

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6254357号
(P6254357)

(45) 発行日 平成29年12月27日(2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 15/20 (2006.01)	B 3 2 B 15/20
C 2 5 D 1/04 (2006.01)	C 2 5 D 1/04 3 1 1
C 2 5 D 7/06 (2006.01)	C 2 5 D 7/06 A
B 3 2 B 15/04 (2006.01)	B 3 2 B 15/04 A
H 0 5 K 3/38 (2006.01)	H 0 5 K 3/38 B

請求項の数 7 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-88810 (P2013-88810)	(73) 特許権者	502362758
(22) 出願日	平成25年4月3日(2013.4.3)		J X 金属株式会社
(65) 公開番号	特開2014-201060 (P2014-201060A)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成26年10月27日(2014.10.27)	(74) 代理人	110000523
審査請求日	平成28年3月30日(2016.3.30)		アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	永浦 友太
			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日立事業所内
		(72) 発明者	古曳 倫也
			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日立事業所内
		審査官	清水 晋治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャリア付銅箔

(57) 【特許請求の範囲】

【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、中間層の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Niを含み、

重量厚み法にて測定した前記極薄銅層の厚み精度が3.0%以下であり、

前記キャリア付銅箔の極薄銅層とBT樹脂とを張り合わせて220℃で2時間加熱した後、JIS C 6471に準拠して前記極薄銅層を前記銅箔キャリアから剥がしたとき、前記極薄銅層の前記中間層側の表面のNiの付着量が $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるキャリア付銅箔。

【請求項2】

銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された中間層と、中間層の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Niを含み、

四探針法にて測定した前記極薄銅層の厚み精度が10.0%以下であり、

前記キャリア付銅箔の極薄銅層とBT樹脂とを張り合わせて220℃で2時間加熱した後、JIS C 6471に準拠して前記極薄銅層を前記銅箔キャリアから剥がしたとき、前記極薄銅層の前記中間層側の表面のNiの付着量が $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるキャリア付銅箔。

【請求項3】

以下の (A) ~ (C) のいずれか一つを満たす請求項 1 又は 2 に記載のキャリア付銅箔。

(A) 前記極薄銅層の表面に粗化处理層を有する、

(B) 前記極薄銅層の表面に粗化处理層を有し、かつ、前記粗化处理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された 1 種以上の層を有する、

(C) 前記極薄銅層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された 1 種以上の層を有する。

【請求項 4】

さらに樹脂層を備える請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のキャリア付銅箔。

10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のキャリア付銅箔を用いてプリント配線板を製造する方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のキャリア付銅箔を用いて銅張積層板を製造する方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層する工程、及び、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、

20

その後、セミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含むプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、キャリア付銅箔に関する。より詳細には、本発明は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に関する。

【0002】

プリント配線板は銅箔に絶縁基板を接着させて銅張積層板とした後に、エッチングにより銅箔面に導体パターンを形成するという工程を経て製造されるのが一般的である。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いる。

30

【0003】

ファインピッチ化に対応して、最近では厚さ 9 μm 以下、更には厚さ 5 μm 以下の銅箔が要求されているが、このような極薄の銅箔は機械的強度が低くプリント配線板の製造時に破れたり、皺が発生したりしやすいので、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電着させ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後、キャリアは剥離層を介して剥離除去される。露出した極薄銅層上にレジストで回路パターンを形成した後に、極薄銅層を硫酸 - 過酸化水素系のエッチャントでエッチング除去する手法（MSAP: Modified - Semi - Additive - Process）により、微細回路が形成される。

40

【0004】

ここで、樹脂との接着面となるキャリア付き銅箔の極薄銅層の表面に対しては、主として、極薄銅層と樹脂基材との剥離強度が十分であること、そしてその剥離強度が高温加熱、湿式処理、半田付け、薬品処理等の後でも十分に保持されていることが要求される。極薄銅層と樹脂基材の間の剥離強度を高める方法としては、一般的に、表面のプロファイル（凹凸、粗さ）を大きくした極薄銅層の上に多量の粗化粒子を付着させる方法が代表的である。

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、プリント配線板の中でも特に微細な回路パターンを形成する必要のある半導体パッケージ基板に、このようなプロファイル（凹凸、粗さ）の大きい極薄銅層を使用すると、回路エッチング時に不要な銅粒子が残ってしまい、回路パターン間の絶縁不良等の問題が発生する。

【 0 0 0 6 】

このため、WO 2 0 0 4 / 0 0 5 5 8 8 号（特許文献 1）では、半導体パッケージ基板をはじめとする微細回路用途のキャリア付銅箔として、極薄銅層の表面に粗化处理を施さないキャリア付銅箔を用いることが試みられている。このような粗化处理を施さない極薄銅層と樹脂との密着性（剥離強度）は、その低いプロファイル（凹凸、粗度、粗さ）の影響で一般的なプリント配線板用銅箔と比較すると低下する傾向がある。そのため、キャリア付銅箔について更なる改善が求められている。

10

【 0 0 0 7 】

そこで、特開 2 0 0 7 - 0 0 7 9 3 7 号公報（特許文献 2）及び特開 2 0 1 0 - 0 0 6 0 7 1 号公報（特許文献 3）では、キャリア付き極薄銅箔のポリイミド系樹脂基板と接触（接着）する面に、Ni 層又は / 及び Ni 合金層を設けること、クロメート層を設けること、Cr 層又は / 及び Cr 合金層を設けること、Ni 層とクロメート層とを設けること、Ni 層と Cr 層とを設けることが記載されている。これらの表面処理層を設けることにより、ポリイミド系樹脂基板とキャリア付き極薄銅箔との密着強度を粗化处理なし、または粗化处理の程度を低減（微細化）しながら所望の接着強度を得ている。更に、シランカップリング剤で表面処理したり、防錆処理を施したりすることも記載されている。

20

【 0 0 0 8 】

また、電解メッキの箔厚精度はアノード - カソード間の極間距離に大きく影響を受ける。一般的な極薄銅層形成方法は、銅箔キャリア（ $12 \sim 70 \mu\text{m}$ ）上に剥離層としての中間層を形成し、さらにその表面に極薄銅層（ $0.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ ）並びに粗化粒子を形成する。キャリア形成以降の工程に関しては、従来は図 1 のようなキャリアへのドラムによる支持がない九十九折による運箔方式を用いて行っていた（特許文献 4）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

30

【 特許文献 1 】 WO 2 0 0 4 / 0 0 5 5 8 8 号

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 0 0 7 9 3 7 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 0 - 0 0 6 0 7 1 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 0 - 3 0 9 8 9 8 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

キャリア付銅箔の開発においては、これまで極薄銅層と樹脂基材との剥離強度を確保することに重きが置かれていた。そのため、ファインピッチ化に関しては未だ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。特に、従来の技術では、 L （ライン） / S （スペース） = $15 \mu\text{m} / 15 \mu\text{m}$ 等のファインピッチ回路を製造することができていない。

40

また、電解メッキで形成した極薄銅層の厚み精度はアノード - カソード間の極間距離に大きく影響を受けるため、このようなキャリアへのドラムによる支持がない九十九折による運箔方式を用いた場合、電解液並びに運箔テンション等の影響により、極間距離を一定にするのが難しく、厚みのバラツキが大きくなる問題が発生していた。

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明はファインピッチ形成に好適なキャリア付銅箔を提供することを課題とする。具体的には、これまでの M S A P で形成できる限界と考えられていた $L / S = 20 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m}$ よりも微細な配線、例えば、 $L / S = 15 \mu\text{m} / 15 \mu\text{m}$ 等の微細な配線

50

を形成することが可能なキャリア付銅箔を提供することを課題とする。また、本発明は、キャリア上の極薄銅層の厚み精度を向上させた極薄銅箔を提供する課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

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、所定の加熱処理がなされたキャリア付銅箔から極薄銅層を剥がしたときの、極薄銅層の剥離側表面のNiの付着量を制御することが、極薄銅層に対するファインピッチ形成に極めて効果的であることを見出した。また、キャリア以降の工程の運箔方式に着目し、九十九折ではなくドラムを支持媒体とした運箔方式により、一定の極間距離を確保し、極薄銅層の厚み精度を向上させることができることを見出した。

10

【0013】

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、中間層の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Niを含み、重量厚み法にて測定した前記極薄銅層の厚み精度が3.0%以下であり、前記キャリア付銅箔を220℃で2時間加熱した後、JIS C 6471に準拠して前記極薄銅層を剥がしたとき、前記極薄銅層の前記中間層側の表面のNiの付着量が $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるキャリア付銅箔である。

【0014】

本発明は別の側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された中間層と、中間層の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Niを含み、四探針法にて測定した前記極薄銅層の厚み精度が10.0%以下であり、前記キャリア付銅箔を220℃で2時間加熱した後、JIS C 6471に準拠して前記極薄銅層を剥がしたとき、前記極薄銅層の前記中間層側の表面のNiの付着量が $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるキャリア付銅箔である。

20

【0015】

本発明のキャリア付銅箔は一実施形態において、前記キャリア付銅箔を220℃で2時間加熱した後、前記極薄銅層を剥がしたとき、前記極薄銅層の前記中間層側の表面のNiの付着量が $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $250\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下である。

【0016】

本発明のキャリア付銅箔は別の一実施形態において、前記キャリア付銅箔を220℃で2時間加熱した後、前記極薄銅層を剥がしたとき、前記極薄銅層の前記中間層側の表面のNiの付着量が $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $200\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下である。

30

【0017】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記中間層のNi含有量が、 $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $5000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下である。

【0018】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記中間層が、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Zn、これらの合金、これらの水和物、これらの酸化物、有機物からなる群から選択される一種又は二種以上を含む。

40

【0019】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記中間層が、Crを含む場合は、Crを $5\sim 100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 含有し、Moを含む場合は、Moを $50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 1000 含有し、Znを含む場合は、Znを $1\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $120\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下含有する。

【0020】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記中間層が有機物を厚みで 25nm 以上 80nm 以下含有する。

【0021】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記有機物が、窒素含有有機

50

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種以上からなる有機物である。

【００２２】

本発明は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。

【００２３】

本発明は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基板である。

【発明の効果】

【００２４】

本発明によれば、 $L/S = 20\mu m / 20\mu m$ よりも微細な配線、例えば $L/S = 15\mu m / 15\mu m$ の微細な配線を形成することが可能で、キャリア上の極薄銅層の厚み精度が良好なキャリア付銅箔を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】従来の九十九折の運箔方式を示す模式図である。

【図２】本発明の実施形態１に係る極薄銅箔の製造方法に係る運箔方式を示す模式図である。

【図３】本発明の実施形態２に係る極薄銅箔の製造方法に係る運箔方式を示す模式図である。

【図４】本発明の実施形態３に係る極薄銅箔の製造方法に係る運箔方式を示す模式図である。

【図５】実施例２４に係る極薄銅箔の製造方法に係る運箔方式を示す模式図である。

【図６】実施例における回路パターン幅方向の横断面の模式図、及び、該模式図を用いたエッチングファクター（ EF ）の計算方法の概略である。

【発明を実施するための形態】

【００２６】

<キャリア付銅箔>

本発明のキャリア付銅箔は、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に Ni を含む中間層と、中間層の上に積層された極薄銅層とを備える。キャリア付銅箔自体の使用方法是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銅箔キャリアを剥がし、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を製造することができる。

【００２７】

本発明のキャリア付銅箔は、 $220^\circ C$ で２時間加熱した後、 $JIS\ C\ 6471$ に準拠して極薄銅層を剥がしたとき、極薄銅層の中間層側の表面の Ni の付着量が $5\mu g/dm^2$ 以上 $300\mu g/dm^2$ 以下である。キャリア付銅箔を絶縁基板に貼り合わせて熱圧着後に銅箔キャリアを剥がし、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するが、このとき、極薄銅層の表面（絶縁基板との接着側とは反対側の表面）に付着する Ni の量が多いと、極薄銅層がエッチングされ難くなり、ファインピッチ回路を形成することが困難となる。このため、本発明のキャリア付銅箔は、上記のような剥離後の極薄銅層の表面の Ni 付着量が $300\mu g/dm^2$ 以下となるように制御されている。当該 Ni 付着量が $300\mu g/dm^2$ を超えると、極薄銅層をエッチングして、 $L/S = 20\mu m / 20\mu m$ よりも微細な配線、例えば $L/S = 15\mu m / 15\mu m$ の微細な配線を形成することが困難となる。なお、上記「 $220^\circ C$ で２時間加熱」は、キャリア付銅箔を絶縁基板に貼り合わせて熱圧着する場合の典型的な加熱条件を示している。

【００２８】

上記のような剥離後の極薄銅層の表面のNi付着量が少な過ぎると、銅箔キャリアのCuが極薄銅層側へ拡散する場合がある。そのような場合は、銅箔キャリアと極薄銅層の結合の程度が強くなり過ぎてしまい、極薄銅層を剥がす際に極薄銅層にピンホールが発生しやすくなる。このため、当該Niの付着量は、 $5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上となるように制御されている。また、当該Ni付着量は、好ましくは $5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であり、より好ましくは $5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下である。

【0029】

<銅箔キャリア>

本発明に用いることのできる銅箔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。

【0030】

本発明に用いることのできる銅箔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 $12 \mu\text{m}$ 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 $35 \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。従って、銅箔キャリアの厚みは典型的には $12 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、より典型的には $18 \sim 35 \mu\text{m}$ である。

【0031】

<中間層>

キャリアの片面又は両面上にはNiを含む中間層を設ける。中間層は、キャリア上にニッケルまたはニッケルを含む合金のいずれか1種の層、及びクロム、クロム合金、クロムの酸化物のいずれか1種以上を含む層がこの順で積層されて構成されているのが好ましい。そして、ニッケルまたはニッケルを含む合金のいずれか1種の層、及び/または、クロム、クロム合金、クロムの酸化物のいずれか1種以上を含む層に亜鉛が含まれているのが好ましい。ここで、ニッケルを含む合金とはニッケルと、コバルト、鉄、クロム、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタンからなる群から選択された一種以上の元素からなる合金のことをいう。ニッケルを含む合金は3種以上の元素からなる合金でも良い。また、クロム合金とはクロムと、コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタンからなる群から選択された一種以上の元素からなる合金のことをいう。クロム合金は3種以上の元素からなる合金でも良い。また、クロム、クロム合金、クロムの酸化物のいずれか1種以上を含む層はクロメート処理層であってもよい。ここでクロメート処理層とはクロム酸塩または二クロム酸塩を含む液で処理された層のことをいう。クロメート処理層はコバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタン等の金属を含んでもよい。本発明においては、無水クロム酸または二クロム酸カリウム水溶液で処理したクロメート処理層を純クロメート処理層という。また、本発明においては無水クロム酸または二クロム酸カリウムおよび亜鉛を含む処理液で処理したクロメート処理層を亜鉛クロメート処理層という。

また、中間層は、キャリア上にニッケル、ニッケル-亜鉛合金、ニッケル-リン合金、ニッケル-コバルト合金のいずれか1種の層、及び亜鉛クロメート処理層、純クロメート処理層、クロムめっき層のいずれか1種の層がこの順で積層されて構成されているのが好ましく、中間層は、キャリア上にニッケル層またはニッケル-亜鉛合金層、及び、亜鉛クロメート処理層がこの順で積層されて構成されている、又は、ニッケル-亜鉛合金層、及び、純クロメート処理層または亜鉛クロメート処理層がこの順で積層されて構成されているのが更に好ましい。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処理層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処理層を形成するのが好ましい。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。クロメート処理層を形成した表面は、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。ここで、クロメート処理層として、亜鉛クロメート処理層を形成することにより、極薄銅箔を電気めっきで形成する際の抵抗が、通常のクロメート処理層より低くなり、よりピンホールの発生を抑制することができる。

10

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。

【 0 0 3 2 】

中間層のうちクロメート処理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。ニッケル層またはニッケルを含む合金層（例えばニッケル - 亜鉛合金層）を設けずにクロメート処理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、クロメート処理層がなくニッケル層またはニッケルを含む合金層（例えばニッケル - 亜鉛合金層）と極薄銅層を直接積層した場合は、ニッケル層またはニッケルを含む合金層（例えばニッケル - 亜鉛合金層）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。

20

【 0 0 3 3 】

また、クロメート処理層がキャリアとニッケル層またはニッケルを含む合金層（例えばニッケル - 亜鉛合金層）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処理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処理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。

30

【 0 0 3 4 】

中間層のニッケル層またはニッケルを含む合金層（例えばニッケル - 亜鉛合金層）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。なお、キャリアが樹脂フィルムの場合には、CVD及びPDVのような乾式めっきまたは無電解めっき及び浸漬めっきのような湿式めっきにより中間層を形成することができる。

40

また、クロメート処理層は、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、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。

また、中間層における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 $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、亜鉛の付着量が $1 \sim 70 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのが好ましい。上述のように、本発明のキャリア付銅箔は、キャリア付銅箔から極薄銅層を剥離した後の極薄銅層の表面のNi量が制御されているが、このように剥離後の極薄銅層表面のNi量を制御するためには、中間層のNi付着量を少なくするとともに、Niが極薄銅層側へ拡散するのを抑制する金属種（Cr、Zn）を中間層が含んでいることが好ましい。このような観点から、中間層のNi含有量は、 $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるの

50

が好ましく、 $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $20000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $10000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $700 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $5000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましい。また、Crは $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 含有するのが好ましく、 $8 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $50 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $10 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $40 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $12 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $30 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましい。Znは $1 \sim 70 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 含有するのが好ましく、 $3 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $30 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $20 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましい。

【0035】

本発明のキャリア付銅箔の中間層は、キャリア上にニッケル層、及び、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いずれかを含む有機物層の順で積層されて構成されており、中間層におけるニッケルの付着量が $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であってもよい。また、本発明のキャリア付銅箔の中間層は、キャリア上に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いずれかを含む有機物層、及び、ニッケル層の順で積層されて構成されており、中間層におけるニッケルの付着量が $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であってもよい。上述のように、本発明のキャリア付銅箔は、キャリア付銅箔から極薄銅層を剥離した後の極薄銅層の表面のNi量が制御されているが、このように剥離後の極薄銅層表面のNi量を制御するためには、中間層のNi付着量を少なくするとともに、Niが極薄銅層側へ拡散するのを抑制する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いずれかを含む有機物層を中間層が含んでいることが好ましい。このような観点から、中間層のNi含有量は、 $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのが好ましく、 $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $20000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $10000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $5000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましい。また、当該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いずれかを含む有機物としては、BTA（ベンゾトリアゾール）、MBT（メルカプトベンゾチアゾール）等が挙げられる。

【0036】

また、中間層が含有する有機物としては、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ことが好ましい。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うち、窒素含有有機化合物は、置換基を有する窒素含有有機化合物を含んでいる。具体的な窒素含有有機化合物としては、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、N', N'-ビス（ベンゾトリアゾリルメチル）ユリア、1H-1, 2, 4-トリアゾール及び3-アミノ-1H-1, 2, 4-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、2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム、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。

カルボン酸としては、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。

前述の有機物は厚みで 25 nm 以上 80 nm 以下含有するのが好ましく、 30 nm 以上 70 nm 以下含有するのがより好ましい。中間層は前述の有機物を複数種類（一種以上）含んでもよい。

なお、有機物の厚みは以下のようにして測定することができる。

【0037】

< 中間層の有機物厚み >

キャリア付銅箔の極薄銅層をキャリアから剥離した後に、露出した極薄銅層の中間層側の表面と、露出したキャリアの中間層側の表面をXPS測定し、デブスプロファイルを作成する。そして、極薄銅層の中間層側の表面から最初に炭素濃度が $3 \text{ at} \%$ 以下となった

10

20

30

40

50

深さをA (nm)とし、キャリアの中間層側の表面から最初に炭素濃度が3 at %以下となった深さをB (nm)とし、AとBとの合計を中間層の有機物の厚み (nm)とすることができる。

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： 3.8×10^{-7} Pa
- ・X線：単色Al K または非単色Mg K、エックス線出力300W、検出面積800 μm^2 、試料と検出器のなす角度45°
- ・イオン線：イオン種Ar⁺、加速電圧3kV、掃引面積3mm×3mm、スパッタリングレート2.8nm/min (SiO₂換算)

10

【0038】

中間層が含有する有機物の使用方法について、以下に、キャリア箔上への中間層の形成方法についても述べつつ説明する。キャリア上への中間層の形成は、上述した有機物を溶媒に溶解させ、その溶媒中にキャリアを浸漬させるか、中間層を形成しようとする面に対するシャワーリング、噴霧法、滴下法及び電着法等を用いて行うことができ、特に限定した手法を採用する必要性はない。このときの溶媒中の有機系剤の濃度は、上述した有機物の全てにおいて、濃度0.01g/L～30g/L、液温20～60℃の範囲が好ましい。有機物の濃度は、特に限定されるものではなく、本来濃度が高くとも低くとも問題のないものである。なお、有機物の濃度が高いほど、また、上述した有機物を溶解させた溶媒へのキャリアの接触時間が長いほど、中間層の有機物厚みは大きくなる傾向にある。そして、中間層の有機物厚みが厚い場合、Niの極薄銅層側への拡散を抑制するという、有機物の効果が大きくなる傾向にある。

20

【0039】

また、中間層は、キャリア上に、ニッケルと、モリブデンまたはコバルトまたはモリブデン-コバルト合金とがこの順で積層されて構成されていることが好ましい。ニッケルと銅との接着力は、モリブデンまたはコバルトと銅との接着力よりも高いので、極薄銅層を剥離する際に、極薄銅層とモリブデンまたはコバルトまたはモリブデン-コバルト合金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。

【0040】

30

なお、前述のニッケルはニッケルを含む合金であっても良い。ここで、ニッケルを含む合金とはニッケルと、コバルト、鉄、クロム、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタンからなる群から選択された一種以上の元素からなる合金のことをいう。また、前述のモリブデンはモリブデンを含む合金であっても良い。ここで、モリブデンを含む合金とはモリブデンと、コバルト、鉄、クロム、ニッケル、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタンからなる群から選択された一種以上の元素からなる合金のことをいう。また、前述のコバルトはコバルトを含む合金であっても良い。ここで、コバルトを含む合金とはコバルトと、モリブデン、鉄、クロム、ニッケル、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタンからなる群から選択された一種以上の元素からなる合金のことをいう。

40

【0041】

モリブデン-コバルト合金はモリブデン、コバルト以外の元素（例えばコバルト、鉄、クロム、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタンからなる群から選択された一種以上の元素）を含んでも良い。

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。

【0042】

中間層のうちモリブデンまたはコバルトまたはモリブデン-コバルト合金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

50

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モリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金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場合があり、モリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金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場合がある。

【 0 0 4 3 】

また、モリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金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場合がある、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場合がある。このような状況は、キャリアとの界面にモリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金層を設けた場合のみならず、極薄銅層との界面にモリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金層を設けたとしてもモリブデン量またはコバルト量が多すぎると生じ得る。これは、銅とニッケルと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、モリブデンまたはコバルトと銅とは固溶しにくく、相互拡散が生じにくいので、モリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金層と銅と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モリブデンまたはコバルトしか存在しないので両者が密着して剥がれにくくなる場合がある。

【 0 0 4 4 】

中間層のニッケル及びコバルトまたはモリブデン - コバルト合金は、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。また、モリブデンはCVD及びPDVのような乾式めっきのみ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。

【 0 0 4 5 】

中間層において、ニッケルの付着量は $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、モリブデンの付着量は $10 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、コバルトの付着量は $10 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。上述のように、本発明のキャリア付銅箔は、キャリア付銅箔から極薄銅層を剥離した後の極薄銅層の表面のNi量が制御されているが、このように剥離後の極薄銅層表面のNi量を制御するためには、中間層のNi付着量を少なくするとともに、Niが極薄銅層側へ拡散するのを抑制する金属種(Co、Mo)を中間層が含んでいることが好ましい。このような観点から、ニッケル付着量は $100 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、 $200 \sim 20000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、 $300 \sim 15000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることがより好ましく、 $300 \sim 10000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることがより好ましい。中間層にモリブデンが含まれる場合には、モリブデン付着量は $10 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、モリブデン付着量は $20 \sim 600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、 $30 \sim 400 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることがより好ましい。中間層にコバルトが含まれる場合には、コバルト付着量は $10 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、コバルト付着量は $20 \sim 600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、 $30 \sim 400 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることがより好ましい。

なお、上述のように中間層は、キャリア上に、ニッケルと、モリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金とがこの順で積層した場合には、モリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金層を設けるためのめっき処理での電流密度を低くし、キャリアの搬送速度を遅くするとモリブデンまたはコバルトまたはモリブデン - コバルト合金層の密度が高くなる傾向にある。モリブデン及び/またはコバルトを含む層の密度が高くなると、ニッケル層のニッケルが拡散し難くなり、剥離後の極薄銅層表面のNi量を制御することができる。

【 0 0 4 6 】

< 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-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。

【0047】

銅箔キャリアの片面又は両面上にはNiを含む中間層を設ける。中間層は、Niの他、Cr、Mo、Zn、有機物等を含んでいる。上述のように、本発明のキャリア付銅箔は、220℃で2時間加熱した後、極薄銅層を剥がしたとき、極薄銅層の中間層側の表面のNiの付着量が $300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下となるが、このように剥離後の極薄銅層表面のNi付着量を制御するためには、中間層のNi含有量を少なくするとともに、Niが極薄銅層側へ拡散するのを抑制する金属種(Cr、Mo、Zn等)や有機物を中間層が含んでいる必要がある。このような観点から、中間層のNi含有量は、 $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $5000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましく、 $200\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $4000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましく、 $400\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $2000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが更に好ましい。また、中間層が含有する金属種としては、Cr、Mo、Co、Znからなる群から選択される一種又は二種以上が好ましい。Crを含む場合は、Crを $5\sim 100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 含有するのが好ましく、 $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下含有するのがより好ましい。Moを含む場合は、Moを $10\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 1000 含有するのが好ましく、Coを含む場合は、Coを $10\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 1000 含有するのが好ましく、 $70\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $650\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下含有するのがより好ましい。Znを含む場合は、Znを $1\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $120\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下含有するのが好ましく、 $2\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $70\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下含有するのがより好ましく、 $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下含有するのがより好ましい。

【0048】

中間層が含有する有機物としては、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ことが好ましい。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うち、窒素含有有機化合物は、置換基を有する窒素含有有機化合物を含んでいる。具体的な窒素含有有機化合物としては、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、N',N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリア、1H-1,2,4-トリアゾール及び3-アミノ-1H-1,2,4-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。

カルボン酸としては、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。

前述の有機物は厚みで 25nm 以上 80nm 以下含有するのが好ましく、 30nm 以上 70nm 以下含有するのがより好ましい。中間層は前述の有機物を複数種類(一種以上)含んでもよい。

【0049】

中間層が含有する有機物の使用方法について、以下に、キャリア箔上への中間層の形成方法についても述べて説明する。銅箔キャリア上への中間層の形成は、上述した有機物を溶媒に溶解させ、その溶媒中に銅箔キャリアを浸漬させるか、中間層を形成しようとする面に対するシャワーリング、噴霧法、滴下法及び電着法等を用いて行うことができ、特に限定した手法を採用する必要性はない。このときの溶媒中の有機系剤の濃度は、上述した有機物の全てにおいて、濃度 $0.01\text{g}/\text{L}\sim 30\text{g}/\text{L}$ 、液温 $20\sim 60$ の範囲が好ましい。有機物の濃度は、特に限定されるものではなく、本来濃度が高くとも低くとも問題のないものである。

【0050】

本発明のキャリア付銅箔の中間層はCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Zn、これらの合金、これらの水和物、これらの酸化物、有機物からなる群から選択される一種又は二種以上を含んでも良い。また、中間層は複数の層であっても良い。

例えば、中間層はキャリア側からCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種の元素からなる単一金属層、或いは、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素からなる合金層を形成し、その上にCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素の水和物または酸化物からなる層を形成することで構成することができる。

10

中間層を片面にのみ設ける場合、銅箔キャリアの反対面にはNiめっき層などの防錆層を設けることが好ましい。また、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。なお、中間層をクロメート処理や亜鉛クロメート処理やめっき処理で設けた場合には、クロムや亜鉛など、付着した金属の一部は水和物や酸化物となっている場合があると考えられる。

【0051】

<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12μm以下である。典型的には0.5~12μmであり、より典型的には2~5μmである。

20

【0052】

<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、りん、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム、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などであってもよい。また、銅又は銅合金で粗化粒子を形成した後、更にニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で二次粒子や三次粒子を設ける粗化处理を行うこともできる。その後、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で耐熱層または防錆層を形成しても良く、更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。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等で耐熱層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、粗化处理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を形成してもよく、極薄銅層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を形成してもよい。なお、上述の耐熱層、防錆層、クロメート処理層、シランカップリング処理層はそれぞれ複数の層で形成されてもよい(例えば2層以上、3層以上など)。

30

40

【0053】

<キャリア付銅箔の製造方法>

次に、本発明に係るキャリア付銅箔の製造方法を説明する。図2は、本発明の実施形態1に係るキャリア付銅箔の製造方法に係る運箔方式を示す模式図である。本発明の実施形態1に係るキャリア付銅箔の製造方法は、ロール・ツウ・ロール搬送方式により長さ方向に搬送される長尺状の銅箔キャリアの表面を処理することで、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を製造する方法である。本発明の実施形態1に係るキャリア付銅箔の製造方法は、搬送口

50

ールで搬送される銅箔キャリアをドラムで支持しながら、電解めっきにより銅箔キャリア表面に極薄銅層を形成する工程と、中間層が形成された銅箔キャリアをドラムで支持しながら、電解めっきにより中間層表面に極薄銅層を形成する工程と、銅箔キャリアをドラムで支持しながら、電解めっきにより極薄銅層表面に粗化粒子層を形成する工程とを含む。各工程ではドラムにて支持されている銅箔キャリアの処理面がカソードを兼ねており、このドラムと、ドラムに対向するように設けられたアノードとの間のめっき液中で各電解めっきが行われる。

【0054】

本発明では、長尺状の銅箔キャリアをロール・ツウ・ロール搬送方式で搬送するために、銅箔キャリアの長さ方向に張力をかけながら搬送している。張力は、各搬送ロールを駆動モーターと接続する等によりトルクをかけることで調整することができる。銅箔キャリアの搬送張力は $0.01 \sim 0.2 \text{ kg/mm}$ が好ましい。搬送張力が 0.01 kg/mm 未満ではドラムとの密着力が弱く、所望の厚みに各層を形成することが困難となる。また、装置の構造にもよるがスリップ等の問題が生じやすく、さらに銅箔キャリアの巻きが緩くなり、巻きずれ等の問題が生じやすい。一方、搬送張力が 0.2 kg/mm 超では、わずかな銅箔キャリアの位置ズレでもオレシワが発生しやすく、装置管理の観点からも好ましくない。また、巻きが硬く、巻き締まりシワ等が生じやすい。銅箔キャリアの搬送張力は、より好ましくは $0.02 \sim 0.1 \text{ kg/mm}$ である。

【0055】

実施形態1では、中間層と粗化粒子層とを、いずれも、ドラムで銅箔キャリアを支持しながら、電解めっきにより形成しているが、これに限定されない。例えば、実施形態2として、図3に示すように、粗化粒子層の形成を従来の銅箔キャリアへのドラムによる支持がない九十九折による運箔方式を用いた電解めっきにより形成してもよい。また、実施形態3として、図4に示すように、中間層及び粗化粒子層の形成を、いずれも従来の銅箔キャリアへのドラムによる支持がない九十九折による運箔方式を用いた電解めっきにより形成してもよい。ただし、実施形態2および3は、実施形態1のように全ての工程をドラムを用いた運箔方式で行っていないため、実施形態1に比べて、電解めっきの際の極間距離を一定にするのが難しく、中間層及び／又は粗化粒子層の厚み精度は劣る。

【0056】

本発明は、上述のように、銅箔キャリアをドラムで支持することで電解めっきにおけるアノード・カソード間の極間距離が安定する。このため、形成する層の厚みのバラツキが良好に抑制され、厚み精度の高い極薄銅層を有するキャリア付銅箔の作製が可能となる。

【0057】

このように作製されたキャリア付銅箔は、重量厚み法にて測定した極薄銅層の厚み精度が 3.0% 以下、好ましくは 2.0% 以下であり、極めて厚み精度が良好となっている。なお、下限は特に限定する必要は無いが、例えば 0.05% 以上、あるいは 0.1% 以上、あるいは 0.2% 以上である。

ここで、重量厚み法による厚み精度の測定方法を説明する。まず、銅箔キャリア並びにキャリア付銅箔の重量を測定した後、極薄銅層を引き剥がし、再度銅箔キャリアの重量を測定し、前者と後者との差を極薄銅層の重量と定義する。測定対象となる極薄銅層片はプレス機で打ち抜いた 5 cm 角シートとする。重量厚み精度を調査するため、各実施例、比較例ともに、幅方向で等間隔に5点、長さ方向で3点(4 cm 間隔)、計15枚の角シートについて重量厚み測定値の平均値並びに標準偏差()を求める。なお、重量厚み精度の算出式は次式とする。

$$\text{厚み精度}(\%) = 3 \times 100 / \text{平均値}$$

この測定方法の繰り返し精度は 0.2% である。

【0058】

また、このように作製されたキャリア付銅箔は、四探針法にて測定した極薄銅層の厚み精度が 10.0% 以下、好ましくは 6.0% 以下であり、極めて厚み精度が良好となっている。なお、下限は特に限定する必要は無いが、例えば 0.05% 以上、あるいは 0.5

10

20

30

40

50

%以上、あるいは0.7%以上、あるいは1.0%以上である。

ここで、四探針法による厚み精度の測定方法を説明する。まず、四探針にて厚み抵抗を測定することで銅箔キャリアとキャリア付銅箔との厚みを求めた後、極薄銅層を引き剥がし、再度銅箔キャリアの厚み抵抗による厚みを測定し、前者と後者との差を極薄銅層の厚みと定義する。厚み精度を調査するため、各実施例、比較例ともに、幅方向で5mm間隔で測定をし、計280点の測定点の平均値並びに標準偏差()を求める。280点の測定点は1列で設定する必要はなく、キャリア付き銅箔の幅寸法に応じて複数列にわたって設定してもよい。なお、四探針による厚み精度の算出式は次式とする。

$$\text{厚み精度}(\%) = 3 \times 100 / \text{平均値}$$

この測定方法の繰り返し精度は1.0%である。

10

【0059】

<プリント配線板及びプリント基板>

本発明のキャリア付銅箔を用いて、プリント配線板又はプリント基板を常法(例えばサブトラクティブ法や修正されたセミアディティブ法(MSAP))に従って製造することができる。プリント配線板は、絶縁樹脂板と、絶縁樹脂板の上に設けられた銅回路とを有し、銅回路は前記絶縁樹脂板側から順に銅層、銅層の上に設けられたNi層、Ni層の上に設けられた銅メッキ層を含み、Ni層のNiの付着量が $5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であり、銅回路の回路幅が $20 \mu\text{m}$ 未満であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $20 \mu\text{m}$ 未満である。また、銅回路の回路幅が $17 \mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $17 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。また、銅回路の回路幅が $15 \mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $15 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。また、銅回路の回路幅が $10 \mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $10 \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。また、銅回路の回路幅が $5 \mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $5 \mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。また、回路幅の下限を設ける必要は無いが、例えば銅回路の回路幅は $3 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $3 \mu\text{m}$ 以上であり、例えば銅回路の回路幅は $5 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、例えば銅回路の回路幅は $7 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $7 \mu\text{m}$ 以上であり、例えば銅回路の回路幅は $9 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $9 \mu\text{m}$ 以上である。なお、前述の銅メッキ層は極薄銅層を形成するために用いためっき液の条件など、周知の条件で形成することが出来る。

20

30

【0060】

また、プリント配線板は、絶縁樹脂板と、絶縁樹脂板の上に設けられた銅回路とを有し、銅回路は絶縁樹脂板側から順に銅層、銅層の上に設けられた銅メッキ層を含み、銅回路の回路幅が $20 \mu\text{m}$ 未満であり、銅回路と銅回路との間のスペースの幅が $20 \mu\text{m}$ 未満であってもよい。また、このとき、銅回路の回路幅が $17 \mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $17 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。また、このとき、銅回路の回路幅が $15 \mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $15 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。また、銅回路の回路幅が $10 \mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $10 \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。また、銅回路の回路幅が $5 \mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $5 \mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。また、回路幅の下限を設ける必要は無いが、例えば銅回路の回路幅は $3 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $3 \mu\text{m}$ 以上であり、例えば銅回路の回路幅は $5 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、例えば銅回路の回路幅は $7 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $7 \mu\text{m}$ 以上であり、例えば銅回路の回路幅は $9 \mu\text{m}$ 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $9 \mu\text{m}$ 以上である。

40

【0061】

また、プリント配線板は、絶縁樹脂板と、絶縁樹脂板の上に設けられた銅回路とを有し、銅回路は前記絶縁樹脂板側から順に銅層、銅層の上に設けられたNi層を含み、Ni層のNiの付着量が $5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であり、銅回路の回路幅が

50

20 μm 未満であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が20 μm 未満であってもよい。また、このとき、銅回路の回路幅が17 μm 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が17 μm 以下であるのが好ましい。また、このとき、銅回路の回路幅が15 μm 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が15 μm 以下であるのが好ましい。また、このとき、銅回路の回路幅が10 μm 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が10 μm 以下であるのがより好ましい。また、銅回路の回路幅が5 μm 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が5 μm 以下であるのが更により好ましい。また、回路幅の下限を設ける必要は無いが、例えば銅回路の回路幅は3 μm 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が3 μm 以上であり、例えば銅回路の回路幅は5 μm 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が5 μm 以上であり、例えば銅回路の回路幅は7 μm 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が7 μm 以上であり、例えば銅回路の回路幅は9 μm 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が9 μm 以上である。

【0062】

また、プリント配線板は、絶縁樹脂板と、絶縁樹脂板の上に設けられた銅回路とを有し、銅回路の回路幅が20 μm 未満であり、銅回路と銅回路との間のスペースの幅が20 μm 未満であってもよい。また、このとき、銅回路の回路幅が17 μm 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が17 μm 以下であるのが好ましい。また、このとき、銅回路の回路幅が15 μm 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が15 μm 以下であるのが好ましい。また、回路幅の下限を設ける必要は無いが、例えば銅回路の回路幅は3 μm 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が3 μm 以上であり、例えば銅回路の回路幅は5 μm 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が5 μm 以上であり、例えば銅回路の回路幅は7 μm 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が7 μm 以上であり、例えば銅回路の回路幅は9 μm 以上であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が9 μm 以上である。

【0063】

また、キャリアと、キャリア上に中間層が積層され、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は、前記極薄銅層上に粗化处理層を備えても良く、前記粗化处理層上に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層およ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層を一つ以上備えても良い。

また、前記極薄銅層上に粗化处理層を備えても良く、前記粗化处理層上に、耐熱層、防錆層を備えてもよく、前記耐熱層、防錆層上にクロメート処理層を備えてもよく、前記クロメート処理層上にシランカップリング処理層を備えても良い。

また、前記キャリア付銅箔は前記極薄銅層上、あるいは前記粗化处理層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいはクロメート処理層、あるいはシランカップリング処理層の上に樹脂層を備えても良い。前記樹脂層は絶縁樹脂層であってもよい。

【0064】

前記樹脂層は接着剤であってもよく、接着用の半硬化状態（Bステージ状態）の絶縁樹脂層であってもよい。半硬化状態（Bステージ状態）とは、その表面に指で触れても粘着感はなく、該絶縁樹脂層を重ね合わせて保管することができ、更に加熱処理を受けると硬化反応が起こる状態のことを含む。

【0065】

また前記樹脂層は熱硬化性樹脂を含んでもよく、熱可塑性樹脂であってもよい。また、前記樹脂層は熱可塑性樹脂を含んでもよい。その種類は格別限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、多官能性シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂などを含む樹脂を好適なものとしてあげることができる。

【0066】

これらの樹脂を例えばメチルエチルケトン（MEK）、トルエンなどの溶剤に溶解して樹脂液とし、これを前記極薄銅層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいは前記クロメート皮膜層、あるいは前記シランカップリング剤層の上に、例えばロールコート法などに

よって塗布し、ついで必要に応じて加熱乾燥して溶剤を除去しBステージ状態にする。乾燥には例えば熱風乾燥炉を用いればよく、乾燥温度は100～250、好ましくは130～200であればよい。

【0067】

前記樹脂層を備えたキャリア付銅箔（樹脂付きキャリア付銅箔）は、その樹脂層を基材に重ね合わせたのち全体を熱圧着して該樹脂層を熱硬化せしめ、ついでキャリアを剥離して極薄銅層を表出せしめ（当然に表出するのは該極薄銅層の中間層側の表面である）、そこに所定の配線パターンを形成するという態様で使用される。

【0068】

この樹脂付きキャリア付銅箔を使用すると、多層プリント配線基板の製造時におけるプリプレグ材の使用枚数を減らすことができる。しかも、樹脂層の厚みを層間絶縁が確保できるような厚みにしたり、プリプレグ材を全く使用していなくても銅張り積層板を製造することができる。またこのとき、基材の表面に絶縁樹脂をアンダーコートして表面の平滑性を更に改善することもできる。

【0069】

なお、プリプレグ材を使用しない場合には、プリプレグ材の材料コストが節約され、また積層工程も簡略になるので経済的に有利となり、しかも、プリプレグ材の厚み分だけ製造される多層プリント配線基板の厚みは薄くなり、1層の厚みが100μm以下である極薄の多層プリント配線基板を製造することができるという利点がある。

【0070】

この樹脂層の厚みは0.1～80μmであることが好ましい。

【0071】

樹脂層の厚みが0.1μmより薄くなると、接着力が低下し、プリプレグ材を介在させることなくこの樹脂付きキャリア付銅箔を内層材を備えた基材に積層したときに、内層材の回路との間の層間絶縁を確保することが困難になる場合がある。

【0072】

一方、樹脂層の厚みを80μmより厚くすると、1回の塗布工程で目的厚みの樹脂層を形成することが困難となり、余分な材料費と工数がかかるため経済的に不利となる。更には、形成された樹脂層はその可撓性が劣るので、ハンドリング時にクラックなどが発生しやすくなり、また内層材との熱圧着時に過剰な樹脂流れが起こって円滑な積層が困難になる場合がある。

【0073】

更に、この樹脂付きキャリア付銅箔のもう一つの製品形態としては、前記極薄銅層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいは前記クロメート処理層、あるいは前記シランカップリング処理層の上に樹脂層で被覆し、半硬化状態とした後、ついでキャリアを剥離して、キャリアが存在しない樹脂付き銅箔の形で製造することも可能である。

【0074】

プリント配線板及びプリント基板の銅回路は、キャリア付銅箔を極薄銅層側から絶縁樹脂板に貼り付けて熱圧着させ、銅箔キャリアを剥がした後、極薄銅層部分をエッチングすることにより形成することができる。ここで用いる絶縁樹脂板はプリント配線板に適用可能な特性を有するものであれば特に制限を受けないが、例えば、リジッドPWB用に紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、合成繊維布基材エポキシ樹脂、ガラス布・紙複合基材エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂及びガラス布基材エポキシ樹脂等を使用し、FPC用にポリエステルフィルムやポリイミドフィルム等を使用する事ができる。このようにして作製したプリント配線板及びプリント基板は、搭載部品の高密度実装が要求される各種電子部品に搭載することができる。

更に、プリント配線板に電子部品類を搭載することで、プリント回路板が完成する。以下に、本発明に係るキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造工程の例を幾つか示す。

【0075】

本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を極薄銅層側が絶縁基板と対向するように積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、その後、セミアディティブ法、モディファイドセミアディティブ法、パートリーアディティブ法及びサブトラクティブ法の何れかの方法によって、回路を形成する工程を含む。絶縁基板は内層回路入りのものとすることも可能である。

【0076】

本発明において、セミアディティブ法とは、絶縁基板又は銅箔シード層上に薄い無電解めっきを行い、パターンを形成後、電気めっき及びエッチングを用いて導体パターンを形成する方法を指す。

【0077】

従って、セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやブラズマなどの方法によりすべて除去する工程、

前記極薄銅層をエッチングにより除去することにより露出した前記樹脂にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、

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

前記樹脂および前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、

前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、

前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、

前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、

前記めっきレジストを除去する工程、

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

を含む。

【0078】

セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と、前記絶縁樹脂基板とにスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、

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

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやブラズマなどの方法によりすべて除去する工程、

前記極薄銅層をエッチング等により除去することにより露出した前記樹脂および前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、

前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、

10

20

30

40

50

前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、
前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、
前記めっきレジストを除去する工程、
前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、
を含む。

【0079】

セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と、前記絶縁樹脂基板とにスルーホールまたはノおよびブラインドピアを設ける工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやブラズマなどの方法によりすべて除去する工程、
前記スルーホールまたはノおよびブラインドピアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、
前記極薄銅層をエッチング等により除去することにより露出した前記樹脂および前記スルーホールまたはノおよびブラインドピアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、
前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、
前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、
前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、
前記めっきレジストを除去する工程、
前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、
を含む。

【0080】

セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやブラズマなどの方法によりすべて除去する工程、
前記極薄銅層をエッチングにより除去することにより露出した前記樹脂の表面について無電解めっき層を設ける工程、
前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、
前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、
前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、
前記めっきレジストを除去する工程、
前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層及び極薄銅層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、

10

20

30

40

50

を含む。

【0081】

本発明において、モディファイドセミアディティブ法とは、絶縁層上に金属箔を積層し、めっきレジストにより非回路形成部を保護し、電解めっきにより回路形成部の銅厚付けを行った後、レジストを除去し、前記回路形成部以外の金属箔を（フラッシュ）エッチングで除去することにより、絶縁層上に回路を形成する方法を指す。

【0082】

従って、モディファイドセミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

10

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたはノおよびブラインドビアを設ける工程、

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

前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層表面にめっきレジストを設ける工程、

20

前記めっきレジストを設けた後に、電解めっきにより回路を形成する工程、

前記めっきレジストを除去する工程、

前記めっきレジストを除去することにより露出した極薄銅層をフラッシュエッチングにより除去する工程、

を含む。

【0083】

モディファイドセミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、

30

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層の上にめっきレジストを設ける工程、

前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、

前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、

前記めっきレジストを除去する工程、

前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層及び極薄銅層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、

を含む。

40

【0084】

本発明において、パートリーアディティブ法とは、導体層を設けてなる基板、必要に応じてスルーホールやバイアホール用の孔を穿けてなる基板上に触媒核を付与し、エッチングして導体回路を形成し、必要に応じてソルダレジストまたはメッキレジストを設けた後に、前記導体回路上、スルーホールやバイアホールなどに無電解めっき処理によって厚付けを行うことにより、プリント配線板を製造する方法を指す。

【0085】

従って、パートリーアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

50

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたはノおよびブラインドビアを設ける工程、
前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、
前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域について触媒核を付与する工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層表面にエッチングレジストを設ける工程、
前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、
前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、
前記エッチングレジストを除去する工程、
前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して露出した前記絶縁基板表面に、ソルダレジストまたはメッキレジストを設ける工程、
前記ソルダレジストまたはメッキレジストが設けられていない領域に無電解めっき層を設ける工程、
を含む。

10

【0086】

20

本発明において、サブトラクティブ法とは、銅張積層板上の銅箔の不要部分を、エッチングなどによって、選択的に除去して、導体パターンを形成する方法を指す。

【0087】

従って、サブトラクティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたはノおよびブラインドビアを設ける工程、
前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、
前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、
前記無電解めっき層の表面に、電解めっき層を設ける工程、
前記電解めっき層またはノおよび前記極薄銅層の表面にエッチングレジストを設ける工程、
前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、
前記極薄銅層および前記無電解めっき層および前記電解めっき層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、
前記エッチングレジストを除去する工程、
を含む。

30

40

【0088】

サブトラクティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたはノおよびブラインドビアを設ける工程、

50

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

前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、

前記無電解めっき層の表面にマスクを形成する工程、

マスクが形成されない前記無電解めっき層の表面に電解めっき層を設ける工程、

前記電解めっき層または／および前記極薄銅層の表面にエッチングレジストを設ける工程、

前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、

前記極薄銅層および前記無電解めっき層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、

前記エッチングレジストを除去する工程、

を含む。

【００８９】

スルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、及びその後のデスミア工程は行わなくてもよい。

【実施例】

【００９０】

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なんら限定されるものではない。

【００９１】

１．キャリア付銅箔の製造

銅箔キャリアとして、表１に記載の厚さの長尺の銅箔キャリアを準備した。実施例１、３、５～７、１０、１３、１５、１６、比較例１、２の銅箔は、電解銅箔（ＪＸ日鉱日石金属社製ＪＴＣ）を用い、実施例２、４、８、９、１１、１２、１４、比較例３の銅箔は、圧延銅箔（ＪＸ日鉱日石金属社製タフピッチ銅箔（ＪＩＳ－Ｈ３１００－Ｃ１１００））を用いた。この銅箔のシャイニー面に対して、以下の条件でロール・トゥ・ロール型の連続ラインで以下の条件で表１に記載の剥離層、極薄銅層及び粗化粒子層の各形成処理を行った。ここで、実施例１～１０、比較例１は上述の図４で示した実施形態３に係る方式で作製したものであり、実施例１１～１６は上述の図３で示した実施形態２に係る方式で作製したものであり、実施例１７～２３、２５は上述の図２で示した実施形態１に係る方式で作製したものである。また、実施例２４は、上述の従来方式において、極薄銅層を図５に示すガイドロール付きの搬送ロールによって搬送しながら形成したものである。また、比較例２～４は、上述の図１で示した従来方式で作製したものである。

【００９２】

（中間層形成）

（Ａ）九十九折による運箔方式

- ・アノード：不溶解性電極
- ・カソード：キャリア処理面
- ・極間距離（表１に示す）
- ・キャリア搬送張力：０．０５ｋｇ／ｍｍ

（Ｂ）ドラムによる運箔方式

- ・アノード：不溶解性電極
- ・カソード：直径１００ｃｍドラムに支持されたキャリア表面
- ・極間距離（表１に示す）
- ・キャリア搬送張力：０．０５ｋｇ／ｍｍ

【００９３】

また、中間層の形成は、表１の「中間層」の項目に記載の処理順により行った。すなわち、例えば「Ｎｉ／クロメート」と表記されているものは、まず「Ｎｉ」の処理を行った後、「クロメート」の処理を行ったことを示している。また、当該「中間層」の項目にお

10

20

30

40

50

いて、「Ni」と表記されているのは純ニッケルめっきを行ったことを意味し、「クロメート」と表記されているのは純クロメート処理を行ったことを意味し、「Co-Mo」と表記されているのはコバルトモリブデン合金めっきを行ったことを意味し、「有機」と表記されているのは有機物層形成処理を行ったことを意味し、「Ni-Zn」と表記されているのはニッケル亜鉛合金めっきを行ったことを意味し、「亜鉛クロメート」と表記されているのは亜鉛クロメート処理を行ったことを意味する。なお、Ni、Cr、Co、Mo、Znの付着量を多くする場合には、電流密度を高めを設定すること、および/または、めっき時間を長めに設定すること、および/または、めっき液中の各元素の濃度を高くすることを行った。また、Ni、Cr、Co、Mo、Znの付着量を少なくする場合には、電流密度を低めに設定すること、および/または、めっき時間を短めに設定すること、および/または、めっき液中の各元素の濃度を低くすることを行った。また、中間層が有機物であり、有機物層の厚みを厚くする場合には、有機物の層をキャリア上に設ける処理に使用する液中の有機物の濃度を高くすること、および/または、前記有機物層をキャリア上に設ける処理の時間を長くすることを行った。また、めっき液等の液組成の残部は水である。

10

【0094】

・「Ni」：ニッケルめっき

(液組成) 硫酸ニッケル：270～280 g/L、塩化ニッケル：35～45 g/L、酢酸ニッケル：10～20 g/L、クエン酸三ナトリウム：15～25 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：55～75 ppm

20

(pH) 4～6

(液温) 55～65

(電流密度) 1～11 A/dm²

(通電時間) 1～20 秒

【0095】

・「クロメート」：電解純クロメート処理

(液組成) 重クロム酸カリウム：1～10 g/L、亜鉛：0 g/L

(pH) 7～10

(液温) 40～60

(電流密度) 0.1～2.6 A/dm²

30

(クーロン量) 0.5～90 As/dm²

(通電時間) 1～30 秒

【0096】

・「Co-Mo」：コバルトモリブデン合金めっき

(液組成) 硫酸コバルト：10～200 g/L、モリブデン酸ナトリウム：5～200 g/L、クエン酸ナトリウム：2～240 g/L

(pH) 2～5

(液温) 10～70

(電流密度) 0.5～10 A/dm²

(通電時間) 1～20 秒

40

【0097】

・「有機」：有機物層形成処理

濃度 1～30 g/L のカルボキシベンゾトリアゾール (CBTA) を含む、液温 40、pH 5 の水溶液を、20～120 秒間シャワーリングして噴霧することにより行った。

【0098】

・「Ni-Zn」：ニッケル亜鉛合金めっき

上記ニッケルめっきの形成条件において、ニッケルめっき液中に硫酸亜鉛 (ZnSO₄) の形態の亜鉛を添加し、亜鉛濃度：0.05～5 g/L の範囲で調整してニッケル亜鉛合金めっきを形成した。

【0099】

50

・「亜鉛クロメート」：亜鉛クロメート処理

上記電解純クロメート処理条件において、液中に硫酸亜鉛（ $ZnSO_4$ ）の形態の亜鉛を添加し、亜鉛濃度：0.05～5 g/Lの範囲で調整して亜鉛クロメート処理を行った。

【0100】

（極薄銅層形成）

（A）九十九折による運箔方式

- ・アノード：不溶解性電極
- ・カソード：キャリア処理面
- ・極間距離（表1に示す）
- ・キャリア搬送張力：0.05 kg/mm

10

（B）ドラムによる運箔方式

- ・アノード：不溶解性電極
- ・カソード：直径100 cmドラムに支持されたキャリア表面
- ・極間距離（表1に示す）
- ・キャリア搬送張力：0.05 kg/mm

【0101】

（粗化粒子層形成）

（A）九十九折による運箔方式

- ・アノード：不溶解性電極
- ・カソード：キャリア処理面
- ・極間距離（表1に示す）
- ・キャリア搬送張力：0.05 kg/mm

20

（B）ドラムによる運箔方式

- ・アノード：不溶解性電極
- ・カソード：直径100 cmドラムに支持されたキャリア表面
- ・極間距離（表1に示す）
- ・キャリア搬送張力：0.05 kg/mm

【0102】

2. キャリア付銅箔の評価

30

上記のようにして得られたキャリア付銅箔について、以下の方法で各評価を実施した。

<中間層の金属付着量>

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、コバルト、クロム及びモリブデン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。なお、前記ニッケル、コバルト、クロム、モリブデン付着量の測定は以下のようにして行った。まず、キャリア付銅箔から極薄銅層を剥離した後、極薄銅層の中間層側の表面付近のみを溶解して（例えば表面から0.5 μm厚みのみ溶解する）、極薄銅層の中間層側の表面の付着量を測定する。また、極薄銅層を剥離した後に、キャリアの中間層側の表面付近のみを溶解して（例えば表面から0.5 μm厚みのみ溶解する）、キャリアの中間層側の表面の付着量を測定する。そして、極薄銅層の中間層側の表面の付着量とキャリアの中間層側の表面の付着量とを合計した値を、中間層の金属付着量とした。

40

【0103】

<中間層の有機物厚み>

キャリア付銅箔の極薄銅層をキャリアから剥離した後に、露出した極薄銅層の中間層側の表面と、露出したキャリアの中間層側の表面をXPS測定し、デプスプロファイルを作成した。そして、極薄銅層の中間層側の表面から最初に炭素濃度が3 at%以下となった深さをA (nm)とし、キャリアの中間層側の表面から最初に炭素濃度が3 at%以下となった深さをB (nm)とし、AとBとの合計を中間層の有機物の厚み (nm)とした。

XPSの稼働条件を以下に示す。

50

- ・装置：XPS測定装置（アルバックファイ社、型式5600MC）
- ・到達真空度： 3.8×10^{-7} Pa
- ・X線：単色AlK または非単色MgK、エックス線出力300W、検出面積800 μm^2 、試料と検出器のなす角度45°
- ・イオン線：イオン種Ar⁺、加速電圧3kV、掃引面積3mm×3mm、スパッタリングレート2.8nm/min（SiO₂換算）

【0104】

<極薄銅層表面のNi付着量>

キャリア付銅箔を極薄銅層側をBT樹脂（トリアジン-ビスマレイミド系樹脂、三菱瓦斯化学株式会社製）に貼り付けて220℃で2時間加熱圧着した。その後、JIS C 6471（方法A）に準拠して極薄銅層を銅箔キャリアから剥がした。続いて、極薄銅層の中間層側の表面のNiの付着量を、サンプルを濃度20質量%の硝酸で溶解してICP発光分析することで測定した。なお、極薄銅層の中間層側の表面とは反対側の表面にNiを含む表面処理がされている場合には、極薄銅層の中間層側の表面付近のみを溶解する（例えば表面から0.5 μm 厚みのみ溶解する）ことで、極薄銅層の中間層側の表面のNiの付着量を測定することができる。

【0105】

<重量厚み法による厚み精度の評価>

まず、支持銅箔並びに極薄銅箔の重量を測定した後、極薄銅層を引き剥がし、再度支持銅箔の重量を測定し、前者と後者との差を極薄銅層の重量と定義した。測定対象となる極薄銅層片はプレス機で打ち抜いた3cm角シートとした。重量厚み精度を調査するため、各水準ともに、幅方向で等間隔に10点、長さ方向で6点（4cm間隔）、計60点の極薄銅層片の重量厚み測定値の平均値並びに標準偏差（ ）を求めた。重量厚み精度の算出式は次式とした。

$$\text{厚み精度}(\%) = 3 \times 100 / \text{平均値}$$

この測定方法の繰り返し精度は0.2%であった。

また、重量計は、株式会社エー・アンド・デイ製HF-400を用い、プレス機は、野口プレス株式会社製HAP-12を用いた。

箔厚均一性の評価は、上記重量厚み法による厚み精度に基づいて行い、当該重量厚み法による厚み精度が3.00以下のものを とし、3.01以上のものをxと評価した。

【0106】

<四探針法による厚み精度の評価>

四探針にて厚み抵抗を測定することで支持銅箔と極薄銅箔との厚みを求めた後、極薄銅層を引き剥がし、再度支持銅箔の厚み抵抗による厚みを測定し、前者と後者との差を極薄銅層の厚みと定義した。厚み精度を調査するため、各水準ともに、幅方向で5mm間隔で計280点の測定点の平均値並びに標準偏差（ ）を求めた。四探針による厚み精度の算出式は次式とした。

$$\text{厚み精度}(\%) = 3 \times 100 / \text{平均値}$$

この測定方法の繰り返し精度は1.0%であった。

また、四探針は、OXFORD INSTRUMENTS社製CMI-700を用いた。

【0107】

<エッチングファクター>

キャリア付銅箔をポリイミド基板に貼り付けて220℃で2時間加熱圧着し、その後、極薄銅層を銅箔キャリアから剥がした。続いて、ポリイミド基板上の極薄銅層表面に、感光性レジストを塗布した後、露光工程により50本のL/S = 5 μm / 5 μm 幅の回路を印刷し、銅層の不要部分を除去するエッチング処理を以下のスプレーエッチング条件にて行った。

（スプレーエッチング条件）

エッチング液：塩化第二鉄水溶液（ボーメ度：40度）

10

20

30

40

50

液温：60

スプレー圧：2.0 MPa

エッチングを続け、回路トップ幅が4 μm になるまでの時間を測定し、さらにそのときの回路ボトム幅（底辺Xの長さ）及びエッチングファクターを評価した。エッチングファクターは、末広がりにエッチングされた場合（ダレが発生した場合）、回路が垂直にエッチングされたと仮定した場合の、銅箔上面からの垂線と樹脂基板との交点からのダレの長さの距離をaとした場合において、このaと銅箔の厚さbとの比： b/a を示すものであり、この数値が大きいほど、傾斜角は大きくなり、エッチング残渣が残らず、ダレが小さくなることを意味する。図6に、回路パターンの幅方向の横断面の模式図と、該模式図を用いたエッチングファクターの計算方法の概略とを示す。このXは回路上方からのSEM観察により測定し、エッチングファクター（ $EF = b/a$ ）を算出した。なお、 $a = (X(\mu\text{m}) - 4(\mu\text{m})) / 2$ で計算した。また、エッチングファクターの変動係数（標準偏差/平均値）〔%〕を算出した。

10

このエッチングファクターを用いることにより、エッチング性の良否を簡単に判定できる。本発明では、エッチングファクターが5以上をエッチング性：○、2.5以上5未満をエッチング性：△、2.5未満或いは算出不可をエッチング性：×と評価した。また、エッチング均一性として、エッチングファクター変動係数が10以下のものを○とし、10.1～20のものを△とし、20.1以上のものを×と評価した。なお、表中「底辺Xの長さ」における「連結」は、少なくとも底辺部分において隣接する回路と連結してしまい、回路が形成できなかったことを示している。

20

結果を表1及び表2に示す。

【0108】

【表 1】

	キャリア 箔厚 (μm)	中間層形成		極薄層形成		粗化粒子層形成		中間層	中間層 Ni 付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	中間層 Cr 付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	中間層 有機物 厚み (nm)	中間層 Zn 付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	中間層 Mo 付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	中間層 Co 付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	剥離後の 極薄層 Ni付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)
		方式	極間 距離 (mm)	形成方法	極間 距離 (mm)	形成方法	極間 距離 (mm)								
実施例1	3	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	910	11	-	-	-	-	21
実施例2	5	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	900	12	-	-	-	-	16
実施例3	5	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	920	13	-	-	-	-	18
実施例4	5	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/有機	870	-	38	-	-	-	232
実施例5	5	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	870	31	-	-	-	-	18
実施例6	5	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	3260	13	-	-	-	-	24
実施例7	5	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	10200	16	-	-	-	-	25
実施例8	5	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/亜鉛クロメート	20560	12	-	3	-	-	32
実施例9	2	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	880	13	-	-	-	-	26
実施例10	1	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	980	12	-	-	-	-	29
実施例11	3	ドラム	8	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	870	14	-	-	-	-	26
実施例12	5	ドラム	8	ドラム	8	九十九折	50	Ni-Zn/クロメート	900	15	-	80	-	-	28
実施例13	2	ドラム	8	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	910	16	-	-	-	-	20
実施例14	3	ドラム	8	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	900	15	-	-	-	-	16
実施例15	5	ドラム	8	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	920	13	-	-	-	-	23
実施例16	2	ドラム	8	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	980	12	-	-	-	-	25
実施例17	3	ドラム	8	ドラム	8	ドラム	8	Ni/クロメート	890	15	-	-	-	-	24
実施例18	5	ドラム	8	ドラム	8	ドラム	8	Ni/クロメート	950	13	-	-	-	-	22
実施例19	2	ドラム	8	ドラム	8	ドラム	8	Ni/クロメート	860	16	-	-	-	-	21
実施例20	5	ドラム	5	ドラム	5	ドラム	5	Ni/クロメート	890	15	-	-	-	-	26
実施例21	2	ドラム	5	ドラム	5	ドラム	5	Ni/クロメート	900	16	-	-	-	-	26
実施例22	3	ドラム	5	ドラム	5	ドラム	5	Ni/クロメート	930	15	-	-	-	-	25
実施例23	12	ドラム	5	ドラム	5	ドラム	5	Ni/クロメート	890	16	-	-	-	-	26
実施例24	5	九十九折	50	九十九折 (加付ロール有)	50	九十九折	50	Ni/クロメート	880	14	-	-	-	-	18
実施例25	2	ドラム	5	ドラム	5	ドラム	5	Ni/Co-Mo	671	16	-	-	300	298	5
比較例1	5	九十九折	50	ドラム	8	九十九折	50	Ni/クロメート	20210	2	-	-	-	-	465
比較例2	3	九十九折	50	九十九折	50	九十九折	50	Ni/クロメート	860	16	-	-	-	-	30
比較例3	5	九十九折	50	九十九折	50	九十九折	50	Ni/クロメート	870	13	-	-	-	-	26
比較例4	2	九十九折	50	九十九折	50	九十九折	50	Ni/クロメート	870	16	-	-	-	-	22

【表 2】

	厚み精度(%)		トップ幅 4 μ mの エッチング 時間(秒)	底辺X の長さ (μ m)	EF	EF変動係数 (標準偏差／平 均值, %)	箔厚均 一性	エッチ ング性	エッチ ング 均一 性
	重量 厚み法	四探針 法							
実施例1	2.55	9.18	16	4.9	6.7	6.7	○	○	○
実施例2	1.58	8.32	15	5.2	8.3	5.6	○	○	○
実施例3	1.48	8.3	15	5.3	7.7	5.7	○	○	○
実施例4	1.59	8.32	21	7.1	3.2	18.9	○	△	△
実施例5	1.59	8.32	31	5.5	6.7	9.5	○	○	○
実施例6	1.5	8.31	16	5.3	7.7	7.6	○	○	○
実施例7	1.55	8.39	18	5.2	8.3	8.9	○	○	○
実施例8	1.55	8.36	18	5.4	7.1	9.1	○	○	○
実施例9	2.86	9.68	16	4.6	6.7	4.7	○	○	○
実施例10	2.94	9.85	14	4.2	10.0	6.1	○	○	○
実施例11	2.45	8.89	15	4.8	7.5	5.4	○	○	○
実施例12	1.45	8.12	17	5.1	9.1	6.2	○	○	○
実施例13	2.65	9.63	18	4.5	8.0	6.1	○	○	○
実施例14	2.45	8.89	15	4.6	10.0	6.8	○	○	○
実施例15	1.45	8.12	16	5.4	7.1	5.6	○	○	○
実施例16	2.54	9.32	13	4.6	6.7	5.6	○	○	○
実施例17	1.56	6.54	14	4.7	8.6	6.0	○	○	○
実施例18	1.04	5.63	18	5.2	8.3	6.3	○	○	○
実施例19	1.89	7.04	14	4.5	8.0	6.3	○	○	○
実施例20	0.50	2.67	16	5.1	9.1	5.1	○	○	○
実施例21	0.81	4.03	14	4.4	10.0	4.6	○	○	○
実施例22	0.72	3.31	15	4.6	10.0	4.8	○	○	○
実施例23	0.31	1.02	18	7.5	6.9	8.1	○	○	○
実施例24	2.68	8.92	15	5.1	9.1	6.0	○	○	○
実施例25	0.49	3.13	13	4.4	10.0	4.6	○	○	○
比較例1	1.59	8.71	28	≥10(連結)	算出不可	算出不可	○	×	×
比較例2	4.56	15.36	15	5.1	5.5	13.1	×	○	△
比較例3	3.12	12.11	19	5.9	5.3	12.6	×	○	△
比較例4	4.89	16.22	15	4.7	5.7	14.0	×	○	△

【0110】

実施例1～25は、いずれも、キャリア付銅箔を220で2時間加熱した後、JISC 6471に準拠して極薄銅層を剥がしたとき、極薄銅層の中間層側の表面のNiの付着量が300 μ g/dm²以下であったため、エッチング性が良好であり、ピンホールの発生が良好に抑制されていた。

比較例1は、キャリア付銅箔を220で2時間加熱した後、JISC 6471に準拠して極薄銅層を剥がしたとき、極薄銅層の中間層側の表面のNiの付着量が300 μ g/dm²を超えたため、エッチング性が不良であった。

【0111】

また、実施例1～25は、極薄銅層について、重量厚み法による厚み精度がいずれも3%以下であり、且つ、四探針法による厚み精度がいずれも10%以下であり、厚みバラツキが良好に抑制されていた。

比較例2～4は、極薄銅層について、重量厚み法による厚み精度がいずれも3%超であり、且つ、四探針法による厚み精度がいずれも10%超であり、厚みバラツキが大きかった。

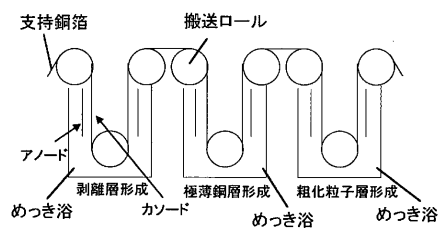
【0112】

<MSAPによるプリント配線板の製造>

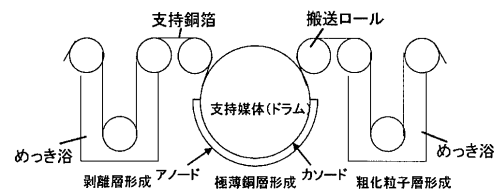
上述の各実施例及び各比較例のキャリア付銅箔を用いて、MSAP(Modified semi-additive Process: 修正されたセミアディティブ工程)によりL/S=15 μ m/15 μ mのプリント配線板を作製したところ、全ての実施例のキ

キャリア付銅箔を用いた場合においては、M S A Pにより $L / S = 15 \mu m / 15 \mu m$ のプリント配線板を製造することができた。また、比較例 1 のキャリア付銅箔を用いた場合にはM S A Pにより $L / S = 15 \mu m / 15 \mu m$ のプリント配線板を製造することができなかった。

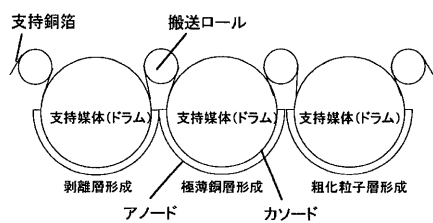
【図 1】



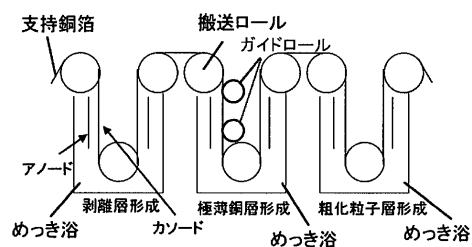
【図 4】



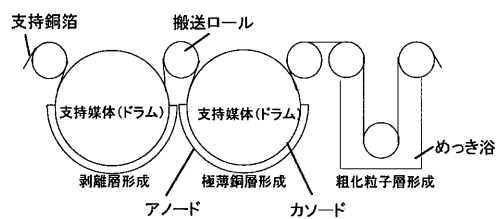
【図 2】



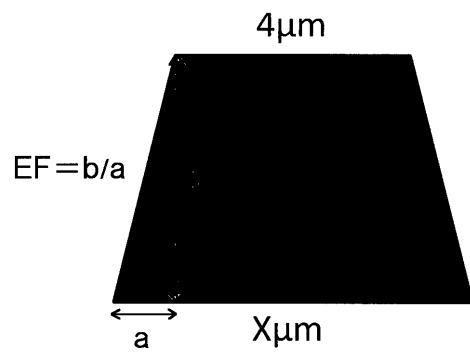
【図 5】



【図 3】



【図 6】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2013/031913(WO, A1)

特許第5175992(JP, B2)

特開2014-015650(JP, A)

特開2014-027046(JP, A)

特開2014-136825(JP, A)

特開平08-235999(JP, A)

特開平08-236001(JP, A)

特開平08-236002(JP, A)

特開平08-236003(JP, A)

キャリア箔付き極薄銅箔(耐熱ピールブル銅箔)「F-HP」, 古河電工時報, 2010年 8月, 第126号, p. 31-32

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

C25D 5/00-7/12

H05K 1/09