

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6438370号
(P6438370)

(45) 発行日 平成30年12月12日 (2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日 (2018.11.22)

(51) Int.Cl.

F I

H05K 3/38 (2006.01)
H05K 3/18 (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
C25D 7/06 (2006.01)

H05K 3/38 A
H05K 3/18 K
H05K 3/46 B
H05K 3/46 T
H05K 1/09 C

請求項の数 26 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-187489 (P2015-187489)
(22) 出願日 平成27年9月24日 (2015.9.24)
(65) 公開番号 特開2017-34216 (P2017-34216A)
(43) 公開日 平成29年2月9日 (2017.2.9)
審査請求日 平成30年3月14日 (2018.3.14)
(31) 優先権主張番号 特願2015-153753 (P2015-153753)
(32) 優先日 平成27年8月3日 (2015.8.3)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 502362758
J X 金属株式会社
東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(74) 代理人 110000523
アクシス国際特許業務法人
(72) 発明者 高森 雅之
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
X 日鉱日石金属株式会社内
(72) 発明者 石井 雅史
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鋼箔製造
部内

審査官 原田 貴志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法、表面処理銅箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ及び電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を剥離することで、剥離面に前記銅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メッキパターンを形成する工程と、
を備え、

前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有し、前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、前記銅箔を載せるステージを水平面から45°傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さをa、凸部の最広部における最大幅をb、凸部のくびれ部の最小幅をcとしたとき、下記式をいずれも満たす、プリント配線板の製造方法。

$$a/b \leq 1 \text{ の場合、 } (b - c) / b \leq 0.2、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

$$a/b > 1 \text{ の場合、 } (b - c) / b \leq 0.03、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

【請求項2】

表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を剥離することで、剥離面に前記銅箔の表面プロ

10

20

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印刷パターンを形成する工程と、
を備え、

前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有し、前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、前記銅箔を載せるステージを水平面から 45° 傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さを a 、凸部の最広部における最大幅を b 、凸部のくびれ部の最小幅を c としたとき、下記式をいずれも満たす、プリント配線板の製造方法。

$$a/b \leq 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.2、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

$$a/b > 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.03、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

10

【請求項 3】

表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を剥離することで、剥離面に前記銅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、

前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有し、前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、前記銅箔を載せるステージを水平面から 45° 傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さを a 、凸部の最広部における最大幅を b 、凸部のくびれ部の最小幅を c としたとき、下記式をいずれも満たす、プリント配線板の製造方法。

$$a/b \leq 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.2、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

$$a/b > 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.03、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

20

【請求項 4】

前記ビルドアップ層を構成する樹脂及び前記樹脂基材の未処理表面同士を貼り合わせて、引っ張って剥離させたときの強度が 500 g/cm^2 以下である請求項 3 に記載のプリント配線板の製造方法。

30

【請求項 5】

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 3 又は 4 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 6】

前記離型層が、次式：

【化 1】



40

(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。)

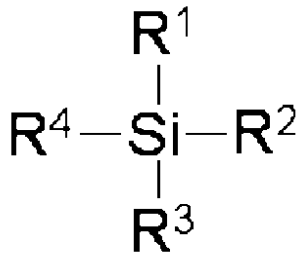
に示すアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、これらの加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 7】

50

前記離型層が、次式：

【化 2】



10

(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 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 8】

20

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 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 9】

前記銅箔と前記離型層との間に、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 ~ 8 のいずれか一項に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 10】

前記表面処理銅箔の離型層側表面に、樹脂層を設けた請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 11】

30

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 10 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 12】

前記表面処理銅箔の厚みが $9 \sim 70 \mu\text{m}$ である請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 13】

銅箔と、前記銅箔の表面に設けられた離型層とを有する表面処理銅箔であって、
前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有し、前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、前記銅箔を載せるステージを水平面から 45° 傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さを a 、凸部の最広部における最大幅を b 、凸部のくびれ部の最小幅を c としたとき、下記式をいずれも満たす表面処理銅箔。

40

$a/b \leq 1$ の場合、 $(b - c)/b \leq 0.2$ 、且つ、 $b \leq 10 \text{ nm}$

$a/b > 1$ の場合、 $(b - c)/b \leq 0.03$ 、且つ、 $b \leq 10 \text{ nm}$

【請求項 14】

前記銅箔は、前記離型層側表面に、粗化粒子を有さない請求項 13 に記載の表面処理銅箔。

【請求項 15】

前記離型層が、次式：

【化 3】



(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。)

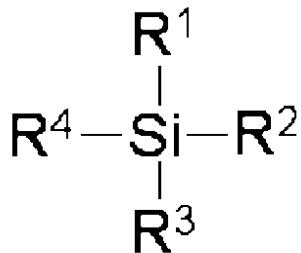
10

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用いてなる請求項13または14に記載の表面処理銅箔。

【請求項16】

前記離型層が、次式：

【化 4】



20

(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。)

30

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用いてなる請求項13または14に記載の表面処理銅箔。

【請求項17】

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13または14に記載の表面処理銅箔。

【請求項18】

前記銅箔と前記離型層との間に、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13～17のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

40

【請求項19】

前記離型層側表面に、樹脂層を設けた請求項13～18のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項20】

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19に記載の表面処理銅箔。

【請求項21】

厚みが9～70 μmである請求項13～20のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項22】

請求項13～21のいずれか一項に記載の表面処理銅箔と、前記表面処理銅箔の離型層

50

側に設けられた樹脂基材とを備えた積層体。

【請求項 2 3】

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 2 2 に記載の積層体。

【請求項 2 4】

請求項 1 3 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の表面処理銅箔を用いたプリント配線板。

【請求項 2 5】

請求項 2 4 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 2 6】

請求項 2 4 に記載のプリント配線板又は請求項 2 5 に記載の半導体パッケージを用いた電子機器。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、プリント配線板の製造方法、表面処理銅箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ及び電子機器に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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 - S A P (Modified Semi-Additive Process) や、銅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。 20

【0 0 0 3】

これらの新たな回路形成工法のうち、後者の銅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銅箔を全面エッチングし、銅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、過酸化水素水を含む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） 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 1 9 6 8 6 3 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 2 4 2 9 7 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】 40

しかしながら、従来の銅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、銅箔表面のプロファイルを損なうことな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銅箔を除去することについて、いまだ検討の余地がある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

本発明者は鋭意検討の結果、銅箔に離型層を設けて、当該銅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、銅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銅箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで銅箔を除去することが可能となることを見出した。

【0 0 0 7】 50

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、表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を剥離することで、剥離面に前記銅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メッキパターンを形成する工程とを備え、前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有し、前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、前記銅箔を載せるステージを水平面から 45° 傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さを a 、凸部の最広部における最大幅を b 、凸部のくびれ部の最小幅を c としたとき、下記式をいずれも満たす、プリント配線板の製造方法である。

$$a/b \leq 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.2、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

$$a/b > 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.03、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

【0008】

本発明は別の側面において、表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を剥離することで、剥離面に前記銅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印刷パターンを形成する工程とを備え、前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有し、前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、前記銅箔を載せるステージを水平面から 45° 傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さを a 、凸部の最広部における最大幅を b 、凸部のくびれ部の最小幅を c としたとき、下記式をいずれも満たす、プリント配線板の製造方法である。

$$a/b \leq 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.2、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

$$a/b > 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.03、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

【0009】

本発明は更に別の側面において、表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を剥離することで、剥離面に前記銅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、前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有し、前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、前記銅箔を載せるステージを水平面から 45° 傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さを a 、凸部の最広部における最大幅を b 、凸部のくびれ部の最小幅を c としたとき、下記式をいずれも満たす、プリント配線板の製造方法である。

$$a/b \leq 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.2、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

$$a/b > 1 \text{ の場合、 } (b - c)/b \leq 0.03、\text{ 且つ、 } b \leq 10 \text{ nm}$$

【0010】

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、前記ビルドアップ層を構成する樹脂及び前記樹脂基材の未処理表面同士を貼り合わせて、引っ張って剥離させたときの強度が 500 g/cm^2 以下である。

【0011】

本発明のプリント配線板の製造方法は別の実施形態において、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。

【0012】

本発明のプリント配線板の製造方法は更に別の実施形態において、前記離型層が、次式：

10

20

30

40

【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。)

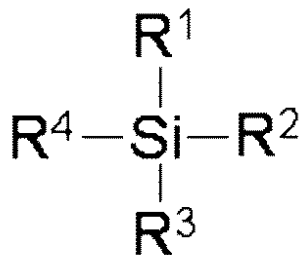
10

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用いてなる。

【0013】

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、前記離型層が、次式：

【化 2】



20

(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。)

30

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用いてなる。

【0014】

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。

【0016】

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、前記銅箔と前記離型層との間に、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る。

40

【0018】

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、前記表面処理銅箔の離型層側表面に、樹脂層を設ける。

【0019】

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。

【0020】

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、前記表面処理銅箔の厚みが9～70 μm である。

【0021】

50

本発明は更に別の一側面において、銅箔と、前記銅箔の表面に設けられた離型層とを有する表面処理銅箔であって、前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有し、前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、前記銅箔を載せるステージを水平面から45°傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さをa、凸部の最広部における最大幅をb、凸部のくびれ部の最小幅をcとしたとき、下記式をいずれも満たす表面処理銅箔である。

$a/b = 1$ の場合、 $(b - c)/b = 0.2$ 、且つ、 $b = 10 \text{ nm}$

$a/b > 1$ の場合、 $(b - c)/b = 0.03$ 、且つ、 $b = 10 \text{ nm}$

【0022】

本発明の表面処理銅箔は一実施形態において、前記銅箔は、前記離型層側表面に、粗化粒子を有さない。

【0023】

本発明の表面処理銅箔は別の一実施形態において、前記離型層が、次式：

【化3】



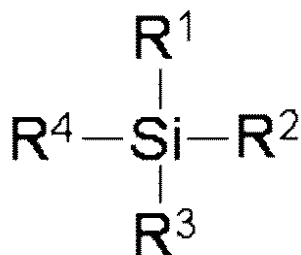
(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、MはAl、Ti、Zrのうちいずれか一つ、nは0または1または2、mは1以上Mの価数以下の整数であり、 R^1 の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、 $m + n$ はMの価数すなわちAlの場合3、Ti、Zrの場合4である。)

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用いてなる。

【0024】

本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記離型層が、次式：

【化4】



(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用いてなる。

【0025】

本発明の表面処理銅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。

【0026】

本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記銅箔と前記離型層との間に

、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る。

【0028】

本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記離型層側表面に、樹脂層を設ける。

【0029】

本発明の表面処理銅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。

【0030】

本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、厚みが9～70 μmである。

10

【0031】

本発明は更に別の一側面において、本発明の表面処理銅箔と、前記表面処理銅箔の離型層側に設けられた樹脂基材とを備えた積層体である。

【0032】

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。

【0033】

本発明は更に別の一側面において、本発明の表面処理銅箔を用いたプリント配線板である。

【0034】

20

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。

【0035】

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用いた電子機器である。

【発明の効果】

【0036】

銅箔に離型層を設けて、当該銅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、銅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銅箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで銅箔を除去することが可能なプリント配線板の製造方法及び表面処理銅箔を提供する。

30

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】凸部（くびれ部がない場合とある場合）を有する銅箔の断面模式図である。

【図2】粗化粒子（ノジュール）を有する銅箔の断面模式図である。

【図3】図2の銅箔を粗化粒子側表面から樹脂基材に貼り合わせた状態の断面模式図である。

【図4】図3において銅箔を除去した後の樹脂基材表面にメッキパターンを形成した状態の断面模式図である。

【図5】本発明で形成される樹脂基材上にメッキパターンを形成した状態の断面模式図である。

40

【図6】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。

【図7】サンプルのNo. 58に係る表面処理銅箔の離型層側表面の顕微鏡観察写真である。

【図8】サンプルのNo. 55に係る表面処理銅箔の離型層側表面の顕微鏡観察写真である。

【図9】表面処理銅箔の離型層側表面の凸部の評価方法を示すためのサンプル（銅箔）及びステージの模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

50

(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、表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を除去することで、剥離面に前記銅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メッキパターンを形成する工程とを備える。このような構成により、銅箔に離型層を設けて、当該銅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、銅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銅箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで銅箔を除去することが可能となる。当該製造方法では、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。

10

【0039】

また、本発明のプリント配線板の製造方法は別の側面において、表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を除去することで、剥離面に前記銅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印刷パターンを形成する工程とを備える。このような構成により、銅箔に離型層を設けて、当該銅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、銅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銅箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで銅箔を除去することが可能となる。当該製造方法では、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。

20

【0040】

さらに、本発明のプリント配線板の製造方法は更に別の側面において、表面に離型層が設けられた表面処理銅箔に、前記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、前記表面処理銅箔を除去することで、剥離面に前記銅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、銅箔に離型層を設けて、当該銅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、銅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銅箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで銅箔を除去することが可能となる。ここで、樹脂基材の表面に設けるビルドアップ層を構成する樹脂は、当該樹脂及び樹脂基材をそれぞれ何ら処理せずに互いに貼り合わせて（前記ビルドアップ層を構成する樹脂及び前記樹脂基材の未処理表面同士を貼り合わせて）、引っ張って剥離させたときの強度（プル強度）が 500 g/cm^2 以下であってもよい。樹脂基材の表面に設けるビルドアップ層を構成する樹脂は、当該樹脂及び樹脂基材をそれぞれ何ら処理せずに互いに貼り合わせた後、引っ張って剥離させたときの強度（プル強度）が 500 g/cm^2 以下と低い値であっても、樹脂基材に銅箔表面のプロファイルを転写した場合には、ビルドアップ層を構成する樹脂と、樹脂基材との密着性が向上し、プル強度が例えば 800 g/cm^2 以上、より好ましくは 1000 g/cm^2 以上となる。

30

40

【0041】

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な順序や位置に設けても良い。

ビルドアップ層は、剥離面に前記銅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

50

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等の絶縁体（層）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氣的に絶縁されていてもよい。電氣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、電氣的に接続してもよい。

なお、樹脂基材の両面に、表面に離型層が設けられた表面処理銅箔を、前記離型層側から貼り合わせ、その後、表面処理銅箔を除去して、樹脂基材の両面に表面処理銅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。

【0042】

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。樹脂等の絶縁体は無機物および／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等の絶縁体は、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。上述の本願の製造方法では、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、これと貼り合わせることで、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。

【0043】

（表面処理銅箔）

上述の本願のプリント配線板の製造方法において用いられる表面処理銅箔としては、以下の表面処理銅箔を用いるのが好ましい。すなわち、当該表面処理銅箔は、銅箔と、前記銅箔の表面に設けられた離型層とを有する表面処理銅箔であって、前記銅箔は、前記離型層側表面に凸部を有する。ここで、図１に、「a」、「b」及び「c」を明示した凸部を有する銅箔の断面模式図を示す。前記凸部は、電子顕微鏡を用いて、図９に示すように、前記銅箔を載せるステージを水平面から45°傾けた状態で前記銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真（以下、例えば、後述の図８）に基づいて測定された凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さをa、凸部の最広部における最大幅をb、凸部のくびれ部の最小幅をcとしたとき、下記式をいずれも満たすのが好ましい。

$a/b \leq 1$ の場合、 $(b - c)/b \leq 0.2$ 、且つ、 $b \leq 10 \text{ nm}$

$a/b > 1$ の場合、 $(b - c)/b \leq 0.03$ 、且つ、 $b \leq 10 \text{ nm}$

【0044】

なお、粗化处理粒子を銅箔の表面に形成した場合には、凸部の「a」、「b」、「c」は測定可能な凸部を選択して測定する。ここで、前述の測定可能な凸部とは、くびれ部が観察可能な凸部のことを意味する。くびれ部が観察可能な凸部とは凸部の稜線（図８に例示）を観察することができる凸部のことである。

また、「くびれ部」は、銅箔表面の凸部について、銅箔に近づく方向に観察した場合に、凸部先端から、幅が一度広がった後に、幅が狭くなる部分とする。

「凸部の幅」は、走査型電子顕微鏡で得られた写真上に写真の横枠と平行に凸部を横切る線を引いた場合に、凸部の輪郭または稜線によって区切られる当該写真の横枠と平行に引いた凸部を横切る直線の長さのことを言う。ここで、稜線が凸部に3本以上存在する場

10

20

30

40

50

合には、最も手前の 2 つの稜線を選択する。

「くびれ部の最小幅 c 」は、くびれ部における凸部の幅の最小値とする。例えば、図 8 では、凸部の稜線の平らな部分（線分）を示す。くびれ部がない場合には、 $c = b$ とする。

「凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さ a 」は、くびれ部の最小幅 c を測定する際に引いた写真の横枠と平行に凸部を横切る線へ凸部の先端から垂線を引いた場合の、くびれ部の最小幅 c を測定する際に引いた写真の横枠と平行な凸部を横切る線と当該凸部先端から引いた垂線との交点までの距離（ a' ）と、2 の平方根との積の値とする。

「凸部の先端」は、写真を観察した際に、撮影された凹凸の陰影等に基づいて判断される凸部の最も高いと推定される部分を意味する（図 7 参照）。

「最広部における最大幅 b 」は、凸部にくびれ部が存在する場合には、凸部先端からくびれ部までの間における、写真の横枠と平行な凸部を横切る直線の、凸部の輪郭で区切られる最も長い長さとする。

【0045】

前記銅箔の凸部は、銅箔形成の際の電解処理の際に生じた表面凹凸における凸部であってもよく、粗化处理が施されて生じた粗化粒子による凸部であってもよい。

【0046】

従来の銅箔の表面プロファイルを使った工法では、例えば、粗化粒子（ノジュール）を有する銅箔（図 2）を粗化粒子側表面から樹脂基材に貼り合わせ（図 3）、続いて銅箔を除去することで、銅箔表面のプロファイルを樹脂基材表面に転写し、当該転写表面上にメッキパターン等を形成している（図 4）。

【0047】

ここで、銅箔表面にノジュールがある場合、その形状によっては銅箔除去後の樹脂基材表面への転写プロファイルにおいて空隙が生じ、当該空隙の大きさによってはメッキパターン形成時に使用するメッキ液が入り込めない場合がある。このとき、図 4 に示すように、樹脂基材表面と、形成されるメッキパターンとの間に空隙が残ったままとなる。このような空隙が残ったままであると、その後、メッキパターンを利用して回路を形成してプリント配線板等を作製した場合、信頼性試験（例えば、 $250 \pm 10 \times 1$ 時間の加熱試験）によって、当該空隙付近で膨張し、回路剥離または基板フクレが発生する等の問題が生じる。

【0048】

このような問題に対し、上述の本発明の表面処理銅箔によれば、銅箔が離型層側表面に凸部を有し、凸部は高さ方向に垂直な方向に切断したときの断面において、銅箔表面から断面の最広部に進む間にくびれ部を有し、凸部の高さを a とし、且つ、高さ方向に垂直な方向に切断したときの断面において、最広部における最大幅を b とし、くびれ部の最小幅を c としたとき、 $a/b \leq 1$ の場合、 $(b - c)/b \leq 0.2$ 、且つ、 $b \leq 10 \text{ nm}$ を満たし、また、 $a/b > 1$ の場合、 $(b - c)/b \leq 0.03$ 、且つ、 $b \leq 10 \text{ nm}$ を満たすため、樹脂基材表面と、形成されるメッキパターン（または印刷パターンまたはビルドアップ層）との間に空隙が生じず、或いは、生じたとしても、メッキパターンの形成時のメッキ液（印刷パターンの形成時であれば導電ペースト等を含むインク、ビルドアップ層の形成時であれば当該樹脂材料）が当該空隙を満たす。このため、その後、メッキパターン（または印刷パターンまたはビルドアップ層）を利用してプリント配線板等を作製した場合、信頼性試験（例えば、 $250 \pm 10 \times 1$ 時間の加熱試験）によっても、回路剥離または基板フクレが発生することを良好に抑制することができる（図 5）。

【0049】

上記式について、 $a/b \leq 1$ の場合、 $(b - c)/b \leq 0.15$ であるのがより好ましく、 $(b - c)/b \leq 0.10$ であるのが更により好ましい。また、 $a/b > 1$ の場合、 $(b - c)/b \leq 0.25$ であるのがより好ましく、 $(b - c)/b \leq 0.20$ であるのが更により好ましい。また、銅箔は、離型層側表面に、粗化粒子を有さないことが好ましい。

【0050】

離型層は、離型層側から銅箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの樹脂基材を剥離可能にする機能を有する。なお、離型層は銅箔の両面に設けてもよい。また、貼り合わせは圧着して貼り合わせてもよい。

銅箔（生箔ともいう）は、電解銅箔で形成されており、銅箔の厚みは特に限定されず、例えば、 $5 \sim 105 \mu\text{m}$ 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 $9 \sim 70 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $12 \sim 35 \mu\text{m}$ であるのがより好ましく、 $18 \sim 35 \mu\text{m}$ であるのが更により好ましい。

【0051】

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：

$\text{Cu} : 30 \sim 190 \text{ g/L}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 : 100 \sim 400 \text{ g/L}$

塩化物イオン (Cl^-) : $10 \sim 200$ 質量ppm

電解液温度 : $25 \sim 80$

電解時間 : $10 \sim 300$ 秒（析出させる銅厚、電流密度により調整）

電流密度 : $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$

電解液線速 : $1.5 \sim 5 \text{ m/sec}$

なお、電解液の銅濃度を高くすることで、前述の a、b の値を大きくすることができる。また、電解液の銅濃度を低くすることで、前述の a、b の値を小さくすることができる。また、電解液の温度を高くすることで、前述の a、b の値を大きくすることができる。また、電解液の温度を低くすることで、前述の a、b、c の値を小さくすることができる。また、塩化物イオン濃度を高くすることで、前述の a、b の値を大きくすることができる。なお、塩化物イオン濃度を高くすることで、b の値が大きくなる程度よりも a の値が大きくなる程度の方が大きいという傾向がある。また、塩化物イオン濃度を低くすることで、前述の a、b の値を小さくすることができる。なお、塩化物イオン濃度を低くすることで、b の値が小さくなる程度よりも a の値が小さくなる程度の方が大きいという傾向がある。メッキ時間を長くすることで、前述の a、b、c の値を大きくすることができる。メッキ時間を短くすることで、前述の a、b、c の値を小さくすることができる。

【0052】

本発明において銅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銅箔を除去する、または、引き剥がし等によって銅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表面処理銅箔と貼り合わせた後に除去したとき、樹脂基材と表面処理銅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、後述の銅箔の粗化粒子、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。

【0053】

本発明に係る表面処理銅箔は、離型層側から銅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 200 gf/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、銅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 150 gf/cm 以下であり、更により好ましくは 100 gf/cm 以下であり、更により好ましくは 50 gf/cm 以下であり、典型的には $1 \sim 200 \text{ gf/cm}$ であり、より典型的には $1 \sim 150 \text{ gf/cm}$ である。

【0054】

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

10

20

30

40

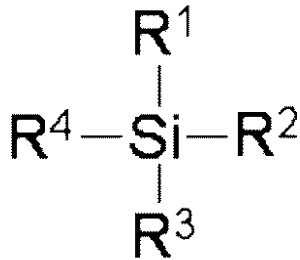
50

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、表面処理銅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。

【 0 0 5 5 】

式：

【化 5】



10

【 0 0 5 6 】

（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。）

20

【 0 0 5 7 】

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、樹脂基材と銅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、樹脂基材と銅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。

30

【 0 0 5 8 】

樹脂基材と銅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。

【 0 0 5 9 】

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。

40

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。

【 0 0 6 0 】

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

50

る。

【0061】

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。

【0062】

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。

【0063】

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。

【0064】

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。

【0065】

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 사용할 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は有効である。シラン化合物の水溶液は、攪拌することでアルコキシ基の加水分解が促進され、攪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、十分な攪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銅箔の剥離強度は低下する傾向にある。従って、攪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攪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、攪拌せずに用いる方法もある。

【0066】

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。

【0067】

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で利用できる。特段のpH調整が不要であると

10

20

30

40

50

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。

【0068】

(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銅箔とを貼り合わせることに由っても、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銅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、樹脂基材と銅箔の間に強固な 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。

【0069】

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。

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

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。

【0073】

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。

【0074】

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。

【0075】

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

10

20

30

40

50

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。

【0076】

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。

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

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は有効である。

【0083】

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銅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。

【0084】

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で利用できる。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。

【0085】

(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銅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。

【0086】

【化6】

10



【0087】

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。

20

【0088】

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、樹脂基材と銅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、樹脂基材と銅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。樹脂基材と銅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。

30

【0089】

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。

40

【0090】

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。

【0091】

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

50

水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでもよい。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。

【0092】

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、ジメチルプロモアルミニウム、ジフェニルプロモアルミニウム、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。

【0093】

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romoチタン、ジフェニルジブromo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。

【0094】

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romoジルコニウム、ジフェニルジブromo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。

【0095】

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 사용할 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有効である。

【0096】

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銅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。

【0097】

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で利用できる。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。

【0098】

本発明に係る表面処理銅箔は、銅箔と離型層との間に、粗化处理層、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。

【0099】

粗化处理層は例えば以下の処理により形成することができる。なお、粗化处理に用いるメッキ液中の銅濃度を高くすることで、前述のa、bの値を大きくすることができる。また、粗化处理に用いるメッキ液中の銅濃度を低くすることで、前述のa、bの値を小さくすることができる。また、粗化处理に用いるメッキ液中の銅以外の金属の濃度を高くすることで、前述のa、bの値を小さくすることができる。また、メッキ液の温度を高くすることで、前述のa、bの値を大きくすることができる。また、メッキ液の温度を低くすることで、前述のa、b、cの値を小さくすることができる。メッキ時間を長くすることで、前述のa、b、cの値を大きくすることができる。メッキ時間を短くすることで、前述のa、b、cの値を小さくすることができる。

〔球状粗化〕

Cu、H₂SO₄、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

CuSO₄・5H₂O 78～196 g/L

Cu 20～50 g/L

H₂SO₄ 50～200 g/L

砒素 0.7～3.0 g/L

(電気メッキ温度1) 30～76

(電流条件1) 電流密度 35～105 A/dm² (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

CuSO₄・5H₂O 88～352 g/L

Cu 22～90 g/L

H₂SO₄ 50～200 g/L

(電気メッキ温度2) 25～80

(電流条件2) 電流密度: 15～32 A/dm² (浴の限界電流密度未満)

(メッキ時間1) 1～240秒

【0100】

〔微細粗化(Type1)〕

まず、以下の条件にて粗化处理を行う。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とした。

・液組成1

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 29.5 ~ 118 g / L

Cu 7.5 ~ 30 g / L

H_2SO_4 50 ~ 200 g / L

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.7 ~ 10.8 mg / L

ドデシル硫酸ナトリウム添加量 5 ~ 20 ppm

(電気メッキ温度1) 20 ~ 70

(電流条件1) 電流密度 34 ~ 74 A / dm²

(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

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 88 ~ 352 g / L

Cu 40 ~ 90 g / L

H_2SO_4 50 ~ 200 g / L

(電気メッキ温度2) 30 ~ 65

(電流条件2) 電流密度 21 ~ 45 A / dm²

(メッキ時間2) 1 ~ 180 秒

【0101】

〔微細粗化 (Type 2)〕

まず、Cu - Co - Ni 三元系合金層を以下の液組成1及び電気めっき条件1で形成し、その後、当該三元系合金層上にコバルト - ニッケル合金めっきを以下の液組成2及び電気めっき条件2で形成する。

・液組成1

Cu 10 ~ 20 g / L

Co 1 ~ 10 g / L

Ni 1 ~ 10 g / L

pH 1 ~ 4

(電気メッキ温度1) 30 ~ 50

(電流条件1) 電流密度 25 ~ 45 A / dm²

(メッキ時間1) 1 ~ 60 秒

・液組成2

Co 1 ~ 30 g / L

Ni 1 ~ 30 g / L

pH 1.0 ~ 3.5

(電気メッキ温度2) 30 ~ 80

(電流条件2) 電流密度 3 ~ 10 A / dm²

(メッキ時間2) 1 ~ 60 秒

【0102】

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50 wt % ~ 99 wt %、亜鉛を50 wt % ~ 1 wt %含有す

10

20

30

40

50

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 $5 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であってよい。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 $1.5 \sim 10$ 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 $0.5 \text{ mg/m}^2 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。

【0103】

例えば耐熱層および/または防錆層は、付着量が $1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $5 \text{ mg/m}^2 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ のニッケルまたはニッケル合金層と、付着量が $1 \text{ mg/m}^2 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $5 \text{ mg/m}^2 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ 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 $2 \text{ mg/m}^2 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $10 \text{ mg/m}^2 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ 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] = $0.25 \sim 10$ であることが好ましく、 $0.33 \sim 3$ であることがより好ましい。

【0104】

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シラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、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、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(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、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。

【0105】

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。

【0106】

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、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

10

20

30

40

50

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エトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、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エ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。

【0107】

シランカップリング処理層は、ケイ素原子換算で、 $0.05 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $0.15 \text{ mg/m}^2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ 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、樹脂基材と銅箔との密着性をより向上させることができる。

【0108】

また、銅箔、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。

【0109】

本発明に係る表面処理銅箔の表面には樹脂層が設けられていてもよい。樹脂層は、通常、離型層上に設けられる。

【0110】

前記表面処理銅箔の表面の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。前記表面処理銅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 $2 \text{ gf/cm} \sim 200 \text{ gf/cm}$)を発現する樹脂層であることが好ましい。また、銅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、銅箔表面に当該樹脂層を設ける際に、樹脂の粘度が $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25℃)以下、より好ましくは、樹脂の粘度が $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (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。表面処理銅箔に積層する絶縁基板と表面処理銅箔との間に前述の樹脂層を設けることにより、銅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、樹脂層が銅箔表面に追従するため、表面処理銅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。

【0111】

また前記表面処理銅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、前記表面処理銅箔の表面の樹脂層は熱可塑性樹脂を含んでもよい。前記表面処理銅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、骨格材等を含んでもよい。また、前記表面処理銅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

10

20

30

40

50

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。

【0112】

（積層体、半導体パッケージ、電子機器）

本発明に係る表面処理銅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、当該積層体の表面処理銅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。

【0113】

本発明の銅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6に銅箔の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、銅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表面処理銅箔を離型層側から積層させて積層体を作製する。次に、積層体の銅箔（表面処理銅箔）をエッチングで除去する、または、引き剥がす。次に、銅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、本発明の銅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。

【0114】

セミアディティブ法とは、樹脂基材又は銅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、本発明に係る表面処理銅箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記表面処理銅箔に、離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記表面処理銅箔と樹脂基材とを積層した後に、前記表面処理銅箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記表面処理銅箔を引き剥がして生じた樹脂基材の剥離面にスルーホールまたはノ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ノ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ノ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。

【0115】

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、本発明に係る表面処理銅箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記表面処理銅箔に、離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記表面処理銅箔と樹脂基材とを積層した後に、前記表面処理銅箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記表面処理銅箔を引き剥がして生じた樹脂基材の剥離面について、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。

【0116】

このようにして、表面処理銅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。

【0117】

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、本発明に係る表面処理銅箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記表面処理銅箔に、離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記表面処理銅箔と樹脂基材とを積層した後に、前記表面処理銅箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記表面処理銅箔を引き剥がして生じた樹脂基材の剥離面について、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。

【0118】

このようにして、フルアディティブ工法により、表面処理銅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。

【0119】

なお、銅箔または表面処理銅箔の表面を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、銅箔または表面処理銅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、表面処理銅箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が200 gf/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。

【0120】

また、銅箔または表面処理銅箔の表面を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、表面処理銅箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が200 gf/cm以下で有る場合には、銅箔または表面処理銅箔の表面に、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。

【0121】

また、銅箔または表面処理銅箔の表面を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、表面処理銅箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が200 gf/cm以下で有る場合には、銅箔または表面処理銅箔の表面に、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】

【0122】

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。

【0123】

・生箔（表面処理前の銅箔）の製造

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 120 g/L

H_2SO_4 100 g / L
 塩化物イオン (Cl^-) 70 ppm
 電解液温度 60
 電流密度 70 A / dm^2
 電解液線速 2 m / sec

【0124】

・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、粗化处理、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で行った。続いて、以下に示す条件にて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「無し」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。

10

【0125】

(1) 粗化处理

〔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

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 78 ~ 118 g / L

20

Cu 20 ~ 30 g / L

H_2SO_4 12 g / L

砒素 1.0 ~ 3.0 g / L

(電気メッキ温度1) 25 ~ 33

(電流条件1) 電流密度 78 A / 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

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 156 g / L

30

Cu 40 g / L

H_2SO_4 120 g / L

(電気メッキ温度2) 40

(電流条件2) 電流密度: 20 A / dm^2 (浴の限界電流密度未満)

(メッキ時間2) 1 ~ 60 秒

【0126】

〔微細粗化 (Type 1)〕

まず、以下の条件にて粗化处理を行った。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

40

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 19.6 ~ 58.9 g / L

Cu 5 ~ 15 g / L

H_2SO_4 120 g / L

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.0 ~ 10.4 mg / L

ドデシル硫酸ナトリウム添加量 10 ppm

(電気メッキ温度1) 20 ~ 35

(電流条件1) 電流密度 57 A / 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

50

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 156 g / L

Cu 40 g / L

H_2SO_4 120 g / L

(電気メッキ温度2) 30 ~ 40

(電流条件2) 電流密度 38 A / dm^2

(メッキ時間2) 1 ~ 45 秒

【0127】

〔微細粗化 (Type 2)〕

まず、Cu - Co - Ni 三元系合金層を以下の液組成 1 及び電気めっき条件 1 で形成した後、当該三元系合金層上にコバルトめっきを以下の液組成 2 及び電気めっき条件 2 で形成した。

10

・液組成 1

Cu 8 ~ 18 g / L

Co 1 ~ 10 g / L

Ni 1 ~ 10 g / L

pH 1 ~ 4

(電気メッキ温度1) 30 ~ 40

(電流条件1) 電流密度 30 A / dm^2

(メッキ時間1) 1 ~ 30 秒

・液組成 2

Co 1 ~ 30 g / L

Ni 1 ~ 30 g / L

pH 1.0 ~ 3.5

(電気メッキ温度2) 20 ~ 70

(電流条件2) 電流密度 1 ~ 4 A / dm^2

(メッキ時間2) 1 ~ 25 秒

20

【0128】

(2) バリヤー処理 (耐熱処理)

サンプル No. 9、11、12、27、29、30、45、47、48 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。

30

(液組成)

Cu 70 g / L

Zn 5 g / L

NaOH 70 g / L

NaCN 20 g / L

(電気メッキ条件)

温度 70

電流密度 8 A / dm^2 (多段処理)

【0129】

(3) 防錆処理

40

サンプル No. 10 ~ 12、28 ~ 30、46 ~ 48 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 2.5 g / L

Zn 0.7 g / L

Na_2SO_4 10 g / L

pH 4.8

(亜鉛クロメート条件)

温度 54

電流密度 0.7 A s / dm^2

50

【0130】

(4) シランカップリング処理

サンプルNo. 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

【0131】

(5) 離型層の形成

サンプルNo. 1～16、19～34、37～52、55～60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の空气中で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攪拌時間は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。

【0132】

〔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の空气中で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。

【0133】

〔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の空气中で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攪拌時間は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。

【0134】

〔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の空气中で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攪拌時間は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。

【0135】

〔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の空气中で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攪拌時間は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。

【0136】

(6) 樹脂層形成処理

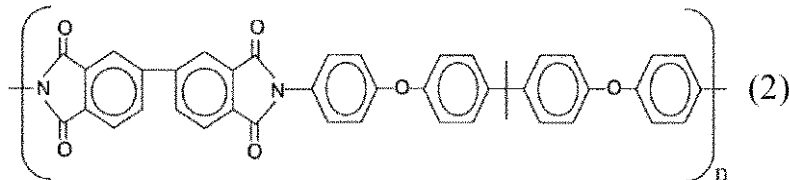
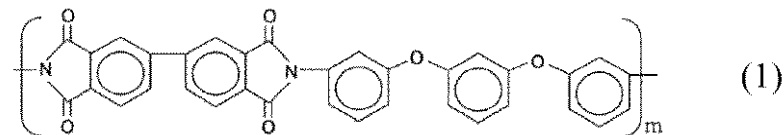
サンプルNo. 12、30、48については、バリヤー処理、防錆処理、シランカップリング材塗布、離型層形成の後、更に下記の条件で樹脂層の形成を行った。

(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。

【0137】

【化7】



【0138】

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。

【0139】

(7) 各種評価

・表面処理銅箔の離型層側表面の凸部の評価

日本電子社製走査型電子顕微鏡を用いて、図9に示すように、表面処理銅箔のサンプルを載せるステージを水平面から45°傾けた状態で表面処理銅箔の離型層側表面の写真撮影を行い、得られた写真(以下、例えば、後述の図8)に基づいて表面処理銅箔の離型層側表面の凸部について図1に示す「凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さa」、「最広部における最大幅b」、「くびれ部の最小幅c」をそれぞれ評価した。なお、走査型電子顕微鏡の観察倍率は3万倍～100万倍とした。また、サンプルを載せるステージの傾けは写真の縦枠の方向と直角の方向で、かつ、写真の横枠の方向と平行方向の回転軸に沿って行った。

評価は、図 1 に示すように、各凸部について「a」、「b」、「c」の値を測定し、100 個以上の凸部の「a」、「b」、「c」の算術平均値の値を、それぞれ「a」、「b」、「c」の値とした。なお、粗化処理粒子を銅箔の表面に形成した場合には、凸部の「a」、「b」、「c」は測定可能な凸部を選択して測定した。ここで、前述の測定可能な凸部とは、くびれ部が観察可能な凸部のことを意味する。くびれ部が観察可能な凸部とは凸部の稜線（図 8 に例示）を観察することができる凸部のことである。

ここで、「くびれ部」は、銅箔表面の凸部について、銅箔に近づく方向に観察した場合に、凸部先端から、幅が一度広くなった後に、幅が狭くなる部分とする。

「凸部の幅」は、走査型電子顕微鏡で得られた写真上に写真の横枠と平行に凸部を横切る線を引いた場合に、凸部の輪郭または稜線によって区切られる当該写真の横枠と平行に引いた凸部を横切る直線の長さのことを言う。ここで、稜線が凸部に 3 本以上存在する場合には、最も手前の 2 つの稜線を選択する。

「くびれ部の最小幅 c」は、くびれ部における凸部の幅の最小値とする。くびれ部がない場合には、 $c = b$ とした。

「凸部のくびれ部分から凸部の先端までの高さ a」は、くびれ部の最小幅 c を測定する際に引いた写真の横枠と平行に凸部を横切る線へ凸部の先端から垂線を引いた場合の、くびれ部の最小幅 c を測定する際に引いた写真の横枠と平行な凸部を横切る線と当該凸部先端から引いた垂線との交点までの距離（ a' ）と、2 の平方根との積の値とした。

「凸部の先端」は、写真を観察した際に、撮影された凹凸の陰影等に基づいて判断される凸部の最も高いと推定される部分を意味する（図 7 参照）。

「最広部における最大幅 b」は、凸部にくびれ部が存在する場合には、凸部先端からくびれ部までの間における、写真の横枠と平行な凸部を横切る直線の、凸部の輪郭で区切られる最も長い長さとした。

【0140】

・積層体の製造

各表面処理銅箔の処理側表面に以下の樹脂基材 1 ~ 3 のいずれかを貼り合わせた。

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。

【0141】

・表面処理銅箔の剥離性の評価

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 で銅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 ~ 200 gf/cm の範囲であった。

×：2 gf/cm 未満または 200 gf/cm 超であった。

【0142】

・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。

【0143】

・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：50 g/L、 H_2SO_4 ：50 g/L、Cl：60 ppm] を用いて銅メッキパターン（ライン/スペース = 50 μm / 50 μm ）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 = $50\ \mu\text{m} / 50\ \mu\text{m}$) 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 ($250 \pm 10 \times 1$ 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 $250\ \text{mm} \times 250\ \text{mm}$ 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「 \square 」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。

10

各試験条件及び評価結果を表 1 ~ 4 に示す。

【0144】

・ビルドアップ層を構成する樹脂及び樹脂基材の未処理表面同士を貼り合わせた後、当該樹脂と樹脂基材とを引っ張って剥離させたときの強度

樹脂基材 1 ~ 3 の未処理表面に対し、ビルドアップ層を構成する樹脂として想定している液晶ポリマー (株式会社クラレ製 Vecstar 品番: CT-F 厚み $50\ \mu\text{m}$) を、大きさ $1\ \text{cm}$ 角とし、積層温度 295 ± 5 、積層圧力: $1\ \text{MPa}$ 、積層時間: 30 分で積層した。そして、積層した液晶ポリマーに対し、ワイヤー付き $1\ \text{cm}$ 角金属板を、接着剤を用いて接合した。なお、ワイヤーは金属製であり $1\ \text{cm}$ 角金属板の中央部に対して溶接またははんだ付けにより接合されている。そして引張り試験機オートグラフ 100 を用いて、ワイヤーを引っ張ることで、樹脂基材 1 ~ 3 からビルドアップ層を構成する樹脂 (液晶ポリマー) を引っ張って剥離する際の最大荷重を測定した。任意の 3 か所について、当該測定を行い、3 か所の算術平均値を最大荷重 $A\ (\text{g})$ とした。なお、ワイヤーの引張速度は $50\ \text{mm} / \text{min}$ とした。また、ワイヤーを引っ張る方向は、金属板の表面に垂直な方向とした。そして、 $A\ (\text{g} / \text{cm}^2)$ をビルドアップ層を構成する樹脂及び樹脂基材 1 ~ 3 の未処理表面同士を貼り合わせて、引っ張って剥離させたときの強度とした。測定した結果、樹脂基材 1 ~ 3 のいずれにおいてもビルドアップ層を構成する樹脂 (液晶ポリマー) 及び樹脂基材 1 ~ 3 の未処理表面同士を貼り合わせて、引っ張って剥離させたときの強度は $500\ \text{g} / \text{cm}^2$ 以下となった。また、表 1 に記載の各銅箔サンプルを、表 1 に記載の樹脂基材 1 ~ 3 に積層した後に、樹脂基材から当該銅箔サンプル剥離して、銅箔表面の凹凸プロフィールが転写した樹脂基材を得た。そして、当該銅箔表面の凹凸プロフィールが転写した樹脂基材の表面に対して、上述と同様にビルドアップ層を構成する樹脂 (液晶ポリマー) を積層し、その後、樹脂基材とビルドアップ層を構成する樹脂とを引っ張って剥離させた際の強度を測定した。その結果、前述の「・回路剥離、基板フクレの評価」において、評価が「 \square 」の実験例は、樹脂基材とビルドアップ層を構成する樹脂とを引っ張って剥離させた際の強度が $1000\ \text{g} / \text{cm}^2$ 以上となり、評価が「 \square 」の実験例は、樹脂基材とビルドアップ層を構成する樹脂とを引っ張って剥離させた際の強度が $800\ \text{g} / \text{cm}^2$ 以上となり、評価が「×」の実験例は、樹脂基材とビルドアップ層を構成する樹脂とを引っ張って剥離させた際の強度が $600\ \text{g} / \text{cm}^2$ 以下となった。

20

30

40

【0145】

【表 1】

サンプル	生箔	表面処理						使用樹脂基材	表面処理銅箔の剥離性の評価
	厚み(μm)	粗化処理	バリアー処理	防錆処理	シランカップリング材塗布	離型層	樹脂層		
No.1	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.2	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層B	無し	基材1	○
No.3	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材2	○
No.4	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材3	○
No.5	12	無し	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.6	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.7	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.8	12	球状粗化	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.9	12	微細粗化Type 1	真鍮	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.10	12	球状粗化	無し	あり	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.11	12	無し	真鍮	あり	あり	離型層A	無し	基材1	○
No.12	12	無し	真鍮	あり	あり	離型層A	あり	基材1	○
No.13	18	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.14	35	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層C	無し	基材1	○
No.15	35	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.16	12	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層E	無し	基材1	○
No.17	12	無し	無し	無し	無し	無し	無し	基材1	×
No.18	12	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	無し	無し	基材1	×
No.19	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.20	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層B	無し	基材1	○
No.21	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材2	○
No.22	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材3	○
No.23	12	球状粗化	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.24	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.25	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.26	12	球状粗化	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.27	12	無し	真鍮	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.28	12	微細粗化Type 1	無し	あり	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.29	12	無し	真鍮	あり	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.30	12	無し	真鍮	あり	無し	離型層A	あり	基材1	○
No.31	18	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.32	35	無し	無し	無し	無し	離型層C	無し	基材1	○
No.33	35	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層D	無し	基材1	○
No.34	12	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層E	無し	基材1	○
No.35	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	無し	無し	基材1	×
No.36	12	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	無し	無し	基材1	×
No.37	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.38	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層B	無し	基材1	○
No.39	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材2	○
No.40	12	球状粗化	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材3	○
No.41	12	無し	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.42	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.43	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.44	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.45	12	微細粗化Type 1	真鍮	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.46	12	微細粗化Type 1	無し	あり	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.47	12	無し	真鍮	あり	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.48	12	無し	真鍮	あり	無し	離型層A	あり	基材1	○
No.49	18	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.50	35	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層C	無し	基材1	○
No.51	35	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層D	無し	基材1	○
No.52	12	微細粗化Type 2	無し	無し	無し	離型層E	無し	基材1	○
No.53	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	無し	無し	基材1	×
No.54	12	微細粗化Type 1	無し	無し	無し	無し	無し	基材1	×
No.55	12	球状粗化	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.56	12	球状粗化	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.57	12	球状粗化	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.58	35	無し	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.59	35	無し	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○
No.60	35	無し	無し	無し	無し	離型層A	無し	基材1	○

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

【表 2】

凸部形状	a/b		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.55	No.58
	(b-c)/b	b (nm)																				
ブクレ又は剥離 (例1:銅箔メッキパターン 形成)	0.5	0.6	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	0.10	0.15	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.4	1.5	1.7	2.0	2.5	0.5	1.4	0.5	2.1	0.8	1.7	1.4	0.5	1.04	0.55
粗化処理粒子形成	50	60	40	70	100	100	100	100	80	200	100	300	100	150	5	7	10	12	150	5	200	4438
	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	×	×	○	◎
破壁モード	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2
	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面

【 表 3 】

凸部形状	a/b (b-c)/b b(nm)	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.56	No.59	
		0.7	2.0	0.6	0.8	2.0	1.3	1.7	1.6	1.0	0.4	0.4	2.0	2.0	0.8	2.2	0.6	1.6	1.3	1.7	1.04	0.55
		0.15	0.03	0.18	0.30	0.06	0.01	0.05	0.02	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.18	0.02	0.01	0.05	0.34	0.00
		80	100	40	90	300	90	100	200	120	150	90	150	3	5	11	10	90	100	200	4438	
フクレ又は剥離 (例2:印刷パターン形 成)																						
層型層	微細組化 Type 1	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	あり	あり	
		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	
組化処理粒子形成	微細組化 Type 1	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	微細組化 Type 1	なし	なし	微細組化 Type 2	なし	微細組化 Type 2	微細組化 Type 2	微細組化 Type 1	微細組化 Type 1	球状粗 化	なし	
		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	
破壊モード	微細組化 Type 1	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	
		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

【表 4】

凸部形状	a/b (b-c)/b b(nm)	No.37	No.38	No.39	No.40	No.41	No.42	No.43	No.44	No.45	No.46	No.47	No.48	No.49	No.50	No.51	No.52	No.53	No.54	No.57	No.60
		1.5	2.0	4.0	4.0	1.0	1.7	0.7	0.8	0.3	0.6	0.3	3.0	0.4	1.3	4.0	0.3	0.7	0.8	1.04	0.55
		0.05	0.02	0.03	0.06	0.00	0.01	0.18	0.30	0.10	0.10	0.00	0.00	0.20	0.02	0.03	0.10	0.10	0.30	0.34	0.00
		100	150	100	300		100	50	90	100	80	150	60	6	5	10	10	50	90	200	4438
フクレ又は剥離 (例3:液晶ポリマーをラミ ネート)																					
離型層		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
粗化処理粒子形成		微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	球状粗化	無し	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	無し	無し	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 2	微細粗化 Type 1	微細粗化 Type 1	球状粗 化	無し
破壊モード		界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面

【 0 1 4 9 】

10

20

30

40

50

表 1 ~ 4 に示すように、所定の離型層を設けた例 No. 1 ~ 16、No. 19 ~ 34、No. 37 ~ 52、55 ~ 60 は、ピール強度が抑制され、樹脂の破壊モードが界面のみであった。このように、樹脂基材と貼り合わせた後に、銅箔を除去したとき、樹脂基材の表面に転写した銅箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好に銅箔を除去することができた。

一方、離型層を設けておらず、或いは、離型層を形成しようとして用いた化合物が不適切であった例 No. 17 ~ 18、No. 35 ~ 36、No. 53 ~ 54 は、離型層が形成できず、ピール強度が大きく、樹脂の破壊モードが凝集と、凝集と界面との混在のいずれかであった。このように、樹脂基材と貼り合わせた後に、銅箔を除去したとき、樹脂基材の表面に転写した銅箔表面のプロファイルが損なわれ、良好に銅箔を除去することができなかった。

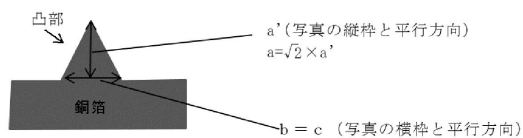
10

図 7 に、サンプルの No. 58 に係る表面処理銅箔の離型層側表面の顕微鏡観察写真を示す。

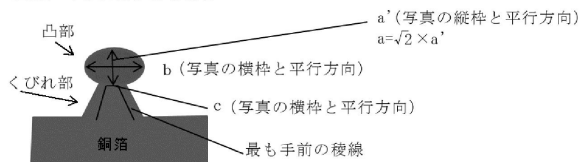
図 8 に、サンプルの No. 55 に係る表面処理銅箔の離型層側表面の顕微鏡観察写真を示す。

【図 1】

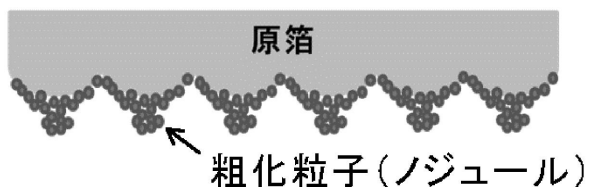
凸部にくびれ部がない場合



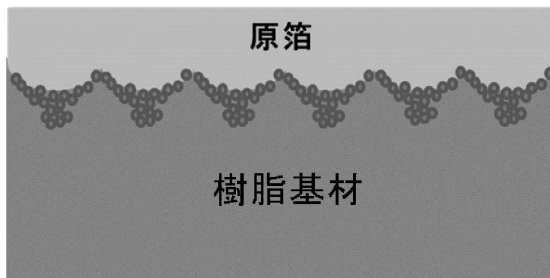
凸部にくびれ部がある場合



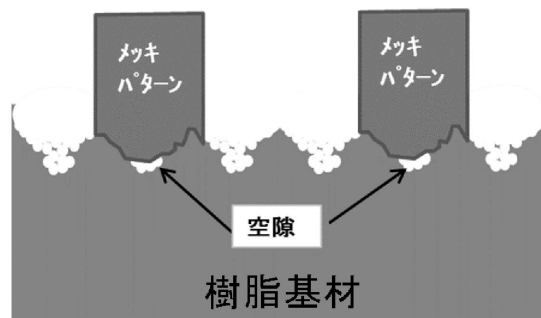
【図 2】



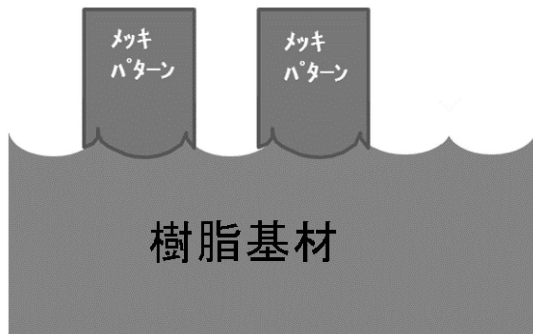
【図 3】



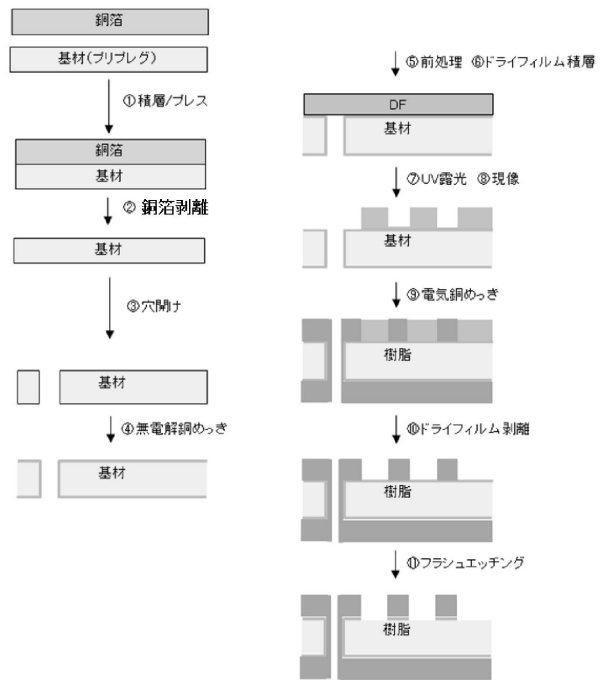
【図 4】



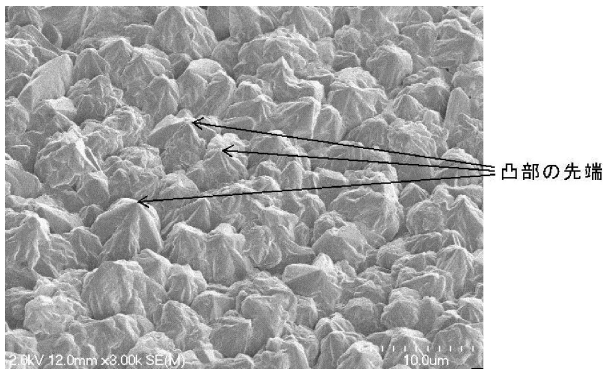
【図 5】



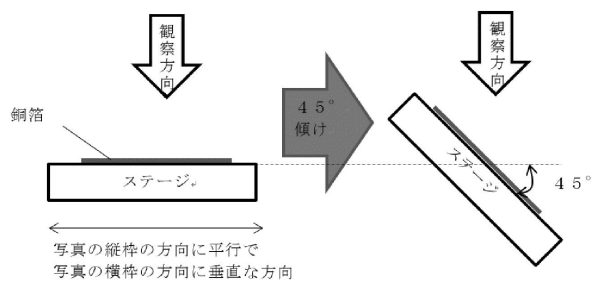
【図 6】



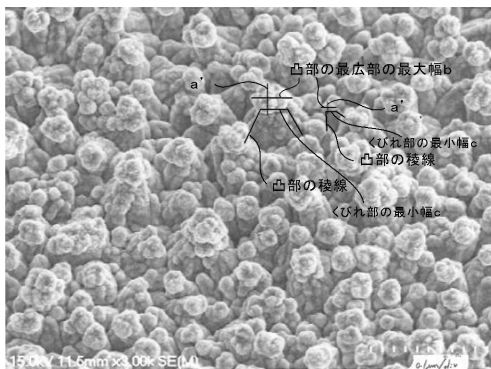
【図 7】



【図 9】



【図 8】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 5 D	1/04	(2006.01)	C 2 5 D	7/06	A
			C 2 5 D	1/04	3 1 1

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 3 9 1 1 1 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 1 1 2 2 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 5 - 2 0 3 0 3 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 5 / 0 1 2 3 2 7 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 4 8 1 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 3 / 1 8 3 6 0 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 5 K	3 / 3 8
C 2 5 D	1 / 0 4
C 2 5 D	7 / 0 6
H 0 5 K	1 / 0 9
H 0 5 K	3 / 1 8
H 0 5 K	3 / 4 6