

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6360659号
(P6360659)

(45) 発行日 平成30年7月18日 (2018. 7. 18)

(24) 登録日 平成30年6月29日 (2018. 6. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 D	7/06	(2006. 01)	C 2 5 D	7/06	A
C 2 5 D	1/04	(2006. 01)	C 2 5 D	1/04	3 1 1
H 0 5 K	1/09	(2006. 01)	H 0 5 K	1/09	A
H 0 5 K	3/38	(2006. 01)	H 0 5 K	3/38	B

請求項の数 9 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2013-77077 (P2013-77077)
 (22) 出願日 平成25年4月2日 (2013. 4. 2)
 (65) 公開番号 特開2014-201778 (P2014-201778A)
 (43) 公開日 平成26年10月27日 (2014. 10. 27)
 審査請求日 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)

(73) 特許権者 502362758
 J X 金属株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 古曳 倫也
 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X
 日鉱日石金属株式会社日立事業所銅箔製造
 部内
 (72) 発明者 永浦 友太
 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X
 日鉱日石金属株式会社日立事業所銅箔製造
 部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャリア付き銅箔、当該キャリア付き銅箔を用いてプリント配線板を製造する方法、当該キャリア付き銅箔を用いて銅張積層板を製造する方法、及びプリント配線板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された、前記銅箔キャリアより薄い極薄銅層とを備えたキャリア付き銅箔であって、以下の重量厚み法にて測定した極薄銅層の厚み精度が3.0%以下0.1%以上であり、以下の(A)を満たすキャリア付銅箔。

(A) 前記極薄銅層表面のRzの平均値は接触式粗さ計でJIS B0601-1982に準拠して測定して1.5μm以下0.01μm以上であり、且つ、Rzの標準偏差が0.1μm以下0.01μm以上である。

(重量厚み法：

まず、測定対象となるキャリア付き銅箔の重量を測定した後、極薄銅層を引き剥がし、銅箔キャリアの重量を測定し、前者と後者との差を極薄銅層の重量と定義する。測定対象となるキャリア付き銅箔の寸法はプレス機で打ち抜いた5cm角シートとする。重量厚み精度を調査するため、幅方向で等間隔に5点、長さ方向で3点(4cm間隔)、計15枚の角シートについて重量厚み測定値の平均値並びに標準偏差()を求める。なお、重量厚み精度の算出式は次式とする。

$$\text{厚み精度}(\%) = 3 \times 100 / \text{平均値}$$

【請求項 2】

さらに、以下の(B)又は(C)の何れか一つ以上を満たす請求項1に記載キャリア付銅箔。

(B) 前記極薄銅層表面の R_t の平均値は接触式粗さ計で JIS B 0601 - 2001 に準拠して測定して $2.0 \mu\text{m}$ 以下 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、且つ、 R_t の標準偏差が $0.1 \mu\text{m}$ 以下 $0.01 \mu\text{m}$ 以上である。

(C) 前記極薄銅層表面の R_a の平均値は接触式粗さ計で JIS B 0601 - 1982 に準拠して測定して $0.2 \mu\text{m}$ 以下 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であり、且つ、 R_a の標準偏差が $0.03 \mu\text{m}$ 以下 $3.18 \text{E} - 16 \mu\text{m}$ 以上である。

【請求項 3】

極薄銅層の表面に粗化処理層を有する請求項 1 又は 2 に記載のキャリア付き銅箔。

【請求項 4】

前記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 種以上の層を有する請求項 3 に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 5】

前記極薄銅層の表面に、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 種以上の層を有する請求項 1 又は 2 の何れかに記載のキャリア付銅箔。

【請求項 6】

前記極薄銅層上、又は前記粗化処理層上、又は前記耐熱層、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 種以上の層の上に樹脂層を備える請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のキャリア付銅箔を用いて、 L/S が $20 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m}$ 以下の配線を少なくとも 1 つ含むプリント配線板を製造する方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のキャリア付銅箔を用いて銅張積層板を製造する方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか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と絶縁基板とを積層する工程、及び、

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、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、回路を形成する工程を含む、 L/S が $20 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m}$ 以下の配線を少なくとも 1 つ含むプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、キャリア付き銅箔に関する。より詳細には、本発明はプリント配線板の材料として使用されるキャリア付き銅箔に関する。

【0002】

プリント配線板は銅箔に絶縁基板を接着させて銅張積層板とした後に、エッチングにより銅箔面に導体パターンを形成するという工程を経て製造されるのが一般的である。近年の電子機器の小型化、高性能化ニーズの増大に伴い搭載部品の高密度実装化や信号の高周波化が進展し、プリント配線板に対して導体パターンの微細化（ファインピッチ化）や高周波対応等が求められている。

【0003】

ファインピッチ化に対応して、最近では厚さ $9 \mu\text{m}$ 以下、更には厚さ $5 \mu\text{m}$ 以下の銅箔が要求されているが、このような極薄の銅箔は機械的強度が低くプリント配線板の製造時に破れたり、皺が発生したりしやすいので、厚みのある金属箔をキャリアとして利用し、これに剥離層を介して極薄銅層を電着させたキャリア付銅箔が登場している。極薄銅層の

10

20

30

40

50

表面を絶縁基板に貼り合わせて熱圧着後、キャリアは剥離層を介して剥離除去される。露出した極薄銅層上にレジストで回路パターンを形成した後に、極薄銅層を硫酸 - 過酸化水素系のエッチャントでエッチング除去する手法（MSAP：Modified - Semi - Additive - Process）により、微細回路が形成される。

【0004】

ここで、樹脂との接着面となるキャリア付き銅箔の極薄銅層の表面に対しては、主として、極薄銅層と樹脂基材との剥離強度が十分であること、そしてその剥離強度が高温加熱、湿式処理、半田付け、薬品処理等の後でも十分に保持されていることが要求される。極薄銅層と樹脂基材の間の剥離強度を高める方法としては、一般的に、表面のプロファイル（凹凸、粗さ）を大きくした極薄銅層の上に多量の粗化粒子を付着させる方法が代表的である。

10

【0005】

しかしながら、プリント配線板の中でも特に微細な回路パターンを形成する必要のある半導体パッケージ基板に、このようなプロファイル（凹凸、粗さ）の大きい極薄銅層を使用すると、回路エッチング時に不要な銅粒子が残ってしまい、回路パターン間の絶縁不良等の問題が発生する。

【0006】

このため、WO2004/005588号（特許文献1）では、半導体パッケージ基板をはじめとする微細回路用途のキャリア付銅箔として、極薄銅層の表面に粗化处理を施さないキャリア付銅箔を用いることが試みられている。このような粗化处理を施さない極薄銅層と樹脂との密着性（剥離強度）は、その低いプロファイル（凹凸、粗度、粗さ）の影響で一般的なプリント配線板用銅箔と比較すると低下する傾向がある。そのため、キャリア付銅箔について更なる改善が求められている。

20

【0007】

そこで、特開2007-007937号公報（特許文献2）及び特開2010-006071号公報（特許文献3）では、キャリア付き極薄銅箔のポリイミド系樹脂基板と接触（接着）する面に、Ni層又は/及びNi合金層を設けること、クロメート層を設けること、Cr層又は/及びCr合金層を設けること、Ni層とクロメート層とを設けること、Ni層とCr層とを設けることが記載されている。これらの表面処理層を設けることにより、ポリイミド系樹脂基板とキャリア付き極薄銅箔との密着強度を粗化处理なし、または粗化处理の程度を低減（微細化）しながら所望の接着強度を得ている。更に、シランカップリング剤で表面処理したり、防錆処理を施したりすることも記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】WO2004/005588号

【特許文献2】特開2007-007937号公報

【特許文献3】特開2010-006071号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

キャリア付き銅箔の開発においては、これまで極薄銅層と樹脂基材との剥離強度を確保することに重きが置かれていた。そのため、ファインピッチ化に関しては未だ十分な検討がなされておらず、未だ改善の余地が残されている。そこで、本発明はファインピッチ形成に好適なキャリア付き銅箔を提供することを課題とする。具体的には、これまでのMSAPで形成できる限界と考えられていた $L/S = 20\mu m / 20\mu m$ よりも微細な配線を形成可能なキャリア付き銅箔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】

【0010】

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、極薄銅層の厚み精度

50

を高めること、極薄銅層の表面を低粗度化すること、そして、極薄銅層に微細粗化粒子を面内に均一に形成することにより、均一かつ低粗度の粗化处理面を形成することが可能となることを見出した。そして、当該キャリア付き銅箔はファインピッチ形成に極めて効果的であることを見出した。

【 0 0 1 1 】

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、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付き銅箔であって、重量厚み法にて測定した極薄銅層の厚み精度が3.0%以下であり、極薄銅層表面のR_zの平均値は接触式粗さ計でJIS B 0601 - 1982に準拠して測定して1.5 μm以下であり、且つ、R_zの標準偏差が0.1 μm以下であるキャリア付き銅箔である。

10

【 0 0 1 2 】

本発明は別の側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付き銅箔であって、四探針法にて測定した前記極薄銅層の厚み精度が10.0%以下であり、極薄銅層表面のR_zの平均値は接触式粗さ計でJIS B 0601 - 1982に準拠して測定して1.5 μm以下であり、且つ、R_zの標準偏差が0.1 μm以下であるキャリア付き銅箔である。

【 0 0 1 3 】

本発明は更に別の側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付き銅箔であって、重量厚み法にて測定した極薄銅層の厚み精度が3.0%以下であり、極薄銅層表面のR_tの平均値は接触式粗さ計でJIS B 0601 - 2001に準拠して測定して2.0 μm以下であり、且つ、R_tの標準偏差が0.1 μm以下であるキャリア付き銅箔である。

20

【 0 0 1 4 】

本発明は更に別の側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付き銅箔であって、四探針法にて測定した前記極薄銅層の厚み精度が10.0%以下であり、極薄銅層表面のR_tの平均値は接触式粗さ計でJIS B 0601 - 2001に準拠して測定して2.0 μm以下であり、且つ、R_tの標準偏差が0.1 μm以下であるキャリア付き銅箔である。

【 0 0 1 5 】

本発明は更に別の側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付き銅箔であって、重量厚み法にて測定した極薄銅層の厚み精度が3.0%以下であり、極薄銅層表面のR_aの平均値は接触式粗さ計でJIS B 0601 - 1982に準拠して測定して0.2 μm以下であり、且つ、R_aの標準偏差が0.03 μm以下であるキャリア付き銅箔である。

30

【 0 0 1 6 】

本発明は更に別の側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付き銅箔であって、四探針法にて測定した前記極薄銅層の厚み精度が10.0%以下であり、極薄銅層表面のR_aの平均値は接触式粗さ計でJIS B 0601 - 1982に準拠して測定して0.2 μm以下であり、且つ、R_aの標準偏差が0.03 μm以下であるキャリア付き銅箔である。

40

【 0 0 1 7 】

本発明は更に別の側面において、本発明に係る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。

【 0 0 1 8 】

本発明は更に別の側面において、本発明に係るキャリア付銅箔を用いて製造したプリント回路板である。

【 0 0 1 9 】

本発明は更に別の側面において、本発明に係るキャリア付銅箔を用いて製造した銅張積層板である。

50

【 0 0 2 0 】

本発明は更に別の側面において、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とを積層する工程、及び、

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、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、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。

【発明の効果】

10

【 0 0 2 1 】

本発明に係るキャリア付き銅箔はファインピッチ形成に好適であり、例えば、M S A P工程で形成できる限界と考えられていた $L / S = 20 \mu m / 20 \mu m$ よりも微細な配線、例えば $L / S = 15 \mu m / 15 \mu m$ の微細な配線を形成することが可能となる。特に、本発明においては、極薄銅層における表面粗さの面内均一性が高いことにより、M S A P法で回路形成する際のフラッシュエッチングにおいて面内均一性が良好となるため、歩留まり向上が期待される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 2 】

【図 1】ドラムを用いた運箔方式を示す模式図である。

20

【図 2】九十九折による運箔方式を示す模式図である。

【図 3】エッチングファクターの算出方法を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

< 1 . キャリア >

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。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S n入り銅、A g入り銅、C r、Z r又はM g等を添加した銅合金、N i及びS i等を添加したコルソン系銅合金のような銅合金も使用可能である。なお、本明細書において用語「銅箔」を単独で用いたときには銅合金箔も含むものとする。

30

【 0 0 2 4 】

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 $12 \mu m$ 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 $70 \mu m$ 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 $12 \sim 70 \mu m$ であり、より典型的には $18 \sim 35 \mu m$ である。

【 0 0 2 5 】

40

< 2 . 剥離層 >

キャリアの上には剥離層を設ける。剥離層としては、キャリア付き銅箔において当業者に知られた任意の剥離層とすることができる。例えば、剥離層はC r、N i、C o、F e、M o、T i、W、P、C u、A l、又はこれらの合金、またはこれらの水和物、またはこれらの酸化物、あるいは有機物の何れか一種以上を含む層で形成することが好ましい。剥離層は複数の層で構成されても良い。なお、剥離層は拡散防止機能を有することができる。ここで拡散防止層とは母材からの元素を極薄銅層側への拡散を防止する働きを有する。

【 0 0 2 6 】

本発明の一実施形態において、剥離層はキャリア側からC r、N i、C o、F e、M o

50

、Ti、W、P、Cu、Alの元素群の内何れか一種の元素からなる単一金属層、又は、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Alの元素群から選択された一種以上の元素からなる合金層（これらは拡散防止機能をもつ）と、その上に積層されたCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Alの元素群から選択された一種以上の元素の水和物若しくは酸化物からなる層とから構成される。なお、各元素の合計付着量は例えば1～6000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることができる。

【0027】

剥離層はNi及びCrの2層で構成されることが好ましい。この場合、Ni層は銅箔キャリアとの界面に、Cr層は極薄銅層との界面にそれぞれ接するようにして積層する。

【0028】

剥離層は、例えば電気めっき、無電解めっき及び浸漬めっきのような湿式めっき、或いはスパッタリング、CVD及びPDVのような乾式めっきにより得ることができる。コストの観点から電気めっきが好ましい。

【0029】

< 3 . 極薄銅層 >

剥離層の上には極薄銅層を設ける。極薄銅層は、硫酸銅、ピロリン酸銅、スルファミン酸銅、シアン化銅等の電解浴を利用した電気めっきにより形成することができ、一般的な電解銅箔で使用され、高電流密度での銅箔形成が可能であることから硫酸銅浴が好ましい。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12 μm 以下である。典型的には0.5～12 μm であり、より典型的には2～5 μm である。

【0030】

< 4 . 粗化处理 >

極薄銅層の表面には、例えば絶縁基板との密着性を良好にすること等のために粗化处理を施すことで粗化处理層を設ける。粗化处理は、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。粗化处理層は、ファインピッチ形成の観点から微細な粒子で構成されるのが好ましい。粗化粒子を形成する際の電気めっき条件について、電流密度を高く、めっき液中の銅濃度を低く、又は、クーロン量を大きくすると粒子が微細化する傾向にある。

【0031】

粗化处理層は、銅、ニッケル、りん、タンゲステン、ヒ素、モリブデン、クロム、コバルト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電着粒で構成することができる。

【0032】

表面処理面における表面粗さの面内均一性を高める上では、粗化处理層形成時のアノード-カソード間距離を一定に保持することが有効である。また、限定的ではないが、ドラム等を支持媒体とした運箔方式により、一定の極間距離を確保する方法が工業生産の観点から有効である。図1は、当該運箔方式を示す模式図である。搬送ロールで搬送されるキャリア銅箔をドラムで支持しながら、電解めっきにより極薄銅層表面に粗化粒子層が形成される。ドラムにて支持されているキャリア銅箔の処理面がカソードを兼ねており、このドラムと、ドラムに対向するように設けられたアノードとの間のめっき液中で各電解めっきが行われる。一方、図2には従来型の九十九折による運箔方式を示す模式図を記載している。当該方式では、電解液並びに運箔テンション等の影響により、アノードとカソードの距離を一定にするのが難しいという問題がある。但し、九十九折方式であっても、搬送中の銅箔キャリアの搬送方向に与える張力をサポートロールを導入したり通電ロール間の距離を短くしたりするなどして高めることで、極間距離を一定程度安定化させることは可能である。

【0033】

図1に示すように、ドラムによる運箔方式は、粗化处理のみならず剥離層の形成及び極薄銅層の形成にも利用可能である。ドラムによる運箔方式を採用することで、剥離層や極薄銅層の厚み精度を向上させることが可能だからである。特に、極薄銅層の厚み精度を高

10

20

30

40

50

めることはエッチングファクターの向上に寄与するという点で有利である。極薄銅層の厚み精度は、後述するように、本発明では重量厚み法又は四探針法を用いて特定可能である。

【0034】

長尺状の銅箔キャリアをドラムを利用したロール・ツウ・ロール搬送方式で搬送するために、銅箔キャリアの長さ方向に張力をかけながら搬送するのが通常である。張力は、各搬送ロールを駆動モーターと接続する等によりトルクをかけることで調整することができる。銅箔キャリアの搬送張力は0.01～0.2 kg/mmが好ましい。搬送張力が0.01 kg/mm未満ではドラムとの密着力が弱く、所望の厚みに各層を形成することが困難となる。また、装置の構造にもよるがスリップ等の問題が生じやすく、さらに銅箔キャリアの巻きが緩くなり、巻きずれ等の問題が生じやすい。一方、搬送張力が0.2 kg/mm超では、わずかな銅箔キャリアの位置ズレでもオレシワが発生しやすく、装置管理の観点からも好ましくない。また、巻きが硬く、巻き締めまりシワ等が生じやすい。銅箔キャリアの搬送張力は、より好ましくは0.02～0.1 kg/mmである。

10

【0035】

極間距離は限定的ではないが、長すぎると生産コストが高くなり、一方で短すぎると面内バラツキが大きくなりやすいので、一般には3～100 mmが好ましく、5～80 mmがより好ましい。

【0036】

また、粗化処理をした後、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及び/又は防錆層を形成し、さらにその表面にクロメート処理、シランカップリング処理などの処理を施してもよい。すなわち、粗化処理層の表面に、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く、極薄銅層の表面に、粗化処理を行わずに、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。なお、これらの表面処理は極薄銅層の表面粗さにほとんど影響を与えない。

20

【0037】

粗化処理等の各種表面処理を施した後の極薄銅層は、重量厚み法にて測定した極薄銅層の厚み精度が3.0%以下であり、好ましくは2.0%以下である。下限は特に限定する必要は無いが、例えば0.05%以上、あるいは0.1%以上、あるいは0.2%以上である。

30

【0038】

重量厚み法による厚み精度の測定方法を説明する。まず、測定対象となるキャリア付き銅箔の重量を測定した後、極薄銅層を引き剥がし、銅箔キャリアの重量を測定し、前者と後者との差を極薄銅層の重量と定義する。測定対象となるキャリア付き銅箔の寸法はプレス機で打ち抜いた5 cm角シートとする。重量厚み精度を調査するため、幅方向で等間隔に5点、長さ方向で3点(4 cm間隔)、計15枚の角シートについて重量厚み測定値の平均値並びに標準偏差()を求める。なお、重量厚み精度の算出式は次式とする。

$$\text{厚み精度}(\%) = 3 \times 100 / \text{平均値}$$

この測定方法の繰返し精度は0.2%である。

40

【0039】

粗化処理等の各種表面処理を施した後の極薄銅層は、四探針法にて測定した極薄銅層の厚み精度が10.0%以下であり、好ましくは6.0%以下である。下限は特に限定する必要は無いが、例えば0.05%以上、あるいは0.5%以上、あるいは0.7%以上、あるいは1.0%以上である。

【0040】

四探針法による厚み精度の測定方法を説明する。まず、四探針にて厚み抵抗を測定することでキャリア付き銅箔の厚みを求めた後、極薄銅層を引き剥がし、銅箔キャリアの厚み抵抗による厚みを測定し、前者と後者との差を極薄銅層の厚みと定義する。厚み精度を調査するため、各水準ともに、幅方向で5 mm間隔で測定をし、計280点の測定点の平均

50

値並びに標準偏差()を求める。なお、四探針による厚み精度の算出式は次式とする。

$$\text{厚み精度}(\%) = 3 \times 100 / \text{平均値}$$

この測定方法の繰り返し精度は1.0%である。

【0041】

粗化处理等の各種表面処理を施した後の極薄銅層の表面(「表面処理面」ともいう。)は、接触式粗さ計でJIS B0601-1982に準拠して測定したときにRz(十点平均粗さ)の平均値を1.5μm以下とすることがファインピッチ形成の観点で極めて有利となる。Rzの平均値は好ましくは1.4μm以下であり、より好ましくは1.3μm以下である。但し、Rzの平均値は、小さくなりすぎると樹脂との密着力が低下することから、0.01μm以上であることが好ましく、0.1μm以上であることがより好ましく、0.3μm以上が更により好ましく、0.5μm以上が最も好ましい。本発明においては、Rzの平均値は以下に述べる方法によってRzの標準偏差を求める際に得られた各Rzの平均値を採用する。

10

【0042】

本発明では更に、表面処理面におけるRzの標準偏差を0.1μm以下とすることができ、好ましくは0.05μm以下とすることができ、例えば0.01~0.7μmとすることができる。表面処理面におけるRzの標準偏差は面内100点測定データより求める。なお、面内100点の測定データは550mm角シートを縦方向、横方向にそれぞれ10分割し、100個の分割領域の各中央部を測定することにより得られる。本件は、面内均一性を保持するためにこの方法を用いたが、検証方法はこれに限られるものではない。例えば、一般的に使用される550mm×440mm~400mm×200mm等の大きさのサンプルを面内100分割(縦横10分割)しても同様のデータが採取可能である。

20

【0043】

また、表面処理面は、接触式粗さ計でJIS B0601-2001に準拠して測定したときにRt(最大断面高さ)の平均値を2.0μm以下、好ましくは1.8μm以下とすることがファインピッチ形成の観点で望ましい。但し、Rtの平均値は小さくなりすぎると樹脂との密着力が低下することから、好ましくは0.5μm以上であり、より好ましくは0.6μm以上であり、更により好ましくは0.8μm以上である。本発明においては、Rtの平均値は以下に述べる方法によってRtの標準偏差を求める際に得られた各Rtの平均値を採用する。

30

【0044】

本発明では更に、表面処理面におけるRtの標準偏差を0.1μm以下とすることができ、好ましくは0.05μm以下とすることができ、例えば0.01~0.6μmとすることができる。表面処理面におけるRtの標準偏差はRzと同様に面内100点の測定データより求める。

【0045】

また、表面処理面は、接触式粗さ計でJIS B0601-1982に準拠して測定したときにRa(算術平均粗さ)の平均値を0.2μm以下とすることがファインピッチ形成の観点で望ましい。但し、Raの平均値は小さくなりすぎると樹脂との密着力が低下することから、好ましくは0.01μm以上であり、より好ましくは0.05μm以上であり、更により好ましくは0.12μm以上であり、最も好ましくは0.13μm以上である。本発明においては、Raの平均値は以下に述べる方法によってRaの標準偏差を求める際に得られた各Raの平均値を採用する。

40

【0046】

本発明では更に、表面処理面におけるRaの標準偏差を0.03μm以下とすることができ、好ましくは0.02μm以下とすることができ、例えば0.001~0.3μmとすることができる。表面処理面におけるRaの標準偏差はRzと同様に面内100点の測定データより求める。

【0047】

なお、プリント配線板または銅張積層板など、極薄銅層表面に樹脂などの絶縁基板が接

50

着されている場合においては、絶縁基板を溶かして除去することで、銅回路または銅箔表面について、前述の表面粗さ（ R_a 、 R_t 、 R_z ）を測定することができる。

【0048】

<5. キャリア付き銅箔>

このようにして、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付き銅箔が製造される。キャリア付き銅箔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キャリアを剥がすことにより銅張積層板を形成した後、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。

10

【0049】

本発明に係るキャリア付き銅箔は、ファインピッチのプリント配線板の形成に適している。例えば、本発明に係るキャリア付き銅箔を用いることで、絶縁基板と、前記絶縁基板の上に設けられた銅回路とを有し、前記銅回路の回路幅が $20\mu\text{m}$ 未満であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $20\mu\text{m}$ 未満であるプリント配線板を製造することができる。更には、前記銅回路の回路幅が $17\mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $17\mu\text{m}$ 以下であるプリント配線板を製造することも可能である。更には、前記銅回路の回路幅が $15\mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $15\mu\text{m}$ 以下であるプリント配線板を製造することも可能である。更には、前記銅回路の回路幅が $5\sim 10\mu\text{m}$ であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $5\sim 10\mu\text{m}$ であるプリント配線板を製造することも可能である。

20

【0050】

更に、プリント配線板に電子部品類を搭載することで、プリント回路板が完成する。本発明に係るキャリア付き銅箔を用いることで、例えば、絶縁基板と、前記絶縁基板の上に設けられた銅回路とを有し、前記銅回路の回路幅が $20\mu\text{m}$ 未満であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $20\mu\text{m}$ 未満であるプリント回路板を製造することができる。更には、前記銅回路の回路幅が $17\mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $17\mu\text{m}$ 以下であるプリント回路板を製造することも可能である。更には、前記銅回路の回路幅が $17\mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $17\mu\text{m}$ 以下であるプリント配線板を製造することも可能である。更には、前記銅回路の回路幅が $15\mu\text{m}$ 以下であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $15\mu\text{m}$ 以下であるプリント回路板を製造することも可能である。更には、前記銅回路の回路幅が $5\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 9\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\sim 8\mu\text{m}$ であり、隣接する銅回路間のスペースの幅が $5\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 9\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\sim 8\mu\text{m}$ であるプリント回路板を製造することも可能である。また、ラインアンドスペースのピッチは好ましくは $40\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $34\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。なお、ラインアンドスペースの下限は特に規定する必要は無いが、例えば $6\mu\text{m}$ 以上、あるいは $8\mu\text{m}$ 以上、あるいは $10\mu\text{m}$ 以上である。

30

40

なお、ラインアンドスペースのピッチとは、銅回路の幅の中央から、隣接する銅回路の幅の中央までの距離のことである。

【0051】

また、キャリアと、キャリア上に剥離層が積層され、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔は、前記極薄銅層上に粗化处理層を備えても良く、前記粗化处理層上に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層およ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層を一つ以上備えても良い。

また、前記極薄銅層上に粗化处理層を備えても良く、前記粗化处理層上に、耐熱層、防錆層を備えてもよく、前記耐熱層、防錆層上にクロメート処理層を備えてもよく、前記クロメート処理層上にシランカップリング処理層を備えても良い。

50

また、前記キャリア付銅箔は前記極薄銅層上、あるいは前記粗化处理層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいはクロメート処理層、あるいはシランカップリング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。

【0052】

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）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。

【0053】

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。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、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂などを含む樹脂を好適なものとしてあげることができる。

【0054】

これらの樹脂を例えばメチルエチルケトン（MEK）、トルエンなどの溶剤に溶解して樹脂液とし、これを前記極薄銅層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいは前記クロメート皮膜層、あるいは前記シランカップリング剤層の上に、例えばロールコート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。

【0055】

前記樹脂層を備えたキャリア付銅箔（樹脂付きキャリア付銅箔）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剥離層側の表面である）、そこに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。

【0056】

この樹脂付きキャリア付銅箔を使用すると、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り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。

【0057】

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。

【0058】

この樹脂層の厚みは0.1～80μmであることが好ましい。

【0059】

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キャリア付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。

【0060】

一方、樹脂層の厚みを80μm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。更には、形成された樹脂層はその可撓性が劣るので、ハンドリング時にクラックなどが発生しやすくなり、また内層材との熱圧着時に過剰な樹脂流れが起こって円滑な積層が困難になる場合がある。

【0061】

更に、この樹脂付きキャリア付銅箔のもう一つの製品形態としては、前記極薄銅層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいは前記クロメート処理層、あるいは前記シランカップリング処理層の上に樹脂層で被覆し、半硬化状態とした後、ついでキャリアを剥離して、キャリアが存在しない樹脂付き銅箔の形で製造することも可能である。

【0062】

更に、プリント配線板に電子部品類を搭載することで、プリント回路板が完成する。以下に、本発明に係る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。

【0063】

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極薄銅層側が絶縁基板と対向するように積層した後に、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、セミアディティブ法、モディファイドセミアディティブ法、パートリーアディティブ法及びサブトラクティブ法の何れかの方法によって、回路を形成する工程を含む。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。

【0064】

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。

【0065】

従って、セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係る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ブ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ノおよびブラインドビアを設ける工程、前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、前記樹脂および前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域について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。

【0066】

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と、前記絶縁樹脂基板と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ブ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等により除去することにより露出した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。

10

【0067】

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と、前記絶縁樹脂基板と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ブラズマなどの方法によりすべて除去する工程、
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、
前記極薄銅層をエッチング等により除去することにより露出した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。

20

30

40

【0068】

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ブ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

50

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。

10

【0069】

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。

【0070】

従って、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、

20

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ノおよびブラインドビアを設ける工程、

前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、

前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域について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、

30

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。

【0071】

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、

40

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。

【0072】

50

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。

【0073】

従って、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、

10

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ノおよひブラインドビアを設ける工程、

前記スルーホールまたはノおよひ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ノおよひ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、

20

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。

【0074】

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。

30

【0075】

従って、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ノおよひブラインドビアを設ける工程、

前記スルーホールまたはノおよひ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、

40

前記スルーホールまたはノおよひ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ノおよひ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、

50

を含む。

【 0 0 7 6 】

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ノおよひブラインドビアを設ける工程、

前記スルーホールまたはノおよひ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ノおよひ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ノおよひ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。

【 0 0 7 7 】

スルーホールまたはノおよひ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。

【実施例】

【 0 0 7 8 】

以下に、本発明の実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例においては、剥離層、極薄銅層及び粗化粒子層等の表面処理層の形成時に、九十九折り方式又はドラム方式の何れかを表1に記載の条件に従って採用した。また、九十九折り方式及びドラム方式の共通条件は次の通りである。

< 九十九折り方式 >

- ・アノード：不溶解性電極
- ・カソード：銅箔キャリア処理面
- ・銅箔キャリア搬送張力：0.05 kg/mm

< ドラム方式 >

- ・アノード：不溶解性電極
- ・カソード：直径100 cmドラムに支持された銅箔キャリア処理面
- ・銅箔キャリア搬送張力：0.05 kg/mm

【 0 0 7 9 】

1. キャリア付き銅箔の製造

< 実施例1、6、11、16 >

銅箔キャリアとして、厚さ35 μmの長尺の電解銅箔（JX日鉱日石金属社製JTC）を用意した。この銅箔のシャイニー面（Rz：1.2～1.4 μm）に対して、以下の条件でロール・トウ・ロール型の連続めっきラインで電気めっきすることにより4000 μg/dm²の付着量のNi層を形成した。

【 0 0 8 0 】

・Ni層

硫酸ニッケル：250～300 g/L

塩化ニッケル：35～45 g / L
 酢酸ニッケル：10～20 g / L
 クエン酸三ナトリウム：15～30 g / L
 光沢剤：サッカリン、ブチンジオール等
 ドデシル硫酸ナトリウム：30～100 ppm
 pH：4～6
 浴温：50～70
 電流密度：3～15 A / dm²

【0081】

水洗及び酸洗後、引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、Ni層の上に11 μg / dm²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。 10

・電解クロメート処理

液組成：重クロム酸カリウム1～10 g / L、亜鉛0～5 g / L
 pH：3～4
 液温：50～60
 電流密度：0.1～2.6 A / dm²
 クーロン量：0.5～30 As / dm²

【0082】

引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、Cr層の上に表1に記載の厚みの極薄銅層を以下の条件で電気めっきすることにより形成し、キャリア付き銅箔を製造した。 20

・極薄銅層

銅濃度：30～120 g / L
 H₂SO₄濃度：20～120 g / L
 電解液温度：20～80
 電流密度：10～100 A / dm²

【0083】

次いで、極薄銅層表面に以下の粗化処理1、粗化処理2、防錆処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。 30

・粗化処理1

(液組成1)

Cu：10～30 g / L
 H₂SO₄：10～150 g / L
 W：0～50 mg / L
 ドデシル硫酸ナトリウム：0～50 mg / L
 As：0～200 mg / L

(電気めっき条件1)

温度：30～70
 電流密度：25～110 A / dm²
 粗化クーロン量：50～500 As / dm²
 めっき時間：0.5～20秒

・粗化処理2

(液組成2)

Cu：20～80 g / L
 H₂SO₄：50～200 g / L

(電気めっき条件2)

温度：30～70
 電流密度：5～50 A / dm²
 粗化クーロン量：50～300 As / dm²

40

50

めっき時間：1～60秒

・防錆処理

(液組成)

NaOH：40～200 g/L
 NaCN：70～250 g/L
 CuCN：50～200 g/L
 Zn(CN)₂：2～100 g/L
 As₂O₃：0.01～1 g/L

(液温)

40～90

10

(電流条件)

電流密度：1～50 A/dm²

めっき時間：1～20秒

・クロメート処理

K₂Cr₂O₇(Na₂Cr₂O₇或いはCrO₃)：2～10 g/L
 NaOH又はKOH：10～50 g/L
 ZnOH又はZnSO₄・7H₂O：0.05～10 g/L
 pH：7～13

浴温：20～80

電流密度：0.05～5 A/dm²

20

時間：5～30秒

・シランカップリング処理

0.1vol%～0.3vol%の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン水溶液をスプレー塗布した後、100～200の空气中で0.1～10秒間乾燥・加熱する。

【0084】

<実施例2、7、12、17>

実施例1と同様の条件で銅箔キャリア上に極薄銅層を形成した後、以下の粗化处理1、粗化处理2、防錆処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

30

・粗化处理1

液組成：銅10～20 g/L、硫酸50～100 g/L

液温：25～50

電流密度：1～58 A/dm²

クーロン量：4～81 As/dm²

・粗化处理2

液組成：銅10～20 g/L、ニッケル5～15 g/L、コバルト5～15 g/L

pH：2～3

液温：30～50

電流密度：24～50 A/dm²

40

クーロン量：34～48 As/dm²

・防錆処理

液組成：ニッケル5～20 g/L、コバルト1～8 g/L

pH：2～3

液温：40～60

電流密度：5～20 A/dm²

クーロン量：10～20 As/dm²

・クロメート処理

液組成：重クロム酸カリウム1～10 g/L、亜鉛0～5 g/L

pH：3～4

50

液温 : 50 ~ 60

電流密度 : 0 ~ 2 A / dm² (浸漬クロメート処理のため無電解での実施も可能)

クーロン量 : 0 ~ 2 As / dm² (浸漬クロメート処理のため無電解での実施も可能)

・シランカップリング処理

ジアミノシラン水溶液の塗布 (ジアミノシラン濃度 : 0.1 ~ 0.5 wt %)

【0085】

<実施例3、8、13、18>

銅箔キャリアとして、厚さ35 μmの長尺の電解銅箔 (JX日鉱日石金属社製HLP) を用意し、この銅箔のシャイニー面 (Rz : 0.1 ~ 0.3 μm) に対して実施例1と同様の手順でキャリア付き銅箔を作製した。

10

【0086】

<実施例4、9、14、19>

銅箔キャリアとして、厚さ35 μmの長尺の電解銅箔 (JX日鉱日石金属社製HLP) を用意し、この銅箔のシャイニー面 (Rz : 0.1 ~ 0.3 μm) に対して実施例2と同様の手順でキャリア付き銅箔を作製した。

【0087】

<実施例5、10、15、20>

銅箔キャリアとして、厚さ35 μmの長尺の電解銅箔 (JX日鉱日石金属社製HLP) を用意した。この銅箔のシャイニー面 (Rz : 0.1 ~ 0.3 μm) に対して、実施例1と同様の条件でロール・トウ・ロール型の連続めっきラインで電気めっきすることにより 4000 μg / dm²の付着量のNi層を形成し、次いで、実施例1と同様の手順で極薄銅層を形成した後、粗化処理を実施せず下記防錆処理を施した。

20

・防錆処理

液組成 : ニッケル5 ~ 20 g / L、コバルト1 ~ 8 g / L

pH : 2 ~ 3

液温 : 40 ~ 60

電流密度 : 5 ~ 20 A / dm²

クーロン量 : 10 ~ 20 As / dm²

【0088】

<実施例21>

剥離層、極薄銅層及び表面処理層の形成をすべて九十九折り方式によって形成した他は実施例19と同様の条件でキャリア付き銅箔を製造した。但し、通電ロールと通電ロールの間に2組のピンチロール (銅箔を表面側と裏面側から挟み込む2本の搬送ロール) をサポートロールとして導入し、銅箔キャリア搬送張力を3倍 (0.15 kg / mm) として実施例19よりも高めることで、極間距離を安定させた。

30

【0089】

<比較例1>

実施例1と同様の条件で銅箔キャリア上に極薄銅層を形成した後、次いで、極薄銅層表面に以下の粗化処理1、粗化処理2、防錆処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

40

・粗化処理1

(液組成1)

Cu : 31 ~ 45 g / L

H₂SO₄ : 10 ~ 150 g / L

As : 0.1 ~ 200 mg / L

(電気めっき条件1)

温度 : 30 ~ 70

電流密度 : 25 ~ 110 A / dm²

粗化クーロン量 : 50 ~ 500 As / dm²

めっき時間 : 0.5 ~ 20 秒

50

・粗化处理 2

(液組成 2)

Cu : 20 ~ 80 g / L

 H_2SO_4 : 50 ~ 200 g / L

(電気めっき条件 2)

温度 : 30 ~ 70

電流密度 : 5 ~ 50 A / dm²粗化クーロン量 : 50 ~ 300 As / dm²

めっき時間 : 1 ~ 60 秒

・防錆処理

10

(液組成)

NaOH : 40 ~ 200 g / L

NaCN : 70 ~ 250 g / L

CuCN : 50 ~ 200 g / L

 $Zn(CN)_2$: 2 ~ 100 g / L As_2O_3 : 0.01 ~ 1 g / L

(液温)

40 ~ 90

(電流条件)

電流密度 : 1 ~ 50 A / dm²

20

めっき時間 : 1 ~ 20 秒

・クロメート処理

 $K_2Cr_2O_7$ ($Na_2Cr_2O_7$ 或いは CrO_3) : 2 ~ 10 g / L

NaOH 又は KOH : 10 ~ 50 g / L

 $ZnOH$ 又は $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: 0.05 ~ 10 g / L

pH : 7 ~ 13

浴温 : 20 ~ 80

電流密度 : 0.05 ~ 5 A / dm²

時間 : 5 ~ 30 秒

・シランカップリング処理

30

0.1 vol % ~ 0.3 vol % の 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン水溶液をスプレー塗布した後、100 ~ 200 の空气中で 0.1 ~ 10 秒間乾燥・加熱する。

【0090】

< 比較例 2 >

剥離層、極薄銅層及び表面処理層の形成をすべて九十九折り方式によって形成した他は実施例 3 と同様の条件でキャリア付き銅箔を製造した。

【0091】

< 比較例 3 >

剥離層、極薄銅層及び表面処理層の形成をすべて九十九折り方式によって形成した他は実施例 2 と同様の手順でキャリア付き銅箔を作製した。

40

【0092】

< 比較例 4 >

極薄銅層の形成を九十九折り方式によって形成した他は実施例 1 と同様の条件でキャリア付き銅箔を製造した。

【0093】

< 比較例 5 >

極薄銅層の形成を九十九折り方式によって形成した他は実施例 2 と同様の条件でキャリア付き銅箔を製造した。

【0094】

50

< 比較例 6 >

極薄銅層の形成を九十九折り方式によって形成した他は実施例 3 と同様の条件でキャリア付き銅箔を製造した。

【 0 0 9 5 】

< 比較例 7 >

極薄銅層の形成を九十九折り方式によって形成した他は実施例 4 と同様の条件でキャリア付き銅箔を製造した。

【 0 0 9 6 】

< 比較例 8 >

極薄銅層の形成を九十九折り方式によって形成した他は実施例 5 と同様の条件でキャリア付き銅箔を製造した。

【 0 0 9 7 】

2. キャリア付き銅箔の特性評価

上記のようにして得られたキャリア付き銅箔について、以下の方法で特性評価を実施した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 の「標準偏差 (μm) 欄」の「R a」の「E - 1 6」は $\times 10^{-16}$ を意味する。

【 0 0 9 8 】

(重量厚み法による厚み精度の評価)

先述した重量厚み法により、厚み精度を測定した。重量計は、株式会社エー・アンド・デイ製 H F - 4 0 0 を用い、プレス機は、野口プレス株式会社製 H A P - 1 2 を用いた。

【 0 0 9 9 】

(四探針法による厚み精度の評価)

先述した四探針法により、厚み精度を測定した。四探針は、O X F O R D I N S T R U M E N T S 社製 C M I - 7 0 0 を用いた。

【 0 1 0 0 】

(表面粗さ)

各キャリア付き銅箔 (5 5 0 m m \times 5 5 0 m m の正方形) から、5 5 m m ピッチで縦横に直線を引き、一つ当たり 5 5 m m \times 5 5 m m の正方形の領域を 1 0 0 箇所割り当てた。各領域に対して接触式粗さ測定機 (株式会社小阪研究所製接触粗さ計 S u r f c o r d e r S E - 3 C) を用いて、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 8 2 (R a 、 R z) 及び J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 (R t) に準拠して以下の測定条件で極薄銅層の表面粗さ (R a 、 R t 、 R z) を測定し、その平均値及び標準偏差を測定した。

< 測定条件 >

カットオフ : 0 . 2 5 m m

基準長さ : 0 . 8 m m

測定環境温度 : 2 3 ~ 2 5

【 0 1 0 1 】

(マイグレーション)

各キャリア付き銅箔 (5 5 0 m m \times 5 5 0 m m の正方形) をビスマス系樹脂に接着し、次いでキャリア箔を剥離除去した。露出した極薄銅層の厚みをソフトエッチングにより 1 . 5 μm とした。その後、洗浄、乾燥を行った後に、極薄銅層上に、DF (日立化成社製、商品名 R Y - 3625) をラミネート塗布した。15 m J / cm^2 の条件で露光し、現像液 (炭酸ナトリウム) を用いて 38 度で 1 分間液噴射揺動し、ラインアンドスペース (L / S) = 1 5 μm / 1 5 μm でレジストパターンを形成した。次いで、硫酸銅めっき (荏原ユーグライト製 CUBRITE21) を用いて 15 μm めっき UP したのち、剥離液 (水酸化ナトリウム) で DF を剥離した。その後、極薄銅層を硫酸 - 過酸化水素系のエッチャントでエッチング除去して L / S = 1 5 μm / 1 5 μm の配線を形成した。得られた配線基板から、上述した一つ当たり 5 5 m m \times 5 5 m m の大きさの領域に従って配線基板を 1 0 0 個切り出した。

得られた各配線基板に対して、マイグレーション測定機 (IMV 製 MIG - 9000) を用いて、以下の測定条件で、配線パターン間の絶縁劣化の有無を評価した。1 0 0 個の配線基板

についてマイグレーションが発生した基板の数を評価した。

【 0 1 0 2 】

なお、実施例 17 については更に、ラインアンドスペースのピッチが $20\ \mu\text{m}$ ($L/S = 8\ \mu\text{m}/12\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 10\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 12\ \mu\text{m}/8\ \mu\text{m}$) の配線を形成して上述のマイグレーションの評価をした。また、実施例 18 については更に、ラインアンドスペースのピッチが $20\ \mu\text{m}$ ($L/S = 8\ \mu\text{m}/12\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 10\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 12\ \mu\text{m}/8\ \mu\text{m}$)、ラインアンドスペースのピッチが $15\ \mu\text{m}$ ($L/S = 5\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 8\ \mu\text{m}/7\ \mu\text{m}$) の配線を形成して上述のマイグレーションの評価をした。なお、ラインアンドスペースのピッチが $15\ \mu\text{m}$ の場合、めっき UP の厚みを $10\ \mu\text{m}$ とした。その結果、実施例 17 のキャリア付銅箔を用いて $L/S = 8\ \mu\text{m}/12\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 10\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 12\ \mu\text{m}/8\ \mu\text{m}$ の配線を形成した場合、面内マイグレーション発生率はそれぞれ、 $1/100$ 、 $1/100$ 、 $2/100$ であった。また、実施例 18 のキャリア付銅箔を用いて $L/S = 8\ \mu\text{m}/12\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 10\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 12\ \mu\text{m}/8\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 5\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ 、 $L/S = 8\ \mu\text{m}/7\ \mu\text{m}$ の配線を形成した場合、面内マイグレーション発生率はそれぞれ $1/100$ 、 $1/100$ 、 $1/100$ 、 $0/100$ 、 $2/100$ であった。

10

【 0 1 0 3 】

< 測定条件 >

閾値：初期抵抗 60 % ダウン

測定時間：1000 h

電圧：60V

温度：85

相対湿度：85 % RH

20

【 0 1 0 4 】

【表 1 - 1】

	剝離層形成方法		極薄銅層形成方法		表面処理層形成方法		極薄銅層 厚み
	めっき槽	極間距離 (mm)	めっき槽	極間距離 (mm)	めっき槽	極間距離 (mm)	μm
比較例1	九十九式	50	九十九式	50	ドラム式	50	3
比較例2	九十九式	50	九十九式	50	九十九式	50	3
比較例3	九十九式	50	九十九式	50	九十九式	50	3
比較例4	九十九式	50	九十九式	50	ドラム式	50	5
比較例5	九十九式	50	九十九式	50	ドラム式	50	3
比較例6	九十九式	50	九十九式	50	ドラム式	50	3
比較例7	九十九式	50	九十九式	50	ドラム式	50	2
比較例8	九十九式	50	九十九式	50	—	—	1
実施例1	九十九式	50	ドラム式	10	ドラム式	50	5
実施例2	九十九式	50	ドラム式	10	ドラム式	50	3
実施例3	九十九式	50	ドラム式	10	ドラム式	50	3
実施例4	九十九式	50	ドラム式	10	ドラム式	50	2
実施例5	九十九式	50	ドラム式	10	—	—	1
実施例6	ドラム式	10	ドラム式	10	ドラム式	50	5
実施例7	ドラム式	10	ドラム式	10	ドラム式	50	3
実施例8	ドラム式	10	ドラム式	10	ドラム式	50	3
実施例9	ドラム式	10	ドラム式	10	ドラム式	50	2
実施例10	ドラム式	10	ドラム式	10	—	—	1
実施例11	ドラム式	10	ドラム式	10	ドラム式	10	5
実施例12	ドラム式	10	ドラム式	10	ドラム式	10	3
実施例13	ドラム式	10	ドラム式	10	ドラム式	10	3
実施例14	ドラム式	10	ドラム式	10	ドラム式	10	2
実施例15	ドラム式	10	ドラム式	10	—	—	1
実施例16	ドラム式	5	ドラム式	5	ドラム式	5	5
実施例17	ドラム式	5	ドラム式	5	ドラム式	5	3
実施例18	ドラム式	5	ドラム式	5	ドラム式	5	3
実施例19	ドラム式	5	ドラム式	5	ドラム式	5	2
実施例20	ドラム式	5	ドラム式	5	—	—	1
実施例21	九十九式	5	九十九式	5	九十九式	5	2

【 0 1 0 5 】

10

20

30

【表 1 - 2】

	厚みバラツキ (%)		触針式粗度 (μm)			標準偏差 (μm)		
	重量厚み	4探針法	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz
比較例1	7.63	17.4	0.23	1.83	1.57	0.025	0.064	0.042
比較例2	6.43	14.6	0.19	1.59	1.14	0.045	0.190	0.110
比較例3	7.22	16.1	0.20	1.50	1.05	0.060	0.230	0.160
比較例4	6.77	15.4	0.20	1.60	1.15	3.91E-16	0.060	0.039
比較例5	5.98	13.6	0.18	1.21	0.90	0.026	0.047	0.068
比較例6	5.44	12.7	0.12	0.89	0.56	0.013	0.032	0.021
比較例7	5.71	13.1	0.15	0.65	0.34	0.015	0.021	0.015
比較例8	5.32	12.1	0.11	0.55	0.29	0.009	0.015	0.013
実施例1	2.71	9.2	0.19	1.52	1.09	3.71E-16	0.057	0.037
実施例2	2.39	8.2	0.17	1.15	0.86	0.025	0.045	0.065
実施例3	2.18	7.6	0.11	0.85	0.53	0.012	0.030	0.020
実施例4	2.28	7.9	0.14	0.62	0.32	0.014	0.020	0.014
実施例5	2.13	7.3	0.10	0.52	0.28	0.009	0.014	0.012
実施例6	1.35	4.6	0.18	1.44	1.04	3.52E-16	0.054	0.035
実施例7	1.20	4.1	0.16	1.09	0.82	0.024	0.042	0.061
実施例8	1.09	3.8	0.11	0.80	0.51	0.012	0.029	0.019
実施例9	1.14	3.9	0.14	0.59	0.31	0.014	0.019	0.014
実施例10	1.06	3.6	0.10	0.50	0.26	0.008	0.014	0.012
実施例11	0.68	2.3	0.17	1.37	0.99	3.35E-16	0.052	0.033
実施例12	0.96	3.3	0.15	1.04	0.78	0.022	0.040	0.058
実施例13	0.87	3.0	0.10	0.76	0.48	0.011	0.027	0.018
実施例14	0.91	3.1	0.13	0.56	0.29	0.013	0.018	0.013
実施例15	0.85	2.9	0.09	0.47	0.25	0.008	0.013	0.011
実施例16	0.54	1.8	0.16	1.30	0.94	3.18E-16	0.049	0.031
実施例17	0.76	2.6	0.14	0.99	0.74	0.021	0.038	0.055
実施例18	0.70	2.4	0.10	0.72	0.46	0.011	0.026	0.017
実施例19	0.73	2.5	0.12	0.53	0.28	0.012	0.017	0.012
実施例20	0.68	2.3	0.09	0.45	0.24	0.007	0.012	0.011
実施例21	0.72	2.4	0.13	0.51	0.26	0.012	0.016	0.011

【 0 1 0 6 】

【表 1 - 3】

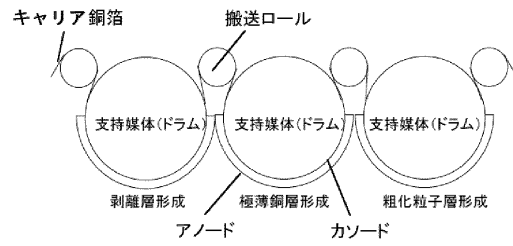
	面内マイ グレーション 発生率	エッチングファクター	
		エッチング ファクター の平均値	エッチングファ クターの標準 偏差
比較例1	56/100	3.1	1.7
比較例2	36/100	3.2	1.9
比較例3	55/100	3.2	2.1
比較例4	1/100	3.2	1.0
比較例5	2/100	3.6	0.9
比較例6	1/100	4.2	0.7
比較例7	1/100	4.5	0.7
比較例8	1/100	5.3	0.6
実施例1	1/100	3.5	0.8
実施例2	2/100	3.9	0.7
実施例3	1/100	4.5	0.5
実施例4	1/100	4.8	0.5
実施例5	1/100	5.6	0.4
実施例6	1/100	3.8	0.6
実施例7	2/100	4.2	0.5
実施例8	1/100	4.8	0.3
実施例9	1/100	5.1	0.3
実施例10	1/100	5.9	0.2
実施例11	1/100	4.1	0.4
実施例12	1/100	4.5	0.3
実施例13	1/100	5.1	0.1
実施例14	1/100	5.4	0.1
実施例15	1/100	6.2	0.1
実施例16	1/100	4.2	0.3
実施例17	0/100	4.6	0.2
実施例18	0/100	5.2	0.05
実施例19	1/100	5.5	0.06
実施例20	0/100	6.3	0.04
実施例21	1/100	5.6	0.07

10

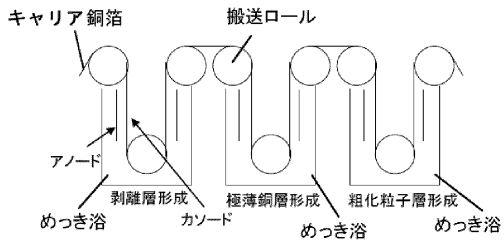
20

30

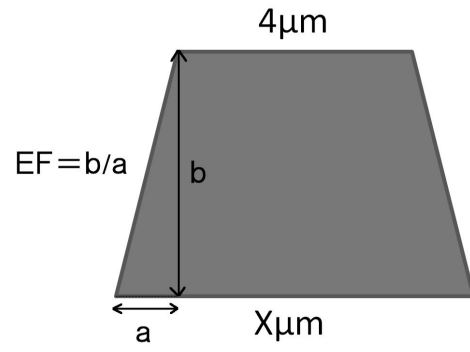
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 坂口 和彦

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X日鉱日石金属株式会社日立事業所銅箔製造部内

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開2007-007937(JP,A)
特開2010-006071(JP,A)
特開2002-161394(JP,A)
特開2000-309898(JP,A)
特開2010-242129(JP,A)
特開2008-285751(JP,A)
特開2012-172198(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0216855(US,A1)
特開2007-146289(JP,A)
特開2002-280689(JP,A)
特開平04-036489(JP,A)
特開2012-022939(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0015206(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 7/06