(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
2017 年 3 月 30 日(30.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/051897 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 1/04 (2006.01)　*C23C 26/00* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)　*C25D 7/06* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)　*H05K 3/38* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078097

(22) 国際出願日: 2016 年 9 月 23 日(23.09.2016)

(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 2015-187532 2015 年 9 月 24 日(24.09.2015) JP

(71) 出願人: ＪＸ金属株式会社(**JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石井　雅史(**ISHII, Masafumi**); 〒3170056 茨城県日立市白銀町３丁目３番１号ＪＸ金属株式会社日立事業所銅箔製造部内 Ibaraki (JP). 森山晃正(**MORIYAMA, Terumasa**); 〒3170056 茨城県日立市白銀町３丁目３番１号ＪＸ金属株式会社日立事業所銅箔製造部内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(**AXIS PATENT INTERNATIONAL**); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目６番２号　新橋アイマークビル Tokyo (JP).

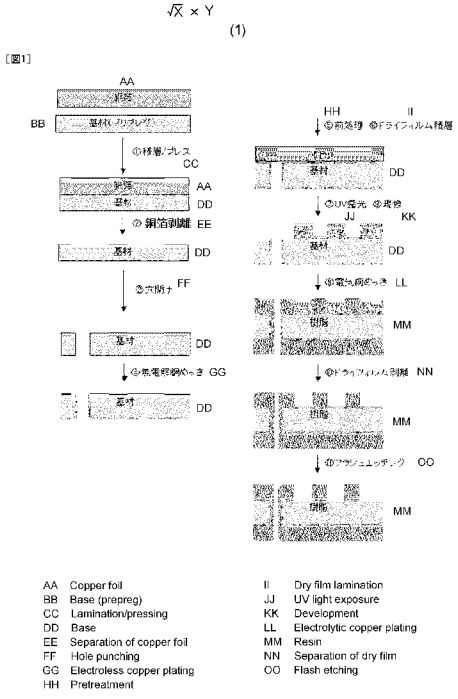
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: METAL FOIL, METAL FOIL WITH MOLD RELEASE LAYER, LAMINATE, PRINTED WIRING BOARD, SEMICONDUCTOR PACKAGE, ELECTRONIC DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称 : 金属箔、離型層付き金属箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ、電子機器及びプリント配線板の製造方法



(57) **Abstract**: Provided is a metal foil which is provided with a mold release layer, thereby enabling physical separation of a rein base in cases where the metal foil is bonded to the resin base, and which is removed at a low cost without deteriorating the profile of the metal foil surface transferred to the surface of the resin base in a process wherein the metal foil is removed from the resin base. This metal foil also enables bonding of resins, which contain different resin components, with good adhesion. A metal foil that has a surface profile with respect to which the value of formula (1) is 2-9. In formula (1), X is the number of metal particles per a straight line having a length of 10 μm (particle density = particles/10 μm) when an SEM image of at least one surface of the metal foil is obtained at a magnification of 3,000, and then a straight light is drawn on the SEM image and the number of metal particles in contact with the straight line are counted; and Y is the roughness Rz of the metal foil surface.

(57) 要約: 金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去し、また、樹脂成分が異なる樹脂同士を良好な密着性で貼り合わせることが可能な金属箔を提供する。少なくとも一方の表面を倍率３０００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に直線を描き、直線に掛かる金属粒子の個数をカウントしたときの、直線の１０μｍ長さ当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ）をＸとし、金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、下記式（１）が２～９を満たす表面プロファイルを有する金属箔。

WO 2017/051897 A1

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 ：

金属箔、離型層付き金属箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ、電子機器及びプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属箔、離型層付き金属箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ、電子機器及びプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線基板及び半導体パッケージ基板の回路形成工法はサブトラクティブ工法が主流であるが、近年の更なる微細配線化により、Ｍ－ＳＡＰ（Modified Semi-Additive Process）や、金属箔の表面プロファイルを使ったセミアディティブ工法といった新たな工法が台頭している。

[0003] これらの新たな回路形成工法のうち、後者の金属箔の表面プロファイルを使ったセミアディティブ工法の一例として、次が挙げられる。すなわち、まず、樹脂基材に積層した金属箔を全面エッチングし、金属箔表面プロファイルが転写したエッチング基材面をレーザー等で穴開けし、穴開け部を導通させるための無電解銅メッキ層を施し、無電解銅メッキ表面をドライフィルムで被覆し、ＵＶ露光及び現像によって回路形成部のドライフィルムを除去し、ドライフィルムに被覆されていない無電解銅メッキ面に電気銅メッキを施し、ドライフィルムを剥離し、最後に硫酸、過酸化水素水を含有するエッチング液等によって無電解銅メッキ層をエッチング（フラッシュエッチング、クイックエッチング）することにより微細な回路を形成する（特許文献１、特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００６－１９６８６３号公報

特許文献2：特開２００７－２４２９７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の金属箔表面のプロファイルを用いたセミアディティブ工法では、金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く良好に樹脂基材の表面に転写すること、及び、良好なコストで当該金属箔を除去することについて、いまだ検討の余地がある。

[0006] また、近年、樹脂と樹脂を貼り合わせた積層体を製造する技術が研究・開発されている。この際、樹脂成分が異なる場合に十分な密着性が得られない場合があり、片側の樹脂に凹凸を持たせて投錨効果による密着性向上を図る必要がある。硬化した樹脂表面に凹凸を付ける方法は物理的な加工、化学的な加工等があるが、樹脂の物理的性質や化学的性質によりこれらが適さない場合がある。更に、該樹脂面に同一或いは異なる樹脂を積層する場合、該樹脂面の凹凸が不適切であると、積層後にこれら二種類の樹脂間にバブル（空気溜まり）が残存し、外観不良及び二種類の樹脂間の密着不良が生じてしまう。そこで、接着させる樹脂間でのバブルの発生を良好に抑制しつつ、樹脂成分が異なる樹脂同士を良好な密着性で貼り合わせる技術についても、更なる開発が望まれている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討の結果、表面凹凸を有する金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去することが可能となることを見出した。さらに、樹脂との密着性が良好な所定の表面凹凸を有する金属箔を樹脂と貼り合わせて硬化させ、その後、金属箔を除去することで樹脂表面に凹凸を転写させ、これによって、樹脂成分が異なる樹脂同士を良好な密着性で貼り合わせることが可能となることを見出した。

[0008] 以上の知見を基礎として完成された本発明は一側面において、少なくとも

一方の表面を倍率３０００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に直線を描き、前記直線に掛かる金属粒子の個数をカウントしたときの、前記直線の１０μｍ長さ当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ）をＸとし、前記金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、下記式（１）が２～９を満たす表面プロファイルを有する金属箔である。

$$\sqrt{X} \times Y \qquad (1)$$

[0009] 本発明は別の一側面において、少なくとも一方の表面を倍率１００００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に確認できる金属粒子数をカウントしたときの、１０μｍ^{2}当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ^2）をＺとし、前記金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、下記式（２）が２～１６を満たす表面プロファイルを有する金属箔である。

$$\sqrt{Z} \times Y \qquad (2)$$

[0010] 本発明の金属箔は一実施形態において、厚みが９～７０μｍである。

[0011] 本発明の金属箔は別の一実施形態において、前記金属箔が銅箔である。

[0012] 本発明の金属箔は更に別の一実施形態において、前記金属箔の表面プロファイルを有する面に、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一種以上の層が設けられている。

[0013] 本発明の金属箔は更に別の一実施形態において、前記耐熱層、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一種以上の層の表面に、樹脂層が設けられている。

[0014] 本発明の金属箔は更に別の一実施形態において、前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である。

[0015] 本発明は別の一側面において、本発明の金属箔と、前記金属箔の表面プロファイルを有する面側に設けられた離型層であって、且つ、前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥離可能にする離型層とを備えた離型層付き金属箔である。

[0016] 本発明の離型層付き金属箔は一実施形態において、前記離型層が、次式：

[化1]

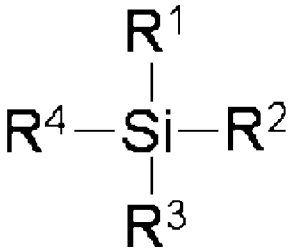


（式中、R^1はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、R^2はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、ＭはＡｌ、Ｔｉ、Ｚｒのうちいずれか一つ、ｎは０または１または２、ｍは１以上Ｍの価数以下の整数であり、R^1の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、ｍ＋ｎはＭの価数すなわちＡｌの場合３、Ｔｉ、Ｚｒの場合４である。）

に示すアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、これらの加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせて用いてなる。

[0017] 本発明の離型層付き金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層が、次式：

[化2]



（式中、R^1はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、R^2はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、R^3及びR^4はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換され

たこれら何れかの炭化水素基である。）

に示すシラン化合物、その加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせて用いてなる。

[0018] 本発明の離型層付き金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層が、分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物を用いてなる。

[0019] 本発明の離型層付き金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層表面に、樹脂層が設けられている。

[0020] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属箔と、樹脂基材とを備えた積層体である。

[0021] 本発明の積層体は一実施形態において、前記樹脂基材が、プリプレグである、又は、熱硬化性樹脂を含む。

[0022] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属箔又は本発明の離型層付き金属箔を備え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、本発明のプリント配線板を備えた半導体パッケージである。

[0024] 本発明は更に別の一側面において、本発明のプリント配線板又は本発明の半導体パッケージを備えた電子機器である。

[0025] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属箔又は本発明の離型層付き金属箔に、樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に回路を形成する工程とを備えたプリント配線板の製造方法である。

[0026] 本発明のプリント配線板の製造方法は一実施形態において、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に形成する回路が、メッキパターン又は印刷パターンである。

[0027] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属箔又は本発明の離型層付

き金属箔に、樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側にビルドアップ層を設ける工程とを備えたプリント配線板の製造方法である。

[0028] 本発明のプリント配線板の製造方法は更に別の一実施形態において、前記ビルドアップ層を構成する樹脂が、液晶ポリマーまたはポリテトラフルオロエチレンを含む。

発明の効果

[0029] 金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去することができる。また、樹脂成分が異なる樹脂同士を良好な密着性で貼り合わせることができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]銅箔のプロファイルを使用したセミアディティブ工法の概略例を示す。

発明を実施するための形態

[0031] （金属箔、離型層付き金属箔）

本発明の金属箔は、一側面において、少なくとも一方の表面、すなわち、一方の表面または両方の表面を倍率３０００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に直線を描き、前記直線に掛かる金属粒子の個数をカウントしたときの、前記直線の１０μｍ長さ当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ）をＸとし、前記金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、下記式（１）が２～９を満たす表面プロファイルを有する金属箔である。

$$\sqrt{X} \times Y \qquad (1)$$

また、本発明の離型層付き金属箔は、前記金属箔と、前記金属箔の表面プ

ロファイルを有する面側に設けられた離型層であって、且つ、前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥離可能にする離型層とを備えた離型層付き金属箔である。

このように、金属箔に離型層を設けてあるいは離型層を設けずに、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去することができる。

なお、本明細書において「表面」および「金属箔の表面」とは、金属箔表面に粗化処理層、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、離型層等の表面処理層が設けられている場合には、当該表面処理層を設けた後の表面（最外層の表面）のことをいう。

[0032] 金属箔表面を倍率３０００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に直線を描き、前記直線に掛かる金属粒子の個数をカウントしたときの、前記直線の１０μｍ長さ当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ）をＸとし、前記金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、式（１）が２～９を満たす表面プロファイルを有するため、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が可能となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去することができるという効果を有し、更に、当該金属箔を剥離した後の樹脂基材表面に空隙なく（または空隙が極めて少なく）追従し、回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材を良好な密着性で樹脂基材表面に設けることが可能となる。

[0033] 式（１）が２未満であると、金属箔と樹脂基材を貼り合せた後、金属箔を剥離して得た樹脂基材表面の凹凸が小さく、異なる樹脂との密着性が不十分になるという問題が生じ、９を超えると、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が困難となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイル

を損ねるほか、金属箔を剥離した後の樹脂基材表面の凹凸形状が深すぎて回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材がその凹凸形状に追随しないという問題が生じる。式（１）は、４～８であるのが好ましく、５～６であるのがより好ましい。

[0034] また、本発明の金属箔は、別の一側面において、少なくとも一方の表面、すなわち、一方の表面または両方の表面を倍率１００００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に確認できる金属粒子数をカウントしたときの、１０μｍ^{2}当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ^2）をＺとし、前記金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、下記式（２）が２～１６を満たす表面プロファイルを有する金属箔である。

$$\sqrt{Z} \times Y \qquad (2)$$

また、本発明の離型層付き金属箔は、前記金属箔と、前記金属箔の表面プロファイルを有する面側に設けられた離型層であって、且つ、前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥離可能にする離型層とを備えた離型層付き金属箔である。

なお、上記金属粒子数をカウントする際に、粒子の形状のものが無い場合は、１個／１０μｍ^{2}とする。このように、金属箔に離型層を設けて、あるいは離型層を設けずに、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去することができる。

[0035] 金属箔表面を倍率１００００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に確認できる金属粒子数をカウントしたときの、１０μｍ^{2}当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ^2）をＺとし、前記金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、式（２）が２～１６を満たす表面プロファイルを有するため、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が可能となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した

金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去することができるという効果を有し、更に、当該金属箔を剥離した後の樹脂基材表面に空隙なく（または空隙が極めて少なく）追従し、回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材を良好な密着性で樹脂基材表面に設けることが可能となる。

[0036] 式（２）が２未満であると、金属箔と樹脂基材を貼り合せた後金属箔を剥離して得た樹脂基材表面の凹凸が小さく、異なる樹脂との密着性が不十分になるという問題が生じ、１６を超えると、当当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が困難となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損ねるほか、金属箔を剥離した後の樹脂基材表面の凹凸形状が深すぎて回路や樹脂やビルドアップ層等の積層部材がその凹凸形状に追随しないという問題が生じる。式（２）は、６～１２であるのが好ましく、８～１２であるのがより好ましい。

なお、本明細書において「金属粒子」とは粗化粒子であってもよく、金属箔の析出面側（マット面側）の凸部（例えば山状の凸部）であってもよい。

[0037] なお、離型層は金属箔の両面に設けてもよい。また、金属箔と樹脂基材との貼り合わせ又は積層、及び、樹脂基材への回路又は樹脂又はビルドアップ層等の積層部材の積層は圧着して行ってもよい。

[0038] 金属箔（生箔ともいう）は、特に限定されないが、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、銅合金箔、ニッケル合金箔、アルミ合金箔、ステンレス箔、鉄箔、鉄合金箔等を用いることができる。

金属箔（生箔）の厚みは特に限定されず、例えば、５～１０５μｍとすることができる。また、樹脂基材からの引き剥がしが容易となることから、表面処理銅箔の厚みは９～７０μｍであるのが好ましく、１２～３５μｍであるのがより好ましく、１８～３５μｍであるのが更により好ましい。

[0039] 以下、金属箔（生箔）の例として銅箔について説明する。銅箔（生箔）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば下記の電解条件によって電

解銅箔を作製することができる。

電解生箔の電解条件：

電解液組成：

Ｃｕ：３０～１９０ｇ／Ｌ

H_2SO_4：１００～４００ｇ／Ｌ

塩化物イオン（Cl^-）：１０～２００質量ｐｐｍ

ニカワ：１～１０ｐｐｍ

（必要に応じてビス（３－スルホプロピル）ジスルフィド（ＳＰＳ）：１０～１００ｐｐｍ

電解液温度：２５～８０℃

電解時間：１０～３００秒（析出させる銅厚、電流密度により調整）

電流密度：５０～１５０Ａ／ｄｍ^2

電解液線速：１．５～５ｍ／ｓｅｃ

なお、本明細書において電解液、めっき液、シランカップリング処理液、離型層を形成する処理に用いられる液等の液や表面処理のための処理液の残部は特記しない限り水である。

[0040] １０μｍ長さ当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ）＝Ｘ、表面の粗さＲｚ＝Ｙからなる式（１）の$\sqrt{X\times Y}$、及び、１０μｍ^{2}当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ^2）＝Ｚ、表面の粗さＲｚ＝Ｙからなる式（２）の$\sqrt{Z\times Y}$は、上記電解条件によって調整できる。例えば、同じ箔厚で電解液線速を上記範囲内で上げれば、ＸまたはＺを変化させることなくＹを下げる、つまり、$\sqrt{X\times Y}$または$\sqrt{Z\times Y}$を下げることができる。また、塩化物イオン濃度を上記範囲で下げ電流密度を上記範囲内で下げれば、Ｙを変化させずにＸまたはＺを小さくする、つまり、$\sqrt{X\times Y}$または$\sqrt{Z\times Y}$を下げることができる。また、電解時間の調整により箔厚のみを厚くすれば、ＸまたはＺを小さくしＹを上げることができる。また、ニカワ濃度を上記範囲内で大きくすれば、ＸまたはＺを変化させずにＹを大きくする、つまり$\sqrt{X\times Y}$または$\sqrt{Z\times Y}$を上げることができる。また、ニカワ濃度を上記範囲内で大きく

すると同時に電流密度を上げればＸ、Ｙ、Ｚいずれも小さくする、つまり√ＸＸＹまたは√ＺＸＹを著しく下げることができる。このようにして、求められる剥離性の程度、求められる積層部材との密着性に応じて、各パラメータを調整すれば良い。

[0041] 本発明において金属箔を樹脂基材から除去することは、エッチング等による化学的な処理によって樹脂基材から金属箔を除去する、または、引き剥がし等によって金属箔から樹脂基材を物理的に剥離することを意味する。樹脂基材を上述のように本発明の金属箔と貼り合わせた後に除去したとき、樹脂基材と金属箔とは離型層で離れる。このとき樹脂基材の剥離面に、剥離層、後述の金属箔の粗化粒子、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等の一部が残留していてもよいが、残留物が存在しないことが好ましい。

[0042] 本発明に係る離型層付き金属箔は、離型層側から金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたとき、樹脂基材を剥離する際の剥離強度が２００ｇｆ／ｃｍ以下であるのが好ましい。このように制御されていれば、樹脂基材の物理的剥離が容易となり、金属箔表面のプロファイルがより良好に樹脂基材に転写される。当該剥離強度は、より好ましくは１５０ｇｆ／ｃｍ以下であり、更により好ましくは１００ｇｆ／ｃｍ以下であり、更により好ましくは５０ｇｆ／ｃｍ以下であり、典型的には１～２００ｇｆ／ｃｍであり、より典型的には１～１５０ｇｆ／ｃｍである。

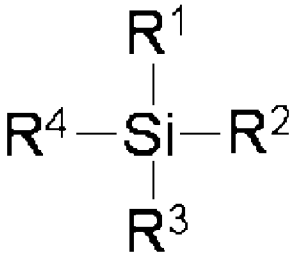
[0043] 次に、本発明で用いることができる離型層について説明する。

（１）シラン化合物

次式に示す構造を有するシラン化合物、またはその加水分解生成物、または該加水分解生成物の縮合体（以下、単にシラン化合物と記述する）を単独でまたは複数混合して使用して離型層を形成することで、金属箔と樹脂基材とを貼り合わせた際に、適度に密着性が低下し、剥離強度を上述の範囲に調節できる。

[0044] 式：

[化3]



[0045] （式中、R^1はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、R^2はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、R^3及びR^4はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基である。）

[0046] 当該シラン化合物はアルコキシ基を少なくとも一つ有していることが必要である。アルコキシ基が存在せずに、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基のみで置換基が構成される場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向がある。また、当該シラン化合物はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基を少なくとも一つ有していることが必要である。当該炭化水素基が存在しない場合、樹脂基材と金属箔の密着性が上昇する傾向があるからである。なお、アルコキシ基には一つ以上の水素原子がハロゲン原子に置換されたアルコキシ基も含まれるものとする。

[0047] 樹脂基材と金属箔の剥離強度を上述した範囲に調節する上では、当該シラン化合物はアルコキシ基を三つ、上記炭化水素基（一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された炭化水素基を含む）を一つ有していることが好ましい。これを上の式でいえば、R^3及びR^4の両方がアルコキシ基ということにな

る。

[0048] アルコキシ基としては、限定的ではないが、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－又はｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブトキシ基、ｎ－、ｉｓｏ－又はｎｅｏ－ペントキシ基、ｎ－ヘキソキシ基、シクロヘキシソキシ基、ｎ－ヘプトキシ基、及びｎ－オクトキシ基等の直鎖状、分岐状、又は環状の炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルコキシ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

[0049] アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、ｎ－又はｉｓｏ－プロピル基、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－、ｉｓｏ－又はｎｅｏ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基が挙げられる。

[0050] シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数３～１０、好ましくは炭素数５～７のシクロアルキル基が挙げられる。

[0051] アリール基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基（例：トリル基、キシリル基）、１－又は２－ナフチル基、アントリル基等の炭素数６～２０、好ましくは６～１４のアリール基が挙げられる。

[0052] これらの炭化水素基は一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、例えば、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子で置換されることができる。

[0053] 好ましいシラン化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルトリメトキシシラン、ｎ－、ｉｓｏ－又はｎｅｏ－ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オク

チルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン；アルキル置換フェニルトリメトキシシラン（例えば、ｐ－（メチル）フェニルトリメトキシシラン）、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルトリエトキシシラン、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アルキル置換フェニルトリエトキシシラン（例えば、ｐ－（メチル）フェニルトリエトキシシラン）、（３，３，３－トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、トリメチルフルオロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジフェニルジブロモシラン、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシランが好ましい。

[0054] 離型層の形成工程において、シラン化合物は水溶液の形態で使用することができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高いシラン化合物を使用するときに有効である。シラン化合物の水溶液は、撹拌することでアルコキシ基の加水分解が促進され、撹拌時間が長いと加水分解生成物の縮合が促進される。一般には、十分な撹拌時間を経て加水分解および縮合が進んだシラン化合物を用いた方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にある。従って、撹拌時間の調整によって剥離強度を調整可能である。限定的ではないが、シラン化合物を水に溶解させた後の撹拌時間としては例えば１～１００時間とすることができ、典型的には１～３０時間とすることができる。当然ながら、撹拌せずに用いる方法もある。

[0055] シラン化合物の水溶液中のシラン化合物の濃度は高い方が金属箔と板状キャリアの剥離強度は低下する傾向にあり、シラン化合物の濃度調整によって剥離強度を調整可能である。限定的ではないが、シラン化合物の水溶液中の濃度は０．０１～１０．０体積％とすることができ、典型的には０．１～５．０体積％とすることができる。

[0056] シラン化合物の水溶液のｐＨは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば３．０～１０．０の範囲のｐＨで使用できる。特段のｐＨ調整が不要であるという観点から中性付近である５．０～９．０の範囲のｐＨとするのが好ましく、７．０～９．０の範囲のｐＨとするのがより好ましい。

[0057] （２）分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物

離型層は、分子内に２つ以上のメルカプト基を有する化合物を用いて構成し、当該離型層を介して樹脂基材と金属箔とを貼り合わせることによっても、適度に密着性が低下し、剥離強度を調節できる。

但し、分子内に３つ以上のメルカプト基を有する化合物またはその塩を樹脂基材と金属箔との間に介在させて貼り合わせた場合、剥離強度低減の目的には適さない。これは、分子内にメルカプト基が過剰に存在するとメルカプト基同士、またはメルカプト基と板状キャリア、またはメルカプト基と金属箔との化学反応によってスルフィド結合、ジスルフィド結合またはポリスルフィド結合が過剰に生成し、樹脂基材と金属箔の間に強固な３次元架橋構造が形成されることで剥離強度が上昇することがあると考えられるからである。このような事例は特開２０００－１９６２０７号公報に開示されている。

[0058] この分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物としては、チオール、ジチオール、チオカルボン酸またはその塩、ジチオカルボン酸またはその塩、チオスルホン酸またはその塩、およびジチオスルホン酸またはその塩が挙げられ、これらの中から選択される少なくとも一種を用いることができる。

[0059] チオールは、分子内に一つのメルカプト基を有するものであり、例えばＲ

－ＳＨで表される。ここで、Ｒは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。

[0060] ジチオールは、分子内に二つのメルカプト基を有するものであり、例えばＲ（ＳＨ）$_2$で表される。Ｒは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、二つのメルカプト基は、それぞれ同じ炭素に結合してもよいし、互いに別々の炭素または窒素に結合してもよい。

[0061] チオカルボン酸は、有機カルボン酸の水酸基がメルカプト基に置換されたものであり、例えばＲ－ＣＯ－ＳＨで表される。Ｒは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、チオカルボン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。なお、チオカルボン酸基を、二つ有する化合物も使用可能である。

[0062] ジチオカルボン酸は、有機カルボン酸のカルボキシ基中の２つの酸素原子が硫黄原子に置換されたものであり、例えばＲ－（ＣＳ）－ＳＨで表される。Ｒは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、ジチオカルボン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。なお、ジチオカルボン酸基を、二つ有する化合物も使用可能である。

[0063] チオスルホン酸は、有機スルホン酸の水酸基がメルカプト基に置換されたものであり、例えばＲ（SO_2）－ＳＨで表される。Ｒは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、チオスルホン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。

[0064] ジチオスルホン酸は、有機ジスルホン酸の二つの水酸基がそれぞれメルカプト基に置換されたものであり、例えばＲ－（（SO_2）－ＳＨ）$_2$で表される。Ｒは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、二つのチオスルホン酸基は、それぞれ同じ炭素に結合してもよいし、互いに別々の炭素に結合してもよい。また、ジチオスルホン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。

[0065] ここで、Ｒとして好適な脂肪族系炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

[0066] また、アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、ｎ－又はｉｓｏ－プロピル基、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－、ｉｓｏ－又はｎｅｏ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基が挙げられる。

[0067] また、シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数３～１０、好ましくは炭素数５～７のシクロアルキル基が挙げられる。

[0068] また、Ｒとして好適な芳香族炭化水素基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基（例：トリル基、キシリル基）、１－又は２－ナフチル基、アントリル基等の炭素数６～２０、好ましくは６～１４のアリール基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

[0069] また、Ｒとして好適な複素環基としては、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールが挙げられ、水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

[0070] 分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物の好ましい例としては、３－メルカプト－１，２プロパンジオール、２－メルカプトエタノール、１，２－エタンジチオール、６－メルカプト－１－ヘキサノール、１－オクタンチオール、１－ドデカンチオール、１０－ヒドロキシ－１－ドデカンチオール、１０－カルボキシ－１－ドデカンチオール、１０－アミノ－１－ドデカンチオール、１－ドデカンチオールスルホン酸ナトリウム、チオフェノール、チオ安息香酸、４－アミノ－チオフェノール、ｐ－トルエンチオール、

２，４－ジメチルベンゼンチオール、３－メルカプト－１，２，４トリアゾール、２－メルカプト－ベンゾチアゾールが挙げられる。これらの中でも水溶性と廃棄物処理上の観点から、３－メルカプト－１，２プロパンジオールが好ましい。

[0071] 離型層の形成工程において、分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物は水溶液の形態で使用することができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高い分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物を使用するときに有効である。

[0072] 分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液中の濃度は高い方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にあり、分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物の濃度調整によって剥離強度を調整可能である。限定的ではないが、分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液中の濃度は０．０１～１０．０重量％とすることができ、典型的には０．１～５．０重量％とすることができる。

[0073] 分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液のｐＨは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば３．０～１０．０の範囲のｐＨで使用できる。特段のｐＨ調整が不要であるという観点から中性付近である５．０～９．０の範囲のｐＨとするのが好ましく、７．０～９．０の範囲のｐＨとするのがより好ましい。

[0074] （３）金属アルコキシド

離型層を、次式に示す構造を有するアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、またはその加水分解生成物、または該加水分解生成物の縮合体（以下、単に金属アルコキシドと記述する）を単独でまたは複数混合して構成してもよい。当該離型層を介して樹脂基材と金属箔を貼り合わせることで、適度に密着性が低下し、剥離強度を調節できる。

[0075]

[化4]

$$(R^1)_m — M — (R^2)_n$$

[0076] 式中、R^1はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、R^2はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、ＭはＡｌ、Ｔｉ、Ｚｒのうちいずれか一つ、ｎは０または１または２、ｍは１以上Ｍの価数以下の整数であり、R^1の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、ｍ＋ｎはＭの価数すなわちＡｌの場合３、Ｔｉ、Ｚｒの場合４である。

[0077] 当該金属アルコキシドはアルコキシ基を少なくとも一つ有していることが必要である。アルコキシ基が存在せずに、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基のみで置換基が構成される場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向がある。また、当該金属アルコキシドはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基を０～２個有していることが必要である。当該炭化水素基を３つ以上有する場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向があるからである。なお、アルコキシ基には一つ以上の水素原子がハロゲン原子に置換されたアルコキシ基も含まれるものとする。樹脂基材と金属箔の剥離強度を上述した範囲に調節する上では、当該金属アルコキシドはアルコキシ基を二つ以上、上記炭化水素基（一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された炭化水素基を含む）を一つか二つ有していることが好ましい。

[0078] また、アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、ｎ－又はｉｓｏ－プロピル基、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－

、ｉｓｏ－又はｎｅｏ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基が挙げられる。

[0079] また、シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数３～１０、好ましくは炭素数５～７のシクロアルキル基が挙げられる。

[0080] また、R^2として好適な芳香族炭化水素基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基（例：トリル基、キシリル基）、１－又は２－ナフチル基、アントリル基等の炭素数６～２０、好ましくは６～１４のアリール基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。これらの炭化水素基は一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、例えば、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子で置換されることができる。

[0081] 好ましいアルミネート化合物の例としては、トリメトキシアルミニウム、メチルジメトキシアルミニウム、エチルジメトキシアルミニウム、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルジメトキシアルミニウム、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルジメトキシアルミニウム、ｎ－、ｉｓｏ－又はｎｅｏ－ペンチルジメトキシアルミニウム、ヘキシルジメトキシアルミニウム、オクチルジメトキシアルミニウム、デシルジメトキシアルミニウム、フェニルジメトキシアルミニウム；アルキル置換フェニルジメトキシアルミニウム（例えば、ｐ－（メチル）フェニルジメトキシアルミニウム）、ジメチルメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、メチルジエトキシアルミニウム、エチルジエトキシアルミニウム、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルジエトキシアルミニウム、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルジエトキシアルミニウム、ペンチルジエトキシアルミニウム、ヘキシルジエトキシアルミニウム、オクチルジエトキシアルミニウム、デシルジエトキシアルミニウム、フェニルジエトキシアルミニウム、アルキル置換フェニルジエトキシアルミニウム（例えば、ｐ

－（メチル）フェニルジエトキシアルミニウム）、ジメチルエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、メチルジイソプロポキシアルミニウム、エチルジイソプロポキシアルミニウム、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルジエトキシアルミニウム、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルジイソプロポキシアルミニウム、ペンチルジイソプロポキシアルミニウム、ヘキシルジイソプロポキシアルミニウム、オクチルジイソプロポキシアルミニウム、デシルジイソプロポキシアルミニウム、フェニルジイソプロポキシアルミニウム、アルキル置換フェニルジイソプロポキシアルミニウム（例えば、ｐ－（メチル）フェニルジイソプロポキシアルミニウム）、ジメチルイソプロポキシアルミニウム、（３，３，３－トリフルオロプロピル）ジメトキシアルミニウム、及びトリデカフルオロオクチルジエトキシアルミニウム、メチルジクロロアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、フェニルジクロロアルミニウム、ジメチルフルオロアルミニウム、ジメチルブロモアルミニウム、ジフェニルブロモアルミニウム、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、が好ましい。

[0082] 好ましいチタネート化合物の例としては、テトラメトキシチタン、メチルトリメトキシチタン、エチルトリメトキシチタン、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルトリメトキシチタン、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルトリメトキシチタン、ｎ－、ｉｓｏ－又はｎｅｏ－ペンチルトリメトキシチタン、ヘキシルトリメトキシチタン、オクチルトリメトキシチタン、デシルトリメトキシチタン、フェニルトリメトキシチタン；アルキル置換フェニルトリメトキシチタン（例えば、ｐ－（メチル）フェニルトリメトキシチタン）、ジメチルジメトキシチタン、テトラエトキシチタン、メチルトリエトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルトリエトキシチタン、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルトリエトキシチタン、ペンチルトリエトキシチタン、ヘキシルトリエトキシチタン、オクチルトリエトキシチタン

、デシルトリエトキシチタン、フェニルトリエトキシチタン、アルキル置換フェニルトリエトキシチタン（例えば、ｐ－（メチル）フェニルトリエトキシチタン）、ジメチルジエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン、エチルトリイソプロポキシチタン、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルトリエトキシチタン、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルトリイソプロポキシチタン、ペンチルトリイソプロポキシチタン、ヘキシルトリイソプロポキシチタン、オクチルトリイソプロポキシチタン、デシルトリイソプロポキシチタン、フェニルトリイソプロポキシチタン、アルキル置換フェニルトリイソプロポキシチタン（例えば、ｐ－（メチル）フェニルトリイソプロポキシチタン）、ジメチルジイソプロポキシチタン、（３，３，３－トリフルオロプロピル）トリメトキシチタン、及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシチタン、メチルトリクロロチタン、ジメチルジクロロチタン、トリメチルクロロチタン、フェニルトリクロロチタン、ジメチルジフルオロチタン、ジメチルジブロモチタン、ジフェニルジブロモチタン、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、が好ましい。

[0083] 好ましいジルコネート化合物の例としては、テトラメトキシジルコニウム、メチルトリメトキシジルコニウム、エチルトリメトキシジルコニウム、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルトリメトキシジルコニウム、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルトリメトキシジルコニウム、ｎ－、ｉｓｏ－又はｎｅｏ－ペンチルトリメトキシジルコニウム、ヘキシルトリメトキシジルコニウム、オクチルトリメトキシジルコニウム、デシルトリメトキシジルコニウム、フェニルトリメトキシジルコニウム；アルキル置換フェニルトリメトキシジルコニウム（例えば、ｐ－（メチル）フェニルトリメトキシジルコニウム）、ジメチルジメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、メチルトリエトキシジルコニウム、エチルトリエトキシジルコニウム、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルトリエトキシジルコニウム、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチ

ルトリエトキシジルコニウム、ペンチルトリエトキシジルコニウム、ヘキシルトリエトキシジルコニウム、オクチルトリエトキシジルコニウム、デシルトリエトキシジルコニウム、フェニルトリエトキシジルコニウム、アルキル置換フェニルトリエトキシジルコニウム（例えば、ｐ－（メチル）フェニルトリエトキシジルコニウム）、ジメチルジエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、メチルトリイソプロポキシジルコニウム、エチルトリイソプロポキシジルコニウム、ｎ－又はｉｓｏ－プロピルトリエトキシジルコニウム、ｎ－、ｉｓｏ－又はｔｅｒｔ－ブチルトリイソプロポキシジルコニウム、ペンチルトリイソプロポキシジルコニウム、ヘキシルトリイソプロポキシジルコニウム、オクチルトリイソプロポキシジルコニウム、デシルトリイソプロポキシジルコニウム、フェニルトリイソプロポキシジルコニウム、アルキル置換フェニルトリイソプロポキシジルコニウム（例えば、ｐ－（メチル）フェニルトリイソプロポキシチタン）、ジメチルジイソプロポキシジルコニウム、（３，３，３－トリフルオロプロピル）トリメトキシジルコニウム、及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシジルコニウム、メチルトリクロロジルコニウム、ジメチルジクロロジルコニウム、トリメチルクロロジルコニウム、フェニルトリクロロジルコニウム、ジメチルジフルオロジルコニウム、ジメチルジブロモジルコニウム、ジフェニルジブロモジルコニウム、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、が好ましい。

[0084] 離型層の形成工程において、金属アルコキシドは水溶液の形態で使用することができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高い金属アルコキシドを使用するときに有効である。

[0085] 金属アルコキシドの水溶液中の濃度は高い方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にあり、金属アルコキシド濃度調整によって剥離強度を調

整可能である。限定的ではないが、金属アルコキシドの水溶液中の濃度は０．００１～１．０ｍｏｌ／Ｌとすることができ、典型的には０．００５～０．２ｍｏｌ／Ｌとすることができる。

[0086] 金属アルコキシドの水溶液のｐＨは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば３．０～１０．０の範囲のｐＨで使用できる。特段のｐＨ調整が不要であるという観点から中性付近である５．０～９．０の範囲のｐＨとするのが好ましく、７．０～９．０の範囲のｐＨとするのがより好ましい。

（４）その他

シリコン系の離型剤、離型性を有する樹脂被膜等、公知の離型性を有する物質を離型層に用いることができる。

[0087] 本発明に係る金属箔は、金属箔の表面プロファイルを有する面に、粗化処理層、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種以上の層が設けられていてもよい。ここでクロメート処理層とは無水クロム酸、クロム酸、二クロム酸、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元素（金属、合金、酸化物、窒化物、硫化物等どのような形態でもよい）を含んでもよい。クロメート処理層の具体例としては、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や、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等が挙げられる。

[0088] 粗化処理層は例えば以下の処理により形成することができる。

〔球状粗化〕

Ｃｕ、H_2SO_4、Ａｓから成る、以下に記す銅粗化めっき浴を用いて球状粗化粒子を形成する。

・液組成１

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　７８～１９６ｇ／Ｌ

Ｃｕ　２０～５０ｇ／Ｌ

H_2SO_4　５０～２００ｇ／Ｌ

砒素　０．７～３．０ｇ／Ｌ

（電気メッキ温度１）　３０～７６℃

（電流条件１）　電流密度　３５～１０５Ａ／ｄｍ^2　（浴の限界電流密度以上）

（メッキ時間１）１～２４０秒

続いて、粗化粒子の脱落防止とピール強度向上のため、硫酸・硫酸銅からなる銅電解浴で被せメッキを行う。被せメッキ条件を以下に記す。

・液組成２

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　８８～３５２ｇ／Ｌ

Ｃｕ　２２～９０ｇ／Ｌ

H_2SO_4　５０～２００ｇ／Ｌ

（電気メッキ温度２）　２５～８０℃

（電流条件２）　電流密度：１５～３２Ａ／ｄｍ^2　（浴の限界電流密度未満）

（メッキ時間１）１～２４０秒

[0089]　〔微細粗化〕

まず、以下の条件にて粗化処理を行う。粗化（処理）粒子形成時の電流密度と限界電流密度との比である対限界電流密度比（＝粗化（処理）粒子形成時の電流密度／限界電流密度）は２．１０～２．９０とする。

・液組成１

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　２９．５～１１８ｇ／Ｌ

Ｃｕ　７．５～３０ｇ／Ｌ

H_2SO_4　５０～２００ｇ／Ｌ

$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$　２．７～１０．８ｍｇ／Ｌ

ドデシル硫酸ナトリウム添加量　５～２０ｐｐｍ

（電気メッキ温度１）　２０～７０℃

（電流条件１）　電流密度　３４～７４Ａ／ｄｍ^2

（メッキ時間１）１～１８０秒

続いて、下記に示す条件で正常めっきを行う。

・液組成２

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　８８～３５２ｇ／Ｌ

Ｃｕ　４０～９０ｇ／Ｌ

H_2SO_4　５０～２００ｇ／Ｌ

（電気メッキ温度２）　３０～６５℃

（電流条件２）　電流密度　２１～４５Ａ／ｄｍ^2

（メッキ時間２）１～１８０秒

[0090] １０μｍ長さ当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ）＝Ｘ、表面の粗さＲｚ＝Ｙからなる$\sqrt{X \times Y}$、及び、１０μｍ^{2}当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ^2）＝Ｚ、表面の粗さＲｚ＝Ｙからなる$\sqrt{Z \times Y}$は、上記粗化処理条件によっても調整できる。例えば、同じ電解生箔を用いた時に、前述の粗化処理の液組成１のめっき時間を増やすと、Ｙを変化させずにＸまたはＺを大きくする、つまり、$\sqrt{X \times Y}$または$\sqrt{Z \times Y}$を上げることができる。

[0091] また、耐熱層、防錆層としては公知の耐熱層、防錆層を用いることができる。例えば、耐熱層および／または防錆層はニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素を含む層であってもよく、ニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素からなる金属層または合金層であってもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素を含む酸化物、窒化物、珪化物を含んでもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニ

ッケル－亜鉛合金を含む層であってもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル－亜鉛合金層であってもよい。前記ニッケル－亜鉛合金層は、不可避不純物を除き、ニッケルを５０ｗｔ％～９９ｗｔ％、亜鉛を５０ｗｔ％～１ｗｔ％含有するものであってもよい。前記ニッケル－亜鉛合金層の亜鉛及びニッケルの合計付着量が５～１０００ｍｇ／m^2、好ましくは１０～５００ｍｇ／m^2、好ましくは２０～１００ｍｇ／m^2であってもよい。また、前記ニッケル－亜鉛合金を含む層または前記ニッケル－亜鉛合金層のニッケルの付着量と亜鉛の付着量との比（＝ニッケルの付着量／亜鉛の付着量）が１．５～１０であることが好ましい。また、前記ニッケル－亜鉛合金を含む層または前記ニッケル－亜鉛合金層のニッケルの付着量は０．５ｍｇ／m^2～５００ｍｇ／m^2であることが好ましく、１ｍｇ／m^2～５０ｍｇ／m^2であることがより好ましい。

[0092] 例えば耐熱層および／または防錆層は、付着量が１ｍｇ／m^2～１００ｍｇ／m^2、好ましくは５ｍｇ／m^2～５０ｍｇ／m^2のニッケルまたはニッケル合金層と、付着量が１ｍｇ／m^2～８０ｍｇ／m^2、好ましくは５ｍｇ／m^2～４０ｍｇ／m^2のスズ層とを順次積層したものであってもよく、前記ニッケル合金層はニッケル－モリブデン、ニッケル－亜鉛、ニッケル－モリブデン－コバルトのいずれか一種により構成されてもよい。また、耐熱層および／または防錆層は、ニッケルまたはニッケル合金とスズとの合計付着量が２ｍｇ／m^2～１５０ｍｇ／m^2であることが好ましく、１０ｍｇ／m^2～７０ｍｇ／m^2であることがより好ましい。また、耐熱層および／または防錆層は、［ニッケルまたはニッケル合金中のニッケル付着量］／［スズ付着量］＝０．２５～１０であることが好ましく、０．３３～３であることがより好ましい。

[0093] なお、シランカップリング処理に用いられるシランカップリング剤には公知のシランカップリング剤を用いてよく、例えばアミノ系シランカップリング剤又はエポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤を用いてよい。また、シランカップリング剤にはビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリ

メトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、４－グリシジルブチルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－３－（４－（３－アミノプロポキシ）ブトキシ）プロピル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を用いてもよい。

[0094] 前記シランカップリング処理層は、エポキシ系シラン、アミノ系シラン、メタクリロキシ系シラン、メルカプト系シランなどのシランカップリング剤などを使用して形成してもよい。なお、このようなシランカップリング剤は、２種以上混合して使用してもよい。中でも、アミノ系シランカップリング剤又はエポキシ系シランカップリング剤を用いて形成したものであることが好ましい。

[0095] ここで言うアミノ系シランカップリング剤とは、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－（Ｎ－スチリルメチル－２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス（２－ヒドロキシエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（３－アクリルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、４－アミノブチルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル－３－アミノプロピル）トリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル－３－アミノプロピル）トリス（２－エチルヘキソキシ）シラン、６－（アミノヘキシルアミノプロピル）トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、３－（１－アミノプロポキシ）－３，３－ジメチル－１－プロペニルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリス（メトキシエトキシエトキシ）シラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、ω－アミノウンデシルトリメトキシ

シラン、３－（２－Ｎ－ベンジルアミノエチルアミノプロピル）トリメトキシシラン、ビス（２－ヒドロキシエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、（Ｎ，Ｎ－ジエチル－３－アミノプロピル）トリメトキシシラン、（Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－アミノプロピル）トリメトキシシラン、Ｎ－メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、３－（Ｎ－スチリルメチル－２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－３－（４－（３－アミノプロポキシ）プトキシ）プロピル－３－アミノプロピルトリメトキシシランからなる群から選択されるものであってもよい。

[0096] シランカップリング処理層は、ケイ素原子換算で、０．０５ｍｇ／ｍ^2～２００ｍｇ／ｍ^2、好ましくは０．１５ｍｇ／ｍ^2～２０ｍｇ／ｍ^2、好ましくは０．３ｍｇ／ｍ^2～２．０ｍｇ／ｍ^{2}の範囲で設けられていることが望ましい。前述の範囲の場合、樹脂基材と金属箔との密着性をより向上させることができる。

[0097] また、金属箔、粗化粒子層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層、クロメート処理層または離型層の表面に、国際公開番号ＷＯ２００８／０５３８７８、特開２００８－１１１１６９号、特許第５０２４９３０号、国際公開番号ＷＯ２００６／０２８２０７、特許第４８２８４２７号、国際公開番号ＷＯ２００６／１３４８６８、特許第５０４６９２７号、国際公開番号ＷＯ２００７／１０５６３５、特許第５１８０８１５号、特開２０１３－１９０５６号に記載の表面処理を行うことができる。

[0098] 本発明に係る金属箔の表面プロファイルを有する面側、又は、本発明に係る離型層付き金属箔の離型層側には、樹脂層が設けられていてもよい。

[0099] 前記樹脂層は接着用樹脂、すなわち接着剤であってもよく、プライマーであってもよく、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。前記金属箔の表面の樹脂層は離型層と接触した際に適度な剥離強度（例えば２ｇｆ／ｃｍ～２００ｇｆ／ｃｍ）を発現する樹脂層であることが好ましい。また、金属箔の表面の凹凸に追従し、フクレの原因となり得る空隙や気泡の混入が生じにくい樹脂を用いることが好ましい。例えば、金属箔表面に当該樹脂層を設ける際に、樹脂の粘度が１００００ｍＰａ・ｓ（２５℃）以下、より好ましくは、樹脂の粘度が５０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）以下等の粘度の低い樹脂を用いて樹脂層を設けることが好ましい。金属箔に積層する絶縁基板と金属箔との間に前述の樹脂層を設けることにより、金属箔の表面の凹凸に追従しにくい絶縁基板を用いた場合でも、樹脂層が金属箔表面に追従するため、金属箔と絶縁基板との間で、空隙や気泡が生じにくくすることが可能となるため有効である。

[0100] また前記金属箔の表面の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、前記金属箔の表面の樹脂層は熱可塑性樹脂を含んでもよい。前記金属箔の表面の樹脂層は公知の樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等を含んでよい。また、前記金属箔の表面の樹脂層は例えば国際公開番号ＷＯ２００８／００４３９９、国際公開番号ＷＯ２００８／０５３８７８、国際公開番号ＷＯ２００９／０８４５３３、特開平１１－５８２８号、特開平１１－１４０２８１号、特許第３１８４４８５号、国際公開番号ＷＯ９７／０２７２８、特許第３６７６３７５号、特開２０００－４３１８８号、特許第３６１２５９４号、特開２００２－１７９７７２号、特開２００２－３５９４４４号、特開２００３－３０４０６８号、特許第３９９２２２５号、特開２００３－２４９７３９号、特許第４１３６５０９号、特開２００４－８２６８７号、特許第４０２５１７７号、特開２００４－３４９６５４号、特許第４２８６０６０号、特開２００５－２６２５０６号、特許第４５７００７０号、特開２００５－５３２１８号、特許第３９４９６７６号、特許第４１７８４１５号、国際公開番号ＷＯ２００４／００５５８８、特開２００６

－２５７１５３号、特開２００７－３２６９２３号、特開２００８－１１１１６９号、特許第５０２４９３０号、国際公開番号ＷＯ２００６／０２８２０７、特許第４８２８４２７号、特開２００９－６７０２９号、国際公開番号ＷＯ２００６／１３４８６８、特許第５０４６９２７号、特開２００９－１７３０１７号、国際公開番号ＷＯ２００７／１０５６３５、特許第５１８０８１５号、国際公開番号ＷＯ２００８／１１４８５８、国際公開番号ＷＯ２００９／００８４７１、特開２０１１－１４７２７号、国際公開番号ＷＯ２００９／００１８５０、国際公開番号ＷＯ２００９／１４５１７９、国際公開番号ＷＯ２０１１／０６８１５７、特開２０１３－１９０５６号に記載されている物質（樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等）および／または樹脂層の形成方法、形成装置を用いて形成してもよい。

[0101] （積層体、半導体パッケージ、電子機器）

本発明に係る金属箔の表面プロファイルを有する面側、又は、本発明に係る離型層付き金属箔の離型層側に樹脂基材を設けて積層体を作製することができる。当該積層体は、樹脂基材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等で形成してもよい。樹脂基材は、プリプレグであってもよく、熱硬化性樹脂を含んでもよい。また、当該積層体の金属箔に回路を形成することでプリント配線板を作製することができる。更に、プリント配線板に電子部品類を搭載することで、プリント回路板を作製することができる。本発明において、「プリント配線板」にはこのように電子部品類が搭載されたプリント配線板及びプリント回路板及びプリント基板も含まれることとする。また、当該プリント配線板を用いて電子機器を作製してもよく、当該電子部品類が搭載されたプリント回路板を用いて電子機器を作製してもよく、当該電子部品類が搭載されたプリント基板を用いて電子機器を作製してもよい。また、上記「プリント回路板」には、半導体パッケージ用回路形成基板も含まれるこ

ととする。さらに半導体パッケージ用回路形成基板に電子部品類を搭載して半導体パッケージを作製することができる。さらに当該半導体パッケージを用いて電子機器を作製してもよい。

[0102] （プリント配線板の製造方法）

本発明のプリント配線板の製造方法は一側面において、本発明に係る金属箔の表面プロファイルを有する面側、又は、本発明に係る離型層付き金属箔の離型層側から樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に回路を形成する工程とを備える。このような構成により、金属箔に離型層を設けずにまたは設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が可能となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に金属箔表面から転写した表面プロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去することが可能となる。当該製造方法では、回路をメッキパターンで形成してもよい。この場合、メッキパターンを形成した後、当該メッキパターンを利用して所望の回路を形成してプリント配線板を作製することができる。また、回路を印刷パターンで形成してもよい。この場合、例えばインクの中に導電ペースト等を含んだインクジェットを用いて印刷パターンを形成した後、当該印刷パターンを利用して所望の印刷回路を形成してプリント配線板を作製することができる。

本明細書において「表面プロファイル」とは表面の凹凸形状のことをいう。

[0103] さらに、本発明のプリント配線板の製造方法は更に別の一側面において、本発明に係る金属箔の表面プロファイルを有する面側、又は、本発明に係る離型層付き金属箔の離型層側から樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく

引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側にビルドアップ層を設ける工程とを備える。このような構成により、金属箔に離型層を設けずに又は設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が可能となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうこと無く、良好なコストで金属箔を除去することが可能となる。また、樹脂基材に転写された所定の凹凸表面によって、樹脂基材の樹脂成分と、ビルドアップ層の樹脂成分とが異なっていても、または同じであっても、両者を良好な密着性で貼り合わせることが可能となる。

[0104] ここで、「ビルドアップ層」とは、導電層、配線パターンまたは回路と、樹脂等の絶縁体とを有する層のことをいう。当該樹脂等の絶縁体の形状は層状であってもよい。また、前述の導電層、配線パターンまたは回路と樹脂等の絶縁体とはどのように設けても良い。

ビルドアップ層は、剥離面に前記金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材の剥離面側に導電層、配線パターンまたは回路と樹脂等の絶縁体とを設けることで作製することができる。導電層、配線パターンまたは回路の形成方法としては、セミアディティブ法、フルアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法等公知の方法を用いることができる。

ビルドアップ層は、複数の層を有してもよく、複数の導電層、配線パターンまたは回路と樹脂（層）等の絶縁体を有してもよい。

複数の導電層、配線パターンまたは回路は樹脂等の絶縁体により電気的に絶縁されていてもよい。電気的に絶縁されている複数の導電層、配線パターンまたは回路を、樹脂等の絶縁体にレーザーおよび／またはドリルによりスルーホール及び／またはブラインドビアを形成した後、当該スルーホール及び／またはブラインドビアに銅めっき等の導通めっきを形成することで、電気的に接続してもよい。

なお、樹脂基材の両面に、本発明に係る金属箔又は本発明に係る離型層付き金属箔を、本発明に係る金属箔の表面プロファイルを有する面側、又は、本発明に係る離型層付き金属箔の離型層側から貼り合わせ、その後、金属箔又は離型層付き金属箔を除去して、樹脂基材の両面に金属箔の表面プロファイルを転写し、当該樹脂基材の両面に回路、配線パターンまたはビルドアップ層を設けることで、プリント配線板を製造しても良い。

[0105] このようなビルドアップ層を構成する樹脂等の絶縁体は、本明細書に記載の樹脂、樹脂層、樹脂基材を用いることができ、公知の樹脂、樹脂層、樹脂基材、絶縁体、プリプレグ、ガラス布に樹脂を含浸させた基材等を用いることができる。樹脂は無機物および／又は有機物を含んでもよい。また、ビルドアップ層を構成する樹脂は、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン等の低比誘電率を有する材料で形成されていてもよい。近年、高周波製品の拡大に伴い、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン（テフロン：登録商標）といった低比誘電率を有する材料をプリント基板の構造へ取り込む動きが活発化している。その際、これらの材料が熱可塑性であることからホットプレス加工時に形状変化が避けられず、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン単体での基板構成では生産歩留まりが向上しないという基本的な量産上の課題を抱えている。上述の本発明の製造方法では、このような問題に対しても、樹脂基板としてエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂を用い、これと貼り合せることで、高周波特性に優れていて、且つ、熱を加えた際の形状変形を防ぐことができるプリント配線板を提供することができる。

[0106] 本発明の金属箔を用いてセミアディティブ法によって微細回路を形成することができる。図１に金属箔（例として銅箔）の表面プロファイルを使用したセミアディティブ法の概略例を示す。当該セミアディティブ法では、金属箔の表面プロファイルを用いている。具体的には、まず、樹脂基材に本発明の離型層付き金属箔を離型層側から積層させて積層体を作製する。次に、積層体の金属箔をエッチングで除去する、または、引き剥がす。次に、金属箔

表面プロファイルが転写した樹脂基材の表面を希硫酸等で洗浄後、無電解銅メッキを施す。そして、樹脂基材の回路を形成しない部分をドライフィルム等で被覆し、ドライフィルムに被覆されていない無電解銅メッキ層の表面に電気（電解）銅メッキを施す。その後、ドライフィルムを除去した後に、回路を形成しない部分に形成された無電解銅メッキ層を除去することにより微細な回路を形成する。本発明で形成される微細回路は、本発明の金属箔表面プロファイルが転写された樹脂基材の剥離面と密着しているため、その密着力（ピール強度）が良好となっている。

また、セミアディティブ法の別の一実施形態は以下の通りである。

[0107] セミアディティブ法とは、樹脂基材又は金属箔上に薄い無電解メッキを行い、パターンを形成後、電気メッキ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。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、本発明に係る金属箔又は本発明に係る離型層付き金属箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に、表面プロファイルが制御された側または離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記金属箔を除去または引き剥がして生じた樹脂基材の露出面または剥離面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、

前記樹脂基材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希硫酸等で樹脂基材表面を洗浄し、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記無電解メッキ層の上にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキ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メッキレジストを除去する工程、

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解メッキ層（例えば電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記メッキ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メッキ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。

[0108] 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、本発明に係る金属箔又は本発明に係る離型層付き金属箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に、表面プロファイルが制御された側または離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記金属箔を除去または引き剥がして生じた樹脂基材の露出面または剥離面について、希硫酸等で樹脂基材表面を洗浄し、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記無電解メッキ層の上にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキ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メッキレジストを除去する工程、

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解メッキ層（例えば電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記メッキ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メッキ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。

[0109] このようにして、金属箔を剥離した後の樹脂基材の剥離面に回路を形成し、プリント回路形成基板、半導体パッケージ用回路形成基板を作製することができる。さらに当該回路形成基板を用いて、プリント配線板、半導体パッ

ケージを作製することができる。さらに当該プリント配線板、半導体パッケージを用いて電子機器を作製することができる。

[0110] 一方で、フル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、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に、表面プロファイルが制御された側または離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に、表面プロファイルが制御された側または離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記金属箔を除去または引き剥がして生じた樹脂基材の露出面または剥離面について、希硫酸等で樹脂基材表面を洗浄する工程、

前記洗浄した樹脂基材表面にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキ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メッキレジストを除去する工程、

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層、厚付けの無電解メッキ層でもよい）を設ける工程、

前記メッキレジストを除去する工程、

を含む。

なお、セミアディティブ法およびフルアディティブ法において、前記樹脂基材表面を洗浄することにより、無電解メッキ層を設けやすくなるという効果がある場合がある。特に、離型層が樹脂基材表面に残存している場合には、当該洗浄により離型層が樹脂基材表面から一部または全部が除去されるため、前記樹脂基材表面の洗浄により、より無電解メッキ層を設けやすくなるという効果がある場合がある。当該洗浄には公知の洗浄方法（使用する液の種類、温度、液の塗布方法等）による洗浄を用いることができる。また、本発明の離型層の一部または全部を除去することができる洗浄方法を用いるこ

とが好ましい。

[0111] このようにして、セミアディティブ工法またはフルアディティブ工法により、金属箔を除去または剥離した後の樹脂基材の露出面または剥離面に回路を形成し、プリント回路形成基板、半導体パッケージ用回路形成基板を作製することができる。さらに当該回路形成基板を用いて、プリント配線板、半導体パッケージを作製することができる。さらに当該プリント配線板、半導体パッケージを用いて電子機器を作製することができる。

[0112] なお、金属箔の表面をＸＰＳ（Ｘ線光電子分光装置）、ＥＰＭＡ（電子線マイクロアナライザ）、ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Ｓｉが検出されれば、金属箔の表面にシラン化合物が存在すると推察することができる。また、金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が２００ｇｆ／ｃｍ以下で有る場合には、本願に係る発明の離型層に用いることができる上記シラン化合物が使用されていると推定できる。

[0113] また、金属箔の表面をＸＰＳ（Ｘ線光電子分光装置）、ＥＰＭＡ（電子線マイクロアナライザ）、ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Ｓが検出されると共に、金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が２００ｇｆ／ｃｍ以下で有る場合には、金属箔の表面に、本願に係る発明の離型層に用いることができる上記分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物が存在すると推察することができる。

[0114] また、金属箔の表面をＸＰＳ（Ｘ線光電子分光装置）、ＥＰＭＡ（電子線マイクロアナライザ）、ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒが検出されると共に、金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が２００ｇｆ／ｃｍ以下で有る場合には、金属箔の表面に、本願に係る発明の離型層に用いることができる上記金属アルコキシドが存在すると推察することができる。

実施例

[0115] 以下に本発明の実施例および比較例として実験例を示すが、これらの実施

例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。

[0116] ・生箔（表面処理前の金属箔（銅箔））の製造

実施例１～１１、比較例２については、以下の電解条件にて、表１に記載の厚みの電解生箔を作製した。

（電解液組成）

Ｃｕ　１２０ｇ／Ｌ

H_2SO_4　１００ｇ／Ｌ

電解液温度　６０℃

電流密度、電解液線速、塩化物イオン濃度、及び添加剤ビス（３－スルホプロピル）ジスルフィド（ＳＰＳ）濃度については表１に記載した。

[0117] ・表面処理

次に、表面処理として、生箔のＭ面（マット面）に、以下に示す各条件にて、粗化処理、バリヤー処理（耐熱処理）、防錆処理、シランカップリング処理、樹脂層形成処理のいずれかを、或いは、各処理を組み合わせて行った。続いて、以下に示す条件にて金属箔（銅箔）の当該処理側表面に離型層を形成した。なお、特に言及が無い場合は、各処理はこの記載順にて行った。また、表１において、各処理の欄に「なし」と記載されているものは、これらの処理を実施しなかったことを示す。

[0118] （１）粗化処理

〔球状粗化〕

Ｃｕ、H_2SO_4、Ａｓから成る、以下に記す銅粗化めっき浴を用いて球状粗化粒子を形成した。

・液組成１

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　７８～１１８ｇ／Ｌ

Ｃｕ　２０～３０ｇ／Ｌ

H_2SO_4　１２ｇ／Ｌ

砒素　１．０～３．０ｇ／Ｌ

（電気メッキ温度１）　２５～３３℃

（電流条件１）　電流密度　７８Ａ／ｄｍ^2　（浴の限界電流密度以上）

（メッキ時間１）１～４５秒

続いて、粗化粒子の脱落防止とピール強度向上のため、硫酸・硫酸銅からなる銅電解浴で被せメッキを行った。被せメッキ条件を以下に記す。

・液組成２

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　１５６ｇ／Ｌ

Ｃｕ　４０ｇ／Ｌ

H_2SO_4　１２０ｇ／Ｌ

（電気メッキ温度２）　４０℃

（電流条件２）　電流密度：２０Ａ／ｄｍ^2　（浴の限界電流密度未満）

（メッキ時間２）１～６０秒

[0119]　〔微細粗化〕

まず、以下の条件にて粗化処理を行った。粗化粒子形成時の対限界電流密度比は２．７０とした。

・液組成１

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　１９．６～５８．９ｇ／Ｌ

Ｃｕ　５～１５ｇ／Ｌ

H_2SO_4　１２０ｇ／Ｌ

$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$　６．０～１０．４ｍｇ／Ｌ

ドデシル硫酸ナトリウム添加量　１０ｐｐｍ

（電気メッキ温度１）　２０～３５℃

（電流条件１）　電流密度　５７Ａ／ｄｍ^2

（メッキ時間１）１～２５秒

続いて、下記に示す条件で正常めっきを行った。

・液組成２

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　１５６ｇ／Ｌ

Ｃｕ　４０ｇ／Ｌ

H_2SO_4　１２０ｇ／Ｌ

（電気メッキ温度２）　３０～４０℃

（電流条件２）　電流密度　３８Ａ／ｄｍ^2

（メッキ時間２）１～４５秒

[0120] 実施例７については球状粗化、実施例１３、１４、比較例４については微細粗化を適用した。なお、比較例４の微細粗化については、実施例１３、１４の粗化処理の２倍のメッキ時間を適用した。

[0121] （２）バリヤー処理（耐熱処理）

実施例７、８、１３、１４、比較例４について、バリヤー（耐熱）処理を下記の条件で行い、真鍮メッキ層を形成した。

（液組成）

Ｃｕ　７０ｇ／Ｌ

Ｚｎ　５ｇ／Ｌ

ＮａＯＨ　７０ｇ／Ｌ

ＮａＣＮ　２０ｇ／Ｌ

（電気メッキ条件）

温度　７０℃

電流密度　８Ａ／ｄｍ^2（多段処理）

[0122] （３）防錆処理

全ての実施例、比較例について、防錆処理（亜鉛クロメート処理）を下記の条件で行い、防錆処理層を形成した。

（液組成）

CrO_3　２．５ｇ／Ｌ

Ｚｎ　０．７ｇ／Ｌ

Na_2SO_4　１０ｇ／Ｌ

ｐＨ　４．８

（亜鉛クロメート条件）

温度　５４℃

電流密度　０．７Ａｓ／ｄｍ^2

[0123] （４）シランカップリング処理

実施例７、９、１０、１１、１２について、シランカップリング材塗布処理を下記の条件で行い、シランカップリング層を形成した。

（液組成）

テトラエトキシシラン含有量　０．４％

ｐＨ　７．５

塗布方法　溶液の噴霧

[0124] （５）離型層の形成

実施例１～９、１１、１３、１４、比較例１、４について、表１に示すように下記の離型層Ａ～Ｅのいずれかを形成した。

〔離型層Ａ〕

銅箔の処理表面に、シラン化合物（ｎ－プロピルトリメトキシシラン：４ｗｔ％）の水溶液を、スプレーコーターを用いて塗布してから、１００℃の空気中で５分間銅箔表面を乾燥させて離型層Ａを形成した。シラン化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの撹拌時間は３０時間、水溶液中のアルコール濃度は０ｖｏｌ％、水溶液のｐＨは３．８～４．２とした。

[0125] 〔離型層Ｂ〕

分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物として１－ドデカンチオールスルホン酸ナトリウムを用い、１－ドデカンチオールスルホン酸ナトリウムの水溶液（１－ドデカンチオールスルホン酸ナトリウム濃度：３ｗｔ％）を、スプレーコーターを用いて銅箔の処理面に塗布してから、１００℃の空気中で５分間乾燥させて離型層Ｂを作製した。水溶液のｐＨは５～９とした。

[0126] 〔離型層Ｃ〕

金属アルコキシドとしてアルミネート化合物であるトリイソプロポキシアルミニウムを用い、トリイソプロポキシアルミニウムの水溶液（トリイソプロポキシアルミニウム濃度：０．０４ｍｏｌ／Ｌ）を、スプレーコーターを

用いて銅箔の処理面に塗布してから、１００℃の空気中で５分間乾燥させて離型層Ｃを作製した。アルミネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの撹拌時間は２時間、水溶液中のアルコール濃度は０ｖｏｌ％、水溶液のｐＨは５～９とした。

[0127] 〔離型層Ｄ〕

金属アルコキシドとしてチタネート化合物であるｎ－デシル-トリイソプロポキシチタンを用い、ｎ－デシル-トリイソプロポキシチタンの水溶液（ｎ－デシル－トリイソプロポキシチタン濃度：０．０１ｍｏｌ／Ｌ）を、スプレーコーターを用いて銅箔の処理面に塗布してから、１００℃の空気中で５分間乾燥させて離型層Ｄを作製した。チタネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの撹拌時間は２４時間、水溶液中のアルコール濃度はメタノールを２０ｖｏｌ％とし、水溶液のｐＨは５～９とした。

[0128] 〔離型層Ｅ〕

金属アルコキシドとしてジルコネート化合物であるｎ－プロピル－トリｎ－ブトキシジルコニウムを用い、ｎ－プロピル－トリｎ－ブトキシジルコニウムの水溶液（ｎ－プロピル－トリｎ－ブトキシジルコニウム濃度：０．０４ｍｏｌ／Ｌ）を、スプレーコーターを用いて銅箔の処理面に塗布してから、１００℃の空気中で５分間乾燥させて離型層Ｅを作製した。チタネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの撹拌時間は１２時間、水溶液中のアルコール濃度は０ｖｏｌ％とし、水溶液のｐＨは５～９とした。

[0129] （６）樹脂層形成処理

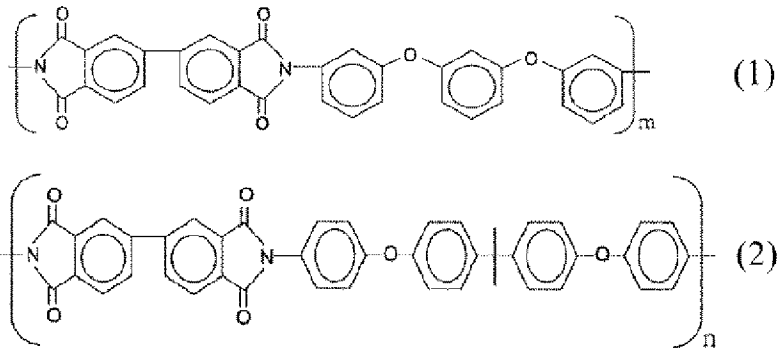
サンプルＮｏ．１２、３０、４８については、バリヤー処理、防錆処理、シランカップリング材塗布、離型層形成の後、更に下記の条件で樹脂層の形成を行った。

（樹脂合成例）

ステンレス製の碇型攪拌棒、窒素導入管とストップコックのついたトラップ上に、玉付冷却管を取り付けた還流冷却器を取り付けた２リットルの三つ口フラスコに、３，４、３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

１１７．６８ｇ（４００ｍｍｏｌ）、１，３－ビス(３－アミノフェノキシ)ベンゼン８７．７ｇ（３００ｍｍｏｌ）、γ－バレロラクトン４．０ｇ（４０ｍｍｏｌ）、ピリジン４．８ｇ（６０ｍｍｏｌ）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン(以下ＮＭＰと記す)３００ｇ、トルエン２０ｇを加え、１８０℃で１時間加熱した後室温付近まで冷却した後、３，４、３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物２９．４２ｇ（１００ｍｍｏｌ）、２，２－ビス{４－（４－アミノフェノキシ)フェニル}プロパン８２．１２ｇ（２００ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ２００ｇ、トルエン４０ｇを加え、室温で１時間混合後、１８０℃で３時間加熱して、固形分３８％のブロック共重合ポリイミドを得た。このブロック共重合ポリイミドは、下記に示す一般式(１)：一般式(２)＝３：２であり、数平均分子量：７００００、重量平均分子量：１５００００であった。

[0130] [化5]



[0131] 合成例で得られたブロック共重合ポリイミド溶液をＮＭＰで更に希釈し、固形分１０％のブロック共重合ポリイミド溶液とした。このブロック共重合ポリイミド溶液にビス(４－マレイミドフェニル)メタン(ＢＭＩ－Ｈ、ケイ・アイ化成)を固形分重量比率３５、ブロック共重合ポリイミドの固形分重量比率６５として（即ち、樹脂溶液に含まれるビス(４－マレイミドフェニル)メタン固形分重量：樹脂溶液に含まれるブロック共重合ポリイミド固形分重量＝３５：６５）６０℃、２０分間溶解混合して樹脂溶液とした。その後、実施例１２の離型層形成面に前記樹脂溶液を塗工し、窒素雰囲気下で、１２０℃で３分間、１６０℃で３分間乾燥処理後、最後に３００℃で２分間加熱処

理を行い、樹脂層を備える銅箔を作製した。なお、樹脂層の厚みは２μｍとした。

[0132] （７）各種評価

・金属箔の表面プロファイルの評価

各実施例、比較例の金属箔について、株式会社小阪研究所製接触粗さ計Ｓｕｒｆｃｏｒｄｅｒ　ＳＥ－３Ｃを使用してＪＩＳ　Ｂ０６０１－１９８２に準拠し、十点平均粗さＲｚを金属箔（銅箔）Ｍ面側表面（生銅箔の析出面側、すなわち、電解ドラム面とは逆側）について測定した。測定基準長さ０．８ｍｍ、評価長さ４ｍｍ、カットオフ値０．２５ｍｍ、送り速さ０．１ｍｍ／秒の条件で、金属箔（銅箔）の製造方向と垂直な方向（ＴＤ）に測定位置を変えて、それぞれ３回行い、３回の測定での平均値を金属箔表面の粗さ（十点平均粗さ）Ｒｚとした。なお、粗化処理等の表面処理を行った場合には表面処理後の表面処理をされている側の表面、離型層が形成されている場合には離型層を設けた後の離型層が設けられている側の表面について上記の測定を行った。

[0133] ・金属箔表面の金属粒子密度計測（線密度）

各実施例、比較例の金属箔について、金属箔表面の真上より倍率３０００倍に拡大してＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）を用いて写真を撮影した。得られた写真上に直線を描き、前記直線に掛かる金属粒子の個数をカウントし、前記直線の１０μｍ長さ当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ）＝Ｘへ換算し、下記式（１）で示される数値を算出した。なお、上述の測定は大きさ横４０μｍ×縦３０μｍを一つの測定視野とした。そして、３つの測定視野について、横方向に４０μｍ長さ、縦方向に３０μｍ長さ、測定視野の２つの対角線方向にそれぞれ５０μｍ長さの合計長さ１７０μｍの直線に掛かる金属粒子の個数を各測定視野毎にカウントすることにより行った。そして、各測定視野毎にカウントした金属粒子の合計個数を１７で除することで各測定視野におけるＸを算出し、３つの測定視野の算術平均値をＸの値とした。また、上述の測定では、直線が金属粒子の端の部分にのみ掛かっている金属

粒子についてもカウントし、個数に含めた。また、一つ金属粒子と、他の金属粒子との間に線状の境界が観察される場合に、一つの金属粒子と他の金属粒子とは、別の金属粒子であるとした。

$$\sqrt{X} \times Y \qquad (1)$$

[0134] ・金属箔表面の金属粒子密度計測（面密度）

各実施例、比較例の金属箔について、金属箔表面の真上より倍率１００００倍に拡大してＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）を用いて写真を撮影した。得られた写真上に確認できる金属粒子数をカウントし、１０μｍ^{2}当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ^2）＝Ｚへ換算し、下記式（２）で示される数値を算出した。なお、上述の測定は大きさ横１２．５μｍ×縦９μｍを一つの測定視野とした。そして、３つの測定視野について金属粒子数をカウントし、各測定視野毎に１０μｍ^{2}当たりの粒子数を算出した。そして、３つの測定視野で得られた１０μｍ^{2}当たりの粒子数の算術平均値をＺの値とした。前述の測定視野に一部分のみが含まれている金属粒子も一つの金属粒子としてカウントした。また、一つ金属粒子と、他の金属粒子との間に線状の境界が観察される場合に、一つの金属粒子と他の金属粒子とは、別の金属粒子であるとした。

$$\sqrt{Z} \times Y \qquad (2)$$

[0135] ・積層体の製造

各金属箔の表面処理側表面に以下の樹脂基材１～３のそれぞれを貼り合わせた。

基材１：三菱ガス化学（株）製 GHPL-830 MBT

基材２：日立化成工業（株）製　679-FG

基材３：住友ベークライト（株）製　EI-6785TS-F

積層プレスの温度、圧力、時間は、各基材メーカーの推奨条件を用いた。

[0136] ・金属箔の剥離性の評価

積層体に対し、ＩＰＣ－ＴＭ－６５０に準拠し、引張り試験機オートグラ

フ１００で金属箔から樹脂基材を剥離する際の常態ピール強度を測定し、以下の基準で表面処理銅箔の剥離性を評価した。

○：２～２００ｇｆ／ｃｍの範囲であった。

×：２ｇｆ／ｃｍ未満または２００ｇｆ／ｃｍ超であった。

[0137] ・樹脂の破壊モードの評価

上記剥離後の樹脂基材の剥離面を電子顕微鏡で観察し、樹脂の破壊モード（凝集、界面、凝集と界面との混在）について観察した。樹脂の破壊モードについて、「界面」は、樹銅箔と樹脂との界面で剥離したことを示し、「凝集」は、剥離強度が強すぎて樹脂が破壊していることを示し、「混在」は、上記「界面」と「凝集」とが混在していることを示す。

[0138] ・回路剥離、基板フクレの評価

上記剥離後の樹脂基材１～３の剥離面に、メッキ液［液組成、Ｃｕ：５０ｇ／Ｌ、H_2SO_4：５０ｇ／Ｌ、Ｃｌ：６０ｐｐｍ）を用いて銅メッキパターン（ライン／スペース＝４０μｍ／４０μｍ）を形成した（例１）。また、上記剥離後の樹脂基材の剥離面に、導電ペーストを含有するインクを用いてインクジェットにより印刷パターン（ライン／スペース＝４０μｍ／４０μｍ）を形成した（例２）。また、上記剥離後の樹脂基材の剥離面に、液晶ポリマーで構成された樹脂層（ビルドアップ層を構成する樹脂を想定した）をラミネートした（例３）。

次に、それぞれ信頼性試験（２５０℃±１０℃×１時間の加熱試験）によって、回路剥離または基板フクレが発生するか否かを確認した。なお、評価サンプルの大きさは２５０ｍｍ×２５０ｍｍとし、サンプル番号ごとに３サンプルについて測定した。

回路剥離および基板フクレが発生しなかったものを「◎」と評価した。回路剥離または基板フクレがわずかに発生したが（１サンプル中３か所以下）、使用する箇所を選別すれば製品として使用することができるものを「○」と評価した。また、回路剥離または基板フクレが多数発生（１サンプル中３か所超）し、製品として使用することができないものを「×」と評価した。

各試験条件及び評価結果を表１及び２に示す。

[0139]

[表1]

	電解生箔　電解条件					粗化処理	バリヤー処理	防錆処理	シランカップリング処理	離型層
	厚み（μm）	電流密度（A／dm^2）	電解液線速（m／sec）	Cl（ppm）	SPS（ppm）					
実施例1	18	100	2	70	0	なし	なし	あり	なし	A
実施例2	18	100	2	70	0	なし	なし	あり	なし	B
実施例3	18	100	2	70	0	なし	なし	あり	なし	C
実施例4	18	100	2	70	0	なし	なし	あり	なし	D
実施例5	18	100	2	70	0	なし	なし	あり	なし	E
実施例6	18	100	4	70	0	なし	あり	あり	なし	A
実施例7	18	80	4	70	0	あり（球状）	あり	あり	あり	A
実施例8	35	100	2	70	0	なし	あり	あり	なし	A
実施例9	12	80	2	70	0	なし	なし	あり	あり	A
実施例10	5	40	4	70	0	なし	なし	あり	あり	なし
実施例11	105	100	2	70	0	なし	なし	あり	あり	A
実施例12	18	50	2	70	80	なし	なし	あり	あり	なし
実施例13	18	100	2	70	80	あり（微細）	あり	あり	なし	A
実施例14	35	100	2	70	80	あり（微細）	あり	あり	なし	A
実施例15	18	50	2	1	0	なし	なし	あり	なし	なし
比較例1	35	100	2	70	80	なし	なし	あり	なし	A
比較例2	210	100	2	70	0	なし	なし	あり	なし	なし
比較例3	18	100	2	1	0	なし	なし	あり	なし	なし
比較例4	18	100	2	70	80	あり（微細）	あり	あり	なし	なし

[0140] [表2]

	X=単位長さ当りの粒子密度のケース			Z=単面積当たりの粒子密度のケース			破壊モード	剥離強度	回路剥離フクレ
	X（個/10μm）	Rz=Y（μm）	√X×Y	Z（個/10μm2）	Rz=Y（μm）	√Z×Y			
実施例1	3.3	3.1	5.6	11.6	3.1	10.6	界面	○	◎
実施例2	3.3	3.1	5.6	11.6	3.1	10.6	界面	○	◎
実施例3	3.3	3.1	5.6	11.6	3.1	10.6	界面	○	◎
実施例4	3.3	3.1	5.6	11.6	3.1	10.6	界面	○	◎
実施例5	3.3	3.1	5.6	11.6	3.1	10.6	界面	○	◎
実施例6	3.3	2.2	4.0	11.6	2.2	7.5	界面	○	○
実施例7	4.2	3.9	8.0	9.4	3.9	12.0	界面	○	◎
実施例8	1.7	4.7	6.1	6.9	4.7	12.3	界面	○	○
実施例9	4.4	2.5	5.2	12.4	2.5	8.7	界面	○	◎
実施例10	5.0	1.9	4.3	14.6	1.9	7.3	界面	○	○
実施例11	1.3	7.6	8.7	4.1	7.6	15.5	界面	○	○
実施例12	1.0	2.2	2.2	1.0	2.1	2.1	界面	○	○
実施例13	13.3	1.8	6.6	45.6	1.8	12.2	界面	○	○
実施例14	11.6	1.6	5.4	46.7	1.6	10.9	界面	○	○
実施例15	1.0	3.0	3.0	1.0	3.0	3.0	界面	○	○
比較例1	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	界面	○	×
比較例2	1.0	12.5	12.5	2.2	12.5	18.6	凝集	×	×
比較例3	1.0	1.8	1.8	1.0	1.8	1.8	界面	○	×
比較例4	26.2	1.8	9.2	120.5	1.5	16.5	凝集	×	×

[0141] （評価結果）

実施例１～１５は、いずれも上記式（１）が２～９を満たす表面プロファ

イルを有する金属箔、または、上記式（２）が２～１６を満たす表面プロファイルを有する金属箔の当該表面プロファイルを有する面に離型層が設けられている例であり、金属箔を樹脂基材から物理的に剥離する際の剥離性が良好であり、回路剥離、基板フクレの発生を良好に抑制することができた。

比較例１及び３は、金属箔の表面プロファイルについて上記式（１）が２未満であり、また、上記式（２）が２未満であったため、回路剥離および／または基板フクレの発生を良好に抑制することができなかった。

比較例２及び４は、金属箔の表面プロファイルについて上記式（１）が９超であり、また、上記式（２）が１６超であったため、金属箔を樹脂基材から物理的に剥離する際の剥離性が不良であり、回路剥離、基板フクレの発生を良好に抑制することができなかった。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも一方の表面を倍率３０００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に直線を描き、前記直線に掛かる金属粒子の個数をカウントしたときの、前記直線の１０μｍ長さ当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ）をＸとし、前記金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、下記式（１）が２～９を満たす表面プロファイルを有する金属箔。

$$\sqrt{X} \times Y \qquad (1)$$

[請求項2] 少なくとも一方の表面を倍率１００００倍に拡大してＳＥＭ撮影し、得られた写真上に確認できる金属粒子数をカウントしたときの、１０μｍ^{2}当たりの粒子数（粒子密度＝個／１０μｍ^2）をＺとし、前記金属箔表面の粗さＲｚをＹとしたとき、下記式（２）が２～１６を満たす表面プロファイルを有する金属箔。

$$\sqrt{Z} \times Y \qquad (2)$$

[請求項3] 厚みが９～７０μｍである請求項１又は２に記載の金属箔。

[請求項4] 前記金属箔が銅箔である請求項１～３のいずれか一項に記載の金属箔。

[請求項5] 前記金属箔の表面プロファイルを有する面に、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一種以上の層を設けた請求項１～４のいずれか一項に記載の金属箔。

[請求項6] 前記耐熱層、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一種以上の層の表面に、樹脂層を設けた請求項５に記載の金属箔。

[請求項7] 前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である請求項６に記載の金属箔。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の金属箔と、

前記金属箔の表面プロファイルを有する面側に設けられた離型層であって、且つ、前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥離可能にする離型層と、

を備えた離型層付き金属箔。

[請求項9] 前記離型層が、次式：

[化1]

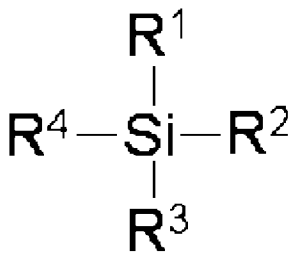


（式中、R^1はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、R^2はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、ＭはＡｌ、Ｔｉ、Ｚｒのうちいずれか一つ、ｎは０または１または２、ｍは１以上Ｍの価数以下の整数であり、R^1の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、ｍ＋ｎはＭの価数すなわちＡｌの場合３、Ｔｉ、Ｚｒの場合４である。）

に示すアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、これらの加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせて用いてなる請求項８に記載の離型層付き金属箔。

[請求項10] 前記離型層が、次式：

[化2]



（式中、R^1はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、R^2はアルキ

ル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、R^3及びR^4はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基である。）

に示すシラン化合物、その加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせて用いてなる請求項８に記載の離型層付き金属箔。

[請求項11] 前記離型層が、分子内に２つ以下のメルカプト基を有する化合物を用いてなる請求項８に記載の離型層付き金属箔。

[請求項12] 前記離型層表面に、樹脂層を設けた請求項８～１１のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔。

[請求項13] 前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である請求項１２に記載の離型層付き金属箔。

[請求項14] 請求項１～７のいずれか一項に記載の金属箔、又は、請求項８～１３のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔と、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔に設けられた樹脂基材とを備えた積層体。

[請求項15] 前記樹脂基材が、プリプレグである、又は、熱硬化性樹脂を含む請求項１４に記載の積層体。

[請求項16] 請求項１～７のいずれか一項に記載の金属箔、又は、請求項８～１３のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔を備えたプリント配線板。

[請求項17] 請求項１６に記載のプリント配線板を備えた半導体パッケージ。

[請求項18] 請求項１６に記載のプリント配線板又は請求項１７に記載の半導体パッケージを備えた電子機器。

[請求項19] 請求項１～７のいずれか一項に記載の金属箔、又は、請求項８～１

３のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔に、樹脂基材を貼り合わせる工程と、

前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、

前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に回路を形成する工程と、

を備えたプリント配線板の製造方法。

[請求項20] 前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に形成する回路が、メッキパターン又は印刷パターンである請求項１９に記載のプリント配線板の製造方法。

[請求項21] 請求項１～７のいずれか一項に記載の金属箔、又は、請求項８～１３のいずれか一項に記載の離型層付き金属箔に、樹脂基材を貼り合わせる工程と、

前記樹脂基材から、前記金属箔又は前記離型層付き金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔又は前記離型層付き金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、

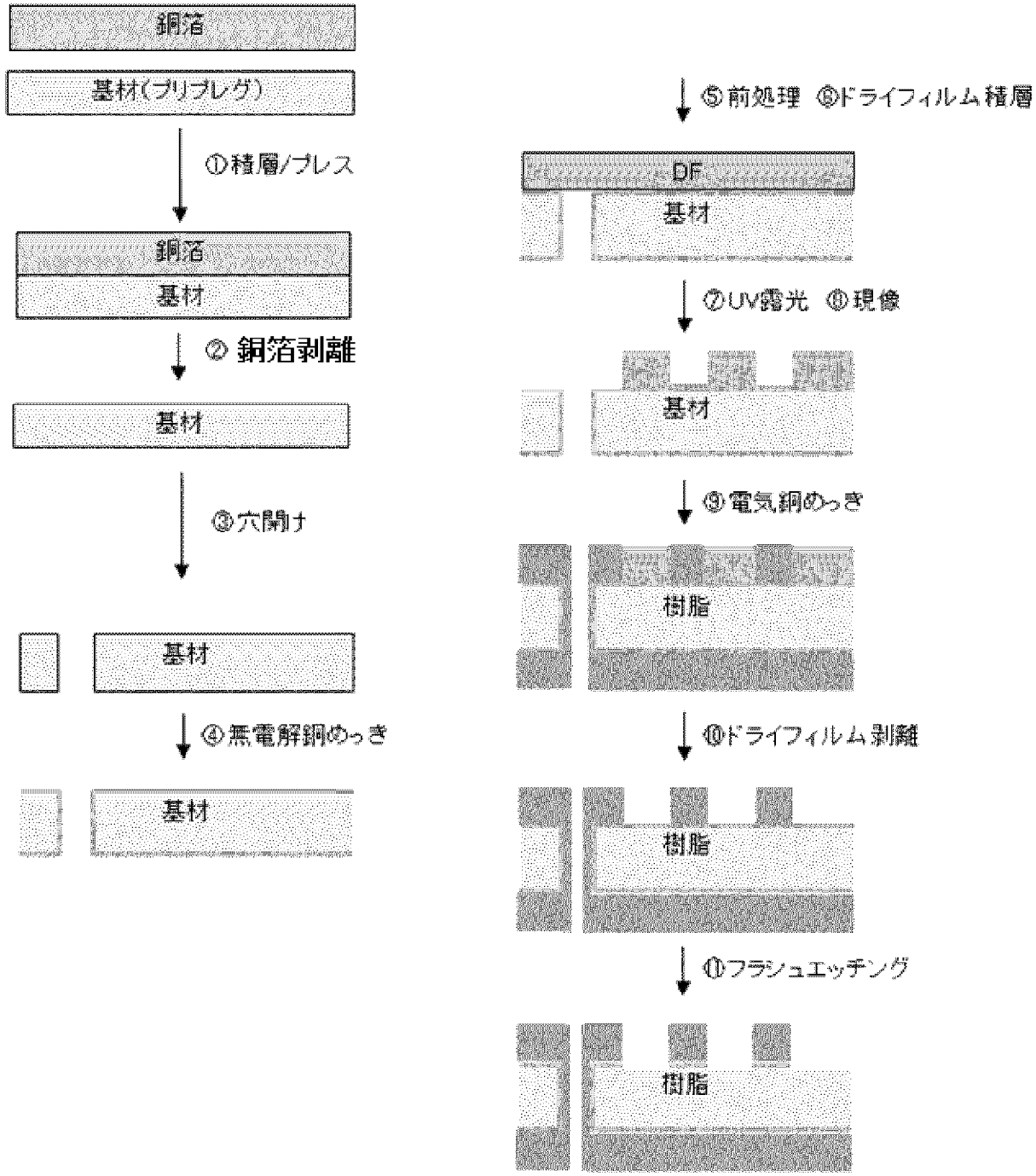
前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側にビルドアップ層を設ける工程と、

を備えたプリント配線板の製造方法。

[請求項22] 前記ビルドアップ層を構成する樹脂が、液晶ポリマーまたはポリテトラフルオロエチレンを含む請求項２１に記載のプリント配線板の製造方法。

WO 2017/051897 PCT/JP2016/078097

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/078097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D1/04(2006.01)i, *B32B15/04*(2006.01)i, *B32B15/08*(2006.01)i, *B32B15/20*(2006.01)i, *C23C26/00*(2006.01)i, *C25D7/06*(2006.01)i, *H05K3/38*(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)
C25D1/04, B32B15/04, B32B15/08, B32B15/20, C23C26/00, C25D7/06, H05K3/38

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-248323 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims; paragraphs [0009] to [0060]; examples 1, 3, 8, 9, 11, 12, 14 & JP 2010-13738 A & US 2005/0175826 A1 claims; paragraphs [0009] to [0151]; examples 1, 3, 8, 9, 11, 12, 14 & EP 1562413 A2 & KR 10-2006-0041689 A & CN 1657279 A & TW 200535259 A	1-7,14-22 8-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 October 2016 (31.10.16)	08 November 2016 (08.11.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/078097

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-103189 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims; paragraphs [0022] to [0034]; invention examples 1 to 12 & US 2006/0088723 A1 claims; paragraphs [0037] to [0056]; examples 1 to 12 & EP 1645662 A1 & KR 10-2006-0052031 A & CN 1770953 A	1-7,14-22 8-22
X Y	JP 2015-061756 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 02 April 2015 (02.04.2015), claims; paragraphs [0054] to [0059]; examples 1, 2, 9, 15, 17, 19, 23, 25 (Family: none)	1-7,14-22 8-22
X Y	JP 2015-061934 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 02 April 2015 (02.04.2015), claims; paragraphs [0063] to [0067]; examples 1, 2, 9, 15, 17, 19, 23, 25, 31 to 35 & CN 104427757 A & KR 10-2015-0021474 A & TW 201515533 A	1-7,14-22 8-22
X Y	WO 2013/187420 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; paragraphs [0035] to [0039]; examples 1, 2, 9, 15, 17, 19, 23 & JP 2014-148692 A & JP 2014-148747 A & CN 104364426 A & KR 10-2015-0024393 A & TW 201406228 A	1-7,14-22 8-22
X Y	WO 2013/047272 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; examples 1 to 5 & CN 103857833 A & KR 10-2014-0054435 A & TW 201330719 A	1-7,14-22 8-22
Y A	WO 2013/183607 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims; paragraphs [0033] to [0047]; examples 1 to 20 & CN 104334345 A & KR 10-2015-0024359 A & TW 201414365 A	8-22 1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/078097

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 6-047755 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 22 February 1994 (22.02.1994), claims; paragraphs [0005] to [0023] (Family: none)	8-22 1-7
Y A	WO 2014/024878 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims & TW 201427497 A	8-22 1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７８０９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D1/04(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, C25D7/06(2006.01)i, H05K3/38(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D1/04, B32B15/04, B32B15/08, B32B15/20, C23C26/00, C25D7/06, H05K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2005-248323 A（古河サーキットフォイル株式会社）2005.09.15, 特許請求の範囲、段落【０００９】－【００６０】、実施例１、３、８、９、１１、１２、１４ & JP 2010-13738 A & US 2005/0175826 A1, Claims, [0009]-[0151], Ex.1,3,8,9,11,12,14 & EP 1562413 A2 & KR 10-2006-0041689 A & CN 1657279 A & TW 200535259 A	1-7, 14-22 8-22

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３１．１０．２０１６	０８．１１．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　４８６４
内藤　康彰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

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
X Y	JP 2006-103189 A（古河サーキットフォイル株式会社）2006.04.20, 特許請求の範囲、段落【００２２】－【００３４】、本発明例１－１２ & US 2006/0088723 A1, Claims, [0037]-[0056], Ex.1-12 & EP 1645662 A1 & KR 10-2006-0052031 A & CN 1770953 A	1-7, 14-22 8-22
X Y	JP 2015-061756 A（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）2015.04.02, 特許請求の範囲、段落【００５４】－【００５９】、実施例１、２、９、１５、１７、１９、２３、２５（ファミリーなし）	1-7, 14-22 8-22
X Y	JP 2015-061934 A（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）2015.04.02, 特許請求の範囲、段落【００６３】－【００６７】、実施例１、２、９、１５、１７、１９、２３、２５、３１－３５ & CN 104427757 A & KR 10-2015-0021474 A & TW 201515533 A	1-7, 14-22 8-22
X Y	WO 2013/187420 A1（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）2013.12.19, 特許請求の範囲、段落【００３５】－【００３９】、実施例１、２、９、１５、１７、１９、２３ & JP 2014-148692 A & JP 2014-148747 A & CN 104364426 A & KR 10-2015-0024393 A & TW 201406228 A	1-7, 14-22 8-22
X Y	WO 2013/047272 A1（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）2013.04.04, 特許請求の範囲、実施例１－５ & CN 103857833 A & KR 10-2014-0054435 A & TW 201330719 A	1-7, 14-22 8-22
Y A	WO 2013/183607 A1（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）2013.12.12, 特許請求の範囲、段落【００３３】－【００４７】及び実施例１－２０ & CN 104334345 A & KR 10-2015-0024359 A & TW 201414365 A	8-22 1-7
Y A	JP 6-047755 A（松下電工株式会社）1994.02.22, 特許請求の範囲、段落【０００５】－【００２３】（ファミリーなし）	8-22 1-7
Y A	WO 2014/024878 A1（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）2014.02.13, 特許請求の範囲 & TW 201427497 A	8-22 1-7