

(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
2017年3月30日(30.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/051906 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 1/04 (2006.01) C25D 1/22 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) C25D 5/16 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H05K 3/38 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078118
- (22) 国際出願日: 2016年9月23日(23.09.2016)
- (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 2015-187491 2015年9月24日(24.09.2015) JP
- (71) 出願人: J X 金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森山 晃正(MORIYAMA, Terumasa); 〒3170056 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 金属株式会社日立事業所銅箔製造部内 Ibaraki

(JP). 石井 雅史(ISHII, Masafumi); 〒3170056 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 金属株式会社日立事業所銅箔製造部内 Ibaraki (JP).

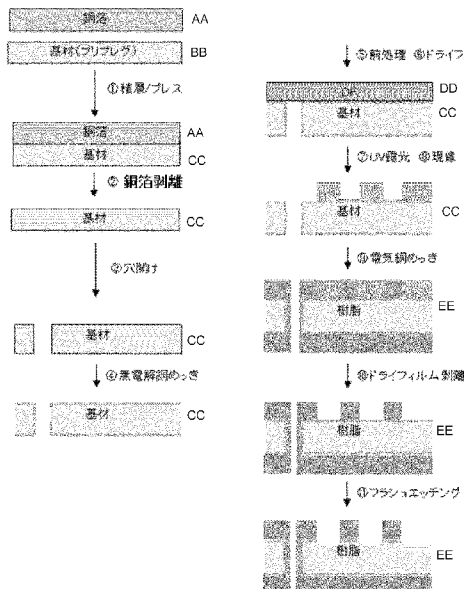
(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

[続葉有]

(54) Title: METAL FOIL, METAL FOIL PROVIDED WITH RELEASE LAYER, LAMINATE BODY, PRINTED CIRCUIT BOARD, SEMICONDUCTOR PACKAGE, ELECTRONIC APPARATUS, AND PRINTED CIRCUIT BOARD PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 金属箔、離型層付き金属箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ、電子機器及びプリント配線板の製造方法



- 1 Lamination/pressing
 - 2 Peeling away of copper foil
 - 3 Perforation
 - 4 Electroless copper plating
 - 5 Pre-treatment
 - 6 Lamination of dry film
 - 7 UV exposure
 - 8 Development
 - 9 Electrolytic copper plating
 - 10 Peeling away of dry film
 - 11 Flash etching
- AA Copper foil
BB Substrate (preg)
CC Substrate
DD Dry film
EE Resin

(57) Abstract: Provided is a metal foil that, when the metal foil has been provided with a release layer and then stuck onto a resin substrate, makes it possible for the resin substrate to be physically peeled away and, as a result, during a process wherein the metal foil is removed from the resin substrate, can be removed at a favorable cost without the profile that has been transferred onto the surface of the resin substrate from the surface of the metal foil being damaged. The metal foil also makes it possible for resins that have different resin components to be stuck together with favorable adhesion. A metal foil that has one or more surface that has surface irregularities that have a root mean square height S_q of 0.25-1.6 μm .

(57) 要約: 金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去し、また、樹脂成分が異なる樹脂同士を良好な密着性で貼り合わせることが可能な金属箔を提供する。少なくとも一方の表面に2乗平均平方根高さ S_q が0.25~1.6 μm の表面凹凸を有する金属箔。

WO 2017/051906 A1



(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

金属箔、離型層付き金属箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ、電子機器及びプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属箔、離型層付き金属箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ、電子機器及びプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線基板及び半導体パッケージ基板の回路形成工法はサブトラクティブ工法が主流であるが、近年の更なる微細配線化により、M-SAP (Modified Semi-Additive Process) や、金属箔の表面プロファイルを使ったセミアディティブ工法といった新たな工法が台頭している。

[0003] これらの新たな回路形成工法のうち、後者の金属箔の表面プロファイルを使ったセミアディティブ工法の一例として、次が挙げられる。すなわち、まず、樹脂基材に積層した金属箔を全面エッチングし、金属箔表面プロファイルが転写したエッチング基材面をレーザー等で穴開けし、穴開け部を導通させるための無電解銅メッキ層を施し、無電解銅メッキ表面をドライフィルムで被覆し、UV露光及び現像によって回路形成部のドライフィルムを除去し、ドライフィルムに被覆されていない無電解銅メッキ面に電気銅メッキを施し、ドライフィルムを剥離し、最後に硫酸、過酸化水素水を含むエッチング液等によって無電解銅メッキ層をエッチング（フラッシュエッチング、クイックエッチング）することにより微細な回路を形成する（特許文献1、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-196863号公報

特許文献2：特開2007-242975号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の金属箔表面のプロファイルを用いたセミアディティブ工法では、金属箔表面のプロファイルを損なうことなく良好に樹脂基材の表面に転写すること、及び、良好なコストで当該金属箔を除去することについて、いまだ検討の余地がある。

[0006] また、近年、樹脂と樹脂を貼り合わせた積層体を製造する技術が研究・開発されている。この際、樹脂成分が異なる場合に十分な密着性が得られない場合があり、片側の樹脂に凹凸を持たせて投錨効果による密着性向上を図る必要がある。硬化した樹脂表面に凹凸を付ける方法は物理的な加工、化学的な加工等があるが、樹脂の物理的性質や化学的性質によりこれらが適さない場合がある。そこで、樹脂成分が異なる樹脂同士を良好な密着性で貼り合わせる技術についても、更なる開発が望まれている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討の結果、表面凹凸を有する金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することが可能となることを見出した。さらに、樹脂との密着性が良好な所定の表面凹凸を有する金属箔を樹脂と貼り合わせて硬化させ、その後、金属箔を除去することで樹脂表面に凹凸を転写させ、これによって、樹脂成分が異なる樹脂同士を良好な密着性で貼り合わせることが可能となることを見出した。

[0008] 以上の知見を基礎として完成された本発明は一側面において、少なくとも一方の表面に2乗平均平方根高さ S_q が $0.25 \sim 1.6 \mu m$ の表面凹凸を有する金属箔である。

[0009] 本発明は別の一側面において、少なくとも一方の表面に2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})が $0.05 \sim 0.40$

の表面凹凸を有する金属箔である。

[0010] 本発明の金属箔は一実施形態において、少なくとも一方の表面に2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})が0.05～0.40の表面凹凸を有する。

[0011] 本発明の金属箔は一実施形態において、厚みが5～105 μm である。

[0012] 本発明の金属箔は別の一実施形態において、前記金属箔が銅箔である。

[0013] 本発明の金属箔は更に別の一実施形態において、前記金属箔の表面に、粗化処理層、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された一種以上の層が設けられている。

[0014] 本発明の金属箔は更に別の一実施形態において、前記粗化処理層、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された一種以上の層の表面に、樹脂層が設けられている。

[0015] 本発明の金属箔は更に別の一実施形態において、前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である。

[0016] 本発明は別の一側面において、本発明の金属箔と、前記金属箔の表面凹凸を有する面側に設けられた離型層であって、且つ、前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥離可能にする離型層とを備えた離型層付き金属箔である。

[0017] 本発明の離型層付き金属箔は一実施形態において、前記離型層が、次式：
[化1]



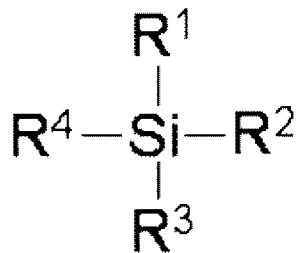
(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、 M はAl、Ti、Zrのうちいずれか一つ、 n は0または1または2、 m は1以上 M の価数以下の整数であり、 R^1 の少なくとも一つはアル

コキシ基である。なお、 $m + n$ はMの価数すなわちAlの場合3、Ti、Zrの場合4である。)

に示すアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、これらの加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる。

[0018] 本発明の離型層付き金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層が、次式：

[化2]



(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基である。)

に示すシラン化合物、その加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる。

[0019] 本発明の離型層付き金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層が、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物を用いてなる。

[0020] 本発明の離型層付き金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層表面に、樹脂層が設けられている。

[0021] 本発明の離型層付き金属箔は更に別の一側面において、前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である。

- [0022] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属箔、又は、本発明の離型層付き金属箔と、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に設けられた樹脂基材とを備えた積層体である。
- [0023] 本発明の積層体は一実施形態において、前記樹脂基材が、プリプレグである、又は、熱硬化性樹脂を含む。
- [0024] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属箔又は本発明の離型層付き金属箔を備えたプリント配線板である。
- [0025] 本発明は更に別の一側面において、本発明のプリント配線板を備えた半導体パッケージである。
- [0026] 本発明は更に別の一側面において、本発明のプリント配線板又は本発明の半導体パッケージを備えた電子機器である。
- [0027] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属箔又は本発明の離型層付き金属箔に、樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に回路を形成する工程とを備えたプリント配線板の製造方法である。
- [0028] 本発明のプリント配線板の製造方法は一実施形態において、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に形成する回路が、メッキパターン又は印刷パターンである。
- [0029] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属箔又は本発明の離型層付き金属箔に、樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側にビルドアップ層を設ける工程とを備えたプリント配線板の製造方法である。

[0030] 本発明のプリント配線板の製造方法は更に別の一実施形態において、前記ビルドアップ層を構成する樹脂が、液晶ポリマーまたはポリテトラフルオロエチレンを含む。

発明の効果

[0031] 金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することができる。また、樹脂成分が異なる樹脂同士を良好な密着性で貼り合わせることができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]銅箔のプロファイルを使用したセミアディティブ工法の概略例を示す。

発明を実施するための形態

[0033] (金属箔、離型層付き金属箔)

本発明の金属箔は、一側面において、少なくとも一方の表面、すなわち、一方の表面または両方の表面に2乗平均平方根高さ S_q が $0.25 \sim 1.6 \mu m$ の表面凹凸を有する金属箔である。

また、本発明の離型層付き金属箔は、前記金属箔と、前記金属箔の表面凹凸を有する面側に設けられた離型層であって、且つ、前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥離可能にする離型層とを備えた離型層付き金属箔である。

このように、金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することができる。

なお、本明細書において「表面」および「金属箔の表面」とは、金属箔表面に粗化処理層、耐熱層、防錆層、クロメート処理層、シランカップリング処理層、離型層等の表面処理層が設けられている場合には、当該表面処理層を設けた後の表面（最外層の表面）のことをいう。

[0034] 本発明の金属箔は、金属箔表面の2乗平均平方根高さ S_q が $0.25 \sim 1.6 \mu m$ の表面凹凸を有するため、金属箔と樹脂基材を貼り合わせた後の剥離性を良好に保ちつつ、金属箔を剥離した後の樹脂基材表面に転写した凹凸形状により回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材が当該樹脂基材表面に空隙なく（または空隙がきわめて少なく）追従し、回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材を良好な密着性で樹脂基材表面に設けることが可能となる。

[0035] 2乗平均平方根高さ S_q が $0.25 \mu m$ 未満であると、金属箔と樹脂基材を貼り合わせた後金属箔を剥離して得た樹脂基材表面の凹凸が小さく、異なる樹脂との密着性が不十分になるという問題が生じ、 $1.6 \mu m$ を超えると、金属箔と樹脂基材を貼り合わせた後金属箔を剥離する際の剥離性が悪化するほか、金属箔を剥離した後の樹脂基材表面の凹凸形状が深すぎて回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材がその凹凸形状に追従しないという問題が生じる。2乗平均平方根高さ S_q は、 $0.30 \sim 1.4 \mu m$ であるのが好ましく、 $0.4 \sim 1.0 \mu m$ であるのがより好ましく、 $0.4 \sim 0.96 \mu m$ であるのがより好ましい。

[0036] 本発明の金属箔は、別の一側面において、少なくとも一方の表面、すなわち、一方の表面または両方の表面に2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比（ S_q / R_{sm} ）が $0.05 \sim 0.40$ の表面凹凸を有する金属箔である。

また、本発明の離型層付き金属箔は、前記金属箔と、前記金属箔の表面凹凸を有する面側に設けられた離型層であって、且つ、前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥離可能にする離型層とを備えた離型層付き金属箔である。

このように、金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することができる。

[0037] 本発明の金属箔は、金属箔が2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})が0.05~0.40の表面凹凸を有するため、金属箔と樹脂基材を貼り合わせた後の剥離性を良好に保ちつつ、金属箔を剥離した後の樹脂基材表面に転写した凹凸形状により回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材が空隙なく（または空隙がきわめて少なく）追従し、回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材を良好な密着性で樹脂基材表面に設けることが可能となる。

[0038] 2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})が0.05未満であると、金属箔と樹脂基材を貼り合わせた後金属箔を剥離して得た樹脂基材表面の凹凸が小さく、樹脂基材と回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材との密着性が不十分になるという問題が生じ、0.40を超えると、金属箔と樹脂基材を貼り合わせた後金属箔を剥離する際の剥離性が悪化するほか、金属箔を剥離した後の樹脂基材表面の凹凸形状が深すぎて回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材がその凹凸形状に追従しないという問題が生じる。2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})は、0.10~0.25であるのが好ましく、0.10~0.20であるのがより好ましい。

[0039] なお、離型層は金属箔の両面に設けてもよい。また、金属箔と樹脂基材との貼り合わせ又は積層、及び、樹脂基材への回路又は樹脂又はビルドアップ層等の積層部材の積層は圧着して行ってもよい。

[0040] 金属箔（生箔ともいう）は、特に限定されないが、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、銅合金箔、ニッケル合金箔、アルミ合金箔、ステンレス箔、鉄箔、鉄合金箔等を用いることができる。

金属箔（生箔）の厚みは特に限定されず、例えば、5~105 μm とすることができる。また、樹脂基材からの引き剥がしが容易となることから、金属箔の厚みは9~70 μm であるのが好ましく、12~35 μm であるのがより好ましく、18~35 μm であるのが更により好ましい。

[0041] 以下、金属箔（生箔）の例として銅箔について説明する。金属箔（生箔）

の製造方法としては、特に限定されないが、例えば下記の電解条件によって電解銅箔を作製することができる。

電解生箔の電解条件：

電解液組成：

Cu：30～190 g/L

H₂SO₄：100～400 g/L

塩化物イオン（Cl⁻）：60～200質量ppm

にかわ：1～10 ppm

（必要に応じてビス（3-スルホプロピル）ジスルフィド（SPS）
：10～100 ppm）

電解液温度：25～80℃

電解時間：10～300秒（析出させる銅厚、電流密度により調整）

電流密度：50～150 A/dm²

電解液線速：1.5～5 m/sec

なお、本明細書において電解液、めっき液、シランカップリング処理液、離型層を形成する処理に用いられる液等の液や表面処理のための処理液の残部は特記しない限り水である。

[0042] 2乗平均平方根高さS_q、S_qと凹凸の平均間隔R_{sm}の比（S_q/R_{sm}）は、共に上記電解条件によって調整できる。電解時間（銅厚）及び／又は電流密度を上記範囲内で高くすればS_q、ならびにS_q/R_{sm}が大きくなる。一方、塩化物イオン濃度、にかわ濃度、SPS濃度及び／又は電解液線速を上記範囲内で高くすればS_qならびにS_q/R_{sm}は小さくなる傾向がある。求められる剥離性の程度、求められる積層部材との密着性に応じてこれらの電解条件を調節すればよい。

[0043] 本発明において金属箔を樹脂基材から除去することは、エッチング等による化学的な処理によって樹脂基材から金属箔を除去する、または、引き剥がし等によって金属箔から樹脂基材を物理的に剥離することを意味する。樹脂基材を上述のように本発明の金属箔と貼り合わせた後に除去したとき、樹脂

基材と金属箔とは離型層で離れる。このとき樹脂基材の剥離面に、剥離層、後述の金属箔の粗化处理層、耐熱層、防錆層、クロメート処理層、シランカップリング処理層等の一部が残留していてもよいが、残留物が存在しないことが好ましい。

[0044] 本発明に係る金属箔は、樹脂基材を貼り合わせたとき、樹脂基材を剥離する際の剥離強度が200 gf/cm以下であるのが好ましい。このように制御されていれば、樹脂基材の物理的剥離が容易となり、金属箔表面のプロファイルがより良好に樹脂基材に転写される。当該剥離強度は、より好ましくは150 gf/cm以下であり、更により好ましくは100 gf/cm以下であり、更により好ましくは50 gf/cm以下であり、典型的には1～200 gf/cmであり、より典型的には1～150 gf/cmである。

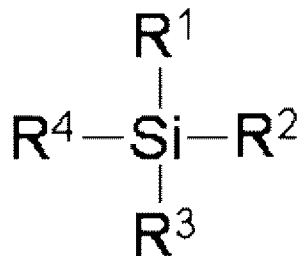
[0045] 次に、本発明で用いることができる離型層について説明する。

(1) シラン化合物

次式に示す構造を有するシラン化合物、またはその加水分解生成物、または該加水分解生成物の縮合体（以下、単にシラン化合物と記述する）を単独でまたは複数混合して使用して離型層を形成することで、金属箔と樹脂基材とを貼り合わせた際に、適度に密着性が低下し、剥離強度を上述の範囲に調節できる。

[0046] 式：

[化3]



[0047] (式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水

素基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基である。)

[0048] 当該シラン化合物はアルコキシ基を少なくとも一つ有していることが必要である。アルコキシ基が存在せずに、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基のみで置換基が構成される場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向がある。また、当該シラン化合物はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基を少なくとも一つ有していることが必要である。当該炭化水素基が存在しない場合、樹脂基材と金属箔の密着性が上昇する傾向があるからである。なお、アルコキシ基には一つ以上の水素原子がハロゲン原子に置換されたアルコキシ基も含まれるものとする。

[0049] 樹脂基材と金属箔の剥離強度を上述した範囲に調節する上では、当該シラン化合物はアルコキシ基を三つ、上記炭化水素基（一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された炭化水素基を含む）を一つ有していることが好ましい。これを上の式でいえば、 R^3 及び R^4 の両方がアルコキシ基ということになる。

[0050] アルコキシ基としては、限定的ではないが、メトキシ基、エトキシ基、 n －又は i so－プロポキシ基、 n －、 i so－又は t ert－ブトキシ基、 n －、 i so－又は n eo－ペントキシ基、 n －ヘキソキシ基、シクロヘキシソキシ基、 n －ヘプトキシ基、及び n －オクトキシ基等の直鎖状、分岐状、又は環状の炭素数1～20、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

- [0051] アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、*n*-又は *i*s*o*-プロピル基、*n*-、*i*s*o*-又は *t*e*r*t-ブチル基、*n*-、*i*s*o*-又は *n*e*o*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基が挙げられる。
- [0052] シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~10、好ましくは炭素数5~7のシクロアルキル基が挙げられる。
- [0053] アリール基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基（例：トリル基、キシリル基）、1-又は2-ナフチル基、アントリル基等の炭素数6~20、好ましくは6~14のアリール基が挙げられる。
- [0054] これらの炭化水素基は一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、例えば、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子で置換されることができる。
- [0055] 好ましいシラン化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、*n*-又は *i*s*o*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-、*i*s*o*-又は *t*e*r*t-ブチルトリメトキシシラン、*n*-、*i*s*o*-又は *n*e*o*-ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン；アルキル置換フェニルトリメトキシシラン（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリメトキシシラン）、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-又は *i*s*o*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-、*i*s*o*-又は *t*e*r*t-ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アルキル置換フェニルトリエトキシシラン（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリエトキシシラン）、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、及びト

リデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、トリメチルフルオロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジフェニルジブロモシラン、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシランが好ましい。

[0056] 離型層の形成工程において、シラン化合物は水溶液の形態で使うことができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高いシラン化合物を使うときに有効である。シラン化合物の水溶液は、攪拌することでアルコキシ基の加水分解が促進され、攪拌時間が長いと加水分解生成物の縮合が促進される。一般には、十分な攪拌時間を経て加水分解および縮合が進んだシラン化合物を用いた方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にある。従って、攪拌時間の調整によって剥離強度を調整可能である。限定的ではないが、シラン化合物を水に溶解させた後の攪拌時間としては例えば1～100時間とすることができ、典型的には1～30時間とすることができる。当然ながら、攪拌せずに用いる方法もある。

[0057] シラン化合物の水溶液中のシラン化合物の濃度は高い方が金属箔と板状キャリアの剥離強度は低下する傾向にあり、シラン化合物の濃度調整によって剥離強度を調整可能である。限定的ではないが、シラン化合物の水溶液中の濃度は0.01～10.0体積%とすることができ、典型的には0.1～5.0体積%とすることができる。

[0058] シラン化合物の水溶液のpHは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば3.0～10.0の範囲のpHで利用できる。特段のpH調整が不要であるという観点から中性付近である5.0～9.0の範囲のpHとするのが好ましく、7.0～9.0の範囲のpHとするのがより

好ましい。

[0059] (2) 分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物

離型層は、分子内に2つ以上のメルカプト基を有する化合物を用いて構成し、当該離型層を介して樹脂基材と金属箔とを貼り合わせることによって、適度に密着性が低下し、剥離強度を調節できる。

但し、分子内に3つ以上のメルカプト基を有する化合物またはその塩を樹脂基材と金属箔との間に介在させて貼り合わせた場合、剥離強度低減の目的には適さない。これは、分子内にメルカプト基が過剰に存在するとメルカプト基同士、またはメルカプト基と板状キャリア、またはメルカプト基と金属箔との化学反応によってスルフィド結合、ジスルフィド結合またはポリスルフィド結合が過剰に生成し、樹脂基材と金属箔の間に強固な3次元架橋構造が形成されることで剥離強度が上昇することがあると考えられるからである。このような事例は特開2000-196207号公報に開示されている。

[0060] この分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物としては、チオール、ジチオール、チオカルボン酸またはその塩、ジチオカルボン酸またはその塩、チオスルホン酸またはその塩、およびジチオスルホン酸またはその塩が挙げられ、これらの中から選択される少なくとも一種を用いることができる。

[0061] チオールは、分子内に一つのメルカプト基を有するものであり、例えばR-SHで表される。ここで、Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。

[0062] ジチオールは、分子内に二つのメルカプト基を有するものであり、例えばR(SH)₂で表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、二つのメルカプト基は、それぞれ同じ炭素に結合してもよいし、互いに別々の炭素または窒素に結合してもよい。

[0063] チオカルボン酸は、有機カルボン酸の水酸基がメルカプト基に置換されたものであり、例えばR-CO-SHで表される。Rは、水酸基またはアミノ

基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、チオカルボン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。なお、チオカルボン酸基を、二つ有する化合物も使用可能である。

[0064] ジチオカルボン酸は、有機カルボン酸のカルボキシ基中の2つの酸素原子が硫黄原子に置換されたものであり、例えば $R - (CS) - SH$ で表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、ジチオカルボン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。なお、ジチオカルボン酸基を、二つ有する化合物も使用可能である。

[0065] チオスルホン酸は、有機スルホン酸の水酸基がメルカプト基に置換されたものであり、例えば $R(SO_2) - SH$ で表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、チオスルホン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。

[0066] ジチオスルホン酸は、有機ジスルホン酸の二つの水酸基がそれぞれメルカプト基に置換されたものであり、例えば $R - ((SO_2) - SH)_2$ で表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、二つのチオスルホン酸基は、それぞれ同じ炭素に結合してもよいし、互いに別々の炭素に結合してもよい。また、ジチオスルホン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。

[0067] ここで、Rとして好適な脂肪族系炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

[0068] また、アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、*n*-又は*i s o*-プロピル基、*n*-、*i s o*-又は*t e r t*-ブチル基、*n*-、*i s o*-又は*n e o*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基が挙げられる。

[0069] また、シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基

、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～10、好ましくは炭素数5～7のシクロアルキル基が挙げられる。

[0070] また、Rとして好適な芳香族炭化水素基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基（例：トリル基、キシリル基）、1-又は2-ナフチル基、アントリル基等の炭素数6～20、好ましくは6～14のアリール基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

[0071] また、Rとして好適な複素環基としては、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールが挙げられ、水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

[0072] 分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプトエタノール、1, 2-エタンジチオール、6-メルカプト-1-ヘキサノール、1-オクタチオール、1-ドデカンチオール、10-ヒドロキシー-1-ドデカンチオール、10-カルボキシー-1-ドデカンチオール、10-アミノ-1-ドデカンチオール、1-ドデカンチオールスルホン酸ナトリウム、チオフェノール、チオ安息香酸、4-アミノチオフェノール、p-トルエンチオール、2, 4-ジメチルベンゼンチオール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-ベンゾチアゾールが挙げられる。これらの中でも水溶性と廃棄物処理上の観点から、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールが好ましい。

[0073] 離型層の形成工程において、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物は水溶液の形態で 사용할 ことができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高い分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物を使用するとき有効である。

[0074] 分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液中の濃度は高い方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にあり、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の濃度調整によって剥離強度を調整可能である。限定的ではないが、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液中の濃度は0.01～10.0重量%とすることができ、典型的には0.1～5.0重量%とすることができる。

[0075] 分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液のpHは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば3.0～10.0の範囲のpHで使用できる。特段のpH調整が不要であるという観点から中性付近である5.0～9.0の範囲のpHとするのが好ましく、7.0～9.0の範囲のpHとするのがより好ましい。

[0076] (3) 金属アルコキシド

離型層を、次式に示す構造を有するアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、またはその加水分解生成物、または該加水分解生成物の縮合体（以下、単に金属アルコキシドと記述する）を単独でまたは複数混合して構成してもよい。当該離型層を介して樹脂基材と金属箔を貼り合わせることで、適度に密着性が低下し、剥離強度を調節できる。

[0077] [化4]



[0078] 式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、MはAl、Ti、Zrのうちいずれか一つ、nは0または1または2、mは1以上Mの価数以下の整数であり、 R^1 の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、 $m+n$ はMの価数すなわちAlの場合3、Ti、Zrの場合4である。

- [0079] 当該金属アルコキシドはアルコキシ基を少なくとも一つ有していることが必要である。アルコキシ基が存在せずに、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基のみで置換基が構成される場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向がある。また、当該金属アルコキシドはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基を0～2個有していることが必要である。当該炭化水素基を3つ以上有する場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向があるからである。なお、アルコキシ基には一つ以上の水素原子がハロゲン原子に置換されたアルコキシ基も含まれるものとする。樹脂基材と金属箔の剥離強度を上述した範囲に調節する上では、当該金属アルコキシドはアルコキシ基を二つ以上、上記炭化水素基（一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された炭化水素基を含む）を一つか二つ有していることが好ましい。
- [0080] また、アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、*n*-又は*i s o*-プロピル基、*n*-、*i s o*-又は*t e r t*-ブチル基、*n*-、*i s o*-又は*n e o*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数1～20、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5のアルキル基が挙げられる。
- [0081] また、シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～10、好ましくは炭素数5～7のシクロアルキル基が挙げられる。
- [0082] また、 R^2 として好適な芳香族炭化水素基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基（例：トリル基、キシリル基）、1-又は2-ナフチル基、アントリル基等の炭素数6～20、好ましくは6～14のアリール基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両

方を含んでいてもよい。これらの炭化水素基は一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、例えば、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子で置換されることができる。

[0083] 好ましいアルミネート化合物の例としては、トリメトキシアルミニウム、メチルジメトキシアルミニウム、エチルジメトキシアルミニウム、*n*－又は *i s o*－プロピルジメトキシアルミニウム、*n*－、*i s o*－又は *t e r t*－ブチルジメトキシアルミニウム、*n*－、*i s o*－又は *n e o*－ペンチルジメトキシアルミニウム、ヘキシルジメトキシアルミニウム、オクチルジメトキシアルミニウム、デシルジメトキシアルミニウム、フェニルジメトキシアルミニウム；アルキル置換フェニルジメトキシアルミニウム（例えば、*p*－（メチル）フェニルジメトキシアルミニウム）、ジメチルメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、メチルジエトキシアルミニウム、エチルジエトキシアルミニウム、*n*－又は *i s o*－プロピルジエトキシアルミニウム、*n*－、*i s o*－又は *t e r t*－ブチルジエトキシアルミニウム、ペンチルジエトキシアルミニウム、ヘキシルジエトキシアルミニウム、オクチルジエトキシアルミニウム、デシルジエトキシアルミニウム、フェニルジエトキシアルミニウム、アルキル置換フェニルジエトキシアルミニウム（例えば、*p*－（メチル）フェニルジエトキシアルミニウム）、ジメチルエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、メチルジイソプロポキシアルミニウム、エチルジイソプロポキシアルミニウム、*n*－又は *i s o*－プロピルジエトキシアルミニウム、*n*－、*i s o*－又は *t e r t*－ブチルジイソプロポキシアルミニウム、ペンチルジイソプロポキシアルミニウム、ヘキシルジイソプロポキシアルミニウム、オクチルジイソプロポキシアルミニウム、デシルジイソプロポキシアルミニウム、フェニルジイソプロポキシアルミニウム、アルキル置換フェニルジイソプロポキシアルミニウム（例えば、*p*－（メチル）フェニルジイソプロポキシアルミニウム）、ジメチルイソプロポキシアルミニウム、（3，3，3－トリフルオロプロピル）ジメトキシアルミニウム、及びトリデカフルオロオクチルジエトキシアルミニウム、メチルジ

クロロアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、フェニルジクロロアルミニウム、ジメチルフルオロアルミニウム、ジメチルブromoアルミニウム、ジフェニルブromoアルミニウム、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、が好ましい。

[0084] 好ましいチタネート化合物の例としては、テトラメトキシチタン、メチルトリメトキシチタン、エチルトリメトキシチタン、*n*-又は *i s o*-プロピルトリメトキシチタン、*n*-、*i s o*-又は *t e r t*-ブチルトリメトキシチタン、*n*-、*i s o*-又は *n e o*-ペンチルトリメトキシチタン、ヘキシルトリメトキシチタン、オクチルトリメトキシチタン、デシルトリメトキシチタン、フェニルトリメトキシチタン；アルキル置換フェニルトリメトキシチタン（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリメトキシチタン）、ジメチルジメトキシチタン、テトラエトキシチタン、メチルトリエトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、*n*-又は *i s o*-プロピルトリエトキシチタン、*n*-、*i s o*-又は *t e r t*-ブチルトリエトキシチタン、ペンチルトリエトキシチタン、ヘキシルトリエトキシチタン、オクチルトリエトキシチタン、デシルトリエトキシチタン、フェニルトリエトキシチタン、アルキル置換フェニルトリエトキシチタン（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリエトキシチタン）、ジメチルジエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン、エチルトリイソプロポキシチタン、*n*-又は *i s o*-プロピルトリエトキシチタン、*n*-、*i s o*-又は *t e r t*-ブチルトリイソプロポキシチタン、ペンチルトリイソプロポキシチタン、ヘキシルトリイソプロポキシチタン、オクチルトリイソプロポキシチタン、デシルトリイソプロポキシチタン、フェニルトリイソプロポキシチタン、アルキル置換フェニルトリイソプロポキシチタン（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリイソプロポキシチタン）、ジメチルジイソプロポキシチタン、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシチタン、及びトリデカフルオ

ロオクチルトリエトキシチタン、メチルトリクロロチタン、ジメチルジクロロチタン、トリメチルクロロチタン、フェニルトリクロロチタン、ジメチルジフルオロチタン、ジメチルジブロモチタン、ジフェニルジブロモチタン、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、が好ましい。

[0085] 好ましいジルコネート化合物の例としては、テトラメトキシジルコニウム、メチルトリメトキシジルコニウム、エチルトリメトキシジルコニウム、*n*-又は *i s o*-プロピルトリメトキシジルコニウム、*n*-、*i s o*-又は *t e r t*-ブチルトリメトキシジルコニウム、*n*-、*i s o*-又は *n e o*-ペンチルトリメトキシジルコニウム、ヘキシルトリメトキシジルコニウム、オクチルトリメトキシジルコニウム、デシルトリメトキシジルコニウム、フェニルトリメトキシジルコニウム；アルキル置換フェニルトリメトキシジルコニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリメトキシジルコニウム）、ジメチルジメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、メチルトリエトキシジルコニウム、エチルトリエトキシジルコニウム、*n*-又は *i s o*-プロピルトリエトキシジルコニウム、*n*-、*i s o*-又は *t e r t*-ブチルトリエトキシジルコニウム、ペンチルトリエトキシジルコニウム、ヘキシルトリエトキシジルコニウム、オクチルトリエトキシジルコニウム、デシルトリエトキシジルコニウム、フェニルトリエトキシジルコニウム、アルキル置換フェニルトリエトキシジルコニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリエトキシジルコニウム）、ジメチルジエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、メチルトリイソプロポキシジルコニウム、エチルトリイソプロポキシジルコニウム、*n*-又は *i s o*-プロピルトリエトキシジルコニウム、*n*-、*i s o*-又は *t e r t*-ブチルトリイソプロポキシジルコニウム、ペンチルトリイソプロポキシジルコニウム、ヘキシルトリイソプロポキシジルコニウム、オクチルトリイソプロポキシジルコニウム、デシルトリイソプロポキシジルコニウム、フェニルトリイソプロポキシジルコ

ニウム、アルキル置換フェニルトリイソプロポキシジルコニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリイソプロポキシチタン）、ジメチルジイソプロポキシジルコニウム、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシジルコニウム、及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシジルコニウム、メチルトリクロロジルコニウム、ジメチルジクロロジルコニウム、トリメチルクロロジルコニウム、フェニルトリクロロジルコニウム、ジメチルジフルオロジルコニウム、ジメチルジブロモジルコニウム、ジフェニルジブロモジルコニウム、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、が好ましい。

[0086] 離型層の形成工程において、金属アルコキシドは水溶液の形態で使うことができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高い金属アルコキシドを使うときに有効である。

[0087] 金属アルコキシドの水溶液中の濃度は高い方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にあり、金属アルコキシド濃度調整によって剥離強度を調整可能である。限定的ではないが、金属アルコキシドの水溶液中の濃度は0.001～1.0 mol/Lとすることができ、典型的には0.005～0.2 mol/Lとすることができる。

[0088] 金属アルコキシドの水溶液のpHは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば3.0～10.0の範囲のpHで利用できる。特段のpH調整が不要であるという観点から中性付近である5.0～9.0の範囲のpHとするのが好ましく、7.0～9.0の範囲のpHとするのがより好ましい。

（4）その他

シリコン系の離型剤、離型性を有する樹脂被膜等、公知の離型性を有する物質を離型層に用いることができる。

[0089] 本発明に係る金属箔は、金属箔と離型層との間に、粗化处理層、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層が設けられていてもよい。ここでクロメート処理層とは無水クロム酸、クロム酸、二クロム酸、クロム酸塩または二クロム酸塩を含む液で処理された層のことをいう。クロメート処理層はコバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタン等の元素（金属、合金、酸化物、窒化物、硫化物等どのような形態でもよい）を含んでもよい。クロメート処理層の具体例としては、無水クロム酸または二クロム酸カリウム水溶液で処理したクロメート処理層や、無水クロム酸または二クロム酸カリウムおよび亜鉛を含む処理液で処理したクロメート処理層等が挙げられる。

[0090] 粗化处理層は例えば以下の処理により形成することができる。

〔球状粗化〕

Cu、H₂SO₄、Asから成る、以下に記す銅粗化めっき浴を用いて球状粗化粒子を形成する。

・液組成1

CuSO₄・5H₂O 78～196g/L

Cu 20～50g/L

H₂SO₄ 50～200g/L

砒素 0.7～3.0g/L

(電気メッキ温度1) 30～76℃

(電流条件1) 電流密度 35～105A/dm² (浴の限界電流密度以上)

(メッキ時間1) 1～240秒

続いて、粗化粒子の脱落防止とピール強度向上のため、硫酸・硫酸銅からなる銅電解浴で被せメッキを行う。被せメッキ条件を以下に記す。

・液組成2

CuSO₄・5H₂O 88～352g/L

Cu 22～90 g/L

H_2SO_4 50～200 g/L

(電気メッキ温度2) 25～80℃

(電流条件2) 電流密度：15～32 A/dm² (浴の限界電流密度未満)

(メッキ時間1) 1～240秒

[0091] また、耐熱層、防錆層としては公知の耐熱層、防錆層を用いることができる。例えば、耐熱層および／または防錆層はニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる1種以上の元素を含む層であってもよく、ニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる1種以上の元素からなる金属層または合金層であってもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる1種以上の元素を含む酸化物、窒化物、珪化物を含んでもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル－亜鉛合金を含む層であってもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル－亜鉛合金層であってもよい。前記ニッケル－亜鉛合金層は、不可避不純物を除き、ニッケルを50wt%～99wt%、亜鉛を50wt%～1wt%含有するものであってもよい。前記ニッケル－亜鉛合金層の亜鉛及びニッケルの合計付着量が5～1000mg/m²、好ましくは10～500mg/m²、好ましくは20～100mg/m²であってもよい。また、前記ニッケル－亜鉛合金を含む層または前記ニッケル－亜鉛合金層のニッケルの付着量と亜鉛の付着量との比(＝ニッケルの付着量／亜鉛の付着量)が1.5～10であることが好ましい。また、前記ニッケル－亜鉛合金を含む層または前記ニッケル－亜鉛合金層のニッケルの付着量は0.5mg/m²～

500 mg/m²であることが好ましく、1 mg/m²~50 mg/m²であることがより好ましい。

[0092] 例えば耐熱層および／または防錆層は、付着量が1 mg/m²~100 mg/m²、好ましくは5 mg/m²~50 mg/m²のニッケルまたはニッケル合金層と、付着量が1 mg/m²~80 mg/m²、好ましくは5 mg/m²~40 mg/m²のスズ層とを順次積層したものであってもよく、前記ニッケル合金層はニッケル－モリブデン、ニッケル－亜鉛、ニッケル－モリブデン－コバルトのいずれか一種により構成されてもよい。また、耐熱層および／または防錆層は、ニッケルまたはニッケル合金とスズとの合計付着量が2 mg/m²~150 mg/m²であることが好ましく、10 mg/m²~70 mg/m²であることがより好ましい。また、耐熱層および／または防錆層は、[ニッケルまたはニッケル合金中のニッケル付着量] / [スズ付着量] = 0.25~10であることが好ましく、0.33~3であることがより好ましい。

[0093] なお、シランカップリング処理に用いられるシランカップリング剤には公知のシランカップリング剤を用いてよく、例えばアミノ系シランカップリング剤又はエポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤を用いてよい。また、シランカップリング剤にはビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシジルブチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-(4-(3-アミノプロポキシ)プロキシ)プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を用いてもよい。

[0094] 前記シランカップリング処理層は、エポキシ系シラン、アミノ系シラン、メタクリロキシ系シラン、メルカプト系シランなどのシランカップリング剤などを使用して形成してもよい。なお、このようなシランカップリング剤は、2種以上混合して使用してもよい。中でも、アミノ系シランカップリング

剤又はエポキシ系シランカップリング剤を用いて形成したものであることが好ましい。

[0095] ここで言うアミノ系シランカップリング剤とは、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (N - スチリルメチル - 2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N - メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - (3 - アクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、4 - アミノブチルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル) フェネチルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピル) トリス(2 - エチルヘキソキシ) シラン、6 - (アミノヘキシルアミノプロピル) トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3 - (1 - アミノプロポキシ) - 3, 3 - ジメチル - 1 - プロペニルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリス(メトキシエトキシエトキシ) シラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 ω - アミノウンデシルトリメトキシシラン、3 - (2 - N - ベンジルアミノエチルアミノプロピル) トリメトキシシラン、ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、(N, N - ジエチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、(N, N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、N - メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (N - スチリルメチル - 2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - β (アミノエチル) γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 3 - (4 - (3 - アミノプロポキシ) プロキシ) プロピル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランからなる群から選択されるものであってもよい。

- [0096] シランカップリング処理層は、ケイ素原子換算で、 $0.05 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $0.15 \text{ mg/m}^2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ の範囲で設けられていることが望ましい。前述の範囲の場合、樹脂基材と金属箔との密着性をより向上させることができる。
- [0097] また、金属箔、粗化粒子層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層、クロメート処理層または離型層の表面に、国際公開番号WO2008/053878、特開2008-111169号、特許第5024930号、国際公開番号WO2006/028207、特許第4828427号、国際公開番号WO2006/134868、特許第5046927号、国際公開番号WO2007/105635、特許第5180815号、特開2013-19056号に記載の表面処理を行うことができる。このように、本発明の金属箔は、表面処理金属箔も含む。
- [0098] 本発明に係る金属箔の表面凹凸を有する面側、又は、本発明に係る離型層付き金属箔の離型層側には、樹脂層が設けられていてもよい。
- [0099] 前記金属箔の表面の樹脂層は接着用樹脂、すなわち接着剤であってもよく、プライマーであってもよく、接着用の半硬化状態（Bステージ状態）の絶縁樹脂層であってもよい。半硬化状態（Bステージ状態）とは、その表面に指で触れても粘着感はなく、該絶縁樹脂層を重ね合わせて保管することができ、更に加熱処理を受けると硬化反応が起こる状態のことを含む。前記金属箔の表面の樹脂層は離型層と接触した際に適度な剥離強度（例えば $2 \text{ gf/cm} \sim 200 \text{ gf/cm}$ ）を発現する樹脂層であることが好ましい。また、金属箔の表面の凹凸に追従し、フクレの原因となり得る空隙や気泡の混入が生じにくい樹脂を用いることが好ましい。例えば、金属箔表面に当該樹脂層を設ける際に、樹脂の粘度が $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）以下、より好ましくは、樹脂の粘度が $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）以下等の粘度の低い樹脂を用いて樹脂層を設けることが好ましい。金属箔に積層する絶縁基板と金属箔との間に前述の樹脂層を設けることにより、金属箔の表面の凹凸に追

従しにくい絶縁基板を用いた場合でも、樹脂層が金属箔表面に追従するため、金属箔と絶縁基板との間で、空隙や気泡が生じにくくすることが可能となるため有効である。

[0100] また前記金属箔の表面の樹脂層は熱硬化性樹脂を含んでもよく、熱可塑性樹脂であってもよい。また、前記金属箔の表面の樹脂層は熱可塑性樹脂を含んでもよい。前記金属箔の表面の樹脂層は公知の樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等を含んでよい。また、前記金属箔の表面の樹脂層は例えば国際公開番号WO 2008/004399、国際公開番号WO 2008/053878、国際公開番号WO 2009/084533、特開平11-5828号、特開平11-140281号、特許第3184485号、国際公開番号WO 97/02728、特許第3676375号、特開2000-43188号、特許第3612594号、特開2002-179772号、特開2002-359444号、特開2003-304068号、特許第3992225号、特開2003-249739号、特許第4136509号、特開2004-82687号、特許第4025177号、特開2004-349654号、特許第4286060号、特開2005-262506号、特許第4570070号、特開2005-53218号、特許第3949676号、特許第4178415号、国際公開番号WO 2004/005588、特開2006-257153号、特開2007-326923号、特開2008-111169号、特許第5024930号、国際公開番号WO 2006/028207、特許第4828427号、特開2009-67029号、国際公開番号WO 2006/134868、特許第5046927号、特開2009-173017号、国際公開番号WO 2007/105635、特許第5180815号、国際公開番号WO 2008/114858、国際公開番号WO 2009/008471、特開2011-14727号、国際公開番号WO 2009/001850、国際公開番号WO 2009/145179、国際公開番号WO 2011/068157、特開2013-19056号に記載

されている物質（樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等）および／または樹脂層の形成方法、形成装置を用いて形成してもよい。

[0101] （積層体、半導体パッケージ、電子機器）

本発明に係る金属箔の表面プロファイルを有する面側、又は、本発明に係る離型層付き金属箔の離型層側に樹脂基材を設けて積層体を作製することができる。当該積層体は、樹脂基材を紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、合成繊維布基材エポキシ樹脂、ガラス布・紙複合基材エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂及びガラス布基材エポキシ樹脂等で形成してもよい。樹脂基材は、プリプレグであってもよく、熱硬化性樹脂を含んでもよい。また、当該積層体の金属箔に回路を形成することでプリント配線板を作製することができる。更に、プリント配線板に電子部品類を搭載することで、プリント回路板を作製することができる。本発明において、「プリント配線板」にはこのように電子部品類が搭載されたプリント配線板及びプリント回路板及びプリント基板も含まれることとする。また、当該プリント配線板を用いて電子機器を作製してもよく、当該電子部品類が搭載されたプリント回路板を用いて電子機器を作製してもよく、当該電子部品類が搭載されたプリント基板を用いて電子機器を作製してもよい。また、上記「プリント回路板」には、半導体パッケージ用回路形成基板も含まれることとする。さらに半導体パッケージ用回路形成基板に電子部品類を搭載して半導体パッケージを作製することができる。さらに当該半導体パッケージを用いて電子機器を作製してもよい。

[0102] （プリント配線板の製造方法）

本発明のプリント配線板の製造方法は一側面において、本発明に係る金属箔の表面プロファイルを有する面側、又は、本発明に係る離型層付き金属箔の離型層側から樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写

された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に回路を形成する工程とを備える。このような構成により、金属箔に離型層を設けずにまたは設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が可能となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に金属箔表面から転写した表面プロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することが可能となる。当該製造方法では、回路をメッキパターンで形成してもよい。この場合、メッキパターンを形成した後、当該メッキパターンを利用して所望の回路を形成してプリント配線板を作製することができる。また、回路を印刷パターンで形成してもよい。この場合、例えばインクの中に導電ペースト等を含んだインクジェットを用いて印刷パターンを形成した後、当該印刷パターンを利用して所望の印刷回路を形成してプリント配線板を作製することができる。

本明細書において「表面プロファイル」とは表面の凹凸形状のことをいう。

- [0103] さらに、本発明のプリント配線板の製造方法は更に別の一側面において、本発明の金属箔に、表面の S_q または S_q/R_{ms} を制御している表面側または前記離型層側から樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側にビルドアップ層を設ける工程とを備える。このような構成により、金属箔に離型層を設けずに又は設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が可能となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することが可能となる。また、樹脂基材に転写された所定の凹凸表面によって、樹脂基材の樹脂成分と、ビルドアップ層の樹脂成分とが異なっても、また同じであっても、両者を良好な密

着性で貼り合わせることが可能となる。

[0104] ここで、「ビルドアップ層」とは、導電層、配線パターンまたは回路と、樹脂等の絶縁体とを有する層のことをいう。当該樹脂等の絶縁体の形状は層状であってもよい。また、前述の導電層、配線パターンまたは回路と樹脂等の絶縁体とはどのように設けても良い。

ビルドアップ層は、剥離面に前記金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材の剥離面側に導電層、配線パターンまたは回路と樹脂等の絶縁体とを設けることで作製することができる。導電層、配線パターンまたは回路の形成方法としては、セミアディティブ法、フルアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法等公知の方法を用いることができる。

ビルドアップ層は、複数の層を有してもよく、複数の導電層、配線パターンまたは回路と樹脂（層）有してもよい。

複数の導電層、配線パターンまたは回路は樹脂等の絶縁体により電氣的に絶縁されていてもよい。電氣的に絶縁されている複数の導電層、配線パターンまたは回路を、樹脂等の絶縁体にレーザーおよび／またはドリルによりスルーホール及び／またはブラインドビアを形成した後、当該スルーホール及び／またはブラインドビアに銅めっき等の導通めっきを形成することで、電氣的に接続してもよい。

なお、樹脂基材の両面に、表面の S_q または S_q/R_{ms} を制御した金属箔または表面に離型層が設けられた金属箔を、前記表面の S_q または S_q/R_{ms} が制御された側または前記離型層側から貼り合わせ、その後、金属箔又は離型層付き金属箔を除去して、樹脂基材の両面に金属箔の表面プロファイルを転写し、当該樹脂基材の両面に回路、配線パターンまたはビルドアップ層を設けることで、プリント配線板を製造しても良い。

[0105] このようなビルドアップ層を構成する樹脂等の絶縁体は、本明細書に記載の樹脂、樹脂層、樹脂基材を用いることができ、公知の樹脂、樹脂層、樹脂基材、絶縁体、プリプレグ、ガラス布に樹脂を含浸させた基材等を用いることができる。樹脂は無機物および／又は有機物を含んでもよい。また、ビル

ドアップ層を構成する樹脂は、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン等の低比誘電率を有する材料で形成されていてもよい。近年、高周波製品の拡大に伴い、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン（テフロン：登録商標）といった低比誘電率を有する材料をプリント基板の構造へ取り込む動きが活発化している。その際、これらの材料が熱可塑性であることからホットプレス加工時に形状変化が避けられず、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン単体での基板構成では生産歩留まりが向上しないという基本的な量産上の課題を抱えている。上述の本発明の製造方法では、このような問題に対しても、樹脂基板としてエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂を用い、これと貼り合わせることで、高周波特性に優れていて、且つ、熱を加えた際の形状変形を防ぐことができるプリント配線板を提供することができる。

[0106] 本発明の金属箔を用いてセミアディティブ法によって微細回路を形成することができる。図１に金属箔の表面プロファイルを使用したセミアディティブ法の概略例を示す。当該セミアディティブ法では、金属箔の表面プロファイルを用いている。具体的には、まず、樹脂基材に本発明の離型層付き金属箔を離型層側から積層させて積層体を作製する。次に、積層体の金属箔をエッチングで除去する、または、引き剥がす。次に、金属箔表面プロファイルが転写した樹脂基材の表面を希硫酸等で洗浄後、無電解銅メッキを施す。そして、樹脂基材の回路を形成しない部分をドライフィルム等で被覆し、ドライフィルムに被覆されていない無電解銅メッキ層の表面に電気（電解）銅メッキを施す。その後、ドライフィルムを除去した後に、回路を形成しない部分に形成された無電解銅メッキ層を除去することにより微細な回路を形成する。本発明で形成される微細回路は、本発明の金属箔表面プロファイルが転写された樹脂基材の剥離面と密着しているため、その密着力（ピール強度）が良好となっている。

また、セミアディティブ法の別の一実施形態は以下の通りである。

[0107] セミアディティブ法とは、樹脂基材又は金属箔上に薄い無電解メッキを行

い、パターンを形成後、電気メッキ及びエッチングを用いて導体パターンを形成する方法を指す。従って、セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係る金属箔又は本発明に係る離型層付き金属箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に、表面プロファイルが制御された側または離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記金属箔を除去または引き剥がして生じた樹脂基材の露出面または剥離面にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、

前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスマリア処理を行う工程、

前記樹脂基材および前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について希硫酸等で樹脂基材表面を洗浄し、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記無電解メッキ層の上にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のメッキレジストを除去する工程、

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解メッキ層（例えば電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記メッキレジストを除去する工程、

前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解メッキ層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、

を含む。

[0108] セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の一実施形態においては、本発明に係る金属箔又は本発明に係る離型層付き金属箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に、表面プロファイルが制御された

側または離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記金属箔を除去または引き剥がして生じた樹脂基材の露出面または剥離面について、希硫酸等で樹脂基材表面を洗浄し、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記無電解メッキ層の上にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のメッキレジストを除去する工程、

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解メッキ層（例えば電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記メッキレジストを除去する工程、

前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解メッキ層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、

を含む。

[0109] このようにして、金属箔を剥離した後の樹脂基材の剥離面に回路を形成し、プリント回路形成基板、半導体パッケージ用回路形成基板を作製することができる。さらに当該回路形成基板を用いて、プリント配線板、半導体パッケージを作製することができる。さらに当該プリント配線板、半導体パッケージを用いて電子機器を作製することができる。

[0110] 一方で、フルアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の一実施形態においては、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に、表面プロファイルが制御された側または離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に、表面プロファイルが制御された側または離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記金属箔を除去または引き剥がして生じた樹脂基材の露出面または剥離面について、希硫酸等で樹脂基材表面を洗浄する工程、

前記洗浄した樹脂基材表面にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のメッキレジストを除去する工程、

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層、厚付けの無電解メッキ層でもよい）を設ける工程、

前記メッキレジストを除去する工程、
を含む。

なお、セミアディティブ法およびフルアディティブ法において、前記樹脂基材表面を洗浄することにより、無電解メッキ層を設けやすくなるという効果がある場合がある。特に、離型層が樹脂基材表面に残存している場合には、当該洗浄により離型層が樹脂基材表面から一部または全部が除去されるため、前記樹脂基材表面の洗浄により、より無電解メッキ層を設けやすくなるという効果がある場合がある。当該洗浄には公知の洗浄方法（使用する液の種類、温度、液の塗布方法等）による洗浄を用いることができる。また、本発明の離型層の一部または全部を除去することができる洗浄方法を用いることが好ましい。

[0111] このようにして、セミアディティブ工法またはフルアディティブ工法により、金属箔を除去または剥離した後の樹脂基材の露出面または剥離面に回路を形成し、プリント回路形成基板、半導体パッケージ用回路形成基板を作製することができる。さらに当該回路形成基板を用いて、プリント配線板、半導体パッケージを作製することができる。さらに当該プリント配線板、半導体パッケージを用いて電子機器を作製することができる。

[0112] なお、金属箔の表面をXPS（X線光電子分光装置）、EPMA（電子線マイクロアナライザ）、EDX（エネルギー分散型X線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Siが検出されれば、金属箔の表面にシラン

化合物が存在すると推察することができる。また、金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が 200 g f / cm 以下で有る場合には、本願に係る発明の離型層に用いることができる上記シラン化合物が使用されていると推定できる。

[0113] また、金属箔の表面を XPS（X線光電子分光装置）、EPMA（電子線マイクロアナライザ）、EDX（エネルギー分散型X線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Sが検出されると共に、金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が 200 g f / cm 以下で有る場合には、金属箔の表面に、本発明の離型層に用いることができる上記分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物が存在すると推察することができる。

[0114] また、金属箔の表面をXPS（X線光電子分光装置）、EPMA（電子線マイクロアナライザ）、EDX（エネルギー分散型X線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Al、Ti、Zrが検出されると共に、金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が 200 g f / cm 以下で有る場合には、金属箔の表面に、本発明の離型層に用いることができる上記金属アルコキシドが存在すると推察することができる。

実施例

[0115] 以下に本発明の実施例および比較例として実験例を示すが、これらの実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。

[0116] ・生箔（表面処理前の銅箔）の製造

実施例1～10、12、比較例2については以下の電解条件にて、表1に記載の厚みの電解生箔を作製した。

（電解液組成）

Cu 120 g / L

H₂SO₄ 100 g / L

塩化物イオン（Cl⁻） 70 ppm

魚にかわ 6 ppm

電解液温度 60℃

電流密度と電解液線速は表1に記載した。

実施例11、比較例1では上記電解液に追加して添加剤ビス（3－スルホプロピル）ジスルフィド（SPS）を80ppm添加した。

実施例13では塩化物イオン濃度を2ppm以下とし、魚にかわのかわりに動物にかわを2ppm添加した以外は実施例1～10、12、比較例2と同一の電解液組成を用いた。

[0117] ・表面処理

次に、表面処理として、生箔のM面（マット面）に、以下に示す各条件にて、粗化处理、バリアー処理（耐熱処理）、防錆処理、シランカップリング処理、樹脂層形成処理のいずれかを、或いは、各処理を組み合わせで行った。続いて、以下に示す条件にて銅箔の当該処理側表面に離型層を形成した。なお、特に言及が無い場合は、各処理はこの記載順にて行った。また、表1において、各処理の欄に「無し」と記載されているものは、これらの処理を実施しなかったことを示す。

[0118] （1）粗化处理

〔球状粗化〕

Cu、H₂SO₄、Asから成る、以下に記す銅粗化めっき浴を用いて球状粗化粒子を形成した。

・液組成1

CuSO₄・5H₂O 78～118g/L

Cu 20～30g/L

H₂SO₄ 12g/L

砒素 1.0～3.0g/L

（電気メッキ温度1） 25～33℃

（電流条件1） 電流密度 78A/dm² （浴の限界電流密度以上）

（メッキ時間1） 1～45秒

続いて、粗化粒子の脱落防止とピール強度向上のため、硫酸・硫酸銅から

なる銅電解浴で被せメッキを行った。被せメッキ条件を以下に記す。

・液組成 2

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 156 g/L

Cu 40 g/L

H_2SO_4 120 g/L

(電気メッキ温度 2) 40℃

(電流条件 2) 電流密度: 20 A/dm² (浴の限界電流密度未満)

(メッキ時間 2) 1~60 秒

[0119] (2) バリヤー処理 (耐熱処理)

(液組成)

Ni 13 g/L

Zn 5 g/L

pH 2

(電気メッキ条件)

温度 40℃

電流密度 8 A/dm²

[0120] (3) 防錆処理

(液組成)

CrO_3 2.5 g/L

Zn 0.7 g/L

Na_2SO_4 10 g/L

pH 4.8

(亜鉛クロメート条件)

温度 54℃

電流密度 0.7 A/dm²

[0121] (4) シランカップリング処理

(液組成)

テトラエトキシシラン含有量 0.4%

pH 7.5

塗布方法 溶液の噴霧

[0122] (5) 離型層の形成

〔離型層A〕

銅箔の処理表面に、シラン化合物（*n*-プロピルトリメトキシシラン：4 wt %）の水溶液を、スプレーコーターを用いて塗布してから、100℃の空气中で5分間銅箔表面を乾燥させて離型層Aを形成した。シラン化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は30時間、水溶液中のアルコール濃度は10 vol %、水溶液のpHは3.8～4.2とした。

[0123] 〔離型層B〕

分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物として1-ドデカンチオールスルホン酸ナトリウムを用い、1-ドデカンチオールスルホン酸ナトリウムの水溶液（1-ドデカンチオールスルホン酸ナトリウム濃度：3 wt %）を、スプレーコーターを用いて銅箔の処理面に塗布してから、100℃の空气中で5分間乾燥させて離型層Bを作製した。水溶液のpHは5～9とした。

[0124] 〔離型層C〕

金属アルコキシドとしてアルミネート化合物であるトリイソプロポキシアルミニウムを用い、トリイソプロポキシアルミニウムの水溶液（トリイソプロポキシアルミニウム濃度：0.04 mol/L）を、スプレーコーターを用いて銅箔の処理面に塗布してから、100℃の空气中で5分間乾燥させて離型層Cを作製した。アルミネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は2時間、水溶液中のアルコール濃度は0 vol %、水溶液のpHは5～9とした。

[0125] 〔離型層D〕

金属アルコキシドとしてチタネート化合物である*n*-デシルトリイソプロポキシチタンを用い、*n*-デシルトリイソプロポキシチタンの水溶液（*n*-デシルトリイソプロポキシチタン濃度：0.01 mol/L）を、スプレ

ーコーターを用いて銅箔の処理面に塗布してから、100℃の空气中で5分間乾燥させて離型層Dを作製した。チタネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は24時間、水溶液中のアルコール濃度はメタノールを20vol%とし、水溶液のpHは5～9とした。

[0126] [離型層E]

金属アルコキシドとしてジルコネート化合物であるn-プロピルトリn-ブトキシジルコニウムを用い、n-プロピルトリn-ブトキシジルコニウムの水溶液（n-プロピルトリn-ブトキシジルコニウム濃度：0.04mol/L）を、スプレーコーターを用いて銅箔の処理面に塗布してから、100℃の空气中で5分間乾燥させて離型層Eを作製した。チタネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は12時間、水溶液中のアルコール濃度は0vol%とし、水溶液のpHは5～9とした。

[0127] (6) 樹脂層形成処理

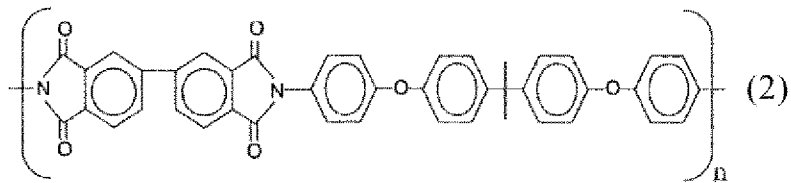
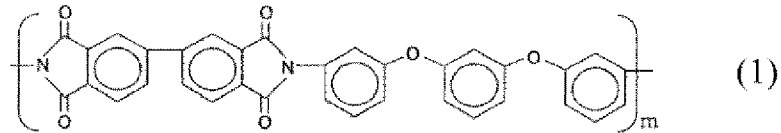
実施例1については、離型層形成の後、更に下記の条件で樹脂層の形成を行った。

(樹脂合成例)

ステンレス製の碇型攪拌棒、窒素導入管とストップコックのついたトラップ上に、玉付冷却管を取り付けた還流冷却器を取り付けた2リットルの三口フラスコに、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物117.68g (400mmol)、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン87.7g (300mmol)、γ-バレロラクトン4.0g (40mmol)、ピリジン4.8g (60mmol)、N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと記す)300g、トルエン20gを加え、180℃で1時間加熱した後室温付近まで冷却した後、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.42g (100mmol)、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン82.12g (200mmol)、NMP200g、トルエン40gを加え、室温で1時間混合後、180℃で3時間加熱して、固形分38%のブロック共重合ポリイミドを得た。

。このブロック共重合ポリイミドは、下記に示す一般式(1)：一般式(2)＝3：2であり、数平均分子量：70000、重量平均分子量：150000であった。

[0128] [化5]



[0129] 合成例で得られたブロック共重合ポリイミド溶液をNMPで更に希釈し、固形分10%のブロック共重合ポリイミド溶液とした。このブロック共重合ポリイミド溶液にビス(4-マレイミドフェニル)メタン(BMI-H、ケイ・アイ化成)を固形分重量比率35、ブロック共重合ポリイミドの固形分重量比率65として(即ち、樹脂溶液に含まれるビス(4-マレイミドフェニル)メタン固形分重量：樹脂溶液に含まれるブロック共重合ポリイミド固形分重量＝35：65)60℃、20分間溶解混合して樹脂溶液とした。その後、離型層形成面に前記樹脂溶液を塗工し、窒素雰囲気下で、120℃で3分間、160℃で3分間乾燥処理後、最後に300℃で2分間加熱処理を行い、樹脂層を備える銅箔を作製した。なお、樹脂層の厚みは2μmとした。

[0130] (7) 各種評価

・金属箔表面の2乗平均平方根高さ S_q 、及び、2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})の評価

各金属箔の表面(粗化处理等の表面処理を行った場合には表面処理後の表面処理をされている側の表面、離型層が形成されている場合には離型層を設けた後の離型層が設けられている側の表面)について2乗平均平方根高さ S_q 、及び、2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})は、オリンパス株式会社製のレーザー顕微鏡LEXT OLS410

0を用いて測定した。なお、 R_{sm} はJIS B 0601 2001準拠モードによって、ならびに S_q はISO 25178準拠モードによって測定した。なお、 R_{sm} 、 S_q 共に任意の10か所で測定した R_{sm} 、 S_q の値の平均値を R_{sm} および S_q の値とした。 R_{sm} の測定長は $258\mu m$ 、 S_q の測定面積は縦 $258\mu m$ ×横 $258\mu m$ とした。そして、得られた値に基づいて2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})を算出した。なお、測定時の温度は $23\sim 25^{\circ}C$ とした。

[0131] ・積層体の製造

各金属箔の離型層側表面に以下の樹脂基材1～3それぞれを貼り合わせた。

基材1：三菱ガス化学（株）製 GHPL-830 MBT

基材2：日立化成工業（株）製 679-FG

基材3：住友ベークライト（株）製 EI-6785TS-F

積層プレスの温度、圧力、時間は、各基材メーカーの推奨条件を用いた。

[0132] ・金属箔の剥離性の評価

積層体に対し、IPC-TM-650に準拠し、引張り試験機オートグラフ100で銅箔から樹脂基材を剥離する際の常態ピール強度を測定し、以下の基準で金属箔の剥離性を評価した。

○： $2\sim 200gf/cm$ の範囲であった。

×： $2gf/cm$ 未満または $200gf/cm$ 超であった。

[0133] ・樹脂の破壊モードの評価

上記剥離後の樹脂基材の剥離面を電子顕微鏡で観察し、樹脂の破壊モード（凝集、界面、凝集と界面との混在）について観察した。樹脂の破壊モードについて、「界面」は、樹銅箔と樹脂との界面で剥離したことを示し、「凝集」は、剥離強度が強すぎて樹脂が破壊していることを示し、「混在」は、上記「界面」と「凝集」とが混在していることを示す。

[0134] ・回路剥離、基板フクレの評価

上記剥離後の樹脂基材1～3の剥離面に、メッキ液〔液組成、Cu：50

g/L、 H_2SO_4 : 50 g/L、Cl : 60 ppm) を用いて銅メッキパターン (ライン/スペース = $40\text{ }\mu\text{m}/40\text{ }\mu\text{m}$) を形成した (例 1)。また、上記剥離後の樹脂基材の剥離面に、導電ペーストを含有するインクを用いてインクジェットにより印刷パターン (ライン/スペース = $40\text{ }\mu\text{m}/40\text{ }\mu\text{m}$) を形成した (例 2)。また、上記剥離後の樹脂基材の剥離面に、液晶ポリマーで構成された樹脂層 (ビルドアップ層を構成する樹脂を想定した) をラミネートした (例 3)。

次に、それぞれ信頼性試験 ($250^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C} \times 1$ 時間の加熱試験) によって、回路剥離または基板フクレが発生するか否かを確認した。なお、評価サンプルの大きさは $250\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ とし、サンプル番号ごとに 3 サンプルについて測定した。

回路剥離および基板フクレが発生しなかったものを「◎」と評価した。回路剥離または基板フクレがわずかに発生したが (1 サンプル中 3 か所以下)、使用する箇所を選別すれば製品として使用することができるものを「○」と評価した。また、回路剥離または基板フクレが多数発生 (1 サンプル中 3 か所超) し、製品として使用することができないものを「×」と評価した。

各試験条件及び評価結果を表 1 に示す。

[0135]

[表1]

	電解生箔 電解条件			組化 処理	バリヤー 処理	防錆 処理	シランカップ リング処理	織型 筒	Sq (μm)	Rsm (μm)	Sq/Rsm	破壊 モード	剥離 強度	回路 剥離 フラグ
	厚み (μm)	電流密度 (A/dm^2)	電解液線速 (m/sec)											
実施例1	18	100	2	なし	なし	あり	なし	A	0.85	6.1	0.14	界面	○	◎
実施例2	18	100	2	なし	なし	あり	なし	B	0.85	6.1	0.14	界面	○	◎
実施例3	18	100	2	なし	なし	あり	なし	C	0.85	6.1	0.14	界面	○	◎
実施例4	18	100	2	なし	なし	あり	なし	D	0.85	6.1	0.14	界面	○	◎
実施例5	18	100	2	なし	なし	あり	なし	E	0.85	6.1	0.14	界面	○	◎
実施例6	18	80	4	あり	あり	あり	あり	A	0.73	3.6	0.20	界面	○	◎
実施例7	35	100	2	なし	あり	あり	なし	A	0.98	4.0	0.25	界面	○	○
実施例8	12	80	2	なし	なし	あり	あり	A	0.67	6.1	0.11	界面	○	◎
実施例9	5	40	4	なし	なし	あり	あり	なし	0.34	7.1	0.05	界面	○	○
実施例10	105	100	2	なし	なし	あり	あり	A	1.40	3.8	0.37	界面	○	○
実施例11	18	100	2	なし	なし	あり	あり	なし	0.30	8.9	0.03	界面	○	○
実施例12	150	100	2	なし	なし	あり	なし	なし	1.70	4.5	0.38	界面	○	○
実施例13	18	80	2	なし	なし	あり	なし	A	0.40	4.1	0.10	界面	○	◎
比較例1	35	100	2	なし	なし	あり	なし	A	0.20	8.2	0.02	界面	○	×
比較例2	210	100	2	なし	なし	あり	なし	なし	1.70	4.0	0.43	凝集	×	×

[0136] (評価結果)

実施例1～13は、2乗平均平方根高さSqが0.25～1.6 μm の表

面凹凸を有する金属箔、または、2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})が0.05~0.40の表面凹凸を有する金属箔の当該凹凸面に離型層が設けられている例であり、金属箔を樹脂基材から物理的に剥離する際の剥離性が良好であり、回路剥離、基板フクレの発生を良好に抑制することができた。

比較例1は、金属箔の表面凹凸の2乗平均平方根高さ S_q が0.25 μm 未満であり、また、2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})が0.05未満であったため、回路剥離を良好に抑制することができなかった。

比較例2は、金属箔の表面凹凸の2乗平均平方根高さ S_q が1.6 μm 超であり、また、2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比(S_q/R_{sm})が0.40超であったため、金属箔を樹脂基材から物理的に剥離する際の剥離性が不良であり、回路剥離、基板フクレの発生を良好に抑制することができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一方の表面に2乗平均平方根高さ S_q が $0.25 \sim 1.6 \mu m$ の表面凹凸を有する金属箔。
- [請求項2] 少なくとも一方の表面に2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比 (S_q / R_{sm}) が $0.05 \sim 0.40$ の表面凹凸を有する金属箔。
- [請求項3] 少なくとも一方の表面の2乗平均平方根高さ S_q と凹凸の平均間隔 R_{sm} の比 (S_q / R_{sm}) が $0.05 \sim 0.40$ の表面凹凸を有する請求項1に記載の金属箔。
- [請求項4] 厚みが $5 \sim 105 \mu m$ である請求項1～3のいずれか一項に記載の金属箔。
- [請求項5] 前記金属箔が銅箔である請求項1～4のいずれか一項に記載の金属箔。
- [請求項6] 前記金属箔の表面に、粗化处理層、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された一種以上の層を設けた請求項1～5のいずれか一項に記載の金属箔。
- [請求項7] 前記粗化处理層、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された一種以上の層の表面に、樹脂層を設けた請求項6に記載の金属箔。
- [請求項8] 前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である請求項7に記載の金属箔。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の金属箔と、
 前記金属箔の表面凹凸を有する面側に設けられた離型層であって、
 且つ、前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの
 前記樹脂基材を剥離可能にする離型層と、
 を備えた離型層付き金属箔。
- [請求項10] 前記離型層が、次式：

[化1]



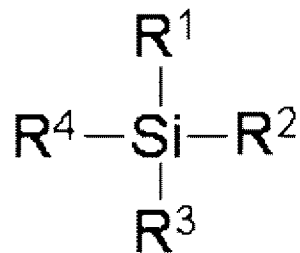
(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、 M はAl、Ti、Zrのうちいずれか一つ、 n は0または1または2、 m は1以上 M の価数以下の整数であり、 R^1 の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、 $m+n$ は M の価数すなわちAlの場合3、Ti、Zrの場合4である。)

に示すアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、これらの加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる請求項9に記載の離型層付き金属箔。

[請求項11]

前記離型層が、次式：

[化2]



(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水

素基である。)

に示すシラン化合物、その加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる請求項 9 に記載の離型層付き金属箔。

[請求項12] 前記離型層が、分子内に 2 つ以下のメルカプト基を有する化合物を用いてなる請求項 9 に記載の離型層付き金属箔。

[請求項13] 前記離型層表面に、樹脂層を設けた請求項 9 ～ 12 のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔。

[請求項14] 前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である請求項 13 に記載の離型層付き金属箔。

[請求項15] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の金属箔、又は、請求項 9 ～ 14 のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔と、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に設けられた樹脂基材とを備えた積層体。

[請求項16] 前記樹脂基材が、プリプレグである、又は、熱硬化性樹脂を含む請求項 15 に記載の積層体。

[請求項17] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の金属箔、又は、請求項 9 ～ 14 のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔を備えたプリント配線板。

[請求項18] 請求項 17 に記載のプリント配線板を備えた半導体パッケージ。

[請求項19] 請求項 17 に記載のプリント配線板又は請求項 18 に記載の半導体パッケージを備えた電子機器。

[請求項20] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の金属箔、又は、請求項 9 ～ 14 のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔に、樹脂基材を貼り合わせる工程と、

前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、

前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に回路を形成する工程と、
を備えたプリント配線板の製造方法。

[請求項21] 前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に形成する回路が、メッキパターン又は印刷パターンである請求項20に記載のプリント配線板の製造方法。

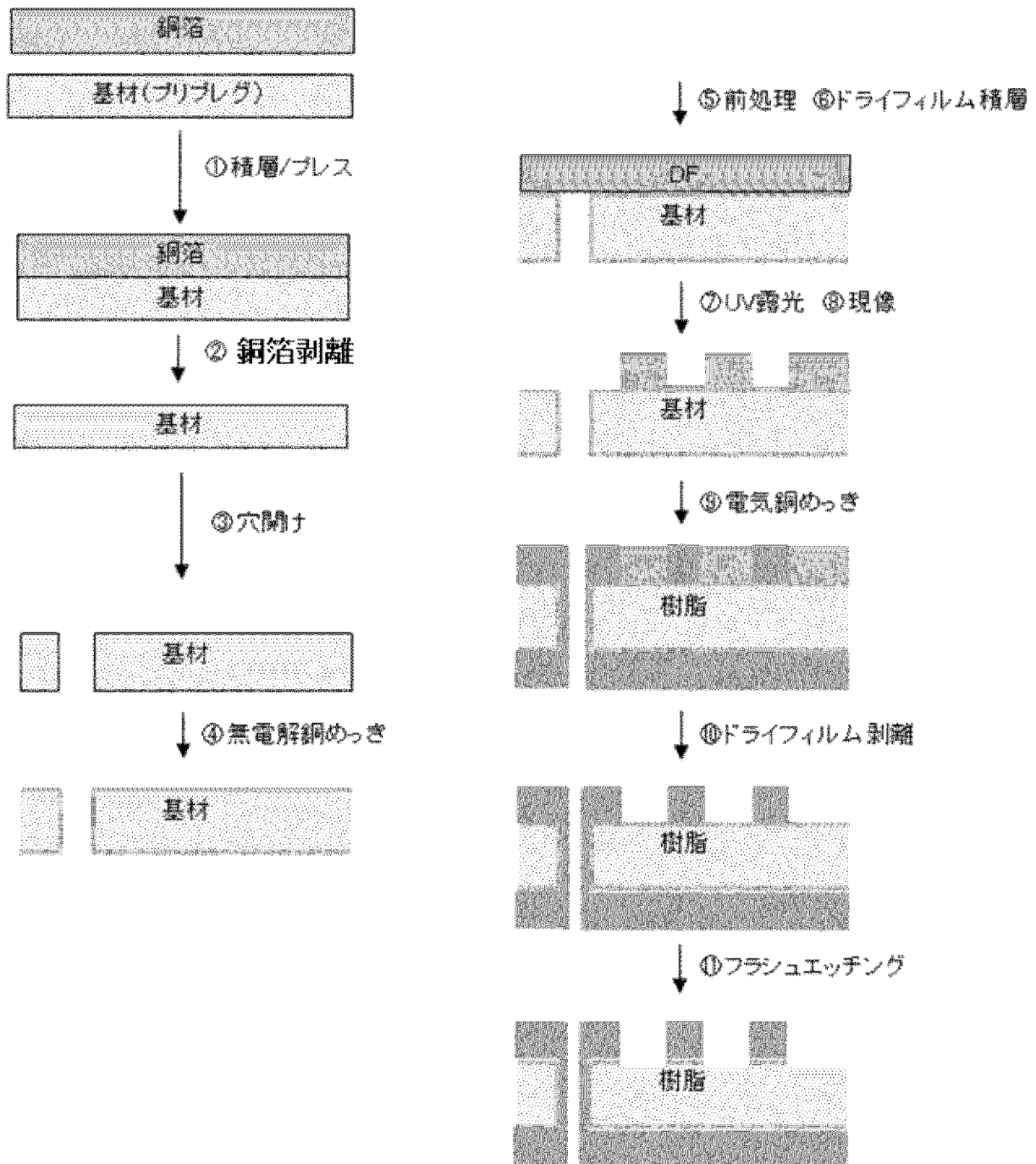
[請求項22] 請求項1～8のいずれか一項に記載の金属箔、又は、請求項9～14のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔に、樹脂基材を貼り合わせる工程と、

前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、

前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側にビルドアップ層を設ける工程と、
を備えたプリント配線板の製造方法。

[請求項23] 前記ビルドアップ層を構成する樹脂が、液晶ポリマーまたはポリテトラフルオロエチレンを含む請求項22に記載のプリント配線板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D1/04(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C25D1/22(2006.01)i, C25D5/16(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i, H05K3/46(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)

C25D1/04, B32B15/04, B32B15/08, B32B15/20, C25D1/22, C25D5/16, H05K3/38, H05K3/46

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2013-213250 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), entire text & WO 2013/146088 A1 & TW 201343976 A & CN 104271812 A & KR 10-2014-0141704 A	1-23
A	JP 2014-135175 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 24 July 2014 (24.07.2014), entire text & US 2015/0340639 A1 & WO 2014/109081 A1 & EP 2945467 A1	1-23

☒ 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
21 November 2016 (21.11.16)

Date of mailing of the international search report
06 December 2016 (06.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078118

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-216586 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 15 August 1995 (15.08.1995), entire text & US 5441627 A & LU 88492 A	1-23
P,X	JP 2015-183240 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 22 October 2015 (22.10.2015), claims; paragraphs [0110], [0132] to [0135] & CN 104943255 A & KR 10-2015-0111313 A & TW 201540144 A	1-22
P,X	WO 2016/104420 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 June 2016 (30.06.2016), claims; paragraphs [0111], [0116] (Family: none)	1, 4, 15-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D1/04(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i,
C25D1/22(2006.01)i, C25D5/16(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i, H05K3/46(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 (IPC))

Int.Cl. C25D1/04, B32B15/04, B32B15/08, B32B15/20, C25D1/22, C25D5/16, H05K3/38, H05K3/46

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 2013-213250 A (J X 日鉱日石金属株式会社) 2013.10.17, 全文 & WO 2013/146088 A1 & TW 201343976 A & CN 104271812 A & KR 10-2014-0141704 A	1-23
A	JP 2014-135175 A (三井金属鉱業株式会社) 2014.07.24, 全文 & US 2015/0340639 A1 & WO 2014/109081 A1 & EP 2945467 A1	1-23
A	JP 7-216586 A (古河電気工業株式会社) 1995.08.15, 全文 & US 5441627 A & LU 88492 A	1-23

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 1 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

國方 康伸

4 E

9 4 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

C (続き) . 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
P, X	JP 2015-183240 A (J X 日 鋳 日 石 金 属 株 式 会 社) 2015. 10. 22, 特許請求の範囲, 【0110】 , 【0132】 - 【0135】 & CN 104943255 A & KR 10-2015-0111313 A & TW 201540144 A	1-22
P, X	WO 2016/104420 A1 (住 友 電 気 工 業 株 式 会 社) 2016. 06. 30, 請求の範囲, [0111], [0116] (ファミリーなし)	1, 4, 15-19