(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
2025年3月20日(20.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/057749 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *C23C 18/20* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/030862

(22) 国際出願日： 2024年8月29日(29.08.2024)

(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 2023-147907 2023年9月12日(12.09.2023) JP

(71) 出願人:東洋鋼鈑株式会社(**TOYO KOHAN CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1418260 東京都品川区東五反田二丁目１８番１号 Tokyo (JP).

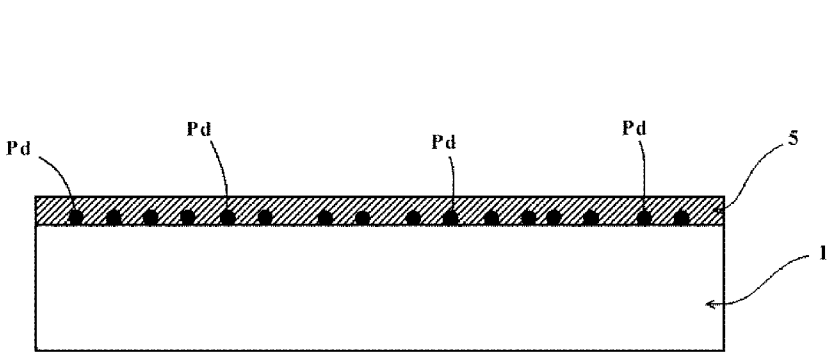
(72) 発明者: 佐々木 真利江 (**SASAKI Marie**); 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１ 東洋鋼鈑株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉田 隆広 (**YOSHIDA Takahiro**); 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１ 東洋鋼鈑株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 南部 光司(**NANBU Kouji**); 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１ 東洋鋼鈑株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 畠田 貴文(**HATAKEDA Takafumi**); 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１ 東洋鋼鈑株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太田特許事務所 (**OHTA PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒1640012 東京都中野区本町１丁目２３－９ＮＩＤビル６Ｆ 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,

(54) **Title:** COPPER-CLAD LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 銅張積層体及びその製造方法



(57) **Abstract:** [Problem] To provide: a copper-clad laminate that, while suppressing transmission losses, can realize a high adhesion strength between a low dielectric resin film and an electroless copper plating layer; and a method for producing this copper-clad laminate. [Solution] A copper-clad laminate according to the present invention characteristically comprises: a low dielectric resin film that at a frequency of 10 GHz has a dielectric constant of less than 3.2 and a dielectric loss tangent of 0.008 or less; and an electroless copper plating layer that is directly laminated on at least one surface of the low dielectric resin film.

(57) 要約：伝送損失を抑制しつつ低誘電樹脂フィルムと無電解銅めっき層との間で高い密着力を実現可能な銅張積層体及びその製造方法を提供する。【課題】【解決手段】本発明による銅張積層体の１つは、周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２未満、且つ誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルムと、前記低誘電樹脂フィルムの少なくとも一方の面に対して直接積層された無電解銅めっき層と、を含むことを特徴とする。

WO 2025/057749 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 ： 銅張積層体及びその製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、通信機器などに搭載されるフレキシブル回路基板用の銅張積層体及びその製造方法、並びにその銅張積層体によるフレキシブル回路基板に関する。

背景技術

[0002]　近年における電子機器の小型化・高性能化は目覚ましく、例えば携帯電話や無線ＬＡＮなど電波を用いた通信機器の発達が大きく寄与している。

特に昨今ではＩｏＴによるビッグデータに代表される情報の大容量化に伴い、電子機器間における通信信号の高周波化が進んでおり、かような通信機器に搭載される回路基板には高周波領域における伝送損失（誘電損失）の低い材料が要求される。

[0003]　ここで、この回路基板に生じる誘電損失は、「信号の周波数」、「基板材料の誘電率の平方根」および「誘電正接」で構成された３要素の積に比例することが知られている。そのため、上記した優れた誘電特性を得るには、必然的に誘電率と誘電正接が共にできるだけ低い材料が要求される。

[0004]　かような回路基板においては、一般的に銅などの金属によって回路が形成される。この回路基板における銅層は、例えば特許文献１に示されるラミネート法や、特許文献２に示されるキャスト法、あるいは特許文献３に示されるめっき法などによって形成されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第６２０２９０５号

特許文献2：特許第５１８６２６６号

特許文献3：特開２００２－２５６４４３号公報

特許文献4：国際公開２０２１／０３９３７０号公報

特許文献5：国際公開２０２２／０３０６４４号公報

特許文献6：国際公開２０２２／０３０６４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したとおり近年では高周波通信における伝送損失を抑えることが重要な開発要素となっており、低伝送損失を有する樹脂フィルム（以下、「低誘電フィルム」又は「低誘電樹脂フィルム」とも称する）がフレキシブル回路基板の基材として使用されつつある。

かようなフレキシブル回路基板（以下、「ＦＰＣ」とも称する）は、例えばスパッタ法やめっき法などによって、低誘電フィルム上に銅などの導電性皮膜が形成される。このうちスパッタ法によってＦＰＣを製造する場合には、製造工程が煩雑になる結果、その生産性やコスト面で多くの課題が残ってしまう。

[0007] これに対して特許文献３～６などに示されるめっき法によれば、高誘電率の樹脂フィルムに対しては銅層との間で比較的良好な密着力が確保できる。一方で、これらの特許文献では、アルカリ水溶液とアミノアルコールの混合液を樹脂フィルムの表面に対して塗布する表面改質工程が実行されている。そして本発明者らが継続して検討した結果、かような湿式処理による表面改質を行うだけでは必ずしも樹脂フィルム表面に存在する分子を良好に切断したり官能基を生成したりするまで至らず、その後に無電解Ｃｕめっきの析出核である触媒をフィルム表面に担持できない場合があることに帰結した。

[0008] 本発明は上記した課題を一例として解決することを目的としており、伝送損失を抑制しつつ低誘電樹脂フィルムと無電解銅めっき層との間で高い密着力を実現可能な銅張積層体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記した課題を解決するため、本発明の一実施形態における銅張積層体は、周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２未満、且つ誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルムと、前記低誘電樹脂フィルムの少なくと

も一方の面に対して直接積層された無電解銅めっき層と、を含むものであってよい。

[0010] また上記した課題を解決するため、本発明の一実施形態における銅張積層体は、周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２以上、且つ誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルムと、前記低誘電樹脂フィルムの少なくとも一方の面に無電解銅めっき層とを含み、前記低誘電樹脂フィルムの表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）におけるＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピーク波形において、前記低誘電樹脂フィルムの２８２．０ｅＶ～２９０．０ｅＶのピーク面積（P_{area2}）と、同条件で分析された前記低誘電樹脂フィルムの原反でのピーク面積（P_{area1}）における面積比（$P_{area2}／P_{area1}$）が１．２５以上２．００以下であってもよい。

[0011] さらに上記した課題を解決するため、本発明の一実施形態における銅張積層体の製造方法は、（１０）周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．５以下、且つ、誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルムに無電解銅めっき層を形成して製造される銅張積層体の製造方法であって、前記低誘電樹脂フィルムの表面を真空プラズマ処理により第１表面改質処理を行う工程と、前記低誘電樹脂フィルムのうち前記真空プラズマ処理によって表面改質された面側に無電解銅めっき層を直接積層する無電解銅めっき工程と、を含むものであってよい。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、伝送損失を抑制しつつ、低誘電フィルムと無電解銅めっき層との界面で高い密着力を確保できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態における銅張積層体１０（無電解銅めっき層５が形成された低誘電樹脂フィルム１）を示す模式図である。

[図2]本実施形態における銅張積層体２０（電解銅めっき層６および無電解銅めっき層５が形成された低誘電樹脂フィルム１）を示す模式図である。

[図3]本実施形態の銅張積層体１０において、低誘電樹脂フィルム１と無電解

銅めっき層５の界面状態を示す模式図である。

[図4]本実施形態の真空プラズマ処理装置１００の構成を示す模式図である。

[図5]ＳＰＳの真空プラズマ処理によるＸＰＳのスペクトル変化を示す模式図である。

[図6]ＰＦＡの真空プラズマ処理によるＸＰＳのスペクトル変化を示す模式図である。

[図7]本実施形態のプラズマ処理を経た後で触媒核４が付与された低誘電樹脂フィルム１を示す模式図である。

[図8]本実施形態の銅張積層体１０、銅張積層体２０、およびフレキシブル回路基板の製造方法を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、図１及び図２を用いて本実施形態における銅張積層体について説明する。

＜銅張積層体＞

図１に示すように、本実施形態に係る銅張積層体１０は、基材となる低誘電樹脂フィルム１と、当該低誘電樹脂フィルム１の少なくとも一方の面に積層されてなる無電解銅めっき層５を少なくとも有する。また図２に示すとおり、本実施形態における銅張積層体２０は、上記した無電解銅めっき層５の上に電解銅めっき層６が形成されていてもよい。

[0015] 本実施形態において、基材となる低誘電樹脂フィルム１は、高周波域の電気特性に優れる低誘電樹脂フィルムを用いることが好ましい。すなわち、基材となる低誘電樹脂フィルム１の電気特性としては、具体的には、周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．５以下、且つ誘電正接が０．００８以下であることが好ましい。

[0016] より具体的に低誘電樹脂フィルム１としては、誘電損失の低い公知の樹脂材料が適用できる。より具体的に、まず本実施形態で好適な低誘電樹脂フィルム１のうち周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２未満であり且つ誘電正接が０．００８以下であるフッ素を含有しない非フッ素系低誘電樹脂フ

ィルムとしては、シクロオレフィンコポリマー（ＣＯＣ）、シクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）、シンジオタクチックポリスチレン（ＳＰＳ）、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）などが例示できる。また、フッ素を含有するフッ素系低誘電樹脂フィルムとしては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、パーフルオロアルコキシアルカン（ＰＦＡ）などが例示できる。

さらに、本実施形態で好適な低誘電樹脂フィルム１のうち周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２以上であり且つ誘電正接が０．００８以下であるフッ素を含有しない非フッ素系低誘電樹脂フィルムとしては、液晶ポリマー（ＬＣＰ）などが例示できる。

[0017] なお低誘電樹脂フィルム１としては、上記の他に、例えばポリイミド樹脂、変性ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等のフィルムを適用してもよい。

以上で列記した樹脂は、モノポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよい。また、樹脂は単独で使用してもよいし、複数樹脂をブレンドし混成物として使用してもよい。

また、低誘電樹脂フィルム１の厚みとしては、特に制限はないが、実用上においては５μｍ～１００μｍであることが好ましい。

[0018] また、低誘電樹脂フィルム１の無電解銅めっき層５との界面における平均表面粗さＲａが１．０ｎｍ～１００．０ｎｍであることが好ましい。なお低誘電樹脂フィルム１の無電解銅めっき層５との界面における平均表面粗さＲａは、１．０ｎｍ～７０．０ｎｍであることがより好ましく、１．０ｎｍ～５０ｎｍであることがさらに好ましく、１．０ｎｍ～３０ｎｍであることが特に好ましい。平均表面粗さＲａを上記範囲に制御することにより、伝送損失をより好適に抑えることができる。

[0019] 次に、低誘電樹脂フィルム１の少なくとも一方の面に直接積層される無電解銅めっき層５について説明する。

ここで、「直接積層」とは、エポキシ樹脂やウレタン樹脂など公知の接着

剤を介さず低誘電樹脂フィルムに界面で銅層の少なくとも一部が接触した積層の態様を言う。すなわち図１などに示すように、本実施形態の無電解銅めっき層５は、後述する触媒核４を構成する金属パラジウムＰｄが上記した界面に点在するものの、低誘電樹脂フィルム１と界面で接触している。換言すれば、本実施形態の無電解銅めっき層５は、触媒核層を除く中間層（上記した接着層）を介さずに低誘電樹脂フィルム１上に形成される。

[0020] ［低誘電樹脂フィルムと無電解銅めっき層との間の界面状態］

次に図３を用いて本実施形態における低誘電樹脂フィルム１と無電解銅めっき層５との間の界面状態について説明する。本実施形態では直接積層される銅めっき層とフィルムとの間の密着強度を高めるために、積層前において低誘電樹脂フィルム１に対してプラズマ処理を実施して官能基２を形成すること、及び、プラズマ処理後における触媒核４の密着を強化するためにＰｄ担持層３を形成すること、主とした特徴としている。

[0021] すなわち上記した特許文献に例示されるように、従来において低誘電樹脂フィルム上に無電解銅めっき層を形成する場合にはアルカリ加水分解（湿式）を用いた表面改質が行われていた。このようにウェットプロセスによる低誘電樹脂フィルムの表面改質では、樹脂表面に存在する分子の切断および官能基の生成が必ずしも良好なものとならず、その後におけるパラジウム触媒をフィルム表面で担持できないおそれがあることが判明した。これは、無電解銅めっき層５の析出核となるＰｄ錯体（触媒核４）をフィルム表面に担持できず、このままでは密着力の高い無電解銅めっき層５を低誘電樹脂フィルム１上に安定して形成できないことを意味する。

かような知見の下で、本開示では以下に示す真空プラズマ処理を用いたドライプロセスによって低誘電樹脂フィルムの表面改質を行うことに帰結した。

[0022] 上述したとおり、フィルムと銅めっき層との良好な密着性を発現するためには、フィルム上に存在する分子を切断して官能基を生成するプロセスが重要となる。そのため本実施形態では、第１表面改質処理（後に詳述）として

以下に示す真空プラズマ処理を行って上記分子の切断と官能基の付与を行う工程を実行する。図４に本実施形態に好適な真空プラズマ処理装置１００の構成を示す。

[0023] 真空プラズマ処理装置１００は、高周波電源１１０、ガス流路が形成された一対の電極１２０、被処理材（本例では低誘電樹脂フィルム）が載置可能な載置台１３０、酸素やアルゴンなどの処理ガス供給源１４０、およびバキュームポンプ１５０などを備えた公知の真空プラズマ処理装置が例示できる。なお真空プラズマ処理装置１００は、例えば特開２００１－２３９５８号公報に例示されるような任意の向きに磁界を発生可能な公知のマグネトロン機構をさらに搭載していてもよい。

[0024] このように真空プラズマ処理装置１００では、真空チャンバー内の載置台１３０上に固定された低誘電樹脂フィルム１に対して処理ガス供給源１４０から電極１２０を介して活性化ガスとしてプラズマ処理ガスＰＧが供給される。これにより低誘電樹脂フィルム１の表面で上記分子の切断が進行すると共に官能基２が付与される。

[0025] ここで、本実施形態の真空プラズマ処理における出力条件が、０．０５Ｗ／ｃｍ^2～２．００Ｗ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。また、低誘電樹脂フィルム１の材質に応じて処理ガス供給源１４０から供給されるガス種や出力条件を変更することが好ましい。

[0026] より具体的に、例えば低誘電樹脂フィルム１が非フッ素系樹脂（ＣＯＣ、ＣＯＰ、ＳＰＳ、ＬＣＰ、ＰＰＳ、ＰＥＥＫなど）である場合には、結合エネルギー（Ｃ－Ｈ結合、またはＣ－Ｃ結合など）を切断し、官能基（水酸基及び／又はカルボキシル基）を修飾（以下、「生成」とも称する）させる観点から、プラズマ処理ガスＰＧとして酸素プラズマを用いることが好ましい。

[0027] また、例えば低誘電樹脂フィルム１がフッ素系樹脂（上記したＰＴＦＥ、ＰＦＡなど）である場合には、結合エネルギーが高いＣ－Ｆ結合を切断する必要があることから、プラズマ処理ガスＰＧとしてアルゴンプラズマを用い

ることが好ましい。

[0028] ［ＸＰＳを用いたプラズマ処理後における低誘電樹脂フィルムの表面性状の解析］

上述したとおり本実施形態では低誘電樹脂フィルム１の種類に応じて真空プラズマ処理を行うことで、低誘電樹脂フィルム１の表面で上記分子の切断が進行すると共に官能基２が付与される。そして本開示ではこのときの低誘電樹脂フィルムの表面性状を、公知のＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）を利用して以下の手法で特定した。

[0029] すなわち本開示では、低誘電樹脂フィルムの種類によって樹脂それぞれで上記分子の分解および官能基の生成にパターンの違いがあるところ、非フッ素系樹脂（ＣＯＣ、ＳＰＳ、ＰＰＳ、ＰＥＥＫなど）と、フッ素系樹脂（ＰＦＡ、ＰＴＦＥなど）とで大別してＸＰＳの解析結果を用いて表面性状を特定した。

[0030] （α）非フッ素系樹脂（ＣＯＣ、ＳＰＳ、ＰＰＳ、ＰＥＥＫなど）

図５に、上記した非フッ素系樹脂（一例としてのＳＰＳ）の真空プラズマ処理によるＸＰＳのスペクトル変化を例示する。本開示では、非フッ素系樹脂（ＣＯＣ、ＳＰＳ、ＰＰＳ、ＰＥＥＫなど）のＸＰＳによるプラズマ処理前後のスペクトルを用いて、Ｃ－Ｃ結合由来のピークとＣＯＯ結合由来のピークとの面積比を規定することで、上記した真空プラズマ処理後の低誘電樹脂フィルムの表面性状を特定した。

[0031] なお図５において、「ＦＭ１」はプラズマ処理前の低誘電樹脂フィルム（本開示ではプラズマ処理前の低誘電樹脂フィルムを「原反」とも称する）を示し、「ＦＭ２」はプラズマ処理後の低誘電樹脂フィルムを示し、「ＦＭ３」はプラズマ処理後の低誘電樹脂フィルムに対して後述する手法で無電解銅めっき層５を形成した後に当該無電解銅めっき層を溶解して除去したフィルムを示し、「ＦＭ４」は従来手法で説明したウェット処理を施した後の低誘電樹脂フィルムを示している。

[0032] なお一例として本開示では、ＦＭ１とＦＭ３におけるＣ－Ｃ結合由来のピ

ークとＣＯＯ結合由来のピークとの面積比を規定して上記表面性状を特定したが、ＦＭ１とＦＭ２におけるＣ－Ｃ結合由来のピークとＣＯＯ結合由来のピークとの面積比で規定してもよい。

[0033] 本開示では、ＸＰＳ解析に用いる具体的な装置として、アルバック・ファイ社製ＰＨＩ５０００ ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅＩＩを用いて以下の手順で上記した面積比を算出した。

まず図５中の（α）で示されるように、２８２ｅＶと２９５ｅＶの位置でゼロ補正を行ってベースラインを規定する。これにより上記した官能基のピークとその割合を効率的に同定することが可能となる。

[0034] 次いで図５中の（β）で示されるように、最大強度から最低強度を減算することで最大強度の数値が１となるようにノーマライズした。これにより真空プラズマ処理前後におけるスペクトルの変化のみを比較することが可能となる。

[0035] 次いで下記の式１に基づいて、真空プラズマ処理前後における低誘電樹脂フィルム１のＸＰＳスペクトルを用いた面積比ＡＲを算出する。

[0036] $AR = (P_{area2}) / (P_{area1})$ ・・・ （式１）

ただし、

P_{area2}：Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）におけるＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピークにおいて、真空プラズマ処理後における低誘電樹脂フィルムの２８２．０ｅＶ～２９０．０ｅＶのピーク面積P_{area1}：P_{area1}と同じ条件で分析された真空プラズマ処理前の原反でのピーク面積とする。

なお上記において上限値を２９０．０ｅＶとしている理由としては、ＯＨ基、ＣＯＯＨ基、ＣＯＯＯＨ基、SO_3H基、SO_2H基、ＳＯＨ基などの官能基のピークをより正確に測るため、２９０ｅＶを超える範囲に出現し得る芳香環やフッ素化合物の影響を除くものである。

[0037] 本発明者らが種々の低誘電樹脂フィルムを用いて鋭意実験および検討したところ、次に示す特徴を備えた銅張積層体であれば、伝送損失を抑制しつつ低誘電フィルムの少なくとも一方の面に対して直接積層された無電解銅めっ

き層との界面で高い密着力（後述するテープ剥離試験で３．５Ｎ／ｃｍ以上）を確保するできることが判明した。

[0038] すなわち本開示の銅張積層体は、前記した第１表面改質処理を経た低誘電樹脂フィルム（ただし周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２未満、且つ誘電正接が０．００８以下の非フッ素系樹脂）の表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）におけるＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピーク波形において、低誘電樹脂フィルムの２８２．０ｅＶ～２９０．０ｅＶのピーク面積（P_{area2}）と、同条件で分析された前記低誘電樹脂フィルムの原反でのピーク面積（P_{area1}）における面積比（$P_{area2}／P_{area1}$）が０．９０以上２．００以下であることを１つの特徴とする。なお、低誘電樹脂フィルムと無電解銅めっき層との界面でより密着性を高めるという観点から、面積比（$P_{area2}／P_{area1}$）がより好ましくは１．００以上、さらに好ましくは１．０５以上、特に好ましくは１．１０以上であることが好ましい。

[0039] また、本開示の銅張積層体は、前記した第１表面改質処理を経た低誘電樹脂フィルムにおいて、周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２以上、且つ誘電正接が０．００８以下であるフッ素を含有しない非フッ素系低誘電樹脂フィルム（液晶ポリマー（ＬＣＰ）など）の場合には、低誘電樹脂フィルムと無電解銅めっき層との界面で高い密着性を確保するため、前記したピーク波形において、低誘電樹脂フィルムの２８２．０ｅＶ～２９０．０ｅＶのピーク面積（P_{area2}）と、同条件で分析された前記低誘電樹脂フィルムの原反でのピーク面積（P_{area1}）における面積比（$P_{area2}／P_{area1}$）が１．２５以上２．００以下であることを特徴とする。なお、低誘電樹脂フィルムと無電解銅めっき層との界面でより密着性を高めるという観点からは、面積比（$P_{area2}／P_{area1}$）がより好ましくは１．３５以上、さらに好ましくは１．４０以上、特に好ましくは１．４５以上であることが好ましい。

[0040] （β）フッ素系樹脂（ＰＴＦＥ、ＰＦＡなど）

図６に、上記したフッ素系樹脂（一例としてのＰＦＡ）の真空プラズマ処理によるＸＰＳのスペクトル変化を例示する。図示から理解されるとおり、

非フッ素系樹脂とは異なり、フッ素系樹脂ではＣ－Ｆ結合がプラズマ処理によって切断されてスペクトルが大きく変化している。このことから、本開示ではフッ素系樹脂のＸＰＳによるプラズマ処理後のスペクトルを用いて、Ｃ－Ｆ結合由来のピークとその他のピークとのピーク強度比ＰＩＲを規定することで、原反を用いずに上記した真空プラズマ処理後の低誘電樹脂フィルムの表面性状を特定した。

[0041] なお図６において、「ＦＭ１」はプラズマ処理前の低誘電樹脂フィルム（原反）を示し、「ＦＭ２」はプラズマ処理後の低誘電樹脂フィルムを示し、「ＦＭ３」はプラズマ処理後の低誘電樹脂フィルムに対して後述する手法で無電解銅めっき層５を形成した後に当該無電解銅めっき層を溶解して除去したフィルムを示し、「ＦＭ４」は従来手法で説明したウェット処理を施した後の低誘電樹脂フィルムを示している。

[0042] なおフッ素系樹脂における表面性状の特定においても上記したアルバック・ファイ社製ＰＨＩ５０００ ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅＩＩを用い、以下の手順で、プラズマ処理後の低誘電樹脂フィルムのＸＰＳによるピーク強度比ＰＩＲを算出した。

[0043] まず図６中の（α）で示されるように、２８２．０ｅＶと２９５．０ｅＶの位置でゼロ補正を行ってベースラインを規定する。これにより非フッ素系樹脂の場合と同様に上記した官能基のピークとその割合を効率的に同定することが可能となる。なお上記したベースラインの設定において「２８２．０ｅＶと２９５．０ｅＶの位置」で補正する理由は、比較的広い範囲で炭素系化合物の結合を検出できるように、炭素鎖（２８４．８ｅＶ）からCF_3基（２９４ｅＶ）までのピークを含む範囲とするためである。

[0044] 次いで図６中の（β）で示されるように、最大強度から最低強度を減算することで最大強度の数値が１となるようにノーマライズしてもよい。ただし低誘電樹脂フィルム１のうちフッ素系樹脂についてはピーク強度比で規定しているため、ノーマライズは必須ではなく適宜省略してもよい。

[0045] 次いで図６中の（γ）で示されるように、次いで下記の式２に基づいて、

真空プラズマ処理後における低誘電樹脂フィルム１のＸＰＳスペクトルを用いたピーク強度比ＰＩＲを算出する。

[0046] ＰＩＲ＝（２８３．０～２８８．０ｅＶの最大強度I_{MAX2}）／（２９０．０～２９５．０ｅＶの最大強度I_{MAX1}）　・・・　（式２）

なお式２中において、「２８３．０～２８８．０ｅＶの最大強度I_{MAX2}」はフィルム内の分子構造の中で主鎖の影響がある官能基を特定しており、「２９０．０～２９５．０ｅＶの最大強度I_{MAX1}」は真空プラズマ処理によって上記分子構造の一部が分解された際に最大の強度で出現する官能基を特定している。

[0047] 本発明者らが種々の低誘電樹脂フィルムを用いて鋭意実験および検討したところ、次に示す特徴を備えた銅張積層体であれば、伝送損失を抑制しつつ低誘電樹脂フィルムの少なくとも一方の面に対して直接積層された無電解銅めっき層との界面で高い密着力（後述するテープ剥離試験で３．５Ｎ／ｃｍ以上）を確保するできることが判明した。

[0048] すなわち本開示の銅張積層体は、図６から理解されるとおり、前記した第１表面改質処理を経た低誘電樹脂フィルム（ただし周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２未満、且つ誘電正接が０．００８以下のフッ素系樹脂）の表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）のＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピーク波形において、２８３．０ｅＶ～２８８．０ｅＶにピークを少なくとも有することを１つの特徴とする。

[0049] また本実施形態に好適なフッ素系樹脂としては、前記したピーク波形において、２８３．０ｅＶ～２８８．０ｅＶにおけるピーク最大強度（I_{MAX2}）と、２９０．０ｅＶ～２９５．０ｅＶのピーク最大強度（I_{MAX1}）との強度比（I_{MAX2}／I_{MAX1}）が１．００以上であることが好ましい。なお、低誘電樹脂フィルムと無電解銅めっき層との界面でより密着性を高めるという観点から、強度比（I_{MAX2}／I_{MAX1}）がより好ましくは２．００以上、さらに好ましくは３．００以上、特に好ましくは４．００以上であることが好ましい。

[0050] このように本開示では、低誘電樹脂フィルム１の表面に真空プラズマ処理を施すことで、低誘電樹脂フィルム１と無電解銅めっき層５の界面には官能基２（水酸基及び／又はカルボキシル基）が付与される（図３参照）。なお、低誘電樹脂フィルム１と無電解銅めっき層５の界面に付与されている「水酸基及び／又はカルボキシル基を含む官能基」としては、この形態に限られない。また、「水酸基を含む官能基」が付与されていれば「カルボキシル基を含む官能基」は付与されていなくてもよい。またその逆でもよい。さらには「水酸基を含む官能基」と「カルボキシル基を含む官能基」の両方が付与されていてもよい。

そしてプラズマ処理後における低誘電樹脂フィルム１の表面性状を特定するために、本開示では公知のＸＰＳによるスペクトルを用いて上記した手法で規定した。

[0051] ［無電解銅めっき層］

図１に戻り、本実施形態における無電解銅めっき層５は、公知の無電解銅めっき処理により形成されることが好ましい。すなわち、低誘電樹脂フィルム１が絶縁性を有するため、上記した無電解銅めっき処理により銅めっきの層をフィルム上に形成させる。なおこの無電解銅めっき層５は、フレキシブル回路基板をセミアディティブ法（ＳＡＰ法又はＭＳＡＰ法）、サブトラクティブ法や、フルアディティブ法などにより製造する際のシード層となるものであってもよい。

[0052] また、本実施形態において無電解銅めっき層５は、Ｃｕ単体のめっきであってもよいし、銅の量が所定量以上含有される銅合金めっきであってもよい。銅合金としては、Ｃｕ－Ｎｉ合金、Ｃｕ－Ｚｎ合金、Ｃｕ－Ｓｎ合金、等を挙げることができる。本実施形態においては、かような銅合金めっきも「銅めっき」に含まれるものとする。

このとき無電解銅めっき層５中におけるＣｕ含有率は、好ましくは９９．５ｗｔ％以上であり、より好ましくは９９．６ｗｔ％以上、さらに好ましくは９９．７ｗｔ％以上であることが好ましい。

[0053] また、無電解銅めっき層５がＣｕ－Ｎｉ合金で形成されている場合において、Ｎｉの含有率としては３ｗｔ％以下であり、好ましくは０．０１～３ｗｔ％、より好ましくは０．０１～１．５ｗｔ％、さらに好ましくは０．０１～０．３ｗｔ％であることが好ましい。

無電解銅めっき層５をＣｕ－Ｎｉ合金とした場合、Ｃｕよりめっき析出性の高いＮｉを含有させることで、めっき層中の内部応力も抑制されることから、フクレが抑制されると考えられるため、好ましい。

[0054] なおＣｕ－Ｎｉ合金中のＮｉ量が３ｗｔ％を超えると、Ｃｕ回路に磁性が発生し、伝送損失が高まる可能性があるとともに、銅配線形成時のエッチング性が煩雑になるおそれがあるため、Ｃｕ－Ｎｉ合金中のＮｉ量は３ｗｔ％以下であることが好ましい。また、Ｃｕ－Ｎｉ合金中のＮｉ量が０．０１ｗｔ％を下回ると、めっき析出性が悪化する。

なお、無電解銅めっき層５のＮｉの含有率を測定する方法としては、蛍光Ｘ線装置（ＸＲＦ）やプラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ）等の公知の手法を用いることが可能である。

[0055] 本実施形態において、上記した無電解銅めっき層５を低誘電樹脂フィルム１上に形成させる無電解銅めっき工程としては、所定の厚みを有する無電解銅めっき層５を形成できる限りにおいて公知のめっき浴を用いてよい。一例として本実施形態における無電解銅めっき浴としては、ＥＤＴＡ浴、ロッシェル浴、トリエタノールアミン浴などのめっき浴を適用できる。

また本実施形態における無電解銅めっき層５の厚みとしては５０ｎｍ～１０００ｎｍの範囲であることが、製造上の効率やコストの観点からは好ましく、より好ましくは５０ｎｍ～５００ｎｍ、さらに好ましくは５０ｎｍ～３００ｎｍであることが好ましい。

[0056] ［低誘電樹脂フィルムと無電解銅めっき層との間の密着強度］

次に、上述した手法を用いて低誘電樹脂フィルム１上に形成された無電解銅めっき層５の密着強度を評価する手法（一例）について説明する。すなわち実施形態では、上記した密着強度を評価する手法として以下に示すテープ

剥離の試験を適用する。

なお、この試験は、ＪＩＳ　Ｈ　８５０４（１９９９）に記載のめっきの密着性試験方法に準拠し、めっき面に粘着性のあるテープをはり付けた後にこれを急速に且つ強く引き剥がすことによってめっきの密着性を調べる公知の方法である。

[0057] 試験用テープは、ＪＩＳ　Ｚ　１５２２に規定された粘着テープで、呼び幅１２～１９ｍｍのものが適用できる。この試験用テープの粘着力は、幅２５ｍｍ当たりで約８Ｎ（すなわち３．４８Ｎ／ｃｍ）と規定される。

試験に際しては、低誘電樹脂フィルム１上に本実施形態の手法によって無電解銅めっき層５を直接積層させた後に、無電解銅めっき層５上に試験用テープを添着し、その後にこれを急速に且つ強く引き剥がす。

[0058] このとき試験用テープが粘着された無電解銅めっき層５上の面を試験の対象面とし、引き剥がした試験用テープの粘着面にめっきの付着があれば密着不良と評価する。

以上説明したテープ剥離による試験結果から、本実施形態における低誘電樹脂フィルム１と無電解銅めっき層５との間の密着強度は３．５Ｎ／ｃｍ以上と推定できる。

[0059] ［その他］

本実施形態は、図２に示すように、上記した無電解銅めっき層５の上にさらに電解銅めっき層６が形成された銅張積層体２０として実施してもよい。すなわち、例えば公知のフレキシブル回路基板をセミアディティブ法により製造する際には、上記した無電解銅めっき層５をシード層として、レジストパターンを形成した後にさらに電解銅めっき層６を公知の手法で形成してもよい。一例として、電解銅めっき層６を形成するための電解銅めっき工程としては、公知の硫酸銅浴やピロリン酸銅浴などを適用することができる。また、電解めっき条件（ｐＨ、温度、電流密度、浸漬時間等）は、所望する電解めっき層の厚さなどに基づいて適宜選択可能である。

[0060] また、本実施形態における銅張積層体１０は、上記したように低誘電樹脂

フィルム１上に無電解銅めっき層５が直接積層されてなるものであるが、例えば無電解銅めっき層５の表面に対して酸化を防止するための公知の保護層が形成されていてもよい。同様に本実施形態では、上記した電解銅めっき層６上に公知の保護層が形成された銅張積層体２０としてもよい。

[0061] ＜銅張積層体の製造方法＞

次に、本実施形態の銅張積層体１０の製造方法について図８を用いて説明する。

すなわちまずステップ１では、第１表面改質工程として、上記した低誘電樹脂フィルム１上に真空プラズマ処理を行う。一例として、上述した真空プラズマ処理装置１００を用いて、低誘電樹脂フィルムの材質に応じたプラズマ処理ガスをフィルム表面に供給する。これにより、低誘電樹脂フィルム１の表面における分子構造の一部が分解されると共に、低誘電樹脂フィルム１の表面に上記した官能基２が付与される。

[0062] 続くステップ２では、第２表面改質工程として、低誘電樹脂フィルム１の表面に対して例えばＰｄ担持層３としてプラスの電荷を付与した後に続けてマイナスの電荷を付着させる。かようなＰｄ担持層３をフィルムと無電解銅めっき層との間に介在させることで、めっき析出の核となる触媒核４をより確実にフィルム上に維持させることが可能となる。

[0063] 続くステップ３では、触媒吸着工程として、Ｐｄ担持層３まで形成された低誘電樹脂フィルム１上に対して触媒核４を吸着させる。その後のステップ４では、前記した触媒核４が吸着された低誘電樹脂フィルム１の表面に対して無電解銅めっき層５を形成する。一例として、無電解銅めっき層５は、ＥＤＴＡ浴、ロッシェル浴、トリエタノールアミン浴などの公知のめっき浴を適用してもよい。

[0064] 以上の工程を経ることで、周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２未満、且つ誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルム１と、この低誘電樹脂フィルム１の少なくとも一方の面に対して直接積層された無電解銅めっき層５と、を含む銅張積層体１０が製造される。特に、前記低誘電樹脂

フィルム１が非フッ素系樹脂からなる場合、前記低誘電樹脂フィルム１の表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）におけるＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピーク波形において、前記低誘電樹脂フィルム１の２８２．０ｅＶ～２９０．０ｅＶのピーク面積（P_{area2}）と、同条件で分析された前記低誘電樹脂フィルム１の原反でのピーク面積（P_{area1}）における面積比（P_{area2}/P_{area1}）が０．９０以上２．００以下である、銅張積層体１０が得られる。

また、前記低誘電樹脂フィルム１がフッ素系樹脂からなる場合、前記低誘電樹脂フィルム１の表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）のＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピーク波形において、２８３．０ｅＶ～２８８．０ｅＶにピークを少なくとも有する、銅張積層体１０が得られる。

[0065] また上記工程を経ることで、周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２以上、且つ誘電正接が０．００８以下であるフッ素を含有しない非フッ素系の低誘電樹脂フィルム１（液晶ポリマー（ＬＣＰ）など）と、前記低誘電樹脂フィルム１の少なくとも一方の面に無電解銅めっき層５とを含み、前記低誘電樹脂フィルム１の表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）におけるＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピーク波形において、前記低誘電樹脂フィルム１の２８２．０ｅＶ～２９０．０ｅＶのピーク面積（P_{area2}）と、同条件で分析された前記低誘電樹脂フィルム１の原反でのピーク面積（P_{area1}）における面積比（P_{area2}/P_{area1}）が１．２５以上２．００以下である、銅張積層体１０が得られる。

[0066] なお本実施形態ではステップ４の無電解銅めっき層５を形成するまで説明した。しかしながら本開示は上記銅張積層体１０の構造に限定されず、その後において、無電解銅めっき層５が形成された銅張積層体１０を加熱する加熱（焼鈍）工程を含んでいてもよい。さらにこの銅張積層体１０を加熱する加熱（焼鈍）工程の後において、無電解銅めっき層５の上にレジストを形成するレジストパターニング工程、パターニングされたレジストの間に電解銅めっき層６を形成する電解銅めっき工程、パターニングされたレジストを除

去するレジスト除去工程などを含んでいてもよい。

[0067] このように本実施形態における銅張積層体の製造方法は、周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．５以下、且つ、誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルムに無電解銅めっき層を形成して製造される銅張積層体の製造方法であって、前記低誘電樹脂フィルムの表面を真空プラズマ処理により第１表面改質する工程と、前記低誘電樹脂フィルムのうち前記真空プラズマ処理によって表面改質された面側に無電解銅めっき層を直接積層する無電解銅めっき工程と、を少なくとも含むことを特徴とする。

以下、各工程について詳述する。

[0068] ［低誘電樹脂フィルムへのプラズマ処理：第１表面改質工程］

まず第１表面改質工程において、図４に例示するように真空プラズマ処理装置１００を用いて、低誘電樹脂フィルム１の少なくとも一方の表面に真空プラズマ処理を施す。真空プラズマ処理は、例えば、低誘電樹脂フィルム１を用意し、低誘電樹脂フィルム１の接合面をアース接地した一方の電極とし、絶縁支持された他の電極との間に１ＭＨｚ～５０ＭＨｚの交流を印加してグロー放電を発生させて行うことができる。真空プラズマ処理中は、アース接地した電極が冷却ロールの形をとっており、搬送材の温度上昇を防いでいる。

[0069] 上記した第１表面改質工程での真空プラズマ処理では、真空下で、低誘電樹脂フィルム１の接合する表面をプラズマ処理ガス（活性ガス又は不活性ガス）による真空プラズマ処理を施すことにより、低誘電樹脂フィルム１上に存在する分子を切断して官能基を生成し、低誘電樹脂フィルム１と無電解銅めっき層５との良好な密着性を発現することを可能としている。活性ガスとしては、酸素や、酸素を含む混合気体を適用することができる。不活性ガスとしては、アルゴン、ネオン、キセノン、クリプトン等や、これらを少なくとも１種類含む混合気体を適用することができる。

[0070] ここで、本実施形態の真空プラズマ処理における出力条件が、０．０５Ｗ／ｃｍ^2～２．００Ｗ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。また、低誘電樹脂フィ

ルム１の材質に応じて処理ガス供給源１４０から供給されるガス種や出力条件を変更することが好ましい。

[0071] より具体的に、例えば低誘電樹脂フィルム１が非フッ素系樹脂（ＣＯＣ、ＣＯＰ、ＳＰＳ、ＬＣＰ、ＰＰＳ、ＰＥＥＫなど）である場合には、結合エネルギー（Ｃ－Ｈ結合、またはＣ－Ｃ結合など）を切断し、官能基（水酸基及び／又はカルボキシル基）を生成させる観点から、プラズマ処理ガスとして酸素を用いることが好ましい。特に、低誘電樹脂フィルム１がシクロオレフィン系樹脂（上記したＣＯＣ、ＣＯＰなど）である場合には、上述した分子の切断にさほど強いエネルギーを要しないことから、プラズマ処理ガスの出力条件として相対的に低出力の酸素プラズマ処理を行うことがさらに好ましい。また、低誘電樹脂フィルム１が芳香環を含む樹脂（上記したＳＰＳ、ＬＣＰ、ＰＰＳ、ＰＥＥＫなど）である場合には、芳香環の分子切断には相対的に強いエネルギーを要することから、プラズマ処理ガスの出力条件として相対的に高出力の酸素プラズマ処理を行うことがさらに好ましい。

[0072] さらに、例えば低誘電樹脂フィルム１がフッ素系樹脂（上記したＰＴＦＥ、ＰＦＡなど）である場合には、結合エネルギーが高いＣ－Ｆ結合を切断する必要があることから、プラズマ処理ガスとしてアルゴン（Ａｒ）を用いることが好ましい。

[0073] なお、上記した真空プラズマ処理装置１００において、任意の向きに磁界を発生可能なマグネトロン機構をさらに搭載することが好ましい。

本実施形態における銅張積層体の製造方法において、マグネトロン機構を搭載することにより、低誘電樹脂フィルム１の表面において局所的にプラズマを留めることを可能とし、プラズマ処理ガスの出力を０．０５Ｗ／ｃｍ^2～２．００Ｗ／ｃｍ^{2}と低出力にて、低誘電樹脂フィルム１と無電解銅めっき層５との密着性を高めつつ、且つプラズマ処理中における低誘電樹脂フィルム１の熱変形を抑制（フィルム表面の平滑性ならびに平坦性を制御）することが可能となる。

[0074] 上述したマグネトロン機構を搭載した場合におけるプラズマ処理ガスの出

力条件として、より好ましくは０．０５Ｗ／ｃｍ^2～１．５０Ｗ／ｃｍ^2、さらに好ましくは０．０５Ｗ／ｃｍ^2～１．２０Ｗ／ｃｍ^2、特に好ましくは０．１０Ｗ／ｃｍ^2～１．２０Ｗ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。また、プラズマ処理ガスの処理時間としては、好ましくは５０秒～１５００秒、より好ましくは５０秒～１３５０秒、さらに好ましくは８０秒～１３５０秒であることが好ましい。上記範囲に制御することにより、低誘電樹脂フィルム１と無電解銅めっき層５との密着性、ならびに低誘電樹脂フィルム１における表面の平滑性を高めることができるため好ましい。

一方、プラズマ処理ガスの出力条件および処理時間が上記範囲の下限値を下回る場合には、低誘電樹脂フィルム１と無電解銅めっき層５との十分な密着性が得られないため好ましくない。また上記範囲の上限値を上回る場合には、低誘電樹脂フィルム１の表面の平滑性または平坦性が損なわれ、伝送損失が高まる可能性があるため好ましくない。

[0075] ［低誘電樹脂フィルムへのプラズマ処理後の電荷付与：第２表面改質工程］

上述した手法によって低誘電樹脂フィルム１に真空プラズマ処理を施した後は、図３に示すように、第２表面改質工程としてこの低誘電樹脂フィルム１のうち第１表面改質処理された面側に対してＰｄ担持層３（プラス電荷とマイナス電荷）を付与する工程を実施し得る。かようなＰｄ担持層３としての電荷付与により、後述する触媒核４（本例では金属パラジウムＰｄ）のフィルムに対する密着性を向上させることが可能となる。

[0076] すなわち低誘電樹脂フィルム１上に無電解銅めっき層５を形成するためには、めっき析出の核となる触媒核がフィルム上に存在することが好ましい。かような観点から、この触媒核（金属パラジウムＰｄ）がフィルム上に強固に付着するために、低誘電樹脂フィルム１の表面が第２表面改質工程を経た後の状態で少なくともマイナスの電荷を有していることが好ましい。

[0077] 従って本実施形態の第２表面改質工程では、低誘電樹脂フィルム１の表面上にプラス電荷を付与した後に、前記プラス電荷を付与した表面にさらにマイナス電荷を付与することが好ましい。これらの工程を経ることにより、低

誘電樹脂フィルム１の表面にマイナスの電荷を確実に付着させることが可能となる。

[0078] なお低誘電樹脂フィルム１の表面上にプラス電荷を付与する具体的な手法としては、例えば公知のカチオン系界面活性剤に浸漬する方法やスプレー噴霧により当該カチオン系界面活性剤を低誘電樹脂フィルム１に接触させる方法などが適用できる。

[0079] また、低誘電樹脂フィルム１の表面上にマイナス電荷を付与する具体的な手法としては、例えば公知のアニオン系界面活性剤に浸漬する方法やスプレー噴霧により当該アニオン系界面活性剤を低誘電樹脂フィルム１に接触させる方法などが適用できる。

以上の手法を経ることで図３に示すように、真空プラズマ処理を経た低誘電樹脂フィルム１の官能基２上にＰｄ担持層３が形成される。

[0080] ［低誘電樹脂フィルムへの触媒核の付与：触媒吸着処理］

次に、本実施形態における触媒吸着処理について説明する。すなわち本実施形態の触媒吸着処理は、上述した第２表面改質工程により表面に電荷が付与された低誘電樹脂フィルム１上に対し、図７に例示するように無電解銅めっき層におけるめっき析出の核となる触媒核４を吸着させる工程である。

[0081] より具体的に低誘電樹脂フィルム１の表面に触媒核（本例では金属パラジウムＰｄ）を吸着させる方法としては例えば、公知の触媒液を低誘電樹脂フィルム１の表面に公知の方法により接触させることにより行うことが可能である。なお、かような触媒核の例としては、上記した金属パラジウムＰｄの他に、例えばＣｕ、Ｎｉ、Ａｇなどを用いることができる。また、上記した公知の触媒液としては、一例として錫－パラジウム系又はパラジウムコロイド系の触媒液等を使用することができる。

[0082] なお上記した触媒吸着処理において、低誘電樹脂フィルム１上に付与する触媒の量としては、金属パラジウムとして３０μｇ／ｄｍ^{2}以下であることが好ましい。触媒の下限値については、回路形成時のエッチングを考慮すると少なければ少ないほどよいが、無電解銅めっき層が良好に形成される程度に

付与される必要があり、５μｇ／ｄｍ^{2}以上あることが好ましい。

なお上記した触媒吸着工程において、触媒活性剤（還元剤）として例えばジメチルアミンボラン（ＤＭＡＢ）１ｇ／Ｌとホウ酸６ｇ／Ｌを添加した水溶液（２５℃など）に低誘電樹脂フィルムを数分間浸漬して触媒核４を還元処理を行ってもよい。

[0083] ［低誘電樹脂フィルム上への無電解銅めっき層５の形成：無電解銅めっき処理］

次に、本実施形態における無電解銅めっき処理について説明する。すなわち本実施形態の無電解銅めっき処理は、上述した触媒核４が吸着された低誘電樹脂フィルム１の表面に対し、無電解銅めっき浴として、ＥＤＴＡ浴、ロッシェル浴、トリエタノールアミン浴などの公知の浴を使用して無電解銅めっき層を形成される工程である。

[0084] なお、低誘電樹脂フィルム１の無電解銅めっき浴への浸漬時間としては、無電解銅めっき層５の厚みが５０ｎｍ～１０００ｎｍとなるように適宜決定すればよい。

また、この無電解銅めっき処理において形成されるめっき層としては、Ｃｕ単体のめっきに限られず、銅合金めっきであってもよい、例えば、Ｃｕ－Ｎｉ合金、Ｃｕ－Ｚｎ合金、Ｃｕ－Ｓｎ合金等を形成するものであってもよい。

以上の工程を得ることで、本実施形態における銅張積層体１０が製造される。

実施例

[0085] 次に実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。

＜実施例１＞

まず低誘電樹脂フィルム１としてＣＯＣ（Ｃｏｘｅｃ　ＴＣＳ－１、倉敷紡績株式会社、厚さ：２５μｍ）を準備した。電気特性としては、１０ＧＨｚでの比誘電率が２．３、１０ＧＨｚでの誘電正接が０．００１３であった。

[0086] 次に、準備した低誘電樹脂フィルム１の両面に対して、第１表面改質工程として、上述した真空プラズマ処理装置１００によって酸素（O_2）プラズマ処理を行った。プラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．３０Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

[0087] 次いで、第２表面改質工程として、低誘電樹脂フィルム１の両面に、カチオン系界面活性剤１０ｇ／Ｌの水溶液中に２分浸漬しプラス電荷を吸着させた。浸漬水洗した後に、アニオン系界面活性剤３ｇ／Ｌの水溶液中に１分間浸漬した。このようにして、プラス電荷を吸着させた後に、マイナス電荷を吸着させた。

[0088] 次いで、触媒吸着工程として、めっき触媒として塩化パラジウム（$PdCl_2$）水溶液（２ｇ／ｌ、ｐＨ１２、４０℃）に５分間浸漬後、浸漬水洗した。さらに、触媒活性剤（還元剤）としてジメチルアミンボラン（ＤＭＡＢ）１ｇ／Ｌとホウ酸６ｇ／Ｌを添加した水溶液（２５℃）に５分間浸漬後、浸漬水洗した。

[0089] その後、無電解銅めっき工程として、無電解めっき浴により、無電解Ｃｕ－Ｎｉめっき層を２００ｎｍの厚みで形成した。このとき、無電解めっき条件としては以下のとおりとした。

[0090] ［無電解めっき条件］

浴組成：硫酸銅　７．５ｇ／Ｌ
硫酸　０．６ｇ／Ｌ
硫酸ニッケル　０．００６ｇ／Ｌ
ロッシェル塩　２０ｇ／Ｌ
ＩＰＡ　０．５ｇ／Ｌ
水酸化ナトリウム　６．８ｇ／Ｌ
ホルムアルデヒド　２．２ｇ／Ｌ
ｐＨ：１２．５
浴温：４５℃

[0091] 本実施例では、上述した手法で低誘電樹脂フィルム１上に無電解銅めっき層５が形成された銅張積層体１０を製造した。なお、得られた銅張積層体１０に対して加熱（焼鈍）処理は省略した。

[0092] ＜表面性状の解析＞

本実施例では、得られた銅張積層体１０に対して公知の溶解剤（例えば、３０％硝酸溶液など）で無電解銅めっき層５を溶解させたフィルム（図５の「ＦＭ３」に相当）を作製した。このフィルムに対して上記したＸＰＳ（Ｘ線高分子分光法）を用いてプラズマ処理後における低誘電樹脂フィルム１の表面性状を解析した。

[0093] その結果、本実施例では、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）におけるＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピークにおいて、低誘電樹脂フィルム１の２８２．０ｅＶ～２９５．０ｅＶのピーク面積（P_{area2}）、ならびに同条件で分析された低誘電樹脂フィルム１の原反でのピーク面積（P_{area1}）を測定し、そしてこれらの面積比（$P_{area2}／P_{area1}$）を算出した結果は「１．３９」であった。

[0094] ＜テープ剥離強度＞

無電解銅めっき層５が形成された銅張積層体１０に対して無電解銅めっき層５の表面に試験用テープ（ニチバン株式会社製、幅２５ｍｍ）を貼付した後、ＪＩＳ　Ｈ　８５０４（１９９９）に記載の「めっきの密着性試験方法」に準拠して当該テープを引き剥がすことにより上述したテープ剥離試験を実施した。なお試験用テープは、ＪＩＳ　Ｚ　１５２２に規定された粘着テープで、呼び幅１２～１９ｍｍのものが適用できる。この試験用テープの粘着力は、幅２５ｍｍ当たりで約８Ｎ（すなわち３．４８Ｎ／ｃｍ）と規定される。

そして引き剥がし後の目視にて、引きはがした試験用テープの粘着面にめっきの付着が確認されれば密着不良として評価結果を×、めっきの付着が確認されなかった場合には評価結果を◎（３．５Ｎ／ｃｍ以上と推定）、めっきの付着が一部（実用上問題ないレベル）にしか確認されなかった場合には

評価結果を〇とした。

[0095] ＜無電解銅めっき層５の剥離後における表面粗さＲａ＞

得られた銅張積層体１０（無電解銅めっき層５の厚さ：２００ｎｍ）に対して、前述と同様の溶解剤を用いて無電解銅めっき層５を剥離し、低誘電樹脂フィルム１を露出させた。露出した低誘電樹脂フィルム１の表面粗さ（算術平均粗さＲａ）を、原子間力顕微鏡（ブルカー　Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎｌｃｏｎ）にて視野角１０μｍ×１０μｍにて測定した。

[0096] ＜無電解銅めっき層５中の金属含有率（ｗｔ％）＞

低誘電樹脂フィルム１の表面を、２０ｍｍ×の２０ｍｍの大きさに切り出し、Ｘ線光電子分光分析機（アルバックファイ製、ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅＩＩ、Ｘ線源：ＡｌＫα、分析領域：１００μｍ）にてSiO_2換算で１０ｎｍ刻みにより深さ方向の元素濃比を算出し、Ｃｕの元素濃度が最大となったときの金属元素（Ｃｕ、Ｎｉ）の中のＣｕ濃度［Ｃｕ／（Ｃｕ＋Ｎｉ）］を重量パーセントで算出した。

以上をまとめた結果を表１、２及び４にそれぞれ示す。

[0097] ＜実施例２＞

プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例１と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．０９Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２にそれぞれ示す。

[0098] ＜実施例３＞

低誘電樹脂フィルム１をＳＰＳ（Ｏｉｄｙｓ　ＣＮ、倉敷紡績株式会社製、厚さ：５０μｍ）、プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例１と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．６０Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２及び４にそれぞれ示す。

[0099] ＜実施例４＞

プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例３と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．０９Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２にそれぞれ示す。

[0100] ＜実施例５＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＰＳ（トレリナ　３０３０、東レ株式会社製、厚さ：５０μｍ）、プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例１と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．６０Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２及び４にそれぞれ示す。

[0101] ＜実施例６＞

プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例５と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．３０Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２にそれぞれ示す。

[0102] ＜実施例７＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＥＥＫ（ＥＸＰＥＥＫ、倉敷紡績株式会社製、厚さ：５０μｍ）、プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例１と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．６０Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２及び４にそれぞれ示す。

[0103] ＜実施例８＞

プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例７と同様に行

った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．０９Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２にそれぞれ示す。

[0104] ＜実施例９＞

低誘電樹脂フィルム１をＬＣＰ（Ｖｅｃｓｔａｒ　ＣＴＱ、株式会社クラレ製、厚さ：５０μｍ）、プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例１と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、本例では真空プラズマ処理装置１００に上記したマグネトロン機構は搭載せず、出力を０．３１Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を１２６０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２にそれぞれ示す。

[0105] ＜実施例１０＞

プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例９と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、実施例９と同様に真空プラズマ処理装置１００に上記したマグネトロン機構は搭載せず、出力を０．０９Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を４２０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、２及び４にそれぞれ示す。

[0106] ＜実施例１１＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＦＡ（Ｆｌｕｏｎ＋　ＥＡ－２０００、ＡＧＣ株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと、プラズマ処理ガスとしてアルゴン（Ａｒ）ガスを用いたこと、プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例１と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．６０Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

[0107] 本実施例では、得られた銅張積層体１０に対して公知の溶解剤で無電解銅めっき層５を溶解させたフィルム（図６の「ＦＭ３」に相当）を作製した。このフィルムに対して上記したＸＰＳ（Ｘ線高分子分光法）を用いてプラズマ処理後における低誘電樹脂フィルム１の表面性状を解析した。

[0108] その結果、本実施例では、原反を用いずに、プラズマ処理後の低誘電樹脂フィルムをＸＰＳで分析した。具体的にＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）のＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピーク波形において、２８３．０ｅＶ～２８８．０ｅＶにピークを少なくとも有しており、２８３．０ｅＶ～２８８．０ｅＶにおけるピーク最大強度（I_{MAX2}）、ならびに２９０．０ｅＶ～２９５．０ｅＶのピーク最大強度（I_{MAX1}）を測定し、ピーク強度比（I_{MAX2}／I_{MAX1}）を算出した結果「４．９０」であった。

以上をまとめた結果を表１、３及び４にそれぞれ示す。

[0109] ＜実施例１２＞

プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例１１と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．１５Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、３にそれぞれ示す。

[0110] ＜実施例１３＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＴＦＥ（スカイブドテープ、中興化成工業株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、実施例１１と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．６０Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、３及び４にそれぞれ示す。

[0111] ＜実施例１４＞

プラズマ処理条件を表１に記載の通りとした以外は、実施例１３と同様に行った。具体的にプラズマ処理条件としては、真空プラズマ処理装置１００にマグネトロン機構を搭載し、出力を０．１５Ｗ／ｃｍ^2、処理時間を９０秒とした。

以上をまとめた結果を表１、３にそれぞれ示す。

[0112] ＜比較例１＞

第１表面改質処理として、真空プラズマ処理に代えて特許文献３～６に示

された公知の湿式処理を行ったこと以外は、実施例１と同様に行った。なお湿式処理としては、水酸化カリウム水溶液とモノエタノールアミンの混合液に５分間浸漬し、両方の表面にカルボキシル基及び／又は水酸基を導入し、浸漬水洗を行った。用いた混合液の温度は４５℃であった。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0113] ＜比較例２＞

低誘電樹脂フィルム１をＳＰＳ（Ｏｉｄｙｓ　ＣＮ、倉敷紡績株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例１と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0114] ＜比較例３＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＰＳ（トレリナ　３０３０、東レ株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例１と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0115] ＜比較例４＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＥＥＫ（ＥＸＰＥＥＫ、倉敷紡績株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例１と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0116] ＜比較例５＞

低誘電樹脂フィルム１をＬＣＰ（Ｖｅｃｓｔａｒ　ＣＴＱ、株式会社クラレ製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例１と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0117] ＜比較例６＞

第１表面改質処理として、真空プラズマ処理に代えて特許文献３～６に示された公知の湿式処理を行ったこと以外は、実施例１１と同様に行った。なお湿式処理としては、比較例１と同様にした。

以上をまとめた結果を表１及び３に示す。

[0118] ＜比較例７＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＴＦＥ（スカイブドテープ、中興化成工業株式

会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例６と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び３に示す。

[0119] ＜比較例８＞

無電解銅めっき層５を形成した後で加熱（焼鈍）処理をさらに行ったこと以外は、比較例１と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0120] ＜比較例９＞

低誘電樹脂フィルム１をＳＰＳ（Ｏｉｄｙｓ　ＣＮ、倉敷紡績株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例８と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0121] ＜比較例１０＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＰＳ（トレリナ　３０３０、東レ株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例８と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0122] ＜比較例１１＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＥＥＫ（ＥＸＰＥＥＫ、倉敷紡績株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例８と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び２に示す。

[0123] ＜比較例１２＞

無電解銅めっき層５を形成した後で加熱（焼鈍）処理をさらに行ったこと以外は、比較例６と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び３に示す。

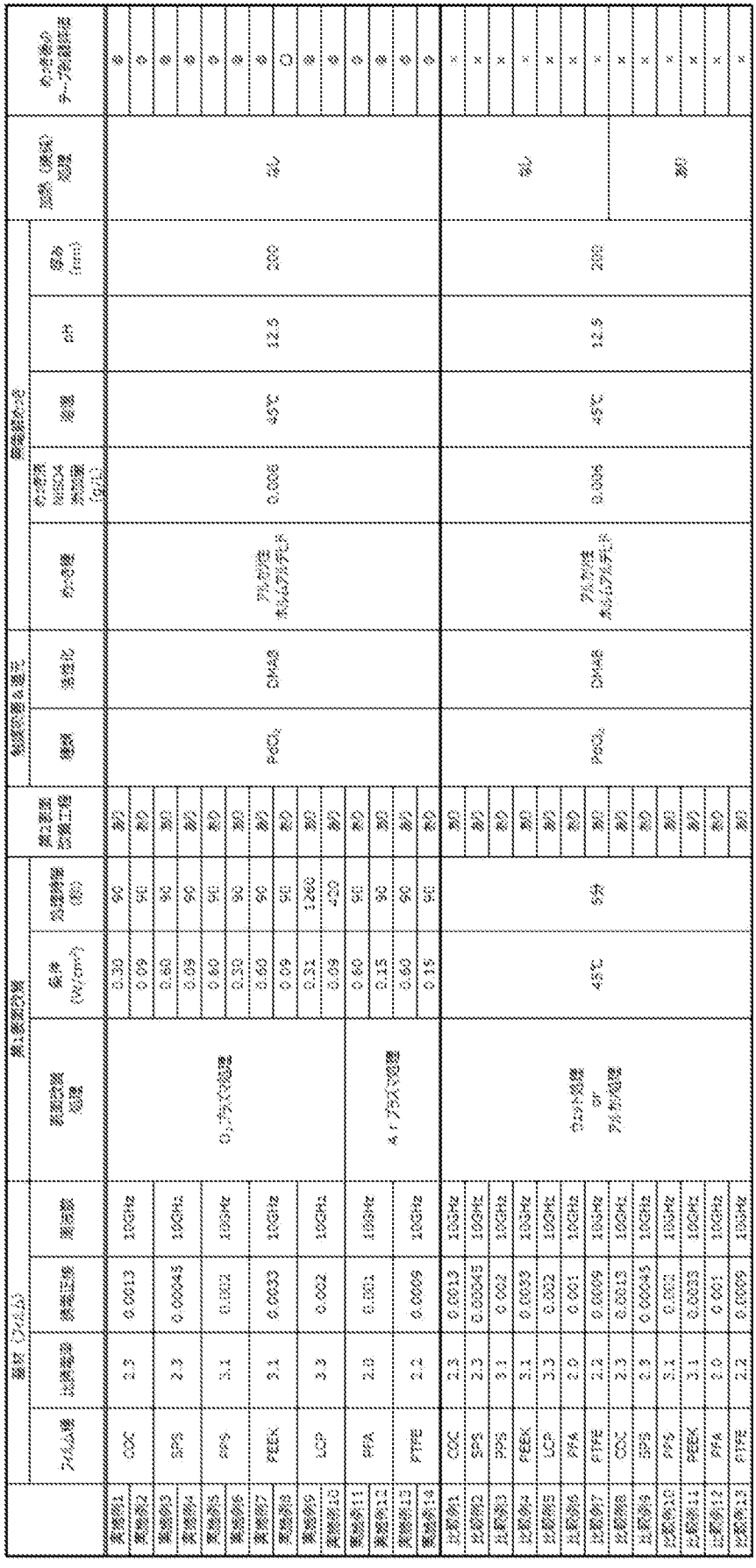
[0124] ＜比較例１３＞

低誘電樹脂フィルム１をＰＴＦＥ（スカイブドテープ、中興化成工業株式会社製、厚さ：５０μｍ）としたこと以外は、比較例１２と同様に行った。

以上をまとめた結果を表１及び３に示す。

[0125]

[表1]



[0126] [表2]

	X線光電子分光法（XPS）		
	283.0eV～290.0eVのピーク面積		
	めっき層積層前フィルム（原反）のピーク面積（P_{area1}）	めっき層積層後フィルムのピーク面積（P_{area2}）	ピーク面積比（P_{area2}/P_{area1}）
実施例1	12.2	17.0	1.39
実施例2	13.2	15.9	1.30
実施例3	11.9	17.2	1.44
実施例4	11.9	16.9	1.41
実施例5	14.7	16.2	1.10
実施例6	14.7	14.9	1.01
実施例7	17.4	19.3	1.11
実施例8	17.4	16.9	0.97
実施例9	14.9	22.5	1.51
実施例10	14.9	20.8	1.39
比較例1	12.2	10.5	0.86
比較例2	11.9	10.2	0.86
比較例3	14.7	11.8	0.80
比較例4	17.4	15.0	0.86
比較例5	14.9	18.1	1.21

[0127] [表3]

	X線光電子分光法（XPS）			
	プラズマ処理後_めっき層積層後フィルム			
	290.0eV～295.0eVのピーク最大値強度（I_{max1}）	283.0eV～288.0eVのピーク最大値強度（I_{max2}）	283.0eV～288.0eVのピーク有無	ピーク強度比（I_{max2}/I_{max1}）
実施例11	0.205	1.000	有	4.86
実施例12	0.208	1.000	有	4.82
実施例13	0.165	1.000	有	6.08
実施例14	0.180	1.000	有	5.56
比較例6	1.000	0.091	無	0.09
比較例7	1.000	0.033	無	0.03

[0128]

[表4]

	基材（フィルム）	無電解めっき層
	フィルム表面形態 Ra (nm)	Cu含有率 (wt%)
実施例1	9.6	99.8
実施例3	7.5	99.7
実施例5	5.8	99.7
実施例7	13.5	99.7
実施例10	59.1	99.8
実施例11	4.9	99.8
実施例13	15.8	99.8

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の銅張積層体は、伝送損失を抑制しつつ、低誘電フィルムと無電解銅めっき層との界面で高い密着力を確保できる。よって本発明の銅張積層体によれば、多層構造の微細配線が求められる配線板等に好適に適用されることが明らかである。

符号の説明

[0130] １　低誘電樹脂フィルム

２　官能基

３　Ｐｄ担持層

４　触媒核

５　無電解銅めっき層

６　電解銅めっき層

１０、２０　銅張積層体

請求の範囲

[請求項1] 周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２未満、且つ誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルムと、

前記低誘電樹脂フィルムの少なくとも一方の面に対して直接積層された無電解銅めっき層と、

を含むことを特徴とする銅張積層体。

[請求項2] 周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．２以上、且つ誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルムと、前記低誘電樹脂フィルムの少なくとも一方の面に無電解銅めっき層とを含み、

前記低誘電樹脂フィルムの表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）におけるＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピーク波形において、前記低誘電樹脂フィルムの２８２．０ｅＶ～２９０．０ｅＶのピーク面積（P_{area2}）と、同条件で分析された前記低誘電樹脂フィルムの原反でのピーク面積（P_{area1}）における面積比（$P_{area2}／P_{area1}$）が１．２５以上２．００以下である、ことを特徴とする銅張積層体。

[請求項3] 前記低誘電樹脂フィルムの表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）のＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピークにおいて、前記低誘電樹脂フィルムの２８２．０ｅＶ～２９０．０ｅＶのピーク面積（P_{area2}）と、同条件で分析された前記低誘電樹脂フィルムの原反のピーク面積（P_{area1}）との面積比（$P_{area2}／P_{area1}$）が０．９以上である、請求項１に記載の銅張積層体。

[請求項4] 前記低誘電樹脂フィルムの表面における、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）のＣ（カーボン）の波形分離によって得られるピークにおいて、前記低誘電樹脂フィルムの２８３．０ｅＶ～２８８．０ｅＶにピークを少なくとも有する、請求項１に記載の銅張積層体。

[請求項5] 前記ピーク波形における、２８３．０ｅＶ～２８８．０ｅＶにおけるピーク最大強度（I_{MAX2}）と、２９０．０ｅＶ～２９５．０ｅＶ

のピーク最大強度（I_{MAX1}）との強度比（I_{MAX2}/I_{MAX1}）が１．００以上である、請求項４に記載の銅張積層体。

[請求項6] 前記低誘電樹脂フィルムの前記無電解銅めっき層との界面における平均表面粗さＲａが１．０ｎｍ～１００．０ｎｍである、請求項１～５のいずれか一項に記載の銅張積層体。

[請求項7] 前記低誘電樹脂フィルムと前記無電解銅めっき層との密着強度が３．５Ｎ／ｃｍ以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の銅張積層体。

[請求項8] 前記無電解銅めっき層の厚みが５０ｎｍ～１０００ｎｍである、請求項１～５のいずれか一項に記載の銅張積層体。

[請求項9] 前記無電解銅めっき層中のＣｕ含有率が９９．５ｗｔ％以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の銅張積層体。

[請求項10] 周波数１０ＧＨｚにおける比誘電率が３．５以下、且つ、誘電正接が０．００８以下である低誘電樹脂フィルムに無電解銅めっき層を形成して製造される銅張積層体の製造方法であって、

前記低誘電樹脂フィルムの表面を真空プラズマ処理により第１表面改質処理を行う工程と、

前記低誘電樹脂フィルムのうち前記真空プラズマ処理によって表面改質された面側に無電解銅めっき層を直接積層する無電解銅めっき工程と、

を含むことを特徴とする銅張積層体の製造方法。

[請求項11] 前記低誘電樹脂フィルムの第１表面改質処理された面側に、電荷を付与する第２表面改質工程と、前記電荷が付与された面側に、触媒核を吸着させる触媒吸着工程と、をさらに有し、

前記触媒核が吸着された前記面側に対して前記無電解銅めっき層が形成される、請求項１０に記載の銅張積層体の製造方法。

[請求項12] 前記第１表面改質工程は、前記低誘電樹脂フィルムの表面にカルボキシル基及び／又は水酸基を付与する工程を含む、請求項１１に記載

の銅張積層体の製造方法。

[請求項13] 前記低誘電樹脂フィルムがフッ素を含有しない樹脂からなる、請求項１２に記載の銅張積層体の製造方法。

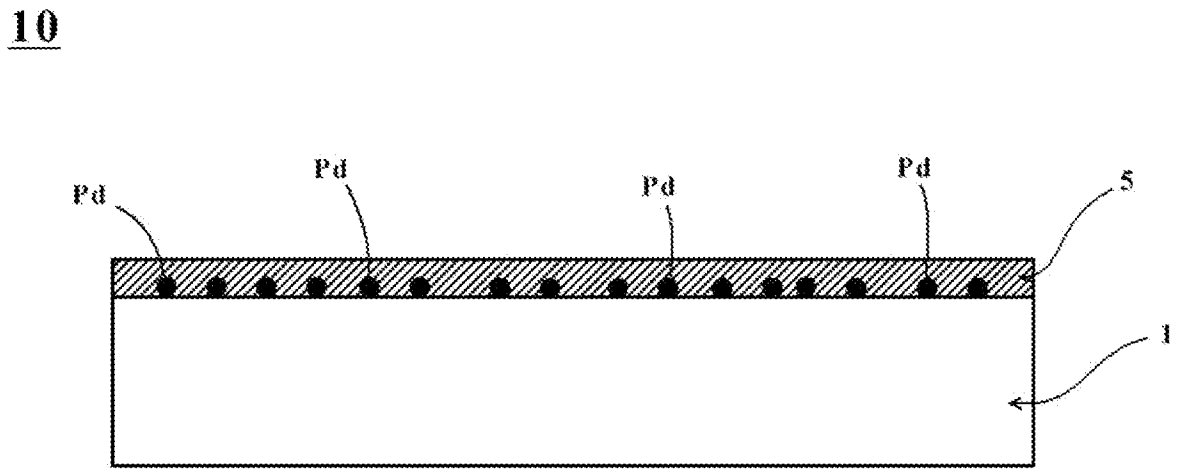
[請求項14] 前記真空プラズマ処理において、活性化ガスとして酸素を用いたプラズマ処理が行われる、請求項１３に記載の銅張積層体の製造方法。

[請求項15] 前記低誘電樹脂フィルムがフッ素を含有する樹脂からなる、請求項１２に記載の銅張積層体の製造方法。

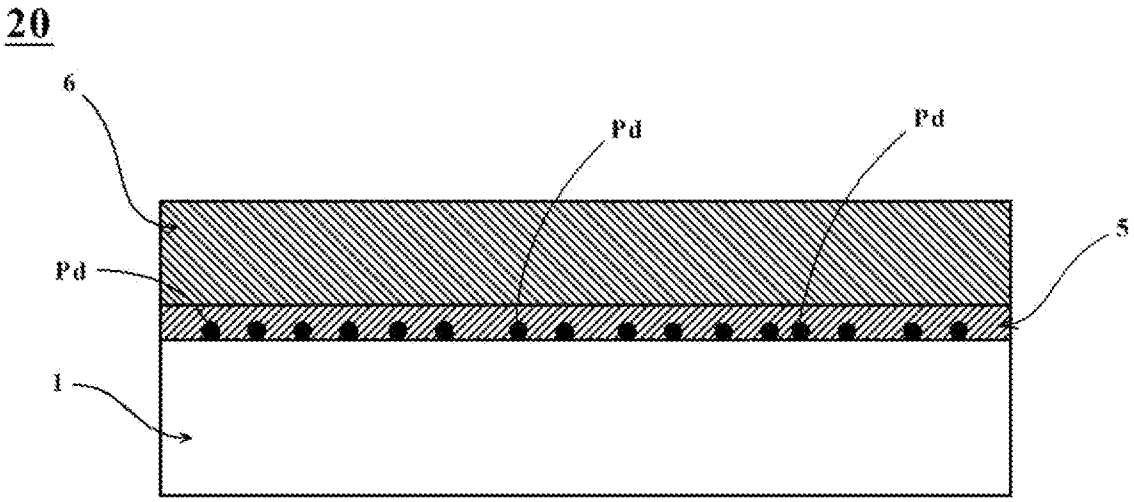
[請求項16] 前記真空プラズマ処理において、活性化ガスとしてアルゴンを用いたプラズマ処理が行われる、請求項１５に記載の銅張積層体の製造方法。

[請求項17] 前記真空プラズマ処理における出力条件が、０．０５Ｗ／ｃｍ^2～２．００Ｗ／ｃｍ^{2}である、請求項１０～１６のいずれか一項に記載の銅張積層体の製造方法。

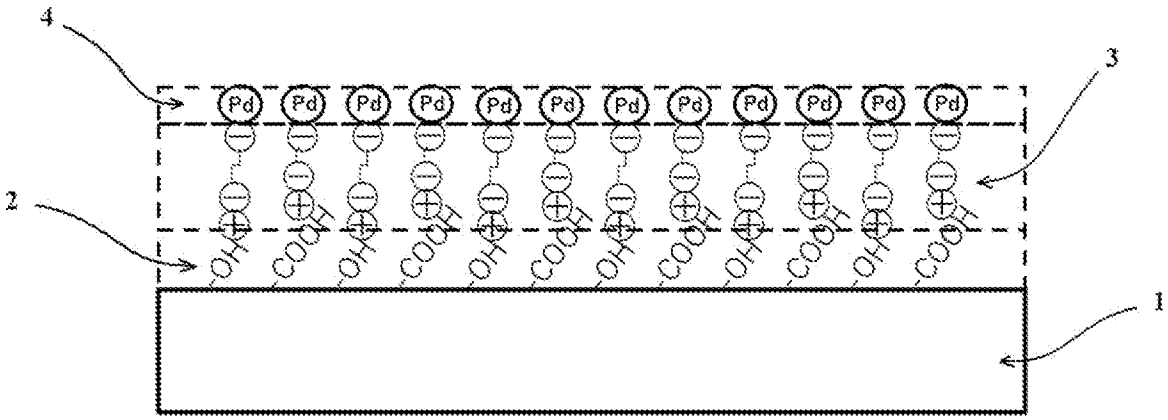
[図1]



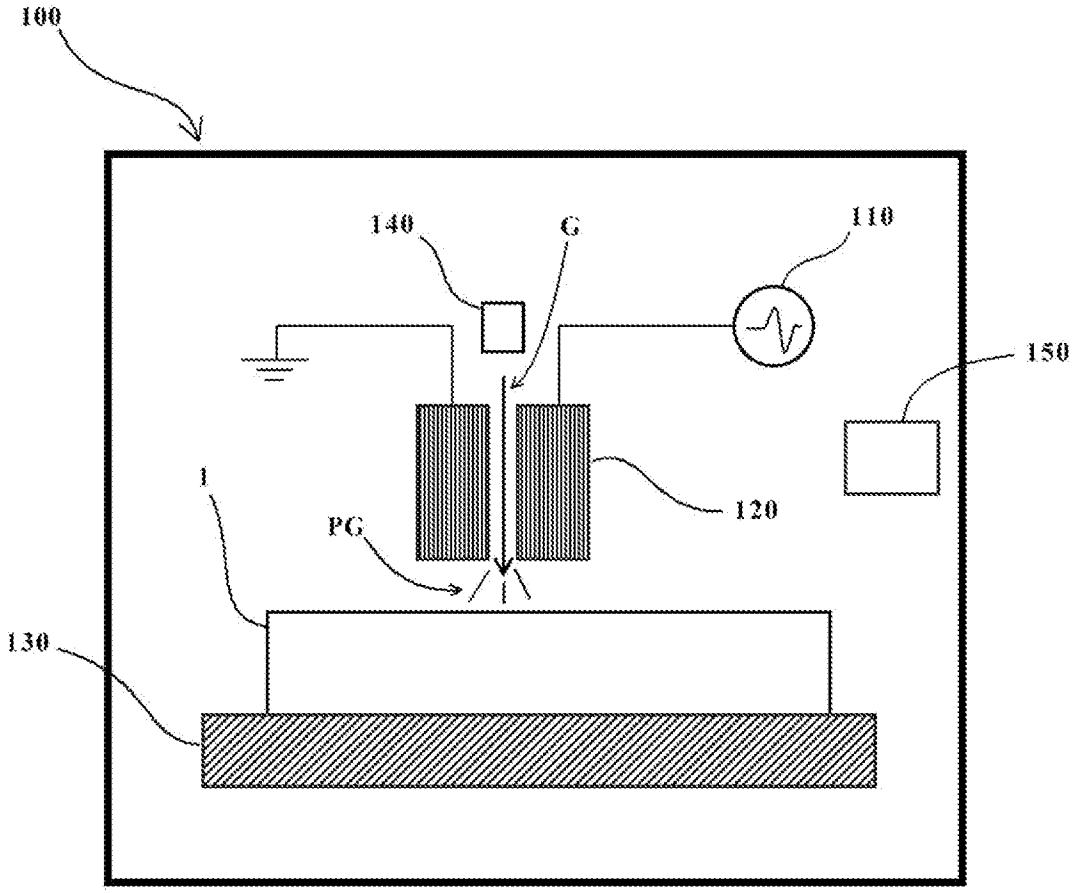
[図2]



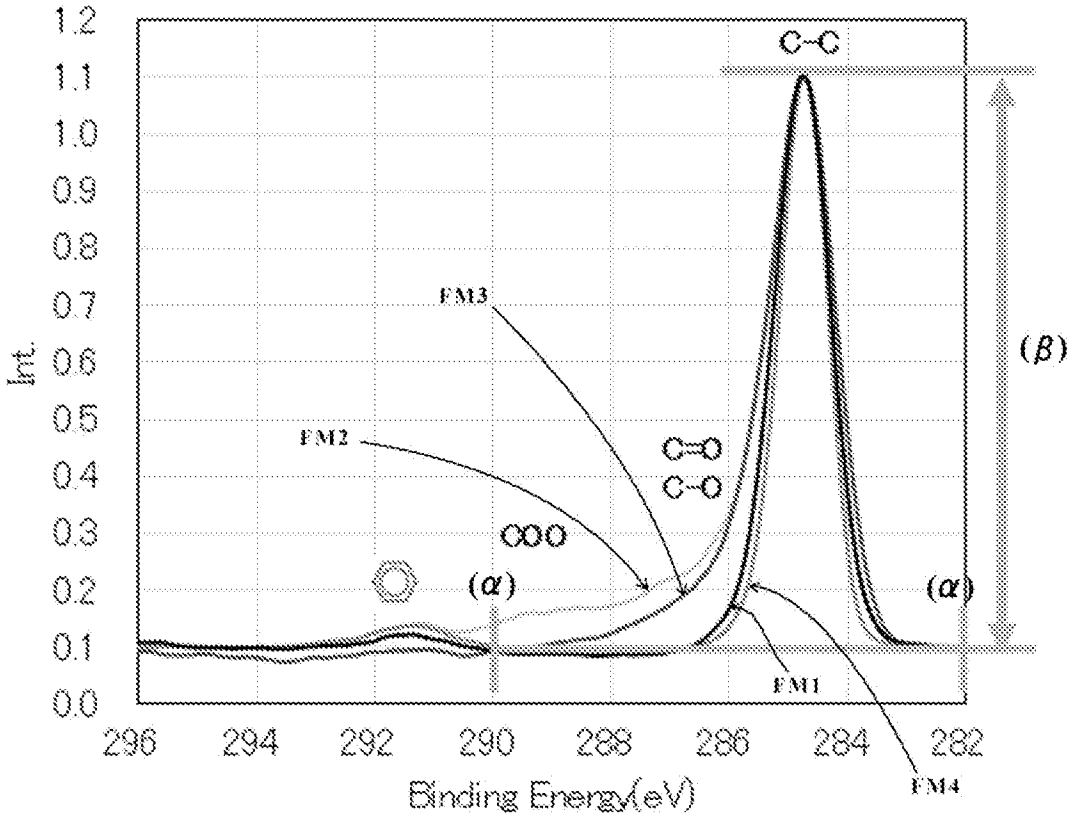
[図3]



[図4]

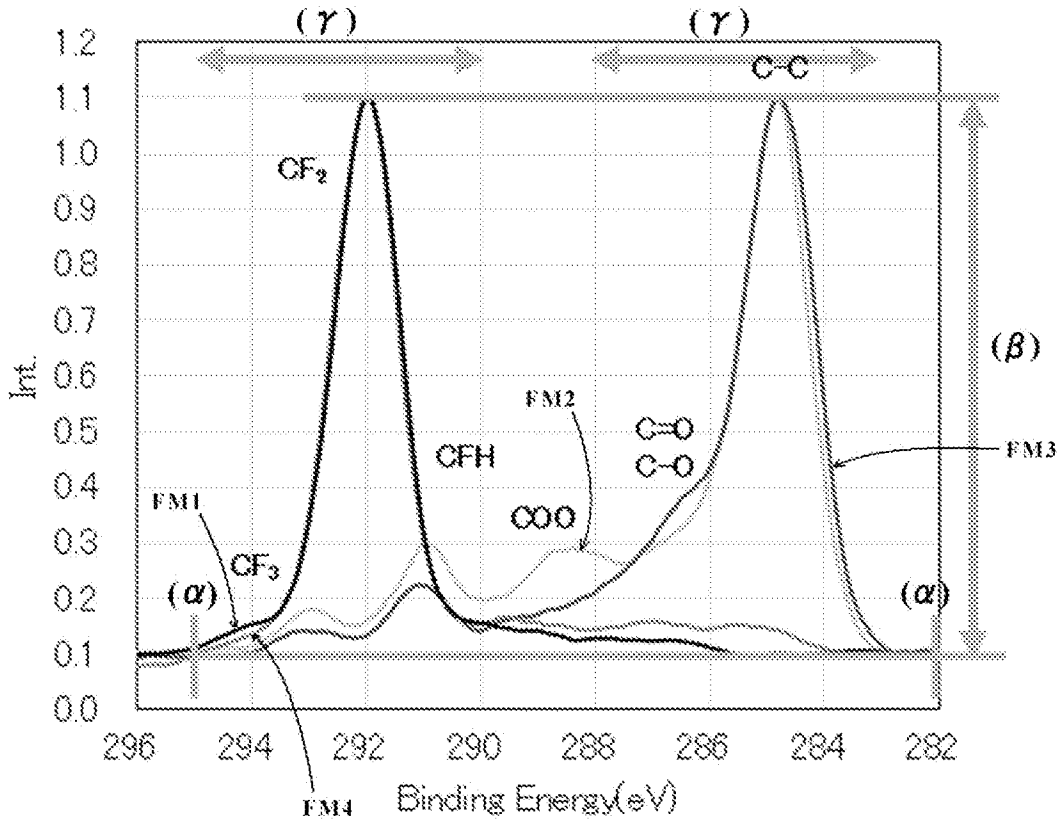


[図5]



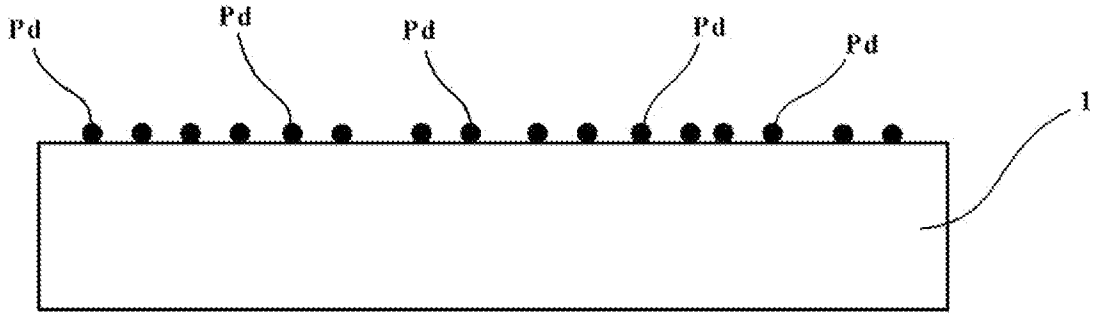
SPSの C　XPS スペクトル

[図6]

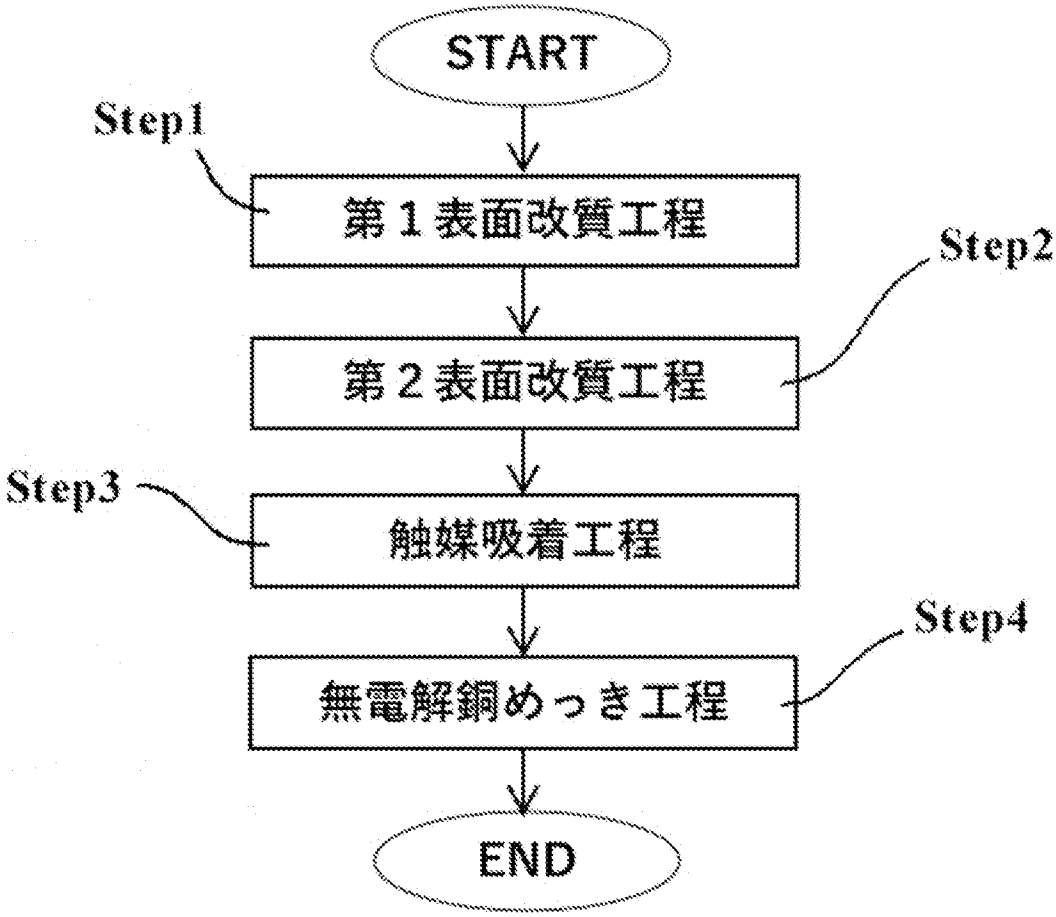


PFAの C XPS スペクトル

[図7]



[図8]


START
Step1
第１表面改質工程
Step2
第２表面改質工程
Step3
触媒吸着工程
Step4
無電解銅めっき工程
END

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/030862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/08(2006.01)i; ***B32B 15/20***(2006.01)i; ***C23C 18/16***(2006.01)i; ***C23C 18/20***(2006.01)i; ***H05K 1/03***(2006.01)i
FI: B32B15/08 J; B32B15/20; C23C18/16 A; C23C18/20 Z; H05K1/03 630H

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)

B32B; C23C18/00-20/08; H05K1/03; B29C71/04; C08J7/00-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
X	JP 2018-123261 A (DENSHI GIKEN CO., LTD.) 09 August 2018 (2018-08-09) claims, paragraphs [0043], [0064]-[0084], examples, fig. 1, 2	1, 3-10, 17
Y		2
A		11-16
X	JP 11-314310 A (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.) 16 November 1999 (1999-11-16) claims, paragraphs [0013]-[0019], examples	1, 3-10, 17
A		2, 11-16
X	JP 2011-253958 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 15 December 2011 (2011-12-15) claims, paragraphs [0031], [0046], example 4	1, 3-10, 17
A		2, 11-16

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
12 November 2024	**26 November 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/230672 A1 (KURARAY CO., LTD.) 05 December 2019 (2019-12-05) claims, paragraphs [0040], [0049], [0053], [0077], [0102], [0105], examples	2, 6-10, 17
Y		2
A		1, 3-5, 11-16
X	JP 2003-201571 A (DENSO CORPORATION) 18 July 2003 (2003-07-18) claims, paragraphs [0026]-[0038], [0052], examples, fig. 2	1, 3-10, 17
A		2, 11-16
A	JP 2023-98521 A (NICHIAS CORPORATION) 10 July 2023 (2023-07-10) entire text	1-17
A	WO 2003/072851 A1 (NIPPON ZEON CO.) 04 September 2003 (2003-09-04) entire text	1-17
A	JP 2020-117785 A (SHIMADZU CORP.) 06 August 2020 (2020-08-06) entire text	1-17
A	JP 2023-8798 A (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 19 January 2023 (2023-01-19) entire text	1-17
A	WO 2023/120579 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION, IWATE UNIVERSITY) 29 June 2023 (2023-06-29) entire text	1-17
A	WO 2008/099821 A1 (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 21 August 2008 (2008-08-21) entire text	1-17
A	JP 2006-135179 A (HITACHI MAXELL LTD.) 25 May 2006 (2006-05-25) entire text	1-17
A	JP 2010-13671 A (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 21 January 2010 (2010-01-21) entire text	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/030862

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-123261 A	09 August 2018	(Family: none)	
JP 11-314310 A	16 November 1999	(Family: none)	
JP 2011-253958 A	15 December 2011	(Family: none)	
WO 2019/230672 A1	05 December 2019	US 2021/0197527 A1 claims, paragraphs [0078], [0079], [0092], [0154], [0155], [0158], examples KR 10-2021-0016429 A CN 112533985 A	
JP 2003-201571 A	18 July 2003	(Family: none)	
JP 2023-98521 A	10 July 2023	CN 116353169 A TW 202344388 A	
WO 2003/072851 A1	04 September 2003	US 2005/0153059 A1 KR 10-2004-0088555 A CN 1639384 A	
JP 2020-117785 A	06 August 2020	(Family: none)	
JP 2023-8798 A	19 January 2023	(Family: none)	
WO 2023/120579 A1	29 June 2023	CN 117916083 A KR 10-2024-0036723 A TW 202402908 A	
WO 2008/099821 A1	21 August 2008	JP 2007-308791 A	
JP 2006-135179 A	25 May 2006	(Family: none)	
JP 2010-13671 A	21 January 2010	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/030862

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/20(2006.01)i; C23C 18/16(2006.01)i; C23C 18/20(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: B32B15/08 J; B32B15/20; C23C18/16 A; C23C18/20 Z; H05K1/03 630H

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））

B32B; C23C18/00-20/08; H05K1/03; B29C71/04; C08J7/00-7/18

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
X	JP 2018-123261 A (株式会社電子技研) 09.08.2018 (2018-08-09) 特許請求の範囲、［００４３］、［００６４］～［００８４］、実施例、図１、図２	1,3-10,17
Y		2
A		11-16
X	JP 11-314310 A (株式会社巴川製紙所) 16.11.1999 (1999-11-16) 特許請求の範囲、［００１３］～［００１９］、実施例	1,3-10,17
A		2,11-16
X	JP 2011-253958 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 15.12.2011 (2011-12-15) 特許請求の範囲、［００３１］、［００４６］、実施例４	1,3-10,17
A		2,11-16

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12.11.2024	26.11.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
芦原　ゆりか 4S 9161
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
X	WO 2019/230672 A1 (株式会社クラレ) 05.12.2019 (2019-12-05) 請求の範囲、［００４０］、［００４９］、［００５３］、［００７７］、［０１０２］、［０１０５］、実施例	2,6-10,17
Y		2
A		1,3-5,11-16
X	JP 2003-201571 A (株式会社デンソー) 18.07.2003 (2003-07-18) 特許請求の範囲、［００２６］～［００３８］、［００５２］、実施例、図２	1,3-10,17
A		2,11-16
A	JP 2023-98521 A (ニチアス株式会社) 10.07.2023 (2023-07-10) 全文	1-17
A	WO 2003/072851 A1 (日本ゼオン株式会社) 04.09.2003 (2003-09-04) 全文	1-17
A	JP 2020-117785 A (株式会社島津製作所) 06.08.2020 (2020-08-06) 全文	1-17
A	JP 2023-8798 A (信越ポリマー株式会社) 19.01.2023 (2023-01-19) 全文	1-17
A	WO 2023/120579 A1 (国立大学法人岩手大学) 29.06.2023 (2023-06-29) 全文	1-17
A	WO 2008/099821 A1 (アルプス電気株式会社) 21.08.2008 (2008-08-21) 全文	1-17
A	JP 2006-135179 A (日立マクセル株式会社) 25.05.2006 (2006-05-25) 全文	1-17
A	JP 2010-13671 A (アルプス電気株式会社) 21.01.2010 (2010-01-21) 全文	1-17

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/030862

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-123261 A	09.08.2018	（ファミリーなし）	
JP 11-314310 A	16.11.1999	（ファミリーなし）	
JP 2011-253958 A	15.12.2011	（ファミリーなし）	
WO 2019/230672 A1	05.12.2019	US 2021/0197527 A1 クレーム、[0078]、[0079]、[0092]、[0154]、[0155]、[0158]、実施例 KR 10-2021-0016429 A CN 112533985 A	
JP 2003-201571 A	18.07.2003	（ファミリーなし）	
JP 2023-98521 A	10.07.2023	CN 116353169 A TW 202344388 A	
WO 2003/072851 A1	04.09.2003	US 2005/0153059 A1 KR 10-2004-0088555 A CN 1639384 A	
JP 2020-117785 A	06.08.2020	（ファミリーなし）	
JP 2023-8798 A	19.01.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/120579 A1	29.06.2023	CN 117916083 A KR 10-2024-0036723 A TW 202402908 A	
WO 2008/099821 A1	21.08.2008	JP 2007-308791 A	
JP 2006-135179 A	25.05.2006	（ファミリーなし）	
JP 2010-13671 A	21.01.2010	（ファミリーなし）	