

(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  
2013年8月15日(15.08.2013)



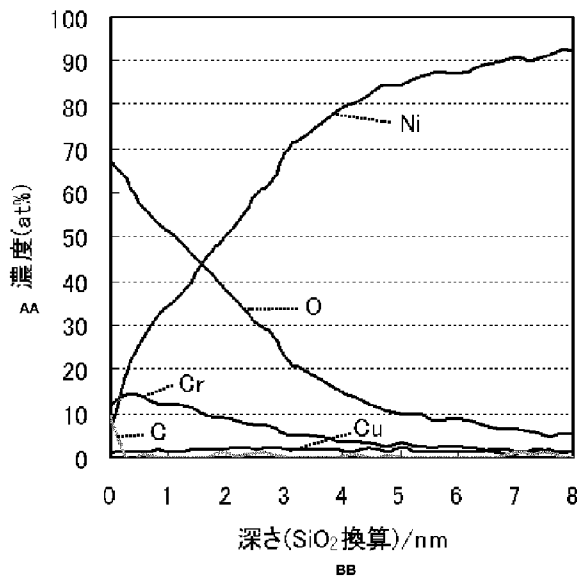
(10) 国際公開番号  
WO 2013/118416 A1

- (51) 国際特許分類:  
C25D 1/04 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)  
C25D 7/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/083722
- (22) 国際出願日: 2012年12月26日(26.12.2012)
- (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 2012-023121 2012年2月6日(06.02.2012) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中願寺 美里 (CHUGANJI, Misato); 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP). 永浦 友太 (NAGAURA, Tomota); 〒3170056 茨城県日立市白銀町3丁目3番地1号 J X 日鉱日石金属株式会社銅箔製造部内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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

[続葉有]

(54) Title: COPPER FOIL WITH CARRIER, MANUFACTURING METHOD FOR COPPER FOIL WITH CARRIER, PRINTED WIRING BOARD, PRINTED CIRCUIT BOARD AND COPPER CLAD LAMINATE

(54) 発明の名称: キャリア付銅箔、キャリア付銅箔の製造方法、プリント配線板、プリント回路板及び銅張積層板



AA Concentration (at%)  
BB Depth (calculated as SiO<sub>2</sub>)/nm

(57) Abstract: A copper foil with a carrier provided with a copper foil carrier, an intermediate layer laminated on the copper foil carrier, and an ultrathin copper layer laminated on the intermediate layer. The intermediate layer is configured by laminating nickel and chromate in said order on the copper foil carrier. The amount of adhering nickel is 100-40000 μg/dm<sup>2</sup> and the amount of adhering chromium is 5-100 μg/dm<sup>2</sup>. If, when peeling between the intermediate layer and the ultrathin copper layer, the chromium atom concentration in the depth direction (x: in nm units) obtained from analysis in the depth direction from the surface using XPS is f(x), the nickel atom concentration is g(x) and the concentration of other atoms is l(x), the copper foil with a carrier satisfies  $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int l(x)dx)$  being 1-30% and  $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int l(x)dx)$  being 1-50% in the interval [0, 1.0] of the analysis in the depth direction from the surface of the intermediate layer and  $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int l(x)dx)$  being 40% or more in the interval [1.0, 4.0].

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/118416 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された中間層と、中間層上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔であって、前記中間層は、前記銅箔キャリア上にニッケル及びクロメートがこの順で積層されて構成されており、ニッケルの付着量が  $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、クロムの付着量が  $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  であり、前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向 ( $x$ : 単位 nm) のクロムの原子濃度を  $f(x)$  とし、ニッケルの原子濃度を  $g(x)$  とし、その他の原子濃度を  $l(x)$  とすると、前記中間層表面からの深さ方向分析の区間  $[0, 1.0]$  において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int l(x)dx)$  が  $1 \sim 30\%$ 、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int l(x)dx)$  が  $1 \sim 50\%$ 、かつ  $[1.0, 4.0]$  において、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int l(x)dx)$  が  $40\%$  以上を満たすキャリア付銅箔。

## 明 細 書

発明の名称：

キャリア付銅箔、キャリア付銅箔の製造方法、プリント配線板、プリント回路板及び銅張積層板

### 技術分野

- [0001] 本発明は、キャリア付銅箔、キャリア付銅箔の製造方法、プリント配線板、プリント回路板及び銅張積層板に関する。より詳細には、本発明はフィンパターン用途のプリント配線板の材料として使用されるキャリア付銅箔、キャリア付銅箔の製造方法、プリント配線板、プリント回路板及び銅張積層板に関する。
- [0002] プリント配線板はここ半世紀に亘って大きな進展を遂げ、今日ではほぼすべての電子機器に使用されるまでに至っている。近年の電子機器の小型化、高性能化ニーズの増大に伴い、搭載部品の高密度実装化や信号の高周波化が進展し、プリント配線板に対して導体パターンの微細化（ファインピッチ化）や高周波対応等が求められており、特にプリント配線板上にICチップを載せる場合、 $L/S = 20/20$ 以下のファインピッチ化が求められている。
- [0003] プリント配線板は、まず、銅箔とガラスエポキシ基板、BT樹脂、ポリイミドフィルムなどを主とする絶縁基板を貼り合わせた銅張積層板として製造される。貼り合わせは、絶縁基板と銅箔を重ね合わせて加熱加圧させて形成する方法（ラミネート法）、または、絶縁基板材料の前駆体であるワニスに銅箔の被覆層を有する面に塗布し、加熱・硬化する方法（キャスト法）が用いられる。
- [0004] ファインピッチ化に伴って銅張積層板に使用される銅箔の厚みも $9\mu\text{m}$ 、さらには $5\mu\text{m}$ 以下になるなど、箔厚が薄くなりつつある。ところが、箔厚が $9\mu\text{m}$ 以下になると前述のラミネート法やキャスト法で銅張積層板を形成するときのハンドリング性が極めて悪化する。そこで、厚みのある金

属箔をキャリアとして利用し、これに剥離層を介して極薄銅層を形成したキャリア付銅箔が登場している。極薄銅層の表面を絶縁基板に貼り合わせて熱圧着した後に、キャリアを剥離層を介して剥離するというのがキャリア付銅箔の一般的な使用方法である。

[0005] キャリア付銅箔に関する技術として、例えば特許文献1には、キャリアの表面に、拡散防止層、剥離層、電気銅めっきをこの順番に形成し、剥離層としてCrまたはCr水和酸化物層を、拡散防止層としてNi、Co、Fe、Cr、Mo、Ta、Cu、Al、Pの単体または合金を用いることで加熱プレス後の良好な剥離性を保持する方法が開示されている。

[0006] また、剥離層としてCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、Pまたはこれらの合金またはこれらの水和物で形成することが知られている。さらに、加熱プレス等の高温使用環境における剥離性の安定化を図る上で、剥離層の下地にNi、Feまたはこれらの合金層をもうけると効果的であることが特許文献2および3に記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-022406号公報

特許文献2：特開2010-006071号公報

特許文献3：特開2007-007937号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] キャリア付銅箔においては、絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離することは避けなければならない。一方、絶縁基板への積層工程後にはキャリアから極薄銅層が剥離できる必要がある。また、キャリア付銅箔においては、極薄銅層側の表面にピンホールが存在するのはプリント配線板の性能不良に繋がり好ましくない。

[0009] これらの点に関して、従来技術では十分な検討がなされておらず、未だ改

善の余地が残されている。そこで、本発明は、絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離しない一方で、絶縁基板への積層工程後には剥離可能なキャリア付銅箔を提供することを課題とする。本発明は更に、極薄銅層側表面におけるピンホールの発生が抑制されたキャリア付銅箔を提供することも課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明者は鋭意研究を重ねたところ、キャリアとして銅箔を使用し、中間層を極薄銅層とキャリアとの間に形成し、この中間層を銅箔キャリア上から順にニッケル及びクロメートで構成すること、ニッケル及びクロムの付着量を制御すること、及び、中間層／極薄銅層間で剥離させたときの中間層表面部分のクロム及びニッケル原子濃度を制御することが極めて効果的であることを見出した。また、極薄銅層に絶縁基板を熱圧着させ、キャリアを極薄銅層から剥離させたときの、中間層表面部分のクロム及びニッケル原子濃度を制御することも同様に極めて効果的であることを見出した。

[0011] 本発明は上記知見を基礎として完成したものであり、一側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された中間層と、中間層上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔であって、

前記中間層は、前記銅箔キャリア上にニッケル及びクロメートがこの順で積層されて構成されており、

ニッケルの付着量が $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、クロムの付着量が $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、

前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向（ $x$ ：単位 $\text{nm}$ ）のクロムの原子濃度（％）を $f(x)$ とし、ニッケルの原子濃度（％）を $g(x)$ とし、銅の原子濃度（％）を $h(x)$ とし、酸素の合計原子濃度（％）を $i(x)$ とし、炭素の原子濃度（％）を $j(x)$ とし、その他の原子濃度（％）を $k(x)$ とすると、

前記中間層表面からの深さ方向分析の区間 $[0, 1.0]$ において、 $\int f(x)$

$dx/(\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が1～30%、 $\int g(x)dx/(\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が1～50%、かつ[1.0、4.0]において、 $\int g(x)dx/(\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が40%以上を満たすキャリア付銅箔である。

[0012] 本発明に係るキャリア付銅箔の一実施形態においては、前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる前記中間層表面からの深さ方向分析の区間[0、1.0]において、 $\int f(x)dx/(\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が2～25%を満たす。

[0013] 本発明に係るキャリア付銅箔の別の実施形態においては、前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる前記中間層表面からの深さ方向分析の区間[1.0、4.0]において、 $\int h(x)dx/(\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が1～30%を満たす。

[0014] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の実施形態においては、前記中間層のXPSにより検出されたクロムの2P3／2軌道の束縛エネルギーが576～580 eVの範囲内である。

[0015] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の実施形態においては、前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力：20 kgf/cm<sup>2</sup>、220℃×2時間の条件化で熱圧着させ、前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向(x：単位nm)のクロムの原子濃度(%)をf(x)とし、ニッケルの原子濃度(%)をg(x)とし、銅の原子濃度(%)をh(x)とし、酸素の合計原子濃度(%)をi(x)とし、炭素の原子濃度(%)をj(x)とし、その他の原子濃度(%)をk(x)とすると、

前記中間層表面からの深さ方向分析の区間[0、1.0]において、 $\int f(x)dx/(\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が0.5～30%、 $\int g(x)dx/(\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が1～50%、かつ[1.0、4.0]において、 $\int g(x)dx/(\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$

)dx)が40%以上を満たす。

[0016] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力：20kgf/cm<sup>2</sup>、220℃×2時間の条件化で熱圧着させ、前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる前記中間層表面からの深さ方向分析の区間[0、1.0]において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が1～25%を満たす。

[0017] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力：20kgf/cm<sup>2</sup>、220℃×2時間の条件化で熱圧着させ、前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる前記中間層表面からの深さ方向分析の区間[1.0、4.0]において、 $\int h(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が2～40%を満たす。

[0018] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記銅箔キャリアが電解銅箔または圧延銅箔で形成されている。

[0019] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記極薄銅層表面に粗化处理層を有する。

[0020] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記粗化处理層が、銅、ニッケル、コバルト及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか1種以上を含む合金からなる層である。

[0021] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記粗化处理層の表面に、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種以上の層を有する。

[0022] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記極薄銅層の表面に、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種以上の層を有する。

[0023] 本発明は別の一側面において、銅箔キャリア上に、ニッケルめっきを形成した後、電解クロメートによりクロメート層を形成することで中間層を形成

する工程と、前記中間層上に電解めっきにより極薄銅層を形成する工程とを含むキャリア付銅箔の製造方法である。

[0024] 本発明は更に別の一側面において、銅箔キャリア上に、ニッケルめっきを形成した後、電解クロメートによりクロメート層を形成することで中間層を形成する工程と、前記中間層上に電解めっきにより極薄銅層を形成する工程と、前記極薄銅層上に粗化处理層を形成する工程とを含むキャリア付銅箔の製造方法である。

[0025] 本発明は更に更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント配線板である。

[0026] 本発明は更に更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント回路板である。

[0027] 本発明は更に更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔を用いて製造した銅張積層板である。

### 発明の効果

[0028] 本発明に係るキャリア付銅箔は、絶縁基板への積層工程前にはキャリアと極薄銅層との密着力が高い一方で、絶縁基板への積層工程後にはキャリアと極薄銅層との密着性が低下し、キャリア／極薄銅層界面で容易に剥離でき、且つ、極薄銅層側表面におけるピンホールの発生を良好に抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0029] [図1]実施例2の基板貼り合わせ前の中間層表面の深さ方向のX P Sデプスプロファイルである。

[図2]比較例3の基板貼り合わせ前の中間層表面の深さ方向のX P Sデプスプロファイルである。

[図3]実施例2の基板貼り合わせ前の極薄銅層表面の深さ方向のX P Sデプスプロファイルである。

### 発明を実施するための形態

[0030] <1. キャリア>



本発明に用いることのできるキャリアとしては銅箔を使用する。キャリアは典型的には圧延銅箔や電解銅箔の形態で提供される。一般的には、電解銅箔は硫酸銅めっき浴からチタンやステンレスのドラム上に銅を電解析出して製造され、圧延銅箔は圧延ロールによる塑性加工と熱処理を繰り返して製造される。銅箔の材料としてはタフピッチ銅や無酸素銅といった高純度の銅の他、例えばSn入り銅、Ag入り銅、Cr、Zr又はMg等を添加した銅合金、Ni及びSi等を添加したコルソン系銅合金のような銅合金も使用可能である。なお、本明細書において用語「銅箔」を単独で用いたときには銅合金箔も含むものとする。

[0031] 本発明に用いることのできるキャリアの厚さについても特に制限はないが、キャリアとしての役目を果たす上で適した厚さに適宜調節すればよく、例えば12 $\mu$ m以上とすることができる。但し、厚すぎると生産コストが高くなるので一般には35 $\mu$ m以下とするのが好ましい。従って、キャリアの厚みは典型的には12~70 $\mu$ mであり、より典型的には18~35 $\mu$ mである。

[0032] <2. 中間層>

銅箔キャリア上には中間層を設ける。中間層は、銅箔キャリア上にニッケル及びクロメートがこの順で積層されて構成されている。ニッケルと銅との接着力はクロムと銅の接着力よりも高いので、極薄銅層を剥離する際に、極薄銅層とクロメートとの界面で剥離するようになる。また、中間層のニッケルにはキャリアから銅成分が極薄銅層へと拡散していくのを防ぐバリア効果が期待される。

また、中間層にクロムめっきではなくクロメートを形成している。クロムめっきは表面に緻密なクロム酸化物層を形成するため、電気めっきで極薄銅箔を形成する際に電気抵抗が上昇し、ピンホールが発生しやすくなる。クロメートを形成した表面は、クロムめっきとくらべ緻密ではないクロム酸化物層が形成されるため、極薄銅箔を電気めっきで形成する際の抵抗になりにくく、ピンホールを減少させることができる。

キャリアとして電解銅箔を使用する場合には、ピンホールを減少させる観点からシャイニー面に中間層を設けることが好ましい。

[0033] 中間層のうちクロメート層は極薄銅層の界面に薄く存在することが、絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離しない一方で、絶縁基板への積層工程後にはキャリアから極薄銅層が剥離可能であるという特性を得る上で好ましい。ニッケル層を設けずにクロメート層をキャリアと極薄銅層の境界に存在させた場合は、剥離性はほとんど向上しないし、クロメート層がなくニッケル層と極薄銅層を直接積層した場合はニッケル層におけるニッケル量に応じて剥離強度が強すぎたり弱すぎたりして適切な剥離強度は得られない。

[0034] また、クロメート層がキャリアとニッケル層の境界に存在すると、極薄銅層の剥離時に中間層も付随して剥離されてしまう、すなわちキャリアと中間層の間で剥離が生じてしまうので好ましくない。このような状況は、キャリアとの界面にクロメート層を設けた場合のみならず、極薄銅層との界面にクロメート層を設けたとしてもクロム量が多すぎると生じ得る。これは、銅とニッケルは固溶しやすいので、これらが接触していると相互拡散によって接着力が高くなり剥離しにくくなる一方で、クロムと銅は固溶しにくく、相互拡散が生じにくいので、クロムと銅の界面では接着力が弱く、剥離しやすいことが原因と考えられる。また、中間層のニッケル量が不足している場合、キャリアと極薄銅層の間には微量のクロムしか存在しないので両者が密着して剥がれにくくなる。

[0035] 中間層のニッケルは、例えば電気めっき、無電解めっき及び浸漬めっきのような湿式めっき、或いはスパッタリング、CVD及びPDVのような乾式めっきにより形成することができる。コストの観点から電気めっきが好ましい。

また、クロメートは、例えば電解クロメートや浸漬クロメート等で形成することができるが、クロム濃度を高くすることができ、銅箔キャリアからの極薄銅層の剥離強度が良好となるため、電解クロメートで形成するのが好ま

しい。

[0036] 中間層において、ニッケルの付着量は $100\sim40000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、クロムの付着量は $5\sim100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。ニッケル量が増えるにつれてピンホールの量が多くなる傾向にあるが、この範囲であればピンホールの数も抑制される。極薄銅層をムラなく均一に剥離する観点、及び、ピンホールを抑制する観点からは、ニッケル付着量は $300\sim10000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、 $500\sim3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることがより好ましく、クロム付着量は $10\sim50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、 $12\sim30\mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることがより好ましい。

[0037] <3. ストライクめっき>

中間層の上には極薄銅層を設ける。その前に極薄銅層のピンホールを低減させるために銅ーリン合金によるストライクめっきを行ってもよい。ストライクめっきにはピロリン酸銅めっき液などが挙げられる。

[0038] <4. 極薄銅層>

中間層の上には極薄銅層を設ける。極薄銅層は、硫酸銅、ピロリン酸銅、スルファミン酸銅、シアン化銅等の電解浴を利用した電気めっきにより形成することができ、一般的な電解銅箔で使用され、高電流密度での銅箔形成が可能であることから硫酸銅浴が好ましい。極薄銅層の厚みは特に制限はないが、一般的にはキャリアよりも薄く、例えば $12\mu\text{m}$ 以下である。典型的には $0.5\sim12\mu\text{m}$ であり、より典型的には $2\sim5\mu\text{m}$ である。

[0039] <5. 粗化处理>

極薄銅層の表面には、例えば絶縁基板との密着性を良好にすること等のために粗化处理を施すことで粗化处理層を設けてもよい。粗化处理は、例えば、銅又は銅合金で粗化粒子を形成することにより行うことができる。粗化处理は微細なものであっても良い。粗化处理層は、銅、ニッケル、コバルト及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか1種以上を含む合金からなる層であってもよい。また、粗化处理をした後、または粗化处理を行わずに、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金で二次粒子

や三次粒子及び／又は防錆層を形成し、さらにその表面にクロメート処理、シランカップリング処理などの処理を施してもよい。すなわち、粗化処理層の表面に、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種以上の層を形成してもよく、極薄銅層の表面に、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種以上の層を形成してもよい。

[0040] <6. キャリア付銅箔>

このようにして、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に形成された中間層と、中間層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔が製造される。キャリア付銅箔自体の使用方法は当業者に周知であるが、例えば極薄銅層の表面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、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の絶縁基板に貼り合わせて熱圧着後にキャリアを剥がすことで、銅張積層板を製造することができ、さらに当該銅張積層板の絶縁基板に接着した極薄銅層を目的とする導体パターンにエッチングし、最終的にプリント配線板又はプリント回路板を製造することができる。本発明に係るキャリア付銅箔の場合、剥離箇所は主として中間層と極薄銅層の界面である。

[0041] 本発明のキャリア付銅箔は、中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向（ $x$ ：単位nm）のクロムの原子濃度（%）を $f(x)$ とし、ニッケルの原子濃度（%）を $g(x)$ とし、銅の原子濃度（%）を $h(x)$ とし、酸素の合計原子濃度（%）を $i(x)$ とし、炭素の原子濃度（%）を $j(x)$ とし、その他の原子濃度（%）を $k(x)$ とすると、中間層表面からの深さ方向分析の区間 $[0, 1.0]$ において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が1～30%、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が1～50%、かつ $[1.0, 4.0]$ において、 $\int g(x)$

$dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が40%以上を満たす。

また、本発明のキャリア付銅箔は、中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる中間層表面からの深さ方向分析の区間[0、1.0]において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が2～25%を満たすのが好ましい。

また、本発明のキャリア付銅箔は、極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力： $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $220^\circ\text{C} \times 2$ 時間の条件化で熱圧着させ、中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向(x：単位nm)のクロムの原子濃度(%)をf(x)とし、ニッケルの原子濃度(%)をg(x)とし、銅の原子濃度(%)をh(x)とし、酸素の合計原子濃度(%)をi(x)とし、炭素の原子濃度(%)をj(x)とし、その他の原子濃度(%)をk(x)とすると、中間層表面からの深さ方向分析の区間[0、1.0]において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が0.5～30%、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が1～50%、かつ[1.0、4.0]において、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が40%以上を満たすのが好ましい。

また、本発明のキャリア付銅箔は、極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力： $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 $220^\circ\text{C} \times 2$ 時間の条件化で熱圧着させ、中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる中間層表面からの深さ方向分析の区間[0、1.0]において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が1～25%を満たすのが好ましい。

このように、本発明のキャリア付銅箔は、中間層／極薄銅層間で剥離させたときの中間層の最表面にクロムが一定量以上で存在し、且つ、ニッケルが最表面よりも内部で濃度が高くなっている。このため、極薄銅層側表面におけるピンホールの発生が良好に抑制される。また、熱圧着後のキャリア付銅箔においても、銅箔キャリアを極薄銅層から剥離させたときの中間層の最表

面にクロムが一定量以上で存在し、且つ、ニッケルが最表面よりも内部で濃度が高くなっている。このため、極薄銅層側表面におけるピンホールの発生が良好に抑制される。

[0042] 本発明のキャリア付銅箔は、中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる中間層表面からの深さ方向分析の区間 [1.0、4.0] において、 $\int h(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が1～30%を満たすことが好ましい。

また、本発明のキャリア付銅箔は、極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力：20kgf/cm<sup>2</sup>、220℃×2時間の条件化で熱圧着させ、中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる中間層表面からの深さ方向分析の区間 [1.0、4.0] において、 $\int h(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$  が2～40%を満たすのが好ましい。

このように、本発明のキャリア付銅箔は、中間層／極薄銅層間で剥離させたときの中間層の内部に銅が一定量以上で存在している。中間層中の銅濃度が高くなると、中間層／極薄銅層間の密着力が高くなる。そのため、ニッケル中の銅濃度を制御することにより剥離強度を制御できる。また、熱圧着後のキャリア付銅箔においても、銅箔キャリアを極薄銅層から剥離させたときの中間層の内部に銅が一定量以上で存在している。このため、熱圧着後の極端な剥離強度の低下を防止できるという効果がある。

ニッケルの電流密度を高く設定して単位時間あたりの電着速度を高めるほど、またキャリア銅箔の搬送速度を速くするほど、ニッケル層の密度が低下する。ニッケル層の密度が低下すると、キャリア銅箔の銅がニッケル層に拡散しやすくなり、ニッケル中の銅の濃度を制御することができる。また、クロメート処理での電流密度を高くし、キャリア銅箔の搬送速度を遅くするとクロムの濃度が高くなり、クロムの濃度を制御することができる。

[0043] また、本発明のキャリア付銅箔は、中間層のXPSにより検出されたクロムの2P3/2軌道の束縛エネルギーが576～580eVの範囲内であるのが好ましい。このような構成によれば、中間層に存在するクロムが金属ク

ロムでなくクロム酸化物となり、極薄銅層側表面におけるピンホールの発生をより良好に抑制することができる。

## 実施例

[0044] 以下に、本発明の実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0045] 1. キャリア付銅箔の製造

銅箔キャリアとして、厚さ $35\mu\text{m}$ の長尺の電解銅箔（JX日鉱日石金属社製JTC）及び厚さ $33\mu\text{m}$ の圧延銅箔（JX日鉱日石金属社製C110）を用意した。この銅箔のシャイニー面に対して、以下の条件でロール・トウ・ロール型の連続ラインでキャリア表面及び極薄銅層側について順に以下の条件で表1及び2に記載の中間層形成処理を行った。キャリア表面側と極薄銅層側との処理工程の間には、水洗及び酸洗を行った。

[0046] ・Niめっき

硫酸ニッケル： $250\sim 300\text{g/L}$

塩化ニッケル： $35\sim 45\text{g/L}$

酢酸ニッケル： $10\sim 20\text{g/L}$

クエン酸三ナトリウム： $15\sim 30\text{g/L}$

光沢剤：サッカリン、ブチンジオール等

ドデシル硫酸ナトリウム： $30\sim 100\text{ppm}$

pH： $4\sim 6$

浴温： $50\sim 70^\circ\text{C}$

電流密度： $3\sim 15\text{A/dm}^2$

[0047] ・Crめっき

液組成：無水クロム酸 $200\sim 400\text{g/L}$ 、硫酸 $1.5\sim 4\text{g/L}$

pH： $1\sim 4$

液温： $45\sim 60^\circ\text{C}$

電流密度： $10\sim 40\text{A/dm}^2$

[0048] ・浸漬クロメート処理

液組成 (1) : 重クロム酸カリウム 1~10 g/L、亜鉛 0~5 g/L

液組成 (2) : 無水クロム酸 1~10 g/L

pH : 3~4

液温 : 50~60℃

浸漬時間 : 1~20秒

[0049] ・電解クロメート処理

液組成 (1) : 重クロム酸カリウム 1~10 g/L、亜鉛 0~5 g/L

液組成 (2) : 無水クロム酸 1~10 g/L

pH : 3~4

液温 : 50~60℃

電流密度 : 0.1~2.6 A/dm<sup>2</sup>

クーロン量 : 0.5~30 As/dm<sup>2</sup>

[0050] 引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、中間層の上に厚さ 35 μm の極薄銅層を以下の条件で電気めっきすることにより形成し、キャリア付銅箔を作製した。なお、実施例 1~3、5、7、11、13~15 については、極薄銅層の厚みが 1、2、3、5、12 μm であるキャリア付銅箔もそれぞれ作製した。

・極薄銅層

銅濃度 : 30~120 g/L

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度 : 20~120 g/L

電解液温度 : 20~80℃

電流密度 : 10~100 A/dm<sup>2</sup>

[0051] なお、実施例 2、3、7、11 については極薄銅層の表面に以下の粗化処理、防錆処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

・粗化処理

Cu : 10~20 g/L

Co : 1~10 g/L



Ni : 1~10 g/L

pH : 1~4

温度 : 40~50°C

電流密度Dk : 20~30 A/dm<sup>2</sup>

時間 : 1~5 秒

Cu付着量 : 15~40 mg/dm<sup>2</sup>

Co付着量 : 100~3000 μg/dm<sup>2</sup>

Ni付着量 : 100~1000 μg/dm<sup>2</sup>

・防錆処理

Zn : 0~20 g/L

Ni : 0~5 g/L

pH : 3.5

温度 : 40°C

電流密度Dk : 0~1.7 A/dm<sup>2</sup>

時間 : 1 秒

Zn付着量 : 5~250 μg/dm<sup>2</sup>

Ni付着量 : 5~300 μg/dm<sup>2</sup>

・クロメート処理

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

(Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>或いはCrO<sub>3</sub>) : 2~10 g/L

NaOH或いはKOH : 10~50 g/L

ZnO或いはZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O : 0.05~10 g/L

pH : 7~13

浴温 : 20~80°C

電流密度 0.05~5 A/dm<sup>2</sup>

時間 : 5~30 秒

Cr付着量 : 10~150 μg/dm<sup>2</sup>

・シランカップリング処理

ビニルトリエトキシシラン水溶液

(ビニルトリエトキシシラン濃度：0.1～1.4 wt%)

pH：4～5

時間：5～30秒

[0052] 2. キャリア付銅箔の各種評価

上記のようにして得られたキャリア付銅箔について、以下の方法で各種の評価を実施した。結果を表1及び2に示す。

[0053] <付着量の測定>

ニッケル付着量はサンプルを濃度20質量%の硝酸で溶解してICP発光分析によって測定し、クロム付着量はサンプルを濃度7質量%の塩酸にて溶解して、原子吸光法により定量分析を行うことで測定した。

[0054] <XPS分析>

キャリア付銅箔の極薄銅層側を絶縁基板上に貼り合わせて、20kgf/cm<sup>2</sup>、220℃×2時間の条件下で圧着を行った後、銅箔キャリアを極薄銅層から引き剥がした。続いて、露出した中間層表面をXPS測定し、デプスプロファイルを作成した。XPSの稼働条件を以下に示す。

- ・装置：XPS測定装置（アルバックファイ社、型式5600MC）
- ・到達真空度： $3.8 \times 10^{-7}$  Pa
- ・X線：単色AlK $\alpha$ または非単色MgK $\alpha$ 、エックス線出力300W、検出面積800 $\mu$ m $\phi$ 、試料と検出器のなす角度45°
- ・イオン線：イオン種Ar<sup>+</sup>、加速電圧3kV、掃引面積3mm×3mm、スパッタリングレート2.8nm/min（SiO<sub>2</sub>換算）

また、上記熱圧着前のキャリア付銅箔についても、銅箔キャリアを極薄銅層から引き剥がし、露出した銅箔キャリア表面をXPS測定し、デプスプロファイルを作成した。

なお、中間層と極薄銅層との間で剥離したかどうかは、中間層側同様に極薄銅層側のデプスプロファイルを作成することによって確認することができる。図3のように極薄銅箔側には、中間層側の構成元素であるニッケルとク

ロムはほとんど検出されない。極薄銅層側表面のニッケルおよびクロムの原子濃度が各々5 at %以下の場合、中間層と極薄銅層との間で剥離していると判定した。

また、XPSによって中間層のクロムの2P<sub>3/2</sub>軌道の束縛エネルギーを検出した。

[0055] <ピンホール>

民生用の写真用バックライトを光源にして、目視でピンホールの数を測定した。

[0056] <剥離強度>

キャリア付銅箔の極薄銅層側を絶縁基板上に貼り合わせて、大気中、20 kgf/cm<sup>2</sup>、220°C×2時間の条件下で圧着を行った後、剥離強度は、ロードセルにて銅箔キャリア側を引っ張り、180°剥離法（JIS C 6471 8.1）に準拠して測定した。また、絶縁基板上に貼り合わせる前のキャリア付銅箔も同様に剥離強度を測定しておいた。

[0057]

[表1]

実施例	中間層形成方法 キャリア表面/極薄銅側	キャリア 基材	付着量		Cr 2p <sub>3/2</sub> 軌道の 束縛エネルギー $\Gamma$ - $\Gamma$ (eV)	XPS分析						キャリア/極薄銅層 剥離強度 (N/m)				
			Ni	Cr		中間層側 (基板貼り合せ前)			中間層側 (基板貼り合せ後)			ピンホール (個/dm <sup>2</sup> )	基板貼り 合せ前	基板貼り 合せ後		
						表面深さ X=0~1.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	表面深さ X=1.0~4.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	表面深さ X=0~1.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	表面深さ X=1.0~4.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	Cr (%)	Ni (%)				Cu (%)	Cr (%)
			( $\mu$ g/dm <sup>2</sup> )			Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)		
1	Niめっき/浸漬クロメート	電解銅箔	8900	6	576	1.2	29.3	58.0	4.6	0.7	28.6	58.1	8.4	0.6	53.8	
2	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	9000	35	577	12.7	20.8	58.7	2.0	9.5	19.3	58.1	7.2	3.9	1.8	
3	Niめっき/浸漬クロメート	圧延銅箔	1020	7	576	2.1	30.1	58.2	10.4	1.0	28.4	58.6	22.5	2.8	58.3	
4	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	480	12	577	5.2	30.0	50.2	21.5	1.4	28.0	48.2	35.2	8.7	48.2	
5	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	130	11	577	10.2	14.2	50.2	28.3	4.2	10.3	48.2	38.9	2	14.2	78.6
6	Niめっき/電解クロメート	圧延銅箔	1003	15	578	8.2	38.3	68.3	11.2	2.8	32.0	64.9	18.2	4.5	14.2	
7	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	39800	34	578	12.7	25.1	58.2	1.0	8.3	22.0	56.9	2.8	1.0	0.6	
8	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	15000	37	577	13.0	22.5	57.2	1.8	9.2	21.0	56.1	4.6	2	0.9	
9	Niめっき/電解クロメート	圧延銅箔	3200	62	577	28.0	10.2	52.4	5.2	25.3	13.2	56.2	10.2	4.1	2.6	
10	Niめっき/電解クロメート	圧延銅箔	39000	28	577	8.3	35.0	59.3	1.1	5.2	38.2	60.2	2.1	1.0	0.8	
11	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	1025	64	578	28.2	3.0	42.7	10.3	24.1	5.6	46.2	20.1	4.9	4.8	
12	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	1050	27	577	10.5	7.3	42.0	10.5	7.3	10.5	45.0	19.3	2	4.1	
13	Niめっき/電解クロメート	圧延銅箔	820	14	576	9.2	29.3	48.5	19.3	2.5	25.6	47.2	29.0	2	17.3	
14	Niめっき/浸漬クロメート	電解銅箔	1010	8	576	1.3	25.2	47.2	19.0	0.8	26.5	51.2	25.2	4.3	55.3	
15	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	820	92	576	21.0	24.8	47.2	13.2	23.2	27.3	50.2	28.7	1.3	0.8	

[0058] [表2]

比較例	中間層形成方法 キャリア表面/極薄銅側	キャリア 基材	付着量		XPS分析												キャリア/極薄銅層 剥離強度 (N/m)	
			Ni ( $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ )	Cr ( $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ )	Cr 2p <sub>3/2</sub> 軌 道の 束縛エネルギー (eV)	中間層側 (基板貼り合せ前)				中間層側 (基板貼り合せ後)				ピンホール (個/ $\text{dm}^2$ )	基板貼り 合せ前	基板貼り 合せ後		
						表面深さ X=	表面深さ X=	表面深さ X=	表面深さ X=	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	Cr (%)				Ni (%)	Cu (%)
			0~1.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	1.0~4.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	0~1.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	1.0~4.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	0~1.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	1.0~4.0nm (SiO <sub>2</sub> 換算)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)				
1	なし	電解銅箔	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	強	強	
2	なし	圧延銅箔	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	強	強	
3	Niめっき	電解銅箔	8900	0	—	—	84.3	5.5	—	—	—	—	—	—	—	1.5	強	
4	Niめっき	圧延銅箔	89	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	強	強	
5	電解クロメート	電解銅箔	0	34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	強	強	
6	浸漬クロメート	電解銅箔	0	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	強	強	
7	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	42000	35	578	12.7	25.0	59.0	0.1	9.9	24.1	59.9	0.5	100以上	0.0	0.0	0.0	
8	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	730	3	577	0.7	33.2	52.0	12.5	—	—	—	—	—	—	強	強	
9	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	97	18	577	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	強	強	
10	Niめっき/浸漬クロメート	電解銅箔	1200	4	576	0.8	41.0	58.0	10.5	—	—	—	—	—	—	6.9	強	
11	Crめっき	圧延銅箔	0	83	574	32.0	0.0	0.0	45.2	30.4	0.0	0.0	55.0	100以上	3.7	3.0	3.0	
12	Crめっき	電解銅箔	0	125	574	40.2	0.0	0.0	40.2	38.5	0.0	0.0	52.4	100以上	3.4	2.8	2.8	
13	Niめっき/Crめっき	電解銅箔	9000	500	574	45.2	10.4	25.0	0.1	40.3	12.3	26.0	1.2	100以上	1.0	0.7	0.7	
14	Niめっき/浸漬クロメート	圧延銅箔	43000	8	576	1.2	52.1	83.5	0.2	0.6	50.9	83.0	0.9	100以上	0.0	0.0	0.0	
15	Niめっき/電解クロメート	電解銅箔	980	118	576	20.2	30.2	68.2	0.4	16.3	28.3	66.9	1.0	100以上	0.0	0.0	0.0	

—: 剥離不可のため、データなし  
強: 極薄銅層/キャリア間の剥離不可

## [0059] (評価結果)

実施例 1～15 は、いずれもピンホールが良好に抑制されており、さらに良好な剥離強度を示した。なお、実施例 1～3、5、7、11、13～15 のそれぞれについて作製した極薄銅層の厚みが 1、2、3、5、12  $\mu\text{m}$  であるキャリア付銅箔も、極薄銅層の厚みが 35  $\mu\text{m}$  の場合と同じ結果となり、いずれもピンホールが良好に抑制されており、さらに良好な剥離強度を示した。

比較例 1 及び 2 は、中間層を形成しておらず、ニッケルとクロムの付着量が少なかったため、熱圧着前でも極薄銅層からキャリアを剥離することができなかった。

比較例 4、5、6、9 は、ニッケルの付着量が少なかったため、熱圧着前でも極薄銅層からキャリアを剥離することができなかった。

比較例 3、8、10 は、クロムの付着量が少なかったため、基板との貼り合わせ後にキャリアを剥離することができなくなった。

比較例 7 は、ニッケルの付着量が多すぎたため、極薄銅層のピンホールが増え、剥離強度が低くなり過ぎた。

比較例 11～13 は、クロメートの代わりにクロムめっきを用いたため、ピンホールが多く発生した。

比較例 14 は、キャリアに形成された中間層表面のニッケルの濃度が高かったため、ピンホールが多くなり、剥離強度が低くなり過ぎた。

比較例 15 は、クロムの付着量が多かったため、極薄銅層のピンホールが多発し、剥離強度が低くなり過ぎた。

図 1 及び図 2 に、それぞれ、実施例 2 及び比較例 3 の基板貼り合わせ前の中間層表面の深さ方向の XPS デプスプロファイルを示す。図 3 に実施例 2 の基板貼り合わせ前の極薄銅層表面の深さ方向の XPS デプスプロファイルを示す。

なお、極薄銅層をキャリアから剥離することができた実施例、比較例については、いずれも中間層と極薄銅層との間で剥離していた。

## 請求の範囲

[請求項1]

銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された中間層と、中間層上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔であって、

前記中間層は、前記銅箔キャリア上にニッケル及びクロメートがこの順で積層されて構成されており、

ニッケルの付着量が $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、クロムの付着量が $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、

前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向（ $x$ ：単位nm）のクロムの原子濃度（%）を $f(x)$ とし、ニッケルの原子濃度（%）を $g(x)$ とし、銅の原子濃度（%）を $h(x)$ とし、酸素の合計原子濃度（%）を $i(x)$ とし、炭素の原子濃度（%）を $j(x)$ とし、その他の原子濃度（%）を $k(x)$ とすると、

前記中間層表面からの深さ方向分析の区間 $[0, 1.0]$ において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が $1 \sim 30\%$ 、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が $1 \sim 50\%$ 、かつ $[1.0, 4.0]$ において、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が $40\%$ 以上を満たすキャリア付銅箔。

[請求項2]

前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる前記中間層表面からの深さ方向分析の区間 $[0, 1.0]$ において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が $2 \sim 25\%$ を満たす請求項1に記載のキャリア付銅箔。

[請求項3]

前記中間層／極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる前記中間層表面からの深さ方向分析の区間 $[1.0, 4.0]$ において、 $\int h(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が $1 \sim 30\%$ を満たす請求項1又は2に記載のキャリア付銅箔

。

[請求項4] 前記中間層のXPSにより検出されたクロムの2P<sub>3</sub>/2軌道の束縛エネルギーが576～580 eVの範囲内である請求項1～3のいずれかに記載のキャリア付銅箔。

[請求項5] 前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力：20 kgf/cm<sup>2</sup>、220℃×2時間の条件化で熱圧着させ、前記中間層/極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向（x：単位nm）のクロムの原子濃度（%）をf(x)とし、ニッケルの原子濃度（%）をg(x)とし、銅の原子濃度（%）をh(x)とし、酸素の合計原子濃度（%）をi(x)とし、炭素の原子濃度（%）をj(x)とし、その他の原子濃度（%）をk(x)とすると、

前記中間層表面からの深さ方向分析の区間[0、1.0]において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が0.5～30%、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が1～50%、かつ[1.0、4.0]において、 $\int g(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が40%以上を満たす請求項1～4のいずれかに記載のキャリア付銅箔。

[請求項6] 前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力：20 kgf/cm<sup>2</sup>、220℃×2時間の条件化で熱圧着させ、前記中間層/極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる前記中間層表面からの深さ方向分析の区間[0、1.0]において、 $\int f(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx)$ が1～25%を満たす請求項1～5のいずれかに記載のキャリア付銅箔。

[請求項7] 前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力：20 kgf/cm<sup>2</sup>、220℃×2時間の条件化で熱圧着させ、前記中間層/極薄銅層間で剥離させたとき、XPSによる前記中間層表面からの深さ方向分析の区間[1.0、4.0]において、 $\int h(x)dx / (\int f(x)dx + \int g(x)dx + \int$



$h(x)dx + \int i(x)dx + \int j(x)dx + \int k(x)dx$ が2～40%を満たす請求項1～6のいずれかに記載のキャリア付銅箔。

[請求項8] 前記銅箔キャリアが電解銅箔または圧延銅箔で形成されている請求項1～7のいずれかに記載のキャリア付銅箔。

[請求項9] 前記極薄銅層表面に粗化处理層を有する請求項1～8のいずれかに記載のキャリア付銅箔。

[請求項10] 前記粗化处理層が、銅、ニッケル、コバルト及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか1種以上を含む合金からなる層である請求項9に記載のキャリア付銅箔。

[請求項11] 前記粗化处理層の表面に、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種以上の層を有する請求項9又は10に記載のキャリア付銅箔。

[請求項12] 前記極薄銅層の表面に、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種以上の層を有する請求項1～8のいずれかに記載のキャリア付銅箔。

[請求項13] 銅箔キャリア上に、ニッケルめっきを形成した後、電解クロメートによりクロメート層を形成することで中間層を形成する工程と、前記中間層上に電解めっきにより極薄銅層を形成する工程とを含むキャリア付銅箔の製造方法。

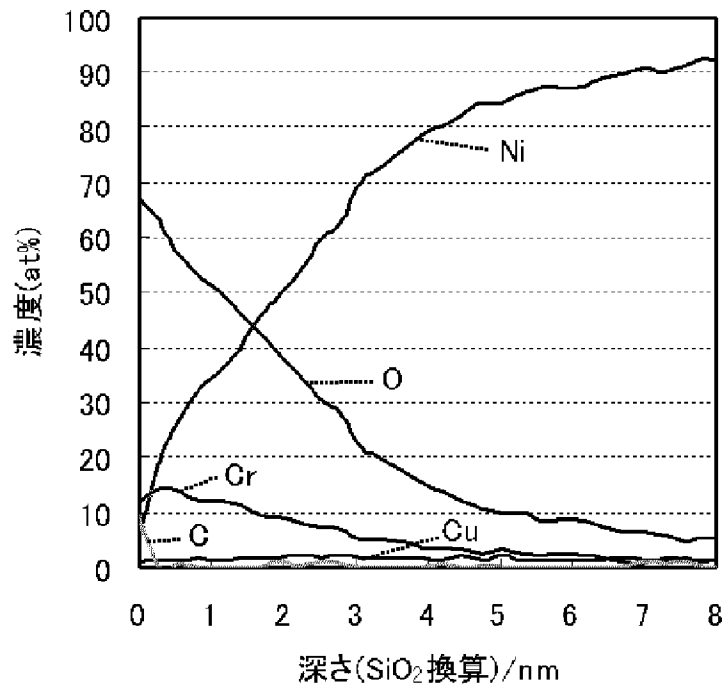
[請求項14] 銅箔キャリア上に、ニッケルめっきを形成した後、電解クロメートによりクロメート層を形成することで中間層を形成する工程と、前記中間層上に電解めっきにより極薄銅層を形成する工程と、前記極薄銅層上に粗化处理層を形成する工程とを含むキャリア付銅箔の製造方法。

[請求項15] 請求項1～12のいずれかに記載のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント配線板。

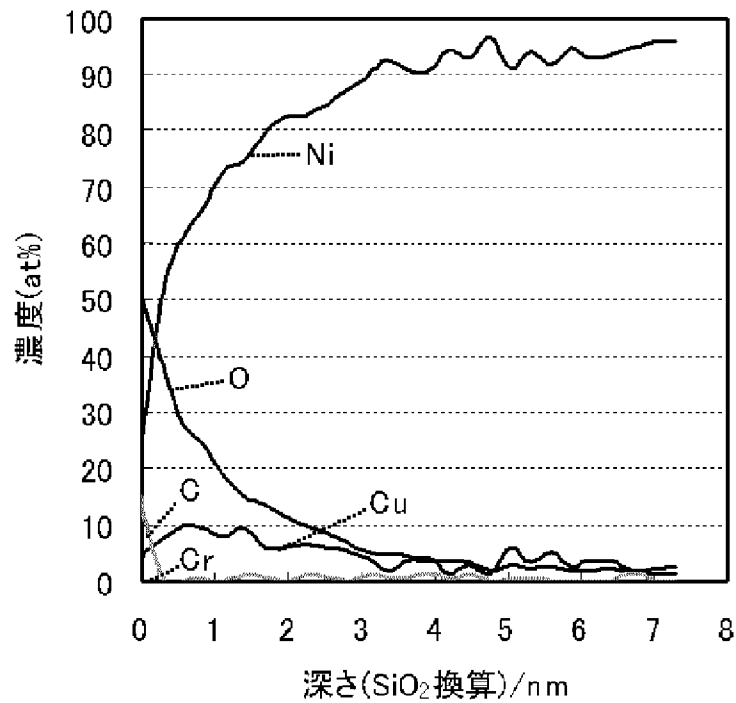
[請求項16] 請求項1～12のいずれかに記載のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント回路板。

[請求項17] 請求項1～12のいずれかに記載のキャリア付銅箔を用いて製造した銅張積層板。

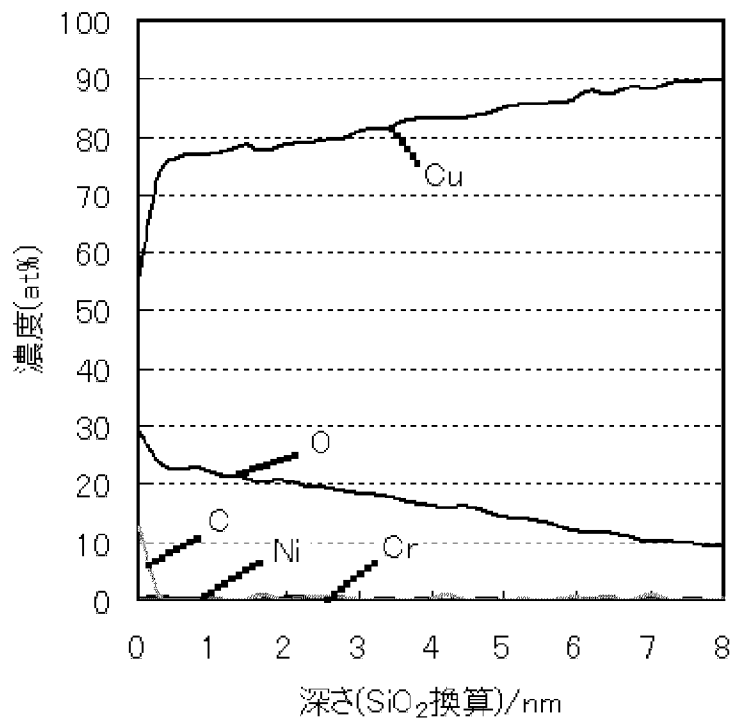
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/083722

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C25D1/04(2006.01) i, C25D7/06(2006.01) i, H05K1/09(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, C25D7/06, H05K1/09

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
E, X	WO 2013/031913 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013) (Family: none)	1-17
A	JP 2005-76091 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005) & EP 1511366 A2 & US 2005/0048306 A1 & KR 10-2005-0025277 A & CN 1599513 A & CN 101662892 A	1-17

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  
03 April, 2013 (03.04.13)

Date of mailing of the international search report  
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083722

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 2004-169181 A (Furukawa Techno-Research Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004) & KR 10-2004-0038761 A & EP 1420621 A1 & CN 1498749 A & US 2004/0121178 A1 & JP 2006-207032 A & JP 2010-100942 A & TWB 00I338543	1-17
A	JP 2002-292788 A (Nippon Den kai Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002) (Family: none)	1-17
A	JP 57-20347 A (Nippon Den kai Ltd.), 02 February 1982 (02.02.1982) (Family: none)	1-17
A	US 454381 A (ALEXANDER CARL REINFELD), 16 June 1891 (16.06.1891) (Family: none)	1-17

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, C25D7/06(2006.01)i, H05K1/09(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, C25D7/06, H05K1/09

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
E, X	WO 2013/031913 A1（J X日鉱日石金属株式会社）2013.03.07,（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2005-76091 A（古河サーキットフイル株式会社）2005.03.24, & EP 1511366 A2 & US 2005/0048306 A1 & KR 10-2005-0025277 A & CN 1599513 A & CN 101662892 A	1-17

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー                  「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                  「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献                  「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 03.04.2013	国際調査報告の発送日 16.04.2013
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100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 瀧口 博史 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
A	JP 2004-169181 A (古河テクノリサーチ株式会社) 2004. 06. 17, & KR 10-2004-0038761 A & EP 1420621 A1 & CN 1498749 A & US 2004/0121178 A1 & JP 2006-207032 A & JP 2010-100942 A & TWB 00I338543	1-17
A	JP 2002-292788 A (日本電解株式会社) 2002. 10. 09, (ファミリーなし)	1-17
A	JP 57-20347 A (日本電解株式会社) 1982. 02. 02, (ファミリーなし)	1-17
A	US 454381 A (ALEXANDER CARL REINFELD) 1891. 06. 16, (ファミリーなし)	1-17