

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6546252号
(P6546252)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

H05K 1/09 (2006.01)

H05K 1/09 C

B32B 15/01 (2006.01)

B32B 15/01 H

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 15/08 J

B32B 15/098 (2006.01)

B32B 15/098

H05K 3/46 (2006.01)

H05K 3/46 B

請求項の数 17 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-228355 (P2017-228355)

(22) 出願日 平成29年11月28日(2017.11.28)

(65) 公開番号 特開2018-88525 (P2018-88525A)

(43) 公開日 平成30年6月7日(2018.6.7)

審査請求日 平成30年6月13日(2018.6.13)

(31) 優先権主張番号 15/361, 983

(32) 優先日 平成28年11月28日(2016.11.28)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 591057290

長春石油化学股▲分▼有限公司

台湾台北市中山區松江路301號7樓

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

(74) 代理人 100125070

弁理士 土井 京子

(74) 代理人 100136629

弁理士 鎌田 光宣

(74) 代理人 100121212

弁理士 田村 弥栄子

(74) 代理人 100163658

弁理士 小池 順造

(74) 代理人 100174296

弁理士 當麻 博文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層キャリア箔

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

剥離面および積層面を有する銅キャリア層であって、前記銅キャリア層の積層面に必要に応じてノジュールを有する銅キャリア層(a)と、

前記銅キャリア層(a)の剥離面へ施されたクロム剥離層(b)と、

前記クロム剥離層(b)へ施された中間銅層(c)と、

前記中間銅層(c)へ施された移動防止層(d)と、

前記移動防止層(d)へ直接に施された超薄銅層(e)と、

を含み、

前記移動防止層(d)の厚さが0.5 μm ~ 3 μmである

多層キャリア箔。

10

【請求項 2】

剥離面および積層面を有する銅キャリア層であって、前記銅キャリア層の積層面に必要に応じてノジュールを有する銅キャリア層(a)と、

前記銅キャリア層(a)の剥離面へ施されたクロム剥離層(b)と、

前記クロム剥離層(b)へ施された中間銅層(c)と、

前記中間銅層(c)へ施された移動防止層(d)と、

前記移動防止層(d)へ施された超薄銅層(e)と、

を含み、

前記クロム剥離層(b)のクロム含有量が10 μg / dm² ~ 40 μg / dm²である

20

、請求項 1 に記載の多層キャリア箔。

【請求項 3】

前記移動防止層 (d) がニッケル層である、請求項 1 に記載の多層キャリア箔。

【請求項 4】

前記超薄銅層 (e) の厚さが $1\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の多層キャリア箔。

【請求項 5】

前記超薄銅層 (e) の厚さが $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の多層キャリア箔。

【請求項 6】

前記銅キャリア層 (a) の厚さが $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の多層キャリア箔。

【請求項 7】

前記超薄銅層 (e) の暴露表面および / または前記銅キャリア層 (a) の積層面の暴露表面に、防錆層をさらに含む、請求項 1 に記載の多層キャリア箔。

【請求項 8】

前記防錆層がクロムを含む、請求項 7 に記載の多層キャリア箔。

【請求項 9】

2 枚の請求項 1 に記載の多層キャリア箔の間に挟まれた内側基板層を含むコア構造であって、

前記内側基板層の両側が 2 枚の銅キャリア層 (a) の積層面に貼り付く、コア構造。

【請求項 10】

前記内側基板層が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン、ポリイミド、液晶ポリマー、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、ポリテトラフルオロエチレン、シアネートエステル、またはそれらの混合物を含む、請求項 9 に記載のコア構造。

【請求項 11】

剥離面および積層面を有する銅キャリア層であって、前記銅キャリア層の積層面に必要に応じてノジュールを有する銅キャリア層 (a) を形成する工程と、

前記銅キャリア層 (a) の剥離面にクロム剥離層 (b) を形成する工程と、

前記クロム剥離層 (b) に中間銅層 (c) を形成する工程と、

前記中間銅層 (c) に移動防止層 (d) を形成する工程と、

前記移動防止層 (d) に超薄銅層 (e) を直接に形成する工程と、

を含み、

前記移動防止層 (d) の厚さが $0.5\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の多層キャリア箔の製造方法。

【請求項 12】

i . 請求項 1 に記載の多層キャリア箔を提供する工程、

ii . 2 枚の前記多層キャリア箔の間に挟まれた内側基板層 (この内側基板層の両側は、2 枚の前記銅キャリア層 (a) の積層面に貼り付いている) を含むコア構造を形成する工程、

iii . 前記超薄銅層 (e) の暴露表面をパターンニングする工程、

iv . 前記パターンニングされた超薄銅層 (e) に外側基板層を施す工程、

v . 銅キャリア層 (A) と、前記銅キャリア層 (A) へ施されたクロム剥離層または有機剥離層 (B) と、前記クロム剥離層または有機剥離層 (B) へ施された超薄銅層 (C) とを含むキャリア箔を提供し、前記キャリア箔の前記超薄銅層 (C) を、前記工程 (iv) における前記外側基板層へ施す工程、

vi . 前記超薄銅層 (C) から、前記銅キャリア層 (A) および前記クロム剥離層または有機剥離層 (B) を除去する工程、

vii . 前記超薄銅層 (C) および前記外側基板層を通る開口を形成する工程、

v i i i . 前記開口に導電材料を充填し、必要に応じて、前記超薄銅層 (C) の暴露表面および / またはこの工程 (v i i i) における充填された開口の暴露表面をパターニングする工程、

i x . 前記クロム剥離層 (b) から、前記パターニングされた超薄銅層 (e) (このパターニングされた超薄銅層 (e) は、前記外側基板層および前記移動防止層 (d) に貼り付いている。前記移動防止層 (d) は、前記中間銅層 (c) に貼り付いている。) を分離する工程、

x . 前記中間銅層 (c) 、前記移動防止層 (d) および前記超薄銅層 (e) を除去し、残留のパターニングされた外側基板層を形成する工程、および

x i . 前記残留のパターニングされた外側基板層を電子装置に結合する工程、を含むプリント回路基板の製造方法。

10

【請求項 1 3】

前記工程 (i i i) における前記超薄銅層 (e) の暴露表面、あるいは前記工程 (v i i i) における前記超薄銅層 (C) の暴露表面および / または前記工程 (v i i i) における前記充填された開口の暴露表面をパターニングすることは、

パターニングされたフォトレジスト層を前記暴露表面に施すこと、

導電材料をメッキまたはエッチングすることにより前記暴露表面をパターニングすること、および

前記パターニングされたフォトレジスト層を除去することを含む、請求項 1 2 に記載の方法。

20

【請求項 1 4】

前記導電材料が銅を含む請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記工程 (i v) における前記外側基板層は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン、ポリイミド、液晶ポリマー、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、ポリテトラフルオロエチレン、シアネートエステル、またはそれらの混合物を含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

レーザーにより、前記超薄銅層 (C) を通る開口を形成する、請求項 1 2 に記載の方法。

30

【請求項 1 7】

前記中間銅層 (c) の厚さが $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の多層キャリア箔。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層キャリア箔、前記多層キャリア箔で形成されるコア構造、プリント回路基板、および前記プリント回路基板を含む電子装置に関する。本発明は、さらに、前記多層キャリア箔、前記コア構造、および前記プリント回路基板の製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

電子工業は、電子素子の軽量化、薄肉化および小型化への趨勢に伴い、精確な回路および薄い銅箔へのニーズが高まっている。大衆消費電子製品は、集積回路パッケージにおいてより多くの集積回路が必要となる一方、増加した集積回路パッケージを収容する物理的空間が減少している。キャリア箔を含む電解銅箔は、電子工業において、プリント回路基板実装品 (a s s e m b l i e s) における高精度かつ高密度の回路の製造に使用することができる。

【0003】

キャリア箔を含む電解銅箔は、一般的に、剥離可能型およびエッチング可能型という二種類に分けられる。剥離可能型とは、銅張り積層基板を形成した後にキャリア箔を物理的

50

に除去するものであると定義され、エッチング可能型とは、銅張り積層基板を形成した後にキャリア箔を化学的に除去するものであると定義されている。従来、キャリア付きの剥離可能型電解銅箔は、ホットプレスで銅箔と基板を積層し、電解銅箔に付着したキャリアを剥離することにより、銅張り積層基板の製造に広く用いられていた。前記キャリアと銅箔との間の剥離界面での剥離強度は、広い範囲において変化する。一部のキャリア層を有する電解銅箔は、処理過程において剥離しやすい特性を示し、他のものは、ホットプレスの後に適切に剥離することができない。

【0004】

従来の電解銅箔は、キャリア箔（銅箔またはアルミニウム箔）、一般的に金属酸化物または有機化合物とともに前記キャリア箔に形成された剥離層、および前記剥離層に形成された極薄（または超薄）銅箔を含む。前記超薄銅箔から前記キャリア箔を物理的に除去したとき、超薄銅箔の表面は光沢のある外観を有する。しかし、前記超薄銅箔を多層回路板の内側の層に施したとき、基板との結合を強化するために、黒化（blackening）または褐色化（browning）処理が行われる。

10

【0005】

微細な薄い回路パターンに用いられる超薄銅箔は、通常、電着により前記キャリア箔の上の剥離層に直接形成される。超薄銅箔の理想的な厚さは、5 μm未満である。前記キャリア箔の表面形態は、剥離層および超薄銅箔に直接影響を与える。したがって、前記キャリア層の表面粗度が高い場合、その後にメッキされる超薄銅箔も同様に高い粗度を有する傾向になるので、その後のエッチングに影響を与える。同様に、前記キャリア箔にピンホールがあると、超薄銅箔もピンホールを有する傾向になる。前記キャリア箔は、剥離層および超薄銅箔の基底であるので、キャリア銅箔の選択は極めて重要である。

20

【0006】

プリント回路基板の製造過程において、通常、レーザードリルによりマイクロビアが生じた高密度かつ高精度の回路素子を用いる。しかしながら、前記超薄銅箔の光沢表面は、レーザを反射する傾向がある。ゆえに、より強いレーザが必要となるものの、より多くのエネルギーを消耗する。また、高温ラミネートの過程において、超薄銅箔の温度が300と高くなることがあり、金属酸化物と銅金属との酸化還元反応により形成された金属結合は、剥離強度の一致性に影響を与える可能性がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来、プリント配線板の配線密度を増加させることにより、プリント配線板を小型化するために、多層構造は、プリント配線板に幅広く用いられていた。小型化を達成するために、多くのモバイル電子装置に多層プリント配線板を採用する。したがって、多層プリント配線板は、さらに、中間絶縁層の厚さおよび重量を同時に減少することが求められる。

【0008】

大衆消費電子製品は、集積回路パッケージにおいてより多くの集積回路を要求する一方、システムにおいて増加した集積回路に提供する物理的空間が少なくなる。それらの要求を満足させる技術として、コアレスビルドアップ法（coreless build-up method）を用いる製造方法が使用されている。コアレスビルドアップ方法において、キャリア箔を有する銅箔を用いて、サポート基板と多層プリント配線板を分離する。パターンは超薄銅層に形成されるので、微細なピッチを達成できる。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、多層キャリア箔および当該多層キャリア箔の製造方法、前記多層キャリア箔を含むコア構造および当該コア構造の製造方法、プリント回路基板（PCBとも称す）の製造方法およびその方法で製造される回路基板、ならびに前記PCBを含む電子装置を提供する。

【0010】

50

本発明の多層キャリア箔は、典型的に、剥離面および積層面を有する銅キャリア層であって、前記銅キャリア層の積層面に必要に応じてノジュール（nodule）を有する銅キャリア層（a）と、前記銅キャリア層（a）の剥離面へ施されたクロム剥離層（b）と、前記クロム剥離層（b）へ施された中間銅層（c）と、前記中間銅層（c）へ施された移動防止層（anti-migration layer）（d）と、前記移動防止層（d）へ施された超薄銅層（e）とを含む。

【0011】

前記の多層キャリア箔は、コア構造の製造に使用することができる。前記コア構造は、2枚の前記多層キャリア箔の間に挟まれた内側基板層を含む。前記多層キャリア箔における銅キャリア層の積層面（必要に応じてノジュールを有する）は、前記コア構造における内側基板層のいずれか一つの側に貼り付く。

10

【0012】

本発明のPCBの製造は、典型的に、上記のように、コア構造の製造に関し、さらに前記コア構造を処理する。例えば、PCBの製造は、下記の工程（i）～（xi）を有してもよい：

i．剥離面および積層面を有する銅キャリア層であって、前記銅キャリア層の積層面に必要に応じてノジュールを有する銅キャリア層（a）と、前記銅キャリア層（a）の剥離面へ施されたクロム剥離層（b）と、前記クロム剥離層（b）へ施された中間銅層（c）と、前記中間銅層（c）へ施された移動防止層（d）と、前記移動防止層（d）へ施された超薄銅層（e）とを含む多層キャリア箔を提供する工程、

20

ii．2枚の前記多層キャリア箔の間に挟まれた内側基板層（この内側基板層の両側は、前記銅キャリア層（a）の積層面に貼り付いている）を含むコア構造を形成する工程、

iii．前記超薄銅層の暴露表面をパターンニングする工程、

iv．前記パターンニングされた超薄銅層に外側基板層を施す工程、

v．従来の銅キャリア層（A）と、前記従来の銅キャリア層（A）へ施された従来のクロム剥離層または有機剥離層（B）と、前記従来のクロム剥離層または有機剥離層（B）へ施された従来の超薄銅層（C）とを含む従来のキャリア箔を提供し、前記従来のキャリア箔の前記従来の超薄銅層を、前記工程（iv）におけるパターンニングされた超薄銅層の前記外側基板層へ施す工程、

vi．前記従来の超薄銅層から、前記従来の銅キャリア層および前記従来の銅クロム剥離層または有機剥離層を除去する工程、

30

vii．前記従来の超薄銅層および前記外側基板層を通る開口を形成する工程、

viii．前記開口に導電材料（例えば、銅）を充填し、パターンを形成する工程、

ix．前記クロム剥離層から、前記パターンニングされた超薄銅層（このパターンニングされた超薄銅層は、前記外側基板および前記移動防止層に貼り付いている。前記移動防止層は、前記中間銅層に貼り付いている。）を分離する工程、

x．前記中間銅層、前記移動防止層および前記超薄銅層を除去し、残留のパターンニングされた外側基板層を形成する工程、および

xi．前記残留のパターンニングされた外側基板層を電子装置に結合する工程。

40

【0013】

さらに、本発明は、前記方法により製造されるPCB、および前記PCBを含む電子装置に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の多層キャリア箔は、デザインおよび実用において独特である。例えば、高品質なPCBの新規かつ独創的な製造プロセスにおいて特に有用である。前記の多層キャリア箔は、コア構造の製造に使用することができ、その後のPCBの製造に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

50

【図１】従来の多層キャリア箔の概略図である。

【図２】本発明の多層キャリア箔の概略図である。

【図３】２枚の本発明の多層キャリア箔の間に挟まれた内側基板層を含むコア構造の概略図である。

【図４】図３のコア構造に基づいて、その超薄銅層の外面にフォトレジスト層を付加することにより、パターンを形成することを示す概略図である。

【図５】図４の構造に基づいて、前記フォトレジスト層の周りの前記超薄銅層の外面に、導電材料でパターニングすることを示す概略図である。

【図６】図５の構造に基づいて、前記フォトレジスト層を除去することにより、導電材料のパターンを暴露させることを示す概略図である。

10

【図７】図６のパターニングされた構造に基づいて、前記パターニングされた導電材料に、外側基板材料を付加することを示す概略図である。

【図８】図７の構造を、２枚の図１の従来の多層キャリア箔の前記超薄銅層の間に挟んで置くことを示す概略図である。

【図９】図８の前記従来の銅キャリア層および前記従来のクロム剥離層または有機剥離層を除去し、前記従来の超薄銅層および前記外側基板層を通して導電材料に至る開口を形成することを示す構造概略図である。

【図１０】付加的な導電材料で図９の開口のパターンを充填することを示す構造概略図である。必要に応じて超薄銅層を増厚するように付加的な導電材料（銅）を含む。

【図１１】図１０の構造に基づいて、前記超薄銅層の外面にフォトレジスト層を付加することを示す構造概略図である。前記超薄銅層は、必要に応じて増厚した。

20

【図１２】図１１の前記超薄銅層（必要に応じて増厚したもの）において、フォトレジスト層で保護されていない領域を除去したことを示す構造概略図である。

【図１３】図１２の前記フォトレジスト層を除去したことを示す構造概略図である。

【図１４】前記パターニングされた外側基板層、前記超薄銅層、前記移動防止層および前記中間銅層と前記クロム剥離層との分離を示す概略図である。

【図１５】前記中間銅層、前記移動防止層および前記超薄銅層を除去した後のパターニングされた外側基板層を示す概略図である。

【図１６】図１５の前記パターニングされた外側基板層を電子装置に結合することを示す概略図である。

30

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下、本発明その実施形態に即して説明するが、以下の各態様は、図面に示される配置列または手段に限定されない。例えば、後記の図面および実施形態は、プリント回路基板の製造において、両面プロセスで内側基板を加工するが、必ず内側基板の両側に加工する必要はなく、すなわち、片側に加工してもよい。

【００１７】

本発明は、多層キャリア箔に関し、特に、プリント回路基板（ＰＣＢ）の製造に用いられる多層キャリア箔に関する。典型的に、前記多層キャリア箔は、剥離面および積層面を有する銅キャリア層であって、前記銅キャリア層の積層面に必要に応じてノジュールを有する銅キャリア層（ａ）と、前記銅キャリア層の剥離面へ施されたクロム剥離層（ｂ）と、前記クロム剥離層へ施された中間銅層（ｃ）と、前記中間銅層へ施された移動防止層（ｄ）と、前記移動防止層へ施された超薄銅層（ｅ）とを含む。メッキ条件は、特に制限されておらず、生産ラインの特徴を考えた上で設置する。

40

【００１８】

前記銅キャリア層（ａ）は、典型的に、 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の厚さを有する電解銅箔である。前記銅キャリア層の厚さは、 $10\mu\text{m}$ ～ $45\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ ～ $35\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ 、または $10\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であってもよい。同様に、前記銅キャリア層の厚さは、 $12\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ ～ $45\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ ～ $35\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ ～ 25

50

μm 、または $12\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であってもよい。さらに、前記銅キャリア層の厚さは、 $14\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、または $14\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であってもよい。またさらに、銅キャリア層の厚さは、 $15\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、または $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であってもよい。通常、電解銅箔は、ドラム面と沈着面とを含む。前記ドラム面および沈着面は、いずれも前記剥離面として使用することができる。一方の面を剥離面として使用する場合、他方の面を積層面として使用する。

【0019】

前記クロム剥離層 (b) は、典型的に、 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 40\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のクロム含有量を有する。いくつかの実施態様において、前記クロム含有量は、 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 35\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 30\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 25\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、または $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 20\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であってもよい。同様に、前記クロム含有量は、 $15\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 40\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、 $15\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 35\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、 $15\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 30\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、 $15\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 25\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、または $15\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 20\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であってもよい。またさらに、前記クロム含有量は、 $20\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 40\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、 $20\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 35\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、 $20\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 30\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であってもよい。

【0020】

前記中間銅層 (c) の厚さは、典型的に、約 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ である。この中間銅層は、キャリア箔の剥離過程におけるピンホール生成の防止に寄与する。通常、前記中間銅層は、平滑な表面 ($R_z \leq 2\mu\text{m}$) を有する。

【0021】

前記移動防止層 (d) の厚さは、典型的に、約 $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ である。前記移動防止層は、通常、ニッケル層であるか、またはニッケルを含む。また、前記移動防止層は、コバルト、モリブデンおよび/またはタングステンを含んでもよく、あるいは、コバルト、モリブデンおよび/またはタングステンのみで構成されてもよい。

【0022】

前記超薄銅層 (e) の厚さは、典型的に、約 $1\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ であるが、その厚さは、 $1\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、または $1\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ であってもよい。また、その厚さは、 $2\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ 、または約 $3\mu\text{m}$ であってもよい。

【0023】

防錆層は、通常、前記超薄銅層の暴露表面へ施される。また、同一または異なる防錆層は、前記銅キャリア層の前記積層面の暴露表面へ施することができる。典型的な防錆層は、クロムで構成するか、またはクロムを含む。クロム層のクロム含有量は、典型的に、約 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。前記クロム含有量は、約 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 40\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、約 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 30\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、約 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 25\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、約 $20\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、約 $20\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 40\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、約 $20\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 30\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、約 $30\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、または約 $40\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であってもよい。

【0024】

他の実施態様において、有機防錆層が施されてもよい。有機防錆層は、トリアゾール、チアゾールおよびイミダゾールならびにそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つものを含んでもよい。それらは、銅との結合能力を有するものから選ばれる。前記トリアゾールおよびその誘導体は、オルトトリアゾール (すなわち、1, 2, 3 - トリアゾール) およびその異性体またはそれらの誘導体を含む。オルトトリアゾール誘導体は、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、塩素置換ベンゾトリアゾール、アミノトリアゾールおよびそれらの異性体、またはそれらのアルカリ金属塩やアミン塩などの誘導体を含む。アミノトリアゾールの異性体としては、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、2 - アミノ - 1, 3, 4 - トリアゾール、4 - アミノ -

10

20

30

40

50

1, 2, 4 - トリアゾールまたは 1 - アミノ - 1, 3, 4 - トリアゾールを使用してもよい。アミノトリアゾールの誘導体の实例は、ナトリウム塩またはアミン塩を含み、例えば、モノエタノールアミン塩、シクロヘキシルアミン塩、ジイソプロピルアミン塩、モルホリン塩、およびそれらの類似物などを含む。

【0025】

チアゾールおよびその誘導体の实例は、チアゾール、2 -メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、2 -メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2 -メルカプトベンゾチアゾールのジシクロヘキシルアミン塩、およびそれらの類似物などを含む。イミダゾールおよびその誘導体の实例は、イミダゾール、2 -メチルイミダゾール、2 -エチル - 4 -メチルイミダゾール、2 -フェニルイミダゾール、1 -ベンジル - 2 -メチルイミダゾール、およびそれらの類似物などを含む。

【0026】

さらに、本発明は、前記多層銅箔を含むコア構造に関する。前記コア構造は、典型的に、2枚の前記多層キャリア箔の間に挟まれた内側基板層を含む。例えば、前記多層キャリア箔の前記積層面は、内側基板の両側に貼り付けることができる。内側基板に用いられる材料の種類は多く、例えば、前記内側基板層は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン、ポリイミド、液晶ポリマー、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、ポリテトラフルオロエチレン、シアネートル、またはそれらの混合物を含んでもよい。コア構造は、PCBの製造において特に有用である。

【0027】

内側基板層に用いられる他の好適な材料は、例えば、強化されたまたは強化されていないポリマーを含む。好適なポリマーとしては、エポキシ樹脂または変性エポキシ樹脂、例えば、2官能または多官能のビスフェノールAまたはビスフェノールF樹脂、エポキシノボラック樹脂、臭素化エポキシ樹脂、アラミド強化またはガラス繊維強化または紙強化エポキシ樹脂（例えば、FR4）、ガラス繊維強化プラスチック材料、液晶ポリマー（LCP）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリオキシメチレン（POM）、ポリアリアルエーテルケトン（PAEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアミド（PA）、ポリカーボネート（PC）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド（PI）、ポリイミド樹脂、シアネートエステル、ビスマレイミド - トリアジン樹脂、ナイロン、ビニルエステル樹脂、ポリエステル、ポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリアニリン、フェノール樹脂、ポリピロール、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンジオキシチオフェン、フェノール樹脂で塗布されたアラミド紙、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、メラミン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アリル化ポリフェニレンエーテル（APPE）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリアリアルアミド（PAA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン（ABS）、アクリロニトリル - スチレンアクリレート（ASA）、スチレンアクリロニトリル（SAN）、および2種以上の前記ポリマーの混合物（ブレンド）を含むが、これらに限らず、様々な形式で存在してもよい。

【0028】

本発明は、前記多層キャリア箔および前記コア構造の製造方法に関する。例えば、前記多層キャリア箔は、剥離面および積層面を有する上記銅キャリア層であって、前記積層面に必要に応じてノジュールを有する銅キャリア層（a）を形成する工程、前記銅キャリア層に上記クロム剥離層（b）を形成する工程、前記クロム剥離層に上記中間銅層（c）を形成する工程、前記中間銅層に上記移動防止層（d）を形成する工程、および前記移動防止層に超薄銅層（e）を形成する工程により、製造されてもよい。

【0029】

さらに、PCBの製造方法およびその方法で形成されるPCBを説明する。例えば、典

10

20

30

40

50

型的なPCBの製造方法は下記の工程(i)~(xi)を有する：

- i . 上記の多層キャリア箔を提供する工程、
- ii . 2枚の前記多層キャリア箔の間に挟まれた内側基板層(この内側基板層の両側は、いずれも1枚ずつの銅キャリア層(a)の積層面に貼り付いている)を含むコア構造を形成する工程、
- iii . 前記超薄銅層の暴露表面をパターニングする工程、
- iv . 前記パターニングされた超薄銅層に外側基板層を施す工程、
- v . 従来の銅キャリア層(A)と、前記従来の銅キャリア層へ施された従来のクロム剥離層(B)と、前記従来のクロム剥離層へ施された従来の超薄銅層(C)とを含む従来のキャリア箔を提供し、前記従来のキャリア箔の前記従来の超薄銅層を、前記工程(iv)における前記パターニングされた超薄銅層の前記外側基板層へ施す工程、
- vi . 前記従来の超薄銅層から、前記従来の銅キャリア層および前記従来の銅クロム剥離層を除去する工程、
- vii . 前記従来の超薄銅層および前記外側基板層を通る開口を形成する工程、
- viii . 前記開口に導電材料(例えば、銅)を充填し、必要に応じて、前記従来の超薄銅層の暴露表面および/またはこの工程(viii)における充填された開口の暴露表面をパターニングする工程、
- ix . 前記クロム剥離層から、前記パターニングされた超薄銅層(このパターニングされた超薄銅層は、前記外側基板および前記移動防止層に貼り付いている。前記移動防止層は、前記中間銅層に貼り付いている。)を分離する工程、
- x . 前記中間銅層、前記移動防止層および前記超薄銅層を除去し、残留のパターニングされた外側基板層を形成する工程、および
- xi . 前記残留のパターニングされた外側基板層を電子装置に結合する工程。

【0030】

前記超薄銅層の暴露表面、あるいは前記従来の超薄銅層の暴露表面および/または前記工程(viii)における充填された開口の暴露表面をパターニングすることは、その発明の属する技術の分野における任意の公知方法により行うことができる。例えば、パターニングは、パターニング材料(例えば、パターニングされたフォトレジスト層)を前記暴露表面に施すこと、導電材料をメッキまたはエッチングすることで前記暴露表面をパターニングすること、および、パターニングされたフォトレジスト層を除去することにより、達成できる。本発明の実施態様において、パターニングは、通常、メッキにより導電材料のパターンを形成する。

【0031】

パターニング工程は、パターニング可能な感光性材料を使用してもよい。パターニング材料は、例えば、三層レジストなどの多層フォトレジストを含んでもよい。パターニング材料は、ハードマスク層をさらに含んでもよい。

【0032】

前記フォトレジストは、例えば、スピンコーティング法により超薄銅層へ施すことができる。粘性を有する液状のフォトレジストを超薄銅層に分散させ、均一な厚さを有する層を製造する。スピンコーティングは、典型的に、1200~4800rpmの回転速度で30~60秒間行って、厚さが0.5~2.5μmである層を製造する。スピンコーティング工程により、通常、5~10nmの均一性を有する均一な薄層を生成する。前記フォトレジストで塗布された超薄銅層は、典型的に、90~100で30~60秒間ブリークすることにより、過剰なフォトレジスト溶媒を除去することができる。

【0033】

ブリークの後、前記フォトレジストが強烈な光線のパターンに暴露されることが可能となる。光線への暴露は、化学変化を引き起こすため、撮影現像剤と類似し、かつ、「現像剤」と呼ばれる特定な溶媒により、一部のフォトレジストを除去することが許される。最も見られるタイプは、正型フォトレジストであり、それが暴露される場合は、現像剤で溶解できることになる。負型フォトレジストは、暴露されていない領域が現像剤で溶解で

10

20

30

40

50

きる。一部のフォトリソが除去された後、例えば、銅の導電材料をフォトリソ塗布層の開口にメッキまたは充填して、超薄銅層の表面に導電性パターンを形成することができる。

【0034】

前記超薄銅層の表面に導電性パターンを形成した後、不必要な残留のフォトリソ層を除去することができる。これは、レジストストリッパー (resist stripper) により達成できる。前記レジストストリッパーは、化学的にレジストを超薄銅層の表面に粘着しないように変化させる。あるいは、酸素を含むプラズマでフォトリソを酸化することにより、フォトリソを除去することができる。この工程は、灰化と呼ばれ、ドライエッチングと類似する。フォトリソに用いられる 1 - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 溶媒の使用は、もう一つのパターンの除去方法である。前記レジストが溶解された場合、加熱により前記溶媒を除去することができる。

10

【0035】

全ての残留のフォトリソが除去され、導電材料パターンが超薄銅層の表面に存在するとき、前記工程 (iv) における外側基板層を施すことができる。前文で説明した内側基板層と同様に、外側基板層に用いられる材料の種類は多様である。例えば、前記外側基板層は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン、ポリイミド、液晶ポリマー、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、ポリテトラフルオロエチレン、シアネートエステル、またはそれらの混合物を含んでもよい。

20

【0036】

前記外側基板層に用いられる他の好適な材料は、例えば、強化されたまたは強化されていないポリマーを含む。好適なポリマーとしては、エポキシ樹脂または変性されたエポキシ樹脂、例えば、2 官能または多官能のビスフェノール A またはビスフェノール F 樹脂、エポキシノボラック樹脂、臭素化エポキシ樹脂、アラミド強化またはガラス繊維強化または紙強化エポキシ樹脂 (例えば、FR4)、ガラス繊維強化プラスチック材料、液晶ポリマー (LCP)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリオキシメチレン (POM)、ポリアリアルエーテルケトン (PAEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリアミド (PA)、ポリカーボネート (PC)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI)、ポリイミド樹脂、シアネートエステル、ビスマレイミド - トリアジン樹脂、ナイロン、ビニルエステル樹脂、ポリエステル、ポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリアニリン、フェノール樹脂、ポリピロール、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンジオキシチオフェン、フェノール樹脂で塗布されたアラミド紙、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、メラミン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アリル化ポリフェニレンエーテル (APPE)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリスルホン (PSU)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリアリアルアミド (PAA)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリスチレン (PS)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS)、アクリロニトリル - スチレンアクリレート (ASA)、スチレンアクリロニトリル (SAN)、および 2 種以上の前記ポリマーの混合物 (ブレンド) を含むが、これらに限らず、様々な形式で存在してもよい。

30

40

【0037】

前記外側基板を施した後、前記外側基板に従来のキャリア箔を施す。従来のキャリア箔は、典型的に、従来の銅キャリア層 (A) と、前記従来の銅キャリア層へ施された従来のクロム剥離層または有機剥離層 (B) と、前記従来のクロム剥離層または有機剥離層へ施された従来の超薄銅層 (C) とを含む。特に、従来のキャリア箔の従来の超薄銅層は、前記外側基板層へ施される。

【0038】

前記従来のキャリア箔が外側基板層へ施されたら、前記従来の銅キャリア層 (A) および前記従来のクロム剥離層 (B) を除去して、前記従来の超薄銅層を前記外側基板層に残

50

る。このように、前記従来の超薄銅層および前記外側基板層を通して開口を形成することができる。典型的に、前記開口は、前記超薄銅層の表面にある前記導電性パターンまでに延伸する。これらの開口またはホールは、いくつかの方法で形成することができ、例えば、レーザーにより前記開口を形成することができる。

【0039】

本発明は、上記の方法で形成されるPCBに関し、さらに、当該PCBを有する電子装置に関する。例示的な実例としては、前記電子装置は、携帯電話、AC/DCアダプタ、AC電源、コンピューター、マルチメディア再生装置またはMP3プレーヤー、ゲームコンソール、工業コントロール、USB、HUB、自動車、電気車（電気自動車を含む）、タブレット、ノートパソコンおよびスリムノートパソコン、携帯型情報端末（PDA）および医療機器、ならびに他の携帯型電子装置を含むが、これらに限定されない。

10

【0040】

図1は、従来の多層キャリア箔（11）の概略図である。前記従来の多層キャリア箔（11）は、従来の銅キャリア層（21）と、前記従来の銅キャリア層（21）へ施された従来のクロム剥離層または有機剥離層（22）と、前記従来のクロム剥離層または有機剥離層（22）へ施された従来の超薄銅層（25）とを含む。前記従来の銅キャリア層（21）は、典型的に、厚さが $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ であり、前記従来の超薄銅層は、典型的に、厚さが約 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ である。ただし、それらの厚さは、上記のように変更することができる。

20

【0041】

図2は、本発明の多層キャリア箔（12）の概略図である。本発明の多層キャリア箔（12）は、剥離面（16）および積層面（17）を有する銅キャリア層であって、前記積層面（17）に必要な応じてノジュール（6）を有する銅キャリア層（1）と、前記銅キャリア層（1）へ施されたクロム剥離層（2）と、前記クロム剥離層（2）へ施された中間銅層（3）と、前記中間銅層（3）へ施された移動防止層（4）と、前記移動防止層（4）へ施された超薄銅層（5）とを含む。

【0042】

図3は、2枚の本発明の多層キャリア箔（12）の間に挟まれた内側基板層（7）を含むコア構造（10）の概略図である。前記必要に応じたノジュール（6）は、前記銅キャリア層（1）の前記積層面（17）と前記内側基板層（7）との界面に存在する。言い換えれば、本発明の多層キャリア箔（12）の前記銅キャリア層（1）の前記積層面（17）は、前記内側基板層（7）の両面へ施された。必要に応じたノジュール（6）は、前記銅キャリア層（1）の前記積層面（17）に含まれることにより、前記内側基板（7）および前記銅キャリア層（1）との粘着性を向上させることができる。同様に、本発明の前記クロム剥離層（2）と前記中間銅層（3）と前記移動防止層（4）と前記超薄銅層（5）とを含む多層キャリア箔（12）の各種の組成を示す。

30

【0043】

図4は、図3の前記コア構造（10）に基づいて、前記超薄銅層（5）の外面にフォトレジスト層（8）を付加することにより、パターンを形成することを示す概略図である。前記フォトレジスト層（8）は、パターンに応用することができ、あるいは、前記超薄銅層（5）を完全に覆った後に加工して一部の前記フォトレジスト層を除去することにより（例えば、エッチングなどにより）パターンを形成するように使用することができる。

40

【0044】

図5は、図4の構造に基づいて、前記フォトレジスト層（8）の周りの前記超薄銅層（5）の暴露表面上に、導電材料（9）でパターニングすることを示す概略図である。導電材料（9）は、銅または他の導電材料（例えば、導電性金属）であってもよく、前記超薄銅層（5）の外面にパターニングされてもよい。

【0045】

図6は、図5の構造に基づいて、前記フォトレジスト層（8）を除去することにより、前記超薄銅層（5）の前記導電材料（9）のパターンを暴露させることを示す概略図であ

50

る。

【0046】

図7は、図6のパターニングされた構造に基づいて、前記パターニングされた導電材料(9)および前記超薄銅層(5)の前記暴露表面に、外側基板層(14)を付加することを示す概略図である。

【0047】

図8は、図7の構造を、2枚の図1の従来の多層キャリア箔(11)の間に挟んで置くことを示す概略図である。前記従来の多層キャリア箔(11)の前記従来の超薄銅層(25)は、前記外側基板層(14)へ施された。

【0048】

図9は、図8の前記従来の銅キャリア層(21)および前記従来のクロム剥離層または有機剥離層(22)を除去したことを示す構造概略図である。開口(18)のパターンは、前記従来の超薄銅層(25)および前記外側基板層(14)を通して前記超薄銅層(5)の上にある導電材料(9)のパターンに至り、合併される。

【0049】

図10は、付加的な導電材料(13)で図9の開口(18)のパターンを充填することを示す構造概略図である。前記付加的な導電材料(13)は、銅または他の導電材料(例えば、導電性金属)であってもよい。図10における開口(18)のパターンを充填するための前記付加的な導電材料(13)は、図5における前記超薄銅層をパターニングするための前記導電材料(9)と、同じ材料であっても、異なる材料であってもよい。必要に応じて、付加的な導電材料(13)は、例えば、メッキにより、前記従来の超薄銅層(図11をご参照)を増厚することに使用できる。

【0050】

図11は、図10に似ている。ただし、前記付加的な導電材料(13)が集積され前記従来の超薄銅層(25)が厚くなり、また、増厚した従来の超薄銅層(25)の前記外面にフォトレジスト層(8)を付加した。前記フォトレジスト層(8)は、パターンとして施すことができ、あるいは、前記超薄銅層(5)を完全に覆うようにフォトレジスト層(8)を施し、加工を行って一部の前記フォトレジスト層を除去することにより(例えば、エッチングなどにより)パターンを形成することができる。

【0051】

図12は、図11に似ている。ただし、前記増厚した従来の超薄銅層の領域において、前記フォトレジスト層(8)で保護されていない領域は、除去された。フォトレジスト層(8)で保護されていない前記増厚した従来の超薄銅層は、例えば、エッチングにより除去することができる。

【0052】

図13は、図12に似ている。ただし、前記フォトレジスト層(8)が除去され、前記付加的な導電材料(13)が暴露された。

【0053】

図14は、前記パターニングされた外側基板層(14)、前記超薄銅層(5)、前記移動防止層(4)および前記中間銅層(3)と前記クロム剥離層(2)との分離を示す概略図である。

【0054】

図15は、前記中間銅層(3)、前記移動防止層(4)および前記超薄銅層(5)を、例えば、エッチングにより除去したパターニングされた外側基板層(14)を示す概略図である。付加的な導電材料(13)のパターンを示す。

【0055】

図16は、付加的な導電材料(13)のパターンを有する図15の前記パターニングされた外側基板層を電子装置(30)に結合することを示す概略図である。

【実施例】

【0056】

10

20

30

40

50

< 銅キャリア層の作製 >

銅線を50重量%の硫酸水溶液に溶解させ、320 g/Lの硫酸銅五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)と100 g/Lの硫酸とを含む硫酸銅電解液を作製した。硫酸銅電解液1リットル当たり、5.5 mgの低分子量ゲル(Nippi(株)製のDV)、3 mgの3-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウム(Hopax(株)製のMPS)および25 mgの塩酸(RCI Labscan(株)製)を添加し、液温50 および電流密度50 A/dm²で、厚さが18 μmである電解銅箔を作製した。

【0057】

典型的な電解銅箔を製造するための装置は、金属陰極ドラム(metal cathode drum)と不溶性金属陽極(insoluble metal anode)とを含有する。前記金属陰極ドラムは、回転可能であり、鏡面研磨面を有する。前記不溶性金属陽極は、前記金属陰極ドラムのほぼ下半部に配置され、前記金属陰極ドラムの周囲を囲む。前記装置により、前記陰極ドラムと前記陽極との間に銅電解液を流させ、電流を印加し、陰極ドラムに銅を電着させ、前記陰極ドラムから電解銅箔を分離することにより、連続的に銅箔を製造した。

10

【0058】

前記の方法で製造される銅箔は、ドラム面(陰極ドラムに形成される前記銅箔の表面)、および前記ドラム面と反対側にある沈着面(銅電解液と接触する前記銅箔の表面)を有する。

【0059】

20

ドラム面および沈着面は、いずれも積層面とすることができる。一方の面を積層面とすると、他方の面を剥離面とする。

【0060】

< ノジュールの付加 >

95 g/Lの硫酸銅五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、115 g/Lの硫酸および3.5 ppmの塩化イオンを含有する硫酸銅メッキ溶液を使用して、温度25 で50 A/dm²の電流密度を用いて、前記銅キャリア層の積層面にノジュールを3秒間メッキした。

【0061】

< 剥離層の作製 >

ノジュールを有する厚さ18 μm(上の層から)の電解銅箔を温度50 の5 g/Lのクロム酸塩溶液に浸漬し、前記銅箔の剥離面を電流密度5 A/dm²で2秒間メッキした。

30

【0062】

< 中間銅層の作製 >

220 g/Lの硫酸銅五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、115 g/Lの硫酸および5 ppmの塩化イオンを含有する硫酸銅メッキ溶液を使用して、温度25 で8 A/dm²の電流密度を用いて10秒間メッキし、中間銅層を前記銅キャリア層の剥離面の剥離層に付加した。

【0063】

< 移動防止層の作製 >

300 g/Lの硫酸ニッケル七水和物($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)および40 g/Lのホウ酸(H_3BO_3)を含有するメッキ溶液を使用して、温度50 で10 A/dm²の電流密度を用いて10秒間メッキし、移動防止層を前記中間銅層に付加した。

40

【0064】

< 超薄銅層の作製 >

銅線を50重量%の硫酸水溶液に溶解させ、320 g/Lの硫酸銅五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)と110 g/Lの硫酸とを含む硫酸銅電解液を作製した。硫酸銅電解液1リットル当たり、5.5 mgの低分子量ゲル(Nippi(株)製のDV)、3 mgの3-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウム(Hopax(株)製のMPS)および25 mgの塩酸(RCI Labscan(株)製)を添加し、液温50 および電流密度20 A/dm²で、厚さが3 μmである電解銅箔を前記移動防止層に付加した。メッキ時間

50

は45秒間であった。

【0065】

<防錆処理>

前記銅キャリア層、前記剥離層、前記中間銅層、前記移動防止層および前記超薄銅層を有する多層銅箔を温度50℃の2g/Lのクロム酸塩溶液に浸漬し、前記超薄銅層側および前記銅キャリア層の積層面をいずれも電流密度1.5A/dm²でメッキすることにより、防錆処理を提供した。メッキ時間は2秒間であった。

【0066】

<剥離試験>

120℃で5秒間ホットプレスすることにより、前記多層銅箔(20cm×20cm)を2枚のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの上に積層した。その後、試験サンプルを1.27cm×1.5cmの寸法にカットし、1mm/秒の速度を用いて、90°の角度で、前記銅キャリア層と前記中間銅層との間の剥離界面で、剥離試験を行った。

10

【0067】

<ピンホール試験>

120℃で5秒間ホットプレスすることにより、前記多層銅箔(10cm×10cm)を2枚のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの上に積層した。その後、前記銅キャリア層を除去し、前記中間銅層、前記移動防止層および前記超薄銅層と一緒に残し、ランプ光線の下で放置し、ピンホールを評価した。試験サンプルを1から5までのランクで評価し、そのうち、数字1とは、多くのピンホールがあることを意味し、5とは、ピンホールが極めて少ない、あるいはピンホールがないことを意味する。

20

【0068】

<エッチング試験>

前記積層面(キャリア側)(キャリアの沈着面を意味する)をホットプレスすることにより、前記多層銅箔(10cm×10cm)をFR4プリプレグに積層した。前記超薄銅層をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(保護フィルム)に積層した。試料を30%のFeCl₃+HCl溶液に1分間浸漬した。顕微鏡を用いて横断面領域を評価することにより、前記移動防止層の、前記超薄銅層を損傷から保護する耐性は足りるか否かを確認した。

【0069】

12個の実施例および5個の比較例のメッキ条件およびデータを下記の表1-1~1-4に示す。

30

【0070】

【表 1 - 1】

(製造条件)

	銅キャリア層							ノジュール					
	硫酸銅五水和物	硫酸	電流密度	DV	MPS	Cl ⁻	温度	硫酸銅五水和物	硫酸	電流密度	Cl ⁻	温度	時間
(単位)	g/l	g/l	A/dm ²	ppm	ppm	ppm	℃	g/l	g/l	A/dm ²	ppm	℃	秒
実施例 1	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 2	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 3	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 4	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 5	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 6	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 7	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 8	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 9	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 10	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 11	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
実施例 12	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
比較例 1	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
比較例 2	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
比較例 3	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
比較例 4	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3
比較例 5	320	110	50	5.5	3	25	50	95	115	50	3.5	25	3

10

20

【 0 0 7 1 】

【表 1 - 2】

(製造条件)

	クロム剥離層				中間銅層					
	クロム酸塩	温度	電流密度	時間	硫酸銅五水和物	硫酸	電流密度	Cl ⁻	温度	時間
(単位)	g/l	℃	A/dm ²	s	g/l	g/l	A/dm ²	ppm	℃	秒
実施例 1	5	50	5	2	220	115	8	5	25	10
実施例 2	5	50	5	2	220	115	8	5	25	10
実施例 3	5	50	5	2	220	115	8	5	25	60
実施例 4	5	50	5	2	220	115	8	5	25	60
実施例 5	5	50	5	2	220	115	8	5	25	100
実施例 6	5	50	5	2	220	115	8	5	25	100
実施例 7	10	50	5	4	220	115	8	5	25	10
実施例 8	10	50	5	4	220	115	8	5	25	10
実施例 9	10	50	5	4	220	115	8	5	25	60
実施例 10	10	50	5	4	220	115	8	5	25	60
実施例 11	10	50	5	4	220	115	8	5	25	100
実施例 12	10	50	5	4	220	115	8	5	25	100
比較例 1	5	50	5	1	220	115	8	5	25	10
比較例 2	15	50	5	4	220	115	8	5	25	10
比較例 3	5	50	5	2	—	—	—	—	—	—
比較例 4	5	50	5	2	220	115	8	5	25	60
比較例 5	5	50	5	2	220	115	8	5	25	60

30

40

【 0 0 7 2 】

【表 1 - 3】

(製造条件)

	移動防止層					超薄銅層							
	硫酸ニッケル七水和物	ホウ酸	電流密度	温度	時間	硫酸銅五水和物	硫酸	電流密度	DV	MPS	Cl ⁻	温度	時間
(単位)	g/l	g/l	A/dm ²	℃	s	g/l	g/l	A/dm ²	ppm	ppm	ppm	℃	秒
実施例 1	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 2	300	40	10	50	60	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 3	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 4	300	40	10	50	60	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 5	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 6	300	40	10	50	60	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 7	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 8	300	40	10	50	60	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 9	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 10	300	40	10	50	60	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 11	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
実施例 12	300	40	10	50	60	320	110	20	5.5	3	25	50	45
比較例 1	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
比較例 2	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
比較例 3	300	40	10	50	10	320	110	20	5.5	3	25	50	45
比較例 4	—	—	—	—	—	320	110	20	5.5	3	25	50	45
比較例 5	300	40	10	50	80	320	110	20	5.5	3	25	50	45

10

20

【 0 0 7 3 】

【表 1 - 4】

(製造条件)

	防錆層			
	クロム酸塩	電流密度	温度	時間
(単位)	g/l	A/dm ²	℃	秒
実施例 1	2	1.5	50	2
実施例 2	2	1.5	50	2
実施例 3	2	1.5	50	2
実施例 4	2	1.5	50	2
実施例 5	2	1.5	50	2
実施例 6	2	1.5	50	2
実施例 7	2	1.5	50	2
実施例 8	2	1.5	50	2
実施例 9	2	1.5	50	2
実施例 10	2	1.5	50	2
実施例 11	2	1.5	50	2
実施例 12	2	1.5	50	2
比較例 1	2	1.5	50	2
比較例 2	2	1.5	50	2
比較例 3	2	1.5	50	2
比較例 4	2	1.5	50	2
比較例 5	2	1.5	50	2

30

40

【 0 0 7 4 】

【表 2】

(試験結果)

	クロム 剥離層 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	中間銅層 (μm)	移動防止層 (μm)	超薄銅層 (μm)	剥離強度 (g/cm)	ピンホ ールラ ンク	エッチン グ耐性	注記
実施例 1	10	0.5	0.5	3	15.15	4	OK	
実施例 2	10	0.5	3	3	14.56	5	OK	
実施例 3	10	3	0.5	3	15.22	5	OK	
実施例 4	10	3	3	3	14.85	5	OK	
実施例 5	10	5	0.5	3	14.93	5	OK	
実施例 6	10	5	3	3	14.78	5	OK	
実施例 7	40	0.5	0.5	3	10.13	4	OK	
実施例 8	40	0.5	3	3	10.54	5	OK	
実施例 9	40	3	0.5	3	10.66	5	OK	
実施例 10	40	3	3	3	10.72	5	OK	
実施例 11	40	5	0.5	3	11.15	5	OK	
実施例 12	40	5	3	3	11.23	5	OK	
比較例 1	5	0.5	0.5	3	剥離不能	NA	NA	
比較例 2	60	0.5	0.5	3	粘性なし	NA	NA	
比較例 3	10	0	0.5	3	14.32	1	OK	
比較例 4	10	3	0	3	14.65	4	弱い	
比較例 5	10	3	4	3	14.55	5	OK	残留 Ni が 多すぎる。

【0075】

剥離層のクロム含有量は、下記の方法で確認した。まず、前記クロム剥離層(2)を剥離することにより、銅キャリア層(1)と前記中間銅層(3)、移動防止層(4)および超薄銅層(5)とを分離した。次に、100mm×100mmの前記銅キャリア層(1)のサンプルを、25mlの18%v/vのHCl溶液に10分間浸漬するとともに、その積層面をPETテープで密封した。他方の剥離部分は同様な工程で、100mm×100mmの前記中間銅層(3)、移動防止層(4)および超薄銅層(5)を有する複合体サンプルを、25mlの18%v/vのHCl溶液に10分間浸漬するとともに、その超薄銅層側をPETテープで密封した。前記二つの試験から得られた溶液を水で50mlまで補足し、ICP-AES(誘導結合プラズマ原子発光分析、Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)により分析した。前記クロム含有量は、前記の二つの試験の合計で測定された。

【0076】

前記中間銅層、前記移動防止層、および前記超薄銅層の厚さは、まず、FIB(集束イオンビーム、Focused Ion Beam)を用いて、前記多層キャリア箔の横断面を研磨し、次に、SEM(走査型電子顕微鏡、Scanning Electron Microscopy)を用いて、20,000倍の拡大倍率で前記中間銅層、前記移動防止層および前記超薄銅層の厚さを測量した。

【0077】

比較例1は、前記剥離層のクロム含有量が少なすぎると、前記中間銅層を適切に剥離することが極めて難しい或いは不可能であることを示す。

【0078】

比較例2は、前記剥離層のクロム含有量が高すぎると、前記中間銅層は極めて容易にクロム剥離層から分離することを示す。

【 0 0 7 9 】

比較例 3 は、前記中間銅層がピンホールの防止において重要であることを示す。かなり厚い中間銅層は損傷を引き起こさないが、前記中間銅層は最終的に廃棄される（エッチングにより除去され、廃棄される）ので、無駄なコストが発生する。

【 0 0 8 0 】

比較例 4 は、前記移動防止層は、エッチング過程において前記超薄銅層を損傷から保護するので、必要であることを示す。

【 0 0 8 1 】

比較例 5 は、前記移動防止層が厚すぎると、エッチングが不十分となり、残留の移動防止材料（例えば、ニッケル）が残ることを示す。

10

【 0 0 8 2 】

上記の実施例は、例示的に本発明の原理と効果を述べたものに過ぎず、本発明を限定するものではない。当業者は、本発明の趣旨および範囲から逸脱しない限り、上記の実施例に各種の変更と修正を施すことができる。したがって、本発明の主張する権利範囲は、特許請求の範囲に記載される通りである。本発明の効果および実施目的を損なわない限り、いずれも本発明の範囲に入る。

【 0 0 8 3 】

前記の用語「一つの」および「前記」は、複数および単数を含むと理解されるべきである。

【 0 0 8 4 】

20

前記の用語「少なくとも一つ」とは、一つまたはそれ以上を意味し、個別の成分およびその混合物・組み合わせを含むことを意味する。

【 0 0 8 5 】

用語「約」が数値を示す場合は、特に、四捨五入できる測定値を示す。例えば、「約 1 . 5」とは、1 . 4 5 ~ 1 . 5 4 を示す。本発明において用語「約」が特定の数値に付いてるか否か（あるいは存在していない）にかかわらず、本発明に記載されている全ての数値は、用語「約」で修飾されてもよく、修飾されていなくてもよい。

【 0 0 8 6 】

本発明の各層に関する用語「...に直接に」または「...へ直接に」は、一つの層と他の層と物理的に接触することを説明できる。例えば、剥離面および積層面を有する銅キャリア層であって、前記銅キャリア層の積層面に必要に応じてノジュールを有する銅キャリア層（a）と、前記銅キャリア層（a）「へ直接に」施されたクロム剥離層（b）と、前記クロム剥離層（b）「へ直接に」施された中間銅層（c）と、前記中間銅層（c）「へ直接に」施された移動防止層（d）と、前記移動防止層（d）「へ直接に」施された超薄銅層（e）とを含む多層キャリア箔の説明に用いられる。この例示において、各層は、その隣接の層と物理的に接触し、中間層は存在しない。

30

【 0 0 8 7 】

本発明に記載されている全ての数値および範囲は、包含的であり、かつ、組み合わせることが可能である。例えば、本発明に記載されている範囲内にあるいずれかの数値またはポイントは、部分範囲（s u b - r a n g e）などを派生するための最小値または最大値として機能することができる。

40

【 符号の説明 】

【 0 0 8 8 】

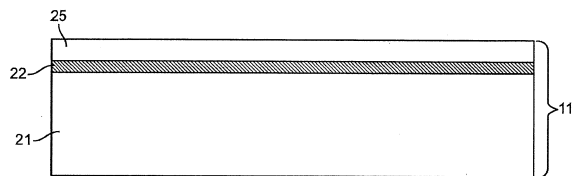
- 1 銅キャリア層
- 2 クロム剥離層
- 3 中間銅層
- 4 移動防止層
- 5 超薄銅層
- 6 ノジュール
- 7 内側基板層

50

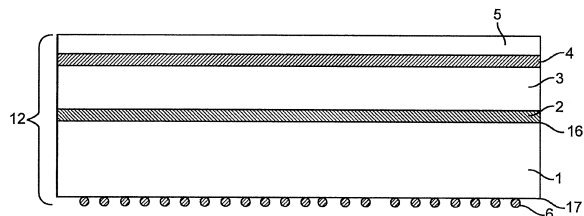
- 8 フォトレジスト層
- 9 導電材料
- 10 コア構造
- 11 従来の多層キャリア箔
- 12 本発明の多層キャリア箔
- 13 付加的な導電材料
- 14 外側基板層
- 16 剥離面
- 17 積層面
- 18 開口
- 21 従来の銅キャリア層
- 22 従来のクロム剥離層または有機剥離層
- 25 従来の超薄銅層
- 30 電子装置

10

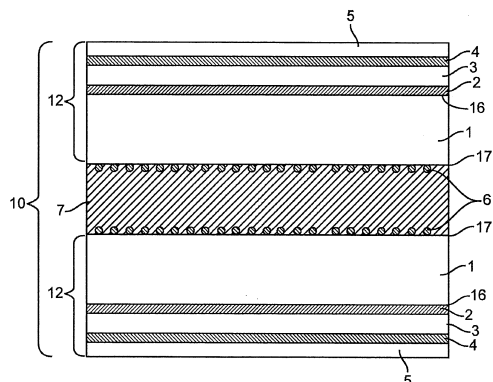
【図 1】



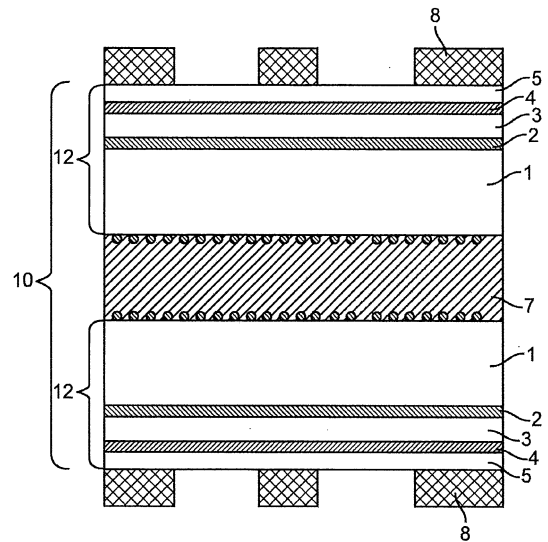
【図 2】



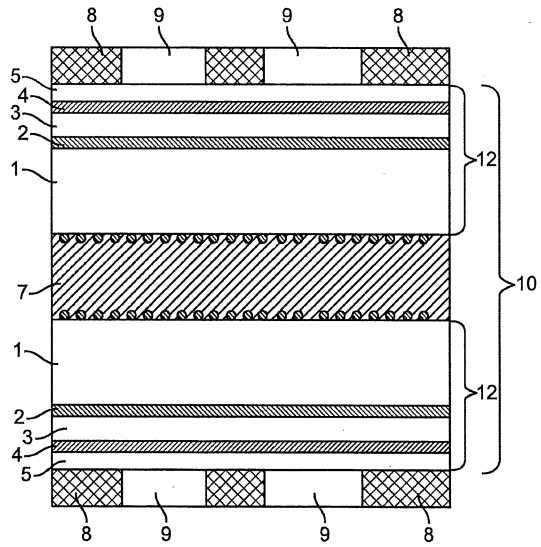
【図 3】



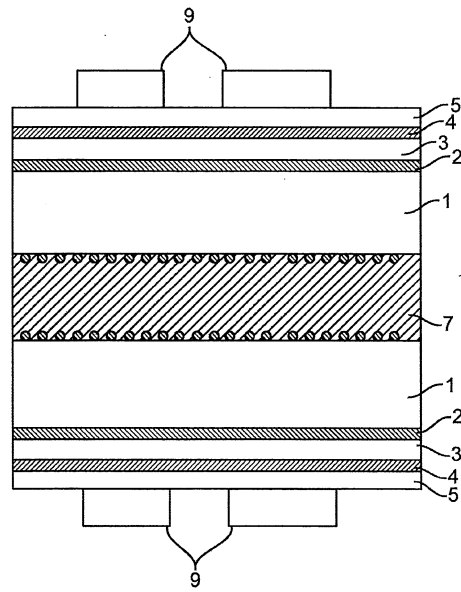
【図 4】



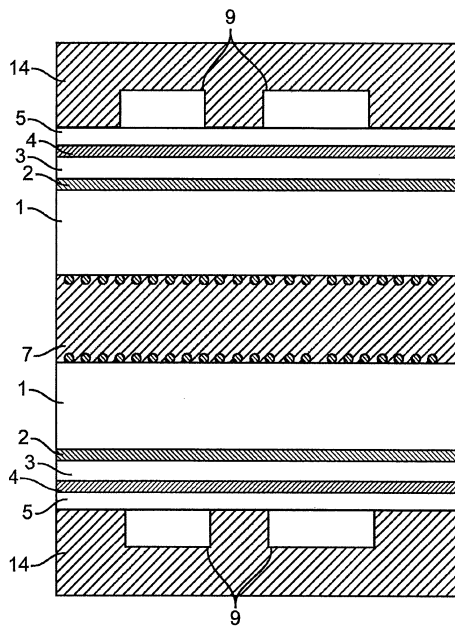
【図 5】



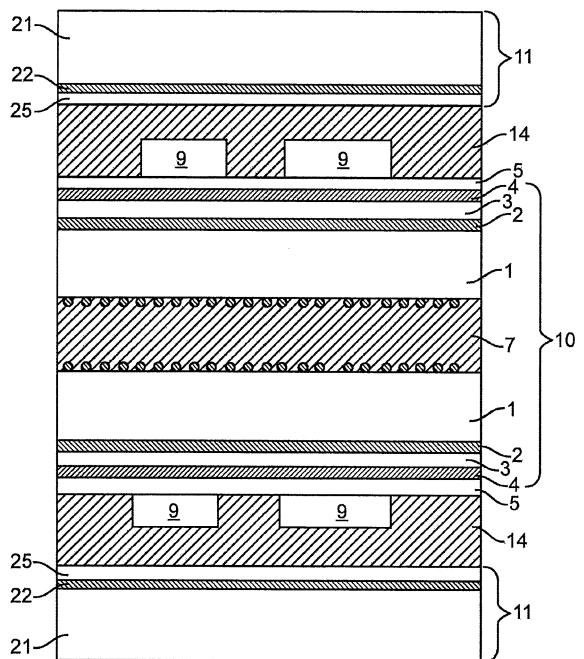
【図 6】



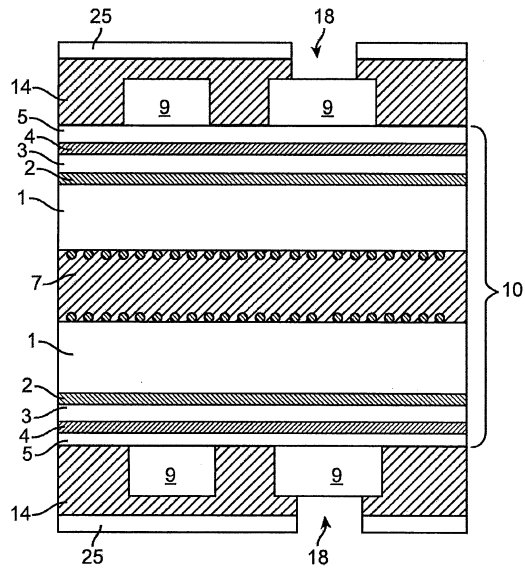
【図 7】



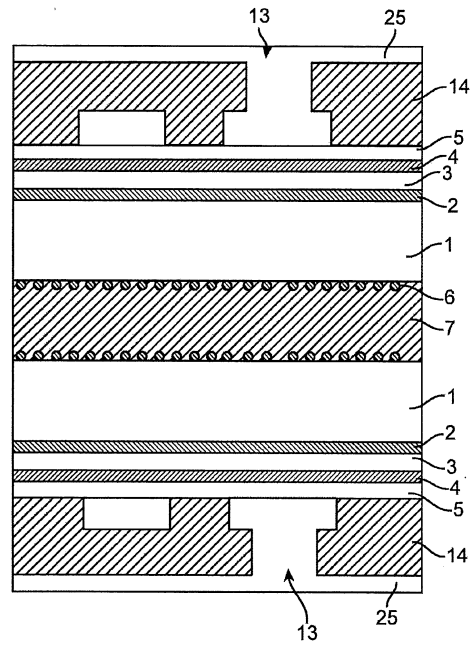
【図 8】



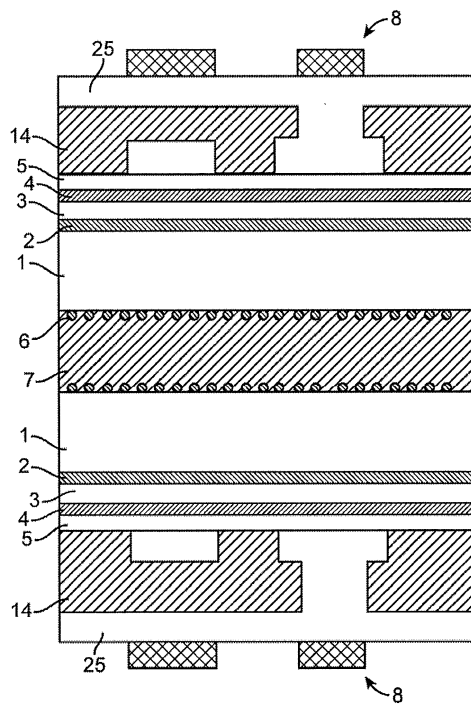
【図 9】



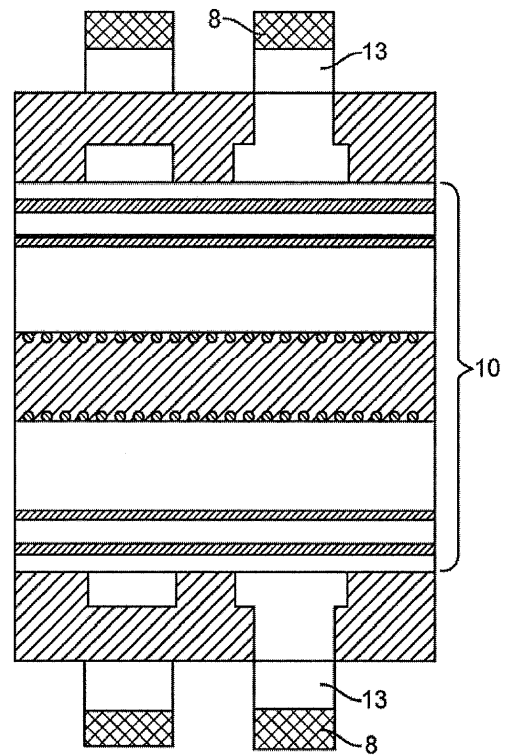
【図 10】



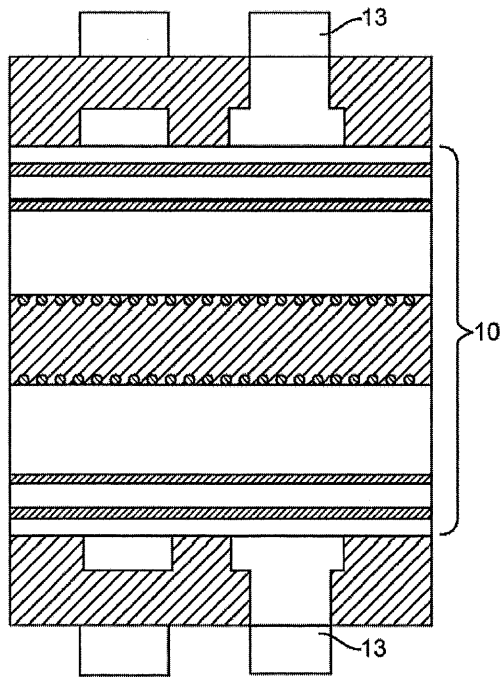
【図 11】



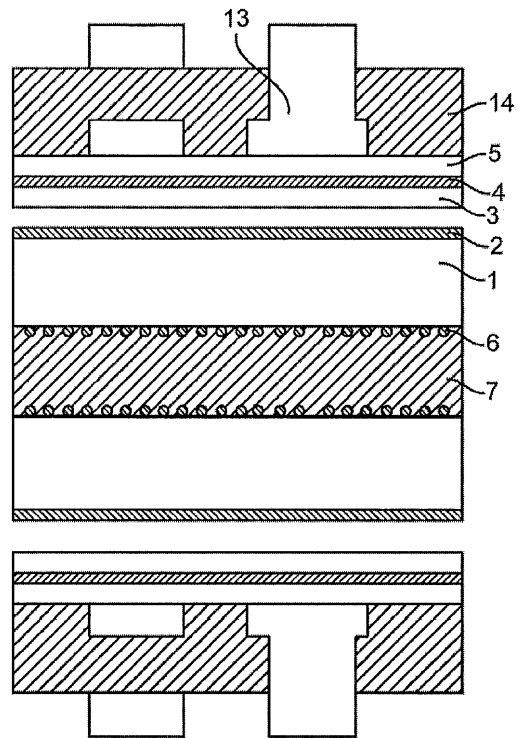
【図 12】



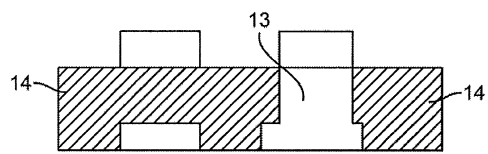
【図 13】



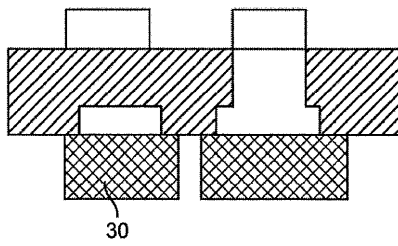
【図 14】



【図 15】



【図 16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 5 D	5/16	(2006.01)	C 2 5 D 5/16
C 2 5 D	7/06	(2006.01)	C 2 5 D 7/06 A
C 2 5 D	5/48	(2006.01)	C 2 5 D 5/48
C 2 5 D	5/12	(2006.01)	C 2 5 D 5/12
C 2 5 D	1/04	(2006.01)	C 2 5 D 1/04
C 2 5 D	1/22	(2006.01)	C 2 5 D 1/22

(74)代理人 100137729

弁理士 赤井 厚子

(74)代理人 100151301

弁理士 戸崎 富哉

(72)発明者 頼 耀生

台湾台北市松江路301号7楼

(72)発明者 鄭 桂森

台湾台北市松江路301号7楼

(72)発明者 周 瑞昌

台湾台北市松江路301号7楼

審査官 原田 貴志

(56)参考文献 特開2014-193606(JP,A)

特公昭61-034385(JP,B1)

国際公開第2013/161334(WO,A1)

特開2016-026914(JP,A)

特開2013-204065(JP,A)

国際公開第2016/093109(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H05K 1/09

H05K 3/46

B32B 15/01

B32B 15/08

C25D 1/04

C25D 7/06