

(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 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/132578 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/06 (2006.01) C25D 1/04 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01) C25D 1/22 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
C23F 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053108
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 10 日(10.02.2012)
- (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 2011-072426 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) 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): 山西 敬亮
(YAMANISHI Keisuke) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日
立市白銀町 3 丁目 3 番 1 号 J X 日鉱日石金属
株式会社 日立事業所 銅箔製造部内 Ibaraki
(JP). 神永 賢吾(KAMINAGA Kengo) [JP/JP]; 〒
3170056 茨城県日立市白銀町 3 丁目 3 番 1 号
J X 日鉱日石金属株式会社 日立事業所 銅箔
製造部内 Ibaraki (JP). 福地 亮(FUKUCHI Ryo)
[JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町 3 丁目 3

番 1 号 J X 日鉱日石金属株式会社 日立事業
所 銅箔製造部内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 小越 勇(OGOSHI Isamu); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門 3 丁目 1 番 1 0 号 第 2 虎ノ門電
気ビル 5 階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
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).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: COPPER FOIL WITH COPPER CARRIER, METHOD FOR PRODUCING SAME, COPPER FOIL FOR ELECTRON-
IC CIRCUIT, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR FORMING ELECTRONIC CIRCUIT

(54) 発明の名称: 銅キャリア付銅箔、その製造方法、電子回路用銅箔、その製造方法及び電子回路の形成方
法

(57) Abstract: Provided is a copper foil with a copper carrier, the copper foil being characterized by comprising: a copper carrier
(A) comprising an electrolytic copper foil or a rolled copper foil; a nickel layer (B) having a thickness of 0.03-2 μm formed on the
copper carrier (A); a layer (C) comprising gold, a platinum group metal or an alloy thereof having a thickness of 0.3-15 nm formed
on the nickel layer (B); and a copper layer (D) formed on the layer (C) comprising gold, a platinum group metal, or an alloy thereof.
The problem addressed by the present invention is to obtain an easily produced copper foil with a copper carrier and the like, the foil
being able to form a circuit that has a uniform circuit width, having increased etchability in pattern etching, and being able to prevent
the occurrence of sheet and circuit width defects.

(57) 要約: 圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア(A)、該銅キャリア(A)上に形成した0.03~
2 μm厚のニッケル層(B)、該ニッケル層(B)上に形成した0.3~15 nm厚の金、白金族金属又
はこれらの合金からなる層(C)、さらに該金、白金族金属又はこれらの合金からなる層(C)上に形成
した銅層(D)からなることを特徴とする銅キャリア付銅箔。回路幅の均一な回路を形成でき、パター
ンエッチングでのエッチング性の向上、ショートや回路幅の不良の発生を防止することができ、製造が容易
であるキャリア付銅箔等を得ることを課題とする。



WO 2012/132578 A1

明 細 書

発明の名称：

銅キャリア付銅箔、その製造方法、電子回路用銅箔、その製造方法及び電子回路の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチングにより回路形成を行う電子回路の形成に適する圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア付銅箔、その製造方法、及び、それを用いた、電子回路用銅箔、その製造方法及び電子回路の形成方法に関する。

背景技術

[0002] 電子・電気機器に電子回路用銅箔が広く使用されているが、近年の電子・電気機器の軽薄短小の傾向から、電子回路用銅箔についても、より薄い銅箔が求められている。薄い電子回路用銅箔は、取り扱いが困難なため、銅箔を支持する銅キャリアをつけた銅キャリア付銅箔が用いられるようになっていく。

銅キャリア付銅箔は、電解銅箔或いは圧延銅箔からなる銅キャリアの上に薄い銅層を形成するものであるが、最終的には薄い銅層から銅キャリアを取り外して用いるため、銅キャリア付銅箔においては、銅キャリアは銅層と容易に剥離できる必要がある。

[0003] そこで、電子回路用銅箔となる薄い銅層と銅キャリアの間に剥離層を設けることが提案されている。剥離層には、有機皮膜（例えば、特許文献1）や金属層（例えば、特許文献2）を設けることが提案されている。特許文献2では、金属層の候補として、Ni、Co等が挙げられている。

[0004] さらに、銅キャリアを除去したときに、電子回路用銅箔の表面の新生面がむき出しとなるため、変色や腐食の危険性にさらされることになる。そこで、電子回路用銅箔の表面に防錆層を設けること、すなわち、キャリア箔の上に、剥離層、防錆層、電子回路用銅箔に設けた構成のキャリア付銅箔が提案されている（例えば、特許文献3、特許文献4）。特許文献3、特許文献4

における防錆層のいずれも、Niが代表としてあげられている、

[0005] 剥離層については、特許文献3では、有機皮膜或いは金属層が上げられているが、特許文献4ではCu層が上げられている。

一方、電子回路用銅箔は、目的とする回路を形成するためにレジスト塗布及び露光工程により回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を経るが、エッチングして回路を形成する際に、ダレが発生し、その回路が意図した通りの幅にならないという問題がある。

そこで、特許文献5では、電子回路用銅箔の表面に薄い金、白金族金属、銀などの層をつけることでダレを防止する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-317574号

特許文献2：特開2005-254673

特許文献3：特許第3690962号

特許文献4：特許第4072431号

特許文献5：WO2010/087268

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように銅キャリア付銅箔において、電子回路用銅箔に薄いニッケル或いはニッケル合金を設ける例はあるが、その際の剥離層は、ニッケルとは異なる層が用いられてきた。また、銅キャリア付銅箔において、電子回路用銅箔の表面に薄い金、白金族金属、銀などの層に設けることの例はない。

[0008] そこで、本発明は、圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア付銅箔において、白金族金属又はこれらの合金からなる薄い層を表面に設けた銅層を有する銅キャリア付銅箔であって、剥離層にニッケル或いはニッケル合金を用いても剥離性の良好な銅キャリア付銅箔及びその製造方法、そして、その銅箔を用いた電子回路用銅箔、その製造方法及び電子回路の形成方法を得るこ

とを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、エッチング面に金、白金族金属又はこれらの合金からなる層を形成してダレのない回路幅の均一な回路を形成することができる電子回路用銅箔を有する圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア付銅箔において、銅キャリアの剥離層にニッケル層を用いた場合でも、容易に剥離できるためには、銅キャリア上にニッケル層を形成し、これを一旦空气中に曝した後、ニッケル層上に金、白金族金属又はこれらの合金からなる層を形成することで、いくつかの問題を、同時に解決できるとの知見を得た。

[0010] そして、剥離して得た電子回路用銅箔は、エッチング面に金、白金族金属又はこれらの合金からなる層を有しており、銅箔の幅方向のエッチング速度を調節し、ダレのない回路幅の均一な回路を形成できるとの知見を得た。

さらに、剥離したキャリア銅箔についても、ダレのない回路幅の均一な回路を形成することができる銅箔として電子回路用に用いることができることの知見も得た。

[0011] 本発明は、この知見に基づいて、

1) 圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア (A)、該銅キャリア (A) 上に形成した0.03~2 μm 厚のニッケル層 (B)、該ニッケル層 (B) 上に形成した0.3~15 nm厚の金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C)、さらに該金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) 上に形成した銅層 (D) からなることを特徴とする銅キャリア付用銅箔、を提供する。

[0012] また、本発明は、

2) 前記ニッケル層 (B) と前記金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) との間で剥離する際の剥離強度が0.5 kg/cm未満であることを特徴とする上記1) に記載の銅キャリア付用銅箔、を提供する。

[0013] また、本発明は、

3) 上記1) 又は2) に記載の銅キャリア付銅箔を、ニッケル層 (B) と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) の間で剥離して得られる、金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) と銅層 (D) からなることを特徴とする電子回路用銅箔、を提供する。

[0014] また、本発明は、

4) 上記1) 又は2) に記載の銅キャリア付銅箔を、ニッケル層 (B) と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) の間で剥離して得られる、ニッケル層 (B) と銅キャリア (A) からなることを特徴とするキャリア銅箔、を提供する。

[0015] また、本発明は、

5) 上記4) に記載のキャリア銅箔が、ニッケル層 (B) の厚みが0.03 ~ 0.1 μm であり、電子回路用に用いることができることを特徴とするキャリア銅箔、を提供する。

[0016] また、本発明は、

6) 圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア (A) 上に、湿式めっきにより、0.03 ~ 2 μm 厚のニッケル層 (B) を形成し、これを一旦空气中に曝した後、該ニッケル (B) 層上に、さらに湿式めっき又は乾式めっきにより、0.3 ~ 15 nm 厚の金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) を形成し、該金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) 上に、電解銅めっきにより銅層 (D) を形成することを特徴とする銅キャリア付銅箔の製造方法、を提供する。

[0017] また、本発明は、

7) 上記6) に記載の製造方法で製造された銅キャリア付銅箔について、ニッケル層 (B) と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) 間で剥離させることで得られる、金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) と銅層 (D) からなる箔が得られることを特徴とする電子回路用銅箔の製造方法、を提供する。

[0018] また、本発明は、

8) 上記6) に記載の製造方法で製造された銅キャリア付銅箔について、ニッケル層 (B) と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) 間で剥離し、ニッケル層 (B) と銅キャリア (A) からなる箔が得られることを特徴とするキャリア銅箔の製造方法、を提供する。

[0019] また、本発明は、

9) 上記3) に記載の電子回路用銅箔を用いて、銅層 (D) 表面に樹脂基板を貼り付け、その反対面である白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) 上に、回路形成用のレジストパターンを形成し、さらに塩化第二銅溶液または塩化第二鉄溶液からなるエッチング液を用いて、前記レジストパターンが付された部分以外の白金族金属又はこれらの合金からなる層 (C) 及び銅層 (D) の不必要部分を除去し、次にレジスト除去を行い、所定の幅を有する回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法、を提供する。

[0020] また、本発明は、

10) 上記5) に記載のキャリア銅箔を用いて、銅キャリア (A) 表面に樹脂基板を貼り付け、その反対面であるニッケル層 (B) 上に、回路形成用のレジストパターンを形成し、さらに塩化第二銅溶液または塩化第二鉄溶液からなるエッチング液を用いて、前記レジストパターンが付された部分以外のニッケル層 (B) 及び銅キャリア (A) 層の不必要部分を除去し、次にレジスト除去を行い、所定の幅を有する回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法、を提供する。

発明の効果

[0021] 本発明は、予め銅箔の銅キャリアを使用し、さらにその上に剥離層を有し、さらに銅の電子回路用銅箔を形成する構造から、取り扱いが容易な上、必要時に容易に銅キャリアを剥離することができる。

キャリア銅箔を剥離してえられた金、白金族金属又はこれらの合金からなる層を備えた極薄の銅箔という単純な構造の銅箔として使用できるので、様々な電子回路の設計に任意に使用することができ、汎用性に富むという大きな効果がある。

そして、本発明の金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）と銅層（D）からなる電子回路用銅箔をエッチングにより回路を形成するに際しては、目的とする回路幅のより均一な回路を形成できるという効果を有し、エッチングによるダレの発生を防止することができるという効果を有する。

また、剥離して得られたキャリア銅箔も表面にニッケル有することによって電子回路用銅箔として用い、同様な効果が得られる。以上によってパターンエッチングでのエッチング性の向上、ショートや回路幅の不良の発生を防止できる優れた電子回路の形成方法を提供することができるという効果を有する。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明は、圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリアを用いた銅キャリア付銅箔、その製造方法、電子回路用銅箔、その製造方法及び電子回路の形成方法である。

本願発明の目的を達成するために、圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア（A）上に、 $0.03 \sim 2 \mu\text{m}$ 厚のニッケル層（B）を形成する。

[0023] 電解銅箔を使用する場合には、光沢面又は粗面のいずれも使用できる。後続する工程であるニッケルめっきが可能であれば良い。ニッケルめっきに際しては、湿式めっき、具体的には無電解ニッケルめっき又は電解ニッケルめっきのいずれも使用できる。

また、めっき層の厚さも、特に限定されるものではないが、剥離する場合に必要とされる強度からみて、 $0.03 \sim 2 \mu\text{m}$ が適度な厚さと言える。すなわち、このニッケルめっき層（B）は剥離面となるものである。

さらに、 $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の厚さの場合には、銅キャリア（A）の厚みが $9 \sim 35 \mu\text{m}$ であれば、剥離した後のニッケル層（B）と銅キャリアからなるキャリア箔（A）をエッチングして回路を形成する場合に発生し易い「ダレ」を効果的に抑制する機能を有する。

[0024] 次に、このニッケルめっきを施した銅キャリア（A）を一旦空气中に曝した後、該ニッケル層（B）上にさらに湿式めっき又は乾式めっきにより、 $0.$

3～15 nm厚の極薄の金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）を形成する。なお、湿式めっきには、無電解めっきや電解めっきなど、乾式めっきは、スパッタや蒸着などがあげられる。

この場合、空气中に曝すと、ニッケルは酸化し易い金属なので、ニッケル層（B）に酸化膜が形成される可能性が非常に高い。しかし、非常に薄い酸化膜と考えられるので、測定が困難である。

[0025] 上記の通り、この金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）上に電解銅めっきにより銅層（D）を形成して銅キャリア付銅箔を製造するのであるが、ニッケル層（B）と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）の間に、双方を剥離することが可能となる。

この剥離の容易性は、ニッケル層（B）に酸化膜が形成された結果とみることが出来る。この現象を利用することが、本願発明の大きな特徴の一つである。

[0026] 前記ニッケル層（B）と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）間で剥離させた後、その一方の金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）と銅層（D）からなる電子回路用銅箔（D）を電子回路用として使用することができる。

この電子回路用銅箔は、表面に金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）が形成されているので、銅層（D）をエッチングして回路を形成する場合に発生し易い「ダレ」を効果的に抑制する機能を有する。

[0027] なお、銅層（D）は、導電性の高い純銅だけではなく、目的に応じて銅合金箔（Cu-Cr合金、Cu-Zn合金、Cu-Sn合金、Cu-Mn合金、Cu-Si合金等）を適用することも可能である。

これらは、電気伝導性、耐食性、めっき性、半田付け性、強度等の電気回路設計に必要とされる特性を任意に調整できる機能を持つ。これはさらに、回路を形成する段階で、エッチング速度を調節できる機能を持たせることも可能である。その添加成分の配合割合及び厚さは、めっきの条件を変更するだけであり、任意に調節できることは容易に理解できるであろう。

最近の傾向として、微小回路を形成する傾向にあるので、厚さも低減化する傾向にある。通常 1 ～ 5 μm 程度の厚みとされる。

[0028] 次に、前記ニッケル層（B）と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）間で剥離し、その一方の金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）と銅層（D）からなる電子回路用銅箔を電子回路用として例えば、樹脂基板の上に積層して使用することができる。

この電子回路用銅箔を用いて微細回路を形成するに際しては、塩化第二銅溶液または塩化第二鉄溶液からなるエッチング液を用いて、前記レジストパターンが付された部分以外の不必要部分を除去する。

[0029] 次にレジスト除去を行い、さらに必要に応じてソフトエッチングにより残部の白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）を除去する。このレジストパターンの形成から不要な銅箔の除去は、一般的に行われている手法なので、多くを説明する必要はないであろう。

[0030] 一般には、エッチング速度が速い、塩化第二鉄水溶液によるエッチング液を用いることが好ましい。これは、回路の微細化によりエッチング速度が下がるという問題があるからである。塩化第二鉄水溶液によるエッチング液は、これを防止する有効な手段である。しかし、他のエッチング液の使用を妨げるものではない。必要に応じて、エッチング液を替えることが可能である。

[0031] これによって、銅の回路間に形成された、例えば樹脂基板上のスペースが、銅の厚みの、2 倍以上の幅を有する回路を精度よく形成することができる。必要に応じて、銅の厚みの 2 倍以下、さらには 1.5 倍以下の幅を有する回路を形成することもできる。

[0032] エッチングを具体的に説明すると、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速度は、白金族金属又はこれらの合金からなる層により抑制され、逆に白金族金属又はこれらの合金からなる層から遠ざかるに従い、銅のエッチングは通常で進行する。これによって、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かってほぼ垂直にエッチングが進行し、矩形の銅箔回路が形成される。

白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）をと銅層（D）からなる電子回路用銅箔について説明したが、ニッケル層（B）と銅キャリアからなるキャリア銅箔についても同様であり、いずれもダレの少ない回路を形成できるという同様な効果が得られるので、電子回路用銅箔として用いることができる。

ただし、キャリア銅箔の場合には、電子回路用として好適なニッケル層（B）の厚みが、0.03～0.1 μm である。

[0033] ニッケル層は、主としてダレの発生を抑制し、目的とする回路幅の均一な回路を形成することである。銅張り積層板は、電子回路を形成する樹脂の貼り付けなどの工程で、高温処理することが必要となるが、この場合に、ニッケル層は酸化され、レジストの塗布性（均一性、密着性）の不良を発生し易く、また、エッチング時に、加熱時形成される界面酸化物は、エッチングのばらつきを生じ易く、ショート又は回路幅の不均一性をもたらす原因となる。この場合は、ニッケル層を厚く形成するのが望ましい。しかし、銅張り積層板として、大きな加熱の影響を受けない場合には、ニッケル層を薄くすることが可能である。

[0034] このように、ニッケル層を厚く形成することにより、熱酸化による影響を防止できるが、厚く形成すること自体が、必ずしも良いとは限らない。これは回路形成後に、ソフトエッチングにより除去する必要があるので、この除去工程に時間がかかることを意味する。

また、適度な厚さのニッケル層は、耐熱（耐変色）性とは、保管時の変色、半田実装時の熱時変色、CCL基板作製時の熱による変色を抑制できる機能を有する。しかし、多すぎる場合には、ソフトエッチングの際に、ニッケル層除去の工程の負荷が大きくなり、場合によっては処理残りが発生し、銅回路の設計上支障となる。したがって、ニッケル層の厚さは、上記の範囲とすることが好ましいと言える必要である。

[0035] 下記に代表的かつ好適なめっき条件の例を示す。

（ニッケルめっき）

硫酸ニッケル：250～300 g/L

塩化ニッケル：35～45 g/L

酢酸ニッケル：10～20 g/L

クエン酸三ナトリウム：15～30 g/L

光沢剤：サッカリン、ブチンジオールなど

ドデシル硫酸ナトリウム：30～100 ppm

pH：4～6

浴温：50～70°C

[0036] (銅めっき)

Cu：90 g/L

H₂SO₄：80 g/L

Cl：60 ppm

液温：55～57°C

添加剤：ビス(3-スルフォプロピル)ジスルファイド2ナトリウム(R
ASCHIG社製 CPS) 50 ppm

添加剤：ジベンジルアミン変性物 50 ppm

[0037] (金、白金族金属の表面処理)

金、白金族金属又はこれらの合金からなる層(C)の形成は、公知の湿式め
っきまたは乾式めっきの方法でよく、湿式めっきには、無電解めっきや電解
めっきなど、乾式めっきには、スパッタや蒸着などがあげられる。

[0038] 例えば、スパッタでは以下条件が一例として挙げられる。

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：1.0×10⁻⁵ Pa

スパッタリング圧：0.2 Pa

スパッタリング電力：50 W

ターゲット：金、白金族

[0039] (電解金めっきの条件)

例えば、金の場合に電解金めっきを用い、以下条件が一例として挙げられる。

エヌイーケムキャット製金めっき液 NCF-500

金濃度：0.5～3 g/L

液温：20～50℃

pH：8.0～9.0（25℃）

液比重：5～11

電流密度：0.5～1.2 A/dm²

めっき時間：5～90 sec

[0040]（ニッケル付着量分析方法）

ニッケル処理面を分析するため、反対面をFR-4樹脂でプレス作製し、マスキングする。そのサンプルを濃度30%の硝酸にて表面処理被膜が溶けるまで溶解させ、ビーカー中の溶解液を10倍に希釈し、原子吸光分析によりニッケルの定量分析を行う。

[0041]（金、白金族金属付着量分析方法）

金、白金族金属付着量の分析方法はニッケル付着量分析方法と同様の手順で行われるが、硝酸に代わって王水を用いる。

実施例

[0042] 次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

[0043]（実施例1）

箔厚18 μmの電解銅箔を用いた。この電解銅箔を銅キャリア（A）として、この上に、上記ニッケルめっき条件で、下記表1に示すように、電気ニッケルめっきにより、0.03 μmのニッケルめっき層（B）を形成した。

次に、このニッケルめっき後、一旦大気中に暴露し、上記スパッタ条件で、Pdのめっき層（C）を形成した。二層目のPdめっき層の厚さは、0.

3 nm、である。この組合せを同様に表 1 に示す。

このPdめっき層上に、上記銅めっき条件で、さらに5 μ m厚のめっき銅層（D）を形成した。

[0044]

[表1]

	キャリア箔(A)		剥離層(B)		EF層(C)			銅箔(D)		剥離性	キャリア箔		電子回路用銅箔	
	種類	厚み (μm)	種類	厚み (μm)	種類	方法	厚み (nm)	厚み (μm)	厚み (μm)		表面	傾斜角	表面	傾斜角
実施例1	電解銅箔	18	Ni	0.03	Pd	スパッタ	0.3	5	5	○	Ni付	72	Pd付	84
実施例2	圧延銅箔	35	Ni	1.8	Au	電解めっき	15	5	5	○	Ni付	-	Au付	86
実施例3	電解銅箔	9	Ni	0.8	Pt	スパッタ	5	5	5	○	Ni付	-	Pt付	85
比較例1	電解銅箔	18	Ni	1.2	Au	電解めっき	15	5	5	×	-	-	-	-
比較例2	圧延銅箔	18	Ni	1.5	-	-	-	5	5	○	Ni付	-	なし	52
比較例3	圧延銅箔	18	有機皮膜	0.003	Pd	スパッタ	0.3	5	5	○	なし	45	Pd付	84

--:測定できず

[0045] 剥離試験を行い、剥離の状況を確認した。なお、剥離試験の方法は、銅キャリア付銅箔の銅層（D）側に150℃以上で基材に積層し、剥離強度を測定し、0.5kg/cm未満である場合を剥離性良好として「○」、0.5kg/cm以上の場合には剥離性が不十分として「×」とした。実施例1は、0.5kg/cm未満であり、剥離性は良好であった。

[0046] 次に、キャリア銅箔と電子回路用銅箔とを剥離して得られた2つの銅箔について、剥離した面と反対側の面に樹脂を貼付けて銅張積層板とした後、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらにニッケルと銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

エッチングにより回路を形成した後、レジストを除去し、FIB-SIMにより、回路の傾斜角観察を行った。エッチング条件、回路形成条件、回路の傾斜角観察は、次の通りである。

[0047] （エッチング条件）

塩化第二鉄水溶液：（37wt%、ボーメ度：40°）

液温：50℃

スプレー圧：0.15MPa

[0048] （回路形成条件）

次の条件で回路を形成した。

（5μmおよび9μm銅箔：30μmピッチ回路形成）

レジストL/S=25μm/5μm、仕上がり回路トップ（上部）幅：10μm、エッチング時間：48秒前後

（18μm銅箔：50μmピッチ回路形成）

レジストL/S=33μm/17μm、仕上がり回路トップ（上部）幅：15μm、エッチング時間：105秒前後

（35μm銅箔：100μmピッチ回路形成）

レジストL/S=73μm/27μm、仕上がり回路トップ（上部）幅：15μm、エッチング時間：210秒前後

[0049] （回路の傾斜角観察：回路のダレの観察）

F I B - S I Mにより回路断面を観察した。傾斜角が 63° 以上で良好な結果であり、特に望ましい傾斜角は $80\sim 95$ 度の範囲である。

[0050] 上記の条件でエッチングを行って回路を形成し、さらにレジストを除いた後、ソフトエッチングを行った。

この結果を表1に示す。これは、10本の回路の評価結果である。この表1に示すように、電子回路用銅箔の傾斜角は 84° となり、ダレが発生せず、評価としては(○)であり、キャリア銅箔側の傾斜角についても 72° と良好であった。回路幅と銅層の厚さは、本願発明の範囲にあった。

[0051] (実施例2)

本実施例では箔厚 $35\mu\text{m}$ の圧延銅箔を銅キャリア(A)として用い、この圧延銅箔に、上記ニッケルめっき条件で、下記表1に示すように、ニッケルめっき層(B)を形成した。

次に、このニッケルめっき後、一旦大気中に暴露し、上記電解めっき条件で、Auのめっき層(C)を形成した。Auめっき層の厚さは、 15nm である。この組合せを同様に表1に示す。

このAuめっき層(C)上に、上記銅めっき条件で、さらに $5\mu\text{m}$ 厚のめっき銅層(D)を形成した。

[0052] この後、基板に接着し、剥離試験を行い、剥離の状況を確認した。基板をつけた銅キャリア付銅箔は、ニッケル層(B)とAu層(C)の間で剥離し、その強度は、 $0.5\text{kg}/\text{cm}$ 未満であった。

[0053] 剥離した電子回路用銅箔についてエッチング処理を実施し、回路形成を行った。エッチング条件及び回路形成条件は、実施例1と同様であり、回路の傾斜角観察(回路のダレの観察)も実施例1と同様に実施した。

[0054] 上記の条件でエッチングを行って回路を形成し、さらにレジストを除いた後、ソフトエッチングを行った。

この結果を、同様に表1に示す。これは、10本の回路の評価結果である。この表1に示すように、傾斜角は 86° とダレは少なく、評価としては(○)であった。なお、キャリア銅箔側はニッケル層が厚いためエッチングに

よる回路形成が行えなかった。

[0055] (実施例3)

本実施例では箔厚 $9\ \mu\text{m}$ の電解銅箔を銅キャリア (A) として用い、この電解銅箔に、上記ニッケルめっき条件で、下記表 1 に示すように、ニッケルめっき層を形成した。次に、このニッケルめっき後、一旦大気中に暴露し、上記電解めっき条件で、スパッタリング法により、Pt のめっき層 (C) を形成した。Pt めっき層 (C) の厚さは、 $5\ \text{nm}$ である。この組合せを同様に表 1 に示す。

この Pt めっき層上に、上記銅めっき条件で、さらに $5\ \mu\text{m}$ 厚のめっき銅層 (D) を形成した。

この後、基板に接着し、剥離試験を行い、剥離の状況を確認した。基板をつけた銅キャリア付銅箔は、ニッケル層 (B) と Pt 層の間で剥離し、その強度は、 $0.5\ \text{kg}/\text{cm}$ 未満であった。

[0056] 剥離した基板付の電子回路用銅箔についてエッチング処理を実施し、回路形成を行なった。エッチング条件及び回路形成条件は、実施例 1 と同様であり、回路の傾斜角観察 (回路のダレの観察) も実施例 1 と同様に実施した。

[0057] 上記の条件でエッチングを行って回路を形成し、さらにレジストを除いた後、ソフトエッチングを行った。

この結果を、同様に表 1 に示す。これは、10 本の回路の評価結果である。この表 1 に示すように、傾斜角は 85° とダレは少なく、評価としては (○) であった。なお、キャリア銅箔側はニッケル層 (B) が厚いためエッチングによる回路形成が行えなかった。

[0058] (比較例 1)

電解銅箔を銅キャリア (A) として用い、この電解銅箔に、上記ニッケルめっき条件でニッケル層を $1.2\ \mu\text{m}$ 形成し、連続的に Au メッキ (C) を施した後、 $5\ \mu\text{m}$ 厚のめっき銅層 (D) を形成した。

キャリア銅箔と電子回路用銅箔とを剥離しようとしたが、きれいに剥離することが出来なかった。結果、その後の銅箔を使つての回路形成を実施するこ

とができなかった。

[0059] (比較例 2)

圧延銅箔を銅キャリア (A) として用い、この圧延銅箔に、上記ニッケルめっき条件でニッケル層 (B) を $1.5 \mu\text{m}$ 形成した後、一旦空気に暴露し、その後、 $5 \mu\text{m}$ 厚のめっき銅層 (D) を形成した。

この後、基板に接着し、剥離試験を行い、剥離の状況を確認した。基板をつけた銅キャリア付銅箔は、その強度は、 0.5 kg/cm 未満でニッケル層 (B) と銅層 (D) に間でおこり、銅層のみ電子回路用銅箔表面には金、白金族金属又はこれらの合金からなる層を有していない。剥離した基板付の電子回路用銅箔についてエッチング処理を実施し、回路形成を行なった。回路形成においては、電子回路用銅箔の傾斜角は 52° とダレが発生した。

[0060] (比較例 3)

$18 \mu\text{m}$ 厚の圧延銅箔を銅キャリア (A) として用い、その表面に有機皮膜を形成した後、スパッタリングにより 0.3 nm 厚のパラジウム (Pd) 層を形成後、すぐさま、 $5 \mu\text{m}$ 厚のめっき銅層 (D) を形成した。

この後、基板に接着し、剥離試験を行い、剥離の状況を確認した。基板をつけた銅キャリア付銅箔は、銅キャリア (A) とパラジウム (Pd) めっき層 (C) との間でおこり、キャリア箔表面にはニッケル層を有さない。回路形成においては、剥離した基板付の電子回路用銅箔は傾斜角が 84° とダレが発生せず、良好であった。

銅キャリアのほうは剥離した面と反対側の面に基板を接着し、エッチング処理を実施し、回路形成を行なった。その結果、 45° とダレが発生した。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明は、予め銅箔の銅キャリアを使用し、さらにその上に銅層(銅箔)を形成する構造から、容易に銅層(銅箔)を剥離することができ、製造工程が簡略化することが可能である。さらに、金、白金族金属又はこれらの合金からなる層を備えた極薄銅箔という単純な構造の銅箔として使用できるので、様々な電子回路の設計に任意に使用することができ、汎用性に富むという大きな

効果がある。

また、銅層（銅箔）のエッチングにより回路形成を行うに際し、目的とする回路幅のより均一な回路を形成できるという効果を有し、エッチングによる処理残りがなく、ダレの発生を防止し、エッチングによる回路形成の時間を短縮することが可能であり、また金、白金族金属又はこれらの合金からなる層の厚さを極力薄くすることができるという効果を有する。これによってパターンエッチングでのエッチング性の向上、ショートや回路幅の不良の発生を防止できるので、銅張り積層板（リジッド及びフレキシ用）としての利用、プリント基板の電子回路の形成への利用が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア（A）、該銅キャリア（A）上に形成した0.03～2 μm 厚のニッケル層（B）、該ニッケル層（B）上に形成した0.3～15 nm厚の金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）、さらに該金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）上に形成した銅層（D）からなることを特徴とする銅キャリア付銅箔。
- [請求項2] 前記ニッケル層（B）と前記金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）との間で剥離する際の剥離強度が0.5 kg/cm未満であることを特徴とする請求項1項に記載の銅キャリア付銅箔。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の銅キャリア付銅箔を、ニッケル層（B）と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）の間で剥離して得られる、金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）と銅層（D）からなることを特徴とする電子回路用銅箔。
- [請求項4] 請求項1又は請求項2に記載の銅キャリア付銅箔を、ニッケル層（B）と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）の間で剥離して得られる、ニッケル層（B）と銅キャリア（A）からなることを特徴とするキャリア銅箔。
- [請求項5] 請求項4に記載のキャリア銅箔が、ニッケル層（B）の厚みが0.03～0.1 μm であり、電子回路用に用いることができることを特徴とするキャリア銅箔。
- [請求項6] 圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅キャリア（A）上に、湿式めっきにより、0.03～2 μm 厚のニッケル層（B）を形成し、これを一旦空气中に曝した後、該ニッケル（B）層上に、さらに湿式めっき又は乾式めっきにより、0.3～15 nm厚の金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）を形成し、該金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）上に、電解銅めっきにより銅層（D）を形成することを特徴とする銅キャリア付銅箔の製造方法。

- [請求項7] 請求項6に記載の製造方法で製造されたキャリア付銅箔について、ニッケル層（B）と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）間で剥離させることで得られる、金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）と銅層（D）からなる箔が得られることを特徴とする電子回路用銅箔の製造方法。
- [請求項8] 請求項6に記載の製造方法で製造されたキャリア付銅箔について、ニッケル層（B）と金、白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）間で剥離し、ニッケル層（B）と銅キャリア（A）からなる箔が得られることを特徴とするキャリア銅箔の製造方法。
- [請求項9] 請求項3に記載の電子回路用銅箔を用いて、該銅箔（D）表面に樹脂基板を貼り付け、その反対面である白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）上に、回路形成用のレジストパターンを形成し、さらに塩化第二銅溶液または塩化第二鉄溶液からなるエッチング液を用いて、前記レジストパターンが付された部分以外の白金族金属又はこれらの合金からなる層（C）及び銅層（D）の不必要部分を除去し、次にレジスト除去を行い、所定の幅を有する回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法。
- [請求項10] 請求項5に記載のキャリア銅箔を用いて、該銅箔（A）表面に樹脂基板を貼り付け、その反対面であるニッケル層（B）上に、回路形成用のレジストパターンを形成し、さらに塩化第二銅溶液または塩化第二鉄溶液からなるエッチング液を用いて、前記レジストパターンが付された部分以外のニッケル層（B）及び銅キャリア（A）の不必要部分を除去し、次にレジスト除去を行い、所定の幅を有する回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D7/06(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, C23C28/02(2006.01)i, C23F1/02(2006.01)i, C25D1/04(2006.01)i, C25D1/22(2006.01)i, H05K1/09(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)

C25D7/06, B32B15/01, C23C28/02, C23F1/02, C25D1/04, C25D1/22, H05K1/09

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	JP 2003-193290 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 09 July 2003 (09.07.2003), (Family: none)	1-10
A	JP 2005-288856 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), (Family: none)	1-10
X	JP 2005-15861 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), claims (Family: none)	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May, 2012 (07.05.12)

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/JP2012/053108

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-16690 A (Nikko Metal Manufacturing Co., Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D7/06(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, C23C28/02(2006.01)i, C23F1/02(2006.01)i,
C25D1/04(2006.01)i, C25D1/22(2006.01)i, H05K1/09(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. C25D7/06, B32B15/01, C23C28/02, C23F1/02, C25D1/04, C25D1/22, H05K1/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	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	JP 2003-193290 A (古河サーキットフォイル株式会社) 2003.07.09, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-288856 A (三井金属鉱業株式会社) 2005.10.20, (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2005-15861 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2005.01.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 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)

瀧口 博史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 0 3 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
X	JP 2006-16690 A (日鉱金属加工株式会社) 2006.01.19, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	4