(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
2015 年 7 月 23 日(23.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/108191 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 1/04 (2006.01) *H05K 3/20* (2006.01)
C25D 7/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051280

(22) 国際出願日: 2015 年 1 月 19 日(19.01.2015)

(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 2014-007028 2014 年 1 月 17 日(17.01.2014) JP

(71) 出願人: ＪＸ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: 宮本　宣明(MIYAMOTO, Nobuaki); 〒3170056 茨城県日立市白銀町３丁目３番地１号 ＪＸ日鉱日石金属株式会社日立事業所銅箔製造部内 Ibaraki (JP). 佐々木　伸一(SASAKI, Shinichi); 〒3170056 茨城県日立市白銀町３丁目３番地１号ＪＸ日鉱日石金属株式会社日立事業所銅箔製造部内 Ibaraki (JP). 石井　雅史(ISHII, Masafumi); 〒3170056 茨城県日立市白銀町３丁目３番地１号ＪＸ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: アクシス国際特許業務法人(AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目６番２号　新橋アイマークビル Tokyo (JP).

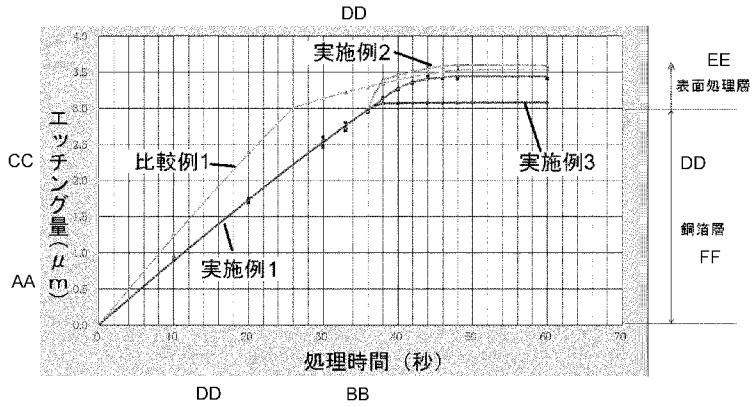
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: SURFACE-TREATED COPPER FOIL, COPPER FOIL WITH CARRIER, PRINTED WIRING BOARD, COPPER-CLAD LAMINATE, LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称 : 表面処理銅箔、キャリア付銅箔、プリント配線板、銅張積層板、積層体及びプリント配線板の製造方法



AA Etching amount (μm)
BB Processing time (second)
CC Comparative example
DD Example
EE Surface treatment layer
FF Copper foil layer

(57) **Abstract**: Provided is a surface-treated copper foil having excellent fine wiring formability. This surface-treated copper foil is obtained by forming a surface treatment layer on a copper foil. In cases where this surface-treated copper foil is spray etched from a surface that is on the reverse side of the surface on which the surface treatment layer is formed using a hydrogen peroxide/sulfuric acid-based copper dissolving etchant, if the etching rate in the thickness direction of the copper foil is taken as 1, the etching rate in the thickness direction of the surface treatment layer is 0.5 or more.

(57) 要約:　微細配線形成性に優れた表面処理銅箔を提供する。表面処理銅箔は、銅箔上に表面処理層が形成されている。表面処理層が形成された表面とは反対側の表面から過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液でスプレーエッチングした際に、銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．５以上となる。

WO 2015/108191 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

表面処理銅箔、キャリア付銅箔、プリント配線板、銅張積層板、積層体及びプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理銅箔、キャリア付銅箔、プリント配線板、銅張積層板、積層体及びプリント配線板の製造方法に関する。

[0002] 半導体パッケージ基板及びプリント配線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。しかしながら、近年、半導体の高集積化に伴い、それに使用される半導体パッケージ基板、プリント配線基板の回路の微細化が進展し、サブトラクティブ工法での微細回路形成が困難となりつつある。

[0003] 更なる微細配線化への対応として、ＭＳＡＰ（モディファイドセミアディティブ工法）が知られている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第４６８３７６９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ＭＳＡＰ工法は上述のように微細配線の形成に有用である。具体的には、図１Ａに示すように、樹脂層（絶縁材）上に極薄銅箔を給電層として形成し、続いて極薄銅箔上にパターン銅めっきを施す。続いて、図１Ｂに示すように、極薄銅箔をフラッシュエッチングにより除去することで、所望の配線を形成する。なお、図１では、配線幅をＬ（ライン）、配線間隔をＳ（スペース）と表記している。

[0006] しかしながら、一般に、極薄銅箔には樹脂層との密着性を確保するために、樹脂層側表面に粗化処理層等の表面処理層が形成されている。この表面処理銅箔である極薄銅箔を配線の形成のためにフラッシュエッチングする際に

、表面処理層の除去に時間がかかると、それだけ極薄銅箔の銅箔部分（配線部）の幅がエッチングによって必要以上に除去されてしまい、所望の幅より細い配線になってしまうという問題が生じていた。

[0007] そこで、本発明は、微細配線形成性に優れた表面処理銅箔、キャリア付銅箔、プリント配線板、銅張積層板、積層体及びプリント配線板の製造方法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

[0008] 上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねたところ、表面処理銅箔の表面処理層のエッチングレートが、当該表面処理銅箔の銅箔のエッチングレートに対して所定の値以上となるように制御することで、微細配線形成性に優れた表面処理銅箔を提供することができることを見いだした。

[0009] 本発明は上記知見を基礎として完成したものであり、一側面において、銅箔上に表面処理層が形成された表面処理銅箔であり、前記表面処理層が形成された表面とは反対側の表面から過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液でスプレーエッチングした際に、前記銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、前記表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．５以上となる表面処理銅箔である。

[0010] 本発明の表面処理銅箔は一実施形態において、前記銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、前記表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．７５以上となる。

[0011] 本発明の表面処理銅箔は別の一実施形態において、前記銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、前記表面処理層の厚み方向のエッチングレートが１．０以上となる。

[0012] 本発明は別の一側面において、銅箔上に表面処理層が形成された表面処理銅箔であり、前記表面処理層が形成された表面とは反対側の表面から過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液でスプレーエッチングした際に、前記銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、前記表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が、０．７以下となる表面処理銅箔である。

[0013] 本発明の表面処理銅箔は別の一実施形態において、前記銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、前記表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が、０．４以下となる。

[0014] 本発明の表面処理銅箔は別の一実施形態において、前記銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、前記表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が、０．２以下となる。

[0015] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液が、１８ｇ／ＬのH_2O_2、９２ｇ／ＬのH_2SO_4、及び、８ｇ／ＬのＣｕの液組成を有する。

[0016] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記銅箔が電解銅箔または圧延銅箔で形成されている。

[0017] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層が粗化処理層を有する。

[0018] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層が、粗化処理層と、前記粗化処理層表面に設けられた、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種以上の層とを有する。

[0019] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層が、前記防錆層及び前記耐熱層の少なくとも一方を有し、前記防錆層及び前記耐熱層の少なくとも一方が、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛から選択される１つ以上の元素を含む。

[0020] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層が、前記粗化処理層及び前記耐熱層を有し、前記粗化処理層の上に前記耐熱層を有する。

[0021] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層が、前記粗化処理層または前記耐熱層と、前記防錆層とを有し、前記粗化処理層または前記耐熱層の上に前記防錆層を有する。

[0022] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層が

、前記防錆層と前記クロメート処理層とを有し、前記防錆層の上に前記クロメート処理層を有する。

[0023] 本発明の表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層が、前記クロメート処理層と前記シランカップリング処理層とを有し、前記クロメート処理層の上に前記シランカップリング処理層を有する。

[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、前記表面処理層が、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種以上の層である。

[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、前記表面処理層上に樹脂層を備える。

[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、前記樹脂層が誘電体を含む。

[0027] 本発明は別の一側面において、キャリアの一方の面、又は、両方の面に、中間層、極薄銅層がこの順に積層されて構成されたキャリア付銅箔であって、前記極薄銅層が本発明の表面処理銅箔であるキャリア付銅箔である。

[0028] 本発明のキャリア付銅箔は一実施形態において、前記キャリアの一方の面に前記中間層、前記極薄銅層をこの順に有し、前記キャリアの他方の面に粗化処理層を有する。

[0029] 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て製造したプリント配線板である。

[0030] 本発明は更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント配線板である。

[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を用いて製造した銅張積層板である。

[0032] 本発明は更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔を用いて製造した銅張積層板である。

[0033] 本発明は更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔と樹脂とを含む積層体であって、前記キャリア付銅箔の端面の一部または全部が前記樹脂

により覆われている積層体である。

[0034] 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絶縁基板とを準備する工程、

前記表面処理銅箔を、表面処理層側から絶縁基板に積層して銅張積層板を形成し、

その後、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含むプリント配線板の製造方法である。

[0035] 本発明は更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔を極薄銅層側から絶縁基板に積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、

その後、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含むプリント配線板の製造方法である。

[0036] 本発明は更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に回路を形成する工程、

前記回路が埋没するように前記キャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に樹脂層を形成する工程、

前記樹脂層上に回路を形成する工程、

前記樹脂層上に回路を形成した後に、前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程、及び、

前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させた後に、前記極薄銅層または前記キャリアを除去することで、前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程

を含むプリント配線板の製造方法である。

[0037] 本発明は更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔の前記極薄銅

層側表面または前記キャリア側表面と樹脂基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔の樹脂基板と積層した側とは反対側の極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に樹脂層と回路との２層を、少なくとも１回設ける工程、及び、

前記樹脂層及び回路の２層を形成した後に、前記キャリア付銅箔から前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程

を含むプリント配線板の製造方法である。

発明の効果

[0038] 本発明によれば、微細配線形成性に優れた表面処理銅箔を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]（Ａ）及び（Ｂ）に、ＭＳＡＰ工法の概略図を示す。

[図2]Ａ～Ｃは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、回路めっき・レジスト除去までの工程における配線板断面の模式図である。

[図3]Ｄ～Ｆは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、樹脂及び２層目キャリア付銅箔積層からレーザー穴あけまでの工程における配線板断面の模式図である。

[図4]Ｇ～Ｉは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、ビアフィル形成から１層目のキャリア剥離までの工程における配線板断面の模式図である。

[図5]Ｊ～Ｋは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、フラッシュエッチングからバンプ・銅ピラー形成までの工程における配線板断面の模式図である。

[図6]実施例１～３及び比較例１のエッチング処理時間とエッチング量との関係を示すグラフである。

[図7]実施例１～３及び比較例１の配線のフラッシュエッチング後の配線間の残渣外観（Ｌ／Ｓ＝１５μｍ／１５μｍピッチ部)の観察写真である。

[図8]銅層及び表面処理層の断面観察写真の例である。

発明を実施するための形態

[0040] 〔表面処理銅箔〕

本発明に係る表面処理銅箔において使用する銅箔は、電解銅箔或いは圧延銅箔のいずれでもよい。本発明において使用する銅箔の厚みは特に限定する必要は無いが、例えば１μｍ以上、２μｍ以上、３μｍ以上、５μｍ以上であり、例えば３０００μｍ以下、１５００μｍ以下、８００μｍ以下、３００μｍ以下、１５０μｍ以下、１００μｍ以下、７０μｍ以下、５０μｍ以下、４０μｍ以下である。

[0041] 本発明で使用する圧延銅箔にはＡｇ、Ｓｎ、Ｉｎ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｆｅ、Ｐ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｔｅ、Ｃｒ、Ｎｂ、Ｖ、Ｂ、Ｃｏ等の元素を一種以上含む銅合金箔も含まれる。上記元素の濃度が高くなる（例えば合計で１０質量％以上）と、導電率が低下する場合がある。圧延銅箔の導電率は、好ましくは５０％ＩＡＣＳ以上、より好ましくは６０％ＩＡＣＳ以上、更に好ましくは８０％ＩＡＣＳ以上である。また、圧延銅箔にはタフピッチ銅（ＪＩＳ Ｈ３１００ Ｃ１１００）や無酸素銅（ＪＩＳ Ｈ３１００ Ｃ１０２０）を用いて製造した銅箔も含まれる。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。

[0042] また、本発明に用いることができる電解銅箔については、以下の製造条件で作製することができる。なお、本明細書に記載の電解、エッチング、表面処理又はめっき等に用いられる処理液（エッチング液、電解液）の残部は特に明記しない限り水である。

・一般電解生箔：

＜電解液組成＞

銅：８０～１２０ｇ／Ｌ

硫酸：８０～１２０ｇ／Ｌ

塩素：３０～１００ｐｐｍ

レベリング剤（ニカワ）：０．１～１０ｐｐｍ

・両面フラット電解生箔、キャリア付極薄銅箔のキャリア銅箔：

＜電解液組成＞

銅：８０～１２０ｇ／Ｌ

硫酸：８０～１２０ｇ／Ｌ

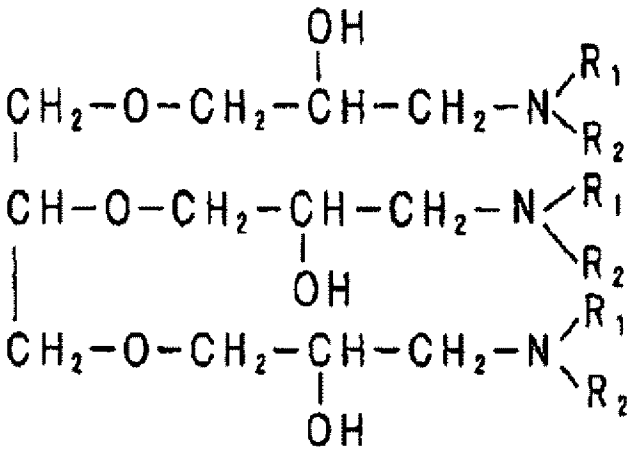
塩素：３０～１００ｐｐｍ

レベリング剤１（ビス（３スルホプロピル）ジスルフィド）：１０～３０ｐｐｍ

レベリング剤２（アミン化合物）：１０～３０ｐｐｍ

上記のアミン化合物には以下の化学式のアミン化合物を用いることができる。

[0043] [化1]



（上記化学式中、R_1及びR_2はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものである。）

[0044] ＜製造条件＞

電流密度：７０～１００Ａ／ｄｍ^2

電解液温度：５０～６５℃

電解液線速：１．５～５ｍ／ｓｅｃ

電解時間：０．５～１０分間（析出させる銅厚、電流密度により調整）

[0045] 本発明において、銅箔上に形成する表面処理層は、粗化処理層であっても

よい。粗化処理は、通常、銅箔の、樹脂基板と接着する面、即ち表面処理側の表面に積層後の銅箔の引き剥し強さを向上させることを目的として、脱脂後の銅箔の表面にふしこぶ状の電着を形成する処理を云う。電解銅箔は製造時点で凹凸を有しているが、粗化処理により電解銅箔の凸部を増強して凹凸を一層大きくすることができる。粗化処理は、例えば、銅又は銅合金で粗化粒子を形成することにより行うことができる。粗化処理は微細なものであっても良い。粗化処理層は、銅、ニッケル、コバルト、リン、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか１種以上を含む合金からなる層などであってもよい。また、銅又は銅合金で粗化粒子を形成した後、更にニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で二次粒子や三次粒子を設ける粗化処理を行うこともできる。このように、表面処理層が粗化処理層であると、上述のようなＭＳＡＰ工法等において極薄銅層をエッチングすることで形成した銅回路の、樹脂層からの脱離を良好に抑制することができる。

[0046] 粗化処理として銅－コバルト－ニッケル合金めっき、銅－ニッケル－リン合金めっき、銅－ニッケル－タングステン合金めっき、銅－コバルト－タングステン合金めっきなどの合金めっき、より好ましくは銅合金めっきを用いることができる。粗化処理としての銅－コバルト－ニッケル合金めっきは、電解めっきにより、付着量が１５～４０ｍｇ／ｄｍ^{2}の銅－１００～３０００μｇ／ｄｍ^{2}のコバルト－１００～１５００μｇ／ｄｍ^{2}のニッケルであるような３元系合金層を形成するように実施することができる。Ｃｏ付着量が１００μｇ／ｄｍ^{2}未満では、耐熱性が悪化し、エッチング性が悪くなることがある。Ｃｏ付着量が３０００μｇ／ｄｍ^2 を超えると、磁性の影響を考慮せねばならない場合には好ましくなく、エッチングシミが生じ、また、耐酸性及び耐薬品性の悪化がすることがある。Ｎｉ付着量が１００μｇ／ｄｍ^{2}未満であると、耐熱性が悪くなることがある。他方、Ｎｉ付着量が１５００μｇ／ｄｍ^{2}を超えると、エッチング残が多くなることがある。好ましいＣｏ付着量は１０００～２５００μｇ／ｄｍ^{2}であり、好ましいニッケル付着量は５００～

１２００μｇ／ｄｍ^{2}である。ここで、エッチングシミとは、塩化銅でエッチングした場合、Ｃｏが溶解せずに残ってしまうことを意味しそしてエッチング残とは塩化アンモニウムでアルカリエッチングした場合、Ｎｉが溶解せずに残ってしまうことを意味するものである。

[0047] このような３元系銅－コバルト－ニッケル合金めっきを形成するためのめっき浴及びめっき条件は次の通りである：

めっき浴組成：Ｃｕ１０～２０ｇ／Ｌ、Ｃｏ１～１０ｇ／Ｌ、Ｎｉ１～１０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１～４

温度：３０～５０℃

電流密度D_k：２０～３０Ａ／ｄｍ^2

めっき時間：１～５秒

めっき終了後の同めっき液浸漬時間：２０秒以下（２０秒よりも長く浸漬すると粒子形状が乱れるため）、好ましくは１０秒以下、より好ましくは５秒以下

[0048] 前記めっき終了後は、通常であれば特に急いでめっき液から取り出すことは無いが、本発明では、当該めっき終了後、所定の時間内にめっき液から取り出す必要がある。このため、上記のように前記めっき終了後の同めっき液浸漬時間を２０秒以下としている。当該浸漬時間が、２０秒を超えて浸漬してしまうと、めっき液により粗化粒子の一部が溶解している可能性がある。当該粗化粒子の一部の溶解が、粒子形状の乱れの原因の一つとなると考えられる。

前記めっき終了後の同めっき液浸漬時間を１０秒以下、あるいは５秒以下と短くすることで、粒子形状をより乱れにくくすることができるため有効である。

[0049] なお、銅－コバルト－ニッケル合金めっきと同様に、銅－コバルト－ニッケル合金めっき以外の合金めっきもめっき終了後の同めっき液浸漬時間を２０秒以下（２０秒よりも長く浸漬すると粒子形状が乱れるため）、好ましく

は１０秒以下、より好ましくは５秒以下に制御することが重要である。当該浸漬時間が、２０秒を超えて浸漬してしまうと、めっき液により粗化粒子の一部が溶解している可能性がある。当該粗化粒子の一部の溶解が、粒子形状の乱れの原因の一つとなると考えられる。銅－コバルト－ニッケル合金めっき以外の合金めっきのｐＨ、温度、電流密度、めっき時間は公知の条件を用いることができる。

前記めっき終了後の同めっき液浸漬時間を１０秒以下、あるいは５秒以下と短くすることで、粒子形状をより乱れにくくすることができるため有効である。

[0050] また、表面処理として以下の粗化処理としての銅めっきを行っても良い。以下の粗化処理としての銅めっきにより形成される表面処理層は銅濃度が高く、大部分が銅で構成される粗化処理層（めっき層）となる。銅濃度が高い、粗化処理層（めっき層）はメッキ液に溶けにくいという特徴がある。以下の粗化処理としての銅めっきは銅めっき１、銅めっき２の順に行う。

・銅めっき１

（液組成１）

Ｃｕ濃度：１０～３０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度：５０～１５０ｇ／Ｌ

タングステン濃度：０．５～５０ｍｇ／Ｌ

ドデシル硫酸ナトリウム：０．５～５０ｍｇ／Ｌ

（電気めっき条件１）

温度：３０～７０℃

（一段目電流条件）

電流密度：１８～７０Ａ／ｄｍ^2

粗化クーロン量：１．８～１０００Ａ／ｄｍ^{2}好ましくは１．８～５００Ａ／ｄｍ^2

めっき時間：０．１～２０秒

（二段目電流条件）

電流密度： ０．５～１３Ａ／ｄｍ^2

粗化クーロン量： ０．０５～１０００Ａ／ｄｍ^{2}好ましくは０．０５～５００Ａ／ｄｍ^2

めっき時間： ０．１～２０秒

なお、一段目と二段目を繰り返してもよい。また、一段目を１回または複数回行った後、二段目を１回または複数回行ってもよい。また、一段目を１回または複数回行った後、二段目を１回または複数回行うことを繰り返してもよい。

・銅めっき２

（液組成２）

Ｃｕ濃度：２０～８０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度：５０～２００ｇ／Ｌ

（電気めっき条件２）

温度： ３０～７０℃

（電流条件）

電流密度： ５～５０Ａ／ｄｍ^2

粗化クーロン量： ５０～３００Ａ／ｄｍ^2

めっき時間： １～６０秒

また、銅箔上に前述の銅－コバルト－ニッケル合金めっきなどの合金めっきと前述の銅めっきを組み合わせて行ってもよい。銅箔上に前述の銅めっきを行った後に、前述の合金めっきを行うことが好ましい。

[0051] また、粗化処理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された１種以上の層を形成してもよい。また、粗化処理層の上に耐熱層を形成してもよく、粗化処理層または耐熱層の上に防錆層を形成してもよく、防錆層の上にクロメート処理層を形成してもよく、クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を形成してもよい。

[0052] また、本発明において銅箔上に形成する表面処理層は、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種以上の層であってもよい。また、銅箔上に耐熱層を形成してもよく、耐熱層の上に防錆層を形成してもよく、防錆層の上にクロメート処理層を形成してもよく、クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を形成してもよい。

[0053] 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出来る。例えば、耐熱層および／または防錆層はニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素を含む層であってもよく、ニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素からなる金属層または合金層であってもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素を含む酸化物、窒化物、珪化物を含んでもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル－亜鉛合金を含む層であってもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル－亜鉛合金層であってもよい。前記ニッケル－亜鉛合金層は、不可避不純物を除き、ニッケルを５０ｗｔ％～９９ｗｔ％、亜鉛を５０ｗｔ％～１ｗｔ％含有するものであってもよい。前記ニッケル－亜鉛合金層の亜鉛及びニッケルの合計付着量が５～１０００ｍｇ／m^2、好ましくは１０～５００ｍｇ／m^2、好ましくは２０～１００ｍｇ／m^2であってもよい。また、前記ニッケル－亜鉛合金を含む層または前記ニッケル－亜鉛合金層のニッケルの付着量と亜鉛の付着量との比（＝ニッケルの付着量／亜鉛の付着量）が１．５～１０であることが好ましい。また、前記ニッケル－亜鉛合金を含む層または前記ニッケル－亜鉛合金層のニッケルの付着量は０．５ｍｇ／m^2～５００ｍｇ／m^2であることが好ましく、１ｍｇ／m^2～５０ｍｇ／m^2であることがよ

り好ましい。耐熱層および／または防錆層がニッケル－亜鉛合金を含む層である場合、銅箔と樹脂基板との密着性が向上する。

[0054] 例えば耐熱層および／または防錆層は、付着量が１ｍｇ／ｍ^2～１００ｍｇ／ｍ^2、好ましくは５ｍｇ／ｍ^2～５０ｍｇ／ｍ^{2}のニッケルまたはニッケル合金層と、付着量が１ｍｇ／ｍ^2～８０ｍｇ／ｍ^2、好ましくは５ｍｇ／ｍ^2～４０ｍｇ／ｍ^{2}のスズ層とを順次積層したものであってもよく、前記ニッケル合金層はニッケル－モリブデン、ニッケル－亜鉛、ニッケル－モリブデン－コバルトのいずれか一種により構成されてもよい。また、耐熱層および／または防錆層は、ニッケルまたはニッケル合金とスズとの合計付着量が２ｍｇ／ｍ^2～１５０ｍｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、１０ｍｇ／ｍ^2～７０ｍｇ／ｍ^{2}であることがより好ましい。また、耐熱層および／または防錆層は、［ニッケルまたはニッケル合金中のニッケル付着量］／［スズ付着量］＝０．２５～１０であることが好ましく、０．３３～３であることがより好ましい。当該耐熱層および／または防錆層を用いるとキャリア付銅箔をプリント配線板に加工して以降の回路の引き剥がし強さ、当該引き剥がし強さの耐薬品性劣化率等が良好になる。

[0055] 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、純クロメート処理層や亜鉛クロメート処理層等が挙げられる。本発明においては、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を純クロメート処理層という。また、本発明においては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を亜鉛クロメート処理層という。

[0056] なお、シランカップリング処理層を設けるために用いられるシランカップリング剤には公知のシランカップリング剤を用いてよく、例えばアミノ系シ

ランカップリング剤又はエポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤を用いてよい。また、シランカップリング剤にはビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、４－グリシジルブチルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－３－（４－（３－アミノプロポキシ）プトキシ）プロピル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を用いてもよい。

[0057] 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。

[0058] ここで言うアミノ系シランカップリング剤とは、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－（Ｎ－スチリルメチル－２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス（２－ヒドロキシエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（３－アクリルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、４－アミノブチルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル－３－アミノプロピル）トリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル－３－アミノプロピル）トリス（２－エチルヘキソキシ）シラン、６－（アミノヘキシルアミノプロピル）トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、３－（１－アミノプロポキシ）－３，３－ジメチル

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

[0059] シランカップリング処理層は、ケイ素原子換算で、０．０５ｍｇ／ｍ^2～２００ｍｇ／ｍ^2、好ましくは０．１５ｍｇ／ｍ^2～２０ｍｇ／ｍ^2、好ましくは０．３ｍｇ／ｍ^2～２．０ｍｇ／ｍ^{2}の範囲で設けられていることが望ましい。前述の範囲の場合、基材と表面処理銅箔との密着性をより向上させることが出来る。

[0060] 〔エッチングレート〕

ＭＳＡＰ（モディファイドセミアディティブ工法）等によるプリント配線板の製造において、表面処理銅箔を表面処理層側から樹脂基板に積層した後、当該表面処理銅箔にフラッシュエッチングを行うことで配線形成する場合がある。このフラッシュエッチングの際に、表面処理層の除去に時間がかかると、それだけ銅箔の配線の幅がエッチングによって必要以上に除去されてしまい、所望の幅より細い配線になってしまう。また、後述するが、回路を樹脂基板に埋め込むように形成する、いわゆる埋め込み工法でプリント配線板を作製する際、図５－Ｊに示すように、フラッシュエッチングにより樹脂基板表面の銅層を除去し、樹脂基板内の回路めっきの表面を露出させる。そ

の際、表面処理層の除去に時間がかかると、樹脂基板表面と、銅層（回路めっき）表面との段差が大きくなってしまう。すなわち、フラッシュエッチングの際に、表面処理層の除去に時間がかかると、樹脂基板表面からかなり銅面が後退するため、その分の銅めっき厚さを事前に確保しておく必要があり、フラッシュエッチング工程のみならず、銅めっき工程の生産性も大きく低下し、コストアップにもつながる。これに対し、本発明の表面処理銅箔は、上述のような構成によって、表面処理層が形成された表面とは反対側の表面から過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液でスプレーエッチングした際に、銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．５以上となるように制御されている。銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．５以上となることで、従来に比べてフラッシュエッチングで除去される時間が短くなり、銅箔部分が必要以上にエッチングされることを抑制することができ、銅箔の配線を所望の幅に形成することができる。また、埋め込み工法等で生じ易い樹脂基板表面と、銅層（回路めっき）表面との段差の発生を良好に抑制することができる。本発明の表面処理銅箔は、銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、表面処理層の厚み方向のエッチングレートが好ましくは０．６以上、より好ましくは０．７以上、更により好ましくは０．７５以上、更により好ましくは０．８以上、更により好ましくは０．９以上、更により好ましくは１．０以上であり、典型的には０．６～１．０、より典型的には０．７～１．０である。なお、表面処理銅箔の表面されている側の表面の面粗さＳｚが大きい場合、表面処理層のエッチングレートが低い傾向にある。また、当該面粗さＳｚが小さい場合、表面処理層のエッチングレートが高い傾向にある。このため、表面処理銅箔の表面処理されている側の表面の面粗さＳｚが０．８～３．２μｍであるのが好ましく、０．９～３．０μｍであるのがより好ましく、１．０～３．０μｍであるのが更により好ましく、１．４～３．０μｍであるのが更により好ましく、１．６～２．８μｍであるのが更により好ましい。

[0061] また、銅箔の結晶粒径が大きい場合、銅箔のエッチングレートが低い傾向にある。また、銅箔の結晶粒径を小さい場合、銅箔のエッチングレートが高い傾向にある。圧延銅箔あるいは、塩素、ビス（３スルホプロピル）ジスルフィドおよびアミン化合物を含む電解液で製造された電解銅箔は銅箔の結晶粒径が大きい傾向にある。また、ニカワの濃度が高い電解液で製造された電解銅箔は銅箔の結晶粒径が小さい傾向にある。また、表面処理層がエッチングされにくい元素（例えばニッケル、クロム、タングステン、バナジウム等）を含む場合、表面処理層のエッチングレートが低い傾向にある。また、表面処理層がエッチングされやすい元素（例えば亜鉛、コバルト、鉄等）を含む場合、表面処理層のエッチングレートが高い傾向にある。

[0062] 〔エッチング処理時間〕

また、上述のように、フラッシュエッチングでは、表面処理層の除去に時間がかかると、それだけ銅箔の配線の幅がエッチングによって必要以上に除去されてしまい、所望の幅より細い配線になってしまう。また、埋め込み工法でプリント配線板を作製する際、図５－Ｊに示すように、フラッシュエッチングにより樹脂基板表面の銅層を除去し、樹脂基板内の回路めっきの表面を露出させる。その際、表面処理層の除去に時間がかかると、樹脂基板表面と、銅層（回路めっき）表面との段差が大きくなってしまい、回路が樹脂基板内に埋没した好ましく無い形状となってしまう。これに対し、本発明の表面処理銅箔は、銅箔上に表面処理層が形成された表面処理銅箔であり、表面処理層が形成された表面とは反対側の表面から過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液でスプレーエッチングした際に、銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が、０．７以下となるように制御されている。銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が、０．７以下となることで、従来に比べてフラッシュエッチングで除去される時間が短くなり、銅箔部分が必要以上にエッチングされることを抑制することができ、銅箔の配線を所望の幅に形成することができる。また、埋め込み工法

等で生じ易い樹脂基板表面と、銅層（回路めっき）表面との段差の発生を良好に抑制することができる。本発明の表面処理銅箔は、銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、前記表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が好ましくは０．４以下、より好ましくは０．３以下、更により好ましくは０．２以下、更により好ましくは０．１以下であり、典型的には０．２～０．７、より典型的には０．２～０．４である。なお、表面処理銅箔の表面処理されている側の表面の面粗さＳｚが大きい場合、表面処理層の除去に必要なエッチング処理時間が長い傾向にある。また、当該面粗さＳｚが小さい場合、表面処理層の除去に必要なエッチング処理時間が短い傾向にある。このため、表面処理銅箔の表面されている側の表面の面粗さＳｚが０．８～３．２μｍであるのが好ましく、０．９～３．０μｍであるのがより好ましく、１．０～３．０μｍであるのが更により好ましく、１．４～３．０μｍであるのが更により好ましく、１．６～２．８μｍであるのが更により好ましい。

[0063] また、銅箔の結晶粒径が大きい場合、銅箔の除去に必要なエッチング処理時間が長い傾向にある。また、銅箔の結晶粒径を小さい場合、銅箔の除去に必要なエッチング処理時間が短い傾向にある。圧延銅箔あるいは、塩素、ビス（３スルホプロピル）ジスルフィドおよびアミン化合物を含む電解液で製造された電解銅箔は銅箔の結晶粒径が大きい傾向にある。また、ニカワの濃度が高い電解液で製造された電解銅箔は銅箔の結晶粒径が小さい傾向にある。また、表面処理層がエッチングされにくい元素（例えばニッケル、クロム、タングステン、バナジウム等）を含む場合、表面処理層の除去に必要なエッチング処理時間は長い傾向にある。また、表面処理層がエッチングされやすい元素（例えば亜鉛、コバルト、鉄等）を含む場合、表面処理層の除去に必要なエッチング処理時間は短い傾向にある。

[0064] 上記フラッシュエッチングのエッチング条件としては、以下のように規定することができる：

・エッチング形式：スプレーエッチング

・スプレーノズル：フルコーン型

・スプレー圧：０．１０ＭＰａ

・エッチング液温：３０℃

・エッチング液組成：

H_2O_2濃度　１８ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度　９２ｇ／Ｌ

Ｃｕ濃度　８ｇ／Ｌ

添加剤（市販の添加剤を過酸化水素の安定化剤として添加）　適量

残部　水

[0065] 〔キャリア付銅箔〕

本発明のキャリア付銅箔は、キャリアの一方の面、又は、両方の面に、中間層、極薄銅層をこの順に有する。そして、前記極薄銅層が前述の本発明の一つの実施の形態である表面処理銅箔である。

[0066] ＜キャリア＞

本発明に用いることのできるキャリアは典型的には金属箔または樹脂フィルムであり、例えば銅箔、銅合金箔、ニッケル箔、ニッケル合金箔、鉄箔、鉄合金箔、ステンレス箔、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔、絶縁樹脂フィルム（例えばポリイミドフィルム、液晶ポリマー（ＬＣＰ）フィルム、ポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、フッ素樹脂フィルム等）の形態で提供される。

本発明に用いることのできるキャリアとしては銅箔を使用することが好ましい。銅箔は電気伝導度が高いため、その後の中間層、極薄銅層の形成が容易となるからである。キャリアは典型的には圧延銅箔や電解銅箔の形態で提供される。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。銅箔の材料としては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。

[0067] 本発明に用いることのできるキャリアの厚さについても特に制限はないが、キャリアとしての役目を果たす上で適した厚さに適宜調節すればよく、例えば１２μｍ以上とすることができる。但し、厚すぎると生産コストが高くなるので一般には３５μｍ以下とするのが好ましい。従って、キャリアの厚みは典型的には１２～７０μｍであり、より典型的には１８～３５μｍである。

なお、キャリアの極薄銅層を設ける側の表面とは反対側の表面に粗化処理層を設けてもよい。当該粗化処理層を公知の方法を用いて設けてもよく、上述の粗化処理により設けてもよい。キャリアの極薄銅層を設ける側の表面とは反対側の表面に粗化処理層を設けることは、キャリアを当該粗化処理層を有する表面側から樹脂基板などの支持体に積層する際、キャリアと樹脂基板が剥離し難くなるという利点を有する。

[0068] ＜中間層＞

キャリアの片面又は両面上には中間層を設ける。キャリアと中間層との間に他の層を設けてもよい。本発明で用いる中間層は、キャリア付銅箔が絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離し難い一方で、絶縁基板への積層工程後にはキャリアから極薄銅層が剥離可能となるような構成であれば特に限定されない。例えば、本発明のキャリア付銅箔の中間層はＣｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｗ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｚｎ、これらの合金、これらの水和物、これらの酸化物、有機物からなる群から選択される一種又は二種以上を含んでも良い。また、中間層は複数の層であっても良い。

また、例えば、中間層はキャリア側からＣｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｗ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｚｎで構成された元素群から選択された一種の元素からなる単一金属層、或いは、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｗ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｚｎで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素からなる合金層を形成し、その上にＣｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｗ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｚｎで構成された元素群から選択された一

種又は二種以上の元素の水和物または酸化物または有機物からなる層を形成することで構成することができる。

また、例えば、中間層はキャリア側からＣｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｗ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｚｎで構成された元素群から選択された一種の元素からなる単一金属層、或いは、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｗ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｚｎで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素からなる合金層を形成し、その上にＣｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｗ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｚｎで構成された元素群から選択された一種の元素からなる単一金属層、或いは、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｗ、Ｐ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｚｎで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素からなる合金層を形成することで構成することができる。

[0069] 中間層を片面にのみ設ける場合、キャリアの反対面にはＮｉめっき層などの防錆層を設けることが好ましい。なお、中間層をクロメート処理や亜鉛クロメート処理やめっき処理で設けた場合には、クロムや亜鉛など、付着した金属の一部は水和物や酸化物となっている場合があると考えられる。

また、例えば、中間層は、キャリア上に、ニッケル、ニッケル－リン合金又はニッケル－コバルト合金と、クロムとがこの順で積層されて構成することができる。ニッケルと銅との接着力はクロムと銅の接着力よりも高いので、極薄銅層を剥離する際に、極薄銅層とクロムとの界面で剥離するようになる。また、中間層のニッケルにはキャリアから銅成分が極薄銅層へと拡散していくのを防ぐバリア効果が期待される。中間層におけるニッケルの付着量は好ましくは１００μｇ／ｄｍ^{2}以上４００００μｇ／ｄｍ^{2}以下、より好ましくは１００μｇ／ｄｍ^{2}以上４０００μｇ／ｄｍ^{2}以下、より好ましくは１００μｇ／ｄｍ^{2}以上２５００μｇ／ｄｍ^{2}以下、より好ましくは１００μｇ／ｄｍ^{2}以上１０００μｇ／ｄｍ^{2}未満であり、中間層におけるクロムの付着量は５μｇ／ｄｍ^{2}以上１００μｇ／ｄｍ^{2}以下であることが好ましい。中間層を片面にのみ設ける場合、キャリアの反対面にはＮｉめっき層などの防錆層を設けることが好ましい。

[0070] ＜極薄銅層＞

中間層の上には極薄銅層を設ける。中間層と極薄銅層との間には他の層を設けてもよい。当該極薄銅層は、本発明の表面処理銅箔である。極薄銅層の厚みは特に制限はないが、一般的にはキャリアよりも薄く、例えば１２μｍ以下である。典型的には０．５～１２μｍであり、より典型的には１．５～５μｍである。また、中間層の上に極薄銅層を設ける前に、極薄銅層のピンホールを低減させるために銅－リン合金によるストライクめっきを行ってもよい。ストライクめっきにはピロリン酸銅めっき液などが挙げられる。なお、極薄銅層はキャリアの両面に設けてもよい。

[0071] 本発明のキャリア付銅箔を用いて銅張積層板を作製することができる。当該銅張積層板としては、例えば、「極薄銅層／中間層／キャリア／樹脂又はプリプレグ」の順に積層された構成であってもよく、「極薄銅層／中間層／キャリア／樹脂又はプリプレグ／キャリア／中間層／極薄銅層」の順に積層された構成であってもよい。なお、キャリア付銅箔は樹脂より小さくてもよい。また、中間層への薬液の染み込み防止のために、キャリア付銅箔の端部が樹脂で覆われていてもよい。

[0072] 〔表面処理層上の樹脂層〕

本発明の表面処理銅箔の表面処理層の上に樹脂層を備えても良い。前記樹脂層は絶縁樹脂層であってもよい。

[0073] 前記樹脂層は接着剤であってもよく、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。

[0074] 前記樹脂層は接着用樹脂、すなわち接着剤であってもよく、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。

[0075] また前記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、前記樹脂層は熱可塑性樹脂を含んでもよい。前記樹脂層は公知の樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等を含んでよい。また、前記樹脂層は例えば国際公開番号ＷＯ２００８／００４３９９、国際公開番号ＷＯ２００８／０５３８７８、国際公開番号ＷＯ２００９／０８４５３３、特開平１１－５８２８号、特開平１１－１４０２８１号、特許第３１８４４８５号、国際公開番号ＷＯ９７／０２７２８、特許第３６７６３７５号、特開２０００－４３１８８号、特許第３６１２５９４号、特開２００２－１７９７７２号、特開２００２－３５９４４４号、特開２００３－３０４０６８号、特許第３９９２２２５号、特開２００３－２４９７３９号、特許第４１３６５０９号、特開２００４－８２６８７号、特許第４０２５１７７号、特開２００４－３４９６５４号、特許第４２８６０６０号、特開２００５－２６２５０６号、特許第４５７００７０号、特開２００５－５３２１８号、特許第３９４９６７６号、特許第４１７８４１５号、国際公開番号ＷＯ２００４／００５５８８、特開２００６－２５７１５３号、特開２００７－３２６９２３号、特開２００８－１１１１６９号、特許第５０２４９３０号、国際公開番号ＷＯ２００６／０２８２０７、特許第４８２８４２７号、特開２００９－６７０２９号、国際公開番号ＷＯ２００６／１３４８６８、特許第５０４６９２７号、特開２００９－１７３０１７号、国際公開番号ＷＯ２００７／１０５６３５、特許第５１８０８１５号、国際公開番号ＷＯ２００８／１１４８５８、国際公開番号ＷＯ２００９／００８４７１、特開２０１１－１４７２７号、国際公開番号ＷＯ２００９／００１８５０、国際公開番号ＷＯ２００９／１４５１７９、国際公開番号ＷＯ２０１１／０６８１５７、特開２０１３－１９０５６号に記載されている物質（樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等）および／または樹脂層の形成方法、形成装置を用いて形成してもよい。

[0076] また、前記樹脂層は、その種類は格別限定されるものではないが、例えば

、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、多官能性シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、ポリマレイミド化合物、マレイミド系樹脂、芳香族マレイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテルスルホン（ポリエーテルサルホン、ポリエーテルサルフォンともいう）、ポリエーテルスルホン（ポリエーテルサルホン、ポリエーテルサルフォンともいう）樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、ゴム性樹脂、ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドイミド樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、カルボキシル基変性アクリロニトリル－ブタジエン樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ビスマレイミドトリアジン樹脂、熱硬化性ポリフェニレンオキサイド樹脂、シアネートエステル系樹脂、カルボン酸の無水物、多価カルボン酸の無水物、架橋可能な官能基を有する線状ポリマー、ポリフェニレンエーテル樹脂、２，２－ビス（４－シアナトフェニル）プロパン、リン含有フェノール化合物、ナフテン酸マンガン、２，２－ビス（４－グリシジルフェニル）プロパン、ポリフェニレンエーテル－シアネート系樹脂、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂、シアノエステル樹脂、フォスファゼン系樹脂、ゴム変成ポリアミドイミド樹脂、イソプレン、水素添加型ポリブタジエン、ポリビニルブチラール、フェノキシ、高分子エポキシ、芳香族ポリアミド、フッ素樹脂、ビスフェノール、ブロック共重合ポリイミド樹脂およびシアノエステル樹脂の群から選択される一種以上を含む樹脂を好適なものとして挙げることができる。

[0077] また前記エポキシ樹脂は、分子内に２個以上のエポキシ基を有するものであって、電気・電子材料用途に用いることのできるものであれば、特に問題なく使用できる。また、前記エポキシ樹脂は分子内に２個以上のグリシジル基を有する化合物を用いてエポキシ化したエポキシ樹脂が好ましい。また、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブロム化（臭素化）エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキ

シ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ゴム変性ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミン化合物、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル化合物、リン含有エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、の群から選ばれる１種又は２種以上を混合して用いることができ、又は前記エポキシ樹脂の水素添加体やハロゲン化体を用いることができる。

前記リン含有エポキシ樹脂として公知のリンを含有するエポキシ樹脂を用いることができる。また、前記リン含有エポキシ樹脂は例えば、分子内に２以上のエポキシ基を備える９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイドからの誘導体として得られるエポキシ樹脂であることが好ましい。

[0078] （樹脂層が誘電体（誘電体フィラー）を含む場合）

前記樹脂層は誘電体（誘電体フィラー）を含んでもよい。

上記いずれかの樹脂層または樹脂組成物に誘電体（誘電体フィラー）を含ませる場合には、キャパシタ層を形成する用途に用い、キャパシタ回路の電気容量を増大させることができるのである。この誘電体（誘電体フィラー）には、$BaTiO_3$、$SrTiO_3$、Ｐｂ（Ｚｒ－Ｔｉ）O_3（通称ＰＺＴ）、ＰｂＬａＴｉO_3・ＰｂＬａＺｒＯ（通称ＰＬＺＴ）、$SrBi_2Ta_2O_9$（通称ＳＢＴ）等のペブロスカイト構造を持つ複合酸化物の誘電体粉を用いる。

[0079] 誘電体（誘電体フィラー）は粉状であってもよい。誘電体（誘電体フィラー）が粉状である場合、この誘電体（誘電体フィラー）の粉体特性は、粒径が０．０１μｍ～３．０μｍ、好ましくは０．０２μｍ～２．０μｍの範囲のものであることが好ましい。なお、誘電体を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で写真撮影し、当該写真上の誘電体の粒子の上に直線を引いた場合に、誘電

体の粒子を横切る直線の長さが最も長い部分の誘電体の粒子の長さをその誘電体の粒子の径とする。そして、測定視野における誘電体の粒子の径の平均値を、誘電体の粒径とする。

[0080] 前述の樹脂層に含まれる樹脂および／または樹脂組成物および／または化合物を例えばメチルエチルケトン（ＭＥＫ）、シクロペンタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、トルエン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、エチルセロソルブ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどの溶剤に溶解して樹脂液（樹脂ワニス）とし、これを前記表面処理銅箔の粗化処理表面の上に、例えばロールコータ法などによって塗布し、ついで必要に応じて加熱乾燥して溶剤を除去しＢステージ状態にする。乾燥には例えば熱風乾燥炉を用いればよく、乾燥温度は１００～２５０℃、好ましくは１３０～２００℃であればよい。前記樹脂層の組成物を、溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分３ｗｔ％～７０ｗｔ％、好ましくは、３ｗｔ％～６０ｗｔ％、好ましくは１０ｗｔ％～４０ｗｔ％、より好ましくは２５ｗｔ％～４０ｗｔ％の樹脂液としてもよい。なお、メチルエチルケトンとシクロペンタノンとの混合溶剤を用いて溶解することが、環境的な見地より現段階では最も好ましい。なお、溶剤には沸点が５０℃～２００℃の範囲である溶剤を用いることが好ましい。

また、前記樹脂層はＭＩＬ規格におけるＭＩＬ－Ｐ－１３９４９Ｇに準拠して測定したときのレジンフローが５％～３５％の範囲にある半硬化樹脂膜であることが好ましい。

本件明細書において、レジンフローとは、ＭＩＬ規格におけるＭＩＬ－Ｐ－１３９４９Ｇに準拠して、樹脂厚さを５５μｍとした樹脂付表面処理銅箔から１０ｃｍ角試料を４枚サンプリングし、この４枚の試料を重ねた状態（積層体）でプレス温度１７１℃、プレス圧１４ｋｇｆ／ｃｍ^2、プレス時間１０分の条件で貼り合わせ、そのときの樹脂流出重量を測定した結果から数１

に基づいて算出した値である。

[0081] [数1]

$$\text{レジンフロー（\%）} = \frac{\text{流出樹脂重量}}{\text{（積層体重量）} - \text{（銅箔重量）}} \times 100$$

[0082] 前記樹脂層を備えた表面処理銅箔（樹脂付き表面処理銅箔）は、その樹脂層を基材に重ね合わせたのち全体を熱圧着して該樹脂層を熱硬化せしめ、ついで表面処理銅箔がキャリア付銅箔の極薄銅層である場合にはキャリアを剥離して極薄銅層を表出せしめ（当然に表出するのは該極薄銅層の中間層側の表面である）、表面処理銅箔の粗化処理されている側とは反対側の表面から所定の配線パターンを形成するという態様で使用される。

[0083] この樹脂付き表面処理銅箔を使用すると、多層プリント配線基板の製造時におけるプリプレグ材の使用枚数を減らすことができる。しかも、樹脂層の厚みを層間絶縁が確保できるような厚みにしたり、プリプレグ材を全く使用していなくても銅張積層板を製造することができる。またこのとき、基材の表面に絶縁樹脂をアンダーコートして表面の平滑性を更に改善することもできる。

[0084] なお、プリプレグ材を使用しない場合には、プリプレグ材の材料コストが節約され、また積層工程も簡略になるので経済的に有利となり、しかも、プリプレグ材の厚み分だけ製造される多層プリント配線基板の厚みは薄くなり、１層の厚みが１００μｍ以下である極薄の多層プリント配線基板を製造することができるという利点がある。

この樹脂層の厚みは０．１～１２０μｍであることが好ましい。

[0085] 樹脂層の厚みが０．１μｍより薄くなると、接着力が低下し、プリプレグ材を介在させることなくこの樹脂付き表面処理銅箔を内層材を備えた基材に積層したときに、内層材の回路との間の層間絶縁を確保することが困難になる場合がある。一方、樹脂層の厚みを１２０μｍより厚くすると、１回の塗布工程で目的厚みの樹脂層を形成することが困難となり、余分な材料費と工

数がかかるため経済的に不利となる場合がある。

なお、樹脂層を有する表面処理銅箔が極薄の多層プリント配線板を製造することに用いられる場合には、前記樹脂層の厚みを０．１μｍ～５μｍ、より好ましくは０．５μｍ～５μｍ、より好ましくは１μｍ～５μｍとすることが、多層プリント配線板の厚みを小さくするために好ましい。

[0086] ＜プリント配線板＞

本発明のプリント配線板は、本発明の表面処理銅箔、キャリア付銅箔を用いて作製することができる。キャリア付銅箔については、それ自体の使用方法は当業者に周知であるが、例えば極薄銅層の表面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、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の絶縁基板に貼り合わせて熱圧着後に銅箔キャリアを剥がし、絶縁基板に接着した極薄銅層を目的とする導体パターンにエッチングし、最終的にプリント配線板を製造することができる。また、銅張積層板を製造してもよい。また、シールドフィルム用の絶縁層を準備し、その表面にキャリア付銅箔を極薄銅層側から貼り合わせた後、銅箔キャリアを極薄銅層から剥がし、さらに銅箔キャリア剥離後の極薄銅層の表面に異方導電性接着剤を設けることでシールドフィルムを製造することができる。プリント配線板は、例えば、搭載部品の高密度実装が要求される各種電子部品に搭載することができる。

なお、本発明において、「プリント配線板」には部品が装着されたプリント配線板およびプリント回路板およびプリント基板も含まれることとする。また、本発明のプリント配線板を２つ以上接続して、プリント配線板が２つ以上接続したプリント配線板を製造することができ、また、本発明のプリント配線板を少なくとも１つと、もう一つの本発明のプリント配線板又は本発明のプリント配線板に該当しないプリント配線板とを接続することができ、このようなプリント配線板を用いて電子機器を製造することもできる。なお、本発明において、「銅回路」には銅配線も含まれることとする。

[0087] 以下に、本発明に係る表面処理銅箔或いはキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造工程の例を幾つか示す。

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、本発明の表面処理銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記表面処理銅箔を、表面処理層側から絶縁基板に積層する工程、前記絶縁基板上の表面処理銅箔を除去する工程、前記表面処理銅箔を除去した絶縁基板の表面に回路を形成する工程を含む。

[0088] セミアディティブ工法では、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銅箔を積層させて銅張積層体を作製する。次に、銅張積層体の銅箔を全面エッチングする。次に、銅箔表面プロファイルが転写した樹脂基材（全面エッチング基材）の表面に無電解銅メッキを施す。そして、樹脂基材（全面エッチング基材）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（全面エッチング基材）のエッチング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。

[0089] 絶縁基板は内層回路入りのものとすることも可能である。また、本発明において、セミアディティブ法とは、絶縁基板又は銅箔シード層上に薄い無電解めっきを行い、パターンを形成後、電気めっき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。

[0090] 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、本発明のキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔を極薄銅層側から絶縁基板に積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がした後の絶縁基板上の極薄銅層を除去する

工程、前記極薄銅層を除去した絶縁基板の表面に回路を形成する工程を含む。

[0091] 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、本発明の表面処理銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記表面処理銅箔を、表面処理層側から絶縁基板に積層して銅張積層板を形成し、その後、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含む。

[0092] 本発明において、サブトラクティブ法とは、銅張積層板上の銅箔の不要部分を、エッチングなどによって、選択的に除去して、導体パターンを形成する方法を指す。

[0093] 本発明において、パートリーアディティブ法とは、導体層を設けてなる基板、必要に応じてスルーホールやバイアホール用の孔を穿けてなる基板上に触媒核を付与し、エッチングして導体回路を形成し、必要に応じてソルダレジストまたはメッキレジストを設けた後に、前記導体回路上、スルーホールやバイアホールなどに無電解めっき処理によって厚付けを行うことにより、プリント配線板を製造する方法を指す。

[0094] 本発明において、モディファイドセミアディティブ法とは、絶縁層上に金属箔を積層し、めっきレジストにより非回路形成部を保護し、電解めっきにより回路形成部の銅厚付けを行った後、レジストを除去し、前記回路形成部以外の金属箔を（フラッシュ）エッチングで除去することにより、絶縁層上に回路を形成する方法を指す。

[0095] 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、本発明のキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔を極薄銅層側から絶縁基板に積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、その後、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含む。

[0096] 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、回路が形成された金属箔を準備する工程、前記回路が埋没するように前記金属箔表面に樹脂層を形成する工程、本発明の表面処理銅箔を、表面処理層側から前記樹脂層に積層する工程、前記樹脂層上の表面処理銅箔を除去する工程、前記表面処理銅箔を除去した樹脂層の表面に回路を形成する工程、及び、前記金属箔を除去することで、前記金属箔表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程を含む。

[0097] 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、本発明のキャリア付銅箔を第１のキャリア付銅箔とし、前記第１のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面に回路を形成する工程、前記回路が埋没するように前記第１のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面に樹脂層を形成する工程、第２のキャリア付銅箔を準備し、前記第２のキャリア付銅箔の極薄銅層側から前記樹脂層に積層する工程、前記第２のキャリア付銅箔を前記樹脂層に積層した後に、前記第２のキャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記第２のキャリア付銅箔のキャリアを剥がした後の樹脂層上の極薄銅層を除去する工程、前記極薄銅層を除去した樹脂層の表面に回路を形成する工程、前記樹脂層上に回路を形成した後に、前記第１のキャリア付銅箔のキャリアを剥離させる工程、及び、前記第１のキャリア付銅箔のキャリアを剥離させた後に、前記第１のキャリア付銅箔の極薄銅層を除去することで、前記第１のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程を含む。

[0098] 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、回路が形成された金属箔を準備する工程、前記回路が埋没するように前記金属箔表面に樹脂層を形成する工程、本発明の表面処理銅箔を、表面処理層側から樹脂層に積層し、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって前記樹脂層上に回路を形成する工程、及び、前記金属箔を除去することで、前記金属箔表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程を含む。

[0099] 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

のキャリア付銅箔を第１のキャリア付銅箔とし、前記第１のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面に回路を形成する工程、前記回路が埋没するように前記第１のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面に樹脂層を形成する工程、第２のキャリア付銅箔を準備し、前記第２のキャリア付銅箔の極薄銅層側から前記樹脂層に積層して前記第２のキャリア付銅箔のキャリアを剥がし、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって前記樹脂層上に回路を形成する工程、前記樹脂層上に回路を形成した後に、前記第１のキャリア付銅箔のキャリアを剥離させる工程、及び、前記第１のキャリア付銅箔のキャリアを剥離させた後に、前記第１のキャリア付銅箔の極薄銅層を除去することで、前記第１のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程を含む。

[0100] 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、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法によりすべて除去する工程、前記極薄銅層をエッチングにより除去することにより露出した前記樹脂にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、前記樹脂および前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、前記めっき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めっきレジストを除去する工程、前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、前記めっき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めっき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。

[0101] 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、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法によりすべて除去する工程、前記極薄銅層をエッチングにより除去することにより露出した前記樹脂の表面について無電解めっき層を設ける工程、前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、前記めっき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めっきレジストを除去する工程、前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、前記めっき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めっき層及び極薄銅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。

[0102] モディファイド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、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層表面にめっきレジストを設ける工程、前記めっきレジストを設けた後に、電解めっきにより回路を形成する工程、前記めっきレジストを除去する工程、前記めっきレジストを除去することにより露出した極薄銅層をフラッシュエッチングにより除去する工程を含む。

[0103] モディファイド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、本発明に係るキャリア付銅箔と絶

縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層の上にめっきレジストを設ける工程、前記めっき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めっきレジストを除去する工程、前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、前記めっき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めっき層及び極薄銅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。

[0104] パートリー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、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について触媒核を付与する工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層表面にエッチングレジストを設ける工程、前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、前記エッチングレジストを除去する工程、前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して露出した前記絶縁基板表面に、ソルダレジストまたはメッキレジストを設ける工程、前記ソルダレジストまたはメッキレジストが設けられていない領域に無電解めっき層を設ける工程を含む。

[0105] サブトラク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、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する

工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、前記無電解めっき層の表面に、電解めっき層を設ける工程、前記電解めっき層または／および前記極薄銅層の表面にエッチングレジストを設ける工程、前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、前記極薄銅層および前記無電解めっき層および前記電解めっき層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、前記エッチングレジストを除去する工程を含む。

[0106] サブトラク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、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、前記無電解めっき層の表面にマスクを形成する工程、マスクが形成されていない前記無電解めっき層の表面に電解めっき層を設ける工程、前記電解めっき層または／および前記極薄銅層の表面にエッチングレジストを設ける工程、前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、前記極薄銅層および前記無電解めっき層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、前記エッチングレジストを除去する工程を含む。

[0107] スルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、及びその後の

デスミア工程は行わなくてもよい。

[0108] ここで、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例を図面を用いて詳細に説明する。なお、ここでは粗化処理層が形成された極薄銅層を有するキャリア付銅箔を例に説明するが、これに限らず、粗化処理層が形成されていない極薄銅層を有するキャリア付銅箔を用いても同様に下記のプリント配線板の製造方法を行うことができる。

[0109] まず、図２－Ａに示すように、表面に粗化処理層が形成された極薄銅層を有するキャリア付銅箔（１層目）を準備する。

次に、図２－Ｂに示すように、極薄銅層の粗化処理層上にレジストを塗布し、露光・現像を行い、レジストを所定の形状にエッチングする。

次に、図２－Ｃに示すように、回路用のめっきを形成した後、レジストを除去することで、所定の形状の回路めっきを形成する。

次に、図３－Ｄに示すように、回路めっきを覆うように（回路めっきが埋没するように）極薄銅層上に埋め込み樹脂を設けて樹脂層を積層し、続いて別のキャリア付銅箔（２層目）を極薄銅層側から接着させる。

次に、図３－Ｅに示すように、２層目のキャリア付銅箔からキャリアを剥がす。

次に、図３－Ｆに示すように、樹脂層の所定位置にレーザー穴あけを行い、回路めっきを露出させてブラインドビアを形成する。

次に、図４－Ｇに示すように、ブラインドビアに銅を埋め込みビアフィルを形成する。

次に、図４－Ｈに示すように、ビアフィル上に、上記図２－Ｂ及び図２－Ｃのようにして回路めっきを形成する。

次に、図４－Ｉに示すように、１層目のキャリア付銅箔からキャリアを剥がす。

次に、図５－Ｊに示すように、フラッシュエッチングにより両表面の極薄銅層を除去し、樹脂層内の回路めっきの表面を露出させる。

次に、図５－Ｋに示すように、樹脂層内の回路めっき上にバンプを形成し

、当該はんだ上に銅ピラーを形成する。このようにして本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板を作製する。

[0110] 上記別のキャリア付銅箔（２層目）は、本発明のキャリア付銅箔を用いてもよく、従来のキャリア付銅箔を用いてもよく、さらに通常の銅箔を用いてもよい。また、図４－Ｈに示される２層目の回路上に、さらに回路を１層或いは複数層形成してもよく、それらの回路形成をセミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって行ってもよい。

[0111] また、前記１層目に用いられるキャリア付銅箔は、当該キャリア付銅箔のキャリア側表面に基板を有してもよい。当該基板または樹脂層を有することで１層目に用いられるキャリア付銅箔は支持され、しわが入りにくくなるため、生産性が向上するという利点がある。なお、前記基板には、前記１層目に用いられるキャリア付銅箔を支持する効果を有するものであれば、全ての基板を用いることが出来る。例えば前記基板として本願明細書に記載のキャリア、プリプレグ、樹脂層や公知のキャリア、プリプレグ、樹脂層、金属板、金属箔、無機化合物の板、無機化合物の箔、有機化合物の板、有機化合物の箔を用いることができる。

[0112] キャリア側表面に基板を形成するタイミングについては特に制限はないが、キャリアを剥離する前に形成することが必要である。特に、前記キャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面に樹脂層を形成する工程の前に形成することが好ましく、キャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面に回路を形成する工程の前に形成することがより好ましい。

[0113] なお、埋め込み樹脂（レジン）には公知の樹脂、プリプレグを用いることができる。例えば、ＢＴ（ビスマレイミドトリアジン）レジンやＢＴレジンを含浸させたガラス布であるプリプレグ、味の素ファインテクノ株式会社製ＡＢＦフィルムやＡＢＦを用いることができる。また、前記埋め込み樹脂（レジン）には本明細書に記載の樹脂層および／または樹脂および／またはプリプレグを使用することができる。

[0114] また、本発明のプリント配線板の製造方法は、本発明のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面と樹脂基板とを積層する工程、前記樹脂基板と積層した極薄銅層側表面または前記キャリア側表面とは反対側のキャリア付銅箔の表面に、樹脂層と回路との２層を、少なくとも１回設ける工程、及び、前記樹脂層及び回路の２層を形成した後に、前記キャリア付銅箔から前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程を含むプリント配線板の製造方法（コアレス工法）であってもよい。当該コアレス工法について、具体的な例としては、まず、本発明のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面またはキャリア側表面と樹脂基板とを積層する。その後、樹脂基板と積層した極薄銅層側表面または前記キャリア側表面とは反対側のキャリア付銅箔の表面に樹脂層を形成する。キャリア側表面に形成した樹脂層には、さらに別のキャリア付銅箔をキャリア側から積層してもよい。この場合、樹脂基板を中心として当該樹脂基板の両表面側に、キャリア／中間層／極薄銅層の順あるいは極薄銅層／中間層／キャリアの順でキャリア付銅箔が積層された構成となっている。両端の極薄銅層あるいはキャリアの露出した表面には、別の樹脂層を設け、さらに銅層を設けた後、当該銅層を加工することで回路を形成してもよい。さらに、別の樹脂層を当該回路上に、当該回路を埋め込むように設けても良い。また、このような回路及び樹脂層の形成を１回以上設けてもよい（ビルドアップ工法）。そして、このようにして形成した積層体について、それぞれのキャリア付銅箔の極薄銅層またはキャリアをキャリアまたは極薄銅層から剥離させてコアレス基板を作製することができる。なお、樹脂基板の両面にキャリア付銅箔を設けることが生産性に優れるため好ましい。

[0115] なお、上述のコアレス基板の製造方法において、キャリア付銅箔の端面の一部または全部を樹脂で覆うことにより、ビルドアップ工法でプリント配線板を製造する際に、中間層への薬液の染み込みを防止することができ、薬液の染み込みによる極薄銅層とキャリアの分離を防止することができ、歩留りを向上させることができる。ここで用いる「キャリア付銅箔の端面の一部ま

たは全部を覆う樹脂」としては、樹脂層に用いることができる樹脂を使用することができる。なお、キャリアと極薄銅層とを分離する際には、キャリア付銅箔の端面の樹脂で覆われた部分は、切断等により除去する必要がある。また、上述のコアレス基板の製造方法において、キャリア付銅箔において平面視したときにキャリア付銅箔の積層部分の外周の少なくとも一部が樹脂又はプリプレグで覆ってもよい。また、上述のコアレス基板の製造方法で形成する積層体は、一対のキャリア付銅箔を互いに分離可能に接触させて構成されていてもよい。また、当該キャリア付銅箔において平面視したときにキャリア付銅箔の積層部分の外周の全体にわたって樹脂又はプリプレグで覆われてなるものであってもよい。このような構成とすることにより、キャリア付銅箔を平面視したときに、キャリア付銅箔の積層部分が樹脂又はプリプレグにより覆われ、他の部材がこの部分の側方向、すなわち積層方向に対して横からの方向から当たることを防ぐことができるようになり、結果としてハンドリング中のキャリア付銅箔同士の剥がれを少なくすることができる。また、キャリア付銅箔の積層部分の外周を露出しないように樹脂又はプリプレグで覆うことにより、前述したような薬液処理工程におけるこの界面への薬液の浸入を防ぐことができ、キャリア付銅箔の腐食や侵食を防ぐことができる。なお、一対のキャリア付銅箔から一つのキャリア付銅箔を分離する際、またはキャリア付銅箔のキャリアと銅箔（極薄銅層）を分離する際には、樹脂又はプリプレグで覆われているキャリア付銅箔の積層部分を切断等により除去する必要がある。

実施例

[0116] 以下に本発明の実施例を示すが、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。

[0117] 実施例１～１１及び比較例１～４として、以下の銅箔バルク層（生箔）を準備した。

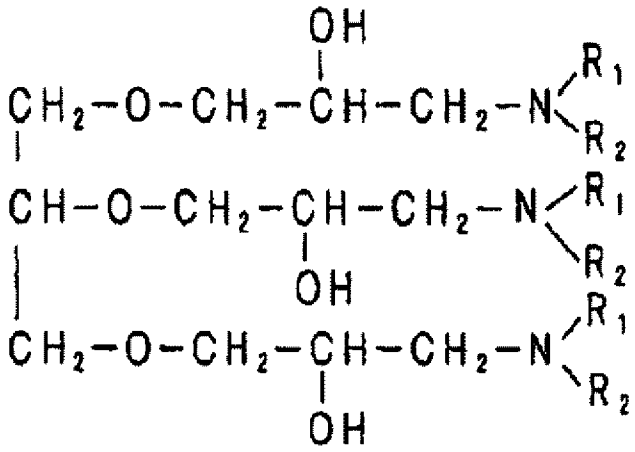
[0118] ・一般電解生箔

銅濃度８０～１２０ｇ／Ｌ、硫酸濃度８０～１２０ｇ／Ｌ、塩化物イオン濃度３０～１００ｐｐｍ、ニカワ濃度１～５ｐｐｍ、電解液温度５７～６２℃の硫酸銅電解液を電解銅メッキ浴とし、アノードとカソード（銅箔用電着用金属製ドラム）の間を流れる電解液の線速度を１．５～２．５ｍ／秒、電流密度７０Ａ／ｄｍ^{2}で厚み１２μｍ（重量厚み９５ｇ／ｍ^2）の一般電解生箔を作製した。

[0119] ・両面フラット電解生箔

銅濃度８０～１２０ｇ／Ｌ、硫酸濃度８０～１２０ｇ／Ｌ、塩化物イオン濃度３０～１００ｐｐｍ、レベリング剤１（ビス（３スルホプロピル）ジスルフィド）：１０～３０ｐｐｍ、レベリング剤２（アミン化合物）：１０～３０ｐｐｍ、電解液温度５７～６２℃の硫酸銅電解液を電解銅メッキ浴とし、アノードとカソード（銅箔用電着用金属製ドラム）の間を流れる電解液の線速度を１．５～２．５ｍ／秒、電流密度７０Ａ／ｄｍ^{2}で厚み１２μｍ（重量厚み９５ｇ／ｍ^2）の両面フラット電解生箔を作製した。上記のアミン化合物には以下の化学式のアミン化合物を用いることができる。

[化2]



（上記化学式中、R_1及びR_2はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものである。）

[0120] ・キャリア付き極薄生銅箔

前述の両面フラット電解生箔製造条件で、厚み１８μｍの両面フラット電解生箔を作製した。これを銅箔キャリアとして、以下の方法により、剥離層、表１に記載の厚みの極薄銅層を形成し、キャリア付き極薄銅箔を得た。

（１）Ｎｉ層（剥離層：下地メッキ１）

銅箔キャリアのＳ面に対して、以下の条件でロール・トウ・ロール型の連続メッキラインで電気メッキすることにより１０００μｇ／ｄｍ^{2}の付着量のＮｉ層を形成した。具体的なメッキ条件を以下に記す。

硫酸ニッケル：２７０～２８０ｇ／Ｌ

塩化ニッケル：３５～４５ｇ／Ｌ

酢酸ニッケル：１０～２０ｇ／Ｌ

ホウ酸：３０～４０ｇ／Ｌ

光沢剤：サッカリン、ブチンジオール等

ドデシル硫酸ナトリウム：５５～７５ｐｐｍ

ｐＨ：４～６

浴温：５５～６５℃

電流密度：１０Ａ／ｄｍ^2

[0121] （２）Ｃｒ層（剥離層：下地メッキ２）

次に、（１）にて形成したＮｉ層表面を水洗及び酸洗後、引き続き、ロール・トウ・ロール型の連続メッキライン上でＮｉ層の上に１１μｇ／ｄｍ^{2}の付着量のＣｒ層を以下の条件で電解クロメート処理することにより付着させた。

重クロム酸カリウム１～１０ｇ／Ｌ、亜鉛０ｇ／Ｌ

ｐＨ：７～１０

液温：４０～６０℃

電流密度：２Ａ／ｄｍ^2

[0122] （３）極薄銅層

次に、（２）にて形成したＣｒ層表面を水洗及び酸洗後、引き続き、ロール・トウ・ロール型の連続メッキライン上で、Ｃｒ層の上に厚み１．５μｍ

、２μｍ、３μｍ、又は、５μｍの極薄銅層を以下の条件で電気メッキすることにより形成し、キャリア付極薄銅箔を作製した。

銅濃度：８０～１２０ｇ／Ｌ

硫酸濃度：８０～１２０ｇ／Ｌ

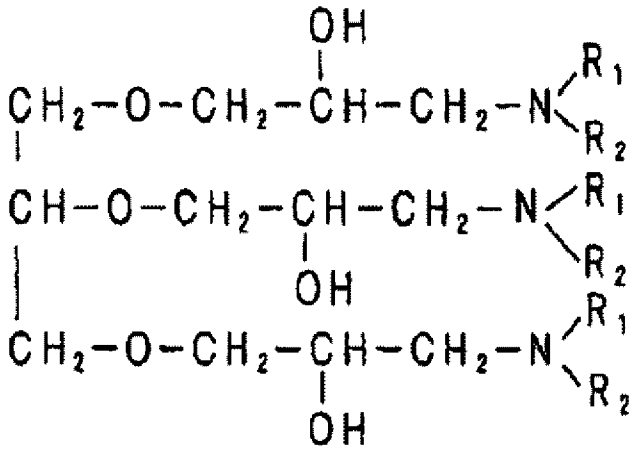
塩化物イオン濃度：３０～１００ｐｐｍ

レベリング剤１（ビス（３スルホプロピル）ジスルフィド）：１０～３０ｐｐｍ

レベリング剤２（アミン化合物）：１０～３０ｐｐｍ

なお、レベリング剤２として下記のアミン化合物を用いた。

[化3]



（上記化学式中、R_1及びR_2はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものである。）

電解液温度：５０～８０℃

電流密度：１００Ａ／ｄｍ^2

[0123] 次に、上記生箔の樹脂基材との接着側表面であるＭ（マット）面或いはＳ（シャイニー）面に、粗化処理、バリヤー処理、防錆処理、シランカップリング材塗布の各表面処理をこの順で施した。各処理条件を以下に示す。

[0124] 〔粗化処理〕

・球状粗化（通常）：

先に記した各種生箔のＭ面或いはＳ面に、下記条件で粗化処理を行った。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：２０～３０ｇ／Ｌ（硫酸銅５水和物で添加、以下同様）

H_2SO_4濃度:８０～１２０ｇ／Ｌ

砒素濃度：１．０～２．０ｇ／Ｌ

（電解液温）

３５～４０℃

（電流条件）

電流密度：７０Ａ／ｄｍ^2

[0125] 上記条件で粗化処理を施した各種銅箔のＭ面、キャリア付き極薄銅箔の表面に、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。

[0126] （電解液組成）

Ｃｕ濃度：４０～５０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度:８０～１２０ｇ／Ｌ

（電解液温）

４３～４７℃

（電流条件）

電流密度：２９Ａ／ｄｍ^2

[0127] ・微細粗化（１）：

先に記した各種生箔のＭ面、キャリア付き極薄生銅箔の表面に、下記条件で粗化処理を行った。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度：８０～１２０ｇ／Ｌ

タングステン濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ（タングステン酸ナトリウム２水和物で添加）

ドデシル硫酸ナトリウム濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ

（電解液温）

３５～４５℃

（電流条件）

所定の面粗さＳｚを得るため、四段式で電流を付与した。

電流密度は次の通りとした。

一段目：　３０Ａ／ｄｍ^2

二段目：　１０Ａ／ｄｍ^2

三段目：　３０Ａ／ｄｍ^2

四段目：　１０Ａ／ｄｍ^2

[0128] 上記条件で粗化処理を施した各種銅箔のＭ面、キャリア付き極薄銅箔の表面に、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。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：４０～５０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度:８０～１２０ｇ／Ｌ

（電解液温）

４３～４７℃

（電流条件）

電流密度：４１Ａ／ｄｍ^2

[0129] ・微細粗化（２）：

先に記したキャリア付き極薄生銅箔の表面に、下記条件で粗化処理を行った。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度：８０～１２０ｇ／Ｌ

タングステン濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ（タングステン酸ナトリウム２水和物で添加）

ドデシル硫酸ナトリウム濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ

（電解液温）

３５～４５℃

（電流条件）

所定の面粗さＳｚを得るため、二段式を適用した。

電流密度は次の通りとした。

一段目：５０Ａ／ｄｍ^2

二段目：１０Ａ／ｄｍ^2

[0130] 上記条件で粗化処理を施した各種銅箔のＭ面、キャリア付き極薄銅箔の表面に、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。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：４０～５０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度:８０～１２０ｇ／Ｌ

（電解液温）

４３～４７℃

（電流条件）

電流密度：４１Ａ／ｄｍ^2

[0131] ・微細粗化（３）：

先に記した両面フラット電解生箔のＭ面、及び、キャリア付き極薄生銅箔の表面に、下記条件で粗化処理を行った。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

Ｃｏ濃度：１～１０ｇ／Ｌ

Ｎｉ濃度：１～１０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１～４

（電解液温度）

４０～５０℃

（電流条件）

電流密度：２５Ａ／ｄｍ^2

（メッキ終了後のメッキ液中の浸漬時間）

所定の面粗さＳｚを得るため５秒以内とした。

[0132] 上記条件で粗化処理を施した両面フラット銅箔のＭ面、及び、キャリア付き極薄銅箔の表面に、Ｃｏ－Ｎｉの被せメッキを行った。被せメッキ条件を以下に記す。

（電解液組成）

Ｃｏ濃度：１～３０ｇ／Ｌ

Ｎｉ濃度：１～３０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１．０～３．５

（電解液温）

３０～８０℃

（電流条件）

電流密度５．０Ａ／ｄｍ^2

[0133] ・微細粗化（４）：

先に記したキャリア付き極薄生銅箔の表面に、下記条件で第一次粒子と第二次粒子を形成させる粗化処理を行った。

第一次粒子形成：

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度：８０～１２０ｇ／Ｌ

タングステン濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ（タングステン酸ナトリウム２水和物で添加）

ドデシル硫酸ナトリウム濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ

（電解液温）

３５～４５℃

（電流条件）

所定の面粗さＳｚを得るため、二段式を適用した。

電流密度は次の通りとした。

一段目：５０Ａ／ｄｍ^2

二段目：１０Ａ／ｄｍ^2

[0134] 上記条件で第一次粗化粒子を形成したキャリア付き極薄銅箔の表面に、第一次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。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：４０～５０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度:８０～１２０ｇ／Ｌ

（電解液温）

４３～４７℃

（電流条件）

電流密度：４１Ａ／ｄｍ^2

[0135] 第一次粒子形成：

次に、キャリア付き極薄銅箔の第一次粗化粒子の上に第二次粗化粒子を形成させるための粗化処理を行った。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

Ｃｏ濃度：１～１０ｇ／Ｌ

Ｎｉ濃度：１～１０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１～４

（電解液温度）

４０～５０℃

（電流条件）

電流密度：２５Ａ／ｄｍ^2

（メッキ終了後のメッキ液中の浸漬時間）

所定の面粗さＳｚを得るため５秒以内とした。

[0136] 上記条件で第二次粒子粗化処理を施したキャリア付き極薄銅箔の表面にＣ

ｏ－Ｎｉの被せメッキを行った。被せメッキ条件を以下に記す。

（電解液組成）

Ｃｏ濃度：１～３０ｇ／Ｌ

Ｎｉ濃度：１～３０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１．０～３．５

（電解液温）

３０～８０℃

（電流条件）

電流密度５．０Ａ／ｄｍ^2

[0137] ・微細粗化（５）：

先に記したキャリア付き極薄生銅箔の表面に、下記条件で第一次粒子と第二次粒子を形成させる粗化処理を行った。

第一次粒子形成：

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度：８０～１２０ｇ／Ｌ

タングステン濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ（タングステン酸ナトリウム２水和物で添加）

ドデシル硫酸ナトリウム濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ

（電解液温）

３５～４５℃

（電流条件）

所定の面粗さＳｚを得るため、二段式を適用した。電流密度は次の通りとした。

一段目：２０Ａ／ｄｍ^2

二段目：１０Ａ／ｄｍ^2

[0138] 上記条件で第一次粗化粒子を形成したキャリア付き極薄銅箔の表面に、第一次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。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：４０～５０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度:８０～１２０ｇ／Ｌ

（電解液温）

４３～４７℃

（電流条件）

電流密度：４１Ａ／ｄｍ^2

[0139] 第二次粒子形成：

次に、キャリア付き極薄銅箔の第一次粗化粒子の上に第二次粗化粒子を形成させるための粗化処理を行った。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

Ｃｏ濃度：１～１０ｇ／Ｌ

Ｎｉ濃度：１～１０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１～４

（電解液温度）

４０～５０℃

（電流条件）

電流密度：２５Ａ／ｄｍ^2

（メッキ終了後のメッキ液中の浸漬時間）

所定の面粗さＳｚを得るため１５～２０秒とした。

[0140] 上記条件で第二次粒子粗化処理を施したキャリア付き極薄銅箔の表面にＣｏ－Ｎｉの被せメッキを行った。被せメッキ条件を以下に記す。

（電解液組成）

Ｃｏ濃度：１～３０ｇ／Ｌ

Ｎｉ濃度：１～３０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１．０～３．５

（電解液温）

３０～８０℃

（電流条件）

電流密度５．０Ａ／ｄｍ^2

[0141] ・微細粗化（６）：

先に記したキャリア付き極薄生銅箔の表面に、下記条件で第一次粒子と第二次粒子を形成させる粗化処理を行った。

第一次粒子形成：

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度：８０～１２０ｇ／Ｌ

タングステン濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ（タングステン酸ナトリウム２水和物で添加）

ドデシル硫酸ナトリウム濃度：１～１０ｍｇ／Ｌ

（電解液温）

３５～４５℃

（電流条件）

所定の面粗さＳｚを得るため、三段式を適用した。電流密度は次の通りとした。

一段目：２５Ａ／ｄｍ^2

二段目：１０Ａ／ｄｍ^2

三段目：５Ａ／ｄｍ^2

[0142] 上記条件で第一次粗化粒子を形成したキャリア付き極薄銅箔の表面に、第一次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。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：４０～５０ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度:８０～１２０ｇ／Ｌ

（電解液温）

４３～４７℃

（電流条件）

電流密度：４１Ａ／ｄｍ^2

[0143] 第二次粒子形成：

次に、キャリア付き極薄銅箔の第一次粗化粒子の上に第二次粗化粒子を形成させるための粗化処理を行った。

（電解液組成）

Ｃｕ濃度：１０～２０ｇ／Ｌ

Ｃｏ濃度：１～１０ｇ／Ｌ

Ｎｉ濃度：１～１０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１～４

（電解液温度）

４０～５０℃

（電流条件）

電流密度：２５Ａ／ｄｍ^2

（メッキ終了後のメッキ液中の浸漬時間）

所定の面粗さＳｚを得るため５～１０秒とした。

[0144] 上記条件で第二次粒子粗化処理を施したキャリア付き極薄銅箔の表面にＣｏ－Ｎｉの被せメッキを行った。被せメッキ条件を以下に記す。

（電解液組成）

Ｃｏ濃度：１～３０ｇ／Ｌ

Ｎｉ濃度：１～３０ｇ／Ｌ

ｐＨ：１．０～３．５

（電解液温）

３０～８０℃

（電流条件）

電流密度５．０Ａ／ｄｍ^2

[0145] 〔バリヤー（耐熱）処理〕

バリヤー（耐熱）処理を下記の条件で行い、真鍮メッキ層又は亜鉛・ニッケル合金メッキ層を形成した。

[0146] 実施例２、６、比較例２のバリヤー層（亜鉛・ニッケルメッキ）形成条件：

Ｎｉ：１０ｇ／Ｌ～３０ｇ／Ｌ、Ｚｎ:１ｇ／Ｌ～１５ｇ／Ｌ、硫酸(H_2SO_4)：１ｇ／Ｌ～１２ｇ／Ｌ、塩化物イオン：０ｇ／Ｌ～５ｇ／Ｌを添加したメッキ浴を用い、電流密度１．３Ａ／ｄｍ^{2}でメッキ電気量５．５Ａｓ／ｄｍ^{2}を、粗化処理層を形成したＭ面に付与した。

[0147] 実施例８、比較例３、４のバリヤー層（真鍮メッキ）形成条件：

銅濃度５０～８０ｇ／Ｌ、亜鉛濃度２～１０ｇ／Ｌ、水酸化ナトリウム濃度５０～８０ｇ／Ｌ、シアン化ナトリウム濃度５～３０ｇ／Ｌ、温度６０～９０℃の真鍮メッキ浴を用い、電流密度５～１０Ａ／ｄｍ^2（多段処理）でメッキ電気量３０Ａｓ／ｄｍ^{2}を、粗化処理層を形成したＭ面に付与した。

[0148] 〔防錆処理〕

防錆処理（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。

（クロメート条件） CrO_3：２．５ｇ／Ｌ、Ｚｎ：０．７ｇ／Ｌ、Na_2SO_4：１０ｇ／Ｌ、ｐＨ４．８、５４℃のクロメート浴で０．７Ａｓ／ｄｍ^{2}の電気量を付加。更に、クロメート浴での防錆処理終了直後、液シャワー配管を用いて、同じクロメート浴を使って粗化処理面全面をシャワーリングした。

〔シランカップリング材塗布〕

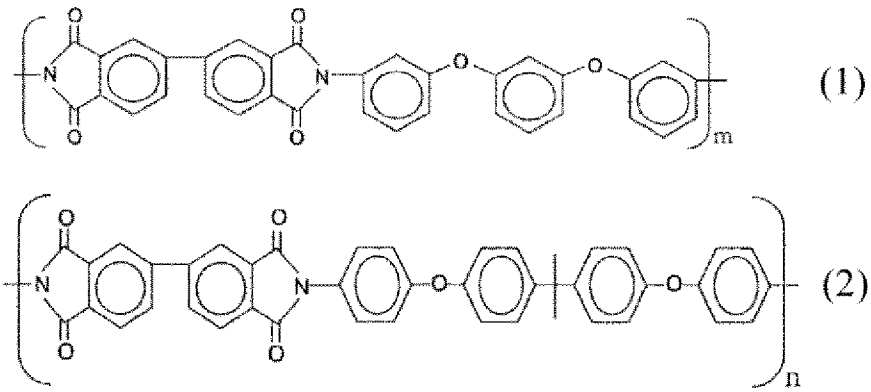
銅箔の粗化処理面に、０．２～２％のアルコキシシランを含有量するｐＨ７～８の溶液を噴霧することで、シランカップリング材塗布処理を行った。

[0149] 実施例９については、防錆処理、シランカップリング材塗布の後、更に下記の条件で樹脂層の形成を行った。

（樹脂合成例）

ステンレス製の碇型攪拌棒、窒素導入管とストップコックのついたトラップ上に、玉付冷却管を取り付けた還流冷却器を取り付けた２リットルの三つ口フラスコに、３，４、３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物１１７．６８ｇ（４００ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン８７．７ｇ（３００ｍｍｏｌ）、γ－バレロラクトン４．０ｇ（４０ｍｍｏｌ）、ピリジン４．８ｇ（６０ｍｍｏｌ）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（以下ＮＭＰと記す）３００ｇ、トルエン２０ｇを加え、１８０℃で１時間加熱した後室温付近まで冷却した後、３，４、３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物２９．４２ｇ（１００ｍｍｏｌ）、２，２－ビス｛４－（４－アミノフェノキシ）フェニル｝プロパン８２．１２ｇ（２００ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ２００ｇ、トルエン４０ｇを加え、室温で１時間混合後、１８０℃で３時間加熱して、固形分３８％のブロック共重合ポリイミドを得た。このブロック共重合ポリイミドは、下記に示す一般式（１）：一般式（２）＝３：２であり、数平均分子量：７００００、重量平均分子量：１５００００であった。

[0150] [化4]



[0151] 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、極薄銅層表面に、リバースロール塗工機を用いて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。

[0152] （表面処理銅箔及びキャリア付銅箔の各種評価）

上記のようにして得られた表面処理銅箔及びキャリア付銅箔について、以下の方法で評価を実施した。

[0153] ＜エッチングレート＞

６．２５ｃｍ角、厚さ１００μｍの下記樹脂基材を準備し、樹脂基材と銅箔とを、銅箔の表面処理層を有する面を樹脂基材に接するようにして積層プレスした。積層プレスは、プレス圧：３ＭＰａ、加熱温度及び時間：２２０℃×２時間の条件にて行った。

使用樹脂：三菱ガス化学社製ＧＨＰＬ－８３０ＭＢＴ

[0154] 次に、表面処理銅箔の場合は、樹脂基材上に銅箔が積層したスタート材の銅箔に、以下の条件にてエッチングを行った。また、キャリア付銅箔の場合は、樹脂基材上のキャリア付銅箔からキャリアを剥がすことで作製した、樹脂基材上に極薄銅層が積層したスタート材の極薄銅層に、以下の条件にてエッチングを行った。

（エッチング条件）

・エッチング形式：スプレーエッチング

・スプレーノズル：フルコーン型

・スプレー圧：０．１０ＭＰａ

・エッチング液温：３０℃

・エッチング液組成：

H_2O_2濃度　１８ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度　９２ｇ／Ｌ

Ｃｕ濃度　８ｇ／Ｌ

添加剤　株式会社ＪＣＵ製　ＦＥ－８３０IIW３Ｃ　適量

残部　水

エッチング処理時間：１０～３００秒

[0155] 上記エッチング処理前後の重量差（エッチング処理前重量－エッチング処理後重量）からエッチング量、及び、エッチングレートを下記式にて算出した。

・エッチング量（μｍ）＝重量差（ｇ）÷〔銅密度（８．９３ｇ／ｃｍ^2）÷面積（６．２５×２ｃｍ^2）〕×１００００

・エッチングレート（μｍ／ｓ）＝上記エッチング量（μｍ）÷エッチング処理時間（ｓ）

また、図６に、実施例１～３及び比較例１のエッチング処理時間とエッチング量との関係を示すグラフを作成した。図６によれば、極薄銅層部分（表面処理銅箔の場合は銅箔部分、キャリア付銅箔の場合は極薄銅層部分を示す）のエッチング処理の間は、処理時間とエッチング量とのグラフが直線を描いており、極薄銅層部分の厚み（３μｍ厚の極薄銅層では、３μｍ）をエッチングした後、表面処理層に至ったときにグラフに変曲点が出現し、エッチング量が緩やかになり（エッチングレートが下がり）、カーブを描きながら水平に近づいていることがわかる。このような点から、本発明では、極薄銅層部分のエッチングレートの算出式、及び、表面処理層部分のエッチングレートの算出式、表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の算出式及び銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間の算出式を以下のように規定した。

（ａ）極薄銅層部分のエッチングレートの算出式：

・「極薄銅層の厚み（μｍ）」÷「極薄銅層部分の厚み分をエッチングで除去するのに要した時間（ｓ）」

（ｂ）表面処理層部分のエッチングレートの算出式：

・「極薄銅層及び表面処理層を完全にエッチングで除去した厚み（μｍ）－極薄銅層の厚み（μｍ）」÷「極薄銅層及び表面処理層を完全にエッチ

ングで除去するのに要した時間（ｓ）－極薄銅層部分の厚み分をエッチングで除去するのに要した時間（ｓ）」

なお、重量測定に使用した精密天秤は、小数点以下４桁まで測定可能なものであり、測定値は４桁目を四捨五入した。

（ｃ）表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の算出式：

・極薄銅層及び表面処理層を完全にエッチングで除去するのに要した時間（ｓ）－極薄銅層部分の厚み分をエッチングで除去するのに要した時間（ｓ）

（ｄ）銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間の算出式：

・極薄銅層の厚み１μｍ／極薄銅層部分のエッチングレート（μｍ／ｓ）

[0156] なお、図６のエッチング処理時間とエッチング量との関係を示すグラフの作成のための測定は以下のエッチング時間間隔で行った。

・極薄銅層部分：１０秒間隔

・変曲点近傍：１～３秒間隔

・表面処理層：１～２秒間隔

上記測定間隔は一例であり、エッチング処理時間とエッチング量との関係を正確に測定することができる測定の時間間隔を適宜定めてよい。その他の測定例として、極薄銅層、変曲点近傍、表面処理層共に０．１～２秒間隔で測定してもよい。

[0157] ここで、極薄銅層部分の厚み（μｍ）は、図６において変曲点がある場合には、変曲点が生じた厚み（エッチング量（μｍ））を極薄銅層の厚みとした。また、変曲点がはっきりしない場合、または変曲点と極薄銅層の厚みが一致していない可能性が高い場合には、変曲点と思われる付近のエッチング処理時間の間、サンプルについてエッチングを行った。そして、エッチングしたサンプルの断面観察をＦＩＢ（集束イオンビーム）－ＳＩＭ（走査イオン顕微鏡）にて行い、銅の結晶組織（金属組織）から極薄銅層と表面処理層の界面を判別した。ここで、図８に、銅層（ここでは極薄銅層に対応）と表

面処理層との断面観察写真の例を示す。図８において、極薄銅層表面に樹脂基材由来の樹脂とともに粒子状の表面処理層が確認される。当該界面は、極薄銅層と、表面処理層との境界面を示す。そして、エッチングにより、前記極薄銅層と表面処理層の界面の一部または全部が露出する（極薄銅層の厚みばらつきが大きい場合には一部が露出する）エッチング処理時間を、極薄銅層のエッチングによる除去が完了するエッチング処理時間とした。そして、当該極薄銅層のエッチングが完了するエッチング処理時間におけるエッチング量を、極薄銅層部分の厚み（μｍ）とした。

[0158] また、「極薄銅層部分の厚み分をエッチングで除去するのに要した時間（ｓ）」は、上記極薄銅層部分の厚み（μｍ）を除去するのに要する時間（極薄銅層のエッチングが完了するエッチング処理時間）とした。

また、「極薄銅層及び表面処理層を完全にエッチングで除去した厚み（μｍ）」は、表２における区間のエッチング重量変化が、エッチング時間２秒当たりで、０．００１ｇ以下になった点の一つ手前の区間を終点とし、エッチング開始から当該終点までのエッチング量とした。なお、各区間のエッチング時間が２秒未満である場合には、区間ごとのエッチング時間の合計が２秒となる合計した区間について、サンプルの重量変化量を合計することで、エッチング時間２秒当たりのサンプルの重量変化量を測定する。

また、「極薄銅層及び表面処理層を完全にエッチングで除去するのに要した時間（ｓ）」は、エッチング開始から上記終点までに要した時間とした。

[0159] ＜面粗さ：Ｓｚ＞

オリンパス社製レーザー顕微鏡（試験機：ＯＬＹＭＰＵＳ　ＬＥＸＴ　ＯＬＳ　４０００、解像度：ＸＹ－０．１２μｍ、Ｚ－０．０μｍ、カットオフ：無し）を用いて、表面処理銅箔及びキャリア付銅箔の表面処理層側表面の面粗さＳｚを、ＩＳＯ２５１７８に準拠して測定した。

[0160] ＜配線形成性＞

６．２５ｃｍ角、厚さ１００μｍの下記樹脂基材を準備し、樹脂基材と表面処理銅箔及びキャリア付銅箔とを、銅箔の表面処理層を有する面を樹脂基

材に接するようにして積層プレスした。積層プレスは、プレス圧：３ＭＰａ、加熱温度及び時間：２２０℃×２時間の条件にて行った。

使用樹脂：三菱ガス化学社製ＧＨＰＬ－８３０ＭＢＴ

[0161] 次に、樹脂基材上の表面処理銅箔を下記のエッチング条件にてマイクロエッチングを行い、表面処理銅箔の厚みを１．４μｍに調整した。また、樹脂基材上のキャリア付銅箔については、キャリアを剥がした後、極薄銅層を下記のエッチング条件にてマイクロエッチングを行い、表面処理極薄銅層の厚みを１．４μｍに調整した。当該マイクロエッチングによって、後述のＤＦパターニング処理の際のＤＦ密着性が良好となる。

（マイクロエッチング条件）

・エッチング形式：スプレーエッチング

・スプレーノズル：フルコーン型

・スプレー圧：０．１０ＭＰａ

・エッチング液温：３０℃

・エッチング液組成：

H_2O_2濃度　１８ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度　９２ｇ／Ｌ

Ｃｕ濃度　８ｇ／Ｌ

添加剤　株式会社ＪＣＵ製　ＦＥ－８３０IIW３Ｃ　適量

残部　水

[0162] 次に、以下の処理工程及び処理条件によってＤＦ（ドライフィルム）パターニング処理を行った。

・ＤＦラミネート工程：ＤＦとして、日立化成社製　ＲＹ－５３２５を使用し、上記マイクロエッチング面に当該ＤＦを貼り合わせた。貼り合わせに用いたラミネートロールの温度は１１０℃、圧力は０．４ＭＰａ、回転速度は１．０ｍ／分とした。

・ＤＦ露光工程：Ｌ（ライン）／Ｓ（スペース）＝２１μｍ／９μｍの露光マスクを使用し、当該露光マスクを介してＤＦに光を照射した。使用した

ＤＦはネガタイプであり、光が当たった部分が光硬化した。露光量は１００ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。

・ＤＦ現像工程：炭酸ナトリウム水溶液（現像液）によるスプレーエッチングにより現像することで、上記露光工程で光の当たっていない箇所を現像液で溶解除去した。炭酸ナトリウム濃度は１ｗｔ／ｖｏｌ％、スプレー圧は０．１６ＭＰａ、スプレー噴霧時間は３６秒とした。

・水洗工程：スプレーによって水の噴霧を行い、現像処理面を水洗した。スプレー圧は０．１６ＭＰａ、スプレー噴霧時間は３６秒とした。

[0163] 次に、銅箔及び極薄銅層表面に、以下のめっき液組成の処理液を用いてパターン銅めっきを行った。

パターン銅めっき液組成：

・硫酸銅五水和物濃度：１００ｇ／Ｌ

・硫酸濃度：１８０ｇ／Ｌ

・塩素イオン：５０ｐｐｍ

・添加剤：　株式会社ＪＣＵ製　ＣＵ－ＢＲＩＴＥ－ＲＦ　適量

・残部：　水

添加剤は、めっき表面の光沢や平滑性の向上を目的として用いている。

[0164] 次に、水酸化ナトリウム溶液にてＤＦ剥離を行った。水酸化ナトリウム濃度は３ｗｔ／ｖｏｌ％、液温は５５℃、処理時間は５分とした。

次に、銅箔及び極薄銅層表面に、以下の条件でフラッシュエッチングを行った。

（エッチング条件）

・エッチング形式：スプレーエッチング

・スプレーノズル：フルコーン型

・スプレー圧：０．１０ＭＰａ

・エッチング液温：３０℃

・エッチング液組成：

H_2O_2濃度　１８ｇ／Ｌ

H_2SO_4濃度　９２ｇ／Ｌ

Ｃｕ濃度　８ｇ／Ｌ

添加剤：　株式会社ＪＣＵ製　ＦＥ－８３０IIW３Ｃ　適量

残部：　水

・処理時間〔１０～２００秒〕

[0165] 実施例１～３、比較例１について、上記配線形成性の評価の際に、上面外観の光学顕微鏡写真を撮影した。光学顕微鏡写真（倍率：５００倍）は、配線のトップ面にフォーカスしたもの、及び、配線のボトム面にフォーカスしたもののそれぞれについて撮影した。実施例１～３及び比較例１の配線のフラッシュエッチング後の配線間の残渣外観（Ｌ／Ｓ＝１５μｍ／１５μｍピッチ部）の観察写真を図７に示す。

[0166] （配線形成性評価１）

配線のボトム面にフォーカスしたときの観察写真で、配線間の樹脂面上の銅残渣の除去が完了した時点において、形成されている配線の幅を測定し、以下の基準で評価した。

（評価基準）◎：配線幅が１５μｍ超、○：配線幅が１０～１５μｍ、×：配線幅が１０μｍ未満

[0167] （配線形成性評価２）

配線のボトム面にフォーカスしたときの観察写真で、配線幅が１３．５μｍとなった時点において、配線間の樹脂面上の銅残渣の残りレベルによって、以下の基準で、相対的に評価した。

（評価基準）○：残渣無し、×：残渣確認、××：多量の残渣確認

[0168] （配線形成性評価３）

配線間の樹脂面上の銅残渣の除去が完了した時点において、形成されている配線の表面と、樹脂表面との段差を測定し、以下の基準で、相対的に評価した。

（評価基準）◎：段差が１．５μｍ未満、○：段差が１．５～４μｍ、×：段差が４μｍ超

試験条件及び結果を表１～４に示す。

[0169] [表1]

	生箔（銅箔バルク層に相当）		極薄銅層	表面処理					樹脂層
	種類	厚み（μm）	厚み（μm）	処理側面	粗化処理	バリヤー（耐熱）処理	防錆処理	シランカップリング材塗布	
実施例1	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	3	極薄銅層表面	微細粗化(4)	なし	あり	あり	—
実施例2	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	3	極薄銅層表面	微細粗化(1)	Zn-Ni	あり	あり	—
実施例3	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	3	極薄銅層表面	微細粗化(3)	なし	あり	あり	—
実施例4	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	1.5	極薄銅層表面	微細粗化(3)	なし	あり	あり	—
実施例5	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	2	極薄銅層表面	微細粗化(4)	なし	あり	あり	—
実施例6	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	3	極薄銅層表面	微細粗化(1)	Zn-Ni	あり	あり	—
実施例7	両面フラット電解生箔	–	(12)	M面(高光沢面)	微細粗化(3)	なし	あり	あり	—
実施例8	両面フラット電解生箔	–	(12)	M面(高光沢面)	微細粗化(1)	真鍮	あり	あり	—
実施例9	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	3	極薄銅層表面	微細粗化(4)	なし	あり	あり	あり
実施例10	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	3	極薄銅層表面	微細粗化(5)	なし	あり	あり	—
実施例11	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	3	極薄銅層表面	微細粗化(6)	なし	あり	あり	—
比較例1	キャリア付き極薄生箔	有り(18)	3	極薄銅層表面	微細粗化(2)	なし	あり	あり	—
比較例2	一般電解生箔	–	(12)	M面	微細粗化(1)	Zn-Ni	あり	あり	—
比較例3	一般電解生箔	–	(12)	M面	球状粗化(通常)	真鍮	あり	あり	—
比較例4	一般電解生箔	–	(12)	S面	球状粗化(通常)	真鍮	あり	あり	—

[0170]

[表2]

	サンプル重量(g)			エッチング処理時間(s)	エッチング量(μm)	区間解析		終点判断		エッチングレート(μm/s)		評価指標			
	エッチング処理前	エッチング処理後	差(処理前-処理後)			重量(g)	時間(s)	銅箔又は、極薄銅層	表面処理層	銅箔又は、極薄銅層①	表面処理層②	レート比②／①	表面処理層厚み(μm)	表面処理層除去時間(s)③	表面処理層処理時間/銅箔1umあたり処理時間(s)①×③
実施例1	1.016	0.985	0.031	10	0.89	0.031	10								
	1.014	0.955	0.059	20	1.69	0.028	10								
	1.011	0.925	0.086	30	2.47	0.027	10								
	1.017	0.923	0.094	33	2.69	0.008	3								
	1.023	0.920	0.103	36	2.94	0.009	3	終点		0.0817					
	1.033	0.923	0.110	38	3.14	0.007	2								
	1.027	0.913	0.114	40	3.26	0.004	2								
	1.014	0.897	0.117	42	3.35	0.003	2								
	0.991	0.871	0.120	44	3.44	0.003	2		終点		0.0621	0.760	0.497	8	0.654
	1.019	0.900	0.119	46	3.41	−0.001	2								
	1.021	0.902	0.119	48	3.41	0.000	2								
	1.018	0.899	0.119	60	3.41	0.000	12								
実施例2	1.022	0.989	0.033	10	0.95	0.033	10								
	1.030	0.969	0.061	20	1.75	0.028	10								
	1.022	0.933	0.089	30	2.55	0.028	10								
	1.017	0.922	0.095	33	2.72	0.006	3								
	1.019	0.916	0.103	36	2.95	0.008	3	終点		0.0820					
	1.033	0.915	0.118	38	3.38	0.015	2								
	1.040	0.919	0.121	40	3.47	0.003	2								
	0.978	0.855	0.123	42	3.53	0.002	2								
	0.989	0.864	0.125	44	3.58	0.002	2		終点		0.0788	0.961	0.631	8	0.656
	0.999	0.874	0.125	46	3.58	0.000	2								
	0.989	0.864	0.125	48	3.58	0.000	2								
	1.014	0.889	0.125	60	3.58	0.000	12								
実施例3	0.985	0.954	0.031	10	0.89	0.031	10								
	1.012	0.951	0.061	20	1.74	0.030	10								
	0.988	0.897	0.091	30	2.60	0.030	10								
	0.971	0.873	0.098	33	2.80	0.007	3								
	0.970	0.867	0.103	36	2.94	0.005	3	終点		0.0817					
	0.990	0.884	0.106	38	3.07	0.003	2		終点		0.0636	0.778	0.127	2	0.163
	0.957	0.851	0.106	40	3.07	0.000	2								
	1.000	0.894	0.106	42	3.07	0.000	2								
	1.004	0.898	0.106	44	3.07	0.000	2								
	1.010	0.905	0.105	46	3.07	−0.001	2								
	1.026	0.921	0.105	48	3.07	0.000	2								
	1.024	0.919	0.105	60	3.07	0.000	12								
比較例1	1.013	0.969	0.044	10	1.26	0.044	10								
	1.021	0.937	0.084	20	2.40	0.040	10								
	1.035	0.930	0.105	26	3.00	0.021	6	終点		0.1154					
	1.012	0.902	0.110	30	3.14	0.005	4								
	0.988	0.875	0.113	33	3.23	0.003	3								
	1.012	0.897	0.115	36	3.29	0.002	3								
	1.016	0.899	0.117	38	3.34	0.002	2								
	0.999	0.880	0.119	40	3.40	0.002	2								
	0.999	0.878	0.121	42	3.46	0.002	2								
	1.019	0.896	0.123	44	3.51	0.002	2								
	1.030	0.905	0.125	46	3.57	0.002	2		終点		0.0286	0.248	0.571	20	2.308
	1.026	0.902	0.124	48	3.54	−0.001	2								
	1.033	0.909	0.124	60	3.54	0.000	12								

[0171]

[表3]

	表面粗さ			配線形成性評価1			配線形成性評価2	配線形成性評価3	
	表面粗さ Sz (μm)	表2の ②／①	表2の ①×③	フラッシュエッチング所要処理時間 (s)	仕上がり配線幅 (μm)	評価	評価	段差量 (μm)	評価
実施例1	2.24	0.760	0.654	42	13.6	○	○	1.6	○
実施例2	2.65	0.961	0.656	42	13.4	○	○	2.0	○
実施例3	1.65	0.778	0.163	30	15.4	◎	○	0.8	◎
比較例1	3.39	0.248	2.308	90	8.1	×	×	4.5	×

[0172] [表4]

	表面粗さ			配線形成性評価1	配線形成性評価2	配線形成性評価3
	表面粗さ Sz (μm)	表2の ②／①	表2の ①×③	評価	評価	評価
実施例4	1.85	0.765	0.172	◎	○	◎
実施例5	2.34	0.748	0.648	○	○	○
実施例6	2.68	0.977	0.669	○	○	○
実施例7	1.95	0.531	0.365	◎	○	◎
実施例8	2.95	0.628	0.501	○	○	○
実施例9	2.32	0.758	0.655	○	○	○
実施例10	0.97	1.237	0.464	○	○	○
実施例11	1.05	1.056	0.547	○	○	○
比較例2	7.03	0.144	1.467	×	××	×
比較例3	8.53	0.091	4.284	×	××	×
比較例4	5.25	0.450	0.750	×	××	×

[0173] （評価結果）

実施例１～１１は、いずれも銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とし

た場合に、表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．５以上であったため、微細配線形成性が良好であった。

比較例１～４は、いずれも厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．５未満であったため、微細配線形成性が不良であった。

請求の範囲

[請求項1] 銅箔上に表面処理層が形成された表面処理銅箔であり、

前記表面処理層が形成された表面とは反対側の表面から過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液でスプレーエッチングした際に、

前記銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、前記表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．５以上となる表面処理銅箔。

[請求項2] 前記銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、前記表面処理層の厚み方向のエッチングレートが０．７５以上となる請求項１に記載の表面処理銅箔。

[請求項3] 前記銅箔の厚み方向のエッチングレートを１とした場合に、前記表面処理層の厚み方向のエッチングレートが１．０以上となる請求項２に記載の表面処理銅箔。

[請求項4] 銅箔上に表面処理層が形成された表面処理銅箔であり、

前記表面処理層が形成された表面とは反対側の表面から過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液でスプレーエッチングした際に、

前記銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、前記表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が、０．７以下となる表面処理銅箔。

[請求項5] 前記銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、前記表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が、０．４以下となる請求項４に記載の表面処理銅箔。

[請求項6] 前記銅箔の厚み１μｍのエッチング処理時間に対する、前記表面処理層の厚み方向のエッチング処理時間の比が、０．２以下となる請求項５に記載の表面処理銅箔。

[請求項7] 前記過酸化水素／硫酸系の銅溶解エッチング液が、１８ｇ／ＬのＨ$_2$Ｏ$_2$、９２ｇ／ＬのＨ$_2$ＳＯ$_4$、及び、８ｇ／ＬのＣｕの液組成を有する請求項１～６のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

[請求項8] 前記銅箔が電解銅箔または圧延銅箔で形成されている請求項１～７のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

[請求項9] 前記表面処理層が粗化処理層を有する請求項１～８のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

[請求項10] 前記表面処理層が、粗化処理層と、前記粗化処理層表面に設けられた、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種以上の層とを有する請求項９に記載の表面処理銅箔。

[請求項11] 前記表面処理層が、前記防錆層及び前記耐熱層の少なくとも一方を有し、前記防錆層及び前記耐熱層の少なくとも一方が、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛から選択される１つ以上の元素を含む請求項１０に記載の表面処理銅箔。

[請求項12] 前記表面処理層が、前記粗化処理層及び前記耐熱層を有し、前記粗化処理層の上に前記耐熱層を有する請求項１０又は１１に記載の表面処理銅箔。

[請求項13] 前記表面処理層が、前記粗化処理層または前記耐熱層と、前記防錆層とを有し、前記粗化処理層または前記耐熱層の上に前記防錆層を有する請求項１０～１２のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

[請求項14] 前記表面処理層が、前記防錆層と前記クロメート処理層とを有し、前記防錆層の上に前記クロメート処理層を有する請求項１０～１３のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

[請求項15] 前記表面処理層が、前記クロメート処理層と前記シランカップリング処理層とを有し、前記クロメート処理層の上に前記シランカップリング処理層を有する請求項１０～１４のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

[請求項16] 前記表面処理層が、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種以上の層である請求項１～８のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

[請求項17] 前記表面処理層上に樹脂層を備える請求項１～１６のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

[請求項18] 前記樹脂層が誘電体を含む請求項１７に記載の表面処理銅箔。

[請求項19] キャリアの一方の面、又は、両方の面に、中間層、極薄銅層がこの順に積層されて構成されたキャリア付銅箔であって、前記極薄銅層が請求項１～１８のいずれか一項に記載の表面処理銅箔であるキャリア付銅箔。

[請求項20] 前記キャリアの一方の面に前記中間層、前記極薄銅層をこの順に有し、前記キャリアの他方の面に粗化処理層を有する請求項１９に記載のキャリア付銅箔。

[請求項21] 請求項１～１８のいずれか一項に記載の表面処理銅箔を用いて製造したプリント配線板。

[請求項22] 請求項１９又は２０に記載のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント配線板。

[請求項23] 請求項１～１８のいずれか一項に記載の表面処理銅箔を用いて製造した銅張積層板。

[請求項24] 請求項１９又は２０に記載のキャリア付銅箔を用いて製造した銅張積層板。

[請求項25] 請求項１９又は２０に記載のキャリア付銅箔と樹脂とを含む積層体であって、前記キャリア付銅箔の端面の一部または全部が前記樹脂により覆われている積層体。

[請求項26] 請求項１～１８のいずれか一項に記載の表面処理銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記表面処理銅箔を、表面処理層側から絶縁基板に積層して銅張積層板を形成し、

その後、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含むプリント配線板の製造方法。

[請求項27] 請求項１９又は２０に記載のキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔を極薄銅層側から絶縁基板に積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、

その後、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含むプリント配線板の製造方法。

[請求項28] 請求項１９又は２０に記載のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に回路を形成する工程、

前記回路が埋没するように前記キャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に樹脂層を形成する工程、

前記樹脂層上に回路を形成する工程、

前記樹脂層上に回路を形成した後に、前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程、及び、

前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させた後に、前記極薄銅層または前記キャリアを除去することで、前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程

を含むプリント配線板の製造方法。

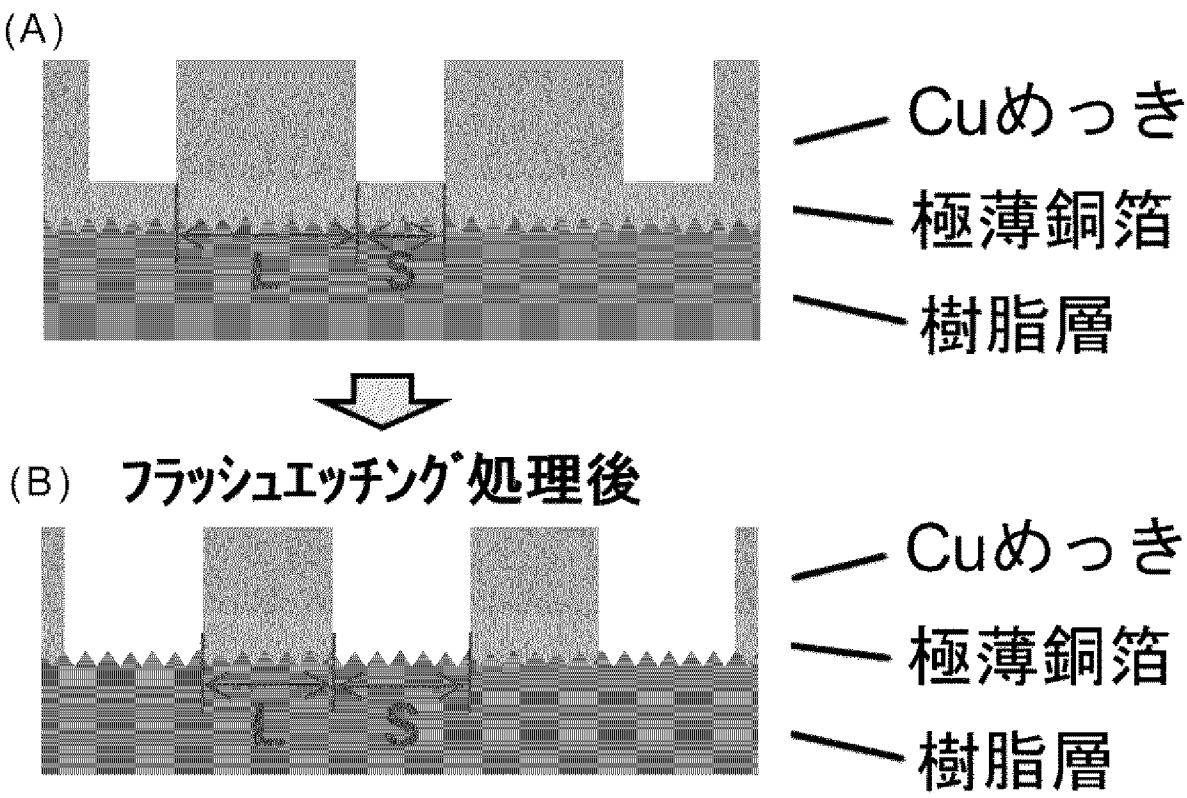
[請求項29] 請求項１９又は２０のいずれかに記載のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面と樹脂基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔の樹脂基板と積層した側とは反対側の極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に樹脂層と回路との２層を、少なくとも１回設ける工程、及び、

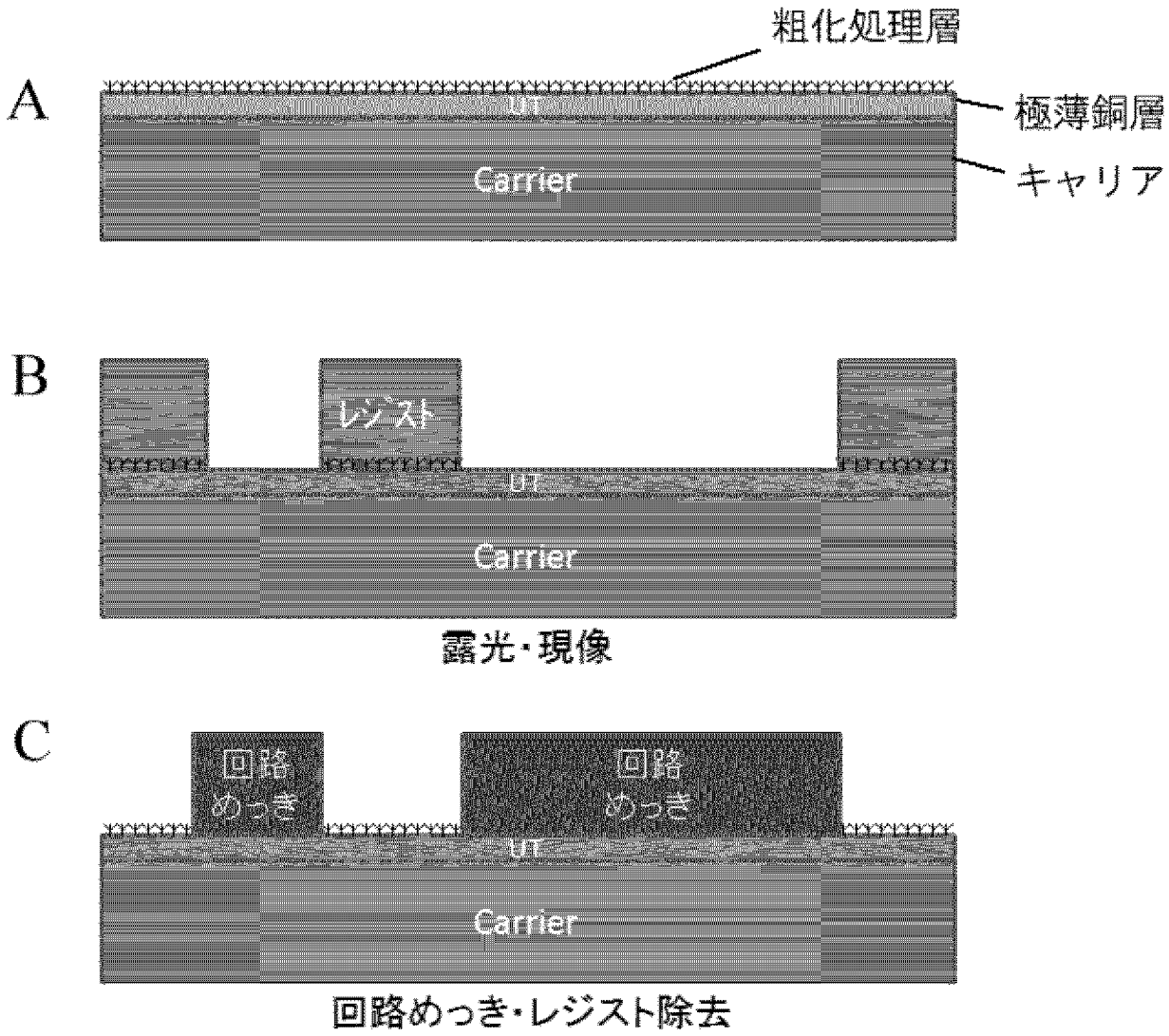
前記樹脂層及び回路の２層を形成した後に、前記キャリア付銅箔から前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程

を含むプリント配線板の製造方法。

[図1]

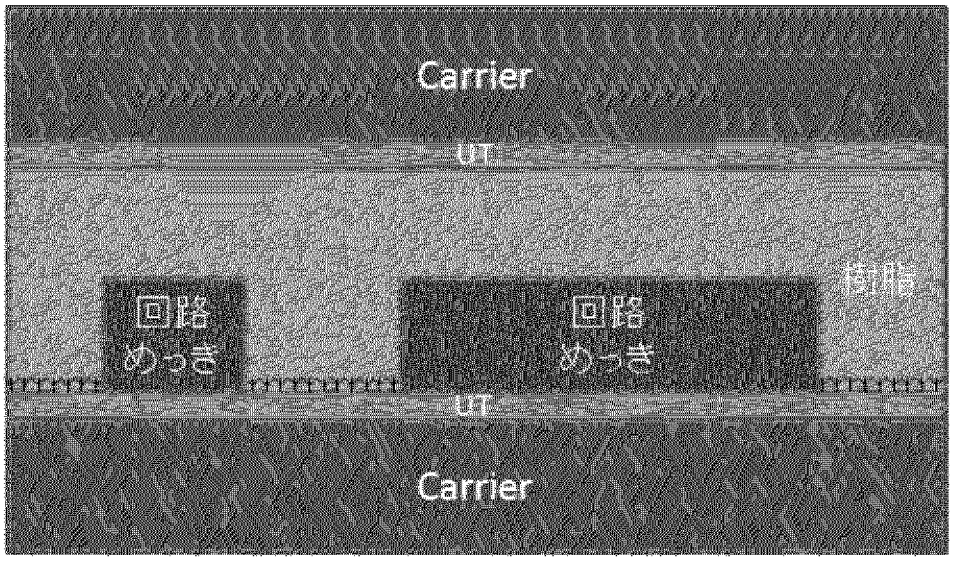


[図2]


粗化処理層
A
UT
極薄銅層
Carrier
キャリア
B
レジスト
UT
Carrier
露光・現像
C
回路めっき
回路めっき
UT
Carrier
回路めっき・レジスト除去

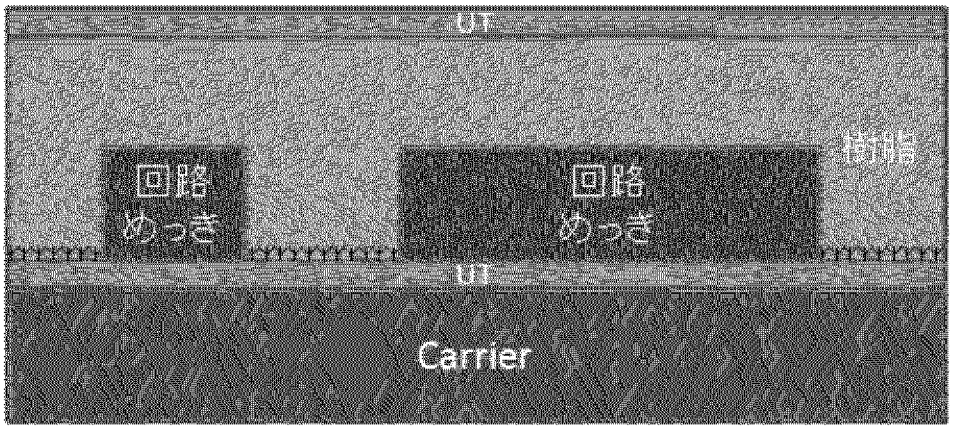
[図3]

D



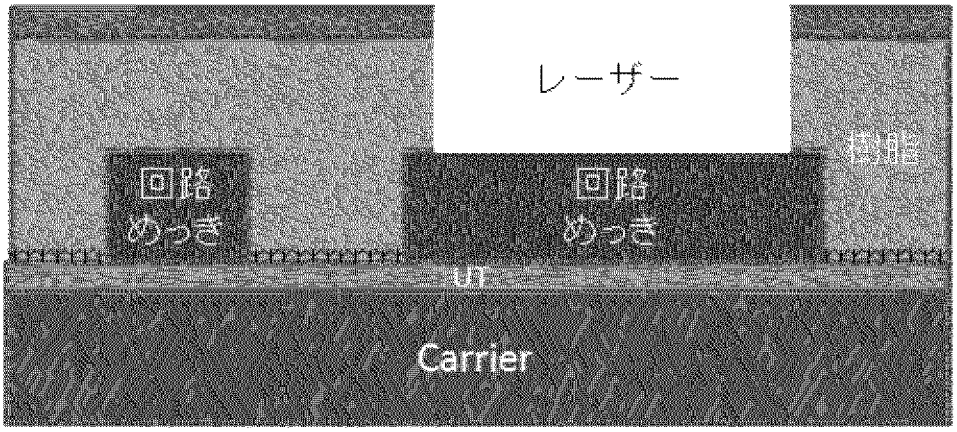
樹脂及びキャリア付銅箔積層

E



2層目キャリア箔リリース

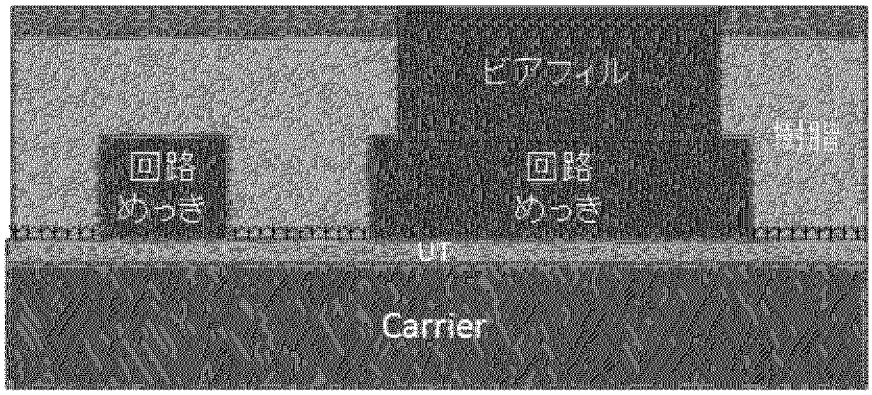
F



レーザー穴あけ

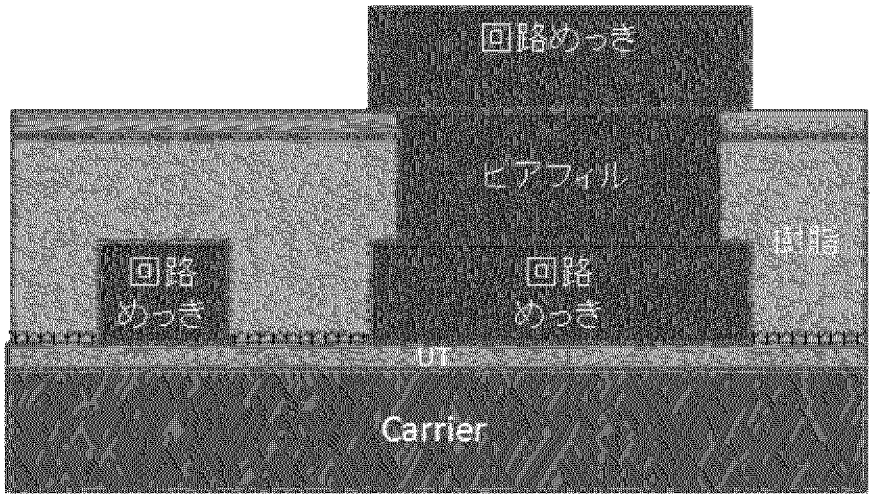
[図4]

G



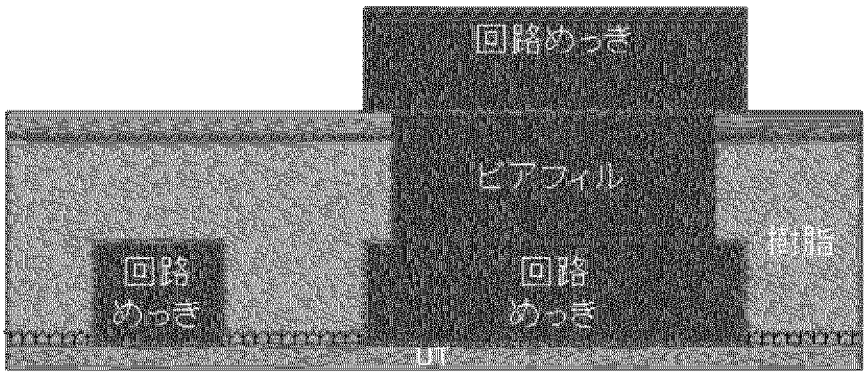
ビアフィル

H



2層目回路めっき

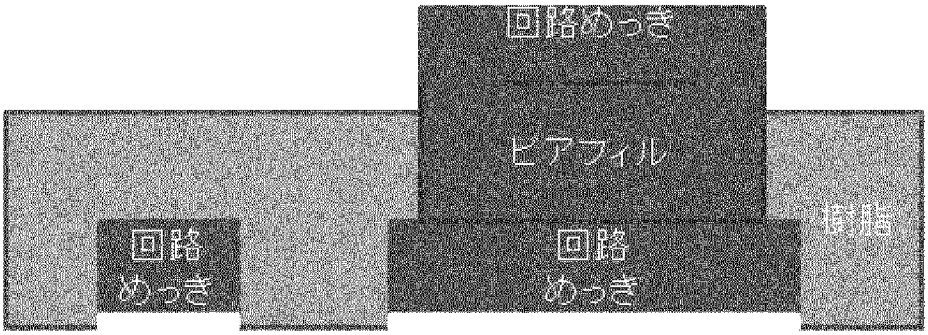
I



1層目キャリア箔リリース

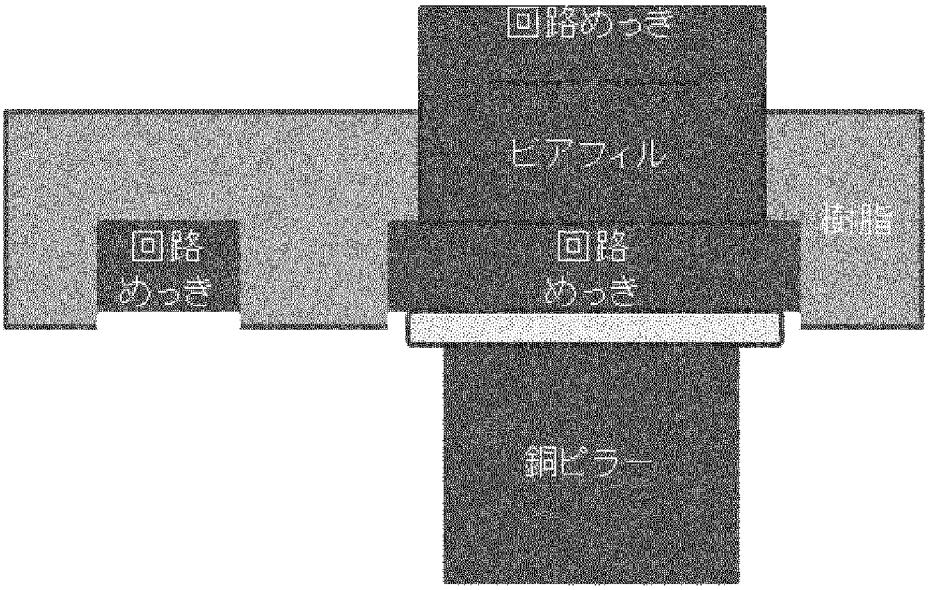
[図5]

J



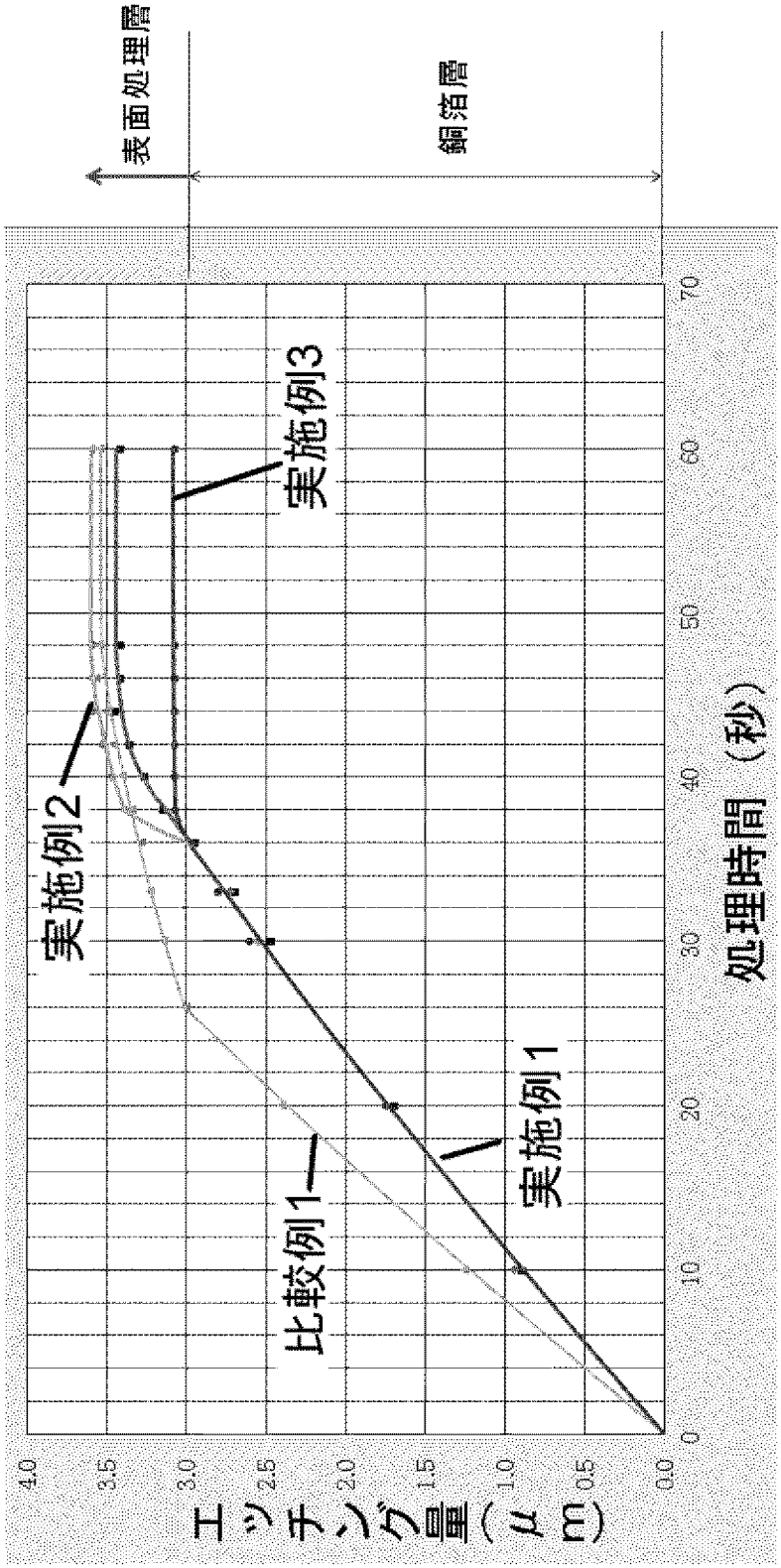
フラッシュエッチング

K

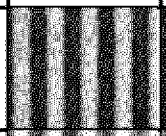
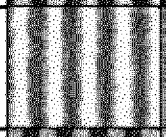
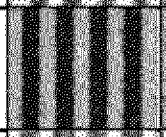
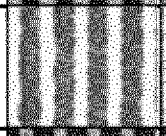
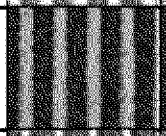
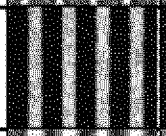
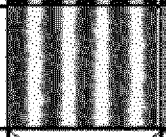
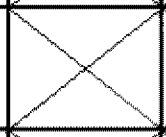


バンプ&銅ピラー形成

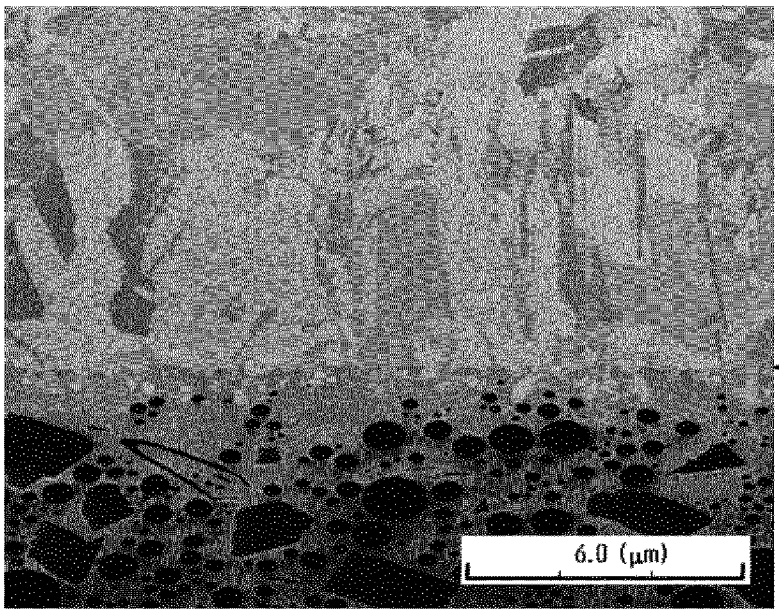
[図6]


表面処理層
銅箔層
実施例3
実施例2
比較例1
実施例1
エッチング量（μm）
処理時間（秒）
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
0
10
20
30
40
50
60
70

[図7]

処理時間(s)	光学顕微鏡写真フォーカス位置	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	評価
30	トップ面					
	ボトム面					実施例3:残渣無し →フラッシュエッチング完了 実施例1,2:残渣少量有り
36	トップ面					
	ボトム面					
42	トップ面					
	ボトム面					実施例1,2:残渣無し →フラッシュエッチング完了 比較例1:残渣多量有り
48	トップ面					
	ボトム面					
60	トップ面					
	ボトム面					
66	トップ面					
	ボトム面					
90	トップ面					配線幅が細い 8.0μm (エッチング初期からマイナス13.0μm)
	ボトム面					比較例1:残渣無し →フラッシュエッチング完了

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/051280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D1/04(2006.01)i, *C25D7/06*(2006.01)i, *H05K3/20*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D1/04, C25D7/06, H05K3/20

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-246567 A (Nippon Denkai Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims 1, 6; paragraphs [0003], [0020], [0041]; examples (Family: none)	1-11,14-17, 19-24,26,27 10-16,18-29
X Y A	JP 2005-254673 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims 1, 5; paragraphs [0003], [0017], [0022]; examples & US 2005/0158574 A1 & EP 1531656 A2 & KR 10-2005-0045903 A & CN 1620221 A	1-8,16,17, 19,21-24,26, 27 10-16,18-29 9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 March 2015 (30.03.15)	07 April 2015 (07.04.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/051280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-255180 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims 1, 5 to 7; paragraphs [0002], [0031], [0038] to [0041]; examples & US 2014/0093743 A1 & WO 2012/169249 A1 & EP 2719799 A1 & TW 201302456 A & KR 10-2013-0085055 A & CN 103562440 A	1-17,21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 2006-210689 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims 1, 2; paragraphs [0020], [0033] to [0047]; examples (Family: none)	1-17,21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 2002-506121 A (Yates Foil USA, Inc.), 26 February 2002 (26.02.2002), claims 1, 4, 5, 12; paragraphs [0006], [0062]; examples & US 5989727 A & WO 1999/045176 A2 & EP 1060297 A2 & CN 1292834 A	1-14,16,17,21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 2011-219790 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims 1, 4, 5; paragraphs [0013], [0040], [0041]; examples & CN 102215635 A	1-11,14-17,21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 2002-161394 A (Nippon Denkai Ltd.), 04 June 2002 (04.06.2002), claim 1; paragraphs [0010], [0014], [0025]; examples & US 2002/0053517 A1 & TW 511408 B & KR 10-2002-0021990 A & CN 1348326 A	1-11,14-17,21-24,26 10-16,18-29
X Y	WO 2008/149772 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims 1, 6; paragraphs [0063] to [0065], [0073]; examples & KR 10-2010-0006575 A & TW 200908272 A	1-11,14-17,21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 2002-069691 A (Nippon Denkai Ltd.), 08 March 2002 (08.03.2002), claim 1; paragraphs [0005], [0017], [0018]; examples (Family: none)	1-11,14-17,21-24,26 10-16,18-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/051280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 09-195096 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 July 1997 (29.07.1997), claims 1 to 4; paragraphs [0001], [0028] to [0032]; examples & US 5858517 A & EP 785295 A1 & TW 410533 B & CN 1163318 A	1-11,14-17, 21-24,26 10-16,18-29
Y A	JP 09-040933 A (Toshiba Chemical Corp.), 10 February 1997 (10.02.1997), claim 1; paragraph [0009] (Family: none)	18-29 1-17
Y A	JP 2012-099857 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 May 2012 (24.05.2012), paragraph [0018] (Family: none)	25 1-24,26-29
Y A	JP 2008-140902 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), paragraphs [0025] to [0028] (Family: none)	28 1-27,29
Y A	JP 2013-030603 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraphs [0026] to [0030] (Family: none)	29 1-28

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５１２８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D1/04(2006.01)i, C25D7/06(2006.01)i, H05K3/20(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D1/04, C25D7/06, H05K3/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2012-246567 A（日本電解株式会社）2012.12.13, 請求項１，６、［０００３］、［００２０］、［００４１］、実施例	1-11, 14-17, 19-24, 26, 27
Y	（ファミリーなし）	10-16, 18-29
X	JP 2005-254673 A（古河サーキットフォイル株式会社）2005.09.22, 請求項１，５、［０００３］、［００１７］、［００２２］、実施例 & US 2005/0158574 A1 & EP 1531656 A2 & KR 10-2005-0045903 A	1-8, 16, 17, 19, 21-24, 26, 27
Y	& CN 1620221 A	10-16, 18-29
A		9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０３．２０１５	０７．０４．２０１５

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　４４３７
阿川　寛樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2012-255180 A（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）2012.12.27, 請求項１，５～７、［０００２］、［００３１］、 ［００３８］～［００４１］、実施例 & US 2014/0093743 A1 & WO 2012/169249 A1 & EP 2719799 A1 & TW 201302456 A & KR 10-2013-0085055 A & CN 103562440 A	1-17,21-24, 26 10-16,18-29
X Y	JP 2006-210689 A（福田金属箔粉工業株式会社）2006.08.10, 請求項１，２、［００２０］、［００３３］～［００４７］、実施例 （ファミリーなし）	1-17,21-24, 26 10-16,18-29
X Y	JP 2002-506121 A（イェイツ　フォイル　ユーエスエー, インコーポレイティド）2002.02.26, 請求項１，４，５，１２、［０００６］、［００６２］、実施例 & US 5989727 A & WO 1999/045176 A2 & EP 1060297 A2 & CN 1292834 A	1-14,16,17, 21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 2011-219790 A（福田金属箔粉工業株式会社）2011.11.04, 請求項１，４，５、［００１３］、［００４０］、［００４１］、実施例 & CN 102215635 A	1-11,14-17, 21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 2002-161394 A（日本電解株式会社）2002.06.04, 請求項１、［００１０］、［００１４］、［００２５］、実施例 & US 2002/0053517 A1 & TW 511408 B & KR 10-2002-0021990 A & CN 1348326 A	1-11,14-17, 21-24,26 10-16,18-29
X Y	WO 2008/149772 A1（三井金属鉱業株式会社）2008.12.11, 請求の範囲１，６、［００６３］～［００６５］、［００７３］、 実施例 & KR 10-2010-0006575 A & TW 200908272 A	1-11,14-17, 21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 2002-069691 A（日本電解株式会社）2002.03.08, 請求項１、［０００５］、［００１７］、［００１８］、実施例 （ファミリーなし）	1-11,14-17, 21-24,26 10-16,18-29
X Y	JP 09-195096 A（三井金属鉱業株式会社）1997.07.29, 請求項１～４、［０００１］、［００２８］～［００３２］、実施例 & US 5858517 A & EP 785295 A1 & TW 410533 B & CN 1163318 A	1-11,14-17, 21-24,26 10-16,18-29
Y A	JP 09-040933 A（東芝ケミカル株式会社）1997.02.10, 請求項１、【０００９】 （ファミリーなし）	18-29 1-17

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2012-099857 A（日立化成工業株式会社）2012.05.24, ［００１８］ (ファミリーなし)	25 1-24,26-29
Y A	JP 2008-140902 A（株式会社村田製作所）2008.06.19, ［００２５］～［００２８］ (ファミリーなし)	28 1-27,29
Y A	JP 2013-030603 A（日立化成工業株式会社）2013.02.07, ［００２６］～［００３０］ (ファミリーなし)	29 1-28