(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
2005 年12 月15 日 (15.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/120139 A1

(51) 国際特許分類[7]: H05K 1/09, 3/38, C25D 7/06, C23C 28/00, H01L 21/60

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/010151

(22) 国際出願日: 2005 年6 月2 日 (02.06.2005)

(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2004-166320 2004 年6 月3 日 (03.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 和之 (OKADA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒3620013 埼玉県上尾市鎌倉橋６５６－２ 三井金属鉱業株式会社 銅箔事業本部 銅箔事業部内 Saitama (JP). 高橋 勝 (TAKAHASHI, Masaru) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

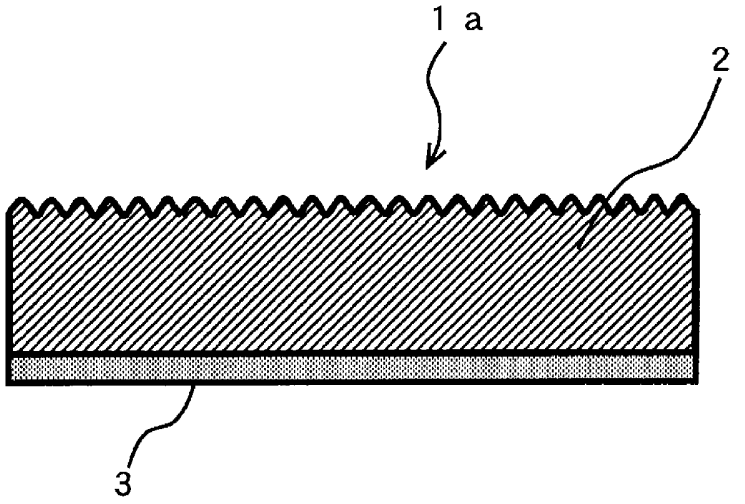
(74) 代理人: 吉村 勝博 (YOSHIMURA, Katsuhiro); 〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町２丁目５－４ 大宮Ｆビル 吉村国際特許事務所 Saitama (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-TREATED COPPER FOIL AND FLEXIBLE COPPER-CLAD LAMINATE PLATE AND FILM CARRIER TAPE MANUFACTURED BY USE OF THE SURFACE-TREATED COPPER FOIL

(54) 発明の名称: 表面処理銅箔及びその表面処理銅箔を用いて製造したフレキシブル銅張積層板並びにフィルムキャリアテープ



(57) Abstract: A surface-treated electrolytic copper foil for a polyimide resin substrate, which is an electrolytic copper foil having a surface treating layer for improving the adhesiveness with the polyimide resin substrate on the glossy surface side thereof, characterized in that the surface treating layer comprises 65 to 90 wt % of nickel or cobalt and 10 to 35 wt % of zinc, relative to the total weight of the layer except the inevitable impurities, and is a nickel-zinc alloy layer or a cobalt-zinc alloy layer having a weight thickness of 30 to 70 mg/m^2; and the like. The above surface-treated electrolytic copper foil can secure the adhesiveness being substantially satisfactory in a practical use, when used in the lamination of unroughened copper foil with a polyimide resin substrate and thus can provide a surface-treated electrolytic copper foil preventing a tin plating from creeping in between them.

(57) 要約: 粗化処理を施していない銅箔をポリイミド樹脂基材に張り合わせて用いる際に、実用上支障のない密着性を確保し、錫メッキの潜り込みのない表面処理銅箔等を提供することを目的とする。 この目的を達成するため、光沢面側にポリイ

[続葉有]

WO 2005/120139 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、前記表面処理層は、表面処理層は、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを６５ｗｔ％～９０ｗｔ％、亜鉛を１０ｗｔ％～３５ｗｔ％含有し、且つ、重量厚さ３０ｍｇ／ｍ^2～７０ｍｇ／ｍ^{2}のニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔等を採用する。

明 細 書

表面処理銅箔及びその表面処理銅箔を用いて製造したフレキシブル銅張積層板並びにフィルムキャリアテープ

技術分野

[0001] 本件出願に係る発明は、主に表面処理銅箔に関する。特に、この表面処理銅箔は、ポリイミド樹脂基材に直接積層する用途に適しており、フレキシブル銅張積層板及びTAB用のフィルムキャリアテープの製造に有用である。

背景技術

[0002] 従来から、ポリイミド樹脂基材に張り合わせて用いる銅箔は、特許文献1をはじめ多くの文献に開示されているように、その張合わせ面にアンカー効果を得ることの出来るように微細銅粒を付着させる等の粗化処理を施し、且つ、接着剤層を介して用いられてきた。このようなフレキシブル銅張積層板及びTAB用のフィルムキャリアテープは、いわゆる銅箔層、接着剤層、ポリイミド樹脂基材層の3層構造を備えるために3層フレキシブル銅張積層板若しくは3層フィルムキャリアテープと称されてきた。なお、本件発明で言うフレキシブル銅張積層板とは、ガラス－エポキシ基材や紙－フェノール基材等のリジット基板に対する概念で用いている用語であり、ポリイミド樹脂基材を用いた銅張積層板の全てを包含する意味で用いている。従って、広義にはTAB用のフィルムキャリアテープもフレキシブル銅張積層板に含まれるものであるが、業界の慣行として区別して用いる場合もあるため、念のために分別して記載したのである。

[0003] ポリイミド樹脂基材に張り合わせて用いる一般的な電解銅箔に関して説明しておくこととする。電解銅箔の基体をなすバルク銅層は、ドラム形状をした回転陰極と、その回転陰極の形状に沿って対向配置する鉛系陽極等との間に、銅電解液を流し、電解反応を利用して銅を回転陰極のドラム表面に析出させ、この析出した銅が箔状態となり、回転陰極から連続して引き剥がして得られるものである。

[0004] このようにして得られた電解銅箔の回転陰極と接触していた面は、鏡面仕上げされた回転陰極表面の形状が転写し、光沢を持ち滑らかな面であるため光沢面と称する。これに対し、析出サイドであった溶液側の表面形状は、析出する銅の結晶成長速

度が結晶面ごとに異なるため、山形の凹凸形状を示すものとなり、これを粗面と称する。通常は、この粗面が銅張積層板を製造する際の絶縁材料との張り合わせ面となるのである。このように回転陰極の表面から引き剥がしたままの箔には、何ら防錆処理等が施されていないため析離箔、未処理箔等称される(以下、「未処理箔」と称することとする。)。

[0005] この未処理箔は、表面処理工程により、粗面への粗面化処理と防錆処理とが施される。粗面への粗化処理とは、硫酸銅溶液中で、いわゆるヤケメッキ条件の電流を流し、粗面の山形の凹凸形状に微細銅粒を析出付着させ、直ちに平滑メッキ条件の電流範囲で被せメッキする事で、微細銅粒の脱落を防止するものである。従って、微細銅粒を析出付着させた粗面のことを「粗化面」と称して用いている。そして、必要に応じて防錆処理等が施され市場を流通する電解銅箔が完成するのである。

[0006] ところが、近年は、プリント配線板を内蔵する電子デバイスの軽薄短小化、高機能化の流れを受け、プリント配線板の配線密度に対する要求も年々高まっている。しかも、製品品質としての向上を求められ、エッチングにより形成される回路形状の精度にも高度の要求がなされ、インピーダンスコントロールを完全に行えるレベルの回路エッチングファクターが求められてきたのである。

[0007] そこで、このような回路のエッチングファクターの問題を解決しようと、特許文献2に開示されているように、粗化処理を行っていない銅箔の表面に、基材樹脂との接着性を確保するため2層の組成の異なる樹脂層を設けて、粗化処理がなくとも良好な張り合わせ密着性等を得ようとする試みがなされてきた。

[0008] 更には、エッチング後の回路形状を良好な状態に保つために、エッチングする銅箔層をより薄くする事が望まれてきた。この要求に応えるため、特許文献3及び特許文献4に開示しているように、銅箔層を薄くする技術が望まれてきた。そして、本件出願人及び発明者等は、特許文献3に開示されたキャリア箔付電解銅箔を市場に提供してきた。キャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔が電解銅箔層に張り合わされた状態で支持体としての役割を果たすため、銅箔層の薄層化が容易で、ハンドリングも容易でシワの発生もなく、銅箔面の汚染もないという利点があるのである。特許文献4には、ポリイミド樹脂基材の表面に銅箔層を形成するに際し、シード層を形成し、このシード

層上に任意の厚さの銅層を電解成長させ、所謂2層基板とするというものである。特許文献3及び特許文献4に開示の発明は、銅箔層の厚さのコントロールが非常に容易な点が有利である。

[0009] 特許文献1:特開平05－029740号公報
特許文献2:特開平11－10794号公報
特許文献3:特開2000－43188号公報
特許文献4:特開2002－252257号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、本件発明者等の知る限りにおいて、従来の銅箔の持つ粗化処理、防錆処理ではポリイミド樹脂基材に対する直接張り合わせを行っても、十分な密着性が得られず、形成した回路の引き剥がし強度が弱く、回路の端子部に対して錫メッキを行ったときに回路とポリイミド樹脂基材との界面に錫の潜り込み現象(以下、単に「錫メッキの潜り込み」と称する。)が発生していた。

[0011] 特許文献2に開示の樹脂付銅箔を用いても、ポリイミド樹脂基材に対する安定した密着性を得ることが出来る設計とはなっていない。しかも、2層の組成の異なる樹脂層を設けていても、ポリイミド樹脂基材に張り合わせ、上述の錫メッキを行うと、やはり錫メッキの潜り込み現象が発生していた。

[0012] 特許文献3に開示のキャリア箔付電解銅箔は、銅箔層の薄層化と言う点で有利であるが、通常の銅箔と同様の粗化処理及び防錆処理が行われる。従って、このキャリア箔付電解銅箔をポリイミド樹脂基材に対する直接張り合わせを行って2層基板としても、十分な密着性が得られず、錫メッキを行ったときに錫メッキの潜り込みが発生していた

[0013] 特許文献4に開示の発明により得られる2層基板は、近年の技術的進歩により実用的には十分な銅箔層とポリイミド樹脂基材との密着性が得られるようになってきている。ところが、ポリイミド樹脂基材表面へのシード層の安定した被膜としての形成が困難であり、ピンホール、マイクロポロシティ等の欠陥の多い銅層となるため、例え銅層自体の厚さを薄くすることが可能でも、ファインピッチ回路の形成が困難であった。

[0014] 以上のことから、粗化処理を施していない銅箔をポリイミド樹脂基材に張り合わせて用いることは、業界において検討されてきた技術でもある。粗化処理を施していない銅箔を張り合わせて実用上支障のない密着性を確保し、錫メッキの潜り込みのない製品が得られるとしたら、フレキシブルプリント配線板のトータル製造コストの削減を行った上で、回路のファイン化が容易となるのである。そして、この課題をキャリア箔付電解銅箔で達成できれば、銅箔層の薄層化が可能であり、市場に与える効果は計り知れないものとなるのである。銅箔の粗化処理がないとすれば、回路エッチングにおいて粗化処理部分を溶解するためのオーバーエッチングタイムを設ける必要がなくなりトータルエッチングコストの削減が可能で、得られる回路のエッチングファクターは飛躍的に向上することが考えられるのである。

[0015] ところで、プリント配線板の回路の引き剥がし強度は、従来から高いほどよいとされてきた。しかし、近年は、エッチング技術の精度の向上によりエッチング時の回路剥離は無くなり、プリント配線板業界におけるプリント配線板の取り扱い方法が確立され回路を誤って引っかけることによる断線剥離の問題も解消されてきた。そのため、近年は、90° 剥離で少なくとも0．8kgf／cm以上、180° 剥離で1．5kgf／cm以上の引き剥がし強度があれば、現実の使用が可能といわれ、90° 剥離で1．0kgf／cm以上、180° 剥離で1．5kgf／cm以上あれば何ら問題ないと言われている。

課題を解決するための手段

[0016] そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、本件発明に係る表面処理銅箔及びキャリア箔付表面処理銅箔に想到したのである。以下、「表面処理銅箔」、「キャリア箔付表面処理銅箔」等の項目に分けて説明することで、本件発明の内容を詳説する。

[0017] ＜本件発明に係る表面処理銅箔＞

本件発明に係る表面処理銅箔は、電解銅箔の光沢面に表面処理層を備えるタイプ（以下、「タイプI」と称する。）、電解銅箔の粗面に表面処理層を備えるタイプ（以下、「タイプII」と称する。）とに大別できる。そして、本件発明に係るタイプIの表面処理銅箔は、表面処理層の種類によって更に2種類（タイプIa、タイプIb）に分別する事が可能である。本件発明に係るタイプIIの表面処理銅箔も、表面処理層の種類によって更に2種類（タイプIIa、タイプIIb）に分別する事が可能である。以下、これらに関し

て分別して説明する。

[0018] (タイプI)

このタイプIの表面処理銅箔は、電解銅箔の光沢面にポリイミド樹脂基材との密着性を改良するための表面処理層を備えたものである。このタイプIの表面処理銅箔1の断面模式形状を図1に示している。この図1から分かるように、本件発明に係るタイプIの表面処理銅箔1の製造に用いる電解銅箔2は意図的に粗化処理を施すことなく用いる。そして、この電解銅箔2の滑らかな光沢面側に表面処理層3を設け、表面処理層3を設けた面をポリイミド樹脂基材との接着面として用いるのである。そして、この表面処理層には、ニッケル－亜鉛合金層若しくはコバルト－亜鉛合金層を採用するのである。

[0019] 従って、タイプIに属する1つの表面処理銅箔は、「ポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、前記表面処理層は、電解銅箔の光沢面側に設けたものであり、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを65wt%～90wt%、亜鉛を10wt%～35wt%含有し、且つ、重量厚さ30mg／m^2～70mg／m^2のニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。」である。これを、「タイプIa」と称する。

[0020] そして、タイプIに属するもう1つの表面処理銅箔は、「光沢面側にポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、前記表面処理層は、電解銅箔の光沢面側に設けたものであり、以下のA～Cの条件を満たすニッケル－亜鉛－コバルト合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。」である。そして、条件Aが「不可避不純物を除きコバルト含有量とニッケル含有量とのトータル含有量が65wt%～90wt%、亜鉛が10wt%～35wt%であること。」、条件Bが「ニッケルが10wt%～70wt%、コバルトを18wt%～72wt%の範囲で含有すること。」、条件Cが「ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが30mg／m^2～70mg／m^2であること。」である。これを、「タイプIb」と称する。

[0021] このタイプIで用いる銅箔に関しては、光沢面に表面処理層を設けポリイミド樹脂基材との張り合わせ面として用いるのであり、電解銅箔の光沢面は電解銅箔厚さによる変動はないからである。しかしながら、フレキシブルプリント配線板には、ファインピッ

チ回路形成が求められる場が多く、厚さ7μm～35μmの電解銅箔を用いるのが通常である。ここで、厚さ7μm未満の銅箔をキャリア箔無しで製造することは困難であり、厚さ35μmを超える電解銅箔を用いると80μmピッチよりファインな回路の形成が困難となる。そして、前記光沢面は、表面粗さ(Rzjis)が2．0μm以下であることがより好ましい。当該光沢面は電解銅箔を製造するときの陰極表面の形状のレプリカであり、当該陰極表面の粗さをどのように調製するかにより決まる。しかしながら、ポリイミド樹脂基材との界面の凹凸形状を無くし、可能な限りファインピッチ回路の形成可能な状態とするためには、表面粗さ(Rzjis)が2．0μm以下であることが好ましく、より好ましくは1．5μm以下である。下限は特に規定していないが、実用可能なポリイミド樹脂基材との密着性を確保するためには、表面粗さ(Rzjis)が0．5μm以上あることが好ましい。

[0022] 更に、タイプIの表面処理銅箔のポリイミド樹脂基材との接着面となる表面処理層は、光沢度[Gs(60°)]が180%以下である事が好ましいのである。この表面処理層は、後述するようにメッキ法で形成するものである。メッキで形成した析出面の表面は、光沢状態から艶消し状態に到るまでの広範な範囲での制御が可能である。これは、メッキ層の表面状態が極めて滑らかな状態を持つのか、極めて微細な凹凸形状を持ち荒れた表面状態であるのかによって異なっていると考えられる。しかしながら、係るレベルの凹凸の状態は、表面粗度計を用いて測定する事は困難で差異を見いだすことは出来ない。そこで、本件発明者等が鋭意研究した結果、その表面の状態を表す代替え指標として、光沢度を用いることに想到したのである。本件発明では、光沢度[Gs(60°)]が180%以下としているが、光沢度が180%を超える滑らかさとなると、ポリイミド樹脂基材との密着性にバラツキが生じやすくなるのである。そして、下限値に関しては、表面処理層の製造条件により変動する者であり、特に規定していないが、後述する製造方法を採用して得られる表面処理層の場合、タイプIa及びタイプIbともに25%程度である。

[0023] タイプIaの表面処理層： 次に、光沢面に設ける表面処理層に関して説明する。タイプIaの表面処理層は、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを65wt%～90wt%、亜鉛を10wt%～35wt%含有し、且つ、重量厚さ30mg／m^2～70mg／m^2のニ

ッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層である。まず、ここでニッケル－亜鉛合金又はコバルト－亜鉛合金には、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを65wt％～90wt％、亜鉛を10wt％～35wt％含有する組成を採用している。ここでのwt％表示には不可避不純物を含めず、ニッケル又はコバルトと亜鉛とで100wt％となる表示を採用した。このようにニッケル基合金又はコバルト基合金を採用したのは、ニッケル又はコバルトの存在により、ポリイミド樹脂基材との濡れ性を改善し密着性を向上させるのである。特に、表面処理層にニッケル基合金又はコバルト基合金を採用すると、ポリイミド樹脂基材を用いたフレキシブルプリント配線板が加熱を受けたとき、銅とポリイミド樹脂との直接接触を防止するバリアとして機能し、銅の触媒的作用による樹脂劣化を防止して、加熱後の回路の引き剥がし強さの低下防止に有効である。しかしながら、ニッケル含有量又はコバルト含有量が多くなり過ぎると銅エッチング液による表面処理層の除去が出来ずエッチング残となるため好ましくない。

[0024] タイプIaのニッケル－亜鉛合金又はコバルト－亜鉛合金の場合は、上記重量厚さの範囲において、ニッケル又はコバルトを65wt％～90wt％、亜鉛を10wt％～35wt％含有する組成を採用することが望ましいのである。ここで、ニッケル－亜鉛合金又はコバルト－亜鉛合金を採用したのは、耐食性に優れたニッケル又はコバルトと、一般的に卑金属と言われ酸溶液に溶解しやすい亜鉛とを組み合わせることで、単体では銅エッチング液に溶解しにくいニッケル又はコバルトの溶解除去が容易となるからである。従って、亜鉛の含有割合が10wt％未満の場合には、銅エッチング液によるニッケル－亜鉛合金又はコバルト－亜鉛合金の溶解が困難となり、回路エッチング時にニッケル成分又はコバルト成分がエッチング残として残留しやすく回路間絶縁が不十分で、回路ショート、表層マイグレーション等の発生原因となるのである。これに対し、亜鉛の含有割合が35wt％を超えると、表面処理銅箔とポリイミド樹脂基材との密着性が低下し、錫メッキを行ったときの錫の潜り込み現象が発生しやすくなるのである。ニッケル－亜鉛合金組成を用いる場合であって、より確実にエッチング残の発生を防止しようとする場合には、ニッケル66wt％～80wt％、亜鉛を34wt％～20wt％含有する組成とすることが、より好ましいのである。

[0025] そして、ポリイミド樹脂基材との密着性を良好にし、同時に錫の潜り込み現象を有効

に防止するためには表面処理層の厚さも問題となる。錫の潜り込み現象が発生するメカニズムを考えてみると、回路エッチング時若しくはその後に行われるメッキ液に晒されたときに、図2に示すように回路4とポリイミド樹脂基材5との界面部Aにエッチング液等の酸性溶液が浸透し回路の密着性を低下させ、その界面部Aに錫メッキ液が侵入し、錫メッキ層8が回路4の下部に潜り込んだ状態となる。従って、耐塩酸性等の代替え方法により評価される耐薬品性が良好である必要があるのである。

[0026] そこで、本件発明では、表面処理層としてのニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層を重量厚さを重量厚さ30mg／m^2～70mg／m^2の範囲とすることが好ましいのである。これらの合金層の重量厚さが30mg／m^2未満の場合には、基本的にポリイミド樹脂基材との良好な密着性が得られないのである。そして、これら合金層の重量厚さが70mg／m^2を超えると、表面処理層として厚くなり、良好な耐薬品性を維持できなくなる。耐薬品性は、銅箔の上に形成した表面処理層が可能な限り薄い方が良好となる傾向がある。そして、ニッケル－亜鉛合金層の場合には、重量厚さ35mg／m^2～45mg／m^2の範囲とすることがより好ましいのである。ニッケル－亜鉛合金層の重量厚さ45mg／m^2以内の方が耐薬品性能が安定化するのである。これに対し、コバルト－亜鉛合金層の場合には、重量厚さ40mg／m^2～70mg／m^2の範囲とすることがより好ましいのである。更に、錫メッキの潜り込み防止性能の安定性を考えると重量厚さ50mg／m^2～70mg／m^2の範囲とする事がより好ましい。

[0027] <u>タイプIbの表面処理層：</u> タイプIbのニッケル－亜鉛－コバルト合金層の場合は、A～Cの各条件を満たすことが求められる。条件Aが「不可避不純物を除きコバルト含有量とニッケル含有量とのトータル含有量が65wt％～90wt％、亜鉛が10wt％～35wt％であること。」、条件Bが「B:ニッケルが10wt％～70wt％、コバルトを18wt％～72wt％の範囲で含有すること。」、条件Cが「ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが30mg／m^2～70mg／m^2であること。」である。ここでニッケル－亜鉛－コバルト合金には、不可避不純物を除き上記組成を採用している。ここでのwt％表示には不可避不純物を含めず、ニッケルと亜鉛とコバルトとで100wt％となる表示を採用した。このような合金を採用した理由は、タイプIaの場合と同様であるため、ここでの説明は省略する。しかしながら、このニッケル－亜鉛－コバルト合金の場合には、

ニッケルとコバルトとのトータル含有量が多くなると銅エッチング液による表面処理層の除去が出来ずエッチング残となるため好ましくない。

[0028] タイプIbのニッケル－亜鉛－コバルト合金の場合は、コバルト含有量とニッケル含有量とのトータル含有量が65wt%～90wt%、亜鉛が10wt%～35wt%であることが必要である(条件A)。ここでも、亜鉛を含む合金組成を採用したのは、耐食性に優れたニッケル及びコバルトと、一般的に卑金属と言われ酸溶液に溶解しやすい亜鉛とを組み合わせることで、単体では銅エッチング液に溶解しにくいニッケル、コバルトの溶解除去が容易となるからである。従って、亜鉛の含有割合が10wt%未満の場合には、銅エッチング液によるニッケル－亜鉛－コバルトの溶解が困難となり、回路エッチング時にニッケル及びコバルト成分がエッチング残として残留しやすく回路間絶縁が不十分で、回路ショート、表層マイグレーション等の発生原因となるのである。これに対し、亜鉛の含有割合が35wt%を超えると、表面処理銅箔とポリイミド樹脂基材との密着性が低下し、錫メッキを行ったときの錫の潜り込み現象が発生しやすくなるのである。

[0029] そして、ニッケルとコバルトの含有量に関しては、ニッケルが10wt%～70wt%、コバルトを18wt%～72wt%の範囲の組成を採用することが望ましいのである(条件B)。この範囲をはずれると、上記亜鉛含有量の適正範囲とのバランスが保てなくなり、不合理だからである。従って、ニッケル含有量が10wt%の場合にはコバルト含有量は55wt%～80wt%となり、ニッケル含有量が70wt%の場合にはコバルト含有量は18wt%～20wt%となる。ニッケル含有量が10wt%未満の場合にはコバルトを単独で用いた場合と大差なく、ニッケル含有量が70wt%を超えると銅エッチング液での除去が困難となり始めるからである。

[0030] 更に、本件発明では、表面処理層としてのニッケル－亜鉛－コバルト合金層を重量厚さ30mg／m^2～70mg／m^2の範囲とすることが好ましいのである(条件C)。ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが30mg／m^2未満の場合には、基本的にポリイミド樹脂基材との良好な密着性が得られないのである。そして、ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが70mg／m^2を超えると、表面処理層としての厚さが良好な耐薬品性を維持できなくなる。上述のように耐薬品性は、銅箔の上に形成した表面

処理層が可能な限り薄い方が良好となる傾向がある。そこで、ニッケル－亜鉛－コバルト合金層を重量厚さ30mg／m^2～40mg／m^2の範囲とすることがより好ましいのである。ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さ40mg／m^2以内で耐薬品性能が最も安定化するのである。

[0031] (タイプII)

このタイプIIの表面処理銅箔は、電解銅箔の粗面にポリイミド樹脂基材との密着性を改良するための表面処理層を備えたものである。このタイプIIの表面処理銅箔1bの断面模式形状を図3に示している。この図3から分かるように、本件発明に係るタイプIIの表面処理銅箔1bの製造に用いる電解銅箔2は粗面に粗化処理を施すことなく用いる。そして、この電解銅箔2の粗面に表面処理層3を設け、表面処理層3を設けた面をポリイミド樹脂基材との接着面として用いるのである。そして、この表面処理層にニッケル－亜鉛合金層、コバルト－亜鉛合金層若しくはニッケル－亜鉛－コバルト合金層を採用するのである。即ち、このタイプIIとタイプIとの違いは、表面処理層を設ける部位が電解銅箔の粗面か光沢面かの差異のみである。しかしながら、粗面は光沢面と比べて、当初より緩やかなアンジュレーションが存在するため、ポリイミド樹脂基材に対し張り合わせたときの食い込み性に差がある。従って、タイプIIは、タイプIよりも引き剥がし強度を高くすることに関して有利である。一方、タイプIIは、ポリイミド樹脂基材と接触する銅箔表面がアンジュレーションを持つため、タイプIに比べれば幾分のオーバーエッチングタイムを設けざるを得ず、ファインピッチ回路の形成には不利と言える。

[0032] タイプIIに属する1つの表面処理銅箔は、「ポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、前記表面処理層は、電解銅箔の粗面側に設けたものであり、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを65wt％～90wt％、亜鉛を10wt％～35wt％含有し、且つ、重量厚さ35mg／m^2～120mg／m^2のニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。」である。これを、「タイプIIa」と称する。

[0033] そして、タイプIIに属するもう1つの表面処理銅箔は、「ポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、前記表面処理層は、電

解銅箔の粗面側に設けたものであり、以下のA～Cの条件を満たすニッケル－亜鉛－コバルト合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。」であり、条件Aが「不可避不純物を除きコバルト含有量とニッケル含有量とのトータル含有量が65wt%～90wt%、亜鉛が10wt%～35wt%の範囲で含有すること。」、条件Bが「B:ニッケルが1wt%～75wt%、コバルトを15wt%～75wt%の範囲で含有すること。」、条件Cが「ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが35mg／m^2～120mg／m^2であること。」を満たすものであり、これを、「タイプIIb」と称する。これらの条件の上限及び下限の値は、上述したタイプIbの場合と同様の理由による。

[0034] このタイプIIで用いる銅箔に関しても、タイプIと同様に用いる電解銅箔の厚さ等の限定は特に必要ではない。しかしながら、タイプIIは、粗面に表面処理層を設けポリイミド樹脂基材との張り合わせ面として用いるのであり、電解銅箔の粗面は電解銅箔厚さによる影響を大きく受ける。従って、タイプIIを用いてファインピッチ回路形成を行おうとすると、一般的な電解銅箔として厚さ18μm以下のものを用いることが好ましいのである。電解銅箔の下限値に関して特に規定していないが、前述のように、キャリア箔無しで製造することのできる製造限界である厚さ7μmが下限値であると言える。特に、ファインピッチ回路の形成に用いようとする場合には、通常の電解銅箔の光沢面と比較して遜色のない表面粗さを示す厚さ35μm以下のベリーロープロファイル(VLP)銅箔の粗面を用いることが好ましいのである。

[0035] そして、このときの粗面の表面粗さ(Rzjis)は、1．0μm以上のものを想定している。近年の電解銅箔は、粗面のロープロファイル化が進行しており、電解ドラムの表面形状の転写面である光沢面と同等若しくはそれ以下の滑らかな粗面を得ることも可能となっている。また、電解銅箔の場合、銅の析出開始面である光沢面と析出終了面である粗面とでは結晶の配向性及び粒径が異なるのが一般的であり、粗面側を敢えて化学的に処理する等して更に滑らかな表面として用いる場合もあり、現在の市場要求を考慮して、表面粗さ(Rzjis)が1．0μm以上と規定したのである。

[0036] タイプIIaの表面処理層： 以上に述べてきたタイプIIaに用いるニッケル－亜鉛合金層及びコバルト－亜鉛合金層に関する基本的な考え方は、タイプIaの場合と同様である。従って、これらの共通する説明は省略する。異なるのは、ニッケル－亜鉛合金

層及びコバルト－亜鉛合金層の厚さである。

[0037] タイプIIの表面処理銅箔の場合には、タイプIの光沢面と異なり、粗面に表面処理層を形成する。光沢面と粗面とは比表面積として考えたときに1．2～2．3倍程度の差があり、光沢面に形成したと同様の厚さの表面処理層を粗面に形成しようとすると、重量厚さとして比表面積の差を考慮した量をメッキ析出させなければならない。しかしながら、粗面は凹凸形状を持っている為、長時間のメッキ、高電流での高速メッキ等を採用すると、僅かな突起形状等の異常形状部に対する電流集中を起こす可能性が高く、析出するメッキ層の膜厚均一性が損なわれる。従って、ポリイミド樹脂基材との密着性を改善し、且つ、製造安定性に優れた表面処理層厚さを採用しなければならない。

[0038] そこで、タイプIIaの場合には、重量厚さ35mg／m^2～120mg／m^2の範囲を採用する事が好ましいのである。ニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層の重量厚さが35mg／m^2未満の場合には、基本的にポリイミド樹脂基材との良好な密着性が得られないのである。そして、ニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層の重量厚さが120mg／m^2を超えると、表面処理層としての厚さが不均一となり良好な耐薬品性を維持できなくなる。耐薬品性は、銅箔の上に形成した表面処理層が可能な限り薄い方が良好となる傾向がある。そこで、ニッケル－亜鉛合金層又は又はコバルト－亜鉛合金層を重量厚さ35mg／m^2～85mg／m^2の範囲とすることがより好ましいのである。表面処理層の重量厚さ85mg／m^2以内の方が耐薬品性能が安定化するのである。

[0039] <u>タイプIIbの表面処理層：</u> 以上に述べてきたタイプIIbに用いるニッケル－亜鉛－コバルト合金層に関する基本的な考え方は、タイプIbの場合と同様である。従って、これらの共通する説明は省略する。異なるのは、ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の厚さである。

[0040] タイプIIbもタイプIIaの場合と同様に、タイプIの光沢面と異なり、比表面積の大きな粗面に表面処理層を形成する。従って、表面処理層を形成する際にタイプIIaと同様の析出するメッキ層の膜厚均一性の維持を考慮し、ポリイミド樹脂基材との密着性を改善し、且つ、製造安定性に優れた表面処理層厚さを採用しなければならない。

[0041] そこで、タイプIIbの場合、表面処理層としてのニッケル－亜鉛－コバルト合金層を重量厚さ35mg／m^2～120mg／m^2の範囲とすることが好ましいのである。ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが35mg／m^2未満の場合には、基本的にポリイミド樹脂基材との良好な密着性が得られないのである。そして、ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが120mg／m^2を超える表面処理層には異常成長箇所が見られ膜厚の均一性が損なわれ、良好な耐薬品性を維持できなくなる。上述のように耐薬品性は、銅箔の上の表面処理層が可能な限り薄い方が良好となる傾向がある。そこで、ニッケル－亜鉛－コバルト合金層を重量厚さ40mg／m^2～80mg／m^2の範囲とすることがより好ましいのである。ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さ80mg／m^2以内で耐薬品性能が最も安定化するのである

[0042] （表面処理銅箔の防錆処理等）

以上に述べてきたタイプI及びタイプIIの銅箔は、その表面処理層の表面に、防錆処理層としてクロメート層を備えることも好ましい。クロメート層を設けても、ポリイミド樹脂基材との密着性を向上させ、且つ、表面処理銅箔としての長期保存性の確保を確実にするのである。

[0043] 更に、ポリイミド樹脂基材との接着面となる上記表面処理層、表面処理層上の形成したクロメート層の上に、シランカップリング剤処理層を備えることも好ましいのである。シランカップリング剤を用いることで金属と有機材との濡れ性を改善し、張り合わせたときの密着性を改善することが可能だからである。そして、このときのシランカップリング剤層の形成には、アミノ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ることが、より好ましいのである。シランカップリング剤の中でも、これらが最も銅箔層とポリイミド樹脂基材との密着性の向上に寄与するのである。

[0044] ＜本件発明に係るキャリア箔付表面処理銅箔＞

本件発明に係るキャリア箔付表面処理銅箔10は、図4に示したように、キャリア箔6の表面に接合界面層7を備え、その接合界面層7上に電解銅箔層2を設け、その電解銅箔層2上に表面処理層3を備えたものである。

[0045] （キャリア箔）

ここでキャリア箔として用いることの出来るのは、アルミ箔、銅箔等の金属箔、及び導

電性を有する有機フィルム等である。導電性を要求するのは、以下に述べる製造方法に起因するものである。このキャリア箔の厚さは特に限定はないが、キャリア箔が存在することで、電解銅箔層2を非常に薄くすることが可能で、特に厚さが9μm以下の場合に非常に有用である。

[0046] 特に、キャリア箔に電解銅箔を使用することが有利となる。通常電解銅箔は、電解工程と表面処理工程とを経て製造されるものであり、主には電気、電子産業の分野で用いられるプリント配線板製造の基礎材料として用いられるものである。そして、キャリア箔に用いる電解銅箔は、12μm～210μmの厚さのものを用いることが好ましい。ここで、キャリア箔として使用する電解銅箔の厚みを12μm～210μmとしたのは、キャリア箔として9μm以下の極薄銅箔の皺の発生を防止する補強材としての役割を果たすためには、最低12μm程度の厚さを必要とし、上限の210μm以上の厚さとなると、箔という概念を越え、むしろ銅板に近いものであり、巻き取ってロール状態とすることが困難となるからである。

[0047] (接合界面層)

そして、このキャリア箔の表面に設ける接合界面層の種類に応じて、キャリア箔付表面処理銅箔のキャリア箔をエッチング除去することを要するエッチャブルタイプと、当該キャリア箔を引き剥がし除去することの出来るピーラブルタイプとに分かれることになる。本件発明の場合には、これらの双方を含む概念として記載している。

エッチャブルタイプの場合には、接合界面層を亜鉛等の金属成分を少なめに析出させ、その後接合界面層上にバルク銅層を形成する等により製造されるものである。これに対しピーラブルタイプの場合には、接合界面層に金属材を用いる場合には亜鉛又はクロム、クロメートに代表される金属酸化物等を厚い層として形成するか、有機剤を用いて形成するかである。

[0048] 特に、ピーラブルタイプの場合には、有機剤を用いて接合界面層を形成することが望ましい。キャリア箔を引き剥がすときの引き剥がし強度を低位で安定化させることが出来るからである。ここで用いる有機剤は、窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸の中から選択される1種又は2種以上からなるものを用いるのである。そして、窒素含有有機化合物には、置換基を有するトリアゾール化合物である

1，2，3－ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール等を用いることが好ましい。硫黄含有有機化合物には、メルカプトベンゾチアゾール、チオシアヌル酸及び2－ベンズイミダゾールチオール等を用いることが好ましい。カルボン酸は、特にモノカルボン酸を用いることが好ましく、中でもオレイン酸、リノール酸及びリノレイン酸等を用いることが好ましい。

[0049] （電解銅箔層及び表面処理層）

電解銅箔層の厚さに特に限定はない。しかしながら、12μm以下の厚さを採用することが望ましい。12μmより厚い場合には、キャリア箔付表面処理銅箔としてのメリットである極薄銅箔のハンドリングを容易にするという趣旨が没却されることになるのである。そして、電解銅箔層のエッチングにより形成する回路のエッチングファクターを飛躍的に高めようとするときには、5μm以下の厚さ、さらに好ましくは3μm以下の厚さの電解銅箔層とすることがより好ましいのである。そして、現実的には、0．5μm～12μmの厚さとすることが好ましい。厚さの上限を定めた意味合いに関しては上述のとおりであり、均一な膜厚を持つ電解銅箔層とするには0．5μm以上の厚さとしなければ、マイクロポロシティの発生等が起こり電解銅箔に求められる基本的品質を具備しないものとなるのである。また、更に上述のタイプI及びタイプIIとの使用領域を明確に分別使用とすれば、電解銅箔層は7μm未満とすべきである。

[0050] このキャリア箔付表面処理銅箔10において、キャリア箔6の表面に位置する接合界面層7を銅の電析面として使用するため、表面処理層3を形成する電解銅箔層面は、上述のタイプIIと同様の粗面となっている。そこで、表面処理層に関しての概念は、上述のタイプIIの概念をそのまま適用できるように思われる。しかしながら、このキャリア箔付表面処理銅箔に特徴的なことは、電解銅箔層の厚さを0．5μm～7μmの範囲にすることが可能という点にある。電解銅箔層の厚さが薄くなれば、その粗面の表面粗さも光沢面の粗さに近づき、両者を区別する必要が無くなる。そこで、電解銅箔層の厚さを7μm未満とする場合には、上述のタイプIと同様の表面処理層に関する概念を適用する。そして、電解銅箔層の厚さが厚さ7μm以上の場合には、タイプIIの表面処理層に関する概念を適用するのである。

[0051] 従って、ここでの表面処理層に関する詳細な説明は、重複記載を避けるため省略

することとする。そして、電解銅箔層の表面に、ニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層を表面処理層とする場合には、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを65wt％～90wt％、亜鉛を10wt％～35wt％含有し、且つ、重量厚さ35mg／m^2～70mg／m^2とすることが好ましいのである。これらの数値の上限下限を定めた理由は、上述のニッケル－亜鉛合金層の場合と同様である。なお、重量厚さの上限を70mg／m^2としたのは、キャリア箔付表面処理銅箔の場合の電解銅箔層の厚さは、一般的に12μm以下を採用することを前提として比表面積が通常の電解銅箔よりも小さくなることを考慮して定めたものである。

[0052] そして、ニッケル－亜鉛－コバルト合金層を表面処理層とする場合には、上述したと同様に、条件Aが「不可避不純物を除きコバルト含有量とニッケル含有量とのトータル含有量が65wt％～90wt％、亜鉛が10wt％～35wt％の範囲で含有すること。」、条件Bが「B:ニッケルが1wt％～75wt％、コバルトを15wt％～75wt％の範囲で含有すること。」、条件Cが「ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが35mg／m^2～70mg／m^2であること。」を満たすものであることが必要である。これらの数値の上限下限を定めた理由は、上述のニッケル－亜鉛－コバルト合金層の場合と同様である。なお、重量厚さの上限を70mg／m^2としたのは、前述したと同様の理由による。

[0053] （キャリア箔付表面処理銅箔の防錆処理等）

以上に述べてきたキャリア箔付表面処理銅箔は、その表面処理層の表面に、防錆処理層としてクロメート層を備えることも好ましい。そして、ポリイミド樹脂基材との接着面となる上記表面処理層、表面処理層上の形成したクロメート層の上に、シランカップリング剤処理層を備えることも好ましいのである。クロメート層及びシランカップリング剤等に関する概念は、上述のとおりであり、ここでの説明は省略する。

[0054] ＜本件発明に係る表面処理銅箔若しくはキャリア箔付表面処理銅箔を用いたフレキシブル銅張積層板等＞

以上に述べた表面処理銅箔をポリイミド樹脂基材に直接張り合わせることで、銅箔層とポリイミド樹脂層との良好な密着性を持つフレキシブル銅張積層板が得られる。この銅張積層板を用いて回路エッチングを行い、その後錫メッキを行っても回路とポリイミド樹脂基材との界面に錫の潜り込み現象が発生しなくなり、高品質のフレキシブ

ルプリント配線板が得られるのである。

[0055] 本件発明に係るキャリア箔付表面処理銅箔の場合には、キャリア箔付表面処理銅箔をポリイミド樹脂基材と張り合わせ、その後キャリア箔を除去することにより、銅箔層とポリイミド樹脂層との良好な密着性を持つフレキシブル銅張積層板となる。このときの銅箔層の厚さは、厚さ0．５μｍ～３μｍとすることが可能であり、超ファインピッチ回路の形成用途に適したものとなる。

[0056] 特に、本件発明に係る表面処理銅箔若しくはキャリア箔付表面処理銅箔をテープ状にスリットして、これとポリイミド樹脂テープとを直接積層して得られるTAB用のフィルムキャリアテープ用途に最適なものである。

発明の効果

[0057] 本件発明に係るポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔及びキャリア箔付表面処理銅箔は、ポリイミド樹脂基材との接着面にニッケル－亜鉛合金若しくはニッケル－亜鉛－コバルト合金を用いた表面処理層を備えることで、粗化処理を行わなくてもポリイミド樹脂基材との良好な接着性を得ることが出来る。その結果として、エッチングして得られる回路部の銅箔層とポリイミド樹脂基材との界面部での錫メッキの潜り込みを有効に防止できるため、高品質のフレキシブルプリント配線板を得ることが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0058] ＜本件発明に係る表面処理銅箔の製造形態＞

電解銅箔自体の製造は、定法を用いれば足りるのであり、敢えてここでの説明は省略する。従って、以下では、その電解銅箔の表面に表面処理層を形成するプロセスに関して、説明することとする。

[0059] （電解銅箔表面の清浄化）

硫酸銅溶液等の銅電解液から製造された直後の電解銅箔は、活性化された状態にあり、空気中の酸素と結合しやすく、余分な酸化被膜を形成しやすい。そこで、銅箔表面に表面処理層を形成する前には、電解銅箔表面の清浄化処理を行うことが好ましい。以下の表面処理層の形成工程での均一電着等を確保するためである。清浄化処理には、所謂酸洗処理として、塩酸系溶液、硫酸系溶液、硫酸－過酸化水素

系溶液等種々の溶液を用いることが可能で、特に限定する必要性はない。そして、必要に応じて酸洗前に水酸化ナトリウム水溶液を用いた脱脂処理を組み合わせることも可能である。これらの溶液濃度や液温等に関しては、生産ラインの特質に応じて調整すれば足りるものである。

[0060] （表面処理層の形成）

電解銅箔表面の清浄化が終了すると、以下に述べる方法で電解銅箔の光沢面若しくは粗面のいずれかにニッケル－亜鉛合金若しくはニッケル－亜鉛－コバルト合金組成の表面処理層を形成する。

[0061] ニッケル－亜鉛合金からなる表面処理層： ニッケル－亜鉛合金層を形成する場合は、例えば、硫酸ニッケルを用いニッケル濃度が1g／l～2．5g／l、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が0．1g／l～1g／l、ピロリン酸カリウム50g／l～500g／l、液温20～50℃、pH8～11、電流密度0．3～10A／dm^2の条件を採用することが好ましい。この条件でメッキすることで、膜厚均一性に優れたニッケル－亜鉛合金層が得られるのである。従って、上記条件をはずれた場合には、ニッケル含有量が増加し回路形成した際にエッチング残を生じたり、亜鉛比率が多くなりすぎて耐薬品特性や半田耐熱特性が低下する傾向となる。

[0062] コバルト－亜鉛合金からなる表面処理層： コバルト－亜鉛合金層を形成する場合は、例えば、硫酸コバルトを用いコバルト濃度が1g／l～2．0g／l、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が0．1g／l～1g／l、ピロリン酸カリウム50g／l～500g／l、液温20～50℃、pH8～11、電流密度0．1～10A／dm^2の条件を採用することが好ましい。この条件でメッキすることで、膜厚均一性に優れたコバルト－亜鉛合金層が得られるのである。従って、上記条件をはずれた場合には、コバルト含有量が増加し回路形成した際にエッチング残を生じたり、亜鉛比率が多くなりすぎて耐薬品特性や半田耐熱特性が低下する傾向となる。

[0063] ニッケル－亜鉛－コバルト合金からなる表面処理層： ニッケル－亜鉛－コバルト合金層を形成する場合は、硫酸コバルト50～300g／l、硫酸ニッケル50～300g／l、硫酸亜鉛50～300g／l、ホウ酸30～50g／l、液温45～55℃、pH4～5、電流密度1～10A／dm^2の条件を採用することが好ましい。この条件でメッキすることで、膜厚

均一性に優れたニッケル－亜鉛－コバルト合金層が得られるのである。
従って、上記条件をはずれた場合には、ニッケルとコバルトとのトータル含有量が増加し回路形成した際にエッチング残を生じたり、亜鉛比率が多くなりすぎて耐薬品特性や半田耐熱特性が低下する傾向となる。

[0064] （クロメート層の形成）

前記表面処理層の上にクロメート層を形成する際には、定法に従い置換法、電解法のいずれの方法を採用しても良く、特に制限はない。このクロメート層が存在することで、耐食性が向上すると同時に、ポリイミド樹脂層との密着性も同時の向上する。

[0065] （シランカップリング剤処理層）

更に、電解銅箔層とポリイミド樹脂層との間には、シランカップリング剤処理層を備える事が好ましいのである。シランカップリング剤処理層は、粗化処理していない電解銅箔表面との濡れ性を改善し、ポリイミド樹脂基材にプレス加工したときの密着性を向上させるための助剤としての役割を果たすのである。このことを考えるに、シランカップリング剤には、最も一般的なエポキシ官能性シランカップリング剤を始めオレフィン官能性シラン、アクリル官能性シラン等種々のものを用いることで、ポリイミド樹脂基材と銅箔層との引き剥がし強度の向上に寄与する。ところが、アミノ官能性シランカップリング剤又はメルカプト官能性シランカップリング剤を用いると、この引き剥がし強度が特に顕著に向上し好ましいのである。

[0066] シランカップリング剤処理層の形成は、一般的に用いられる浸漬法、シャワーリング法、噴霧法等、特に方法は限定されない。工程設計に合わせて、最も均一に表面処理層とシランカップリング剤を含んだ溶液とを接触させ吸着させることのできる方法を任意に採用すれば良いのである。

[0067] ここで用いることの出来るシランカップリング剤を、より具体的に明示しておくことにする。プリント配線板用にプリプレグのガラスクロスに用いられると同様のカップリング剤を中心に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）プトキシ

)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ることが可能である。エポキシ系シランカップリング剤等に比べ、アミノ系シランカップリング剤若しくはメルカプト系シランカップリング剤とを用いたときの樹脂層との密着性の改善効果が顕著となるのである。より好ましくは、アミノ系シランカップリング剤が好適であり、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）プトキシ）プロピル－３－アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。_

[0068] これらのシランカップリング剤は、溶媒としての水に0．５～10g／l溶解させて、室温レベルの温度で用いるものである。シランカップリング剤は、金属表面に突きだしたＯＨ基と縮合結合することにより、被膜を形成するものであり、いたずらに濃い濃度の溶液を用いても、その効果が著しく増大することはない。従って、本来は、工程の処理速度等に応じて決められるべきものである。但し、0．5g／lを下回る場合は、シランカップリング剤の吸着速度が遅く、一般的な商業ベースの採算に合わず、吸着も不均一なものとなる。また、10g／lを越える以上の濃度であっても、特に吸着速度が速くなることもなく不経済となるのである。

[0069] 以上の工程を経て表面処理層が形成され、本件発明にかかる表面処理銅箔が得られる。そして、この表面処理銅箔の表面処理層の表面には、必要に応じてクロメート処理層、シランカップリング剤処理層を設けるのである。

[0070] ＜本件発明に係るキャリア箔付表面処理銅箔の製造形態＞

キャリア箔付表面処理銅箔自体の製造は、定法を用いれば足りるため、敢えてここでの説明は省略する。そして、電解銅箔層の表面に表面処理層を形成するときの形態は、上述の表面処理銅箔のニッケル－亜鉛合金若しくはニッケル－亜鉛－コバルト合金組成の表面処理層を形成するときの概念を適用し、クロメート層及びシランカップリング剤処理層に関しても同様である。従って、重複した説明を避けるため、ここでの説明は省略する。

実施例 1

[0071] この実施例では、タイプIaの表面処理銅箔を製造した。電解銅箔には、三井金属

鉱業株式会社製の厚さ18μmのVLP銅箔を用いた。

[0072] (電解銅箔の清浄化処理)

上記電解銅箔の表面を酸洗処理して、付着している油脂成分を完全に除去し余分な表面酸化被膜除去を行った。この酸洗処理には、濃度100g/L、液温30℃の希硫酸溶液を用い、浸漬時間30秒として行った。この酸洗処理により、付着している油分及びし余分な表面酸化被膜除去を行った。この酸洗処理には、濃度100g/L、液温30℃の希硫酸溶液を用い、浸漬時間30秒として行い、水洗した。

[0073] (表面処理層の形成)

ここでは、表面処理層としてニッケル－亜鉛合金層とコバルト－亜鉛合金層との2種類の表面処理を行った。従って、第1電解銅箔の光沢面(Rzjis＝0．98μm)にニッケル－亜鉛合金層を形成するため、硫酸ニッケル、ピロリン酸亜鉛、ピロリン酸カリウムを用いてメッキ液組成を調整し、液温40℃の条件で電解し、ニッケルを71wt%、亜鉛を29wt%含有し、且つ、重量厚さ41．8mg/m^2のニッケル－亜鉛合金メッキ層を形成し、水洗した。以下、ニッケル－亜鉛合金メッキを行う場合には、同様の条件を採用した。

[0074] また、第2電解銅箔(第1電解銅箔と同様)にコバルト－亜鉛合金層を形成するため、硫酸コバルト、ピロリン酸亜鉛、ピロリン酸カリウムを用いてメッキ液組成を調整し、液温40℃の条件で電解し、コバルトを45wt%、亜鉛を55wt%含有し、且つ、重量厚さ65．4mg/m^2のコバルト－亜鉛合金メッキ層を形成し、水洗した。以下、コバルト－亜鉛合金メッキを行う場合には、同様の条件を採用した。

[0075] (クロメート層の形成)

表面処理層の形成が終了すると、それぞれの表面処理層上にクロメート処理層を形成した。このときのクロメート処理は、ニッケル－亜鉛合金メッキ層又はコバルト－亜鉛合金メッキ層の上に、電解でクロメート層を形成した。このときの電解条件は、クロム酸1．0g/l、液温35℃、電流密度8A/dm^2、電解時間5秒とした。以下、クロメート層を形成する場合には、同様の条件を採用した。

[0076] (シランカップリング剤処理層の形成)

ここでは、クロメート処理層の上にシランカップリング剤処理層を形成した。シランカ

ップリング処理層の形成は、イオン交換水を溶媒として、γ－アミノプロピルトリメトキシシランを5g／lの濃度となるよう加えたものをシャワーリングにてクロメート層表面に吹き付けることにより吸着処理し、乾燥炉内で箔温度が150℃となる雰囲気内に4秒間保持し、水分をとばし、シランカップリング剤の縮合反応を促進する事により行った。以下、シランカップリング剤処理を行う場合には、同様の条件を採用した。以上の工程を経てタイプIaの表面処理銅箔を得た。この表面処理銅箔は、ニッケル－亜鉛合金層を形成したものを第1表面処理銅箔、コバルト－亜鉛合金層を形成したものを第2表面処理銅箔と称することとする。

[0077] (フレキシブル銅張積層板の製造)

ここでは上記第1表面処理銅箔及び第2表面処理銅箔の表面処理層上に、広く知られたキャスティング法を用いてポリイミド樹脂基材層を形成し、フレキシブル銅張積層板を得た。

[0078] (性能評価結果)

上記フレキシブル銅張積層板の銅箔面に、エッチングレジスト層を形成しエッチングパターンを露光し現像し、その後回路エッチングを行い、レジスト剥離を行い引き剥がし強度測定用の0．2mm幅の直線回路を形成した試験用フレキシブルプリント配線板とした。そして、この直線回路を用いて引き剥がし強度を測定したところ、第1表面処理銅箔の常態引き剥がし強度が1．87kgf／cm、耐塩酸性劣化率は2．3%であり、第2表面処理銅箔の常態引き剥がし強度が1．94kgf／cm、耐塩酸性劣化率は3．0%であり、良好なポリイミド樹脂基材との密着性を示した。なお、耐塩酸性劣化率は、試験用フレキシブルプリント配線板の0．2mm幅回路を、塩酸:水＝1:1に室温で1時間浸漬し、引き上げた後水洗し乾燥後、直ちに引き剥がし強度を測定し、常態の引き剥がし強度から何%劣化したかを算出したもの。即ち、[耐塩酸性劣化率]＝ ([常態引き剥がし強さ]－[塩酸処理後の引き剥がし強さ])／[常態引き剥がし強さ]の計算式で算出したものである。なお、引き剥がし強さの測定は、180° 剥離を用いており、以下の実施例及び比較例も同様である。

[0079] 更に、上記試験用フレキシブルプリント配線板の引き剥がし強度測定用の直線回路に錫メッキを行い、錫メッキの潜り込み性を評価した。このときの錫メッキ条件は、硫

酸第1錫を用い錫濃度が20g／l、液温30℃、pH3、電流密度5A／dm^2の条件で電解し、2μm厚の錫層とした。錫メッキの潜り込み性評価は、錫メッキ後の回路を引き剥がし、回路の引き剥がし面の側端部を光学顕微鏡で観察し、錫メッキ付着が認められるか否かによって判断した。その結果、第1表面処理銅箔及び第2表面処理銅箔を用いた場合のいずれにおいても、錫メッキの潜り込みは殆ど確認されなかった。

実施例 2

[0080] この実施例では、タイプIbの表面処理銅箔を製造した。ここでは、実施例1の表面処理層の形成方法が異なるのみであり、電解銅箔の清浄化処理、クロメート層の形成、シランカップリング剤処理層の形成、フレキシブル銅張積層板の製造、試験用フレキシブルプリント配線板の製造に関しては共通する。従って、表面処理層の形成と評価結果に関してのみ説明する。

[0081] (表面処理層の形成)

ここでは、表面処理層として電解銅箔の光沢面(Rzjis＝0．98μm)にニッケル－亜鉛－コバルト合金層を形成するため、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、ホウ酸を用いてメッキ液組成を調整し、液温50℃、pH4．5、電流密度8A／dm^2の条件で電解し、ニッケル、亜鉛、コバルトの組成及び重量厚さを変更し、5種類の異なるニッケル－亜鉛－コバルト合金メッキ層を表面処理層として形成し水洗した。以下、実施例1と同様にして5種類の表面処理銅箔を得た。これらの表面処理銅箔を、「2－1」、「2－2」、「2－3」、「2－4」、「2－5」と称することとする。

[0082] (性能評価結果)

上記各表面処理銅箔を用いて、実施例1と同様にして、引き剥がし強度測定用の0．2mm幅の直線回路を形成した試験用フレキシブルプリント配線板を得た。そして、この直線回路を用いて、それぞれの表面処理銅箔を用いた場合の常態引き剥がし強度、耐塩酸性劣化率を求め、更に、実施例1と同様に錫メッキの潜り込み性を評価した。この評価結果に関しては、表1に纏めて示すこととする。

[0083] [表1]

試　料	重量厚さ	含有率（ｗｔ％）				Ｐ／Ｓ*	劣化率**	潜り込み
	ｍｇ／ｍ²	Ｚｎ	Ｎｉ	Ｃｏ	Ni+Co	kgf/cm	%	評価***
２－１	61.3	13	69	18	87	2.45	1.2	無し
２－２	53.0	17	11	72	83	2.47	4.7	無し
２－３	69.4	10	33	57	90	2.35	0.0	無し
２－４	45.0	35	40	25	65	2.40	1.1	無し
２－５	35.0	24	41	35	76	2.40	2.0	無し

*　Ｐ／Ｓ：常態引き剥がし強さ

** 劣化率：耐塩酸性劣化率

***潜り込み評価：錫メッキの潜り込み性評価

実施例３

[0084]　この実施例では、タイプIIaの表面処理銅箔を製造した。ここでは、実施例1の表面処理層の配置が異なるのみであり、電解銅箔の清浄化処理、クロメート層の形成、シランカップリング剤処理層の形成、フレキシブル銅張積層板の製造、試験用フレキシブルプリント配線板の製造に関しては共通する。従って、表面処理層の形成と評価結果に関してのみ説明する。

[0085]　（表面処理層の形成）

ここでは、一方の電解銅箔の粗面（Rzjis＝２．５μｍ）に表面処理層として実施例1と同様のニッケル－亜鉛メッキ液を用いて、ニッケルを71wt％、亜鉛を29wt％含有し、且つ、重量厚さ80．3mg／m^2のニッケル－亜鉛合金メッキ層を形成し水洗した。他方で、実施例1と同様にして、コバルト－亜鉛合金メッキ液を用いて、コバルトを45wt％、亜鉛を55wt％含有し、且つ、重量厚さ65．4mg／m^2のコバルト－亜鉛合金メッキ層を形成し水洗した。以上のように、表面処理層を形成し、以下実施例1と同様の処理を行い、第1表面処理銅箔と第2表面処理銅箔とを得た。

[0086]　（性能評価結果）

第1表面処理銅箔と第2表面処理銅箔とを用いて、実施例1と同様にして、引き剥がし強度測定用の0．2mm幅の直線回路を形成した試験用フレキシブルプリント配線板を得た。そして、この直線回路を用いて引き剥がし強度を測定したところ、第1表面処理銅箔の常態引き剥がし強度が1．88kgf／cm、耐塩酸性劣化率は3．5％であり、第2表面処理銅箔の常態引き剥がし強度が1．98kgf／cm、耐塩酸性劣化率

は2．8％であり、良好なポリイミド樹脂基材との密着性を示した。更に、実施例1と同様に錫メッキの潜り込み性を評価したが、第1表面処理銅箔および第2表面処理銅箔ともに錫メッキの潜り込みは殆ど確認されなかった。

実施例 4

[0087] この実施例では、タイプIIbの表面処理銅箔を製造した。ここでは、実施例2の表面処理層の配置が異なるのみであり、電解銅箔の清浄化処理、クロメート層の形成、シランカップリング剤処理層の形成、フレキシブル銅張積層板の製造、試験用フレキシブルプリント配線板の製造に関しては共通する。従って、表面処理層の形成と評価結果に関してのみ説明する。

[0088] （表面処理層の形成）

ここでは、表面処理層として電解銅箔の粗面（Rzjis＝2．5μm）にニッケル－亜鉛－コバルト合金層を形成するため、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、ホウ酸を用いてメッキ液組成を調整し、液温50℃、pH4．5、電流密度8A／dm^2の条件で電解し、ニッケルを9wt％、亜鉛を55wt％、コバルトを18wt％含有し、且つ、重量厚さ65．4mg／m^2のニッケル－亜鉛－コバルト合金メッキ層を形成し水洗した。以下、実施例1と同様にして5種類の表面処理銅箔を得た。これらの表面処理銅箔を、「4－1」、「4－2」、「4－3」、「4－4」、「4－5」と称することとする。

[0089] （性能評価結果）

上記各表面処理銅箔を用いて、実施例1と同様にして、引き剥がし強度測定用の0．2mm幅の直線回路を形成した試験用フレキシブルプリント配線板を得た。そして、この直線回路を用いて、それぞれの表面処理銅箔を用いた場合の常態引き剥がし強度、耐塩酸性劣化率を求め、更に、実施例1と同様に錫メッキの潜り込み性を評価した。この評価結果に関しては、表2に纏めて示すこととする。

[0090] [表2]

試　料	重量厚さ	含有率（ｗｔ％）				Ｐ／Ｓ*	劣化率**	潜り込み
	ｍｇ／ｍ^2	Ｚｎ	Ｎｉ	Ｃｏ	Ni+Co	kgf/cm	%	評価***
４－１	120.0	10	43	47	90	2.48	2.4	無し
４－２	90.3	17	11	72	83	2.51	3.5	無し
４－３	69.8	15	30	55	85	2.53	2.8	無し
４－４	47.5	35	40	25	65	2.51	2.5	無し
４－５	35.0	25	40	35	76	2.49	3.1	無し

＊　Ｐ／Ｓ：常態引き剥がし強さ

** 劣化率：耐塩酸性劣化率

***潜り込み評価：錫メッキの潜り込み性評価

実施例５

[0091]　この実施例では、厚さ35μｍの電解銅箔をキャリア箔として、その光沢面上に酸化クロムの接合界面層を備え、その接合界面層上に硫酸銅溶液を電解して３μｍ厚の電解銅箔層を備えるキャリア箔付電解銅箔を用いた。この電解銅箔層の表面粗さ(Rzjis)は、１．０μｍであった。

[0092]　(表面処理層の形成)

そして、当該キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔面に、実施例1と同様のニッケル－亜鉛メッキ液を用いて、ニッケルを71wt％、亜鉛を29wt％含有し、且つ、重量厚さ50．2mg／m^{2}のニッケル－亜鉛合金メッキ層を形成し、以下実施例1と同様のプロセスを経て、第1キャリア箔付表面処理銅箔とした。また、実施例1と同様のコバルト－亜鉛メッキ液を用いて、コバルトを45wt％、亜鉛を55wt％含有し、且つ、重量厚さ45．4mg／m^{2}のコバルト－亜鉛合金メッキ層を形成し、以下実施例1と同様のプロセスを経て、第2キャリア箔付表面処理銅箔とした。

[0093]　(性能評価結果)

当該第1キャリア箔付表面処理銅箔及び第2キャリア箔付表面処理銅箔を用いて、実施例1と同様にプレス成形し、キャリア箔を引き剥がした後、フレキシブル銅張積層板の銅箔層を18μｍ厚さとなるまで硫酸銅溶液を電解してメッキアップし、エッチング加工して引き剥がし強度測定用の0．2mm幅の直線回路を形成した試験用フレキシブルプリント配線板を得た。そして、この直線回路を用いて引き剥がし強度を測定したところ、第1キャリア箔付表面処理銅箔の常態引き剥がし強度が１．81kgf／cm

、耐塩酸性劣化率は3．0％であり、第2キャリア箔付表面処理銅箔の常態引き剥がし強度が1．87kgf／cm、耐塩酸性劣化率は3．1％であり、良好なポリイミド樹脂基材との密着性を示した。更に、第1キャリア箔付表面処理銅箔及び第2キャリア箔付表面処理銅箔のいずれを用いた場合も、実施例1と同様に錫メッキの潜り込み性を評価したが、錫メッキの潜り込みは殆ど確認されなかった。

実施例 6

[0094] この実施例では、実施例5で用いたと同様の厚さ35μmの電解銅箔をキャリア箔として、その光沢面上に酸化クロムの接合界面層を備え、その接合界面層上に硫酸銅溶液を電解して3μm厚の電解銅箔層を備えるキャリア箔付電解銅箔を用いた。

[0095] （表面処理層の形成）

そして、当該キャリア箔付電解銅箔の電解銅箔面に、実施例2と同様のニッケル－亜鉛－コバルトメッキ液を用いて、ニッケルを33wt％、亜鉛を10wt％、コバルトを57wt％含有し、且つ、重量厚さ45．0mg／m^2のニッケル－亜鉛－コバルト合金メッキ層を形成し、以下、実施例1と同様にして5種類のキャリア箔付表面処理銅箔を得た。これらの表面処理銅箔を、「6－1」、「6－2」、「6－3」、「6－4」と称することとする。

[0096] （性能評価結果）

上記各キャリア箔付表面処理銅箔を用いて、実施例1と同様にプレス成形し、キャリア箔を引き剥がした後、フレキシブル銅張積層板の銅箔層を18μm厚さとなるまで硫酸銅溶液を電解してメッキアップし、エッチング加工して引き剥がし強度測定用の0．2mm幅の直線回路を形成した試験用フレキシブルプリント配線板を得た。そして、この直線回路を用いて、それぞれのキャリア箔付表面処理銅箔を用いた場合の常態引き剥がし強度、耐塩酸性劣化率を求め、更に、実施例1と同様に錫メッキの潜り込み性を評価した。この評価結果に関しては、表3に纏めて示すこととする。

[0097] [表3]

試　料	重量厚さ	含有率（ｗｔ％）				Ｐ／Ｓ*	劣化率**	潜り込み
	ｍｇ／ｍ^2	Ｚｎ	Ｎｉ	Ｃｏ	Ni+Co	kgf/cm	%	評価***
６－１	70.0	10	40	50	90	2.13	1.4	無し
６－２	50.5	15	18	68	86	2.15	1.5	無し
６－３	43.4	25	30	45	75	2.10	0.0	無し
６－４	35.0	35	40	25	65	2.15	1.5	無し

*　Ｐ／Ｓ：常態引き剥がし強さ

** 劣化率：耐塩酸性劣化率

***潜り込み評価：錫メッキの潜り込み性評価

比較例

[0098]　この比較例では、実施例1の表面処理層として亜鉛含有量が高いニッケル－亜鉛合金層を形成した表面処理銅箔を製造し、上記実施例と同様の性能評価を行ったのである。電解銅箔の清浄化処理、クロメート層の形成、シランカップリング剤処理層の形成、フレキシブル銅張積層板の製造、試験用フレキシブルプリント配線板の製造に関しては共通する。従って、表面処理層の形成と評価結果に関してのみ説明する。

[0099]　（表面処理層の形成）

この比較例では、表面処理層として電解銅箔の光沢面（Rzjis＝0．98μｍ）に、亜鉛含有量の高いニッケル－亜鉛合金層を形成するため、硫酸ニッケルを用いニッケル濃度が0．1g／l、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が5．4g／l、ピロリン酸カリウム100g／l、液温40℃の条件で電解し、ニッケルを46wt％、亜鉛を54wt％含有し、且つ、重量厚さ42．3mg／m^{2}の亜鉛－ニッケル合金メッキ層を形成し、水洗した。

[0100]　（性能評価結果）

実施例1と同様にして、引き剥がし強度測定用の0．2mm幅の直線回路を形成した試験用フレキシブルプリント配線板を得た。そして、この直線回路を用いて引き剥がし強度を測定したところ、常態引き剥がし強度が1．65kgf／cmであり、耐塩酸性劣化率は12．3％であり、引き剥がし強度、耐塩酸性劣化率ともに上記各実施例よりも劣る結果となっていた。しかも、実施例1と同様に錫メッキの潜り込み性を評価したが、回路端部より2μｍ程度の錫メッキの潜り込みが確認された。

産業上の利用可能性

[0101] 本件発明に係る表面処理銅箔及びキャリア箔付表面処理銅箔は、ポリイミド樹脂基材との接着面に粗化処理を要さないため、製造工程の省略が可能で、製造コストの削減が可能である。しかも、電解銅箔層の粗化処理を省略しても、フレキシブルプリント配線板として十分に実用に耐えるだけの引き剥がし強度を得ることができ、しかも、錫メッキ時の錫メッキの潜り込み現象が発生しないため、ポリイミド樹脂基材への密着安定性に優れたものとなる。更に、銅箔層が粗化処理されていないため、回路エッチングのプロセスでも、オーバーエッチングタイムを設ける必要が無くなり、加工コストを大幅に削減すると同時に50μmピッチ回路より更にファインな回路形成にも好適なものとなる。

図面の簡単な説明

[0102] [図1]本件発明に係る表面処理銅箔(タイプI)の模式断面図。

[図2]錫メッキの潜り込み現象を表す模式断面図。

[図3]本件発明に係る表面処理銅箔(タイプII)の模式断面図。

[図4]本件発明に係るキャリア箔付表面処理銅箔の模式断面図。

符号の説明

[0103] 1a、1b 表面処理銅箔

2 電解銅箔層

3 表面処理層

4 回路

5 ポリイミド樹脂基材

6 キャリア箔

7 接合界面層

8 錫メッキ層

10 キャリア箔付表面処理銅箔

請求の範囲

[1] ポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、

前記表面処理層は、電解銅箔の光沢面側に設けたものであり、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを65wt%～90wt%、亜鉛を10wt%～35wt%含有し、且つ、重量厚さ30mg／m^2～70mg／m^2のニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[2] 前記光沢面は、表面粗さ(Rzjis)が2．0μm以下である請求項1に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[3] 表面処理層を備える面の光沢度[Gs(60°)]が180%以下である請求項1に記載の表面処理銅箔。

[4] 前記電解銅箔のポリイミド樹脂基材との接着面の最外層に、シランカップリング剤処理層を備える請求項1に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[5] 前記シランカップリング剤処理層は、アミノ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形成したものである請求項4に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[6] 光沢面側にポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、

前記表面処理層は、電解銅箔の光沢面側に設けたものであり、以下のA～Cの条件を満たすニッケル－亜鉛－コバルト合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

A:不可避不純物を除きコバルト含有量とニッケル含有量とのトータル含有量が65wt%～90wt%、亜鉛が10wt%～35wt%。

B:ニッケルが10wt%～70wt%、コバルトを18wt%～72wt%の範囲で含有すること。

C:ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが30mg／m^2～70mg／m^2。

[7] 前記光沢面は、表面粗さ(Rzjis)が2．0μm以下である請求項6に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[8] 表面処理層を備える面の光沢度[Gs(60°)]が180%以下である請求項6に記載の表面処理銅箔。

[9] 前記電解銅箔のポリイミド樹脂基材との接着面の最外層に、シランカップリング剤処理層を備える請求項6に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[10] 前記シランカップリング剤処理層は、アミノ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形成したものである請求項6に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[11] ポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、

前記表面処理層は、電解銅箔の粗面側に設けたものであり、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを65wt%～90wt%、亜鉛を10wt%～35wt%含有し、且つ、重量厚さ35mg／m^2～120mg／m^2のニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[12] 前記粗面は、表面粗さ(Rzjis)が1．0μmを超えるものである請求項11に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[13] 前記表面処理層の表面に、防錆処理層としてクロメート層を備えるものである請求項11に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[14] 前記電解銅箔のポリイミド樹脂基材との接着面の最外層に、シランカップリング剤処理層を備える請求項11に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[15] 前記シランカップリング剤処理層は、アミノ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形成したものである請求項14に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[16] ポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備えた電解銅箔において、

前記表面処理層は、電解銅箔の粗面側に設けたものであり、以下のA～Cの条件を満たすニッケル－亜鉛－コバルト合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

A:不可避不純物を除きコバルト含有量とニッケル含有量とのトータル含有量が65

wt%～90wt%、亜鉛が10wt%～35wt%。

B:ニッケルが10wt%～70wt%、コバルトを18wt%～72wt%の範囲で含有すること。

C:ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが35mg／m^2～120mg／m^2。

[17] 前記粗面は、表面粗さ(Rzjis)が1．0μmを超えるものである請求項16に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[18] 前記表面処理層の表面に、防錆処理層としてクロメート層を備えるものである請求項16に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[19] 前記電解銅箔のポリイミド樹脂基材との接着面の最外層に、シランカップリング剤処理層を備える請求項16に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[20] 前記シランカップリング剤処理層は、アミノ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形成したものである請求項16に記載のポリイミド樹脂基材用の表面処理銅箔。

[21] ポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備える状態のキャリア箔付電解銅箔において、

前記キャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔層と接合界面層と電解銅箔層とが順次積層し、当該電解銅箔層の表面に、表面処理層として、不可避不純物を除きニッケル又はコバルトを65wt%～90wt%、亜鉛を10wt%～35wt%含有し、且つ、重量厚さ35mg／m^2～70mg／m^2のニッケル－亜鉛合金層又はコバルト－亜鉛合金層であることを特徴とするポリイミド樹脂基材用のキャリア箔付表面処理銅箔。

[22] 前記表面処理層の表面に、防錆処理層としてクロメート層を備えるものである請求項21に記載のポリイミド樹脂基材用のキャリア箔付表面処理銅箔。

[23] 前記電解銅箔のポリイミド樹脂基材との接着面の最外層に、シランカップリング剤処理層を備える請求項21に記載のポリイミド樹脂基材用のキャリア箔付表面処理銅箔。

[24] 前記シランカップリング剤処理層は、アミノ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形成したものである請求項23に記載のポリイミド樹脂基材用のキャリア箔付表面処理銅箔。

[25] ポリイミド樹脂基材との密着性改良するための表面処理層を備える状態のキャリア箔付電解銅箔において、

前記キャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔層と接合界面層と電解銅箔層とが順次積層し、当該電解銅箔層の表面に、表面処理層として、以下のA～Cの条件を満たすニッケル－亜鉛－コバルト合金層を備えることを特徴とするポリイミド樹脂基材用のキャリア箔付表面処理銅箔。

A:不可避不純物を除きコバルト含有量とニッケル含有量とのトータル含有量が65wt%～90wt%、亜鉛が10wt%～35wt%。

B:ニッケルが10wt%～70wt%、コバルトを18wt%～72wt%の範囲で含有すること。

C:ニッケル－亜鉛－コバルト合金層の重量厚さが35mg／m^2～70mg／m^2。

[26] 前記表面処理層の表面に、防錆処理層としてクロメート層を備えるものである請求項25に記載のポリイミド樹脂基材用のキャリア箔付表面処理銅箔。

[27] 前記電解銅箔のポリイミド樹脂基材との接着面の最外層に、シランカップリング剤処理層を備える請求項25のいずれかに記載のポリイミド樹脂基材用のキャリア箔付表面処理銅箔。

[28] 前記シランカップリング剤処理層は、アミノ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形成したものである請求項25に記載のポリイミド樹脂基材用のキャリア箔付表面処理銅箔。

[29] 請求項1に記載の表面処理銅箔とポリイミド樹脂基材とを直接積層して得られるフレキシブル銅張積層板。

[30] 請求項6に記載の表面処理銅箔とポリイミド樹脂基材とを直接積層して得られるフレキシブル銅張積層板。

[31] 請求項11に記載の表面処理銅箔とポリイミド樹脂基材とを直接積層して得られるフレキシブル銅張積層板。

[32] 請求項16に記載の表面処理銅箔若しくはキャリア箔付表面処理銅箔とポリイミド樹脂基材とを直接積層して得られるフレキシブル銅張積層板。

[33] 請求項21に記載のキャリア箔付表面処理銅箔とポリイミド樹脂基材とを直接積層して

得られるフレキシブル銅張積層板。

[34] 請求項25に記載のキャリア箔付表面処理銅箔とポリイミド樹脂基材とを直接積層して得られるフレキシブル銅張積層板。

[35] 請求項1に記載の表面処理銅箔とポリイミド樹脂テープとを直接積層して得られるTAB用のフィルムキャリアテープ。

[36] 請求項6に記載の表面処理銅箔とポリイミド樹脂テープとを直接積層して得られるTAB用のフィルムキャリアテープ。

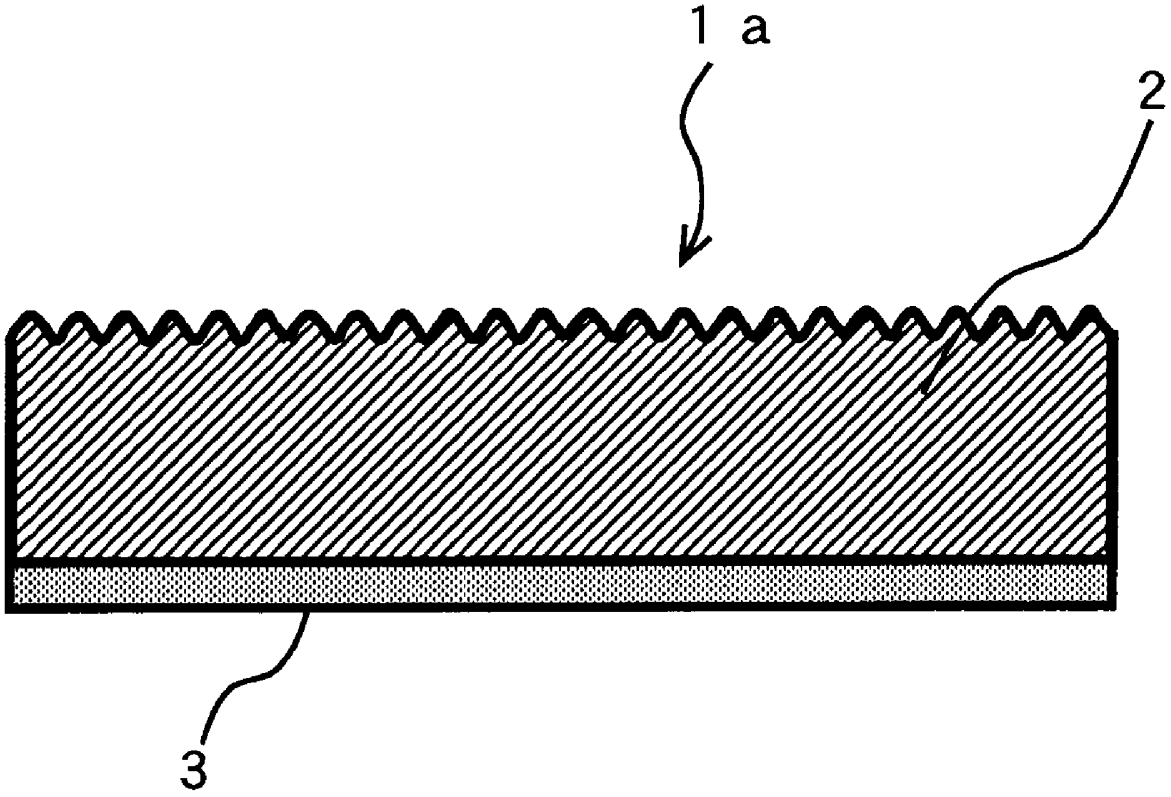
[37] 請求項11に記載の表面処理銅箔とポリイミド樹脂テープとを直接積層して得られるTAB用のフィルムキャリアテープ。

[38] 請求項16に記載の表面処理銅箔とポリイミド樹脂テープとを直接積層して得られるTAB用のフィルムキャリアテープ。

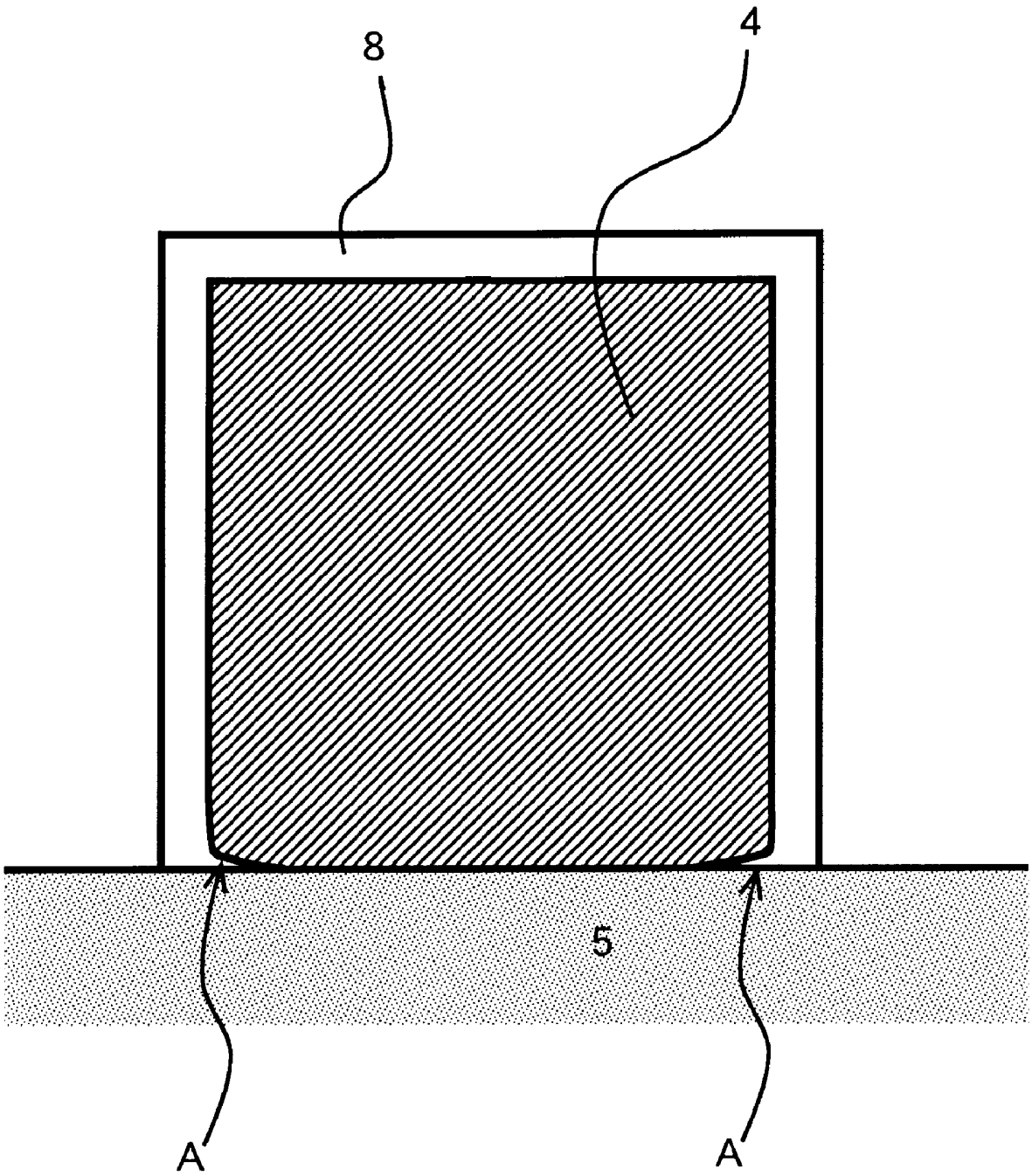
[39] 請求項21に記載のキャリア箔付表面処理銅箔とポリイミド樹脂テープとを直接積層して得られるTAB用のフィルムキャリアテープ。

[40] 請求項25に記載のキャリア箔付表面処理銅箔とポリイミド樹脂テープとを直接積層して得られるTAB用のフィルムキャリアテープ。

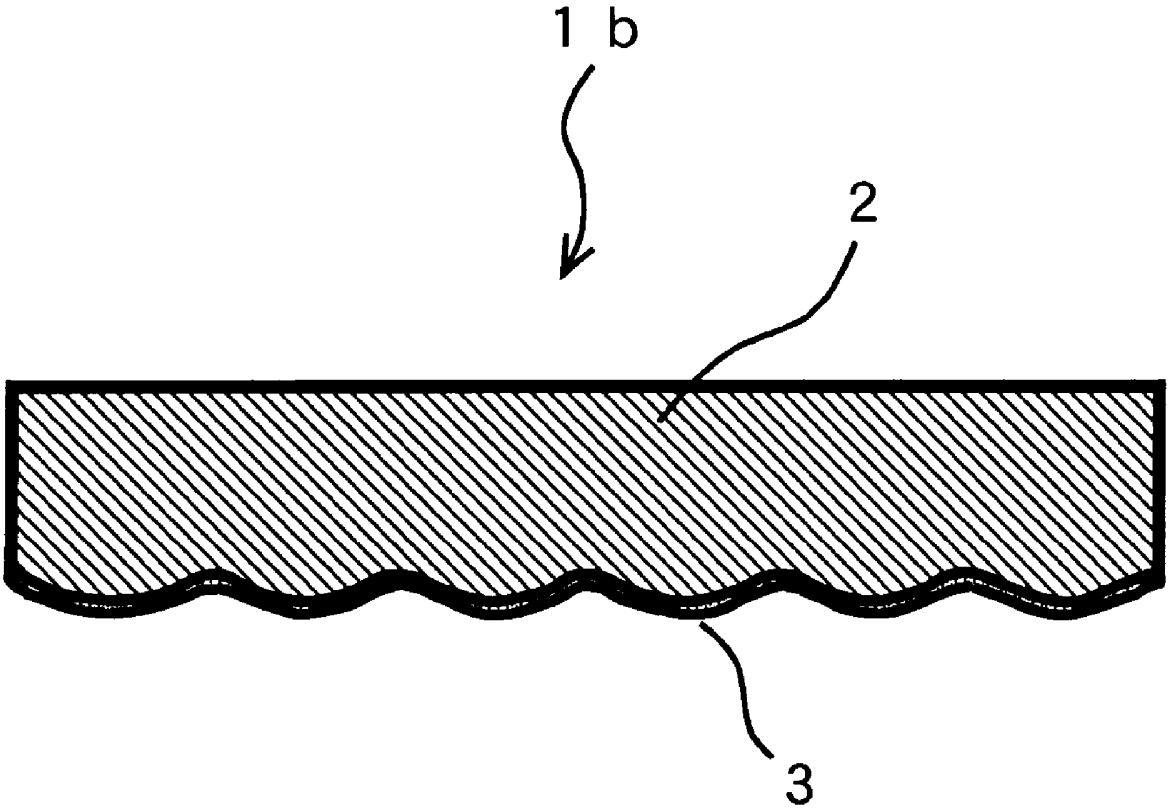
[図1]



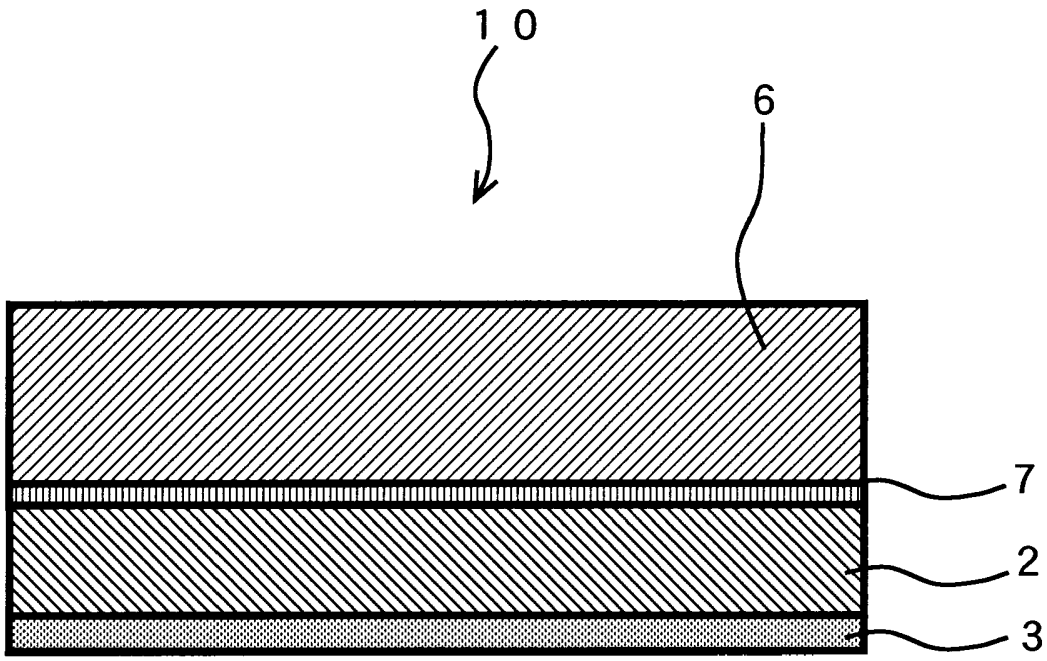
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/010151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H05K1/09, H05K3/38, C25D7/06, C23C28/00, H01L21/60

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)
Int.Cl[7] H05K1/09, H05K3/38, C25D7/06, C23C28/00

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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
Y	JP 61-110794 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 May, 1986 (29.05.86), Claim (1) & EP 0180981 A1 & US 4640747 A	1-5,11-15, 21-24,29,31, 33,35,37,39
Y	JP 11-354901 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 May, 1986 (29.05.86), Par. Nos. [0013] to [0015] (Family: none)	4,6-10,14, 16-20,23, 25-28,30,32, 34,36,38,40
Y	JP 10-018075 A (Nikko Gould Foil Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Par. No. [0006] (Family: none)	1-40

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16 August, 2005 (16.08.05)	30 August, 2005 (30.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/010151

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-140765 A (Nikko Gould Foil Co., Ltd.), 08 June, 1993 (08.06.93), Par. Nos. [0013] to [0014] & EP 0541997 A2 & US 5456817 A	1-5,11-15, 18,21-24,26, 29,31,33, 35,37,39
Y	JP 10-146915 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 June, 1998 (02.06.98), Par. Nos. [0007] to [0008] (Family: none)	21-28,33-34, 39-40
Y	JP 2000-141542 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.00), Fig. 2 (Family: none)	21-28,33-34, 39-40
Y	JP 2004-131836 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 30 April, 2004 (30.04.04), Fig. 1 (Family: none)	21-28,33-34, 39-40
Y	JP 03-031496 A (Kawasaki Steel Corp.), 12 February, 1991 (12.02.91), Tables 1, 2 (Family: none)	3,8
Y	JP 2001-177204 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 June, 2001 (29.06.01), Par. No. [0031] & EP 1175132 A1 & US 6605369 B1	4-5,9-10, 14-15,19-20, 23-24,27-28

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１０１５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　Ｈ０５Ｋ１／０９，　Ｈ０５Ｋ３／３８，　Ｃ２５Ｄ７／０６，　Ｃ２３Ｃ２８／００，
Ｈ０１Ｌ２１／６０

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.[7]　Ｈ０５Ｋ１／０９，　Ｈ０５Ｋ３／３８，　Ｃ２５Ｄ７／０６，　Ｃ２３Ｃ２８／００

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	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５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	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　６１－１１０７９４　Ａ（三井金属鉱業株式会社）１９８６．０５．２９，特許請求の範囲（１） ＆　ＥＰ　０１８０９８１　Ａ１ ＆　ＵＳ　４６４０７４７　Ａ	1-5, 11-15, 21-24, 29, 31, 33, 35, 37, 39
Ｙ	ＪＰ　１１－３５４９０１　Ａ（三井金属鉱業株式会社）１９８６．０５．２９，【００１３】～【００１５】段落（ファミリーなし）	4, 6-10, 14, 16-20, 23, 25-28, 30, 32, 34, 36, 38, 40

☑　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

「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

「＆」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
１６．０８．２００５	30.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	3S	8811
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	長屋　陽二郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３９１		

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	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　１０－０１８０７５　Ａ（日鉱グールド・フォイル株式会社） １９９８．０１．２０，【０００６】段落（ファミリーなし）	1-40
Ｙ	ＪＰ　０５－１４０７６５　Ａ（日鉱グールド・フォイル株式会社） １９９３．０６．０８，【００１３】～【００１４】段落 ＆　ＥＰ　０５４１９９７　Ａ２ ＆　ＵＳ　５４５６８１７　Ａ	1-5, 11-15, 18, 21-24, 26, 29, 31, 33, 35, 37, 39
Ｙ	ＪＰ　１０－１４６９１５　Ａ（三菱瓦斯化学株式会社） １９９８．０６．０２，【０００７】～【０００８】段落 （ファミリーなし）	21-28, 33-34, 39-40
Ｙ	ＪＰ　２０００－１４１５４２　Ａ（古河電気工業株式会社） ２０００．０５．２３，図２（ファミリーなし）	21-28, 33-34, 39-40
Ｙ	ＪＰ　２００４－１３１８３６　Ａ（三井金属鉱業株式会社） ２００４．０４．３０，図１（ファミリーなし）	21-28, 33-34, 39-40
Ｙ	ＪＰ　０３－０３１４９６　Ａ（川崎製鉄株式会社）１９９１． ０２．１２，第１表，第２表（ファミリーなし）	3, 8
Ｙ	ＪＰ　２００１－１７７２０４　Ａ（三井金属鉱業株式会社） ２００１．０６．２９，【００３１】段落 ＆　ＥＰ　１１７５１３２　Ａ１ ＆　ＵＳ　６６０５３６９　Ｂ１	4-5, 9-10, 14-15, 19-20, 23-24, 27-28,