,
- [0036] 상면 및 하면에 수직이면서, 제1 대향하는 변의 직선 부분에 있어서는 직선에 수직이거나, 제1 대향하는 변의 곡선 부분에 있어서는 곡선의 접선에 수직인 단면 중의 소정 비율, 또는
- [0037] (2) 상면과 하면이 원 또는 타원인 경우,
- [0038] 상면 및 하면에 수직이면서, 상면의 중심 및 하면의 중심을 포함하는 단면 중의 소정 비율,
- [0039] 에 있어서, 상면에 유래하는 선분의 끝점과, 해당 선분으로부터 2 μm 떨어진 직선과 측면에 유래하는 선의 교점으로서, 끝점과 동일한 측에 있는 교점을 이은 직선과, 상면에 유래하는 선분이 이루는 각도가 90° 미만인, 금속 부재이다.
- [0040] 그리고, 본 명세서에서, "평행"이나 "수직"이라고 하는 경우, 완전한 평행이나 수직뿐 아니라, 완전한 평행 또는 수직 내지 $\pm 10^\circ$ 까지 포함된다. 또한, 모서리가 4개 있으면, 변이 곡선이어도 "사각형"이라고 칭하고, 그 사각형에 있어서, 상변의 모서리 사이의 직선 거리가 하변의 모서리 사이의 직선 거리보다 길면, "사다리꼴"이라고 칭한다.
- [0041] 상기 단면의 폭이, 상면과 하면 간격의 40~60% 사이의 소정 부분에서 가장 좁아져 있을 수도 있지만, 45~55% 사이의 소정 부분에서 가장 좁아져 있는 것이 바람직하다. 그리고, 이 비율은, 상면과 하면의 간격을 100%로 했을 때의, 상면으로부터의 거리의 비율을 나타내는 것으로 한다. 상기 소정 부분의 좁아지는 비율(=[상기 소정 부분의 폭/상면과 하면 중 짧은 쪽의 폭] $\times 100(\%)$)은 25% 이상 99% 이하일 수도 있고, 40% 이상 99% 이하일 수도 있고, 55% 이상 98% 이하일 수도 있다. 이 좁아지는 비율은, 상기 소정 부분에서, 가장 커지게 된다.
- [0042] 상면과 하면이 사각형인 경우, 금속 부재는, 프런트 배선판의 구리 배선 등의 구조물의 일부일 수도 있다. 예를 들어, 일체인 구리 배선을, 상면과 하면이 사각형이 되도록 잘라낸 부분일 수도 있다. 즉, 구조물의 일부가, 본 명세서에서 규정되어 있는 구조를 갖고 있으면 된다.
- [0043] 상면과 하면은 각각 제1 대향하는 변과 제2 대향하는 변을 갖는다. 상면의 제1 대향하는 변은, 상면과 측면이 교차하여 생기는 선이고, 하면의 제1 대향하는 변은, 하면과 측면이 교차되어 생기는 선이다.
- [0044] 제1 대향하는 변은 평행이면 되고, 각각 직선일 수도, 곡선일 수도 있다. 상면 및 하면에 수직이고, 제1 대향하는 변에 수직인 단면 중 소정 비율에 있어서 상면에 유래하는 선분에 평행한 직선과, 측면에 유래하는 2개의 선분의 두 교점을 이은 선분은, 내측으로 들어간 형상인 것이 바람직하고, 동시에 상면에 유래하는 선분과 하면에 유래하는 선분 사이의 40~60% 사이의 소정 부분에서 가장 짧아지는 것이 바람직하고, 45~55% 사이의 소정 부분에서 가장 짧아지는 것이 보다 바람직하다. 그리고, 이 비율은, 상면에 유래하는 선분과 하면에 유래하는 선분의 간격을 100%로 했을 때의, 상면에 유래하는 선분으로부터의 거리의 비율을 나타내는 것으로 한다.
- [0045] 또한, 예를 들어, 상변 또는 하변이 1 μm ~100 mm 정도인 경우, 해당 변과 금속폭의 최소부의 길이의 차가, 0.2 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.4 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.6 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.8 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.0 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.0 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.6 μm 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0046] 이 단면에 있어서, 이와 같이 금속 증착부에서 가장 폭이 좁은 형상에서는, 상면에 유래하는 선분의 끝점과, 해당 선분으로부터 2 μm 떨어진 직선과 측면에 유래하는 선의 교점으로서, 끝점과 동일한 측에 있는 교점을 이은

직선과 상면에 유래하는 선분이 이루는 각도가 90° 미만인 되지만, 80° 미만인 것이 바람직하고, 70° 미만인 것이 보다 바람직하고, 60° 미만인 것이 보다 바람직하고, 50° 미만인 것이 보다 더 바람직하고, 40° 미만인 것이 보다 더 바람직하다.

[0047] 상면과 하면이 원 또는 타원인 경우, 상면에 수직이면서, 상면의 중심 및 하면의 중심을 포함하는 단면 중 소정 비율에 있어서, 상면에 유래하는 선분의 끝점과, 해당 선분으로부터 $2\ \mu\text{m}$ 떨어진 직선과 측면에 유래하는 선의 교점으로서, 끝점과 동일한 측에 있는 교점을 이은 직선과 상면에 유래하는 선분과 이루는 각도가 90° 미만이지만, 80° 미만인 것이 바람직하고, 70° 미만인 것이 보다 바람직하고, 60° 미만인 것이 보다 바람직하고, 50° 미만인 것이 보다 더 바람직하고, 40° 미만인 것이 보다 더 바람직하다.

[0048] 또한, 이러한 단면에 있어서, 상면에 유래하는 선분의 길이에 대한, 하면에 유래하는 선분의 길이의 비는 특별히 한정되지 않지만, 1.4보다 작은 것이 바람직하고, 1.2보다 작은 것이 보다 바람직하고, 1.0보다 작은 것이 보다 더 바람직하다. 이 값이 클수록, 단면의 사다리꼴의 형상은 끝으로 갈수록 넓어지게 되어, 응력 완화에 적합한 형상이 아니게 된다. 또한, 프린트 배선판의 경우, 배선의 미세화가 어렵고, 구리 기둥의 경우, 협소 피치화가 어려워진다.

[0049] 금속 부재는, 층 구조를 포함하지 않고, 1종 또는 복수종의 금속 또는 합금이 전체에 균일하게 분포된 구조일 수도 있고, 그 금속 또는 합금으로, 구리, 은, 백금, 니켈, 납, 스텐레스 등을 예시할 수 있다.

[0050] 혹은, 금속 부재는 층 구조로 이루어질 수도 있고, 예를 들어, 금속 부재는, 제1 층 및 제2 층을 포함해도 되고, 그 경우, 제1 층 및 제2 층은, 하측에서부터 순서대로 제1 층 및 제2 층의 순서로 적층되어 있다. 여기서, 제1 층 및 제2 층은, 각각 제1 금속 및 제2 금속을 포함하거나, 혹은 제1 금속 및 제2 금속으로 형성된다. 제1 금속 및 제2 금속 모두 그 금속 또는 합금으로, 구리, 은, 백금, 니켈, 납, 스텐레스 등을 예시할 수 있다.

[0051] 금속 부재의 측면은, 수지에 매립되어 있는 것이 바람직하다. 응력 완화 효과가 커지기 때문이다. 상면 및/또는 저면도 수지에 매립되어 있을 수도 있다. 수지의 종류는 특별히 한정되지 않고, 열가소성 수지일 수도, 열경화성 수지일 수도 있고, 폴리페닐렌에테르(PPE), 에폭시, 폴리페닐렌옥사이드(PPA), 폴리벤조옥사졸(PBO), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 액정 폴리머(LCP), 트리페닐포스파이트(TPPI), 불소 수지, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리사이클로올레핀, 비스말레이미드 수지, 저유전율 폴리이미드, 시아네이트 수지, 혹은 이들의 혼합 수지인 것을 예시할 수 있다.

[0052] 이 경우, 금속 부재가 포함하는 금속의 열팽창 계수는, 수지의 열팽창 계수와 상이한 것이 바람직하고, 0.3 ppm/K 이상 상이한 것이 보다 바람직하다. 열팽창 계수의 차가 커질수록, 응력 완화 효과가 커지기 때문이다. 이와 같이, 본 개시의 금속 부재의 형상은 수지의 응력 완화에 효과적이며, 금속 부재와 수지의 박리를 억제할 수 있다.

[0053] <1>프린트 배선판용 도체

[0054] 프린트 배선판용 도체에 있어서, 제1 층에 포함되는 금속은, 프린트 배선판의 배선으로 이용되는 금속일 수도 있고, 구리, 은, 백금 등을 예시할 수 있지만, 구리인 것이 바람직하다. 구리의 순도는 높은 편이 바람직하고, 99.9질량% 이상의 순금속인 것이 바람직하다. 그 구리는, 티프 피치 구리, 탈산 구리, 무산소 구리일 수도 있지만, 함유 산소량이 0.0005질량% 이하인 무산소 구리인 것이 보다 더 바람직하다. 구리 부재가 구리를 포함하는 경우는, 제1 층에 포함되는 것이 바람직하고, 그 경우, 제2 층은, 구리 이외의 금속을 포함하거나, 또는 구리 이외의 금속으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0055] 제2 층에 포함되는 금속은 특별히 한정되지 않지만, Sn, Ag, Zn, Al, Ti, Bi, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Au 및 Pt로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 일종의 금속이 포함되어 있을 수도 있다. 특히 내산성 및 내열성을 부여하기 위해, 구리보다 내산성 및 내열성이 높은 금속, 예를 들어 Ni, Pd, Au 및 Pt가 포함되는 것이 바람직하다. 제2 도체의 층은, 도체의 하면에 존재할 수도 있다.

[0056] 제1 금속이 구리를 포함하는, 또는 구리로 이루어지는 경우, 그 상면의 일부 혹은 전부, 또는 하면의 일부 혹은 전부에는, 구리 산화물을 포함하는 층을 설치해도 된다. 이 구리 산화물은, 산화구리(CuO) 및/또는 아산화구리(Cu_2O)를 포함한다. 이 구리 산화물을 포함하는 층은, 도체의 표면을 산화 처리함으로써, 형성할 수 있다. 이 산화 처리에 의해, 도체의 표면이 조면화되기 때문에, 포토레지스트와의 밀착력이 향상된다.

[0057] 산화 처리 후, 용해제를 이용하여, 산화된 도체 표면의 불록부의 형상을 조정할 수도 있다. 또한, 이 구리 산화물을 포함하는 층의 표면을 환원제에 의해 환원 처리할 수도 있다. 순도의 비저항치가 $1.7 \times 10^{-8}\ (\Omega\text{m})$ 인테 반

해, 산화구리는 1~10(Ωm), 아산화구리는 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ (Ωm)이므로, 산화 처리로 형성되는 구리 산화물을 포함하는 층의 도전성은 순동보다 낮다.

[0058] 제2 층의 부착량은 특별히 한정되지 않지만, $0.5 \sim 9.0 \text{ mg/dm}^2$ 인 것이 바람직하고, $0.89 \sim 8.9 \text{ mg/dm}^2$ 인 것이 바람직하다. 에칭 공법으로 제조하는 경우, 제2 층이 너무 두꺼우면 에칭되기 어려워지기 때문에, 배선 형성성이 악화되고, 너무 얇으면 에칭 스피드가 제1 층과 거의 동일해지므로, 상면 및 저면에 평행한 단면 형상은, 측면에 대응하는 선분이 직선형인 사다리꼴이 된다. 이러한 사다리꼴이 됨으로써, 응력 완화 효과가 작아지고, 추가로 미세 배선화가 어려워진다. 또한, 제2 층이 자성체인 경우, 너무 두꺼우면 자성의 영향이 커지기 때문에 도체로서 바람직하지 않다. 그리고, 제2 층의 부착량은, 제2 층을, 예를 들어 산성 용액으로 용해하여, ICP 분석에 의해 금속량을 측정하고, 구조체의 평면 시야 면적으로 나누어 산출할 수 있다.

[0059] 제2 층의 표면의 $L^*a^*b^*$ 표색계에서의 명도 L^* 의 값은 60 미만, 55 미만, 50 미만, 45 미만, 40 미만, 35 미만, 30 미만, 25 미만 또는 20 미만이 바람직하다. 이 값이 작을수록, 노광광의 반사가 억제된다.

[0060] 제2 층의 상층의 표면에는, 표면의 산화나 변질 등에 의한 취약층(Weak Boundary Layer: WBL)이 생기지 않은 것이 바람직하다. 취약층이 형성되면, 레지스트층과의 밀착성이 저하되기 때문이다. 취약층의 발생 용이성은, 예를 들어, 표면의 내열성으로 평가할 수 있다.

[0061] 내열성은, 예를 들어, 가열 처리했을 때의, 제2 층의 상층의 표면의 색 변화로 평가할 수 있다. 색 변화가 작은 경우, 취약층이 생기기 어렵고, 레지스트층과 양호한 밀착성을 얻을 수 있다고 생각할 수 있다. 내열성의 레벨은 특별히 한정하지 않지만, 예를 들어, 225°C 에서 30분간 열처리하고, 열처리하는 전후에 표면의 색을 비교했을 때, 표면의 색 변화(ΔE^*ab)가 10 이하, 5 이하, 3 이하, 2 이하 또는 1 이하인 것이 바람직하다.

[0062] 제1 층이 구리박 유래인 경우, 제2 층의 표면의 최대 높이 조도(R_z)는 $1.0 \mu\text{m}$ 이하, $0.9 \mu\text{m}$ 이하, 또는 $0.8 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $0.1 \mu\text{m}$ 이상, $0.2 \mu\text{m}$ 이상 또는 $0.3 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 그리고, R_z 란, 기준 길이 1에 있어서, 윤곽 곡선($y=Z(x)$)의 산의 높이 Z_p 의 최대치와 골짜기의 깊이 Z_v 의 최대치의 합을 나타낸다. 이 R_z 는 JIS B 0601: 2001(국제기준 ISO13565-1 준거)에 정해진 방법에 의해 산출할 수 있다.

[0063] 제1 층의 블록부의 수는, 예를 들어, 집속 이온 빔(FIB)에 의해 구리박의 단면을 관찰한 주사형 전자현미경(SEM) 상(배율은 $\times 50,000$)에 있어서 셀 수 있고, 높이 50 nm 이상의 블록부가, $3.8 \mu\text{m}$ 당, 평균 9개 이상인 것이 바람직하고, 19개 이상인 것이 보다 바람직하고, 20개 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 8개 이하이면, 포토레지스트와의 밀착성이 저하된다.

[0064] 제1 층이 구리박 유래인 경우, 제2 층의 표면의 조도 곡선 요소의 평균 길이(R_{Sm})는, 750 nm 이하, 700 nm 이하, 650 nm 이하, 600 nm 이하, 550 nm 이하, 450 nm 이하, 또는 350 nm 이하가 바람직하고, 100 nm 이상, 200 nm 이상 또는 300 nm 이상이 바람직하다. R_{Sm} 이란, 어느 기준 길이(l_r)에서의 조도 곡선에 포함되는 1주기분의 요철이 발생된 길이(즉 윤곽 곡선 요소의 길이: $X_{s1} \sim X_{sm}$)의 평균을 나타내고, 아래의 식으로 산출된다.

[0065] [수식 1]

$$R_{Sm} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m X_{si}$$

[0066]

[0067] 여기서 산술 평균 조도(R_a)의 10%를 요철에서의 최소의 높이로 하고, 기준 길이(l_r)의 1%를 최소의 길이로 하여 1주기분의 요철을 정의한다.

[0068] 산술 평균 조도(R_a)란 기준 길이 1에 있어서, 아래의 식으로 나타내는 윤곽 곡선($y=Z(x)$)에서의 $Z(x)$ (즉 산의 높이와 골짜기의 깊이)의 절대치의 평균을 나타낸다.

[0069] [수식 2]

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx$$

[0070]

[0071] 일례로, R_{sm} 은 "원자간력 현미경에 의한 파인세라믹 박막의 표면 조도 측정 방법(JIS R 1683: 2007)"에 준해 측정할 수 있다.

[0072] 그리고, 이 프린트 배선판용 도체와 그 도체의 저면에 적층되어 있는 절연체를 포함하는 프린트 배선판용 부재

도 본 발명의 일 실시 양태이다. 또한, 프린트 배선판용 부재는, 본 발명의 일 실시 양태인 프린트 배선판을 위한 부재로서, 프린트 배선판의 일부를 구성할 수도 있다.

[0073] <2>프린트 배선판용 부재

[0074] 본 발명의 일 실시 양태의 프린트 배선판용 부재는, 상술한 프린트 배선판용 도체와 도체의 저면에 적층되어 있는 절연체를 포함한다. 이 도체는, 제1 층에 대응하는 제1 도체의 층, 및 제2 층에 대응하는 제2 도체의 층을 포함하고, 제1 도체의 층 및 제2 도체의 층은, 절연체측으로부터 순서대로 제1 도체의 층 및 제2 도체의 층의 순서로 적층하고, 제1 도체는, 제2 도체보다, 도체를 형성한 에칭 공법에 의해 빠르게 제거되는 특성을 갖는다.

[0075] 도체는, 전해 금속박이나 압연 금속박 등의 한 장의 금속박으로 이루어질 수도 있고, 복수의 금속박이 적층되어 있을 수도 있다. 금속박의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.1 μm 이상 100 μm 이하가 바람직하고, 0.5 μm 이상 50 μm 이하가 보다 바람직하다. 또한, 금속박은, 판 모양의 금속도 포함하고, 그 경우, 1 mm 이상, 2 mm 이상 또는 10 mm 이상일 수도 있고, 10 cm 이하, 5 cm 이하 또는 2.5 cm 이하일 수도 있다.

[0076] 절연체는, 수지를 함침시킨 시트형의 수지 기재(프리프레그라고도 칭한다)를 포함할 수도, 수지를 함침시킨 시트형의 수지 기재로 이루어져 있을 수도 있다. 프린트 배선판용 부재는, 절연체의 한 면 혹은 양면에 금속박을 붙여 제작할 수 있다. 프린트 배선판용 부재는, 주로 TAB(tape-automated bonding) 방식의 실장에 사용되는, 접착제를 이용하여 금속박과 수지 기재를 접착시킨 3층(즉, 금속층, 접착제층, 및 수지층)일 수도 있고, COF(chip on film) 방식의 실장에 사용되는, 접착제를 사용하지 않는 2층(즉, 금속층 및 수지층)일 수도 있다.

[0077] 또한, 절연체로, 종이나 유리 등의 기재에 수지 기재를 겹쳐 열압착하여 이용해도 되고, 그 경우, 기재와 반대면에 구리를 붙인다. 그리고, 도체가 구리인 경우, 이 프린트 배선판용 부재는 동박적층판(Copper Clad Laminate: CCL)이라 불린다.

[0078] 수지 기재에 포함되는 수지는 특별히 한정되지 않지만, 열가소성 수지일 수도, 열경화성 수지일 수도 있고, 폴리페닐렌에테르(PPE), 에폭시, 폴리페닐렌옥사이드(PPO), 폴리벤조옥사졸(PBO), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 액정 폴리머(LCP), 트리페닐포스파이트(TPPI), 불소 수지, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아이솔로올레핀, 비스말레이미드 수지, 저유전율 폴리이미드, 시아네이트 수지, 혹은 이들의 혼합 수지인 것이 바람직하다. 수지 기재는 추가로 무기 필러나 유리 섬유를 포함하고 있을 수도 있다.

[0079] 수지 기재의 두께는 특별히 한정하지 않지만, 1 μm 이상 100 μm 이하가 바람직하다.

[0080] 도체는, 저면뿐 아니라, 그 측면 및 상면을 포함하는 주위에도, 절연체를 갖고 있을 수도 있다. 그 경우, 절연체는, 수지를 함침시킨 시트형의 수지 기재(프리프레그라고도 칭한다)일 수도, 수지를 함침시킨 시트형의 수지 기재일 수도, 또는 솔더레지스트나 솔더 페이스트 등의 프린트 기판에 사용되는 절연재일 수도 있다.

[0081] 최근, 프린트 배선판이 고밀도화되거나 복수의 층으로 배선이 형성되는 구조가 됨으로써, 절연체와 도체의 사이, 혹은 층간에 있어서, 열팽창 차 등에 의한 박리나 절연체에 크랙 등이 생기기 쉬워지고 있다. 이것은, 열팽창 차에 의해 특정 부위에 응력이 집중되어 걸리기 때문이지만, 도체를 이러한 형상으로 함으로써, 항복 응력이 작은 절연체로부터 도체에 응력을 이동시킬 수 있어, 그러한 파손을 억제할 수 있게 된다.

[0082] 특히, 도체의 열팽창 계수와 절연체의 열팽창 계수가 상이할 경우, 가열했을 때에 각각 팽창율이 상이하여, 도체와 절연체 사이에 변형이 발생하기 때문에, 이 도체의 형상으로부터 오는 응력 완화의 효과를 특히 기대할 수 있다. 예를 들어, 그 차가 0.1 ppm/K 이상인 것이 바람직하고, 0.2 ppm/K 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.3 ppm/K 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 이러한 열팽창 계수가 상이한 절연체에 있어서, 인장 탄성률은 0.5 GPa 이상이 바람직하고, 1.0 GPa 이상이 보다 바람직하고, 3.0 GPa 이상이 보다 더 바람직하고, 10 GPa 이상이 보다 더 바람직하다.

[0083] 또한, 프린트 배선판에 있어서 배선이 3개 이상의 층으로 이루어지는 형상을 갖고 있는 경우, 예를 들어 가열했을 경우 등, 층간에 변형이 생기기 쉽기 때문에, 이 배선의 형상으로부터 오는 응력 완화의 효과를 특히 기대할 수 있다. 그리고, 응력은 세로 방향, 가로 방향 중 어느 하나 이상의 열팽창 계수가 상이할 경우에 발생하기 때문에, 절연체의 열팽창 계수는 세로 방향, 가로 방향의 열팽창 계수 중 어느 하나 이상이 금속의 열팽창 계수와 상이하면 된다. 또한, 응력이 보다 크게 걸리는 것은 Tg 이하이므로, 열팽창 계수는 Tg 이하의 수치를 이용하는 것이 바람직하다.

[0084] <3>반도체 칩 접속용 부재

- [0085] 본 명세서에 개시된 금속 부재의 하나의 이용 방법으로, 구리 기둥 등의 반도체 칩 접속용 부재가 있다.
- [0086] 반도체 칩 접속용 부재의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 상면 및 하면은 다각형일 수도 원형 또는 타원형일 수도 있지만, 사각형 또는 원형인 것이 바람직하다. 구리 기둥은, 전자의 경우는 사각 기둥이 되고, 후자의 경우는 원기둥이 된다. 크기도 특별히 한정되지 않지만, 높이는 1~500 μm 인 것이 바람직하고, 최대폭(사각 기둥의 경우) 또는 최대 직경(원기둥 또는 타원 기둥의 경우)은 1 μm ~10 mm인 것이 바람직하다.
- [0087] 예를 들어, 구리 기둥이 반도체 칩 접속에 이용되었을 경우, 구리 기둥의 열팽창 계수와 언더필의 열팽창 계수의 차가 0.1 ppm/K 이상인 것이 바람직하고, 0.2 ppm/K 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.3 ppm/K 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 이러한 열팽창 계수가 상이한 절연체에 있어서, 인장 탄성률은 0.5 GPa 이상이 바람직하고, 1.0 GPa 이상이 보다 바람직하고, 3.0 GPa 이상이 보다 더 바람직하고, 10 GPa 이상이 보다 더 바람직하다. 그리고, 응력은 세로 방향, 가로 방향 중 어느 하나 이상의 열팽창 계수가 상이한 경우에 발생하기 때문에, 절연체의 열팽창 계수는 세로 방향, 가로 방향의 열팽창 계수 중 어느 하나 이상이 금속의 열팽창 계수와 상이하면 된다. 또한, 응력이 보다 크게 걸리는 것은 T_g 이하이기 때문에, 열팽창 계수는 T_g 이하의 수치를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0088] <금속 부재의 제조 방법>
- [0089] 본 명세서에 개시된 금속 부재의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 금속을 주조하기 위한 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0090] <1>구리 배선의 제조 방법
- [0091] 금속 부재가, 상술한 것처럼 제1 도체 및 제2 도체의 2층으로 이루어지는 경우, 아래와 같은 방법을 이용할 수 있다. 즉, 제1 도체를 포함하는 도체박의 표면에, 제2 도체의 층을 형성하는 제1 공정과, 도체박의, 제2 도체의 층이 형성된 면과 반대측의 면에 절연층을 적층하는 제2 공정과, 도체박의, 제2 도체의 층이 형성된 면에 레지스트층을 형성하는 제3 공정과, 레지스트층이 형성된 도체박을 에칭 처리하는 제4 공정과, 에칭 처리된 도체박으로부터, 레지스트층을 제거하는 제5 공정을 실시한다. 도체의 주위도 절연체로 피복하는 경우는, 도체의 주위부를 절연체로 피복하는 제6 공정을 임의로 수행해도 된다. 이하, 구리 배선을 예로, 제조 방법을 상세하게 설명한다.
- [0092] 우선, 제1 공정을 수행하기 전에, 구리박 표면을 산화제로 산화하여, 구리 산화물의 층을 형성하는 동시에, 표면에 미세한 요철을 형성해도 된다. 산화 처리는 한 면 처리일 수도 양면 처리일 수도 있다. 이 산화공정 이전에, 소프트 에칭 또는 에칭 등의 조면화 처리 공정은 필요없지만, 수행해도 된다. 또한, 산화 처리 이전에, 탈지 처리, 자연 산화막 제거에 의해 표면을 균일화하기 위한 산세정, 또는 산세정 후에 산화공정으로의 산의 투입을 방지하기 위한 알칼리 처리를 수행할 수도 있다. 알칼리 처리의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.1~10 g/L, 보다 바람직하게는 1~2 g/L의 알칼리 수용액, 예를 들어 수산화나트륨 수용액으로, 30~50 $^{\circ}\text{C}$, 0.5~2분간 정도 처리하면 된다.
- [0093] 산화제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 아염소산 나트륨, 차아염소산 나트륨, 염소산 칼륨, 과염소산 칼륨 등의 수용액을 이용할 수 있다. 산화제에는, 각종 첨가제(예를 들어, 인산3나트륨12수화물과 같은 인산염)나 표면 활성 분자를 첨가할 수도 있다. 표면 활성 분자로는, 포르피린, 포르피린 대원환, 확장 포르피린, 환축소 포르피린, 직쇄 포르피린 폴리머, 포르피린 샌드위치 배위 착체, 포르피린 배열, 실란, 테트라오르가노실란, 아미노에틸아미노프로필트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리메톡시실란, (1-[3-(트리메톡시실릴)프로필]우레아)((1-[3-(Trimethoxysilyl) propyl]urea)), (3-아미노프로필)트리에톡시실란, ((3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란), (3-클로로프로필)트리메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트리에톡시실란, 디메틸디클로로실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트, 에틸트리아세톡시실란, 트리에톡시(이소부틸)실란, 트리에톡시(옥틸)실란, 트리스(2-메톡시에톡시)(비닐)실란, 클로로트리메틸실란, 메틸트리클로로실란, 4염화구소, 테트라에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 클로로트리메톡시실란, 에틸렌트리메톡시실란, 아민, 당 등을 예시할 수 있다.
- [0094] 산화반응 조건은 특별히 한정되지 않지만, 산화용 약액의 온도는 40~95 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, 45~80 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 보다 바람직하다. 반응 시간은 0.5~30분인 것이 바람직하고, 1~10분인 것이 보다 바람직하다.
- [0095] 이 산화공정을 수행한 후, 구리 산화물을 포함하는 층을 용해제로 부분적으로 용해할 수도 있다.
- [0096] 이 용해 공정에서 이용하는 용해제는 특별히 한정되지 않지만, 킬레이트제, 특히 생분해성 킬레이트제인 것이 바람직하고, 에틸렌디아민테트라아세트산, 디에탄올글리신, L-글루타민산디아세트산·테트라소듐, 에틸렌디아민

-N, N'-디숙신산, 3-하이드록시-2, 2'-이미노디숙신산소듐, 메틸글리신디아세트산트리소듐, 아스파르트산디아세트산테트라소듐, N-(2-하이드록시에틸) 이미노디아세트산디소듐, 글루콘산나트륨 등을 예시할 수 있다.

- [0097] 용해용 약액의 pH는 특별히 한정되지 않지만, 알칼리성인 것이 바람직하고, pH 8~10.5인 것이 보다 바람직하고, pH 9.0~10.5인 것이 보다 더 바람직하고, pH 9.8~10.2인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0098] 또한, 산화공정을 수행한 후, 형성된 구리 산화물을 포함하는 층에 포함되는 구리 산화물을, 환원제를 이용하여 부분적으로 환원할 수도 있다. 이 환원 공정에서 이용하는 환원제로는, 디메틸아민보란(DMAB), 디보란, 수소화 붕소 나트륨, 하이드라진 등을 예시할 수 있다.
- [0099] 그 다음, 제1 공정에 있어서, 구리 산화물을 포함하는 층을 형성한 구리박에 대해, 제2 도체의 층을 형성한다. 제2 도체의 층은, 예를 들어 제1 도체의 층의 표면에 도금 처리를 함으로써, 도금 피막으로 형성할 수 있다. 도금의 방법은 특별히 한정되지 않고, 전해 도금, 무전해 도금, 화성 처리, 스퍼터링 등의 진공 증착 등을 예시할 수 있지만, 균일하고 얇은 도금 피막을 형성하는 것이 바람직하기 때문에, 전해 도금이 바람직하다.
- [0100] 산화 처리된 구리박 표면에 전해 도금에 의해 제2 층을 형성하는 경우, 우선 표면의 산화구리가 환원되어, 아산화구리 또는 순동이 되는데 전하가 사용되기 때문에, 도금될 때까지 시간의 지연이 발생하고, 그 후, 제2 층을 형성하는 금속이 석출되기 시작한다. 그 전하량은 도금액 종류나 구리 산화물량에 따라 다르지만, 예를 들어, Ni 도금을 구리 부재에 실시하는 경우, 그 두께를 바람직한 범위안에 두기 위해서는 전해 도금 처리하는 구리 부재의 면적 dm^2 당, 15 C 이상 75 C 이하의 전하를 주는 것이 바람직하고, 25 C 이상 65 C 이하의 전하를 주는 것이 보다 바람직하다. 도금 처리에 의해, 산화 처리로 형성된 산화구리가 일부 환원되어 구리가 되고, 구리 산화물을 포함하는 층의 도전성이 높아져, 구조체를 형성하는 도전체인 구리와, 마찬가지로 도전체인 구리 이외의 금속을 포함하는 층의 사이에서, 도통이 가능해진다.
- [0101] 도통의 확인 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 구리 이외의 금속을 포함하는 도금층의 평면 시야 면적 $4 \mu\text{m}^2$ 에 대하여, 구조체를 형성하는 도전체인 구리와, 마찬가지로 도전체인 구리 이외의 금속을 포함하는 층 사이에, -0.5 V의 전압을 걸었을 때의 원자간력 현미경(AFM)의 전류상에 있어서, 전류치가 -60 nA 이하가 되는 영역이, 구리 이외의 금속을 포함하는 도금 피막의 평면 시야 면적당, 2.5% 이상, 5% 이상 혹은 10% 이상일 때, 구조체를 형성하는 도전체인 구리와, 마찬가지로 구리 이외의 금속을 포함하는 층 사이에서 도통이 취해져 있다고 봐도 된다. 혹은 구조체를 이용하여 배선 패턴을 형성하고, 프린트 배선판용 부재를 제조했을 때, 구리 이외의 금속을 포함하는 층의 위에 전자 부품을 실장하여, 전기 회로로 기능하면, 구조체를 형성하는 도전체인 구리와, 마찬가지로 구리 이외의 금속을 포함하는 층 사이에 도통이 취해져 있다고 봐도 된다.
- [0102] 본 발명의 기술적 특징을 해치지 않는 이상 이들 공정으로 제조한 도체에, 실란 커플링제 등을 이용한 커플링 처리나 분자 접합 처리, 벤조트리아졸류 등을 이용한 방늬 처리를 수행할 수도 있다.
- [0103] 그 다음, 제2 공정으로, 도체박의, 제2 도체의 층이 형성된 면과 반대측의 면에 절연층을 적층한다. 절연층이 수지 기재를 포함하는, 또는 수지 기재로 이루어지는 경우, 예를 들어 수지 기재를 도체박에 열압착함으로써, 절연층을 적층할 수 있다. 열압착하는 조건은, 각 기재 제조사의 추천 조건(예를 들어, 온도, 압력, 시간)을 이용할 수도 있다.
- [0104] 각 기재 제조사의 추천 조건으로, 예를 들어 아래와 같은 조건을 생각할 수 있다.
- [0105] 1) 수지 기재가 에폭시 수지를 포함하거나, 또는 에폭시 수지로 이루어지는 경우, 50℃~300℃의 온도에서 0~20 MPa의 압력을 1분~5시간 가함으로써, 수지 기재에 복합 구리 부재를 열압착하는 것이 바람직하다.
- [0106] 예를 들어,
- [0107] 1-1) 수지 기재가 R-1551(파나소닉 가부시키키가이샤 제품)인 경우,
- [0108] 1 MPa의 압력하에서 가열하고, 100℃에 도달 후, 그 온도에서 5~10분 유지하고, 그 후 3.3 MPa의 압력하에서 추가로 가열하고, 170~180℃에 도달 후, 그 온도에서 50분간 유지함으로써 열압착한다.
- [0109] 1-2) 수지 기재가 R-1410 A(파나소닉 가부시키키가이샤 제품)인 경우,
- [0110] 1 MPa의 압력하에서 가열하고, 130℃에 도달 후, 그 온도에서 10분 유지하고, 그 후 2.9 MPa의 압력하에서 추가로 가열하고, 200℃에 도달 후, 그 온도에서 70분간 유지함으로써 열압착한다.

- [0111] 1-3) 수지 기재가 EM-285(EMC 제품)인 경우,
- [0112] 0.4 MPa의 압력하에서 가열하고, 100℃에 도달 후, 압력을 2.4~2.9 MPa로 올려 추가로 가열하고, 195℃에 도달 후, 그 온도에서 50분간 유지함으로써 열압착한다.
- [0113] 1-4) 수지 기재가, GX13(아지노모토 제품)인 경우,
- [0114] 1.0 MPa의 압력하에서 가열하고, 180℃에서 60분간 유지함으로써 열압착한다.
- [0115] 2) 수지 기재가, PPE 수지를 포함하거나, 또는 PPE 수지로 이루어지는 경우,
- [0116] 50℃~350℃의 온도에서 0~20 MPa의 압력을 1분~5시간 가함으로써, 수지 기재에 복합 구리 부재를 열압착하는 것이 바람직하다.
- [0117] 예를 들어,
- [0118] 2-1) 수지 기재가, R5620(파나소닉 가부시키가이샤 제품)인 경우,
- [0119] 0.5 MPa의 압력하에서 100℃가 될 때까지 가열하면서 열압착한 후, 온도와 압력을 올려 2.0~3.0 MPa, 200~210℃에서, 120분간 유지함으로써 추가로 열압착한다.
- [0120] 2-2) 수지 기재가, R5670(파나소닉 가부시키가이샤 제품)인 경우,
- [0121] 0.49 MPa의 압력하에서 110℃가 될 때까지 가열하면서 열압착한 후, 온도와 압력을 올려 2.94 MPa, 210℃에서 120분간 유지함으로써 열압착한다.
- [0122] 2-3) 수지 기재가, R5680(파나소닉 가부시키가이샤 제품)인 경우,
- [0123] 0.5 MPa의 압력하에서 110℃가 될 때까지 가열하면서 열압착한 후, 온도와 압력을 올려 3.0~4.0 MPa, 195℃에서, 75분간 유지함으로써 열압착한다.
- [0124] 2-4) 수지 기재가, N-22(Nelco 제품)인 경우,
- [0125] 1.6~2.3 MPa의 압력하에서 가열하고, 177℃에서 30분간 유지 후, 추가로 가열하고, 216℃에서 60분간 유지함으로써 열압착한다.
- [0126] 3) 수지 기재가, PTFE 수지를 포함하거나, PTFE 수지로 이루어지는 경우,
- [0127] 50℃~400℃의 온도에서 0~20 MPa의 압력을 1분~5시간 가함으로써, 수지 기재에 복합구리 부재를 열압착하는 것이 바람직하다.
- [0128] 예를 들어,
- [0129] 3-1) 수지 기재가, NX9255(파크 일렉트로 케미컬 제품)인 경우,
- [0130] 0.69 MPa의 압력하에서 260℃가 될 때까지 가열하고, 1.03~1.72 MPa로 압력을 올려 385℃가 될 때까지 가열하고, 385℃에서 10분간 유지함으로써 열압착한다.
- [0131] 3-2) 수지 기재가, R03003(로저스 제품)인 경우,
- [0132] 프레스 개시 50분(대략 220℃) 이후, 2.4 MPa로 가압하고, 371℃에서 30~60분간 유지함으로써 열압착한다.
- [0133] 여기서, 수지 기재와 구리박의 밀착성은 높은 것이 바람직하다. 밀착성은, 90° 박리 시험(일본공업규격(JIS) C5016 "연성 프린트 배선판 시험 방법"; 대응 국제 규격 IEC249-1: 1982, IEC326-2: 1990)을 바탕으로, 박리 강도로 측정할 수 있다. 수지 기재와 구리박 사이의 박리 강도는 특별히 한정하지 않지만, 0.40 kgf/cm 이상, 0.50 kgf/cm 이상, 또는 0.60 kgf/cm 이상인 것이 바람직하다.
- [0134] 그 다음, 제3 공정으로, 제2 도체의 층이 형성된 면에 레지스트층을 형성한다.
- [0135] 레지스트층은, 감광에 의해 경화 또는 용해하는 포토레지스트를 포함하는 층으로, 특별히 한정하지 않지만, 드라이 필름 레지스트(DFR), 포지티브형 액상 레지스트, 또는 네거티브형 액상 레지스트로 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0136] DFR에는, 필름 형성성에 기여하는 바인더 폴리머(알칼리 현상형과 용제 현상형을 포함한다), 및 UV 조사에 의해 광중합 반응을 일으키는 모노머(예를 들어, 아크릴 에스테르계 또는 메타크릴 에스테르계 모노머)와 광중합 개

시제를 포함하는 것이 바람직하다. DFR의 형성에는, 커버 필름/포토레지스트/캐리어 필름의 3층 구조를 갖는 드라이 필름을 이용하는 것이 바람직하다. 커버 필름을 벗기면서, 포토레지스트를 구조체에 열압착하여 적층하고, 적층 후 캐리어 필름을 벗기는 것에 의해, 구조체에 레지스트층인 DFR을 형성할 수 있다.

[0137] 포지티브형 액상 레지스트, 네거티브형 액상 레지스트로는, 유기 용제에 가용화된 노볼락 수지 등을 들 수 있다. 액상 레지스트에 대해서는, 구조체 표면에 도포 후, 건조시킴으로써 레지스트층을 형성할 수 있다.

[0138] 레지스트층의 두께는 특별히 한정하지 않지만, $5\ \mu\text{m}$ ~ $200\ \mu\text{m}$ 가 바람직하다.

[0139] 상술한 것처럼, 레지스트층이 형성되는, 제2 도체의 층의 표면의 Rz는, $1.0\ \mu\text{m}$ 이하, $0.9\ \mu\text{m}$ 이하, 또는 $0.8\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $0.1\ \mu\text{m}$ 이상, $0.2\ \mu\text{m}$ 이상 또는 $0.3\ \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 레지스트층이 형성되는, 제2 도체의 층의 표면의 RSm은, $750\ \text{nm}$ 이하, $700\ \text{nm}$ 이하, $650\ \text{nm}$ 이하, $600\ \text{nm}$ 이하, $550\ \text{nm}$ 이하, $450\ \text{nm}$ 이하, 또는 $350\ \text{nm}$ 이하가 바람직하고, $100\ \text{nm}$ 이상, $200\ \text{nm}$ 이상 또는 $300\ \text{nm}$ 이상이 바람직하다.

[0140] 제1 층의 블록부의 수는, 예를 들어, 집속 이온 빔(FIB)에 의해 구리박의 단면을 관찰한 주사형 전자현미경(SEM) 상(배율은 $\times 50,000$)에 있어서, 높이 $50\ \text{nm}$ 이상의 블록부가 $3.8\ \mu\text{m}$ 당, 평균 9개 이상인 것이 바람직하고, 19개 이상인 것이 보다 바람직하고, 29개 이상인 것이 보다 더 바람직하다.

[0141] 이들의 표면 조도나 블록부의 수는 레지스트층의 밀착성에 관련되어 있다. Rz가 너무 작은 경우나 블록부의 수가 적으면 레지스트층과의 밀착성이 부족해지고, 너무 크면 에칭 처리 후의 포토레지스트의 제거가 어려워진다. 한편, Rsm이 너무 크면 레지스트층과의 밀착성이 부족해지고, 너무 작으면 에칭 처리 후의 포토레지스트의 제거가 어려워진다. 예를 들어, 코발트나 니켈층만의 경우, 표면 조도가 작고, 블록부의 수가 적기 때문에, 드라이 필름과의 밀착력이 약하고, 코발트나 니켈층과 드라이 필름의 계면에 에칭액이 침입하여, 회로 상면에서도 에칭이 진행된다.

[0142] 제2 도체 표면과 포토레지스트의 밀착성이 약한 경우, 도체 표면과 포토레지스트 사이에 에칭액이 침투하기 때문에, 도체 상부는 둥그스름한 형상이 되고, 도체 상부의 폭이 좁아지므로, 도체의 단면 형상은 사다리꼴이 되어, 배선 상부폭과 배선 하부폭의 차가 커진다. 즉, 이것은 상면에 유래하는 선분의 길이에 대한, 하면에 유래하는 선분의 길이의 비가 커지고, 에칭 팩터가 작아지는 것을 나타내고 있다. 또한, 상면에 유래하는 선분의 끝점과, 선분으로부터 $2\ \mu\text{m}$ 떨어진 직선과 측면에 유래하는 선의 교점으로서, 끝점과 동일한 측에 있는 교점을 이은 직선과, 상면에 유래하는 선분이 이루는 각도가 90° 이상이 된다.

[0143] 레지스트층을 형성하는 방법에 있어서, 우선, 제2 도체의 층의 표면 전체에, 포토레지스트를 부착시킨다. 구체적으로, 드라이 필름을 이용하여 포토레지스트를 가열하면서 부착하는 방법이나, 포지티브형 액상 레지스트 또는 네거티브형 액상 레지스트를 실온에서 도포하고, 건조하는 방법 등을 예시할 수 있다.

[0144] 통상적으로, 레지스트층을 형성하기 전에, 밀착성을 증가시키기 위해, 구리박에 소프트 에칭 처리를 수행할 수도 있지만, 본 개시의 방법에서는, 소프트 에칭 처리를 수행하지 않아도 충분한 밀착성을 얻을 수 있다. 그리고, 소프트 에칭 처리로는, 버프 롤 연마, 스크립 연마, 제트 스크립 연마, 화학 연마 및 이들의 조합을 예시할 수 있다. 화학 연마의 방법으로는, 황산과 과산화수소를 포함하는 수용액, 염화구리를 포함하는 수용액, 과황산염을 포함하는 수용액, 아지미드벤젠을 포함하는 유기 용매, 또는 과망간산을 포함하는 수용액에 함침시키는 것을 예시할 수 있다.

[0145] 그 다음, 레지스트층에 광조사한 후, 현상하는 것에 의해, 불필요한 레지스트를 제거한다. 포토레지스트가 감광에 의해 경화되는 경우, 배선 패턴에 따라 광조사하고, 포토레지스트가 감광에 의해 용해되는 경우, 배선 패턴 이외의 부분에 광조사한다.

[0146] 조사하는 광의 파장 및 조사량은, 레지스트층에 포함되는 수지가 경화 또는 용해되는 범위이면 된다. 드라이 필름의 경우는 파장 $100\ \text{nm}$ ~ $500\ \text{nm}$ 의 광이 바람직하다. 액상 레지스트의 경우는 파장 $10\ \text{nm}$ ~ $900\ \text{nm}$ 의 광이 바람직하다. 광의 조사량은, 특별히 한정하지 않지만, $1\sim 1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 조사량이 바람직하고, $10\sim 1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 보다 바람직하고, $100\sim 1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 보다 더 바람직하다.

[0147] 그 후, 현상에 의해, 배선 패턴에 불필요한 포토레지스트를 제거한다. 특별히 한정하지 않지만, 포토레지스트에 포함되어 있는 바인더 폴리머가 알칼리 현상형인 경우에는, 알칼리 처리를 수행하는 것이 바람직하다. 알칼리 처리로서는, 25°C ~ 35°C 에서, 0.5% ~ 1.5% 의 NaCO_3 수용액에 최소 현상 시간의 1.5배~2.5배 침지시킨 후, 수세

하는 것이 바람직하다.

- [0148] 그 다음, 제4 공정으로, 레지스트층이 형성된 구리박을 에칭 처리한다.
- [0149] 포토레지스트에 의해, 배선 패턴을 보호한 후, 에칭 처리에 의해, 레지스트층에서 보호되지 않은 구리박의 부분을 용해한다. 에칭의 조건은 특별히 한정하지 않지만, 산처리가 바람직하고, 예를 들어 20℃~60℃에서, 과산화수소/염산 혼합액, 과산화수소/황산 혼합액, 20%~50%의 염화제2구리나 염화제2철 수용액 등에 침지시킨 후, 수세함으로써, 레지스트층에서 보호되지 않은 구리박의 부분이 용해되고, 레지스트층에서 보호된 구리박의 부분이, 구리 배선이 되어 잔존한다.
- [0150] 여기서, 제1 도체에 상당하는 구리박은, 제2 도체에 상당하는 도금 피막보다, 에칭 공법에 의해 빠르게 제거되는 특성을 갖는다. 즉, 산처리에 의해, 구리박은, 도금 피막보다 빠르게 용해된다. 그 결과, 에칭 처리 후의 도체는, 그 단면이 사다리꼴이 되는 것이 아니라, 상하 방향의 중앙 부분에서 내측으로 들어간 사각형이 되는 것 같은 형상이 된다.
- [0151] 그 다음 제5 공정으로, 에칭 처리된 도체박으로부터, 레지스트층을 제거한다. 제거 방법은 특별히 한정하지 않지만, 포토레지스트에 포함되어 있는 바인더 폴리머가 알칼리 현상형인 경우에는, 40℃~60℃의 1~5%의 NaOH 수용액에 180초 이내, 120초 이내 또는 90초 이내 함침시킴으로써 포토레지스트를 제거 후, 수세하는 것이 바람직하다.
- [0152] 포토레지스트가 제거된 후의, 도금 피막이 형성된 표면의 Rz는, 1.0 μm 이하, 0.9 μm 이하, 또는 0.8 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.1 μm 이상, 0.2 μm 이상 또는 0.3 μm 이상인 것이 바람직하다.
- [0153] 또한 포토레지스트가 제거된 후의, 도금 피막이 형성된 표면의 Rsm는, 750 nm 이하, 700 nm 이하, 650 nm 이하, 600 nm 이하, 550 nm 이하, 450 nm 이하, 또는 350 nm 이하인 것이 바람직하고, 100 nm 이상, 200 nm 이상 또는 300 nm 이상인 것이 바람직하다.
- [0154] 포토레지스트가 제거된 후의 도금 피막이 형성된 표면의 Rz 및 RSm를 이러한 범위로 함으로써, 추가로 적층하는 수지 기재나 솔더레지스트 등과의 밀착성을 얻는 것이 가능해진다.
- [0155] 포토레지스트를 제거하기 전 또는 후에, 에칭에 의해 형성된, 구리 배선의 구리로 이루어지는 측면(예를 들어, 도 2의 제3 면에 예시된다)에 추가로 구리 산화물층을 형성하는 처리, 흑화 처리, 방독 처리 또는/및 커플링 처리를 수행하여, 구리 배선 보호층을 형성해도 된다. 혹은, 구리로 이루어지는 측면을 조면화하는 처리를 수행할 수도 있다. 이러한 처리는, 구리 배선의 구리 이외의 금속을 포함하는 도금 피막 및 그 표면의 조도, 및 구리로 이루어지는 배선과 구리 이외의 금속을 포함하는 도금 피막 사이의 도통에 영향을 주지 않는 것이 바람직하다.
- [0156] 포토레지스트가 제거된 후에, 배선 형상이 손상되지 않을 정도로, 도금 피막을 제거할 수도 있고, 동시에 구리 산화물을 포함하는 층의 일부 또는 전부를 제거할 수도 있다. 그 후, 추가로 구리 도금에 의해 배선 높이를 높게 하는 처리나, 구리 산화물층을 형성하는 처리, 흑화 처리, 방독 처리 또는/및 커플링 처리를 수행하여, 구리 배선 보호층을 형성할 수도 있다. 혹은, 측면을 조면화하는 처리를 수행할 수도 있다. 이러한 처리는, 구리 배선의 구리 이외의 금속을 포함하는 도금 피막 및 그 표면의 조도, 및 구리로 이루어지는 배선과 구리 이외의 금속을 포함하는 도금 피막 사이의 도통에 영향을 주지 않는 것이 바람직하다.
- [0157] 이렇게 하여 제조된 구리 배선은, 상술한 것처럼, 상면과 하면이 평행이며,
- [0158] 측면이 내측으로 들어가 있는 형상이 된다. 또한, 상면과 하면은 각각 제1 대향하는 변과 제2 대향하는 변을 갖고, 제1 대향하는 변의 길이는 제2 대향하는 변의 길이와 동일하거나, 보다 길고, 제1 대향하는 변은 평행이며, 상면에 수직이면서, 제1 대향하는 변의 직선 부분에 있어서는 해당 직선에 수직이거나, 제1 대향하는 변의 곡선 부분에 있어서는 해당 곡선의 접선에 수직인 단면 중 소정 비율에 있어서, 상면에 유래하는 선분의 끝점과, 선분으로부터 2 μm 떨어진 직선과 측면에 유래하는 선의 교점으로서, 끝점과 동일한 측에 있는 교점을 이은 직선과, 상면에 유래하는 선분과 이루는 각도가 90° 미만인 것 같은 형상이 된다.
- [0159] 임의로, 제6 공정으로, 배선상의 주위를 절연체로 피복할 수도 있다. 이 절연체는, 프리프레그나 절연 시트일 수도 있고(내층 배선), 솔더레지스트나 솔더 페이스트(외층 배선)이라도, 구리와 열팽창 계수가 상이한 절연체이면 응력 완화의 효과를 발휘할 수 있다.
- [0160] 예를 들어, 포토레지스트를 제거한 후, 회로를 보호하기 위해, 절연막이 되는 잉크인 솔더레지스트를 도포할 수

도 있다. 이 경우, 전자 부품이 장착되는 부분을 제외하고, 솔더레지스트가 도포되는 것이 바람직하다.

[0161] 솔더레지스트로는, 1) 노광하고, 미경화 부분을 회(希)알칼리 현상액으로 현상함으로써 미세한 패턴을 형성하는 것이 가능한 알칼리 현상형 솔더레지스트, 2) 스크린 인쇄법에 의해 패턴 인쇄하고, UV광(자외선)을 조사함으로써 경화하는 타입의 UV경화형 솔더레지스트, 그리고 3) 스크린 인쇄법에 의해 패턴 인쇄하고, 가열에 의해 경화하는 타입의 솔더레지스트인, 열경화형 솔더레지스트를 예시할 수 있다.

[0162] 솔더레지스트 처리가 되어 있지 않은 부분의 도금 피막이 형성된 표면에 대하여, 납땜 처리를 할 수도 있다. 이 처리에 의해, 회로를 형성하고 있는 금속의 자연 산화를 억제하여, 전자 부품을 실장할 때의 솔더부의 효율을 높일 수 있다.

[0163] 그 후, 추가로 전자 부품을 납땜함으로써, 프린트 회로판을 제조할 수 있다.

[0164] 혹은, 포토레지스트를 제거한 후, 도금 피막이 형성된 표면에 수지 기재를 열압착시키고, 추가로 그 위에, 구리 배선을 설치하는 것에 의해, 복수의 배선층으로 이루어지는 다층 회로 기판을 제작할 수도 있다. 열압착하는 조건은, 각 기재 제조사의 추천 조건(예를 들어, 온도, 압력, 시간)을 이용할 수도 있다.

[0165] 이와 같이 하여 제조된 프린트 배선판용 부재를 이용하여, 프린트 배선판(Printed Wiring Board: PWB)을 제조하고, 추가로 전자 부품을 납땜하여, 프린트 회로판(Printed Circuit Board: PCB)을 제조할 수 있다.

[0166] <2>구리 기둥의 제조 방법

[0167] 구리 기둥은, 공지된 금속의 주조 방법을 이용하여 제조할 수 있지만, 상술한 것 같은 프린트 배선판용 부재와 동일하게 제조할 수 있다. 우선, 구리의 표면에, 구리 산화물의 층을 형성하는 공정과, 구리의, 구리 산화물의 층이 형성된 면에 레지스트층을 형성하는 공정과, 레지스트층이 형성된 구리를 에칭 처리하는 공정과, 에칭 처리된 동으로부터, 레지스트층을 제거하는 공정을 갖는다. 각 공정의 자세한 것은, 프린트 배선판용 부재에 준한다. 그 다음, 반도체 칩의 전극상 혹은 단자 핀의 단면(端面)에는 솔더 페이스트(SnAg 페이스트 등)를 도포하고, 구리 기둥을 반도체 칩의 전극에 접촉하도록 배치한 후, 페이스트를 리플로우함으로써, 구리 미소 단자 핀을 장착할 수 있다. 혹은, 레지스트층을 형성하기 전에 반도체 칩에 장착하고, 그 후, 에칭함으로써, 장착한 채로, 형태를 조정할 수 있다.

[0168] 실시예

[0169] <실시예 1>프린트 배선판용 도체의 제조와 구조

[0170] 1. 구리박의 처리

[0171] 실시예 1~5 및 비교예 3~4에서는, 구리박(DR-WS, 두께: 18 μm)(후루카와덴코 가부시키키가이샤 제품)을 이용했다. 드라이 필름 AK3021(아사히카세이 가부시키키가이샤 제품)을 적층하는 면은, 비광택면(반대측과 비교해 거친 면)으로 했다. 비교예 1 및 2에서는, 두께 18 μm 의 H-VLP 구리박을 프리프레그 R5680J(두께 100 μm)의 양면에 적층시킨 것을 이용했다. 드라이 필름 AK3021(아사히카세이 가부시키키가이샤 제품)을 적층하는 면은, 광택면(반대측과 비교해 평탄한 면)으로 했다.

[0172] 그리고, 비교예 5에서는, SAP(세미 애디티브)법에 의해, 구리 배선을 형성했다.

[0173] (1) 산화 처리

[0174] 실시예 1~5 및 비교예 3에서는, 구리박을 산화제(아염소산 나트륨 45 g/L; 수산화나트륨 12 g/L; KBM-403(3-글리시독시프로필트리메톡시실란; 신에츠 실리콘사 제품) 2 g/L)에, 73℃에서 1.75분 침지하고, 구리박의 양면에 산화 처리를 수행했다. 구리박은 산화 처리 후, 수세하고 나서 건조시켰다.

[0175] (2) 전해 도금 처리

[0176] 실시예 1~5, 비교예 3, 4에서는, 그 후, Ni 전해 도금액(황산 니켈 240 g/L; 염화 니켈 45 g/L; 구연산 트리소듐 20 g/L)을 이용하여 50℃에서 전류 밀도 0.5 A/dm²의 조건으로 구리박의 양면의 전해 도금을 실시했다. 실시예 1은 30초, 실시예 2는 39초, 실시예 3은 56초, 실시예 4는 91초, 실시예 5는 109초, 비교예 3은 26초, 비교예 4는 87초, 각각 통전(通電)시켰다. 구리박은 전해 도금 처리 후, 수세하고 나서 건조시켰다.

[0177] 실시예 및 비교예의 구리박에 대해, 각각 동일한 조건으로 복수의 시험편을 제작했다.

[0178] (3) 처리한 구리박의 평가

- [0179] 아래의 값을 측정하여, 표 1에 평가 결과를 나타냈다.
- [0180](3-1) Rz
- [0181]실시에 1~5 및 비교예 1~5의 박편의 드라이 필름을 붙이는 면(밀착면)과 그 뒷면(비밀착면)에 대해, 공초점 주사 전자현미경 OPTELICS H1200(레이저테크 가부시키가이샤 제품)을 이용한 관찰 결과로부터 윤곽 곡선을 작성하고, JIS B 0601: 2001에 정해진 방법에 의해 Rz를 산출했다. 측정 조건으로, 스캔폭은 100 μm , 스캔 타입은 에리어로 하고, Light source는 Blue, 절단치는 1/5로 했다. 오브젝트 렌즈는 $\times 100$, 콘택트 렌즈는 $\times 14$, 디지털 줌은 $\times 1$, Z피치는 10 nm의 설정으로 하여, 3부위의 데이터를 취득하고, Rz는 3부위의 평균치로 했다.
- [0182](3-2) 블록부의 수
- [0183]제1 층의 블록부의 수는, 집속 이온 빔(FIB)에 의해 구리박의 단면을 관찰한 주사형 전자현미경(SEM) 상(배율은 $\times 50,000$)에 있어서, 3.8 μm 당 높이 50 nm 이상의 블록부의 수를 계측했다.
- [0184](3-3) 도금의 부착량
- [0185]실시에 1~5, 비교예 4의 구리편에 대해, 밀착면의 도금의 수직 방향의 평균의 두께를 측정했다. 우선, 12% 질산으로 구리편을 용해시켜, 수득된 액체를 ICP 발광 분석 장치 5100 SVDV ICP-OES(애질런트·테크놀로지스사 제품)를 이용하여 해석하여 금속의 농도를 측정하고, 금속의 밀도, 금속층의 표면적을 고려함으로써 단위면적당 부착량을 산출했다.
- [0186]2. 프린트 배선관용 부재의 제조
- [0187](1) 수지 기재의 열압착
- [0188]실시에 1~5 및 비교예 1~4의 구리편의 비밀착면에 대하여, 프리프레그 R5680J(파나소닉 가부시키가이샤 제품, 두께 100 μm)를 적층하고, 진공 고압 프레스기를 이용하여 프레스압 2.9 MPa, 온도 210℃, 프레스 시간 120분의 조건으로 열압착했다.
- [0189](2) 소프트 에칭 처리
- [0190]비교예 1, 2의 수지 기재를 열압착 후의 구리편의 밀착면에 대하여, 과산화수소 1.8%; 황산 5%의 수용액을 도포하고, 25℃에서 43초 처리함으로써 소프트 에칭 처리를 수행했다. 구리편은, 에칭 처리 후, 수세하고 나서 건조시켰다.
- [0191](3) 드라이 필름의 부착
- [0192](1) 및 (2)의 처리 후의 구리편에 대하여, 드라이 필름 AK3021(아사히카세이 가부시키가이샤 제품)을, 본 물 온도 105℃, 반송 속도 0.4 m/min으로 부착했다.
- [0193](4) 구리 배선의 제조
- [0194]드라이 필름을 부착한 각 구리편에 대하여, 구리선이 L/S=20/20 μm , 길이 5 cm가 되도록 노광하여, 현상했다. 현상 후, 염산 1.3 mol/L; H_2O_2 31.6 mol/L의 수용액을 이용하여, 45℃에서 1.82 m/min의 스피드 조건으로 구리편의 에칭 처리를 수행하여, 구리선을 형성했다. 그 후, 40℃의 NaOH3% 수용액에 침지하여, 구리선상의 남은 DFR을 제거했다.
- [0195]그리고, 비교예 5에 대해서는, SAP(Semi-Additive Process) 법에 의해 배선을 형성했다. 도 4에 실시예 및 비교예의 구리선의 SEM 단면 화상을 나타낸다(왼쪽: 3000배, 오른쪽: 12000배). 그리고, 비교예 1과 2는, 여기까지 동일한 처리를 수행하고 있으므로, 비교예 1만을 나타낸다.
- [0196](5) $\Phi 50$ Dot 박리수(DFR과의 밀착성)
- [0197]적층체에 대하여, 64개의 $\Phi 50$ μm 의 도트형의 DFR이 되도록 노광하여, 현상했다. 현상 후, 염산 1.3 mol/L; H_2O_2 31.6 mol/L의 수용액을 이용하여, 45℃에서 1.82 m/min의 스피드 조건으로 에칭 처리를 수행했다. 에칭 처리 후, CCD 카메라로 에칭되지 않고 잔존하고 있는 Dot의 개수를 계측했다. DFR이 충분히 밀착되어 있지 않으면 노광 현상 후에 DFR이 박리되어, 에칭 처리 후 Dot 누락이 생긴다.
- [0198](6) 구리선의 단면 형상의 평가
- [0199]DFR 제거 후, 구리선의 SEM 단면 화상으로부터, 수득된 구리선에 대해, 표 1에 나타내는 값을 조사했다. 배선

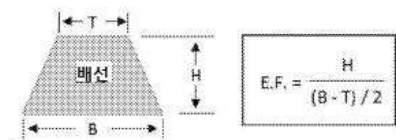
상부 모서리에서의 내각은, 아래와 같이 측정했다. 우선, 구리선의 SEM 단면 화상(3000배, 12000배)에 대해, 상면에 유래하는 선분으로부터 2 μm 떨어진 직선을 그어, 측면에 유래하는 선과의 교점을 특징했다. 상면에 유래하는 선분의 끝점과, 그 끝점과 동일한 측에 있는 교점을 직선으로 이어, 상면에 유래하는 선분과 이루는 각도를 측정하여, 배선 상부 모서리에서의 내각으로 했다. 그리고, 배선 상부의 왼쪽 모서리도, 오른쪽 모서리도 동등한 각도인 것을 확인했다.

[0200] 배선평의 최소부는 SEM 단면 화상(3000배)에 있어서, 최소부가 배선 상부로부터 2 μm 이내에 있는 경우는 배선 상부로 하고, 최소부가 배선 하부로부터 2 μm 이내에 있는 경우는 배선 하부로 하고, 그 이외의 장소에 있는 경우는 배선 중턱부로 했다. 또한, 최소부의 길이는 SEM 화상으로부터 계측했다.

[0201] 배선 상변은 배선의 가장 상변, 및, 배선 하변은 배선의 가장 하변의 길이를 측정하고, 상변-최소부는 상기 상변으로부터 최소부의 길이의 차분이며, 상변이 최소부일 때는 0이 된다. 또한, 배선 중턱부가 최소부인 경우, 이 수치가 클수록 내측으로 들어가 있는 것을 나타내고 있다.

[0202] 에칭 팩터는, 아래의 식을 이용하여 산출했다.

[0203] [식]



[0204]

[0205] 에칭 팩터...(E.F.)계산식

[0206] 3. 결과

표 1

[0207]

			실시예					비교예				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
구리편	밀착면Ni층	mg/dm ²	0.89	1.78	3.56	7.12	8.90	-	-	0.45	8.90	-
	밀착면Rz	μm	0.86	0.86	0.81	0.72	0.67	0.91	0.91	0.91	0.52	-
	비밀착면Rz	μm	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.81	0.81	0.33	0.33	-
	밀착면 볼록부의 수	개	58	52	48	29	19	8	8	55	3	6
	Φ50 μm Dot박리 수(DFR)	개	0	0	2	0	3	11	11	18	15	-
도체배선	배선 상부 왼쪽 모서리가 이루는 각도	°	61	69	78	60	45	110	110	99	96	97
	상변	μm	20.2	20.8	22.6	21.1	18.9	19.9	19.9	20.7	19.2	28.5
	하변	μm	27.5	25.8	26.5	20.8	18.8	28.7	28.7	32.1	29.6	31.6
	높이	μm	18.0	16.5	16.8	17.9	18.0	15.6	15.6	17.3	17.3	22.1
	E.F.		4.9	6.7	8.5	-92.3	-239.7	3.5	3.5	3.0	3.3	14.6
	하변-상변	μm	7.4	4.9	3.9	-0.4	-0.2	8.8	8.8	11.5	10.5	3.0
	하변/상변		1.37	1.24	1.17	0.98	0.99	1.44	1.44	1.55	1.55	1.11
	배선평의 최소부	장소	중턱부	중턱부	중턱부	중턱부	중턱부	상면	상면	상면	상면	상면
		μm	19.8	19.8	20.0	11.7	11.7	19.9	19.9	20.7	19.2	28.5
	상변-최소부	μm	0.37	1.04	2.61	9.47	7.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	최소부/상변		98	95	88	55	62	100	100	100	101	100

[0208] 비교예 1, 2에서는 배선 상부 왼쪽 모서리가 이루는 각도는 90° 보다 크고, 상면에 유래하는 선분의 길이에 대한, 하면에 유래하는 선분의 길이의 비가 커 사다리꼴의 형상이 되었다. 제2 층이 형성되어 있지 않기 때문에,

배선 상부로부터 에칭이 진행된 것이라고 생각할 수 있다. 비교예 3은 배선 상부로부터 에칭이 진행되어, 사다리꼴의 형상이 되었다. 제2 층의 두께가 부족하기 때문이라고 생각할 수 있다. 비교예 4는 배선 상부의 에칭도 진행되어, 배선 상부가 이루는 각도는 90° 보다 커지는 한편 하변/상변의 수치도 크고, 배선 형상은 사다리꼴이 되었다. 제2 층의 양은 실시예 5와 동등하지만, 배선 상부와 DFR의 밀착성이 낮기 때문이라고 생각할 수 있다. 비교예 6은 SAP에 의해 형성했으므로 배선 상부 왼쪽 모서리가 이루는 각도는 90° 보다 커졌다. 한편, 후술하지만, 모든 비교예의 배선폭의 최소부는 상면이며, 배선 형상이 내측으로 들어가지 않기 때문에, 수지 기재에 대한 응력은 크고, 응력 완화 효과는 없었다.

- [0209] 한편, 실시예에서는, 표 1 및 도 4로부터 명백하지만, 구리선의 단면에 있어서, 배선 상부왼쪽 모서리가 이루는 각도가 90° 미만이고, 상면에 유래하는 선분의 길이에 대한, 하면에 유래하는 선분의 길이의 비가 1.37 이하로 작고, 배선 형성성이 뛰어나므로 배선폭의 최소부는 중턱부에서, 배선 형상이 내측으로 들어가 있고, 상변의 길이-최소부의 폭이 0.4 이상, 좁아지는 비율(=최소부의 폭/상변의 폭)이 98% 이하였다.
- [0210] 제1 층에서의, $3.8 \mu\text{m}$ 당 높이 50 nm 이상의 볼록부의 수는, 실시예에서는 모두 19개 이상이였다. 또한, $\Phi 50$ Dot 박리수도 실시예에서는 3개 이하로 적고, 모든 결과가, 실시예에서의 DFR과의 높은 밀착성을 나타내고 있었다.
- [0211] 또한, 배선폭, 즉 상면에 유래하는 선분에 평행한 직선과, 측면에 유래하는 2개의 선분의 두 교점을 이은 선분의 길이가 최소가 되는 것은, 중턱부에 있는 경우, 즉 거의 그들 선분과 거의 등거리에 있는 경우였다.
- [0212] <실시예 2>응력 완화 효과의 확인
- [0213] 1.프린트 배선판용 부재의 경우
- [0214] (1) 프린트 배선판용 부재의 제조
- [0215] 실시예 2에서는, 응력 완화 효과의 확인을 위해, 프린트 배선판용 부재는, 시뮬레이션 모델(도 5)과 동일한 구성의 것을 사용했다.
- [0216] 본 실시예에서는, 구리 부재의 측면에 대해, 1-(1)과 동일하게 산화 처리를 수행했다. 비교예 2와 5에 대해서는, 흑화 처리를 수행했다. 흑화 처리는, 멜텍스 제품 엔플레이트를 사용하여, 온도 80°C , 처리 시간 6분 20초의 조건으로 수행했다. 그 후, 수지와 구리박을 상하로 각각 적층하고, 최외층의 배선 형성 후에 내층부의 배선(도 5 위로부터 2단계의 구리 배선/수지층에 대응)에 대하여 평가했다. 구리 부재는 열팽창 계수 16.8 ppm/K인 것을 이용하고, 수지 부재는 T_g 이하의 열팽창 계수 16.5 ppm/K와 30 ppm/K의 2종을 이용했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0217] (2) 박리 시험
- [0218] (1)에서 제작한 샘플에 대해, 히트 사이클 시험으로, -55°C 30분, 125°C 30 min의 사이클을 3000사이클 수행했다. 3000사이클 후의 배선 단면을 SEM으로 관찰하고, 배선과 기재의 박리 유무를 확인했다.
- [0219] (3) 시뮬레이션
- [0220] 시뮬레이션에 대해서는, 범용의 Finit Element Method 해석 소프트웨어 "ANSYSmechanical Ver. 19.2"(ANSYS사)를 이용하여, 프린트 배선 기판을 CAD로 모델화하여 해석했다. 해석 방법으로는, 구리를 탄성체, 수지부를 점탄성체로 하여 온도 및 시간 의존성의 물성치를 입력하고, 수지의 경화 온도로부터 저온까지 내렸을 때의 점탄성 응력 해석을 수행하여, 재료간의 열팽창 계수의 차로부터 발생하는 변형, 및 응력을 얻었다. 결과를 도 6에 나타낸다. 또한, 수득된 응력치를 표 2에 나타낸다.
- [0221] 2. 구리 기둥의 경우
- [0222] 도 7에 시뮬레이션 해석 모델을 나타낸다. 프린트 배선판(도면 중 하부)과 Si칩(도면 중 상부)의 접속부로 구리 기둥과 솔더로 구성된 구조물을 등간격으로 설치하고, 이들의 틈에는 언더필을 보강재로 이용했다. 구리 기둥의 형상을 바꾸어 시뮬레이션을 실시했다. 구리 기둥은 열팽창 계수 16.8 ppm/K인 것을 이용하고, 언더필은 실측치보다 T_g 이하의 열팽창 계수 31 ppm/K인 것을 이용했다.
- [0223] 시뮬레이션에 대해서는, 상기와 동일한 소프트웨어를 이용하여, 구리 형상을 단면 SEM으로부터 계측하고, CAD로 모델화하여 해석했다. 해석 방법으로는, 구리를 탄성체, 수지부를 점탄성체로 하여 온도, 시간 의존성의 물성치를 인풋하고, 수지의 경화 온도로부터 저온까지 내렸을 때의 점탄성 응력 해석을 수행하여, 각 모델에 재료간의

열팽창 계수의 차로부터 발생하는 변형, 및 응력을 아아웃풋했다. 도 8에 결과를 나타낸다. 또한, 수득된 응력, 및, 변형, 힘의 값을 표 2에 나타낸다.

[0224] 3. 결과

표 2

[0225]

		수지물성		평가항목	실시에					비교예				
		열팽창계수	인장탄성률											
		ppm/K	GPa		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
프린트 배선판용 부재	시험치	16.5	23.6	3 μm 이상의 박리	초기	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음
					시험 후	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 있음	박리 있음	박리 있음	박리 있음	박리 있음
				박리 강도(초기)	kgf/cm	0.64	0.71	0.73	0.68	0.62	0.31	0.69	0.55	0.28
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	시물레이션	16.5	23.6	3 μm 이상의 박리	초기	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음
					시험 후	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 없음	박리 있음	박리 있음	박리 있음	박리 있음	박리 있음
				박리 강도(초기)	kgf/cm	0.63	0.65	0.64	0.62	0.57	0.28	0.69	0.61	0.34
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
구리 기둥	시물레이션	31	11.25	수지상당응력	Mpa	-	-	49.8	-	48.9	-	51.5	51.6	51.4
				Die의 힘	%	-	-	-66.7	-	-66.6	-	-	-	-67
				솔더 변형	Mpa	-	-	0.24	-	0.22	-	-	-	0.25
				언더필 상당응력	Mpa	-	-	138.6	-	140.7	-	-	-	150.8
구리 기둥	시물레이션	31	11.25	구리기둥 인장응력	Mpa	-	-	863	-	1488	-	-	-	748
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0226] 구리의 열 팽창 계수 16.8 ppm

[0227] 표 2로부터 명백하듯이, 초기의 박리 강도는 그다지 차이가 없음에도 불구하고, 실시에 1~5는 히트 사이클 시험 후에 박리는 생기지 않고, 비교예는 박리가 생겼다.

[0228] 도 6에, 프린트 배선판용 부재의 시물레이션 결과를 도시했다. 색이 열을수록 상당 응력이 작고, 색이 진할수록, 상당 응력이 큰 것을 나타내고 있다. A. 구리 배선의 도면은 시물레이션 해석 결과로부터 구리 배선 부분만을 발체한 도면이며, B. 수지의 도면은 수지 부분만을 발체한 도면이다.

[0229] 수지(B)에서는, 실시예의 배선 형상에 있어서 박색부(薄色部)가 많고, 상당 응력이 작았다. 한편, 비교예에서는 라인형으로 농색부(濃色部)가 있고, 상당 응력이 컸다. 구리 배선(A)에서는, 실시예 쪽이, 비교예보다 농색부가 많다. 이것은 실시예의 경우, 항복 응력이 작은 수지부의 응력을 경감하여, 그 만큼의 응력을 항복 응력이 큰 구리 배선으로 이행하고 있는 것을 나타내고 있다.

[0230] 도 8에, 구리 기둥의 시물레이션 결과를 도시했다. 도 6과 마찬가지로 색이 열을수록 상당 응력이 작고, 색이 진할수록, 상당 응력이 큰 것을 나타내고 있다. A. 솔더의 도면은 시물레이션 해석 결과로부터 솔더 부분만을 발체한 도면이며, B. 구리 기둥은 동일하게 구리 기둥의 부분만, C. 언더필은 언더필만을 발체한 도면이다.

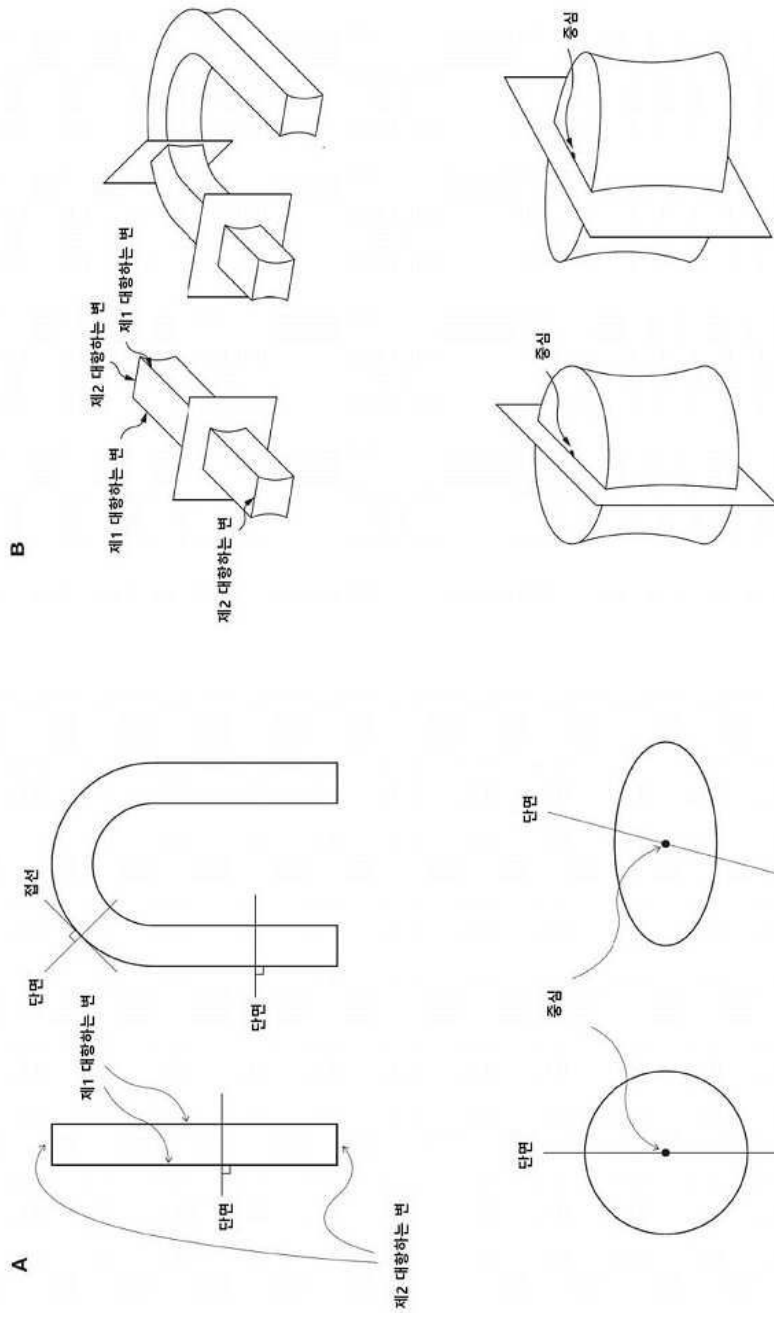
- [0231] 실시예에서는, 비교예보다, 숄더 변형이 낮고, 언더필의 상당 응력이 낮고, 구리 기둥의 인장 응력은 반대로 컸다. 이것은, 실시예의 구리 기둥 형상으로 함으로써, 숄더와 언더필의 응력을 경감하여, 그 만큼의 응력을 구리 기둥으로 이행하고 있는 것을 나타내고 있다.
- [0232] 시뮬레이션 결과로부터도 알 수 있듯이, 실시예에서 박리가 생기지 않는 것은, 실시예와 같은 형상에서는 기재의 응력이 항복 응력이 큰 구리 배선으로 이행했기 때문이라고 생각된다.
- [0233] 이와 같이, 금속 부재를 본 실시예와 같은 형상으로 함으로써, 금속 부재측에 생기는 응력을 완화하는 것이 가능해진다.

부호의 설명

- [0234] 1: 제1 면
2: 제2 면
3: 제3 면

도면

도면1

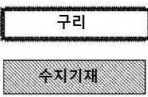


도면2

일반적인 조면화 구리박

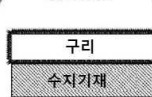


본발명의 일 실시양태의 구리박



구리이외의 금속을 포함하는 층
구리 산화물을 포함하는 층

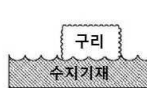
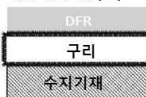
1) 열압착



2) 소프트에칭



3) DFR 부착



4) 노광현상



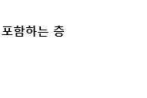
5) 에칭



6) DFR 박리

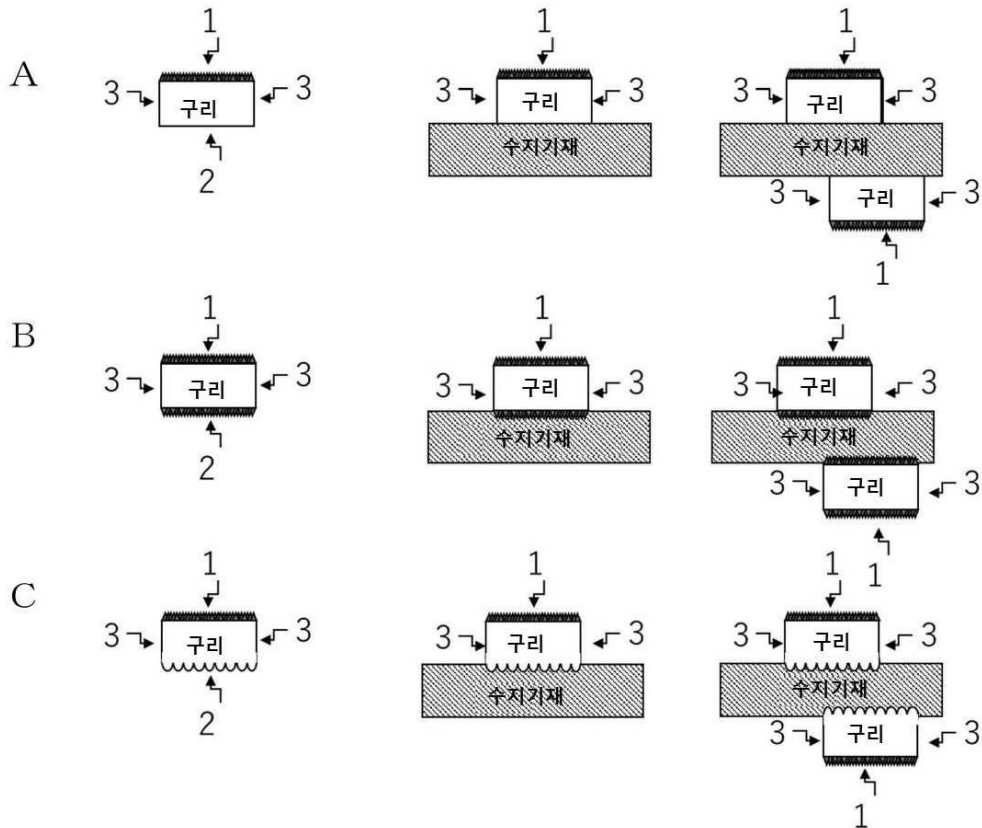


7) 배선표면처리

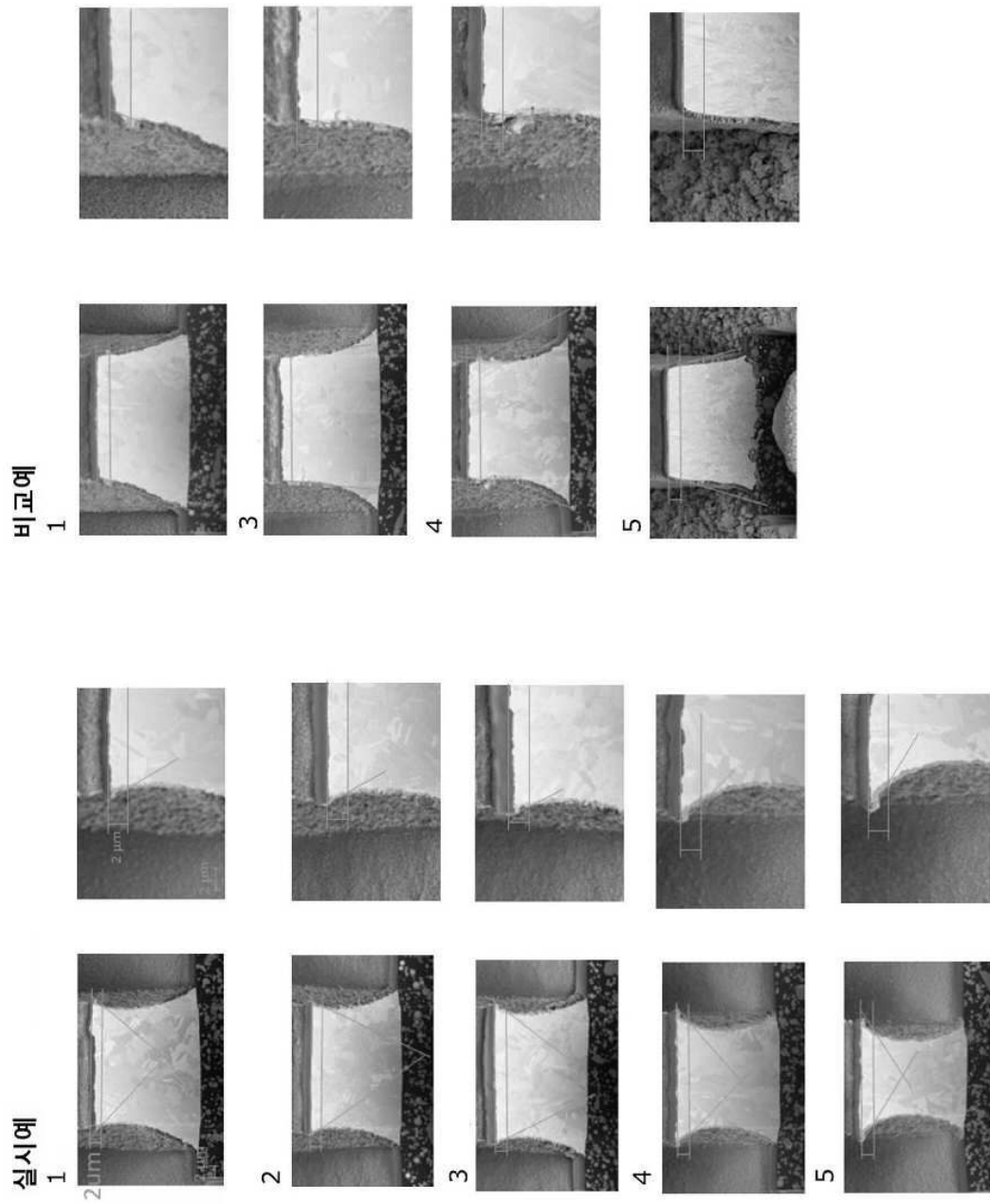


슬더레지스트층 형성;
슬더페이스트 도포;
전자부품 실장;
수지적층; 등

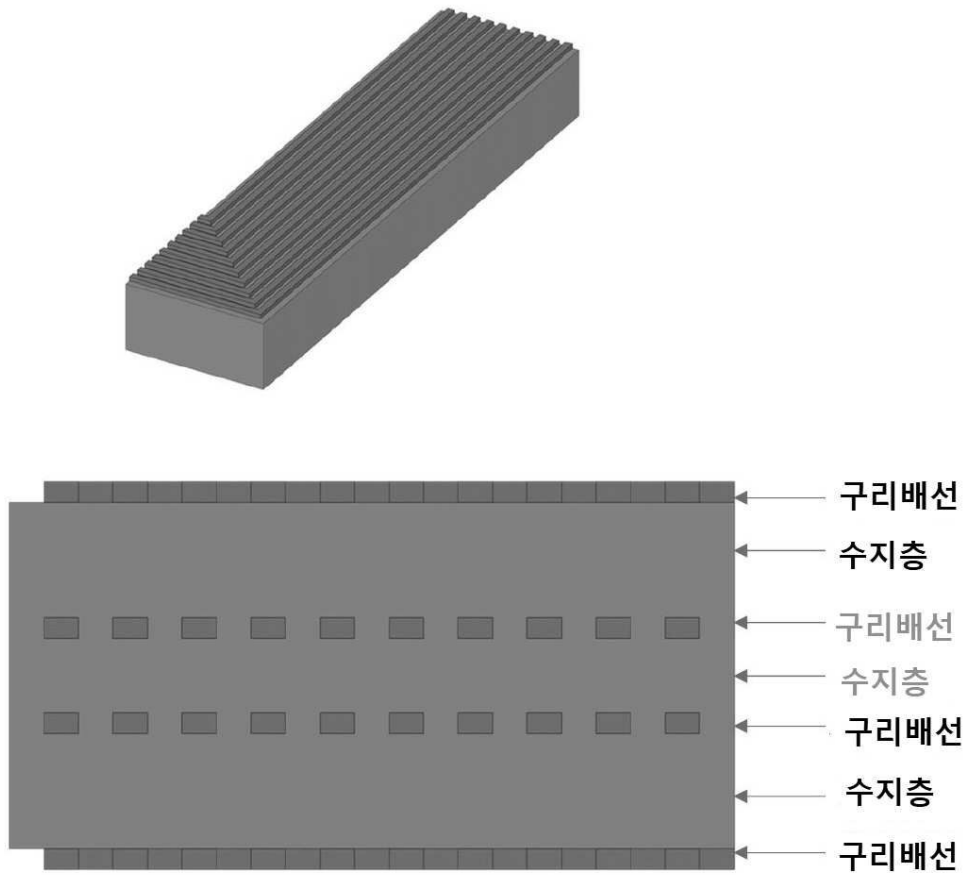
도면3



도면4

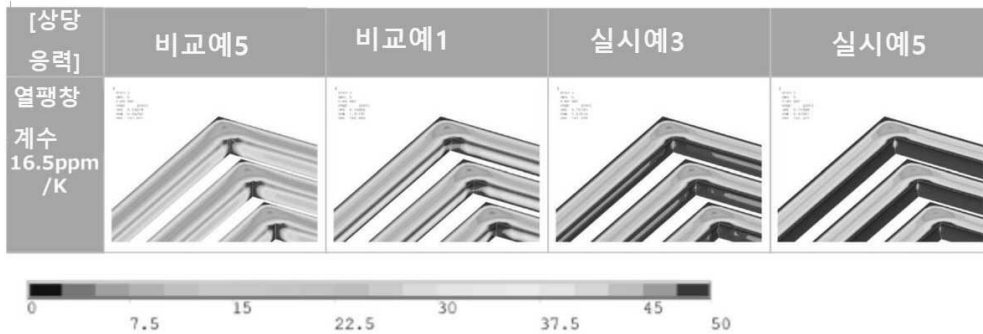


도면5

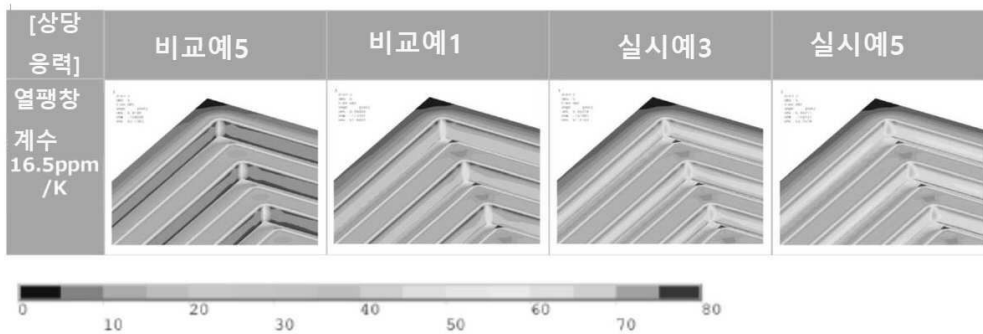


도면6

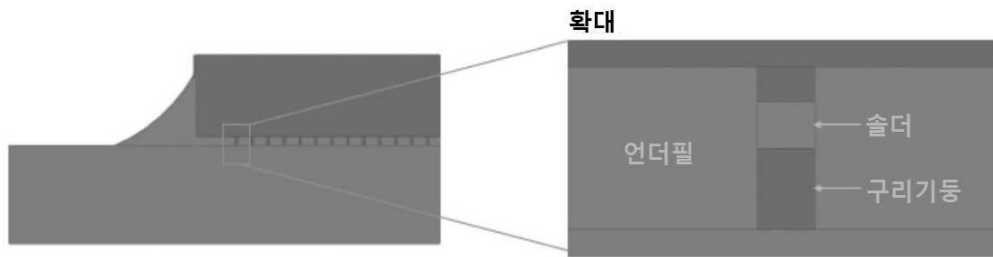
A. 구리배선



B. 수지

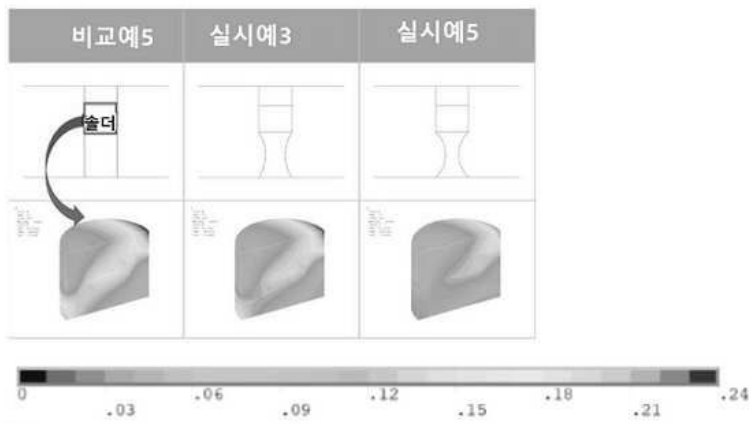


도면7

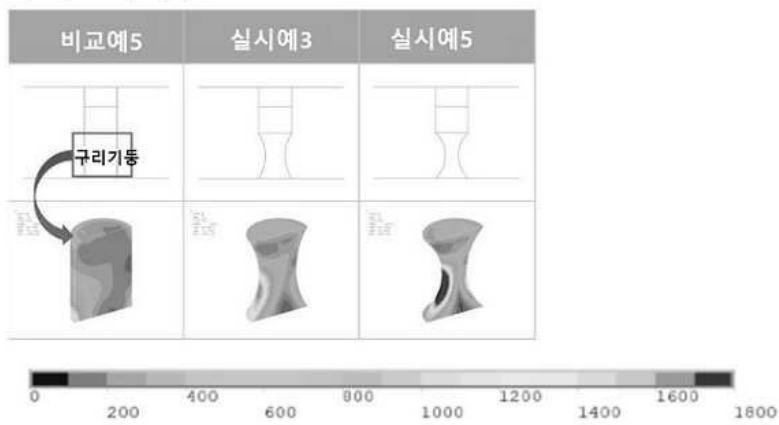


도면8

(A) 숄더



(B) 구리기둥



(C) 언더필

