

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5628106号  
(P5628106)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 3 2 B</b> 15/01 (2006.01)	B 3 2 B 15/01 Z
<b>C 2 3 C</b> 28/02 (2006.01)	C 2 3 C 28/02
<b>H 0 5 K</b> 3/00 (2006.01)	H 0 5 K 3/00 R

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-152207 (P2011-152207)	(73) 特許権者	000239426
(22) 出願日	平成23年7月8日(2011.7.8)		福田金属箔粉工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2010-247574 (P2010-247574) の分割		京都府京都市下京区松原通室町西入中野之 町 1 7 6 番地
原出願日	平成22年11月4日(2010.11.4)	(73) 特許権者	000235783
(65) 公開番号	特開2012-96527 (P2012-96527A)		尾池工業株式会社
(43) 公開日	平成24年5月24日(2012.5.24)		京都府京都市下京区仏光寺通西洞院西入木 賊山町 1 8 1 番地
審査請求日	平成25年7月8日(2013.7.8)	(74) 代理人	100117042
			弁理士 森脇 正志
		(74) 代理人	100065190
			弁理士 森脇 康博
		(72) 発明者	大城 行弘
			京都府京都市山科区西野山中臣町 2 〇 番地
			福田金属箔粉工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合金属箔及びその製造方法並びにプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属箔からなるキャリアと、

前記キャリアへの金属の拡散を防止するために、前記キャリア上に形成された拡散防止層と、

前記拡散防止層上に、物理的成膜法により形成された金属層からなる剥離層と、

前記剥離層上に直接接して、酸性めっき浴を用いるめっき法により形成された金属層からなる転写層とを有し、

前記拡散防止層は、モリブテンもしくはリン又はその両者、及び、ニッケルもしくはコバルト又はその両者を含むめっき液から共析出した合金膜からなり、

前記剥離層と前記転写層は、同一の金属からなる

ことを特徴とする複合金属箔。

【請求項 2】

前記剥離層と前記転写層が銅からなる

ことを特徴とする請求項 1 記載の複合金属箔。

【請求項 3】

前記キャリアが銅箔である

ことを特徴とする請求項 1 記載の複合金属箔。

【請求項 4】

前記拡散防止層の厚さが  $0.05 \text{ mg/m}^2 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$  であり、

10

20

前記剥離層と前記転写層の厚さの合計が  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $12\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合金属箔。

【請求項 5】

前記キャリアの片側に形成された前記拡散防止層、前記剥離層及び前記転写層を含む積層膜と同じ構成の積層膜が前記キャリアの反対側にも形成されている

ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合金属箔。

【請求項 6】

金属箔からなるキャリアを準備する工程 (S1) と、

前記キャリアへの金属の拡散を防止するために、前記キャリアの少なくとも一方の表面に拡散防止層を形成してなる拡散防止層形成工程 (S2) と、

前記拡散防止層の表面に物理的成膜法により金属層からなる剥離層を形成してなる剥離層形成工程 (S3) と、

前記剥離層の表面に酸性めっき浴を用いるめっき法により前記剥離層と同一の金属から構成される転写層を形成してなる転写層形成工程 (S4) と、

を有することを特徴とする複合金属箔の製造方法。

【請求項 7】

前記拡散防止層形成工程 (S2) と前記剥離層形成工程 (S3) とを有することにより

、

250 温度領域まで加熱されても剥離可能である

ことを特徴とする請求項 6 記載の複合金属箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は複合金属箔及びその製造方法並びにプリント配線板に関する。

【背景技術】

【0002】

近時、小型化や処理速度の向上が求められる電子機器は、微細なパターン（ファインパターン）を形成した多層構造のプリント配線板を用いて電子素子を高密度に実装している。

【0003】

ファインパターンの形成に適したプリント配線板の製造方法として、極薄銅箔を絶縁樹脂（以下、単に「基材」という。）上に張り合わせて形成された銅張積層板をエッチング法などによりパターンを形成する方法がある。しかし、銅箔の厚さが  $12\text{ }\mu\text{m}$  以下になると、銅張積層板を形成する際にシワや亀裂を生じ易かった。そのため、支持体（以下、「キャリア」という。）上に極薄銅箔を積層してなる複合金属箔を用いた銅張積層板の製造方法が知られている。

【0004】

特許文献 1 ~ 3 には、キャリア上に、クロム (Cr) などを含む無機被膜或いは置換基（官能基）を有するチッ素含有化合物といった有機被膜などの、種々の剥離層を介して銅箔を形成し、この剥離層で切り離して銅箔膜を基材上に転写する方法が開示されている（特許文献 1 ~ 3）。

【0005】

特許文献 4 には、金属製キャリア上に、金属製キャリアとの界面に蒸着された金属層 (I) と、金属層 (I) 上に蒸着又は電気めっきにより形成された 1 層以上の金属層 (II) とからなる積層構造を有するピーラブル金属箔と、その製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特公昭 56 - 34115 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 317574 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2000-315848号公報

【特許文献4】特開2009-90570号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところが、特許文献1乃至3に開示された「剥離層」は、いずれも転写層とは異なる部材が用いられていたため、極薄銅箔を基材に転写する際に、剥離層の一部が基材側へ転写され、残渣が形成され易いという問題点があった。このような剥離層の残渣は後に極薄銅箔に回路パターンを形成するための各種工程（マスキング工程・エッチング工程・厚めっき工程等）において種々の不具合（例えば、極薄銅箔側にクロムが残留する、厚めっき工程において厚めっき層が剥離するなど）を生じ易く、これを防ぐために残渣を除去するための工程を別途必要とする場合もあった。

10

【0008】

一方、特許文献4に開示された「ピーラブル金属箔」においては、特に、金属製キャリアと金属層（Ⅰ）と金属層（Ⅱ）をすべて銅とし、かつ、金属層（Ⅱ）のめっき工程において酸性の銅めっき浴を使用すると、その後の加熱圧縮工程で金属層（Ⅰ）が金属製キャリア側に拡散するために剥離が困難になるという問題を有している。特許文献4の実施例4においては、この問題を回避するため、アルカリ性の銅めっき浴として、「シアン化銅水溶液」を主成分とするめっき液を用いる例が記載されている。しかし、シアン化銅水溶液は人体に有害であるため、工業的に使用することは好ましくない。

20

【0009】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、酸性のめっき浴を用いても加熱圧縮工程後に剥離し易い複合金属箔とその製造方法を提供することを主たる技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る複合金属箔は、金属箔からなるキャリアの表面に形成されると共に前記キャリアを構成する金属原子への金属の拡散を防止するための拡散防止層と、

前記拡散防止層上に、物理的成膜法により形成された金属層からなる剥離層と、

前記剥離層上に、めっき法により形成された転写層と、

を有し、前記剥離層と前記転写層が同種の金属原子により構成されることを特徴とする

30

【0011】

ここで、物理的成膜法とは、具体的には真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等である。すなわち、上記発明の構成によると、拡散防止層を設けたことにより、加熱圧縮工程によって転写層や剥離層を構成する金属原子がキャリア側に拡散して剥離を困難にするといった問題が生じにくい。

【0012】

この場合、前記拡散防止層は、モリブテン又はリンもしくはその両者を含むめっき液と、ニッケル、コバルトの中から少なくとも1つが選択されためっき液とからなるめっき液から析出させた誘起共析膜とすることができる。また、前記金属箔及び前記剥離層はいずれも銅であることが好ましい。

40

【0013】

前記拡散防止層の厚みは $0.05\text{ mg/m}^2 \sim 1000\text{ mg/m}^2$ であって、前記剥離層と前記転写層との厚みの合計が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。また、前記キャリアの裏面側にも同様の積層膜が形成されていてもよい。

【0014】

本発明に係る複合金属膜の製造方法は、金属箔からなるキャリアを準備する工程（S1）と、前記キャリアの少なくとも一方の表面に拡散防止層を形成してなる拡散防止層形成工程（S2）と、前記拡散防止層の表面に物理的成膜法により剥離層を形成してなる剥離層形成工程（S3）と、前記剥離層の表面にめっき法により転写層を形成してなる転写層

50

形成工程（Ｓ４）と、を有することを特徴とする。

【００１５】

前記転写層形成工程（Ｓ４）に用いられるめっき法は、酸性めっき浴を用いることができる。この理由は、転写層及び剥離層とキャリアとの間に金属の拡散を防止する拡散防止層を設けているためである。

本発明に係る複合金属箔の製造方法は、前記拡散防止層形成工程（Ｓ２）と前記剥離層形成工程（Ｓ３）とを有することにより、２５０℃温度領域まで加熱されても剥離可能であることを特徴とする。

【００１６】

本発明に係るプリント配線板は、プリント配線板を形成するための基材上に、上述の本発明に係る複合金属箔を積層し、前記剥離層でキャリアを剥離して得られる銅張積層板を用いて得られるものである。

【発明の効果】

【００１７】

本発明に係る複合金属箔によれば、拡散防止層を設けたことにより、加熱圧縮工程によって転写層や剥離層を構成する金属原子がキャリア側に拡散して剥離を困難にするといった問題が生じにくい。また、本発明の製造方法により得られる複合金属箔の製造方法によれば、酸性めっき浴を用いて転写層を形成することができる。そのため、アルカリ性のめっき浴を用いる場合と比べて特別な設備が不要となるため製造コストを抑えることができる。また、このようにして得られた複合金属箔を用いると、基材側に転写するための加熱圧縮を実施しても、拡散防止層により銅の拡散が抑えられる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】第１の実施形態の複合金属箔の断面図である。

【図２】第１の実施形態の複合金属箔の変形例である。

【図３】第２の実施形態の複合金属箔の製造方法を示す工程図である。

【図４】（ａ）～（ｄ）は、図３の各ステップに対応する工程断面図である。

【図５】第３の実施形態の銅張積層板の製造方法を示す工程図である。

【図６】第４の実施形態のプリント配線板を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

以下、図面を参照して本発明の各実施形態について説明する。但し、各実施形態及び各実施例はいずれも本発明の要旨の認定において限定的な解釈を与えるものではない。また、同一又は同種の部材については同じ参照符号を付し、説明を省略することがある。

【００２０】

（第１の実施形態） - 複合金属箔の構造 -

図１は、本発明における複合金属箔の一例を示す概略断面図である。複合金属箔１は、積層膜の支持体となるキャリア２と、キャリア２の表面に形成された拡散防止層３と、拡散防止層３の表面に形成される剥離層４と、剥離層４の表面に形成される転写層５と、から構成される。キャリア２は、想定するプロセス温度内の耐熱性を有し、かつ、その上層に形成する積層膜の支持体となる部材であれば、特に限定されない。例えば、圧延法や電解法によって形成された銅箔、銅合金箔などの金属箔などが挙げられる。

【００２１】

キャリア２として銅箔を使用する場合には、取り扱いの点で、その銅箔の厚さを９～３００μｍにすることが好ましく、１８～３５μｍにすることがより好ましい。キャリアが９μｍ未満であると、シワや亀裂を生じさせ易いため、キャリアとして使いにくく、また３００μｍを越えると腰が強すぎて取り扱いが困難であるためである。

【００２２】

拡散防止層３はキャリア２の表面に形成される膜であり、後の熱処理工程によって剥離層４や転写層５を構成する金属原子がキャリア側に拡散することを防止するために設けら

10

20

30

40

50

れる。このような材料として、モリブテン又はリンもしくはその両者を含むめっき液とニッケル、コバルトの中から少なくとも1つが選択されためっき液とからなるめっき液から析出させた誘起共析膜などが挙げられる。

【0023】

拡散防止層の厚みは $0.05\text{ mg/m}^2 \sim 1000\text{ mg/m}^2$ が好ましい。なお、膜厚を付着量（単位面積あたりの質量）で示したのは、拡散防止層3の膜厚は非常に薄いため直接測定することは容易ではないためである。

【0024】

拡散防止層の膜厚が非常に薄い場合、十分な拡散防止機能を発揮できない。すなわち、プリント配線板形成の加熱圧縮の際に、剥離層4や転写層5を構成する金属原子がキャリア2側に拡散し易くなり剥離困難になってしまうためである。なお、この厚みについては拡散防止層を形成する金属元素の種類により適宜調整すると良い。しかし、 $1000\text{ mg/m}^2$ を超えると被膜形成のコストアップに繋がるため好ましくない。

【0025】

剥離層4は真空蒸着法もしくはスパッタリング法により形成される。剥離層の厚みは50以上8000以下が好ましい。50未満であると膜とはならず島状構造となり好ましくない。また、8000を越えると被膜形成のコストアップに繋がるため好ましくない。

【0026】

また、転写層形成浴として酸性めっき浴を使用するためには、剥離層4が酸性めっき浴によって溶解反応するため、50未満であると膜を維持することが困難になってしまうため好ましくない。

【0027】

転写層5は、プリント配線板を構成する基材の導体となる層であり、導電性の高い金属を使用すれば良い。具体的には銅であることが好ましい。

【0028】

なお、転写層の厚みはプリント配線板を構成する基材に転写された際に回路のファインパターン化に影響を与えるため、所定の範囲内にすることが好ましい。あまり薄い膜は被膜の形成が困難であり、逆に厚すぎるとファインパターンの形成が困難となるためである。

【0029】

転写層を硫酸銅のめっき浴により形成した銅膜で形成した場合、実験の結果、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 9\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましい範囲であった。 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると被膜を形成することが困難となり、また $12\text{ }\mu\text{m}$ を越えるとファインパターン形成が困難であった。

【0030】

但し、転写層には剥離層も一部付随しうるため、厚みの調整については注意する必要がある。また、拡散防止層については剥離層に付随する場合もあるが、極めて僅かであり問題とはならない。

【0031】

図2は、第1の実施形態の変形例を示す図である。すなわち、図1の複合金属箔の場合、キャリア2の一方の面にのみ積層膜を形成したが、図2はキャリア2の両面に同様の積層膜を形成した例である。

【0032】

（第2の実施形態） - 複合金属箔の製造方法 -

次に、第2の実施形態として、第1の実施形態で説明した複合金属箔の製造方法について説明する。

図3は、第2の実施形態の複合金属箔の製造方法の手順を示す図である。図4は、図3の各ステップに対応する工程断面図である

【0033】

- ステップ S 1 -

先ず、キャリア 2 として、圧延法や電解法によって形成された金属箔を用意する（図 4（a））。ここでは電解法により得られた未処理電解銅箔（表面処理を行っていない銅箔）を用いることとする。またその厚みは例えば  $35\text{ }\mu\text{m}$  とする。

【0034】

- ステップ S 2 -

次に、キャリア 2 の表面に拡散防止層 3 を形成する（図 4（b））。具体的には、拡散防止層形成のためのめっき浴を準備し、そのめっき浴中にキャリア 2 の表面を浸漬させて電気めっきにより拡散防止層 3 をキャリア 2 の表面に形成する。拡散防止層はモリブテン又はリンもしくはその両者を含むめっき液とニッケル、コバルトの中から少なくとも 1 つが選択されためっき液とからなるめっき液から析出させた誘起共析膜とするが、ここではニッケル - リンによる合金層を拡散防止層として形成することとする。またその厚みは例えば  $290\text{ mg/m}^2$  とする。

【0035】

- ステップ S 3 -

次に、拡散防止層 3 の表面上に剥離層 4 を形成する（図 4（c））。この剥離層 4 の形成方法は公知の真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的成膜法を用いることができる。剥離層 4 は次のステップ S 4 で形成する転写層 5 と同種の金属原子で構成されているものを用いることが好ましい。

【0036】

- ステップ S 4 -

次に、剥離層 4 の表面に転写層 5 を形成する（図 4（d））。転写層の形成はめっき法を用いた化学的な成膜方法、例えば電着浴を用いることができる。転写層は銅を用いることを考えると、工業的な大量生産を考慮した場合には、酸性のめっき浴、例えば「硫酸銅めっき浴」を用いることが好ましい。硫酸銅めっき浴としては、例えば硫酸  $100\text{ g/l}$  と硫酸銅 5 水和物  $250\text{ g/l}$  とを含有する電解液に浸漬して所定電流を通電することにより所定の厚みとなるよう転写層を形成すれば良い。このステップによりプリント配線板の製造に適した複合金属箔 1 が完成する。

【0037】

化学的成膜法の代表であるめっき法により形成された転写層 5 と、物理的成膜法により形成された剥離層 4 とは、密着性が低く、一定以上の力で容易に剥離することが実験により明らかとなっている。万一、転写層 5 の表面に剥離層 4 が残渣として残っても、剥離層は転写層と同じ銅で構成されているため、悪影響は殆どない。

【0038】

なお、後述するプリント配線板の製造を想定した場合、更なるステップとして、プリント配線板を構成する基材との密着力を向上させるために転写層 5 の表面に対して粗化処理を実施しても良い。

【0039】

この場合、キャリア 2 に形成された転写層 5 を硫酸銅 - 硫酸溶液中で限界電流密度近傍で陰極電解し、デンドライト状もしくは微細状の銅粉によって粗化面を形成すれば良い。この場合、粗化面の表面粗さは基材の種類や要求される基材との密着力により調整すれば良い。好ましくは表面粗度が  $R_z: 6\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、極めて微細なファインパターン形成を想定した場合、より好ましくは  $R_z: 2\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましい。なお、 $R_z$  とは JIS 規格 B 0601: 1994 に記載の十点平均粗さをいう。

【0040】

更に、銅粉の飛散を防止するため、粗化処理を実施した転写層に対し、必要に応じて被覆処理を行っても良い。

【0041】

後述のプリント配線板を形成するに際して、そのための加熱圧縮工程やエッチング工程などに起因し基材と転写層の結合が低下する場合があるため、結合状態を保持するための

10

20

30

40

50

コーティング処理としては、亜鉛、クロム、コバルト、モリブテン、ニッケル、リン、タングステンなどの異金属によるコーティング処理、重クロム酸イオンを含有する溶液によるクロメート処理、ベンゾトリアゾール、シランカップリング剤又はこれらの誘導体を含有する溶液による有機防錆処理などを更に実施しても良い。

#### 【0042】

(第3の実施形態) - プリント配線板の製造方法 -

次に、複合金属箔を使用してプリント配線板を製造するための方法について説明する。図5は、プリント配線板の基材上に複合金属箔を転写する工程を示す図である。図6は、プリント配線板に回路パターンを形成した様子を示す断面図である。

#### 【0043】

図5(a)に示すように、まず、複合金属箔1とプリント配線板を構成する基材6とを向かい合わせ、その後両者を密着させる。次に、図5(b)に示すように、密着させた状態で加熱圧縮させることで複合金属箔1と基材6の積層体を形成する。

#### 【0044】

次に、図5(c)に示すように、積層体からキャリア(複合金属箔1の剥離層4よりも上層部分)を引き剥がすことによって、基材6の上に転写層5が張り合わせられた状態となり、銅張積層板が完成する。

#### 【0045】

次に、図6に示すように、エッチング法などによりパターニングされた転写層5aを形成し、これによって回路パターンが形成されたプリント配線板7が完成する。また必要に応じてさらに複合積層板を積層し、多層構造のプリント配線板を形成してもよい。

#### 【0046】

上記積層体からキャリアを引き剥がす際の引き剥がし強さは例えば0.01~2.0N/cmであることが好ましく、より好ましくは0.05~1.0N/cmである。なお、剥離の際に拡散防止層3の一部が残渣となる場合もあるが、その量は極めて僅かであることが確認された。

#### 【0047】

以下、実施例により詳細に説明する。

#### 【実施例】

#### 【0048】

(実施例1)

まず、キャリア2を形成するために硫酸100g/lと硫酸銅5水和物250g/lとを含有する電解液で満たした電着浴を用意した。そして、浴温40℃に維持した電着浴を電流密度10A/dm<sup>2</sup>にて15分35秒間電気分解し、厚さ35μmの銅箔からなるキャリア(未処理電解銅箔)2を形成した(ステップS1)。このキャリアを1.8wt%硫酸に60s間浸漬した後、イオン交換水によって15秒間洗浄した。次に、拡散防止層3を形成するため、硫酸ニッケル6水和物30g/l、次亜リン酸ナトリウム1水和物1g/l、酢酸ナトリウム3水和物10g/l、pH4.5に調整しためっき浴を準備し、キャリア2を浸漬して電流密度2A/dm<sup>2</sup>にて5秒間陰極電解し、ニッケル-リンからなる拡散防止層3を形成し、この銅箔をイオン交換水によって15秒間洗浄し自然乾燥した(ステップS2)。

#### 【0049】

次に、剥離層4を形成するため、スパッタリング法によって0.3μmの銅層を形成した(ステップS3)。更に、その表面に転写層5を形成するため、剥離層が形成されたキャリアを硫酸100g/lと硫酸銅5水和物250g/lとを含有する電解液に浸漬して5A/dm<sup>2</sup>にて4分27秒間陰極電解し、厚さ5μmの銅箔からなる転写層を形成した(ステップS4)。なお、剥離層5は銅層であるため、長時間浸漬していると硫酸銅めっき浴による溶解反応が促進され剥離層が溶解してしまうおそれがあるため、遅くとも5分以内には転写層5を形成する電着作業を開始しなければならない。

#### 【0050】

10

20

30

40

50

最後に、転写層 5 に対して公知の方法で粗化处理を実施した。基材が樹脂である場合に転写層との接着力向上を目的として行うものである。この場合、粗化处理は、デンドライト状又は微細状の銅粉を析出させた。

【 0 0 5 1 】

粗化处理として、微細状の銅粉形成には硫酸 1 0 0 g / l と硫酸銅 5 水和物 5 0 g / l とを含有する電解液で満たした電着浴を用意し、浴温 4 0 ℃ に維持した電着浴を電流密度 1 0 A / d m <sup>2</sup> にて 1 0 秒間陰極電解し、微細状の銅粉を析出させた。

【 0 0 5 2 】

次に、粗化处理を実施した転写層の銅粉が脱落して飛散しないようにするため、被覆銅を形成した。被覆銅の形成にあたっては、硫酸 1 0 0 g / l と硫酸銅 5 水和物 2 5 0 g / l とを含有する電解液で満たした電着浴を用意し、浴温 4 0 ℃ に維持した電着浴を電流密度 5 A / d m <sup>2</sup> にて 1 分 2 0 秒間陰極電解した。

【 0 0 5 3 】

次に、被覆銅を形成した転写層の表面に、クロメート被膜を形成した。具体的には、重クロム酸ナトリウム 5 g / l を含有し p H 1 3 に調整した電着浴を用意し、浴温 3 0 ℃ 、電流密度 2 A / d m <sup>2</sup> にて 5 秒間陰極電解しクロメート被膜を形成した。その後、γ - アミノプロピルトリエトキシシランを 2 m / l 含有するシランカップリング剤層形成浴を準備し、浴温 3 0 ℃ にて 1 5 秒間浸漬しシランカップリング剤層を形成した後、乾燥させ複合金属箔を得た。次に、プリント配線板を構成する基材としてガラス繊維にエポキシ樹脂を含浸させたプリプレグを用意した。そして、基材に転写させるように複合金属箔を重ねた状態で 1 7 0 ℃ ・ 4 M P a にて 6 0 分間加熱圧縮し、転写層を基材の表面に結合させた積層体を得た。

【 0 0 5 4 】

なお、加熱圧縮工程における耐熱性という意味では、この実施例に記載の複合金属箔は、少なくとも 2 5 0 ℃ までの耐熱性を有することを確認している。

【 0 0 5 5 】

( 実施例 2 )

前記実施例 1 において拡散防止層を形成するめっきとして硫酸コバルト 7 水和物 4 0 g / l 、モリブテン酸二ナトリウム 2 水和物 2 5 g / l 、クエン酸ナトリウム 4 5 g / l 、p H 5 . 5 に調整しためっき浴を準備し、キャリアを浸漬して電流密度 7 A / d m <sup>2</sup> にて 2 秒間陰極電解し、コバルト - モリブテンからなる拡散防止層を形成した以外は、前記実施例 1 と同様にして積層体を形成した。

【 0 0 5 6 】

( 実施例 3 ~ 4 )

前記実施例 1 ~ 2 において剥離層形成のためスパッタリング法に代えて公知の蒸着法によって 0 . 2 μ m の銅層を形成し剥離層とした以外は、前記実施例 1 ~ 2 と同様にして積層体を形成した。

【 0 0 5 7 】

( 実施例 5 )

前記実施例 1 において拡散防止層形成において、硫酸ニッケル 6 水和物 3 0 g / l 、次亜リン酸ナトリウム 1 水和物 1 g / l 、酢酸ナトリウム 3 水和物 1 0 g / l 、p H 4 . 5 に調整しためっき浴を準備し、キャリアを浸漬して電流密度 2 A / d m <sup>2</sup> にて 2 0 秒間陰極電解しニッケル - リンからなる拡散防止層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして積層体を得た。

【 0 0 5 8 】

( 実施例 6 )

前記実施例 1 において転写層形成工程を硫酸 1 0 0 g / l と硫酸銅 5 水和物 2 5 0 g / l とを含有する電解液に浸漬して 5 A / d m <sup>2</sup> にて 1 分 2 0 秒間陰極電解し、厚さ 1 . 5 μ m の銅箔からなる転写層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして積層体を形成した。

( 実施例 7 )



前記実施例 2 において転写層形成工程を硫酸 100 g / l と硫酸銅 5 水和物 250 g / l とを含有する電解液に浸漬して 5 A / dm<sup>2</sup> にて 8 分 1 秒間陰極電解し、厚さ 9 μm の銅箔からなる転写層を形成した以外は、実施例 2 と同様にして積層体を形成した。

【0059】

(比較例 1)

前記実施例 1 においてキャリアに拡散防止層を形成したが、比較例 1 では拡散防止層を形成しなかった以外は実施例 1 と同様にして積層体を形成した。

(比較例 2 ~ 3)

前記実施例 1 ~ 2 において、剥離層を形成しなかった以外は実施例 1 ~ 2 と同様にして積層体を形成した。

(比較例 4)

前記実施例 1 において、転写層の厚みを 18 μm とした以外は実施例 1 と同様にして積層体を形成した。

(比較例 5)

前記実施例 1 において拡散防止層を形成する方法としてスパッタリング法を用いてニッケル - クロムからなる合金層を 10 nm 形成した以外は前記実施例 1 と同様の方法にて積層体を形成した。

【0060】

以上をまとめた剥離状態の調査結果を表 1 に示す。

【0061】

【表 1】

	拡散防止層		剥離層	転写層		剥離試験結果			配線加工性  L/S=25 μm / 25 μm
	元素	厚み (mg/m <sup>2</sup> )		形成浴	銅厚み (μm)	加熱 圧縮前 ①剥離 状態	加熱 圧縮後 ①剥離 状態 ②剥離 強度 (N/cm)		
実施例1	Ni-P層	293.2	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	○	0.22	○
実施例2	Co-Mo層	62.5	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	○	0.19	○
実施例3	Ni-P層	293.2	Cu蒸着 (0.2 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	○	0.12	○
実施例4	Co-Mo層	62.5	Cu蒸着 (0.2 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	○	0.12	○
実施例5	Ni-P層	624.3	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	○	0.23	○
実施例6	Ni-P層	293.2	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	1.5 μm	○	○	0.26	○
実施例7	Co-Mo層	62.5	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	9 μm	○	○	0.29	△
比較例1	無し	0	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	×	-	-
比較例2	Ni-P層	293.2	剥離層無し (0 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	×	×	-	-
比較例3	Co-Mo層	62.5	剥離層無し (0 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	×	×	-	-
比較例4	Ni-P層	293.2	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	18 μm	○	○	0.28	×
比較例5	Ni-Cr スパッタ層	87.8	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	×	×	-	-

【0062】

(実施例 8 ~ 11)

前記実施例 1 ~ 4 において転写層を基材の表面に結合させるための加熱圧縮条件を変化させ積層体を得た。基材としてガラス繊維にエポキシ樹脂を含浸させたプリプレグを準備し 190 °C・3MPa・100 分間加熱し、またポリイミドフィルムを準備し接着剤を介して 250 °C・3MPa・60 分間加熱圧縮し積層体を得た。加熱圧縮条件の変更に伴う剥離状態の調査結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

	拡散防止層		剥離層	転写層		加熱圧縮後剥離試験結果			
	元素	厚み		形成浴	銅厚み	加熱圧縮条件 190℃-3MPa-100分		加熱圧縮条件 250℃-3MPa-60分	
		(mg/m <sup>2</sup> )			(μm)	①剥離 状態	②剥離 強度	①剥離 状態	②剥離 強度
実施例8	Ni-P層	293.2	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	0.51	○	0.43
実施例9	Co-Mo層	62.5	Cuスパッタ (0.3 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	0.75	○	0.69
実施例10	Ni-P層	293.2	Cu蒸着 (0.2 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	0.26	○	0.21
実施例11	Co-Mo層	62.5	Cu蒸着 (0.2 μm)	硫酸銅 めっき浴	5 μm	○	0.41	○	0.54

【 0 0 6 4 】

(剥離テスト評価方法)

なお、上記実施例及び比較例における剥離状態の評価、剥離強度の測定及び配線加工性については以下のような方法で調査した。

【 0 0 6 5 】

(1) 剥離状態評価

縦 100 mm × 横 100 mm のサイズに裁断した積層体を試料として用意し、その試料の転写層に対するキャリアの剥離状態を目視にて確認した。なお、転写層からキャリアが全範囲に渡って剥離しているものを「○」、転写層からキャリアが一部もしくは全く剥離していないものを「×」として評価した。

【 0 0 6 6 】

(2) 剥離強度測定

転写層とキャリアとの引き剥がし強さを J I S - C - 6 4 8 1 ( 1 9 9 6 ) に基づいて測定した。

【 0 0 6 7 】

(3) 配線加工性

縦 200 mm × 横 150 mm のサイズに裁断した積層体を試料として用意し、通常行われる周知の方法にて線幅 / 線間 ( L : ライン / S : スペース ) が 25 μm / 25 μm のファインパターンを形成し美麗に配線加工が完了するか調査した。美麗に配線が形成されている場合を「○」、配線は形成されているがライン直線性や線幅 / 線間など良好でない場合を「△」、目的とする配線が形成されておらず配線不良が発生している場合を「×」として評価した。

【 0 0 6 8 】

表 1 の結果より、実施例と比較例を比較すると、拡散防止層 3 及び剥離層 4 を形成しない場合は、加熱圧縮後剥離不可となっていることが判る。また比較例 1 の如く、従来技術であるスパッタ膜を剥離層とし拡散防止層を形成しなかった場合、酸系めっき浴を使用すると加熱圧縮前は剥離可能であるが、加熱圧縮後は剥離困難となってしまうことが確認される。よって、キャリアと剥離層との間に拡散防止層を形成すると加熱圧縮後も剥離可能となることが判る。

【 0 0 6 9 】

また、表 2 の結果より、加熱圧縮条件を変更し、250 まで高くした場合でも、良好な剥離状態が得られることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明に係る複合金属箔を用いると剥離層が銅であるため、剥離層の残渣による悪影響を考慮する必要がなく複合金属箔を得ることができ、また転写層形成工程において安価な酸系めっき浴を使用しても加熱圧縮後も剥離可能となるため安価に複合金属箔を提供することができる。

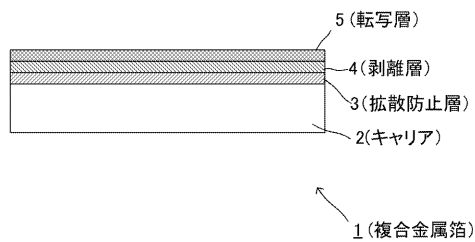
【符号の説明】

【0071】

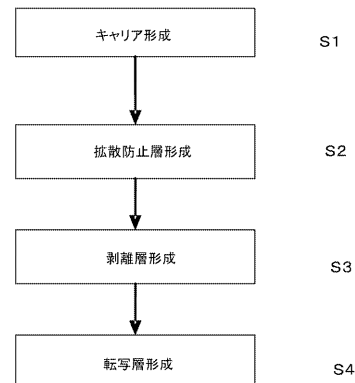
- 1 複合金属箔
- 2 キャリア
- 3 拡散防止層
- 4 剥離層
- 5 転写層
- 5 a パターニングされた転写層
- 6 基材
- 7 プリント配線板

10

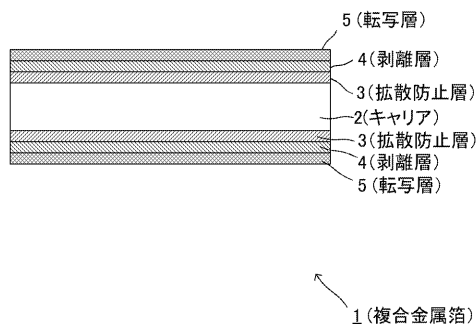
【図 1】



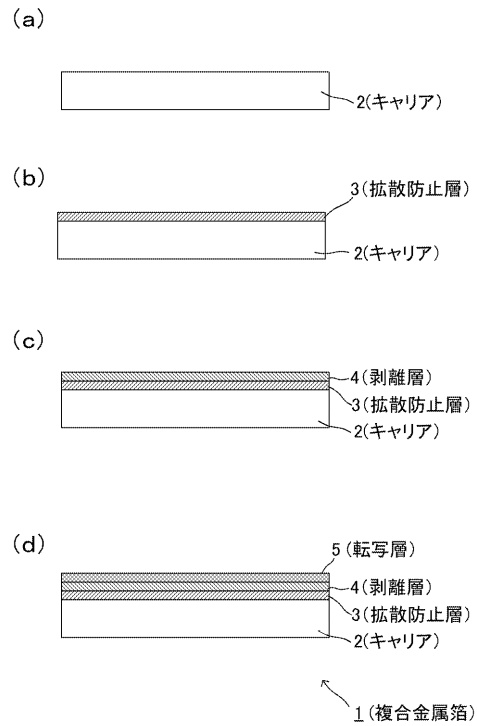
【図 3】



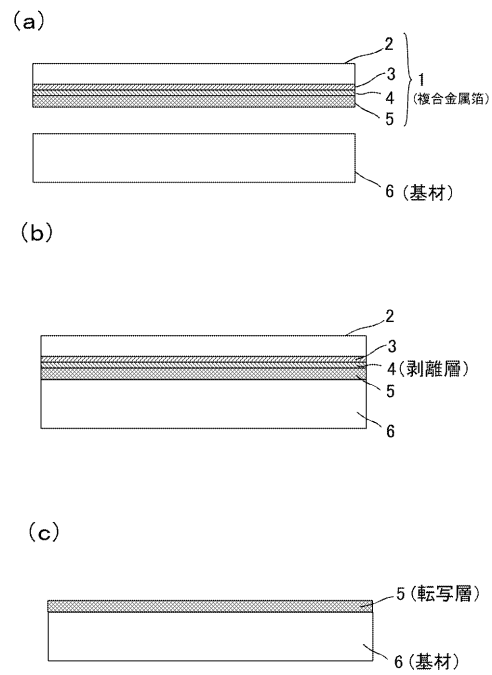
【図 2】



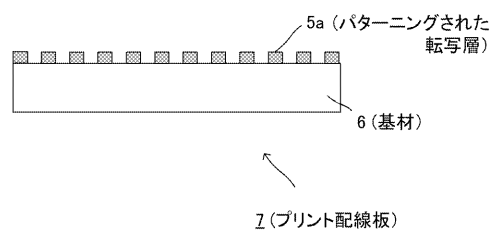
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 河原 秀樹

京都府京都市山科区西野山中臣町 2 0 番地 福田金属箔粉工業株式会社内

(72)発明者 稲守 忠広

京都市伏見区竹田向代町 1 2 5 尾池工業株式会社内

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 国際公開第 0 2 / 2 4 4 4 4 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 2 - 2 9 2 7 8 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 5 - 2 6 0 0 5 8 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 6 9 8 6 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

C 2 3 C 2 8 / 0 0 - 2 8 / 0 4

H 0 5 K 1 / 0 0 - 3 / 4 6