

(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
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/128009 A1

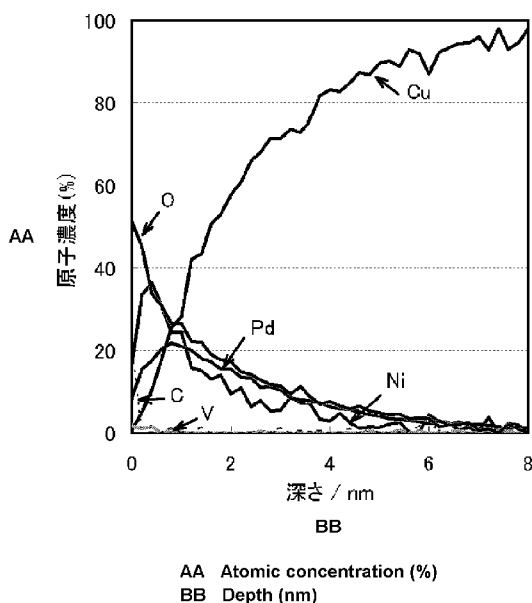
- (51) 国際特許分類:
H05K 1/09 (2006.01) B32B 15/04 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01) C23C 30/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055113
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-060937 2011 年 3 月 18 日(18.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社(JX Nippon Mining & Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 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 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP). 田中 幸一郎 (TANAKA, Koichiro) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町 1-1-2 J X 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 3 番 1 1 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, RS, 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 BOARDS, AND LAMINATE USING SAME

(54) 発明の名称: プリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層体

【図6】



(57) Abstract: Provided are: a copper foil for printed wiring boards, which enables circuits that are suitable for fine pitches and have a cross-sectional shape with small footings to be efficiently manufactured; and a laminate that uses the copper foil. The copper foil for printed wiring boards is provided with a copper foil substrate, and a covering layer that covers at least part of the surface of the copper foil substrate. The covering layer is composed of: a first layer comprising at least one of Pt, Pd and Au, which are laminated in order from the surface of the copper foil substrate; and a second layer comprising one or more types of metal among Ni, Co, Sn, Zn, Cu, and Cr. Au, Pt, Pd, Ni, Co, Sn, Zn, Cu, and Cr are present in the coating layer at coating amounts of 200 to 2000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, 200 to 2000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, 120 to 1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, 5 to 1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, 5 to 1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, 5 to 1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, 5 to 1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, 5 to 1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, and 5 to 80 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, respectively. The thickness of the coating layer is 3 to 25 nm. If the atomic concentration (%) of the at least one of Pt, Pd, and Au in the depth direction (x; unit: nm) obtained by XPS depth profiling from the surface is regarded as $f(x)$, the atomic concentration of the at least one metal among Ni, Co, Sn, Zn, Cu, and Cr is regarded as $g(x)$, and first maximum values for $f(x)$ and $g(x)$ in the interval [0, 15] are regarded as $f(F)$ and $g(G)$, respectively, $G \leq F$, $f(F) \geq 1\%$, and $g(G) \geq 1\%$ are satisfied.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ファインピッチ化に適した、裾引きが小さい断面形状の回路を良好な製造効率で製造可能なプリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層板を提供する。プリント配線板用銅箔は、銅箔基材と、該銅箔基材表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを備えたプリント配線板用銅箔であって、前記被覆層が、銅箔基材表面から順に積層した、Pt、Pd、及びAuの少なくともいずれか1種からなる第1の層及びNi、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上の金属からなる第2の層で構成され、前記被覆層には、Auが $200 \sim 2000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Ptが $200 \sim 2000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdが $120 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Niが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Coが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Snが $5 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Znが $5 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Cuが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Crが $5 \sim 80 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ の被覆量で存在し、前記被覆層の厚さが $3 \sim 25 \text{ nm}$ であり、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向 (x : 単位nm) のPt、Pd、及びAuのいずれか1種以上の原子濃度 (%) を $f(x)$ 、Ni、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上の金属の原子濃度を $g(x)$ とし、区間 $[0, 15]$ における $f(x)$ 、 $g(x)$ の第一の極大値をそれぞれ $f(F)$ 、 $g(G)$ とすると、 $G \leq F$ 、 $f(F) \geq 1\%$ 、 $g(G) \geq 1\%$ を満たす。

明 細 書

発明の名称：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銅張積層板とした後に、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絶縁基板との接着性やエッチング性が要求される。

[0004] ここでの接着性とは、形成された回路が絶縁基板から剥離しないことを言う。このため、銅箔または銅層の樹脂との接着面側には凹凸を形成する粗化处理や、必要に応じてさらにNiめっきやクロメート等の処理が施されるのが一般的である。または、表皮効果等の観点から、粗化处理を行わずにクロメート処理等を銅箔に直接施す方法も知られている（特許文献1）。

[0005] また、エッチング性とは回路間の絶縁部に表面処理由来の金属が残存しないこと、回路の裾引きが小さいことをいう。回路間の絶縁部に金属が残存していれば、回路間で短絡が起こってしまう。また、回路形成のエッチングでは、回路上面から下（絶縁基板側）に向かって、末広がりエッチングされ、回路の断面は台形になる。この台形の上底と下底との差（以下「裾引き」と呼ぶ）が小さければ、回路間のスペースを狭くでき、高密度配線基板が得

られる。裾引きが大きければ、回路間のスペースを狭くすると回路が短絡するので、高密度実装基板を製造することができない。

[0006] エッチングは銅箔または銅層の板厚方向及び平面方向の2方向に進行する。板厚方向のエッチング速度が平面方向のそれよりも低いので、回路断面は台形になる。このため、裾引きが小さい回路を得るためには、銅箔または銅層の厚みを薄くしてエッチング時間を短くすれば良い（特許文献2）。

[0007] 銅箔または銅層の他にもフォトレジストの厚みもエッチング時間に影響する。通常、FPC用途であれば厚みが $3\mu\text{m}$ 以上のドライフィルムレジストが用いられる。レジストが厚いと開口部にエッチング液が十分に供給されず、エッチングは銅箔または銅層の厚み方向よりも平面方向に進み、十分な幅を有する回路が形成できない。そこで、細線回路を形成する場合には、液体レジストが広く使用されている。液体レジストの厚みは $1\mu\text{m}$ 程度なので、ドライフィルムレジストを使用した場合よりも開口部にエッチング液が十分に供給される。

[0008] また、裾引きを小さくするために、銅箔のエッチング面側に銅よりもエッチング速度が遅い金属又はその合金層を形成する方法がある（特許文献3、4）。これらの候補金属はNi、Co等である。これらを銅箔または銅層のエッチング面に多量に付着させて形成した数 10nm の層で回路上部の横方向のエッチングが抑制され、裾引きが小さい回路が形成される。

[0009] プリント配線板の配線回路のファインピッチ化が進展に伴い、回路間隔も小さくなっていくので、回路の裾引きは小さくしなければならない。非特許文献1によれば、回路幅（L、単位は μm ）と回路間隔（S、単位は μm ）は年々狭まる傾向にあり、フレキシブルプリント配線板に関しては2012年には $L/S = 25/25$ に達するとのことである。配線回路のファインピッチ化に対応するためには、回路の裾引きを小さくするべく銅箔の厚みを薄くしなければならない。しかしながら、銅箔の厚みが薄くなると製造時の取り扱いが困難になるため、電解銅箔や圧延銅箔で対応できる配線パターンは $L/S = 25/25$ が限界と言われている。銅箔のエッチング面にNi、Co等の金

属層を形成しても、このような回路パターンに対応するのは困難であると予想される。

- [0010] ポリイミド等の樹脂フィルム上にニッケル合金等をスパッタリングで蒸着させることで導電性を付与し、その後銅めっきを施す方法（メタライジング法）は微細配線パターンを形成するのに適している。この方法はめっきで形成した銅層の厚さを容易に変えることが可能なため、配線回路のファインピッチ化に適した素材である。しかしながら、銅層を形成するめっきに時間を要するため、製造コストが高いという問題点がある。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2006-222185号公報
特許文献2：特開2000-269619号公報
特許文献3：特開平6-81172号公報
特許文献4：特開2002-176242号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：2009年度版 日本実装技術ロードマップ プリント配線板編

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 銅箔から回路を形成する方法（サブトラクティブ法）では、従来の厚みでは、銅箔の板厚方向のエッチングが完了するまでに平面方向のエッチングが進行し、裾引きが大きな断面形状の回路しか得ることができない。幅が狭くなった回路上面では電流が集中するので発熱し、場合によっては断線する可能性がある。また、ICチップを搭載するのが困難になると予想される。
- [0014] 回路断面の裾引きを小さくするためには、銅箔の厚みを薄くし、エッチング時間を短くすれば良い。しかしながら、銅箔が薄くなるほどCCL製造工程での取り扱いが困難になり、製品歩留まりに悪影響を与える。また、特許

文献2のように銅層が薄くなると、回路の断面積が減少するので、必要な導電量を確保できない可能性がある。

[0015] 銅箔のエッチング面にNi、Co層等を設ける技術は、今後進展すると予想される回路パターンの狭ピッチ化には対応できない可能性がある。また、先行技術ではこれらの金属は多量に付着させる必要がある。これらの金属層は強磁性を有するため、電子機器に悪影響を及ぼす可能性がある。従って、回路形成のエッチング、レジスト除去後に、ソフトエッチングでこれらの層を除去する必要がある、製造工程が増えてしまう。

[0016] また、銅箔または銅層のエッチング面にドライフィルムレジストを熱圧着させて物理的な密着力が得られる場合とは異なり、液体レジストはスピコート若しくはそれに準ずる方法でエッチング面に塗工される。一般的に液体レジストは銅との密着を想定しているので、エッチング面に施された表面処理との相性が良いとは限らず、レジストが容易に剥離する場合がある。液体レジストを用いる場合は前処理でエッチング面を粗し、物理的な密着力を確保する場合が多い。

[0017] そこで、本発明は、ファインピッチ化に適した、裾引きが小さい断面形状の回路を良好な製造効率で製造可能なプリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層板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

[0018] 従来、ファインピッチの回路をサブトラクティブ法で形成するためには銅箔の厚みを薄くする必要があった。また、裾引きが小さい断面形状の回路を形成するためには、銅箔のエッチング面に強磁性を有するNiやCoを多量に付着させ、数10nmの厚みの層を形成する必要があった。これに対し、本発明者らは鋭意検討の結果、微量の貴金属を銅箔のエッチング面に付着させた場合に、形成された回路の裾引きが小さくなることを見出した。これにより、銅箔の厚みが薄くなくても裾引きが小さい回路を形成することが可能となるため、高密度実装基板の形成が可能となる。さらに貴金属を異種金属で覆うことによって、液体レジストとの密着性が確保され、これにより、従

来行われていた前処理の工程が省略可能となるとともに、安定して微細配線パターンが形成できることを見出した。

[0019] 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、銅箔基材表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを備えたプリント配線板用銅箔であって、被覆層が、銅箔基材表面から順に積層した、Pt、Pd、及び、Auの少なくともいずれか1種からなる第1の層及びNi、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上の金属からなる第2の層で構成され、被覆層には、Auが $200 \sim 2000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Ptが $200 \sim 2000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdが $120 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Niが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Coが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Snが $5 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Znが $5 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Cuが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Crが $5 \sim 80 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ の被覆量で存在し、被覆層の厚さが $3 \sim 25 \text{nm}$ であり、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向（x：単位nm）のPt、Pd、及びAuのいずれか1種以上の原子濃度（%）を $f(x)$ 、Ni、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上の金属の原子濃度を $g(x)$ とし、区間 $[0, 15]$ における $f(x)$ 、 $g(x)$ の第一の極大値をそれぞれ $f(F)$ 、 $g(G)$ とすると、 $G \leq F$ 、 $f(F) \geq 1\%$ 、 $g(G) \geq 1\%$ を満たすプリント配線板用銅箔である。

[0020] 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、 $f(F) \geq 5\%$ 、 $g(G) \geq 5\%$ を満たす。

[0021] 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、Auが $400 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Ptが $400 \sim 1050 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdが $240 \sim 600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ の被覆量で存在する。

[0022] 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、Ni、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上の金属が、Ni合金で構成され、Ni合金がNi-V、Ni-Sn、Ni-Cu、Ni-Zn、Ni-Mn及びNi-Cu-Znのいずれかで、 $g(x)$ がNiの原子濃度である。

[0023] 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、Ni合金が、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のVからなるNi-V合金、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のSnからなるNi-Sn合金、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNiを含むNi-Cu合金、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のZnからなるNi-Zn合金、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のMnからなるNi-Mn合金、被覆量が $5 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のZnを含むNi-Zn-Cu合金である。

[0024] 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、最表層に、クロム層若しくはクロメート層、及び／又は、シラン処理層で構成された防錆処理層が形成されている。

[0025] 本発明は、別の一側面において、本発明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、銅箔の被覆層をエッチング面として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。

[0026] 本発明は、更に別の一側面において、本発明の銅箔と樹脂基板との積層体である。

[0027] 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の被覆層を備えた積層体である。

[0028] 本発明に係る積層体の一実施形態においては、樹脂基板がポリイミド基板である。

[0029] 本発明は、更に別の一側面において、本発明の積層体を材料としたプリント配線板である。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、ファインピッチ化に適した、裾引きが小さい断面形状の

回路を良好な製造効率で製造可能なプリント配線板用銅箔及びそれを用いた積層板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]銅箔基材上の島状に形成された被覆層の例（TEM像）である。

[図2]銅箔基材上の島状に形成された被覆層の例（TEM像）である。

[図3]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（EF）の計算方法の概略である。

[図4]健全部（レジストと銅基材が剥離していない部分）を示す写真である。

[図5]異常部（レジストと銅基材が一部剥離している部分）を示す写真である。

[図6]実施例28のスパッタ後のXPSによるデプスプロファイルである。

発明を実施するための形態

[0032] （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Sn入り銅、Ag入り銅、Cr、Zr又はMg等を添加した銅合金、Ni及びSi等を添加したコルソン系銅合金のような銅合金も使用可能である。なお、本明細書において用語「銅箔」を単独で用いたときには銅合金箔も含むものとする。

[0033] 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

μm程度である。

[0034] 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μm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。

[0035] (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、銅箔基材表面から順に積層した、Pt、Pd、及び、Auの少なくともいずれか1種からなる層及び前記3種以外の1種以上の金属からなる層で構成されている。Pt、Pd、及び、Au以外の金属としては、Ni、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上を挙げることができる。また、Pt、Pd、及び、Au以外の金属としては、Ni-V、Ni-Sn、Ni-Cu、Ni-Zn、Ni-Mn及びNi-Cu-Zn等のNi合金を用いてもよい。このように、微量の貴金属を銅箔のエッチング面に付着させると、形成された回路の裾引きが小さくなる。これにより、銅箔の厚みが薄くなくても裾引きが小さい回路を形成することが可能となるため、高密度実装基板の形成が可能となる。さらに貴金属を異種金属で覆うことによって、液体レジストとの密着性が確保され、これにより、従来行われていた前処理の工程が省略可能となるとともに、安定して微細配線パターンが形成できる。被覆層の厚さは3～25nm、好ましくは5～15nmである。被覆層の厚さが3nm未満ではレジスト剥離耐性が劣化し、25nm超では初期エッチング性が劣化する。

[0036] 銅箔基材への被覆層の形成方法として、リール・ツー・リール方式等の連続搬送方式で銅箔基材を搬送しながらプラズマ中でスパッタリングを行うことで被覆層を形成する方法がある。このような方法では、スパッタリングに

より銅箔基材表面に到達した金属粒子が当該表面で拡散できる時間が短く、金属粒子の付着量が少ない場合、形成された層が島状になり、それが小さければエッチング性に悪影響を与える。このため、被覆層が島状に形成されている場合は、その断面を透過型電子顕微鏡によって観察した時に、貴金属層の一部または全部が1 nm以上の長軸径を有するのが好ましい。ここで、「長軸径」とは、当該島状部分の最も長い径を示す。参考に、銅箔基材上の島状に形成された被覆層の例（TEM像）を、図1及び2に示す。

また、被覆の形態は銅箔側の酸化の状態、前処理の影響を受け、銅箔表面が清浄されていれば、「島状」ではなく、「層状」に被覆される。さらに、被覆量を増やすことによっても「層状」に被覆される。本発明の被覆層は、このように島状であっても層状であってもよい。

[0037] (2) 被覆層の同定

被覆層の同定はXPS、若しくはAES等表面分析装置にて表層からアルゴンスパッタし、深さ方向の化学分析を行い、夫々の検出ピークの存在によって同定することができる。

[0038] (3) 被覆層表面の原子濃度

本発明に係る被覆層は、XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向（ x ：単位nm）のPt、Pd及びAuのいずれか1種以上の原子濃度（%）を $f(x)$ とし、前記3種以外の1種以上の金属の原子濃度を $g(x)$ とすると、区間 $[0, 15]$ における $f(x)$ 、 $g(x)$ の第一の極大値をそれぞれ $f(F)$ 、 $g(G)$ とすると、 $G \leq F$ 、 $f(F) \geq 1\%$ 、 $g(G) \geq 1\%$ を満たす。 $f(F)$ が1%未満では、矩形の回路パターンの形成が困難となる。また、 $g(G)$ が1%未満では、エッチング面のレジストとの密着力が不良となるおそれがある。また、 $f(F) \geq 5\%$ 、 $g(G) \geq 5\%$ であるのが好ましい。また、Pt、Pd及びAu以外の1種以上の金属からなる層がNi合金で構成されている場合、 $g(G)$ はNiの原子濃度を示す。「第一の極大値」とは、被覆層表面から深さ方向へ向かって観察したときに、初めに存在する極大値を示す。

[0039] (4) 付着量

被覆層がP tで構成されている場合は、P tの付着量が200～2000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、400～1050 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのがより好ましい。被覆層がP dで構成されている場合は、P dの付着量が120～1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、240～600 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのがより好ましい。被覆層がA uで構成されている場合は、A uの付着量が200～2000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、400～1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのがより好ましい。被覆層のP tの付着量が200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、被覆層のP dの付着量が120 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、及び、被覆層のA uの付着量が200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であると、それぞれ効果が十分でない。一方、被覆層のP tの付着量が2000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、被覆層のP dの付着量が1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、及び、被覆層のA uの付着量が2000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 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。

[0040] また、P t、P d、及び、A u以外の金属がN i、C o、S n、Z n、C u及びC rの何れか1種以上で構成されている場合、N iが5～1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは30～1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは70～500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、またはC oが5～1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは30～1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは70～500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、またはS nが5～1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは30～1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは60～800 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、またはZ nが5～1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、好ましくは30～1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは60～800 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、またはC uが5～1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、またはC rが5～800 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の被覆量で存在するのが好ましい。被覆層のN iの付着量が5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、被覆層のC oの付着量が5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、被覆層のS nの付着量が5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、被覆層のZ nの付着量が5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、被覆層のC uの付着量が5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満、被覆層のC rの付着量が5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であると、それぞれ効果が十分でない。一方、被覆層のN iの付着量が1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、被覆層のC oの付着量が1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、被覆層のS nの付着量が1200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、被覆層のZ nの付着量が12

$00\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、被覆層のCuの付着量が $1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、被覆層のCrの付着量が $80\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 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。

[0041] また、Ni合金は、被覆量が $5\sim1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5\sim500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のVからなるNi-V合金、被覆量が $5\sim1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5\sim500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のSnからなるNi-Sn合金、被覆量が $5\sim1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNiを含むNi-Cu合金、被覆量が $5\sim1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5\sim500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のZnからなるNi-Zn合金、被覆量が $5\sim1500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5\sim500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のMnからなるNi-Mn合金、被覆量が $5\sim1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5\sim500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のZnを含むNi-Zn-Cu合金で形成してもよい。各金属元素の被覆量が上記範囲未満であれば、それぞれ効果が十分でない。一方、各金属元素の被覆量が上記範囲を超えれば、それぞれ初期エッチング性に悪影響を及ぼす。

[0042] また、銅箔基材と被覆層との間には、初期エッチング性に悪影響を及ぼさない限り、耐加熱変色性の観点から下地層を設けてもよい。下地層としてはニッケル、ニッケル合金、コバルト、銀、マンガンが好ましい。下地層を設ける方法は乾式、湿式法いずれでも良い。

[0043] 被覆層上の最表層には、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、シラン処理層で構成された防錆処理層を形成することができる。また、被覆層と銅箔との間に、さらに加熱処理による酸化を抑制するため、耐酸化性を有する下地層を形成してもよい。

[0044] (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、被覆層により被覆する。具体的には、スパッタリング法によって、銅箔のエッチング面側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種以上からなる層及び前記3種以外の1種以上の

金属からなる層を形成する。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。

[0045] (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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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する。このとき、積層体の被覆層表面には、Pt、Pd、及び、Auの3種以外の1種以上の金属からなる層が形成されているため、液体レジストとの密着性が良好となり、あらかじめ被覆層表面の前処理を行う必要がない。

続いて、レジストパターンの開口部に露出した被覆層を、試薬を用いて除去する。当該試薬としては、塩酸、硫酸又は硝酸を主成分とするものを用いるのが、入手しやすさ等の理由から好ましい。貴金属層は非常に薄いため、製造時の熱履歴で銅箔基材の銅と適度に拡散し合っており、この拡散によって最表層近傍にまで達した銅原子が大气又はレジストの乾燥工程の加熱で酸化され、酸化銅が生成する。拡散により形成された貴金属/銅の合金層中におけるこの酸化銅は酸で容易に溶解するため、同時に貴金属も除去される。よって耐腐食性がある貴金属層であっても、レジストパターンの開口部に露出した部分から容易に除去することが可能となる。

次に、積層体をエッチング液に浸漬する。このとき、エッチングを抑制する白金、パラジウム、及び、金のいずれか1種以上を含む被覆層は、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、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、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。

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。

[0051] (プリント配線板の銅箔表面の回路形状)

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、回路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、回路のピッチが広がってしまう。また、傾斜角 θ は、通常、各回路及び回路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。また、エッチングファクターとしては、回路のピッチが $50 \mu\text{m}$ 以下であるとき、1.5以上であるのが好ましく、2.5以上であるのが更に好ましい。

実施例

[0052] 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。

[0053] (例1：実施例1～79)

(銅箔への被覆層の形成)

実施例 1 ～ 79 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。圧延銅箔の表面粗さ（ R_z ）は $0.10\ \mu\text{m}$ であった。

[0054] 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、下記の各種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、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： $0.2\ \text{Pa}$

- ・逆スパッタ電力： $100\ \text{W}$

- ・スパッタリング電力： $50\ \text{W}$

- ・ターゲット：エッチング面用

Au、Pd、Pt、Ni、Co、Sn、Zn、Cu、Cr（3N）

Ni-7wt%V、Ni-20wt%Sn、Ni-25wt%Zn、

Ni-20wt%Mn、Ni-50wt%Cu、

Ni-64wt%Cu-18wt%Zn

- ・ターゲット：接着面用

Ni、Cr（3N）

- ・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。

[0055] 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 $7\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力、 160°C で 40

分間の加熱プレスで積層させた。

[0056] <付着量の測定>

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。これ以外の元素の定量はサンプルをHNO₃（2重量%）とHCl（5重量%）と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・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。

また、Cu、Cu-Ni合金をターゲットとした場合のCu及びNiの付着量は、同じ条件でTi箔上に成膜した場合の分析値を用いた。

[0057] <XPSによる測定>

被覆層のデプスプロファイルを作成した際のXPSの稼働条件を以下に示す。

- ・装置：XPS測定装置（アルバックファイ社、型式5600MC）
- ・到達真空度： $3.8 \times 10^{-7} \text{Pa}$
- ・X線：単色AlK α または非単色MgK α 、エックス線出力300W、検出面積800 $\mu\text{m}\phi$ 、試料と検出器のなす角度45°
- ・イオン線：イオン種Ar⁺、加速電圧3kV、掃引面積3mm×3mm、スパッタリングレート2.0nm/min（SiO₂換算）

[0058] <透過型電子顕微鏡による測定（1）>

透過型電子顕微鏡によって、被覆後、被覆層の断面において、特性X線でマッピングしたときに観察される表面処理層の合計厚みを測定した。

- ・装置：STEM（日立製作所社、型式HD-2000STEM）
- ・加速電圧：200kV
- ・倍率：2000000倍

[0059] <透過型電子顕微鏡による測定（2）>

透過型電子顕微鏡によって、被覆後、被覆層の断面において、貴金属層中の島状又は層状部分を観察し、島状部分についてはその長軸径を測定した。

測定長は1000nmとした。島状部分の長軸径が0.5nm未満の貴金属粒子は装置の分解能上判定が困難であったから、長軸径が0.5nmを超える貴金属粒子を調査対象とした。

- ・装置：STEM（日立製作所社、型式HD-2000STEM）
- ・加速電圧：200kV
- ・倍率：100000倍

[0060] （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（100g/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、スピコート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1μm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。

[0061] <エッチング条件（塩化第二鉄、塩化第二銅系）>

- ・塩化第二鉄水溶液：（ FeCl_3 3.2mol/L、 HCl 1.0mol/L）
- ・塩化第二銅水溶液：（ CuCl_2 2.0mol/L、 HCl 2.3mol/L）
- ・液温：50℃
- ・スプレー圧：0.25MPa
（40μmピッチ回路形成）
- ・レジストL/S=35μm/5μm
- ・仕上がり回路ボトム（底部）またはトップ（上部）幅：20μm
- ・回路上方から観察して確認できる方

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

[0062] <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3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。

[0063] <耐レジスト剥離性評価>

ここで、図4及び5に、エッチング後のアルカリでレジストを剥離していない回路上部からの写真を示す。このうち、図4は健全部（レジストと銅基材が剥離していない部分）を示し、図5は異常部（レジストと銅基材が一部剥離している部分）を示す。レジストが基材と十分に密着していれば、図4のように金属光沢がレジスト越しに確認できるうえ、回路が直線であることが確認できる。一方、レジストと基材がエッチング中に剥離してしまうと、図5の点線で囲まれた部分のようにレジスト越しに金属光沢は確認できず、さらに健全部と比べるとこの部分は回路の直線性が劣っている。このため、本実施例における耐レジスト剥離性評価では、レジストパターン ($L/S = 35\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ 、10本) 中に図5のようなレジスト剥離が5箇所までなら◎、6～15箇所までなら○、16～25箇所までなら△、26箇所以上は×とした。

[0064] (例2: 実施例80～82)

銅層厚み $12\mu\text{m}$ のメタライジングCCL (日鉱金属製マキナス、銅層側

Ra 0.01 μm 、タイコート層の金属付着量Ni 1780 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Cr 360 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$) に例1の手順でPd、Ni-V合金を蒸着させ、エッチング性を評価した。

[0065] (例3 : 比較例1)

例1の手順でエッチング面に表面処理を行わない積層体を作製した後に回路を形成し、評価した。

[0066] (例4 : 比較例2～3)

例1と同様の手順で回路を作製し、評価した。

[0067] (例5 : 比較例3)

絶縁基板との接着面に粗化处理、特開2002-176242号公報に従い、エッチング面にNiめっきを施した厚さ12 μm の圧延銅箔を用意した。これらを例1の手順でエッチングした。

[0068] (例6 : 比較例3)

例2の手順でメタライジングCCLにPd、Ni-V合金を蒸着させ、エッチング性を評価した。

例1～6の各測定結果を表1～8に示す。

[0069]

[表1]

実施 例 No.	銅箔 厚さ (μm)	第1層付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)			第2層付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)							
		Au	Pt	Pd	Ni	Co	V	Sn	Zn	Mn	Cu	Cr
1	12	203	—	—	92	—	—	—	—	—	—	—
2		433	—	—	83	—	—	—	—	—	—	—
3		886	—	—	47	—	—	—	—	—	—	—
4		1901	—	—	58	—	—	—	—	—	—	—
5		—	204	—	85	—	—	—	—	—	—	—
6		—	428	—	86	—	—	—	—	—	—	—
7		—	902	—	43	—	—	—	—	—	—	—
8		—	1910	—	63	—	—	—	—	—	—	—
9		—	—	123	92	—	—	—	—	—	—	—
10		—	—	261	85	—	—	—	—	—	—	—
11		—	—	259	9	—	—	—	—	—	—	—
12		—	—	248	39	—	—	—	—	—	—	—
13		—	—	250	468	—	—	—	—	—	—	—
14		—	—	252	1322	—	—	—	—	—	—	—
15		—	—	548	41	—	—	—	—	—	—	—
16		—	—	1139	72	—	—	—	—	—	—	—
17		—	—	267	—	10	—	—	—	—	—	—
18		—	—	255	—	37	—	—	—	—	—	—
19		—	—	281	—	88	—	—	—	—	—	—
20		—	—	259	—	458	—	—	—	—	—	—
21		—	—	275	—	1428	—	—	—	—	—	—
22		—	—	271	—	—	—	—	9	—	—	—
23		—	—	264	—	—	—	—	39	—	—	—
24		—	—	273	—	—	—	—	76	—	—	—
25		—	—	258	—	—	—	—	728	—	—	—
26		—	—	277	—	—	—	—	1093	—	—	—

[0070]

[表2]

実施 例 No.	銅箔 厚さ (μm)	第1層付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)			第2層付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)							
		Au	Pt	Pd	Ni	Co	V	Sn	Zn	Mn	Cu	Cr
27	12	—	—	269	—	—	—	9	—	—	—	—
28		—	—	255	—	—	—	37	—	—	—	—
29		—	—	273	—	—	—	71	—	—	—	—
30		—	—	263	—	—	—	722	—	—	—	—
31		—	—	276	—	—	—	1104	—	—	—	—
32		—	—	281	—	—	—	—	—	—	—	9
33		—	—	284	—	—	—	—	—	—	—	31
34		—	—	274	—	—	—	—	—	—	—	62
35		—	—	284	—	—	—	—	—	—	7	—
36		—	—	279	—	—	—	—	—	—	84	—
37		—	—	281	—	—	—	—	—	—	1301	—
38		—	—	371	11	—	5	—	—	—	—	—
39		—	—	374	87	—	13	—	—	—	—	—
40		—	—	367	1323	—	438	—	—	—	—	—
41		—	—	380	8	—	—	6	—	—	—	—
42		—	—	372	89	—	—	15	—	—	—	—
43		—	—	366	1343	—	—	393	—	—	—	—
44		—	—	360	8	—	—	—	5	—	—	—
45		—	—	373	94	—	—	—	32	—	—	—
46		—	—	367	1293	—	—	—	418	—	—	—
47		—	—	383	8	—	—	—	—	—	9	—
48		—	—	366	122	—	—	—	—	—	135	—
49		—	—	359	1243	—	—	—	—	—	1291	—
50		—	—	368	9	—	—	—	—	6	—	—
51		—	—	380	87	—	—	—	—	21	—	—
52		—	—	377	1335	—	—	—	—	467	—	—
53		—	—	375	14	—	—	—	5	—	27	—
54		—	—	370	120	—	—	—	42	—	197	—
55		—	—	373	856	—	—	—	388	—	1466	—

[0071]

[表3]

実施 例 No.	銅箔 厚さ (μm)	第1層付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)			第2層付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)							
		Au	Pt	Pd	Ni	Co	V	Sn	Zn	Mn	Cu	Cr
56	12	418	—	—	88	—	—	—	—	—	—	—
57		431	—	—	—	—	—	—	88	—	—	—
58		428	—	—	—	89	—	—	—	—	—	—
59		417	—	—	—	—	—	79	—	—	—	—
60		432	—	—	85	—	14	—	—	—	—	—
61		429	—	—	80	—	—	19	—	—	—	—
62		424	—	—	89	—	—	—	24	—	—	—
63		435	—	—	119	—	—	—	—	—	122	—
64		431	—	—	81	—	—	—	—	21	—	—
65		429	—	—	117	—	—	—	39	—	197	—
66		422	—	—	—	—	—	—	—	—	68	—
67		419	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32
68		—	409	—	84	—	—	—	—	—	—	—
69		—	418	—	—	—	—	—	92	—	—	—
70		—	428	—	—	83	—	—	—	—	—	—
71		—	433	—	—	—	—	82	—	—	—	—
72		—	424	—	82	—	11	—	—	—	—	—
73		—	421	—	82	—	—	20	—	—	—	—
74		—	415	—	82	—	—	—	21	—	—	—
75		—	435	—	150	—	—	—	—	—	163	—
76		—	421	—	79	—	—	—	—	19	—	—
77		—	451	—	101	—	—	—	32	—	177	—
78		—	434	—	—	—	—	—	—	—	65	—
79		—	415	—	—	—	—	—	—	—	—	28
80		—	—	128	87	—	18	—	—	—	—	—
81		—	—	189	83	—	17	—	—	—	—	—
82		—	—	503	88	—	19	—	—	—	—	—

[0072]

[表4]

実施 例 No.	被覆 層厚 (nm)	被覆 層の 形態	XPS						40μmピッチ							
			g(x)			f(x)			塩化第二鉄エッチング				塩化第二銅エッチング			
			g(x)	G (nm)	g(G) (%)	f(x)	F (nm)	f(F) (%)	EF		傾斜 角 (°)	レジ スト 剥離	EF		傾斜 角 (°)	レジ スト 剥離
									平 均 値	偏 差			平 均 値	偏 差		
1	3.7	層状	Ni	0.3	39	Au	3.2	41	3.5	0.1	74	⊙	3.5	0.1	74	⊙
2	6.8			0.3	38		3.7	43	6.1	0.3	81	⊙	6.2	0.2	81	⊙
3	12			0.4	30		4.1	51	6.4	0.8	81	○	6.3	0.6	81	○
4	24			0.4	30		13	64	7.8	1.2	83	○	8.2	1.1	83	○
5	4.0		Ni	0.4	40	Pt	2.7	38	3.5	0.1	74	⊙	3.5	0.1	74	⊙
6	6.1			0.3	36		3.3	40	6.6	0.3	81	⊙	6.6	0.3	81	⊙
7	13			0.3	28		4.4	47	7.0	0.8	82	○	7.3	0.7	82	○
8	24			0.4	32		12	63	7.5	1.4	82	○	8.0	1.2	83	○
9	4.1		Ni	0.3	41	Pd	1.6	36	3.7	0.1	75	⊙	3.7	0.1	75	⊙
10	6.9			0.4	41		3.3	45	6.4	0.3	81	⊙	7.0	0.2	82	⊙
11	5.4			0.3	6		2.9	46	5.9	0.2	80	△	6.5	0.2	81	△
12	5.2			0.3	32		3.1	42	6.0	0.3	81	○	6.2	0.3	81	○
13	13			0.4	55		4.1	45	6.8	0.2	82	⊙	7.1	0.3	82	⊙
14	23			5.9	87		11	42	6.2	1.0	81	⊙	6.5	1.1	81	⊙
15	12			0.4	31		4.1	56	6.1	0.9	81	○	6.4	0.8	81	○
16	24			0.4	31		13	64	7.6	1.2	83	○	8.1	1.3	83	○
17	5.6		Co	0.3	3	Pd	2.9	41	6.2	0.3	81	△	6.6	0.3	81	△
18	6.3			0.3	33		3.2	43	6.1	0.2	81	○	6.1	0.3	81	○
19	7.5			0.4	43		3.1	43	6.5	0.3	81	⊙	7.1	0.2	82	⊙
20	12			0.3	52		4.0	43	6.9	0.3	82	⊙	7.2	0.4	82	⊙
21	24			6.1	74		11	44	4.7	1.0	78	⊙	5.1	1.1	79	⊙
22	5.6		Zn	0.2	3	Pd	3.0	37	6.1	0.2	81	△	6.5	0.2	81	△
23	6.2			0.2	31		3.3	42	6.1	0.2	81	○	6.5	0.3	81	○
24	7.1			0.3	39		3.2	42	6.4	0.3	81	⊙	6.9	0.2	82	⊙
25	18			0.3	53		4.2	41	6.3	0.3	81	⊙	7.0	0.4	82	⊙
26	24			8.5	77		12	44	4.8	1.1	78	⊙	5.5	1.1	80	⊙

「被覆層の形態」においては、層状であれば「層状」と記載されており、
島状であればその長軸径×(nm)とともに「島状(×nm)」と記載されている。

[0073]

[表5]

実施例 No.	被覆 層厚 (nm)	被覆 層の 形態	XPS						40 μ mピッチ							
			g(x)			f(x)			塩化第二鉄エッチング				塩化第二銅エッチング			
			g(x)	G (nm)	g(G) (%)	f(x)	F (nm)	f(F) (%)	EF		傾 斜 角 (°)	レジ スト 剥離	EF		傾 斜 角 (°)	レジ スト 剥離
									平均 値	偏 差			平均 値	偏 差		
27	5.6	層状	Sn	0.2	3	Pd	2.8	35	6.3	0.1	81	△	7.0	0.1	82	△
28	6			0.3	32		3.0	42	6.4	0.2	81	○	7.0	0.2	82	○
29	6.2			0.4	42		3.1	43	6.5	0.2	81	◎	7.2	0.1	82	◎
30	7.1			0.3	49		4.1	41	6.7	0.3	82	◎	7.1	0.4	82	◎
31	23			7.1	69		11	41	4.9	1.0	79	◎	5.2	1.1	79	◎
32	5.9		Cr	0.3	3	Pd	1.4	34	6.3	0.1	81	△	6.7	0.1	82	△
33	5.9			0.4	40		1.5	35	6.4	0.4	81	◎	7.2	0.2	82	◎
34	5.7			0.8	58		1.7	36	5.8	0.9	80	◎	5.9	0.7	80	◎
35	5.9		Cu	0.3	3	Pd	1.3	35	6.1	0.2	81	△	6.4	0.1	81	△
36	5.8			0.4	40		2.7	37	6.3	0.3	81	◎	7.0	0.1	82	◎
37	5.9			5.1	58		10	38	4.3	0.4	77	◎	4.8	0.2	78	◎
38	7.7		Ni	0.3	4	Pd	2.8	38	6.2	0.1	81	△	6.8	0.1	82	△
39	9.4			0.4	40		3.1	43	7.1	0.2	82	◎	7.6	0.2	83	◎
40	24			6.3	65		10	45	5.0	1.0	79	◎	5.4	1.1	80	◎
41	7.9			0.3	4		2.8	37	6.1	0.1	81	△	6.6	0.1	81	△
42	9.6			0.4	39		3.2	38	6.3	0.2	81	◎	7.2	0.1	82	◎
43	24			7.1	70		12	42	5.2	1.0	79	◎	5.6	1.2	80	◎
44	7.5			0.2	4		2.5	36	6.2	0.2	81	△	6.8	0.1	82	△
45	8.9			0.4	42		2.9	38	6.5	0.2	81	◎	7.4	0.1	82	◎
46	25			7.2	61		12	42	5.0	1.1	79	◎	5.3	1.2	79	◎
47	8			0.4	4		2.5	32	6.1	0.2	81	△	6.4	0.2	81	△
48	10			0.3	11		3.2	35	6.2	0.3	81	◎	7.0	0.2	82	◎
49	25			6.0	41		12	39	4.7	1.1	78	◎	5.0	1.2	79	◎
50	7.7			0.4	4		2.4	33	5.9	0.3	80	△	6.3	0.2	81	△
51	9.5			0.4	38		2.8	37	6.2	0.3	81	◎	6.7	0.3	82	◎
52	24			6.4	62		3.3	46	4.9	1.0	79	◎	5.2	1.1	79	◎
53	7.8			0.4	4		2.5	37	6.0	0.2	81	△	6.4	0.1	81	△
54	9.8			0.3	12		2.7	39	6.4	0.2	81	◎	6.9	0.2	82	◎
55	25			6.8	34		13	44	4.6	0.8	78	◎	4.9	0.9	79	◎

「被覆層の形態」においては、層状であれば「層状」と記載されており、
島状であればその長軸径 $\times$ (nm)とともに「島状($\times$ nm)」と記載されている。

[0074]

[表6]

実施例 No.	被覆 層厚 (nm)	被覆 層の 形態	XPS						40 μ mピッチ							
			g(x)			f(x)			塩化第二鉄エッチング				塩化第二銅エッチング			
			g(x)	G (nm)	g(G) (%)	f(x)	F (nm)	f(F) (%)	EF		傾斜 角 (°)	レジ スト 剥 離	EF		傾斜 角 (°)	レジ スト 剥 離
									平 均 値	偏 差			平 均 値	偏 差		
56	6.7	層状	Ni	0.4	40	Au	3.3	45	6.0	0.2	81	◎	6.3	0.1	81	◎
57	6.0		Zn	0.3	41		3.1	43	6.3	0.2	81	◎	7.0	0.1	82	◎
58	6.8		Co	0.3	40		3.0	41	6.3	0.3	81	◎	6.5	0.2	81	◎
59	6.4		Sn	0.2	38		2.8	43	6.5	0.2	81	◎	6.9	0.1	82	◎
60	6.7		Ni	0.3	39		2.9	42	6.8	0.2	82	◎	7.0	0.2	82	◎
61	6.4			0.4	36		3.2	41	6.3	0.2	81	◎	6.7	0.1	82	◎
62	6.6			0.3	42		2.9	38	6.4	0.3	81	◎	6.7	0.2	82	◎
63	6.5			0.3	11		3.3	45	6.2	0.3	81	◎	6.8	0.3	82	◎
64	6.5			0.4	38		3.2	46	6.3	0.2	81	◎	6.7	0.2	82	◎
65	6.8			0.3	12		3.3	44	6.3	0.2	81	◎	6.6	0.2	81	◎
66	5.3		Cu	0.4	38	Pt	2.9	38	6.1	0.1	81	◎	6.6	0.2	81	◎
67	5.2		Cr	0.4	33		1.5	34	6.1	0.4	81	◎	6.5	0.3	81	◎
68	6.6		Ni	0.3	42		3.1	42	6.1	0.3	81	◎	6.4	0.2	81	◎
69	6.1		Zn	0.3	27		3.2	44	6.2	0.3	81	◎	6.6	0.2	81	◎
70	6.7		Co	0.4	39		3.0	41	6.2	0.2	81	◎	6.6	0.1	81	◎
71	6.5		Sn	0.3	41		3.0	43	6.4	0.2	81	◎	6.7	0.1	82	◎
72	6.6		Ni	0.3	38		3.1	44	7.1	0.3	82	◎	7.4	0.2	82	◎
73	6.6			0.3	38		3.0	39	6.3	0.2	81	◎	6.6	0.1	81	◎
74	6.8			0.3	40		3.1	38	6.0	0.3	81	◎	6.4	0.2	81	◎
75	6.7			0.3	12		3.2	43	6.1	0.3	81	◎	6.3	0.2	81	◎
76	6.3			0.4	36		3.2	43	6.2	0.2	81	◎	6.4	0.1	81	◎
77	7.0			0.3	11		3.3	44	6.1	0.2	81	◎	6.5	0.1	81	◎
78	5.4		Cu	0.4	39		2.9	38	6.3	0.3	81	◎	6.7	0.2	82	◎
79	5.2		Cr	0.4	34		1.5	34	6.1	0.4	81	◎	6.5	0.3	81	◎
80	島状(4nm)	層状	Ni	0.3	41	Pd	1.8	36	3.6	0.1	75	△	3.8	0.1	75	△
81	島状(11nm)			0.4	39		3.7	44	5.3	0.3	79	○	5.8	0.2	80	○
82	9.3			0.3	38		4.0	53	6.1	0.9	81	◎	6.4	0.8	81	◎

「被覆層の形態」においては、層状であれば「層状」と記載されており、
島状であればその長軸径×(nm)とともに「島状(×nm)」と記載されている。

[0075]

[表7]

比較 例 No.	銅箔 厚さ (μm)	第1層付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)			第2層付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)							
		Au	Pt	Pd	Ni	Co	V	Sn	Zn	Mn	Cu	Cr
1	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2		202	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3		—	203	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4		—	—	122	—	—	—	—	—	—	—	—
5		2201	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6		—	2179	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7		—	—	1313	—	—	—	—	—	—	—	—
8		—	—	253	4	—	—	—	—	—	—	—
9		—	—	437	1733	—	—	—	—	—	—	—
10		—	—	242	—	4	—	—	—	—	—	—
11		—	—	449	—	1693	—	—	—	—	—	—
12		—	—	244	—	—	—	3	—	—	—	—
13		—	—	419	—	—	—	1437	—	—	—	—
14		—	—	247	—	—	—	—	4	—	—	—
15		—	—	432	—	—	—	—	1377	—	—	—
16		—	—	245	—	—	—	—	—	—	4	—
17		—	—	455	—	—	—	—	—	—	1832	—
18		—	—	248	—	—	—	—	—	—	—	2
19		—	—	427	—	—	—	—	—	—	—	98
20		—	—	241	4	—	2	—	—	—	—	—
21		—	—	455	1774	—	643	—	—	—	—	—
22		—	—	243	3	—	—	2	—	—	—	—
23		—	—	447	1801	—	—	702	—	—	—	—
24		—	—	246	4	—	—	—	2	—	—	—
25		—	—	438	1791	—	—	—	758	—	—	—
26		—	—	242	4	—	—	—	—	2	—	—
27		—	—	444	1739	—	—	—	—	719	—	—
28		—	—	252	4	—	—	—	—	—	4	—
29		—	—	418	1672	—	—	—	—	—	1688	—
30		—	—	246	4	—	—	—	3	—	8	—
31		—	—	432	1098	—	—	—	601	—	1832	—
32		—	—	—	1227	—	—	—	—	—	—	—
33		—	—	101	82	—	15	—	—	—	—	—

[0076]

[表8]

比較 例 No.	被覆 層厚 (nm)	被覆 層の 形態	XPS						40μmピッチ							
			g(x)			f(x)			塩化第二鉄エッチング				塩化第二銅エッチング			
			g(x)	G (nm)	g(G) (%)	f(x)	F (nm)	f(F) (%)	EF		傾 斜 角 (°)	レジ スト 剥 離	EF		傾 斜 角 (°)	レジ スト 剥 離
									平均 値	偏差			平均 値	偏差		
1	—	—	—	—	—	—	—	2.8	0.0	70	◎	3.0	0.0	72	◎	
2	2.5	層状	—	—	—	Au	2.4	64	5.7**	0.2	80	×	5.8**	0.1	80	×
3	2.5		—	—	—	Pt	2.5	73	5.9**	0.2	80	×	6.2**	0.1	81	×
4	2.5		—	—	—	Pd	2.7	69	6.1**	0.2	81	×	6.4**	0.1	81	×
5	28		—	—	—	Pd	14	78	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
6	27			—	—		14	75	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
7	27			—	—		15	78	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
8	2.5		Ni	0.3	0.7		1.5	32	5.7	0.1	80	×	6.4	0.1	81	×
9	26			9.8	84		13	0.6	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
10	2.5		Co	0.3	0.6		0.7	28	6.2	0.2	81	×	6.7	0.1	82	×
11	28			10	81		12	37	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
12	2.5		Sn	0.4	0.6		0.8	27	6.0	0.2	81	×	6.3	0.2	81	×
13	27			9.1	80		11	38	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
14	2.5		Zn	0.3	0.5		0.8	29	5.8	0.2	80	×	6.2	0.2	81	×
15	28			11	77		12	36	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
16	2.5		Cu	0.3	0.6		0.7	28	5.9	0.1	80	×	6.2	0.1	81	×
17	28			12	78		12	34	2.8	0.0	70	◎	3.0	0.0	72	◎
18	2.5		Cr	0.4	0.6		0.7	33	6.0	0.1	81	×	6.5	0.1	81	×
19	28			3.2	68		12	39	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
20	2.5		Ni	0.2	0.7		0.8	31	6.0	0.2	81	×	6.5	0.1	81	×
21	27			9.7	79		12	38	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
22	2.5			0.3	0.6		0.7	32	6.0	0.1	81	×	6.3	0.1	81	×
23	27			9.2	85		12	37	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
24	2.5			0.3	0.6		0.8	30	6.1	0.1	81	×	6.4	0.1	81	×
25	28			8.8	82		12	34	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
26	2.5			0.2	0.7		0.8	31	5.7	0.2	80	×	6.0	0.1	81	×
27	27			8.9	81		12	38	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
28	2.5			0.3	0.7		0.8	32	5.8	0.2	80	×	6.2	0.1	81	×
29	27			9.1	83		11	36	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
30	2.5			0.3	0.6		0.8	29	5.8	0.1	80	×	6.1	0.1	81	×
31	28			10	81		12	37	—*	—*	—*	◎	—*	—*	—*	◎
32	22		—	—	—	—	—	—	3.4	0.4	74	◎	3.5	0.3	74	◎
33	島状(2nm)	Ni	0.3	41	Pd	1.8	36	3.4	0.1	74	×	3.7	0.1	75	×	

*; 初期エッチング性が悪く、算出不可能

「被覆層の形態」においては、層状であれば「層状」と記載されており、島状であればその長軸径x(nm)とともに「島状(xnm)」と記載されている。

** ; 健全部(レジストが剥離してない部分)で計測

[0077] <評価>

実施例では、いずれも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。また、エッチング工程におけるレジスト剥離も少なかった。ここで、図6に、実施例28のスパッタ後のXPSによるデプスプロファイルを示す。

銅基材をメタライジングCCLとした実施例72でも、裾引きが小さい回路を形成することができた。また、エッチング工程におけるレジスト剥離も少なかった。

なお、本実施例では上述のように銅箔に接着剤付ポリイミドフィルムを加熱プレスで積層させるという、いわゆるキャストイング法によって積層体を形成しているが、本実施例の上記効果は、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て加熱加圧するラミネート法で作製した積層体に対しても同様に生じることは明らかである。

[0078] 比較例1及び32はAu、Pt、Pdによる貴金属層を形成しておらず、また、比較例33は、貴金属の付着量が少なく、それぞれエッチングファクターが小さかった。

比較例2～7では貴金属層（第1層）は形成されているが、その表面に異なる種類の金属の層（第2層）を形成していないため、エッチング工程においてレジスト剥離が多かった。

比較例8～31では被覆層のいずれかの金属の被覆量が適切でないため、エッチングファクターが小さい、又は、エッチング工程においてレジスト剥離が多かった。

請求の範囲

[請求項1] 銅箔基材と、該銅箔基材表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを備えたプリント配線板用銅箔であって、

前記被覆層が、銅箔基材表面から順に積層した、Pt、Pd、及び、Auの少なくともいずれか1種からなる第1の層及びNi、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上の金属からなる第2の層で構成され、

前記被覆層には、Auが $200 \sim 2000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Ptが $200 \sim 2000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdが $120 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Niが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Coが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Snが $5 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Znが $5 \sim 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Cuが $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Crが $5 \sim 80 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ の被覆量で存在し、

前記被覆層の厚さが $3 \sim 25 \text{ nm}$ であり、

XPSによる表面からの深さ方向分析から得られた深さ方向（ x ：単位 nm ）のPt、Pd、及びAuのいずれか1種以上の原子濃度（％）を $f(x)$ 、Ni、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上の金属の原子濃度を $g(x)$ とし、区間 $[0, 15]$ における $f(x)$ 、 $g(x)$ の第一の極大値をそれぞれ $f(F)$ 、 $g(G)$ とすると、 $G \leq F$ 、 $f(F) \geq 1\%$ 、 $g(G) \geq 1\%$

を満たすプリント配線板用銅箔。

[請求項2] $f(F) \geq 5\%$ 、 $g(G) \geq 5\%$ を満たす請求項1に記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項3] Auが $400 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Ptが $400 \sim 1050 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Pdが $240 \sim 600 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ の被覆量で存在する請求項1又は2に記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項4] 前記Ni、Co、Sn、Zn、Cu及びCrの何れか1種以上の金属が、Ni合金で構成され、該Ni合金がNi-V、Ni-Sn、N

i-Cu、Ni-Zn、Ni-Mn及びNi-Cu-Znのいずれかで、 $g(x)$ がNiの原子濃度である請求項1～3の何れかに記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項5] 前記Ni合金が、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のVからなるNi-V合金、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のSnからなるNi-Sn合金、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNiを含むNi-Cu合金、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のZnからなるNi-Zn合金、被覆量が $5 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のMnからなるNi-Mn合金、被覆量が $5 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNi及び $5 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ のZnを含むNi-Zn-Cu合金である請求項4に記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項6] 最表層に、クロム層若しくはクロメート層、及び／又は、シラン処理層で構成された防錆処理層が形成された請求項1～5の何れかに記載のプリント配線板用銅箔。

[請求項7] 請求項1～6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8] 請求項1～6の何れかに記載の銅箔と樹脂基板との積層体。

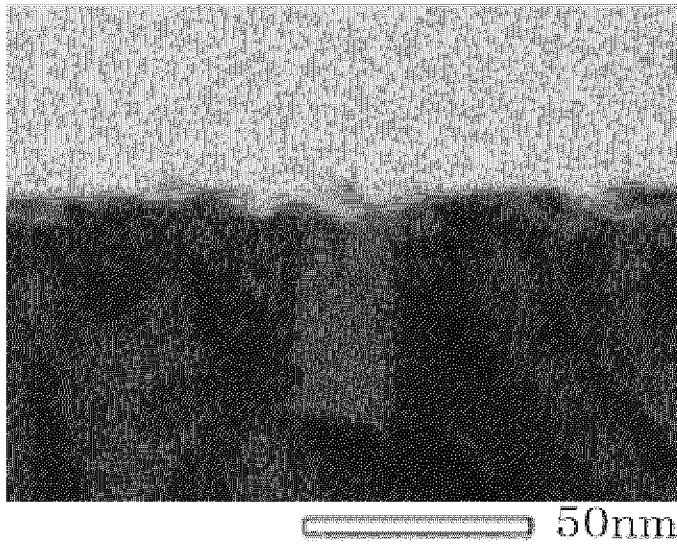
[請求項9] 銅層と樹脂基板との積層体であって、前記銅層の表面の少なくとも一部を被覆する請求項1～6の何れかに記載の被覆層を備えた積層体。

[請求項10] 前記樹脂基板がポリイミド基板である請求項8又は9に記載の積層体。

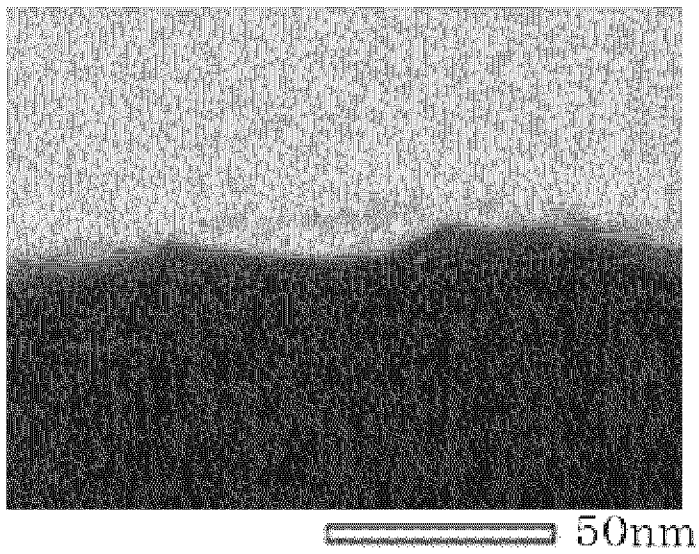
[請求項11] 請求項8～10の何れかに記載の積層体を材料としたプリント配線

板。

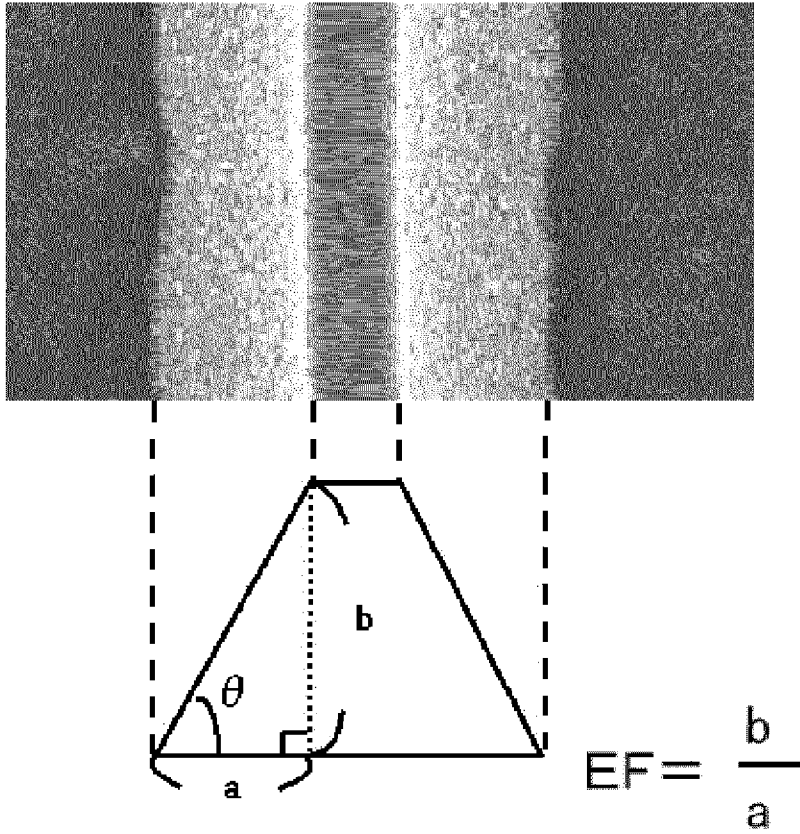
[図1]



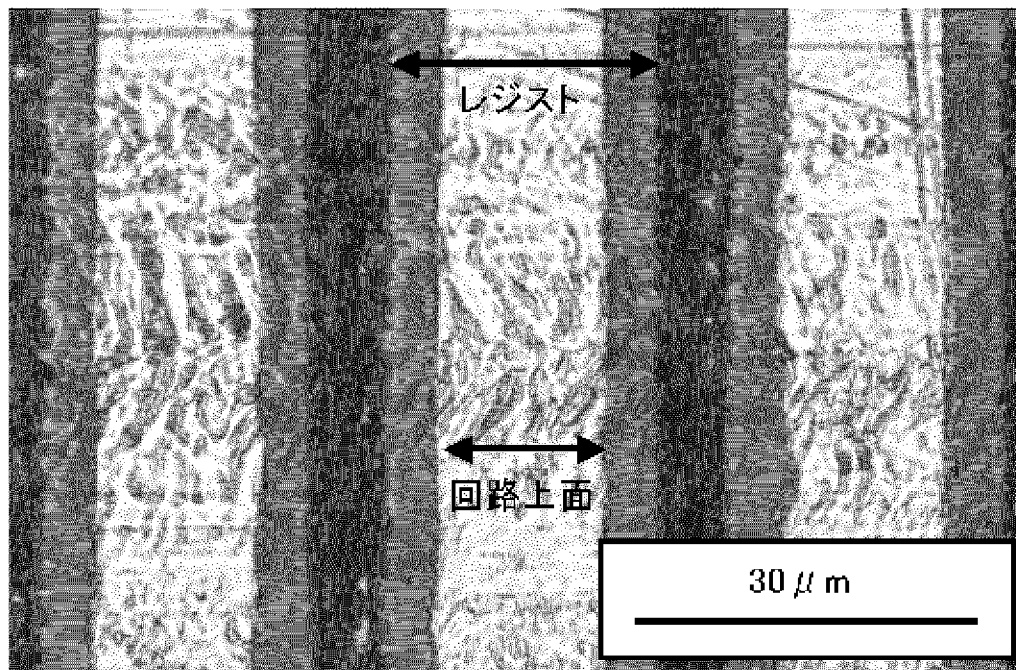
[図2]



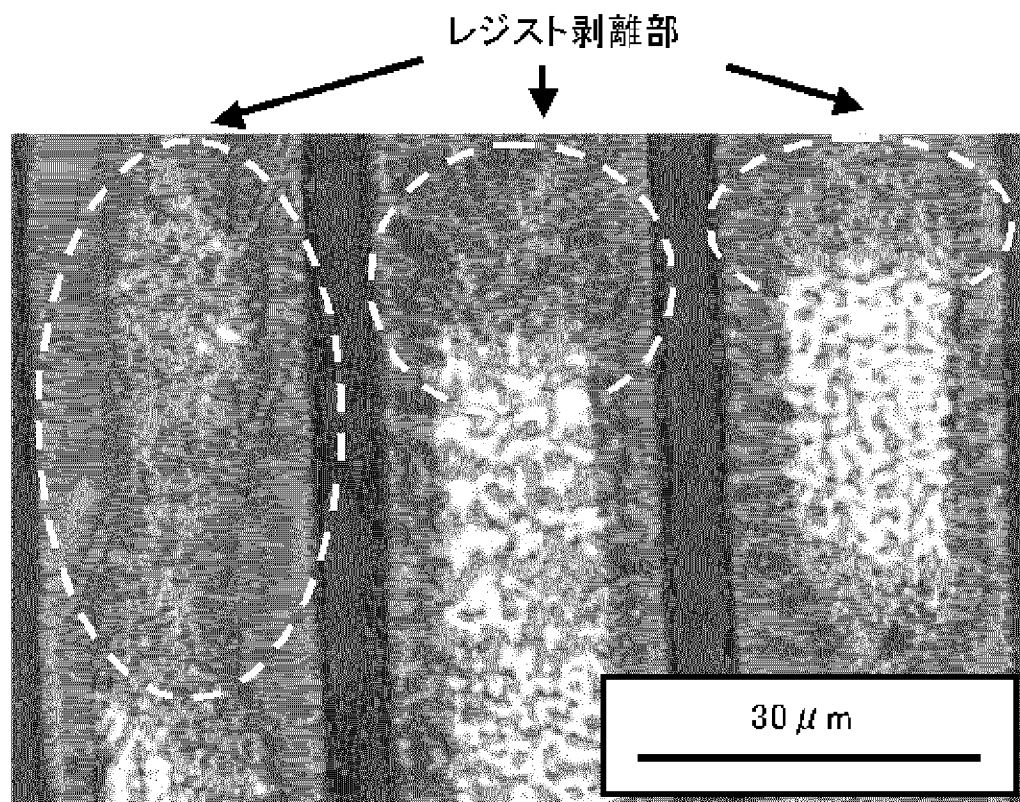
[図3]



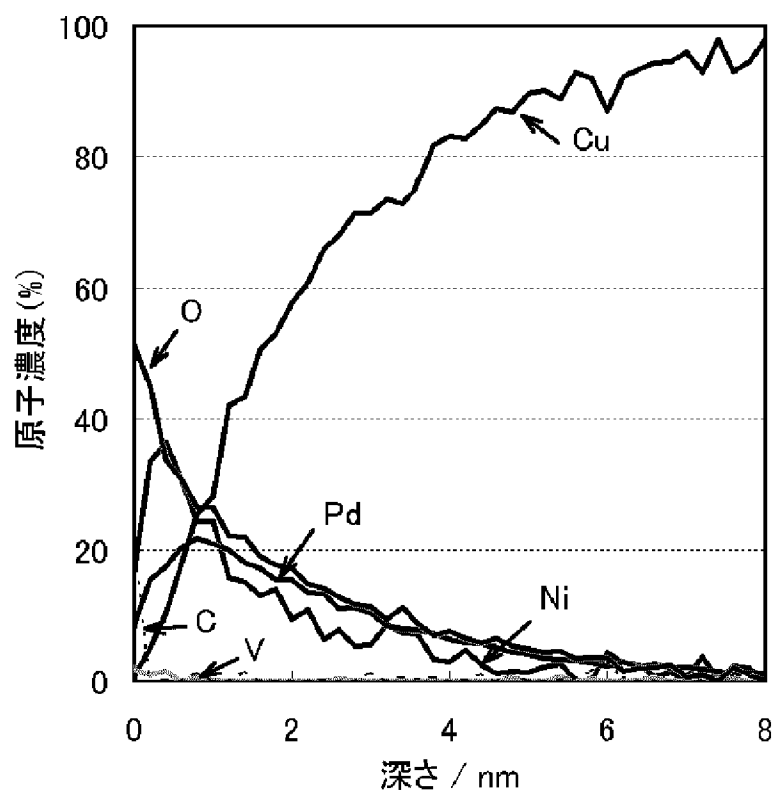
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K1/09(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C30/00(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, B32B15/01, B32B15/04, C23C30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
A	WO 2010/087268 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), entire text; all drawings & EP 2384101 A1 & TW 201032685 A	1-11
A	WO 2010/147059 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 23 December 2010 (23.12.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-11



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

02 May, 2012 (02.05.12)

Date of mailing of the international search report

22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055113

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-235542 A (Nikko Gould Foil Co., Ltd.), 10 September 1993 (10.09.1993), entire text & US 5389446 A & EP 557073 A1 & DE 69301941 C & DE 69301941 D	1-11
A	WO 2011/001551 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; all drawings & JP 4659140 B & CN 102150479 A & KR 10-2011-0021707 A & TW 201106816 A	1-11
A	WO 2011/001552 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; all drawings & JP 4682271 B & CN 102124823 A & KR 10-2011-0063804 A	1-11

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, B32B15/01(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C30/00(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, B32B15/01, B32B15/04, C23C30/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 1 9 7 1－2 0 1 2年 1 9 9 6－2 0 1 2年 1 9 9 4－2 0 1 2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
A	WO 2010/087268 A1（日鉱金属株式会社）2010.08.05, 全文, 全図 & EP 2384101 A1 & TW 201032685 A	1-11
A	WO 2010/147059 A1（J X日鉱日石金属株式会社）2010.12.23, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-11
A	JP 5-235542 A（日鉱グールド・フォイル株式会社）1993.09.10, 全文 & US 5389446 A & EP 557073 A1 & DE 69301941 C & DE 69301941 D	1-11
☒ 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 0 2 . 0 5 . 2 0 1 2	国際調査報告の発送日 2 2 . 0 5 . 2 0 1 2	
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 飛田 雅之 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1	3 S 4 4 8 2

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
A	WO 2011/001551 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2011.01.06, 全文, 全図 & JP 4659140 B & CN 102150479 A & KR 10-2011-0021707 A & TW 201106816 A	1-11
A	WO 2011/001552 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2011.01.06, 全文, 全図 & JP 4682271 B & CN 102124823 A & KR 10-2011-0063804 A	1-11