

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/121803 A1

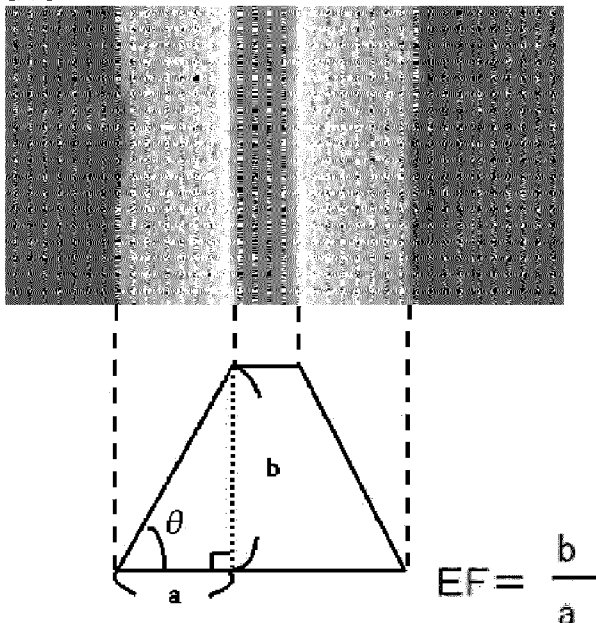
- (51) 国際特許分類:
H05K 1/09 (2006.01) *C23F 1/18* (2006.01)
C23C 26/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059372
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 2 日(02.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-077769 2010 年 3 月 30 日(30.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
X 日鉱日石金属株式会社 (JX Nippon Mining &
Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代
田区大手町二丁目 6 番 3 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): 古澤 秀樹
(FURUSAWA, Hideki) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日
立市白銀町 1-1-2 JX 日鉱日石金属株
式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP). 中願寺
美里 (CHUGANJI, Misato) [JP/JP]; 〒3170056 茨城
県日立市白銀町 1-1-2 JX 日鉱日石金
属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS Patent
International); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3
丁目 1 番 11 号油脂工業会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, 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
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COPPER FOIL FOR PRINTED WIRING BOARD HAVING EXCELLENT THERMAL DISCOLORATION RESISTANCE AND ETCHING PROPERTIES, AND LAMINATE USING SAME

(54) 発明の名称: 耐加熱変色及びエッチング性に優れたプリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層体

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are: a copper foil for a printed wiring board, which exhibits good etching properties when a circuit pattern is formed and is suitable for the formation of a fine pitch pattern, while having good discoloration resistance; and a laminate using the copper foil for a printed wiring board. Specifically disclosed is a copper foil for a printed wiring board, which comprises a copper foil base and a coating layer that covers at least a part of the surface of the copper foil base. The coating layer contains at least one element selected from among Ni, Zn, Sn, V, Mn, Co and Ag, and at least one element selected from among Pt, Pd and Au.

(57) 要約: 回路パターン形成の際のエッチング性が良好でファインピッチ化に適し、耐変色性が良好なプリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層体を提供する。プリント配線板用銅箔は、銅箔基材と、銅箔基材の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層を備える。被覆層は、Ni、Zn、Sn、V、Mn、Co 及び Ag の少なくともいずれか 1 種と、Pt、Pd、及び、Au の少なくともいずれか 1 種を含む。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

耐加熱変色及びエッチング性に優れたプリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層体

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層体に関し、特にフレキシブルプリント配線板用の銅箔及びそれを用いた積層体に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板はここ半世紀に亘って大きな進展を遂げ、今日ではほぼすべての電子機器に使用されるまでに至っている。近年の電子機器の小型化、高性能化ニーズの増大に伴い搭載部品の高密度実装化や信号の高周波化が進展し、プリント配線板に対して導体パターンの微細化（ファインピッチ化）や高周波対応等が求められている。

[0003] プリント配線板は、銅箔に絶縁基板を接着、もしくは絶縁基板上にNi合金等を蒸着させた後に電気めっきで銅層を形成させて積層体とした後に、エッチングにより銅箔または銅層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。そのため、プリント配線板用の銅箔または銅層には良好なエッチング性が要求される。

[0004] 銅箔は、樹脂との非接着面に表面処理を施さないと、エッチング後の銅箔回路の銅部分が、銅箔の表面から下に向かって、すなわち樹脂層に向かって、末広がりにエッチングされる（ダレを発生する）。通常は、回路側面の角度が小さい「ダレ」となり、特に大きな「ダレ」が発生した場合には、樹脂基板近傍で銅回路が短絡し、不良品となる場合もある。ここで、図3に、銅回路形成時に「ダレ」を生じて樹脂基板近傍で銅回路が短絡した例を示す回路表面の拡大写真を示す。

[0005] このような「ダレ」は極力小さくすることが必要であるが、このような末広がりのエッチング不良を防止するために、エッチング時間を延長して、エ

エッチングをより多くして、この「ダレ」を減少させることも考えられる。しかし、この場合は、すでに所定の幅寸法に至っている箇所があると、そこがさらにエッチングされることになるので、その銅箔部分の回路幅がそれだけ狭くなり、回路設計上目的とする均一な線幅（回路幅）が得られず、特にその部分（細線化された部分）で発熱し、場合によっては断線するという問題が発生する。電子回路のファインパターン化がさらに進行する中で、現在もなお、このようなエッチング不良による問題がより強く現れ、回路形成上で、大きな問題となっている。

[0006] これらを改善する方法として、エッチング面側の銅箔に銅よりもエッチング速度が遅い金属又は合金層を形成した表面処理が特許文献1に開示されている。この場合の金属又は合金としては、Ni、Co及びこれらの合金である。回路設計に際しては、レジスト塗布側、すなわち銅箔の表面からエッチング液が浸透するので、レジスト直下にエッチング速度が遅い金属又は合金層があれば、その近傍の銅箔部分のエッチングが抑制され、他の銅箔部分のエッチングが進行するので、「ダレ」が減少し、より均一な幅の回路が形成できるという効果をもたらすという、従来技術と比較して急峻な回路形成が可能となり、大きな進歩があったと言える。

[0007] また、特許文献2では、厚さ1000～10000 ÅのCu薄膜を形成し、該Cu薄膜の上に厚さ10～300 Åの銅よりもエッチング速度が遅いNi薄膜を形成している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-176242号公報

特許文献2：特開2000-269619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 近年、回路の微細化、高密度化がさらに進行し、より急峻に傾斜する側面

を有する回路が求められている。しかしながら、特許文献 1 に記載される技術ではこれらには対応できない。

[0010] また、特許文献 1 に記載される表面処理層はソフトエッチングにより除去する必要があること、さらには樹脂との非接着面表面処理銅箔は、積層体に加工される工程で、樹脂の貼付け等の高温処理が施される。これは表面処理層の酸化を引き起こし、結果として銅箔のエッチング性は劣化する。

[0011] 前者については、エッチング除去の時間をなるべく短縮し、きれいに除去するためには、表面処理層の厚さを極力薄くすることが必要であること、また後者の場合には、熱を受けるために、下地の銅層が酸化され（変色するので、通称「ヤケ」と言われている。）、レジストの塗布性（均一性、密着性）の不良やエッチング時の界面酸化物の過剰エッチングなどにより、パターンエッチングでのエッチング性、ショート、回路パターンの幅の制御性などの不良が発生するという問題があるので、改良が必要か又は他の材料に置換することが要求されている。

[0012] そこで、本発明は、回路パターン形成の際のエッチング性が良好でファインピッチ化に適し、耐変色性が良好なプリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、鋭意検討の結果、銅箔の樹脂との非接着面側に、Ni 等と、Pt、Pd、及び、Au のいずれか 1 種以上とを含む被覆層を設けた場合には、回路側面の傾斜角が 80° 以上となるような回路を形成でき、さらに銅箔表面の耐変色性が良好となることを見出した。

[0014] 以上の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、銅箔基材と、銅箔基材の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層を備え、被覆層は、Ni、Zn、Sn、V、Mn、Co 及び Ag の少なくともいずれか 1 種と、Pt、Pd、及び、Au の少なくともいずれか 1 種とを含むプリント配線板用銅箔である。

[0015] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の一実施形態においては、被覆層は、

Ni、Zn、Sn、V、Mn、Co及びAgのいずれか1種以上を含む第1の被覆層と、Pt、Pd、及び、Auのいずれか1種以上を含む第2の被覆層とで形成されている。

[0016] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の別の実施形態においては、前記第1の被覆層が、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi、Co、Ag及びZnのいずれか1種からなる。

[0017] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の更に別の実施形態においては、前記第1の被覆層が、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $1100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のZnからなるNi-Zn合金、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のSnからなるNi-Sn合金、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のVからなるNi-V合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のMnからなるNi-Mn合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $1100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のZnからなるNi-Cu-Zn合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNiからなるNi-Cu合金からなる。

[0018] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の更に別の実施形態においては、前記第2の被覆層におけるPtの付着量が $1050\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、Pdの付着量が $600\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、Auの付着量が $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下である。

[0019] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の更に別の実施形態においては、前記第2の被覆層におけるPtの付着量が $20\sim400\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdの付着量が $20\sim250\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Auの付着量が $20\sim400\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。

[0020] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の更に別の実施形態においては、前記第2の被覆層におけるPtの付着量が $50\sim300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdの付着量が $30\sim180\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Auの付着量が $50\sim300\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。

[0021] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の更に別の実施形態においては、第

１の被覆層が銅箔基材の表面に形成され、第２の被覆層が第１の被覆層上に形成されている。

[0022] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の更に別の一実施形態においては、第２の被覆層が銅箔基材の表面に形成され、第１の被覆層が第２の被覆層上に形成されている。

[0023] 本発明に係るプリント配線板用銅箔の更に別の一実施形態においては、プリント配線板はフレキシブルプリント配線板である。

[0024] 本発明は別の一側面において、本発明に係る銅箔で構成された圧延銅箔又は電解銅箔を準備する工程と、銅箔の被覆層をエッチング面として該銅箔と樹脂基板との積層体を作製する工程と、積層体を塩化第二鉄水溶液又は塩化第二銅水溶液を用いてエッチングし、銅の不必要部分を除去して銅の回路を形成する工程とを含む電子回路の形成方法である。

[0025] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係る銅箔と樹脂基板との積層体である。

[0026] 本発明は更に別の一側面において、銅層と樹脂基板との積層体であって、銅層の表面の少なくとも一部を被覆する本発明に係る被覆層を備えた積層体である。

[0027] 本発明に係る積層体の一実施形態においては、銅箔がポリイミドに接着している構造を有する。

[0028] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係る積層体を材料としたプリント配線板である。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、回路パターン形成の際のエッチング性が良好でファインピッチ化に適し、耐変色性が良好なプリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]回路パターンの一部の表面写真、当該部分における回路パターンの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（E F

) の計算方法の概略である。

[図2]比較例 1 3 により形成された回路を示す写真である。

[図3]銅回路形成時に「ダレ」を生じて樹脂基板近傍で銅回路が短絡した例を示す回路表面の拡大写真である。

発明を実施するための形態

[0031] (銅箔基材)

本発明に用いることのできる銅箔基材の形態に特に制限はないが、典型的には圧延銅箔や電解銅箔の形態で用いることができる。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。屈曲性が要求される用途には圧延銅箔を適用することが多い。

銅箔基材の材料としてはプリント配線板の導体パターンとして通常使用される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S n 入り銅、A g 入り銅、C r 、Z r 又はM g 等を添加した銅合金、N i 及びS i 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。

[0032] 本発明に用いることのできる銅箔基材の厚さについても特に制限はなく、プリント配線板用に適した厚さに適宜調節すればよい。例えば、5 ~ 100 μ m 程度とすることができる。但し、ファインパターン形成を目的とする場合には30 μ m 以下、好ましくは20 μ m 以下であり、典型的には5 ~ 20 μ m 程度である。

[0033] 本発明に使用する銅箔基材は、特に限定されないが、例えば、粗化処理をしないものを用いても良い。従来は特殊めっきで表面に μ m オーダーの凹凸を付けて表面粗化処理を施し、物理的なアンカー効果によって樹脂との接着性を持たせるケースが一般的であるが、一方でファインピッチや高周波電気特性は平滑な箔が良いとされ、粗化箔では不利な方向に働くことがある。また、粗化処理をしないものであると、粗化処理工程が省略されるので、経済性・生産性向上の効果がある。

[0034] (1) 被覆層の構成

銅箔基材の絶縁基板との接着面の反対側（回路形成予定面側）の表面の少なくとも一部には、被覆層が形成されている。被覆層は、Ni、Zn、Sn、V、Mn、Co及びAgの少なくともいずれか1種と、Pt、Pd、及び、Auの少なくともいずれか1種とを含む。被覆層は、Ni、Zn、Sn、V、Mn、Co及びAgのいずれか1種以上を含む第1の被覆層と、Pt、Pd、及び、Auのいずれか1種以上を含む第2の被覆層とで形成されていてもよい。また、この場合、第1の被覆層は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi、Co、Ag及びZnのいずれか1種で構成されてもよい。さらに、第1の被覆層は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $1100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のZnからなるNi-Zn合金、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のSnからなるNi-Sn合金、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のVからなるNi-V合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のMnからなるNi-Mn合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $1100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のZnからなるNi-Cu-Zn合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNiからなるNi-Cu合金で構成されていてもよい。このように、第1の被覆層がNi、Co、Ag及びZnの中でも特にNiを含有する合金で構成されていると、初期エッチング性がより良好となり、好ましい。各金属の付着量が上述の数値範囲未満であると初期エッチング性や耐変色性に悪影響を及ぼし、上述の数値範囲を超えると、回路のダレが大きくなり直線性が不良となる。

[0035] 第2の被覆層において、Ptの付着量が $1050\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、Pdの付着量が $600\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、Auの付着量が $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であるのが好ましい。これらの値を超えると、それぞれ初期エッチング性に悪影響を及ぼすためである。また、Ptの付着量が $20\sim400\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdの付着量が $20\sim250\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Auの付着量が $20\sim400\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのがより好ましい。被覆層のPtの付着量が $20\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以

上、被覆層のPdの付着量が $20 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上、及び、被覆層のAuの付着量が $20 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上であると、それぞれ効果がより良好となる。なお、Ptの付着量が $50 \sim 300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdの付着量が $30 \sim 180 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Auの付着量が $50 \sim 300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのが更により好ましい。

[0036] また、上述の第1の被覆層及び第2の被覆層の形成順はいずれが先であってもよい。すなわち、第1の被覆層が銅箔基材の表面に形成され、第2の被覆層が第1の被覆層上に形成されていてもよく、第2の被覆層が銅箔基材の表面に形成され、第1の被覆層が第2の被覆層上に形成されていてもよい。

[0037] さらに、被覆層上には、防錆効果を高めるためにさらにクロム層若しくはクロメート層及び又はシラン処理層を形成することができる。

[0038] (銅箔の製造方法)

本発明に係るプリント配線板用銅箔は、スパッタリング法により形成することができる。すなわち、スパッタリング法によって銅箔基材の表面の少なくとも一部を、Ni、Zn、Sn、V、Mn、Co及びAgの少なくともいずれか1種と、Pt、Pd、及び、Auの少なくともいずれか1種との合金で構成された被覆層で被覆することができる。また、スパッタリング法によって銅箔基材の表面の少なくとも一部に、Ni等からなる第1の被覆層を形成した後、さらに銅よりもエッチングレートの低いPt、Pd、及び、Auのいずれか1種以上からなる第2の被覆層を形成してもよい。さらに、スパッタリング法によって銅箔基材の表面の少なくとも一部に、銅よりもエッチングレートの低いPt、Pd、及び、Auのいずれか1種以上からなる第2の被覆層を形成した後、さらにNi等からなる第1の被覆層を形成してもよい。第1及び第2の被覆層は、スパッタリング法に限らず、例えば、電気めっき、無電解めっき等の湿式めっき法で形成してもよい。

[0039] (プリント配線板の製造方法)

本発明に係る銅箔を用いてプリント配線板(PWB)を常法に従って製造することができる。以下に、プリント配線板の製造方法の例を示す。

- [0040] まず、銅箔と絶縁基板とを貼り合わせて積層体を製造する。銅箔が積層される絶縁基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。
- [0041] 貼り合わせの方法は、リジッドPWB用の場合、ガラス布などの基材に樹脂を含浸させ、樹脂を半硬化状態まで硬化させたプリプレグを用意する。銅箔を被覆層の反対側の面からプリプレグに重ねて加熱加圧させることにより行うことができる。
- [0042] フレキシブルプリント配線板（FPC）用の場合、ポリイミドフィルム又はポリエステルフィルムと銅箔とをエポキシ系やアクリル系の接着剤を使って接着することができる（3層構造）。また、接着剤を使用しない方法（2層構造）としては、ポリイミドの前駆体であるポリイミドワニス（ポリアミック酸ワニス）を銅箔に塗布し、加熱することでイミド化するキャストイング法や、ポリイミドフィルム上に熱可塑性のポリイミドを塗布し、その上に銅箔を重ね合わせ、加熱加圧するラミネート法が挙げられる。キャストイング法においては、ポリイミドワニスを塗布する前に熱可塑性ポリイミド等のアンカーコート材を予め塗布しておくことも有効である。
- [0043] 本発明に係る積層体は各種のプリント配線板（PWB）に使用可能であり、特に制限されるものではないが、例えば、導体パターンの層数の観点からは片面PWB、両面PWB、多層PWB（3層以上）に適用可能であり、絶縁基板材料の種類の観点からはリジッドPWB、フレキシブルPWB（FPC）、リジッド・フレックスPWBに適用可能である。また、本発明に係る積層体は、銅箔を樹脂に貼り付けてなる上述のような銅張積層板に限定されず、樹脂上にスパッタリング、めっきで銅層を形成したメタライジング材であってもよい。

[0044] 上述のように作製した銅箔積層板は、銅箔表面にN i等を含む被覆層を備えているため、高温の熱処理によっても変色され難く、外観が良好である。

[0045] 上述のように作製した積層体の銅箔上に形成された被覆層表面にレジストを塗布し、マスクによりパターンを露光し、現像することによりレジストパターンを形成したものをエッチング液に浸漬する。このとき、P t、P d、及び、A uのいずれか1種以上を含む第2の被覆層は、銅箔上のレジスト部分に近い位置にあり、レジスト側の銅箔のエッチングは、この第2の被覆層近傍がエッチングされていく速度よりも速い速度で、第2の被覆層から離れた部位の銅のエッチングが進行することにより、銅の回路パターンのエッチングがほぼ垂直に進行する。これにより銅の不必要部分を除去されて、次いでエッチングレジストを剥離・除去して回路パターンを露出することができる。

積層体に回路パターンを形成するために用いるエッチング液に対しては、第2の被覆層のエッチング速度は、銅よりも十分に小さいためエッチングファクターを改善する効果を有する。エッチング液は、塩化第二銅水溶液、又は、塩化第二鉄水溶液等を用いることができるが、特に塩化第二鉄水溶液が有効である。微細回路はエッチングに時間が掛かるが、塩化第二鉄水溶液の方が塩化第二銅水溶液よりもエッチング速度が早いためである。また、被覆層を形成する前に、あらかじめ銅箔基材表面に耐熱層を形成しておいてもよい。

[0046] (プリント配線板の銅箔表面の回路のラインパターン形状)

上述のように被覆層側からエッチングされて形成されたプリント配線板の銅箔表面の回路の各ラインパターンは、その長尺状の2つの側面が絶縁基板上に垂直に形成されるのではなく、通常、銅箔の表面から下に向かって、すなわち樹脂層に向かって、末広がりに形成される(ダレの発生)。これにより、長尺状の2つの側面はそれぞれ絶縁基板表面に対して傾斜角 θ を有している。現在要求されている回路パターンの微細化(ファインピッチ化)のためには、ラインパターンのピッチをなるべく狭くすることが重要であるが、

この傾斜角 θ が小さいと、それだけダレが大きくなり、ラインパターンのピッチが広がってしまう。また、傾斜角 θ は、通常、各ラインパターン及びラインパターン内で完全に一定ではない。このような傾斜角 θ のばらつきが大きいと、回路の品質に悪影響を及ぼすおそれがある。従って、被覆層側からエッチングされて形成されたプリント配線板の銅箔表面の回路の各ラインパターンは、長尺状の2つの側面がそれぞれ絶縁基板表面に対して $65 \sim 90^\circ$ の傾斜角 θ を有し、且つ、同一回路内の $\tan \theta$ の標準偏差が 1.0 以下であるのが望ましい。

実施例

[0047] 以下、本発明の実施例を示すが、これらは本発明をより良く理解するために提供するものであり、本発明が限定されることを意図するものではない。

[0048] (例1：実施例1～54、56～64)

(銅箔への被覆層の形成)

実施例1～54、56～64の銅箔基材として、厚さ $12 \mu\text{m}$ の圧延銅箔(日鉱金属製C1100)を用意した。

[0049] 銅箔の表面に付着している薄い酸化膜を逆スパッタにより取り除き、Ni等の各ターゲットを以下の装置及び条件でスパッタリングすることにより第1の被覆層を形成した後、さらにPt、Pd、Auのターゲットを以下の装置及び条件でスパッタリングすることにより、第2の被覆層を形成した。被覆層の厚さは成膜時間を調整することにより変化させた。スパッタリングに使用した各種金属の単体は純度が3Nのものを用いた。

- ・装置：バッチ式スパッタリング装置(アルバック社、型式MNS-6000)
- ・到達真空度： $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$
- ・スパッタリング圧： 0.2Pa
- ・逆スパッタ電力： 100W
- ・スパッタリング電力： 50W
- ・成膜速度：各ターゲットについて一定時間約 $0.2 \mu\text{m}$ 成膜し、3次元測

定器で厚さを測定し、単位時間当たりのスパッタレートを算出した。

上記実施例のうち、実施例 13～15については、以下のターゲットを用いた。

・ターゲット：Au－50質量％Pd、Pt－50質量％Pd、Au－50質量％Pt

上記実施例のうち、実施例 52～54については、以下のターゲットを用いた。

・ターゲット：Au－50質量％Ni、Pt－50質量％Ni、Pd－50質量％Ni

上記実施例のうち、実施例 59～61については、以下のターゲットを用いた。

・ターゲット：Ni－80質量％Cu、及び、純度 3N の Au、Pt 又は Pd

上記実施例のうち、実施例 62～64については、以下のターゲットを用いた。

・ターゲット：Ni－64質量％Cu－18質量％Zn、及び、純度 3N の Au、Pt 又は Pd

[0050] 被覆層を設けた銅箔に対して、被覆層と反対側の表面にあらかじめ付着している薄い酸化被膜を逆スパッタリングによって取り除き、Ni 層及びCr 層を順に成膜した。

上記手順で表面処理が施された銅箔に、接着剤付ポリイミドフィルム（ニッカン工業製、CISV1215）を7kgf/cm²の圧力、160℃で40分間の加熱プレスで積層させた。一部の銅箔は、窒素雰囲気下で350℃で2時間保持した後に、上記手順でポリイミドフィルムと積層させた。

[0051] <付着量の測定>

第1の被覆層の各金属の付着量は、50mm×50mmの銅箔表面の被膜をHNO₃（2重量％）とHCl（5重量％）を混合した溶液に溶解し、その溶液中の金属濃度をICP発光分光分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロ

ジー株式会社製、SFC-3100)にて定量し、単位面積当たりの金属量($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)を算出した。

第2の被覆層のAu、Pd、Ptの付着量測定は、王水で表面処理銅箔サンプルを溶解させ、その溶解液を希釈し、原子吸光分析法で行った。

[0052] (エッチングによる回路形状)

銅箔のエッチング面をアセトンで脱脂し、硫酸($100\text{g}/\text{L}$)に30秒浸漬させて、表面の汚れ及び酸化層を取り除いた。次に、スピンコーターを用いて液体レジスト(東京応化工業製、OFPR-800LB)をエッチング面に滴下し、乾燥させた。乾燥後のレジスト厚みは $1\mu\text{m}$ となるように調整した。その後、露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を以下の条件で実施した。

[0053] <エッチング条件>

- ・塩化第二鉄水溶液： $(37\text{wt}\%、\text{ボーメ度}：40^{\circ})$

- ・液温： 50°C

- ・スプレー圧： 0.25MPa

($50\mu\text{m}$ ピッチ回路形成)

- ・レジスト $L/S=33\mu\text{m}/17\mu\text{m}$

- ・仕上がり回路ボトム(底部)幅： $25\mu\text{m}$

- ・エッチング時間： $10\sim130$ 秒

($30\mu\text{m}$ ピッチ回路形成)

- ・レジスト $L/S=25\mu\text{m}/5\mu\text{m}$

- ・仕上がり回路ボトム(底部)幅： $15\mu\text{m}$

- ・エッチング時間： $30\sim70$ 秒

- ・エッチング終点の確認：時間を変えてエッチングを数水準行い、光学顕微鏡で回路間に銅が残存しなくなるのを確認し、これをエッチング時間とした。

エッチング後、 45°C のNaOH水溶液($100\text{g}/\text{L}$)に1分間浸漬させてレジストを剥離した。

[0054] <エッチングファクターの測定条件>

エッチングファクターは、末広がり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 1 に、回路パターンの一部の表面写真と、当該部分における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 a 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。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。さらに、傾斜角 θ は上記手順で測定した a 及び銅箔の厚さ b を用いてアークタンジェントを計算することにより算出した。これらの測定範囲は回路長 $600\mu\text{m}$ で、12 点のエッチングファクター、その標準偏差及び傾斜角 θ の平均値を結果として採用した。

[0055] <耐変色試験方法>

耐変色加熱性は、恒温槽を用いて 300°C 10 分の条件で加熱後、色彩色差計を用いて L^* （明るさ）、 a^* （赤－緑軸の色度）、 b^* （黄－青軸の色度）を測定し、（JIS Z 8729）に基づいて、式（1）に示す ΔE^*ab により評価した。

$$\Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

[0056] （例 2：実施例 55）

$12\mu\text{m}$ 厚の圧延銅箔を用意し、銅箔の表面に付着している薄い酸化膜を逆スパッタにより取り除き、Pd ターゲットをスパッタリングすることにより第 1 の被覆層を形成し、次に Ni ターゲットをスパッタリングすることにより第二の被覆層を形成した。その後、同様の手順でポリイミドフィルムを接着した。次に、反対面に感光性レジスト塗布及び露光工程により 10 本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を例 1 の条

件で実施した。

[0057] (例 3 : 比較例 1 : ブランク材)

12 μ m 厚の圧延銅箔を準備し、例 1 と同じ手順でポリイミドフィルムを接着した。次に反対面に感光性レジスト塗布及び露光工程により 10 本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を例 1 の条件で実施した。

[0058] (例 4 : 比較例 2 ~ 4 3)

12 μ m 厚の圧延銅箔を準備し、例 1 と同じ手順で樹脂との接着面側を表面処理した後、ポリイミドフィルムを接着した。次に、銅箔表面に例 1 と同様に Ni 等で構成された第 1 の被覆層、Pt、Pd、Au で構成された第 2 の被覆層をそれぞれスパッタリングで形成し、エッチングで回路を形成した。

例 1 ~ 4 の各測定結果を表 1 ~ 8 に示す。表 3、4、7 及び 8 において、耐加熱変色 $\Delta E^*a b$ の各数値範囲における銅箔表面の色差の基準を以下に示す。

$\Delta E^*a b = 0 \sim 0.5$	極めてわずかに異なる (trace)
$\Delta E^*a b = 0.5 \sim 1.5$	わずかに異なる (slight)
$\Delta E^*a b = 1.5 \sim 3.0$	感知し得るほどに異なる (noticeable)
$\Delta E^*a b = 3.0 \sim 6.0$	著しく異なる (appreciable)
$\Delta E^*a b = 6.0 \sim 12.0$	極めて著しく異なる (much)
$\Delta E^*a b = 12.0$ 超	別の色系統になる (very much)

[0059]

	銅箔		Ni	Zn	Sn	V	Mn	Co	Ag	Au	Pt	Pd
	厚み(μm)	種類										
実施例1	12	圧延	12	—	—	—	—	—	—	18	—	—
実施例2			—	8	—	—	—	—	—	17	—	—
実施例3			—	—	—	—	—	13	—	16	—	—
実施例4			—	—	—	—	—	—	13	18	—	—
実施例5			13	—	—	—	—	—	—	—	18	—
実施例6			—	9	—	—	—	—	—	—	17	—
実施例7			—	—	—	—	—	13	—	—	16	—
実施例8			—	—	—	—	—	—	14	—	18	—
実施例9			12	—	—	—	—	—	—	—	—	18
実施例10			—	8	—	—	—	—	—	—	—	17
実施例11			—	—	—	—	—	13	—	—	—	16
実施例12			—	—	—	—	—	—	13	—	—	18
実施例13			433	—	—	—	—	—	—	8	5	—
実施例14			421	—	—	—	—	—	—	—	9	10
実施例15			412	—	—	—	—	—	—	4	—	12
実施例16			432	—	—	—	—	—	—	204	—	—
実施例17			1345	—	—	—	—	—	—	367	—	—
実施例18			—	356	—	—	—	—	—	222	—	—
実施例19			—	1411	—	—	—	—	—	373	—	—
実施例20			—	—	—	—	—	428	—	199	—	—
実施例21			—	—	—	—	—	1382	—	382	—	—
実施例22			—	—	—	—	—	—	403	211	—	—
実施例23			—	—	—	—	—	—	1400	383	—	—
実施例24			1411	1071	—	—	—	—	—	203	—	—
実施例25			1353	—	406	—	—	—	—	200	—	—
実施例26			1432	—	—	452	—	—	—	195	—	—
実施例27			1432	—	—	—	411	—	—	214	—	—
実施例28			422	—	—	—	—	—	—	—	204	—
実施例29			1299	—	—	—	—	—	—	—	367	—
実施例30			—	366	—	—	—	—	—	—	222	—
実施例31			—	1324	—	—	—	—	—	—	373	—
実施例32			—	—	—	—	—	433	—	—	199	—
実施例33			—	—	—	—	—	1423	—	—	382	—
実施例34			—	—	—	—	—	—	473	—	211	—
実施例35			—	—	—	—	—	—	1377	—	383	—
実施例36			1423	1054	—	—	—	—	—	—	203	—
実施例37			1369	—	397	—	—	—	—	—	200	—
実施例38			1392	—	—	432	—	—	—	—	195	—
実施例39			1468	—	—	—	478	—	—	—	214	—
実施例40			432	—	—	—	—	—	—	—	—	204
実施例41			1288	—	—	—	—	—	—	—	—	367
実施例42			—	356	—	—	—	—	—	—	—	222
実施例43			—	1371	—	—	—	—	—	—	—	373
実施例44			—	—	—	—	—	428	—	—	—	199
実施例45			—	—	—	—	—	1333	—	—	—	382
実施例46			—	—	—	—	—	—	403	—	—	211
実施例47			—	—	—	—	—	—	1459	—	—	383
実施例48			1392	402	—	—	—	—	—	—	—	203
実施例49			1433	—	429	—	—	—	—	—	—	200
実施例50			1381	—	—	390	—	—	—	—	—	185
実施例51			1297	—	—	—	377	—	—	—	—	214
実施例52			123	—	—	—	—	—	—	190	—	—
実施例53			125	—	—	—	—	—	—	—	189	—
実施例54			130	—	—	—	—	—	—	—	—	120
実施例55			120	—	—	—	—	—	—	—	—	90

[0060] [表2]

	銅箔													
	厚み(μm)	種類	Ni	Zn	Sn	V	Mn	Co	Ag	Cu	Au	Pt	Pd	
実施例56	12	圧延	85	—	—	—	—	—	—	—	911	—	—	
実施例57			91	—	—	—	—	—	—	—	—	1001	—	
実施例58			82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	551	
実施例59			1324	—	—	—	—	—	—	4992	191	—	—	
実施例60			1345	—	—	—	—	—	—	5003	—	202	—	
実施例61			1377	—	—	—	—	—	—	5073	—	—	118	
実施例62			1333	948	—	—	—	—	—	6702	188	—	—	
実施例63			1362	982	—	—	—	—	—	6723	—	197	—	
実施例64			1394	1013	—	—	—	—	—	6833	—	—	122	

[0061]

[表3]

	耐加熱 変色 ΔE^*_{ab}	50 μm ピッチ (L/S=33 μm /17 μm)			30 μm ピッチ (L/S=25 μm /5 μm)		
		エッチングファクター		傾斜角 ($^\circ$)	エッチングファクター		傾斜角 ($^\circ$)
		平均値	標準偏差		平均値	標準偏差	
実施例1	1.1	2.6	0.1	69	1.6	0.1	58
実施例2	1	2.5	0.1	68	1.7	0.1	60
実施例3	0.9	2.6	0.1	69	1.6	0.1	58
実施例4	0.9	2.6	0.1	69	1.7	0.1	60
実施例5	1	2.6	0.1	69	1.7	0.1	60
実施例6	1.0	2.7	0.1	70	1.7	0.1	60
実施例7	0.9	2.8	0.1	70	1.7	0.1	60
実施例8	1.1	2.7	0.1	70	1.7	0.1	60
実施例9	0.6	2.6	0.2	69	1.6	0.1	58
実施例10	0.6	2.7	0.1	70	1.6	0.1	58
実施例11	0.5	2.7	0.1	70	1.7	0.1	60
実施例12	0.5	2.6	0.1	69	1.7	0.1	60
実施例13	0.7	2.8	0.3	70	1.7	0.4	60
実施例14	0.7	2.8	0.3	70	1.7	0.4	60
実施例15	0.8	2.7	0.2	70	1.8	0.3	61
実施例16	0.1	8.7	0.2	83	4.8	0.4	78
実施例17	0.1	8.9	0.5	84	5.1	0.8	79
実施例18	0.3	8.7	0.2	83	4.5	0.5	78
実施例19	0.1	8.8	0.6	84	4.8	0.7	78
実施例20	0.3	8.3	0.4	83	4.6	0.5	78
実施例21	0.1	8.8	0.6	84	4.7	0.7	78
実施例22	0.2	8.5	0.5	83	4.8	0.3	78
実施例23	0.1	8.7	0.7	83	4.8	0.7	78
実施例24	0.1	8.9	0.6	84	5.0	0.4	79
実施例25	0.2	9.0	0.8	84	5.2	0.7	79
実施例26	0.1	8.6	0.4	83	4.5	0.4	78
実施例27	0.2	8.8	0.8	84	4.7	0.5	78
実施例28	0.1	8.8	0.2	84	4.9	0.4	79
実施例29	0.05	8.9	0.5	84	5.2	0.8	79
実施例30	0.1	8.4	0.2	83	4.7	0.5	78
実施例31	0.05	8.5	0.5	83	4.8	0.7	78
実施例32	0.1	8.6	0.4	83	4.7	0.5	78
実施例33	0.05	8.8	0.7	84	4.7	0.8	78
実施例34	0.1	8.8	0.5	84	4.8	0.3	78
実施例35	0.05	8.8	0.7	84	4.8	0.7	78
実施例36	0.05	8.9	0.6	84	5.0	0.4	79
実施例37	0.1	9.0	0.8	84	5.2	0.7	79
実施例38	0.05	8.6	0.4	83	4.5	0.4	78
実施例39	0.05	8.7	0.8	83	4.8	0.5	78
実施例40	0.05	8.9	0.2	84	5.2	0.4	79
実施例41	0.05	9.2	0.5	84	5.4	0.8	80
実施例42	0.05	8.3	0.2	83	4.7	0.5	78
実施例43	0.05	8.6	0.6	83	4.8	0.7	78
実施例44	0.05	8.5	0.4	83	4.7	0.5	78
実施例45	0.05	8.7	0.7	83	4.8	0.8	78
実施例46	0.05	8.7	0.5	83	4.6	0.3	78
実施例47	0.05	8.7	0.7	83	4.7	0.7	78
実施例48	0.05	8.5	0.6	83	4.6	0.4	78
実施例49	0.05	8.6	0.8	83	4.7	0.7	78
実施例50	0.05	8.4	0.4	83	4.7	0.4	78
実施例51	0.05	8.5	0.8	83	4.9	0.5	79
実施例52	0.1	8.4	0.2	83	4.6	0.3	78
実施例53	0.1	8.1	0.1	83	4.2	0.3	77
実施例54	0.1	8.3	0.2	83	4.5	0.3	78
実施例55	0.1	8.7	0.2	83	4.7	0.3	78

[0062] [表4]

	耐加熱 変色 ΔE^*_{ab}	50 μm ピッチ (L/S=33 μm /17 μm)			30 μm ピッチ (L/S=25 μm /5 μm)		
		エッチングファクター		傾斜角 ($^{\circ}$)	エッチングファクター		傾斜角 ($^{\circ}$)
		平均値	標準偏差		平均値	標準偏差	
実施例56	0.1	4.8	0.9	78	4.2	0.9	77
実施例57	0.1	4.5	0.9	78	3.9	0.9	76
実施例58	0.1	4.8	0.7	78	4.2	0.8	77
実施例59	0.1	7.6	0.7	83	4.3	0.5	77
実施例60	0.1	7.3	0.8	82	4.0	0.5	76
実施例61	0.1	7.8	0.6	83	4.5	0.4	78
実施例62	0.1	7.5	0.7	83	4.1	0.6	76
実施例63	0.1	7.3	0.7	82	4.2	0.6	77
実施例64	0.1	7.7	0.6	83	4.5	0.4	78

[0063]

[表5]

	銅箔											
	厚み(μm)	種類	Ni	Zn	Sn	V	Mn	Co	Ag	Au	Pt	Pd
比較例1	12	圧延	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例2			57	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3			82	8	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例4			81	—	9	—	—	—	—	—	—	—
比較例5			84	—	—	8	—	—	—	—	—	—
比較例6			80	—	—	—	8	—	—	—	—	—
比較例7			1932	1221	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例8			1951	—	677	—	—	—	—	—	—	—
比較例9			1962	—	—	631	—	—	—	—	—	—
比較例10			1922	—	—	—	624	—	—	—	—	—
比較例11			—	—	—	—	—	—	—	1090	—	—
比較例12			—	—	—	—	—	—	—	—	1078	—
比較例13			—	—	—	—	—	—	—	—	—	1091
比較例14			1921	—	—	—	—	—	—	355	—	—
比較例15			—	1892	—	—	—	—	—	376	—	—
比較例16			—	—	—	—	—	1953	—	380	—	—
比較例17			—	—	—	—	—	—	1889	381	—	—
比較例18			1793	1175	—	—	—	—	—	392	—	—
比較例19			1832	—	589	—	—	—	—	388	—	—
比較例20			1877	—	—	577	—	—	—	383	—	—
比較例21			1911	—	—	—	601	—	—	399	—	—
比較例22			1891	—	—	—	—	—	—	—	365	—
比較例23			—	1834	—	—	—	—	—	—	373	—
比較例24			—	—	—	—	—	1892	—	—	382	—
比較例25			—	—	—	—	—	—	1901	—	383	—
比較例26			1833	582	—	—	—	—	—	—	379	—
比較例27			1864	—	603	—	—	—	—	—	383	—
比較例28			1822	—	—	582	—	—	—	—	385	—
比較例29			1921	—	—	—	602	—	—	—	392	—
比較例30			1848	—	—	—	—	—	—	—	—	135
比較例31			—	1779	—	—	—	—	—	—	—	134
比較例32			—	—	—	—	—	1806	—	—	—	145
比較例33			—	—	—	—	—	—	1882	—	—	129
比較例34			1843	583	—	—	—	—	—	—	—	143
比較例35			1855	—	572	—	—	—	—	—	—	141
比較例36			1821	—	—	566	—	—	—	—	—	134
比較例37			1933	—	—	—	610	—	—	—	—	139

[0064] [表6]

	銅箔												
	厚み(μm)	種類	Ni	Zn	Sn	V	Mn	Co	Ag	Cu	Au	Pt	Pd
比較例38	12	圧延	1721	—	—	—	—	—	—	6490	401	—	—
比較例39			1749	—	—	—	—	—	—	6504	—	423	—
比較例40			1790	—	—	—	—	—	—	6595	—	—	288
比較例41			1733	1232	—	—	—	—	—	8713	423	—	—
比較例42			1771	1277	—	—	—	—	—	8740	—	455	—
比較例43			1812	1317	—	—	—	—	—	8883	—	—	293

[0065]

[表7]

	耐加熱 変色 ΔE^*_{ab}	50 μm ピッチ (L/S=33 μm /17 μm)			30 μm ピッチ (L/S=25 μm /5 μm)		
		エッチングファクター		傾斜角 (°)	エッチングファクター		傾斜角 (°)
		平均値	標準偏差		平均値	標準偏差	
比較例1	11	1.7	0.3	60	1.6	0	58
比較例2	1.7	2.2	0.1	66	1.7	0.1	60
比較例3	1.6	2.4	0.1	67	1.8	0.1	61
比較例4	1.6	2.4	0.1	67	1.9	0.1	62
比較例5	1.6	2.9	0.2	71	1.8	0.1	61
比較例6	1.6	2.9	0.1	71	1.8	0.1	61
比較例7	0.1	8.3	1.2	81	—*	—*	—*
比較例8	0.1	8.4	1.1	81	—*	—*	—*
比較例9	0.1	8.3	1.2	81	—*	—*	—*
比較例10	0.1	8.3	1.3	81	—*	—*	—*
比較例11	0.05	8.3	1.4	81	—*	—*	—*
比較例12	0.05	8.4	1.4	82	—*	—*	—*
比較例13	0.05	8.5	1.3	82	—*	—*	—*
比較例14	0.05	8.5	1.2	81	—*	—*	—*
比較例15	0.05	8.2	0.7	81	—*	—*	—*
比較例16	0.05	8.4	0.7	81	—*	—*	—*
比較例17	0.05	8.5	0.7	81	—*	—*	—*
比較例18	0.05	8.3	0.7	81	—*	—*	—*
比較例19	0.05	8.4	1.2	81	—*	—*	—*
比較例20	0.05	8.4	1.1	81	—*	—*	—*
比較例21	0.05	8.3	1.1	82	—*	—*	—*
比較例22	0.05	8.4	1.1	81	—*	—*	—*
比較例23	0.05	8.3	0.8	82	—*	—*	—*
比較例24	0.05	8.4	0.7	81	—*	—*	—*
比較例25	0.05	8.4	0.6	81	—*	—*	—*
比較例26	0.05	8.3	0.7	81	—*	—*	—*
比較例27	0.05	8.5	0.7	81	—*	—*	—*
比較例28	0.05	8.5	1.1	81	—*	—*	—*
比較例29	0.05	8.3	1.2	81	—*	—*	—*
比較例30	0.05	8.4	1.3	81	—*	—*	—*
比較例31	0.05	8.5	1.1	81	—*	—*	—*
比較例32	0.05	8.3	1.2	81	—*	—*	—*
比較例33	0.05	8.3	0.8	81	—*	—*	—*
比較例34	0.05	8.4	0.7	81	—*	—*	—*
比較例35	0.05	8.5	0.7	81	—*	—*	—*
比較例36	0.05	8.3	0.7	81	—*	—*	—*
比較例37	0.05	8.3	1.2	81	—*	—*	—*

*；初期エッチング性が悪く、算出不可能

[表8]

	耐加熱 変色 ΔE^*_{ab}	50 μm ピッチ (L/S=33 μm /17 μm)			30 μm ピッチ (L/S=25 μm /5 μm)		
		エッチングファクター		傾斜角 ($^{\circ}$)	エッチングファクター		傾斜角 ($^{\circ}$)
		平均値	標準偏差		平均値	標準偏差	
比較例38	0.05	6.3	0.8	81	—**	—**	—**
比較例39	0.05	6.3	0.7	81	—**	—**	—**
比較例40	0.05	6.2	0.6	81	—**	—**	—**
比較例41	0.05	6.2	0.7	81	—**	—**	—**
比較例42	0.05	6.6	0.7	81	—**	—**	—**
比較例43	0.05	6.4	0.8	81	—**	—**	—**

※※;初期エッチング性が悪く、算出不可能

[0067] <評価>

(実施例 1 ～ 6 4)

実施例 1 ～ 1 5 では、やや変色が見られたものの、50 μm ピッチ及び30 μm ピッチの両方のレジストパターンで、エッチングファクターが大きく且つバラツキもなく、矩形方に近い断面の回路を形成することができた。実施例 1 6 ～ 6 4 では、変色もほとんど見られず、さらに50 μm ピッチ及び30 μm ピッチの両方のレジストパターンで、エッチングファクターが大きく且つバラツキもなく、矩形方に近い断面の回路を形成することができた。

[0068] (比較例 1 ～ 4 3)

比較例 1 は、銅箔表面が未処理であるブランク材であり、50 μm ピッチ、30 μm ピッチのレジストパターンで回路のダレが大きくなった。

比較例 2 ～ 6 では、第 1 の被覆層中のNi、Zn、Sn、V又はMnの付着量が不足したため、耐変色性が不良となった。また、第 2 の被覆層を形成しておらず、エッチング性が不良であった。

比較例 7 ～ 1 0 では、第 1 の被覆層中のNi等の付着量が過剰であり、初期エッチング性に劣り(30 μm ピッチ)、回路のダレが大きくなった(50 μm ピッチ)。

比較例 1 1 ～ 1 3 では、Pt、Pd、Auの付着量が過剰であったため、初期エッチング性に劣り(30 μm ピッチ)、回路のダレが大きくなった(

50 μm ピッチ)。

比較例 14～43では、第1の被覆層中のNi等の付着量が過剰であり、初期エッチング性に劣り(30 μm ピッチ)、回路のダレが大きくなった(50 μm ピッチ)。

図2に、比較例13により形成された回路の写真を示す。

請求の範囲

- [請求項1] 銅箔基材と、該銅箔基材の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層を備え、
- 前記被覆層は、Ni、Zn、Sn、V、Mn、Co及びAgの少なくともいずれか1種と、Pt、Pd、及び、Auの少なくともいずれか1種とを含むプリント配線板用銅箔。
- [請求項2] 前記被覆層は、Ni、Zn、Sn、V、Mn、Co及びAgのいずれか1種以上を含む第1の被覆層と、Pt、Pd、及び、Auのいずれか1種以上を含む第2の被覆層とで形成された請求項1に記載のプリント配線板用銅箔。
- [請求項3] 前記第1の被覆層が、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi、Co、Ag及びZnのいずれか1種からなる請求項2に記載のプリント配線板用銅箔。
- [請求項4] 前記第1の被覆層が、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $1100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のZnからなるNi-Zn合金、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のSnからなるNi-Sn合金、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のVからなるNi-V合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のMnからなるNi-Mn合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNi及び $1100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のZnからなるNi-Cu-Zn合金、又は、被覆量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下のNiからなるNi-Cu合金からなる請求項2に記載のプリント配線板用銅箔。
- [請求項5] 前記第2の被覆層におけるPtの付着量が $1050\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、Pdの付着量が $600\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、Auの付着量が $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下である請求項2～4のいずれかに記載のプリント配線板用銅箔。
- [請求項6] 前記第2の被覆層におけるPtの付着量が $20\sim400\mu\text{g}/\text{dm}$

²、Pdの付着量が $20 \sim 250 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Auの付着量が $20 \sim 400 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ である請求項5に記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項7] 前記第2の被覆層におけるPtの付着量が $50 \sim 300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$

²、Pdの付着量が $30 \sim 180 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Auの付着量が $50 \sim 300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ である請求項6に記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項8] 前記第1の被覆層が前記銅箔基材の表面に形成され、前記第2の被覆層が該第1の被覆層上に形成された請求項2～7のいずれかに記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項9] 前記第2の被覆層が前記銅箔基材の表面に形成され、前記第1の被覆層が該第2の被覆層上に形成された請求項2～7のいずれかに記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項10] プリント配線板はフレキシブルプリント配線板である請求項1～9のいずれかに記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の銅箔で構成された圧延銅箔又は電解銅箔を準備する工程と、

前記銅箔の被覆層をエッチング面として該銅箔と樹脂基板との積層体を作製する工程と、

前記積層体を塩化第二鉄水溶液又は塩化第二銅水溶液を用いてエッチングし、銅の不必要部分を除去して銅の回路を形成する工程と、を含む電子回路の形成方法。

[請求項12] 請求項1～10のいずれかに記載の銅箔と樹脂基板との積層体。

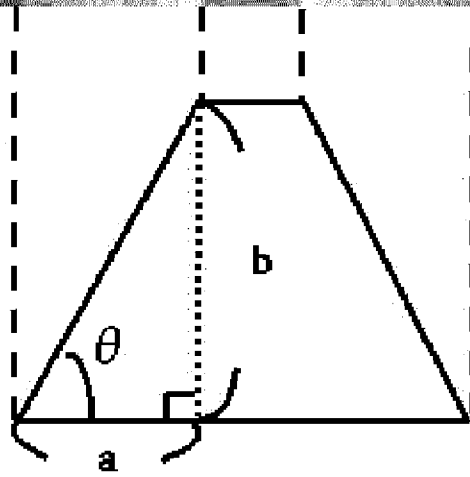
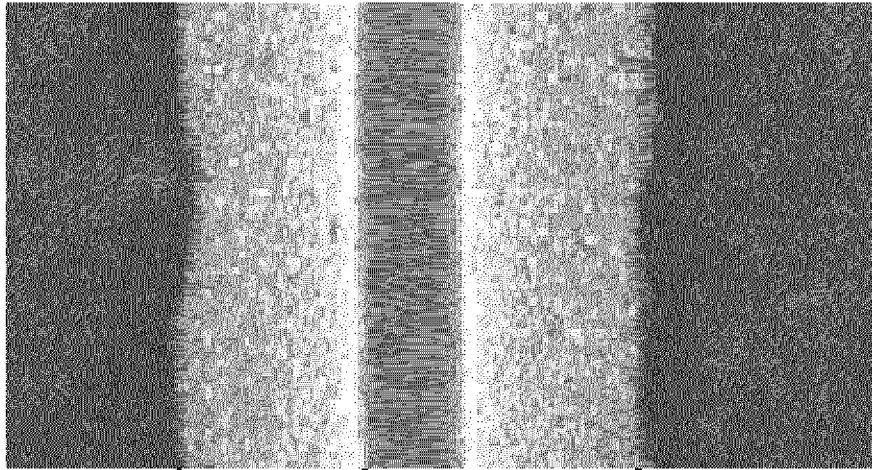
[請求項13] 銅層と樹脂基板との積層体であって、

前記銅層の表面の少なくとも一部を被覆する請求項1～10のいずれかに記載の被覆層を備えた積層体。

[請求項14] 前記樹脂基板がポリイミド基板である請求項12又は13に記載の積層体。

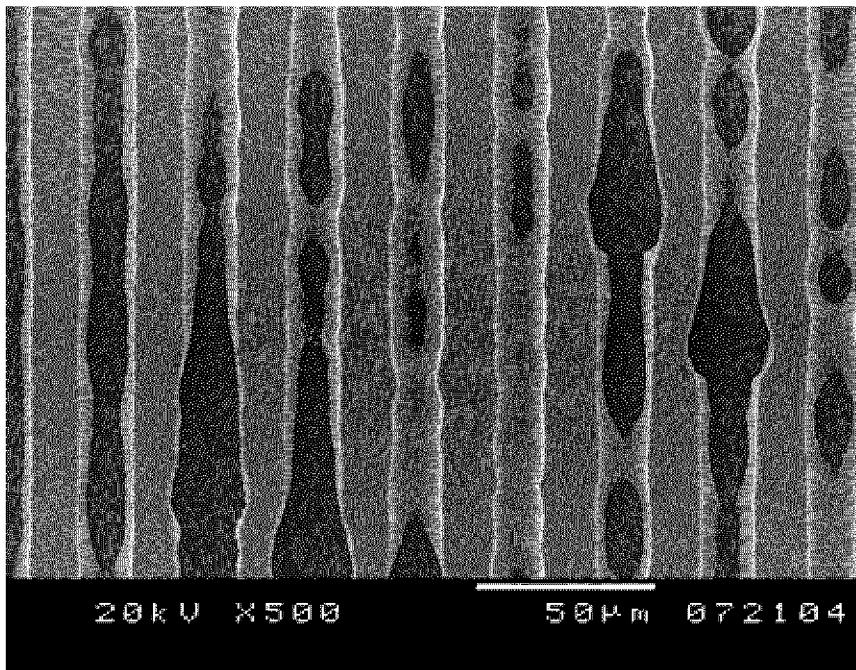
[請求項15] 請求項12～14のいずれかに記載の積層体を材料としたプリント配線板。

[図1]

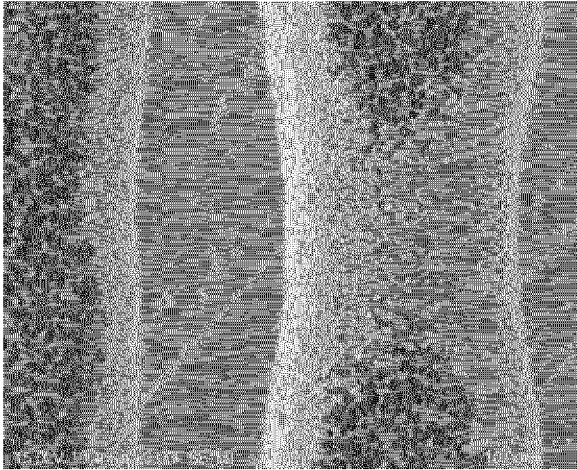


$$EF = \frac{b}{a}$$

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K1/09(2006.01) i, C23C26/00(2006.01) i, C23F1/18(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K1/09, C23C26/00, C23F1/18

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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 2002-176242 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), claims 1, 4, 7 (Family: none)	1-4, 8-15
Y	JP 2008-159881 A (Nitto Denko Corp.), 10 July 2008 (10.07.2008), paragraphs [0021], [0024], [0027]; fig. 1(f) (Family: none)	1-4, 8-15
Y	JP 5-140765 A (Nikko Gould Foil Co., Ltd.), 08 June 1993 (08.06.1993), claim 1 & US 005456817 A1	4

☒ 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
21 June, 2010 (21.06.10)Date of mailing of the international search report
29 June, 2010 (29.06.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059372

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 2007-42945 A (Japan Gore-Tex Inc.) , 15 February 2007 (15.02.2007) , paragraph [0045] (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K1/09(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, C23F1/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K1/09, C23C26/00, C23F1/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-176242 A（株式会社日鉱マテリアルズ）2002.06.21, 【請求項1】、【請求項4】、【請求項7】（ファミリーなし）	1-4, 8-15
Y	JP 2008-159881 A（日東電工株式会社）2008.07.10, 【0021】、【0024】、【0027】、第1（f）図（ファミリーなし）	1-4, 8-15
Y	JP 5-140765 A（日鉱グールド・フオイル株式会社）1993.06.08, 【請求項1】 & US 005456817 A1	4

☒ 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

2 1 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

原 泰造

3 S

9 7 2 1

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 請求項の番号
Y	JP 2007-42945 A (ジャパングアテックス株式会社) 2007. 02. 15, 【0 0 4 5】 (ファミリーなし)	9