

○

(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



(10) 国際公開番号

W O 2017/141799 A 1

(43) 国際公開日  
2017年8月24日 (24.08.2017)

W I P O | P C T

- (51) 国際特許分類 :  
C23F 1/18 (2006.01) H01L 21/308 (2006.01)  
H01L 21/306 (2006.01) H05K3/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2017/004653
- (22) 国際出願日 : 2017年2月8日 (08.02.2017)
- (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 2016-030276 2016年2月19日 (19.02.2016) JP  
特願 2017-01 1841 2017年1月26日 (26.01.2017) JP (84)
- (71) 出願人 : メック株式会社 (MEC COMPANY LTD.)  
[JP/JP]; 〒6600822 兵庫県尼崎市杭瀬南新町三丁目4番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者 : 松本 啓佑 (MATSUMOTO, Keisuke); 〒6600822 兵庫県尼崎市杭瀬南新町三丁目4番1号 メック株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人 : 新宅 将人, 外 (SHINTAKU, Masato et al); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5-7 東亞ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可旨): 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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旨): 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).

添付公開書類 :

- 國際調査報告 (条約第21条(3))



W 2017/141799 A1

(54) Title: MICROETCHANT FOR COPPER AND METHOD FOR PRODUCING WIRING BOARD

(54) 発明の名称 : 銅のマイクロエッチング剤および配線基板の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a microetchant which forms roughened shapes less affected by differences in the crystallinity of the copper and with which roughened shapes excellent in terms of adhesiveness, etc. can be formed on either electrolytic copper or rolled copper; and a process for producing a wiring board which includes a step in which a copper surface is roughened using the microetchant. The microetchant for copper of the present invention is an acidic aqueous solution containing an inorganic acid, a source of cupric ions, a source of halide ions, and a polymer. The polymer has a functional group containing a nitrogen atom. It is preferable that the microetchant contain a source of sulfate ions.

(57) 要約 : 銅の結晶性の相違に起因する粗化形状の差が小さく、電解銅および圧延銅のいずれに対しても、樹脂等との密着性に優れた粗化形状を形成可能なマイクロエッチング剤、および当該マイクロエッチング剤を用いて銅表面を粗化する工程を有する配線基板の製造方法を提供する。本発明の銅のマイクロエッチング剤は、無機酸、第二銅イオン源、ハロゲン化物イオン源、およびポリマーを含む酸性水溶液である。ポリマーは、窒素原子を含む官能基を有する。マイクロエッチング剤は硫酸イオン源を含むものが好ましい。

## 明 細 書

### 発明の名称 :

### 銅のマイクロエッチング剤および配線基板の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、銅のマイクロエッチングおよび配線基板の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 一般的な多層配線板は、銅や銅合金等からなる導電層を有する内層基板が、プリプレダを挟んで他の内層基板や銅箔等と積層プレスされて製造されている。導電層間は、孔壁が銅メツキされたスルーホールとよばれる貫通孔により、電気的に接続されている。導電層とプリプレダ等の樹脂やはんだとの接着性を高めるために、マイクロエッチング剤(粗化剤)により導電層の表面に微細な凹凸形状を形成する方法が用いられている。金属表面にマイクロエッチング剤を接触させると、金属の結晶粒の結晶方位によるエッチングレートの相違や、金属の結晶粒と結晶粒界部分とのエッチングレートの相違等に起因して、凹凸形状が形成され、表面が粗化される。

[0003] 銅または銅合金のマイクロエッチング剤としては、有機酸系マイクロエッチング剤(特許文献1参照)、硫酸-過酸化水素系マイクロエッチング剤(特許文献2参照)、塩酸系マイクロエッチング剤(特許文献3参照)等が知られている。これらのマイクロエッチング剤には、粗化形状やエッチング速度の調整等を目的として、ハロゲン、ポリマー、腐食防止剤、界面活性剤等が添加されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1 :特開平9\_41163号公報

特許文献2 :特開2002\_47583号公報

特許文献3 :W O 2007 / 024312号パンフレット

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

- [0005] プリント配線板の導電層としては、主に圧延銅箔および電解銅箔が用いられている。図1Aおよび図1Bに示すように、圧延銅と電解銅は表面の微視的形状が異なっている。また、両者の結晶特性は大きく相違する。そのため、銅箔の種類が異なると、エッチング処理によって表面に形成される粗化形状が異なる場合がある。特に、圧延銅箔は結晶粒が大きく結晶面方位の均一性が高いため、凹凸形状が形成され難い傾向がある。そのため、従来のマイクロエッチング剤では、電解銅箔の表面に樹脂との密着性に優れる粗化形状を面内に均一に形成できるものの、圧延銅箔に対しては、適切な粗化形状が形成されない場合や粗化ムラを生じる場合があった。このような場合、銅箔の種類に応じて使用するマイクロエッチング剤を変更する必要があり、工程管理が煩雑になる等の問題を生じる。
- [0006] 上記に鑑み、本発明は、銅の結晶性の相違に起因する粗化形状の差が小さく、電解銅および圧延銅のいずれに対しても、樹脂等との密着性に優れた粗化形状を形成可能なマイクロエッチング剤の提供を目的とする。

## 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、銅の表面粗化に用いられる、銅のマイクロエッチング剤に関する。なお、本明細書における「銅」は、銅および銅合金を含む。また、「銅層」は、銅配線パターン層も含む。マイクロエッチング剤は、無機酸、第二銅イオン源、ハロゲン化物イオン源、硫酸イオン源、およびポリマーを含む酸性水溶液である。マイクロエッチング剤に含まれるポリマーは、側鎖にアミノ基または第四級アンモニウム基を含む重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーであり、好ましくはカチオン性である。
- [0008] さらに、本発明は、銅層を含む配線基板を製造する配線基板の製造方法に関する。配線基板の製造方法は、銅層の表面に上記マイクロエッチング剤を接触させて銅層の表面を粗化する工程（粗化処理工程）を有する。粗化処理工程においては、マイクロエッチング剤の組成を所定範囲に保つために、マイクロエッチング剤に補給液が添加されることが好ましい。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、圧延銅に対しても、樹脂等との密着性に優れる粗化形状を均一に形成できる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1A] エッチング処理を行っていない圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図1B] エッチング処理を行っていない電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図2A] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図2B] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図3A] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図3B] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図4] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図5] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図6] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図7] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図8] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図9] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図10] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図11] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図12A] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図12B] 実施例のマイクロエッチング剤により粗化処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図13A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図13B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図14A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図14B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図15A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図15B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図16] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図17] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図18] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図19A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図19B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図20A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図20B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図21A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図21B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図22A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図22B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図23A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図23B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図24A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図24B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図25A] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された圧延銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

[図25B] 比較例のマイクロエッチング剤により処理された電解銅表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。

## 発明を実施するための形態

[0011] [マイクロエッチング剤の組成]

本発明のマイクロエッチング剤は、銅の表面に粗化形状を形成するために用いられる。マイクロエッチング剤は、無機酸、第二銅イオン源、ハロゲン化物イオン源、硫酸イオン源およびポリマーを含む酸性水溶液である。以下、本発明のマイクロエッチング剤に含まれる各成分について説明する。

[0012] < 第二銅イオン >

第二銅イオン源は水溶液中で第二銅イオンを生成するものである。第二銅イオンは、銅を酸化するための酸化剤として作用する。第二銅イオン源としては、塩化第二銅、臭化第二銅等のハロゲン化銅；硫酸第二銅、硝酸第二銅等の無機酸塩；ヨウ酸第二銅、酢酸第二銅等の有機酸塩；水酸化第二銅；酸化第二銅等が挙げられる。ハロゲン化第二銅は水溶液中で第二銅イオンとハロゲン化物イオンを生成するため、ハロゲン化物イオン源と第二銅イオン源の両方の作用を有するものとして使用できる。硫酸第二銅は水溶液中で第二銅イオンと硫酸イオンおよび硫酸水素イオンを生成するため、硫酸イオン源と第二銅イオン源の両方の作用を有するものとして使用できる。第二銅イオン源は、2種以上を併用してもよい。

[0013] 第二銅イオン源の濃度を高めることにより、エッチング速度が適正に維持されるとともに、圧延銅のように銅の結晶粒が大きく結晶面方位の均一が高い銅層に対しても、表面全体に均一な粗化形状を形成できる。第二銅イオン源のモル濃度は、0.05モル/L以上が好ましい。なお、第二銅イオン源のモル濃度は、第二銅イオン源に含まれる銅原子のモル濃度であり、エッチング剤中の第二銅イオンの濃度に等しい。過度のエッチングを抑制するとともに、エッチングの進行に伴つて銅イオン濃度が上昇した際の銅イオンの溶解性を維持する観点から、第二銅イオン源のモル濃度は、3モル/L以下が好ましい。第二銅イオン源のモル濃度は、0.1～2モル/Lがより好ましく、0.3～1.5モル/Lがさらに好ましい。

[0014] < 無機酸 >

酸は、第二銅イオンによって酸化された銅を水溶液中に溶解させる機能を有すると共に、pH調整の機能も有する。マイクロエッチング剤のpHを低

くすることにより、酸化された銅の溶解性が高められるとともに、エツチングの進行に伴って液中の銅イオン濃度が上昇した際の他の成分の析出が抑制される傾向がある。マイクロエッチング剤のpHを低く保つ観点から、酸として無機酸が用いられる。無機酸としては、塩酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸、硫酸、硝酸等の強酸が好ましい。ハロゲン化水素酸は、ハロゲン化物イオン源と酸の両方の作用を有するものとして使用できる。硫酸は、硫酸イオン源と酸の両方の作用を有するものとして使用できる。そのため、本発明のマイクロエッチング剤は、無機酸として硫酸および/またはハロゲン化水素酸を含むことが好ましい。ハロゲン化水素酸の中でも、塩酸 塩化水素水溶液)が好ましい。

[0015] 酸は、2種以上を併用してもよく、無機酸に加えて有機酸を用いてもよい。第二銅イオン濃度が上昇した場合における他の成分の析出を抑制し、エッチング剤の安定性を高める観点から、マイクロエッチング剤のpHは、3以下が好ましく、2以下がさらに好ましい。マイクロエッチング剤の無機酸の濃度は、pHが上記範囲となるように調整することが好ましい。

[0016] <ハロゲン化物イオン>

ハロゲン化物イオン源は水溶液中でハロゲン化物イオンを生成するものである。ハロゲン化物イオンは、銅の溶解を補助し、密着性に優れた銅層表面を形成する機能を有する。ハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等を例示できる。中でも、密着性に優れた粗化形状を均一に形成する観点から、塩化物イオンが好ましい。ハロゲン化物イオンは2種以上が含まれていてもよい。

[0017] ハロゲン化物イオン源としては、塩酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸;塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化銅、臭化銅、塩化亜鉛、塩化鉄、臭化錫等の金属塩等が挙げられる。ハロゲン化物イオン源は2種以上を併用してもよい。前述のように、ハロゲン化水素酸はハロゲン化物イオン源と酸の両方の作用を有し、ハロゲン化銅はハロゲン化物イオン源と第二銅イオン源の両

方の作用を有する。

- [0018] 銅層の表面への粗化形状の形成を促進する観点から、マイクロエッティング剤中のハロゲン化物イオンの濃度、すなわちエッティング剤中で電離したハロゲン化物イオンの濃度は、0.01モル/L以上が好ましく、0.05モル/L以上がより好ましく、0.1モル/L以上がさらに好ましい。ハロゲン化物イオン濃度の上限は特に制限されないが、溶解性の観点から、4モル/L以下が好ましく、2モル/L以下がより好ましい。
- [0019] 第二銅イオン源のモル濃度は、ハロゲン化物イオン源のモル濃度の0.2倍以上が好ましく、0.3倍以上がより好ましく、0.5倍以上がさらに好ましい。第二銅イオンとハロゲンの濃度比を調整することにより、電解銅および圧延銅の両方に対して、樹脂等との密着性に優れた均一な粗化形状が形成されやすくなる傾向がある。均一な粗化形状の形成と溶解性とを両立する観点から、第二銅イオン源のモル濃度は、ハロゲン化物イオン源のモル濃度の10倍以下が好ましく、7倍以下がより好ましく、5倍以下がさらに好ましい。

[0020] <硫酸イオン源>

硫酸イオン源は、水溶液中で硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) および/または硫酸水素イオン ( $\text{HSO}_4^-$ ) を生成するものである。硫酸イオン源としては、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸第二銅、硫酸第二鉄、硫酸アンモニウム等の硫酸塩や、硫酸、硫酸水素ナトリウム等が挙げられる。前述のように、硫酸第二銅は硫酸イオン源と第二銅イオン源の両方の作用を有し、硫酸は硫酸イオン源と酸の両方の作用を有する。

- [0021] マイクロエッティング剤中に、第二銅イオン、ハロゲン化物イオン、およびポリマーに加えて、硫酸イオンや硫酸水素イオンが存在することにより、銅の表面に、樹脂等との密着性に適した細かい形状の凹凸が形成されやすくなる傾向がある。また、硫酸イオンおよび硫酸水素イオンの存在により、液中のpHを低く保ち水溶液の安定性を高めることができる。硫酸イオン源の濃度、すなわちマイクロエッティング剤中の硫酸イオン濃度と硫酸水素イオン濃

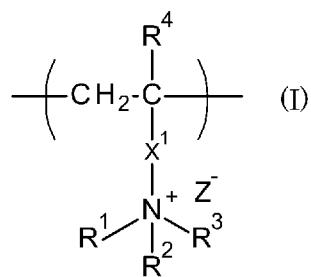
度の合計は、0.02モル/L以上が好ましい。硫酸イオン源の濃度は、0.05～5モル/Lがより好ましく、0.1～3モル/Lがさらに好ましい。

[0022] <ポリマー>

本発明のマイクロエッティング剤は、側鎖にアミノ基または第四級アンモニウム基を有する重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーを含有する。ポリマーは、ハロゲン化物イオンと共に、密着性に優れた粗化形状を形成する作用を有する。マイクロエッティング剤中にハロゲン化物イオンと側鎖にアミノ基または第四級アンモニウム基を有するポリマーとが共存することにより、圧延銅の表面に、細かい凹凸を均一に形成できる。均一な粗化形状を形成する観点から、ポリマーの重量平均分子量は2000以上が好ましく、5000以上がより好ましい。水溶性の観点から、ポリマーの重量平均分子量は、500万以下が好ましく、200万以下がより好ましい。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)分析によりポリエチレングリコール換算で得られる値である。

[0023] 側鎖に第四級アンモニウム基を有するポリマーとしては、例えば下記式(I)で表される繰り返し単位を有するポリマーが挙げられる。

[0024] [化1]



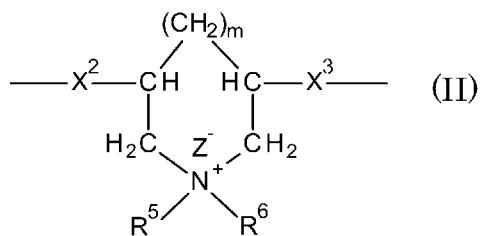
[0025] 式(I)において、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい鎖状または環状の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成してもよい。R<sup>4</sup>は水素原子またはメチル基であり、X<sup>1</sup>は単結合または2価の連結基であり、Z<sup>-</sup>は対アニオンである。

[0026] 式(I)で表される繰り返し単位を有するポリマーの具体例としては、第

四級アンモニウム塩型スチレン重合体、第四級アンモニウム塩型アミノアルキル(メタ)アクリレート重合体等が挙げられる。

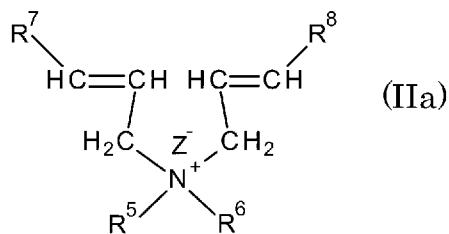
[0027] 側鎖に第四級アンモニウム基を有するポリマーは、下記式（Ⅱ）で表されるように、主鎖の炭素原子と側鎖の第四級アンモニウム基が環状構造を形成している繰り返し単位を有するものでもよい。

[0028] [化2]



[0029] 上記式 (II)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は置換基を有していてもよい鎖状または環状の炭化水素基であり、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。mは0～2の整数である。X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基である。式 (II) の繰り返し単位を有するポリマーの具体例としては、式 (IIa) で表されるジアリルジアルキルアンモニウム塩の重合により得られる第四級アンモニウム塩型ジアリルアミン重合体が挙げられる。

[0030] [化3]

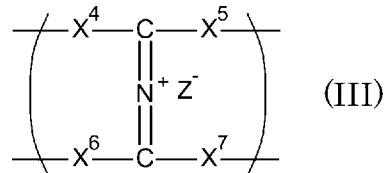


[0031] 上記式 (I-1a)において、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基であり、水素原子であることが好ましい。

[0032] 側鎖の第四級アンモニウム基は、窒素原子と炭素原子の間に二重結合を有していてもよく、環の構成原子として第四級アンモニウム基の窒素原子が含

まれていてもよい。また、下記式 (III) で表される繰り返し単位の様に、第四級アンモニウム基により、2本のポリマー鎖が架橋されていてもよい。

[0033] [化4]

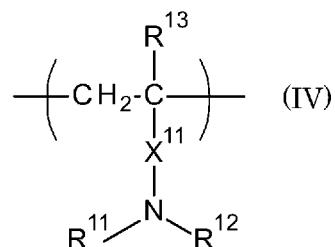


[0034] 上記式 (III)において、 $X^4 \sim X^7$ は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基である。

[0035] 第四級アンモニウム塩の対アニオン $Z^-$ としては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{IO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ が挙げられる。 $X^4 \sim X^7$ が二価の連結基である場合、その具体例としては、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CONH}-\text{R}-$ 基、 $-\text{COO}-\text{R}-$ 基（ただし、Rは単結合、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、または炭素数2～10のエーテル基（アルキルオキシアルキル基）である）等が挙げられる。

[0036] 側鎖にアミノ基を有するポリマーとしては、例えば下記式 (IV) で表される繰り返し単位を有するポリマーが挙げられる。

[0037] [化5]

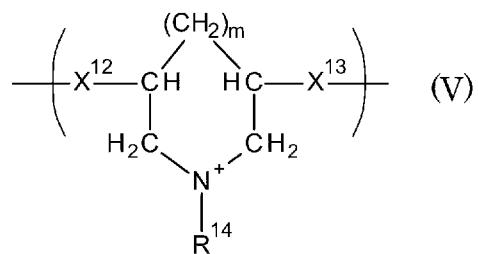


[0038] 式 (IV)において、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基であり、 $R^{11}$ と $R^{12}$ が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。 $R^{13}$ は水素原子またはメチル基であり、 $X^{11}$ は単結合または2価の連結基である。アミノ基は

第一級、第二級および第三級のいずれでもよく、アンモニウム塩を形成してもよい。アンモニウム塩の対アニオンとしては、第四級アンモニウム塩の対アニオン $Z^-$ として前述したものが挙げられる。

[0039] 側鎖にアミノ基を有するポリマーは、下記式(V)で表されるように、主鎖の炭素原子と側鎖のアミノ基が環状構造を形成している繰り返し単位を有するものでもよい。

[0040] [化6]



[0041] 上記式(V)において、R<sup>14</sup>は、水素原子、または置換基を有していてもよい鎖状もしくは環状の炭化水素基である。 $m$ は0～2の整数である。 $X^{12}$ および $X^{13}$ は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基である。式(V)の繰り返し単位を有するポリマーの具体例としては、ジアリルアミンまたはジアリルアミン塩の重合により得られるジアリルアミン重合体が挙げられる。

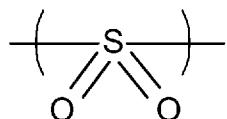
[0042] 上記式(I V)および式(V)における $X^1$ ～ $X^{13}$ が二価の連結基である場合、その具体例としては、 $X^1$ ～ $X^7$ の具体例として前述したものが挙げられる。

[0043] 側鎖にアミノ基または第四級アンモニウム基を含むポリマーは、共重合体でもよい。ポリマーが共重合体である場合、共重合体は、アミノ基または第四級アンモニウム基を含む繰り返し単位とアミノ基および第四級アンモニウム基のいずれも含まない繰り返し単位を含んでいてもよい。共重合体における繰り返し単位の並びは特に限定されず、交互共重合体、プロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。共重合体がプロック共重合体またはランダム共重合体である場合、ポリマー全体のモノマー単位に対するアミノ基または第四級アンモニウム基を含む繰り返し単位の割合は、20モル%以

上が好ましく、30モル%以上がより好ましく、40モル%以上がさらに好ましい。

[0044] 共重合体に含まれるアミノ基および第四級アンモニウム基のいずれも含まない繰り返し単位としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸アミノアルキル、スチレン誘導体、二酸化硫黄等に由来する構造が挙げられる。上記一般式(I I)で表される第四級アンモニウム塩型ジアリルアミンに由来する構造を有するポリマー、および上記一般式(I V)で表されるジアリルアミンに由来する構造を有するポリマーは、共重合体の繰り返し単位として、下記式で表される二酸化硫黄に由来する構造単位を有することが好ましい。

[0045] [化7]



[0046] ポリマーは、側鎖にアミノ基と第四級アンモニウム基の両方を有していてもよい。また、ポリマーは2種以上を併用してもよく、側鎖にアミノ基を有するポリマーと側鎖に第四級アンモニウム基を有するポリマーとを併用してもよい。

[0047] マイクロエッティング剤中の前記ポリマーの濃度は、密着性に優れた銅層表面を形成する観点から、0.002～2g/Lが好ましく、0.005～1g/Lがより好ましく、0.008～0.5g/Lがさらに好ましく、0.01～0.2g/Lが特に好ましい。マイクロエッティング剤中の第二銅イオンの含有量は、前記ポリマーに対して、重量比で50～20000倍が好ましく、100～10000倍がより好ましく、200～6000倍がさらに好ましい。

[0048] <他の添加剤>

本発明のマイクロエッティング剤は、上記の各成分をイオン交換水等に溶解させることにより調製できる。マイクロエッティング剤には、上記以外の成分

が含まれていてもよい。例えば、消泡剤としてのノニオン性界面活性剤や、銅の溶解安定性を向上させるためにピリジン等の錯化剤を添加してもよい。その他、必要に応じて種々の添加剤を添加してもよい。これらの添加剤を添加する場合、マイクロエッチング剤中の添加剤の濃度は、0.0001～20重量%程度が好ましい。

[0049] マイクロエッチング剤中に過酸化水素が含まれていると、過酸化水素の酸化力による銅の溶解が進行するため、圧延銅のように銅の結晶粒が大きく結晶面方位の均一が高い銅層に対する粗化形状の形成が妨げられる場合がある。また、過酸化水素を含まないことにより、溶液の濃度管理や廃液処理を簡素化できるとの利点もある。そのため、マイクロエッチング剤中の過酸化水素濃度は0であることが最も好ましい。一方、原料中に含まれる微量の過酸化水素の混入等は許容できる。マイクロエッチング剤の過酸化水素濃度は、0.1重量%以下が好ましく、0.01重量%以下がより好ましい。

[0050] [マイクロエッチング剤の用途]

上記のマイクロエッチング剤は銅層表面の粗化に広く使用することができる。処理された銅層の表面には微細な凹凸が均一に形成されており、プリプレグ、めっきレジスト、エッチングレジスト、ソルダーレジスト、電着レジスト、カバーレイ等の樹脂との密着性が良好である。また、はんだ付け性にも優れた表面であるため、ピングリッドアレイ（P G A）用やボールグリッドアレイ（B G A）用を含む種々の配線基板の製造に特に有用である。さらにリードフレームの表面処理にも有用である。

[0051] 本発明のマイクロエッチング剤は、銅の結晶性の相違に起因する粗化形状の差が小さく、電解銅および圧延銅のいずれに対しても、樹脂等との密着性に優れた粗化形状を形成できる。そのため、処理対象の銅箔が異なる場合でも、エッチング剤を交換する必要がなく、同一のエッチング剤を繰り返して使用できる。

[0052] [配線基板の製造方法]

配線基板の製造においては、銅層の表面に、上述のマイクロエッチング剤

を接触させることにより、銅の表面が粗化される。銅層を複数層含む配線基板を製造する場合は、複数の銅層のうち一層だけを上記のマイクロエッチング剤で処理してもよく、二層以上の銅層を上記のマイクロエッチング剤で処理してもよい。従来のマイクロエッチング剤は主に電解銅箔の表面粗化に用いられるのに対して、上述のマイクロエッチング剤は、電解銅および圧延銅のいずれに対しても表面に均一な粗化形状を形成できる。そのため、本発明のマイクロエッチング剤は、被処理面（マイクロエッチング剤と接触させる面）の表面が圧延銅からなる銅層の粗化にも好適に使用できる。

[0053] 粗化処理において、銅層の表面にマイクロエッチング剤を接触させる方法は特に限定されないが、例えば処理対象の銅層表面にマイクロエッチング剤をスプレーする方法や、処理対象の銅層をマイクロエッチング剤中に浸漬する方法等があげられる。スプレーする場合は、マイクロエッチング剤の温度を10～40°Cとし、スプレー圧0.03～0.3MPaで5～120秒間の条件でエッチングすることが好ましい。浸漬する場合は、マイクロエッチング剤の温度を10～40°Cとし、5～120秒間の条件でエッチングすることが好ましい。なお、浸漬する場合には、銅のエッチングによってマイクロエッチング剤中に生成した第一銅イオンを第二銅イオンに酸化するために、バブリング等によりマイクロエッチング剤中に空気の吹き込みを行うことが好ましい。マイクロエッチング剤が過酸化水素を実質的に含まない場合は、使用後の廃液処理が容易であり、例えば中和、高分子凝集剤等を利用する一般的な簡便な方法で処理できる。

[0054] 粗化処理におけるエッチング量は特に限定されないが、銅の結晶性に関わらず均一な凹凸形状を形成する観点から、0.05μm以上が好ましく、0.1μm以上がより好ましい。エッチング量が過度に大きいと、銅層が完全にエッチングされることによる断線や、配線断面積の低下による抵抗の増大等の不具合が生じる場合がある。そのため、エッチング量は5斗m以下が好ましく、3斗m以下がより好ましい。なお、「エッチング量」とは、深さ方向の平均エッチング量（溶解量）を指し、マイクロエッチング剤により溶解

した銅の重量、比重及び銅表面の前面投影面積から算出される。

- [0055] 粗化処理工程後には、生成したスマットを除去するために、粗化した銅層の表面を酸性水溶液で洗浄することが好ましい。洗浄に使用する酸性水溶液としては、塩酸、硫酸水溶液、硝酸水溶液等が使用できる。粗化形状への影響が少なく、スマットの除去性も高いことから塩酸が好ましい。スマットの除去性の観点から、酸性水溶液の酸濃度は、0.3～35重量%が好ましく、1～10重量%がより好ましい。洗浄方法は特に限定されず、粗化した銅層表面に酸性水溶液をスプレーする方法や、粗化した銅層を酸性水溶液中に浸漬する方法等があげられる。スプレーする場合は、酸性水溶液の温度を15～35°Cとし、スプレー圧0.03～0.3 MPaで3～30秒間の条件で洗浄することが好ましい。浸漬する場合は、酸性水溶液の温度を15～35°Cとし、3～30秒間の条件で洗浄することが好ましい。
- [0056] マイクロエッチング剤を連続使用する場合、補給液を添加しながら粗化処理を実施することが好ましい。補給液を添加しながら粗化処理を行うことにより、処理中のマイクロエッチング剤中の各成分の濃度を適正に維持できる。補給液は、無機酸、第二銅イオン源、ハロゲン化物イオン源、硫酸イオン源および前記ポリマーを含む水溶液である。補給液の添加量や補給液の添加のタイミングは、各成分の濃度管理幅等に応じて適宜設定できる。補給液中の各成分は、上述のマイクロエッチング剤に含まれる成分と同様である。補給液中の各成分の濃度は、処理に用いるマイクロエッチング剤の初期濃度等に応じて適宜調整される。
- [0057] マイクロエッチング剤による処理の後、樹脂との密着性をさらに向上させるために、アゾール類の水溶液やアルコール溶液で処理してもよい。また、マイクロエッチング剤による処理の後、ブラウンオキサイド処理やブラックオキサイド処理とよばれる酸化処理を行ってもよい。

## 実施例

- [0058] 次に、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定して解釈されるものではない。

## [0059] &lt;マイクロエッティング剤による処理&gt;

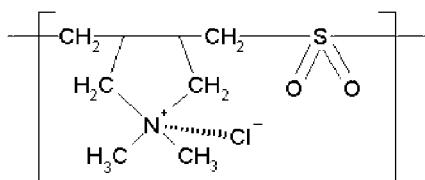
試験基板として、圧延銅箔（JX金属製 HA 箔）を有する基材を用意した。これらの基板のそれぞれに、表 1 に示す各マイクロエッティング剤（25 ℃）を用いて、スプレー圧 0.1 MPa の条件で上記試験基板の銅箔上にスプレーし、銅のエッティング量が 0.5 μm となるようにエッティング時間を調整してエッティングした。次いで、水洗を行い、温度 25 ℃ の塩酸・塩化水素濃度：3.5 重量 %）にエッティング処理面を 15 秒間浸漬した。その後、水洗を行い、乾燥させた。

[0060] また、試験基板として、厚み 3.5 μm の電解銅箔を絶縁基材の両面に張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板（日立化成社製、製品名：MCL-E-67、10 cm × 10 cm、厚み 0.2 mm）に 18 μm の銅めつきを行った試験基板を用い、実施例 1, 11 および比較例 3, 4 のエッティング剤を用いて、上記と同様にエッティング、酸洗浄、水洗および乾燥を実施した。

[0061] 表 1 に示すポリマー A～E の詳細は下記の通りである。これらのポリマーは、エッティング剤中のポリマー濃度が表 1 に示す配合量となるように用いた。表 1 に示す各エッティング剤の配合成分の残部はイオン交換水である。

[0062] ポリマー A：以下の繰り返し単位を有するジアリルジアルキルアンモニウム（第四級アンモニウム）塩酸塩・二酸化硫黄交互共重合体（重量平均分子量約 5000）

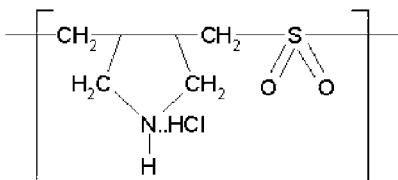
[0063] [化 8]



[0064] ポリマー B：以下の繰り返し単位を有するジアリルアミン（第二級アミン）塩酸塩・二酸化硫黄交互共重合体（重量平均分子量約 5000）

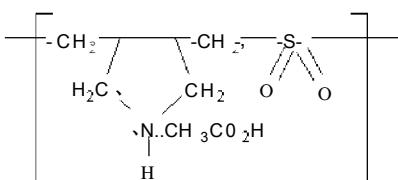
[0065]

[化9]



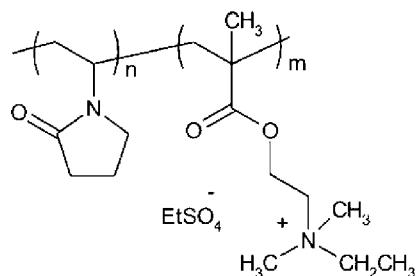
[0066] ポリマーC：以下の繰り返し単位を有するジアリルアミン（第二級アミン）酢酸塩・二酸化硫黄交互共重合体（重量平均分子量約5000）

[0067] [化10]



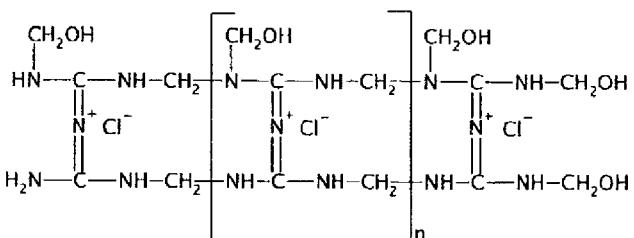
[0068] ポリマーD：以下の構造を有するビニルピロリドン・N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミドジエチル硫酸塩ランダム共重合体（重量平均分子量約80万）

[0069] [化11]



[0070] ポリマーE：以下の構造を有するジシアソニアミド・ホルムアルデヒト縮重合体

[0071] [化12]



[0072] <走査型電子顕微鏡観察による粗化の均一性評価>

上記処理後の試験基板の銅層の表面を、走査型電子顕微鏡（S E M）（型式 J S M - 7 0 0 0 F、日本電子社製）で観察した。S E M観察像を図2～17に示す。各実施例・比較例とS E M観察像の対応を表1に示す。表1では、下記の基準による圧延銅表面の粗化形状の評点も合せて示している。なお、図1Aおよび図1Bは、それぞれ、エッチング処理前の圧延銅および電解銅のS E M観察像である。

[0073] <評価基準>

- 1 : 表面に凹凸が形成されていないもの
- 2 : 表面に凹凸が形成されているが粗化されていないもの
- 3 : 表面に凹凸が形成され粗化されているが、凹凸が大きく粗化ムラがあるもの
- 4 : 表面全体に微細な凹凸が形成されているもの
- 5 : 表面全体に微細な凹凸が形成され、面内の均一性が高いもの

[0074]

[表1]

[0075] 有機酸系のマイクロエッチング剤を用いた比較例2では、電解銅の表面には均一な粗化形状が形成されていたが（図14B）、圧延銅の表面は粗面化されていなかった（図14A）。硫酸—過酸化水素系のマイクロエッチング剤を用いた比較例3においても、電解銅の表面には均一な粗化形状が形成されていたが（図15B）、圧延銅の表面は粗面化されていなかった（図15A）。

[0076] これに対して、塩酸、硫酸銅およびポリマーを含むマイクロエッチング剤を用いた実施例1では、圧延銅（図2A）および電解銅（図2B）のいずれの表面にも、樹脂との密着性に優れる均一な粗化形状が形成されていた。実施例2においても、圧延銅（図3A）および電解銅（図3B）の両者の表面に、樹脂との密着性に優れる均一な粗化形状が形成されていた。塩酸、硫酸銅、ポリマーの配合量を変化させた実施例3～6においても、圧延銅の表面に、均一な粗化形状が形成されていた。硫酸、硫酸銅、塩化銅およびポリマーを含むマイクロエッチング剤を用いた実施例11においても、実施例12と同様に、圧延銅（図12A）および電解銅（図12B）の両方の表面に均一な粗化形状が形成されていた。

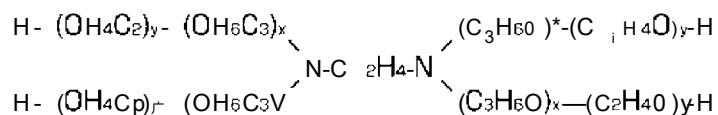
[0077] ポリマーの種類を変更した実施例7～10においても、圧延銅の表面に均一な粗化形状が形成されていた（図8～11）。一方、ポリマーを含まない比較例1では、圧延銅の表面に粗化ムラがみられ、粗化形状が不均一であつた（図13A）。比較例4および比較例5では、実施例1～6、11と同一のポリマーAを添加したマイクロエッチング剤を用いたが、圧延銅の表面が粗面化されていなかった（図16および図17）。

[0078] [ポリマー種を変更した比較例]

表2に示す組成のエッチング剤を用いて、圧延銅箔を有する試験基板および電解銅箔を有する試験基板のエッチング処理を実施し、走査型電子顕微鏡観察により粗化の均一性を評価した。SEM観察像を図18～25に示す。これらの比較例とSEM観察像の対応を表2に示す。表2に示すポリマーF～Iの詳細は下記の通りである。

[0079] ポリマーF：ポリ(オキシエチレンオキシプロピレン(5E. O.、5P.O.))グリコールモノエーテル(数平均分子量約510)  
 ポリマーG：ポリエチレンイミン(重量平均分子量70000)  
 ポリマーH：ポリエチレンイミン(重量平均分子量300)  
 ポリマーI：下記式で表されるエチレンジアミンのポリオキシエチレン-  
 ポリオキシプロピレンブロックポリマー付加物

[0080] [化13]



[0081] [表2]

	配合		圧延銅エッティング		電解銅 エッティング SEM像
	成分名	配合量 (g/L)	評点	SEM像	
比較例6	35%塩酸	63	1	図18	図18
	硫酸第二銅五水和物	138			
	ポリマーF	0.200			
比較例7	35%塩酸	63	3	図19A	図19B
	硫酸第二銅五水和物	138			
	ポリマーG	0.010			
比較例8	35%塩酸	63	3	図20A	図20B
	硫酸第二銅五水和物	138			
	ポリマーG	0.050			
比較例9	35%塩酸	63	2	図21A	図21B
	硫酸第二銅五水和物	138			
	ポリマーG	0.200			
比較例10	35%塩酸	63	2	図22A	図22B
	硫酸第二銅五水和物	138			
	ポリマーH	0.010			
比較例11	35%塩酸	63	1	図23A	図23B
	硫酸第二銅五水和物	138			
	ポリマーH	0.050			
比較例12	35%塩酸	63	2	図24A	図24B
	硫酸第二銅五水和物	138			
	ポリマーI	0.010			
比較例13	62.5%硫酸	47	1	図25A	図25B
	硫酸第二銅五水和物	63			
	ポリマーI	0.500			

[0082] ポリマーとして、アミノ基および第四級アンモニウム基のいずれも有していないノニオン性界面活性剤を含むエッティング液が用いられた比較例6では圧延銅の表面に粗化形状が形成されていなかった(図18)。

- [0083] 高分子量のポリエチレンイミン（主鎖にカチオン性のアミノ基を有するポリマー）を含むエッティング剤用いた比較例7および比較例8では、圧延銅の表面が粗化されていたが、凹凸が大きく粗化ムラが見られた（図19Aおよび図20A）。ポリマー濃度を0.2g/Lに高めた比較例9では、表面に凹凸が形成されていたが、粗面化されていなかった（図21A）。
- [0084] 低分子量のポリエチレンイミンを含むエッティング剤用いた比較例10～12では、いずれのポリマー濃度においても、圧延銅の表面に十分な粗化形状が形成されず（図22Aおよび23A）、電解銅の表面にも十分な粗化形状が形成されていなかった（図22Bおよび23B）。これらの結果から、アミノ基を有するポリマーを用いた場合でも、側鎖にアミノ基を有していない場合は、圧延銅の表面に樹脂との密着性に優れる粗化形状を形成できないことが分かる。
- [0085] ポリマーとして、主鎖に第三級アミノ基を有するノニオニン性の界面活性剤を含むエッティング剤が用いられた比較例12および比較例13では、圧延銅の表面に粗化形状が形成されず（図24Aおよび図25A）、電解銅の表面にも粗化形状が形成されていなかった（図24Bおよび図25B）。
- [0086] 以上の結果から、無機酸、第二銅イオン、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、および側鎖に第四級アンモニウム基またはアミノ基を有するポリマーを含む水溶液が、特異的に、電解銅のみならず圧延銅の表面に微細な凹凸を均一に形成できることが分かる。

## 請求の範囲

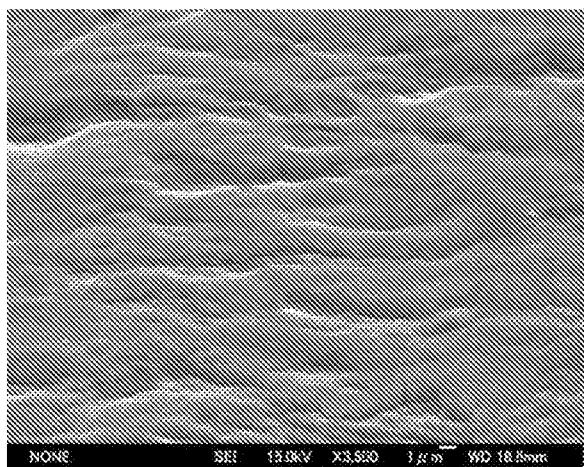
- [請求項1] 銅の表面粗化に用いられる、銅のマイクロエッチング剤であつて、無機酸、第二銅イオン源、ハロゲン化物イオン源、硫酸イオン源、およびポリマーを含む酸性水溶液であり、前記ポリマーは、側鎖にアミノ基または第四級アンモニウム基を含む重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーである、マイクロエッチング剤。
- [請求項2] 前記第二銅イオン源のモル濃度が0.05モル/L以上である、請求項1に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項3] 前記ハロゲン化物イオン源のモル濃度が0.01～4モル/Lである、請求項1または2に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項4] 前記第二銅イオン源のモル濃度が、前記ハロゲン化物イオン源のモル濃度の0.2倍以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項5] 前記硫酸イオン源のモル濃度が0.02モル/L以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項6] 前記無機酸として、硫酸および塩酸からなる群から選択される1以上を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項7] 前記ポリマーの濃度が0.002～1g/Lである、請求項1～6のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項8] 前記ポリマーがカチオン性ポリマーである、請求項1～7のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項9] 銅層を含む配線基板の製造方法であつて、銅層の表面に請求項1～8のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤を接触させて前記銅層の表面を粗化する粗化処理工程を有する、配線基板の製造方法。
- [請求項10] 前記銅層は、前記マイクロエッチング剤と接触させる面の表面が圧

延銅からなる、請求項 9 に記載の配線基板の製造方法。

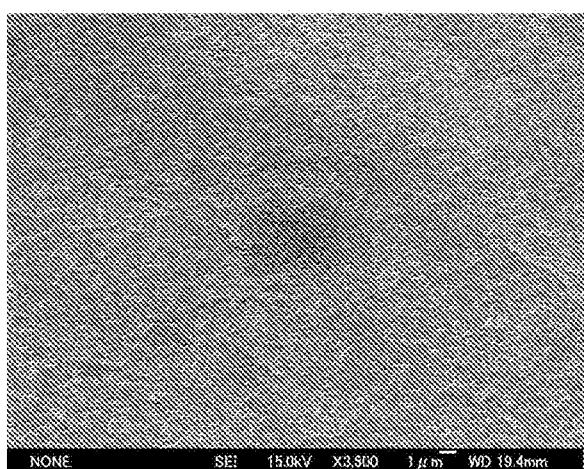
[請求項 11] 前記粗化処理工程において、無機酸、ハロゲン化物イオン源、およびポリマーを含む酸性水溶液からなる補給液が、前記マイクロエッティング剤に添加され、

前記補給液中の前記ポリマーは、側鎖にアミノ基または第四級アムニウム基を含む重量平均分子量が 1000 以上の水溶性ポリマーである請求項 9 または 10 に記載の配線基板の製造方法。

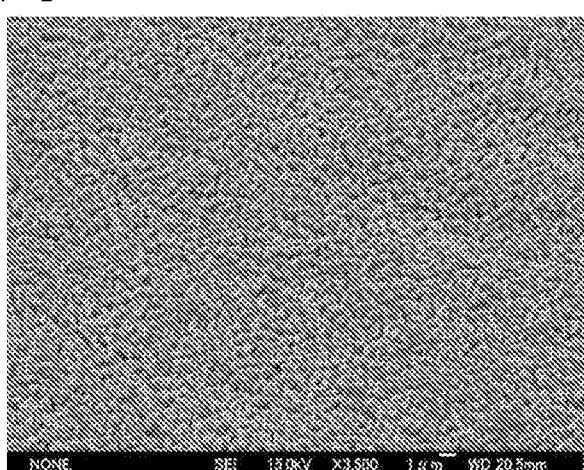
[図1A]



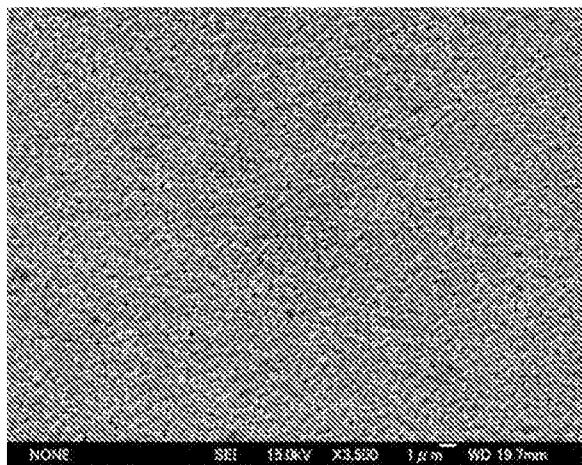
[図1B]



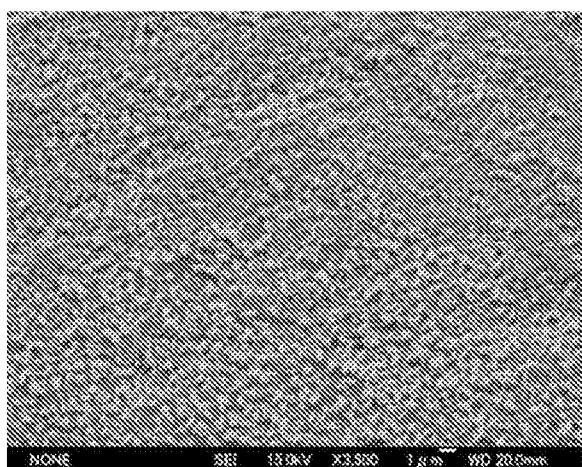
[図2A]



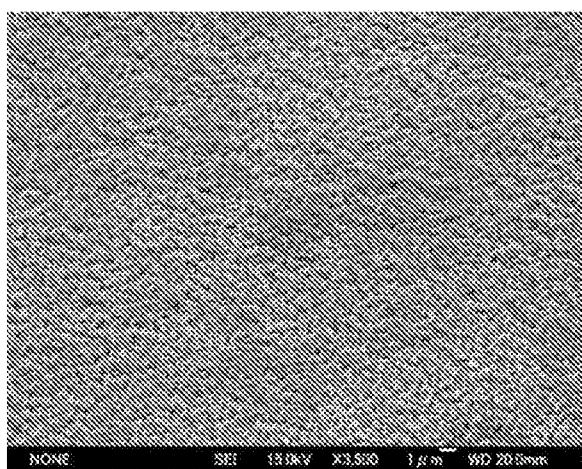
[図2B]



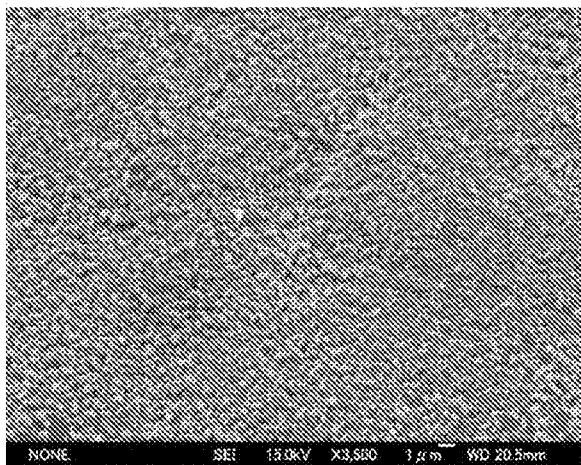
[図3A]



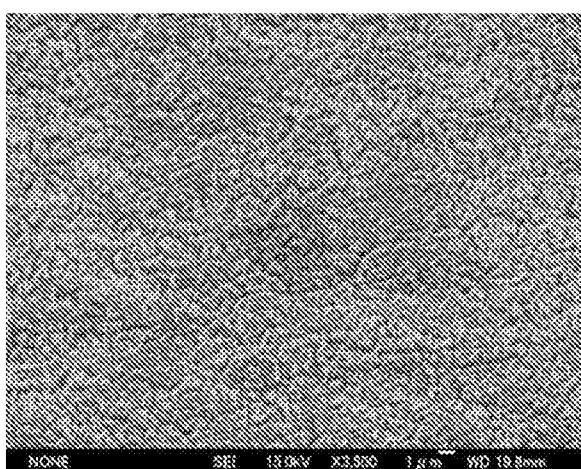
[図3B]



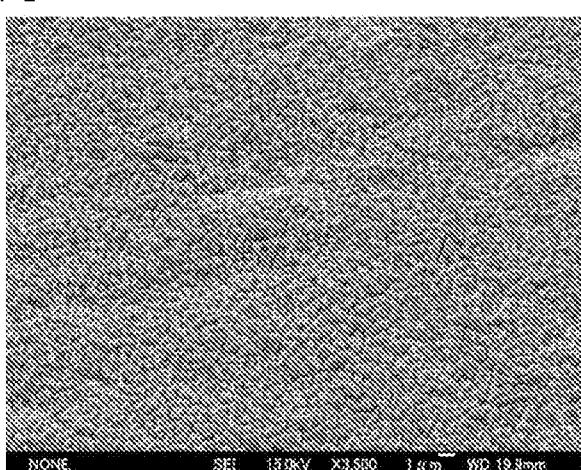
[図4]



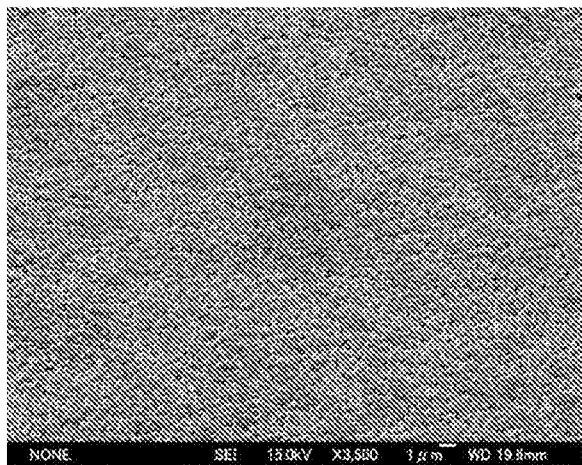
[図5]



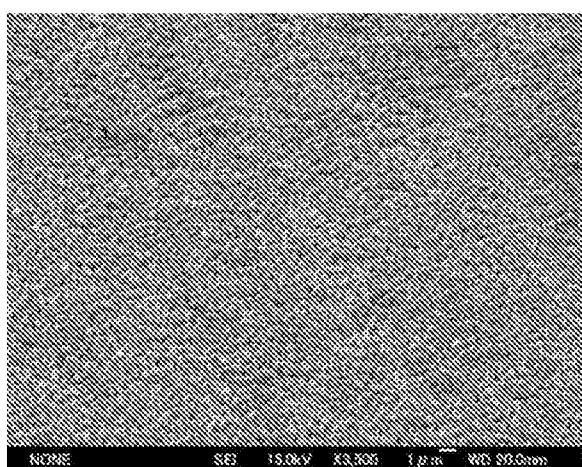
[図6]



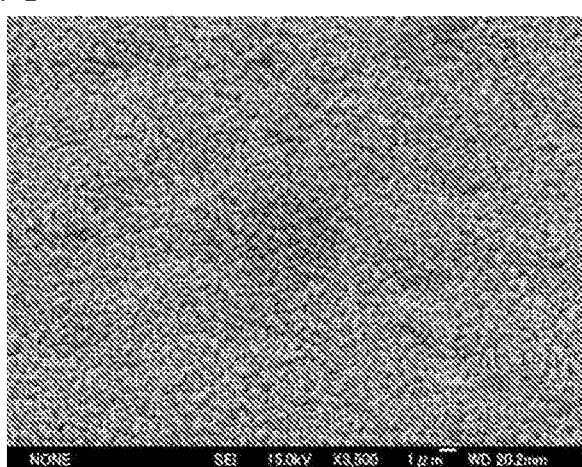
[図7]



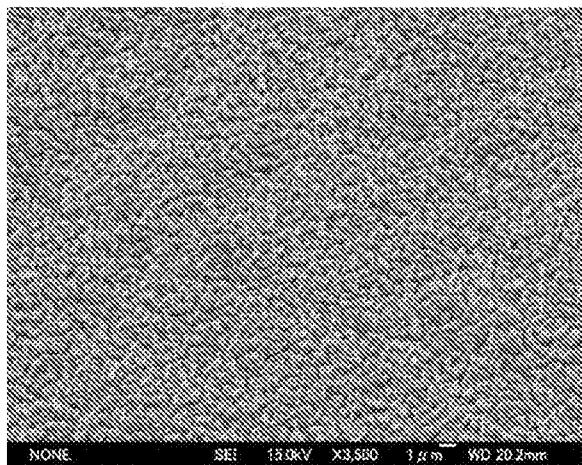
[図8]



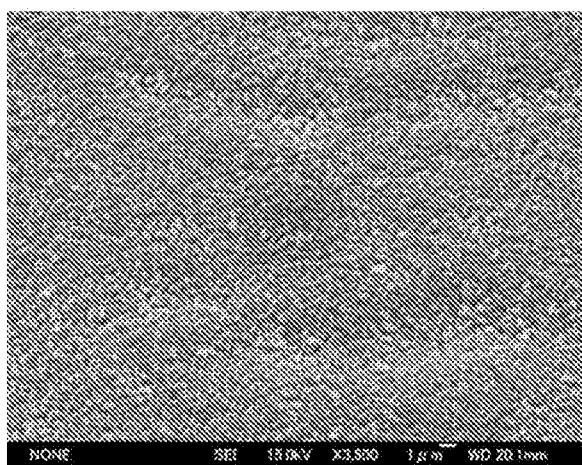
[図9]



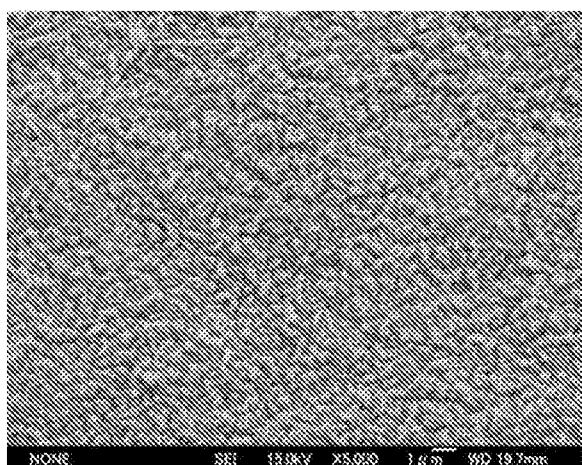
[図10]



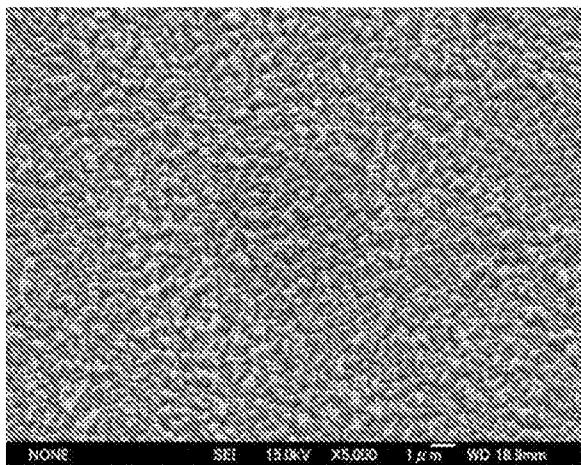
[図11]



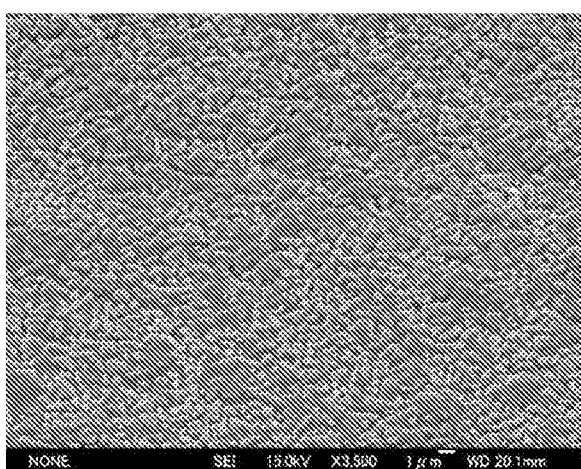
[図12A]



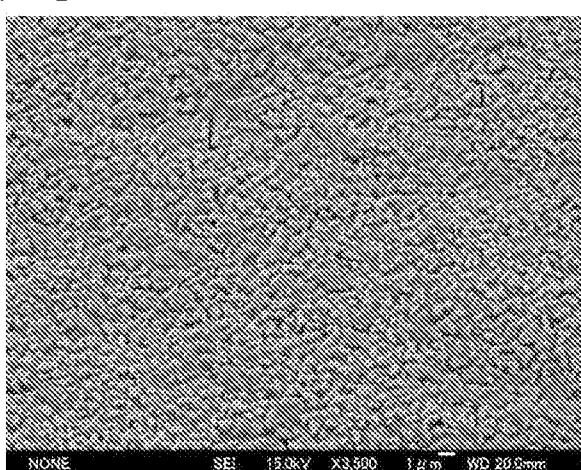
[図12B]



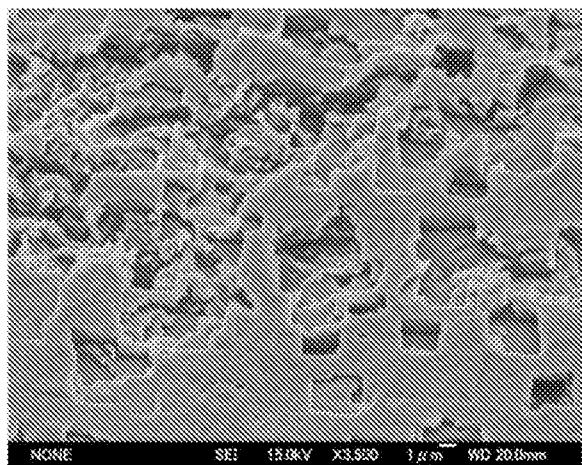
[図13A]



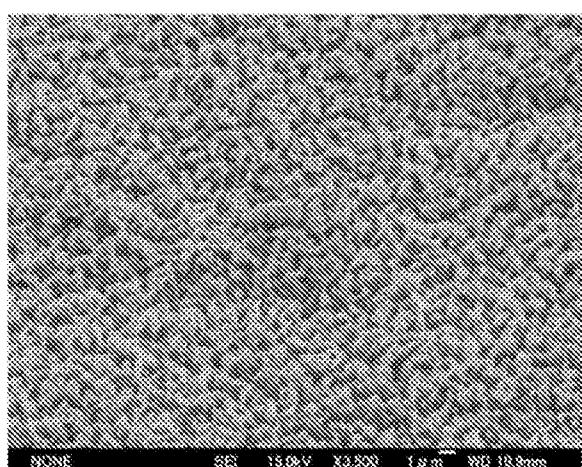
[図13B]



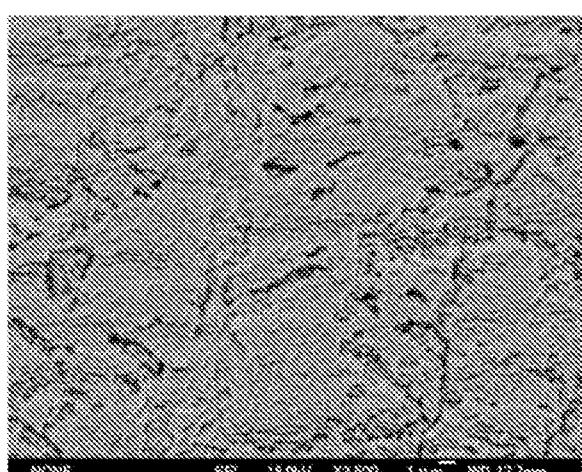
[図14A]



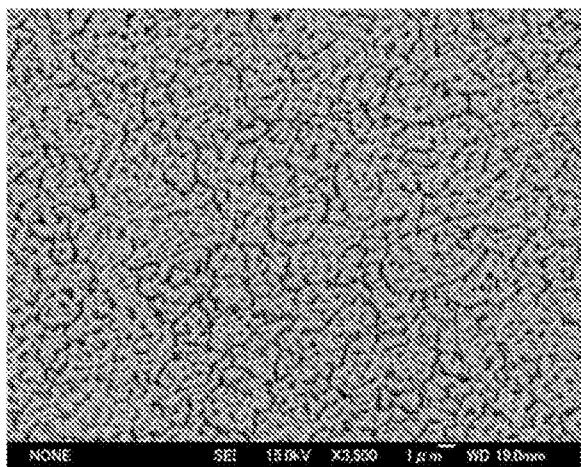
[図14B]



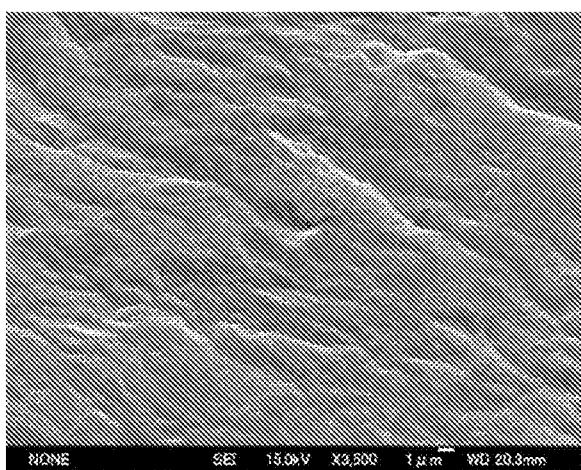
[図15A]



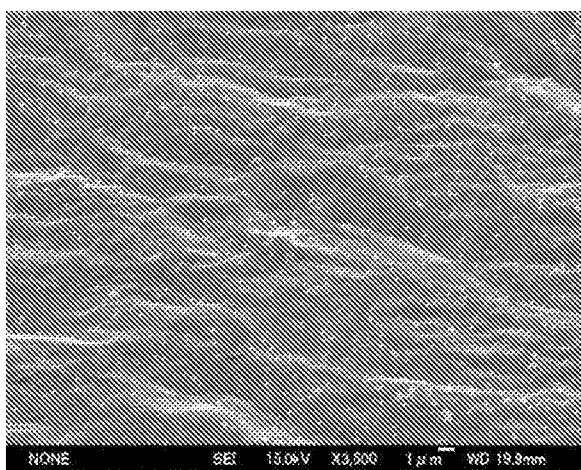
[図15B]



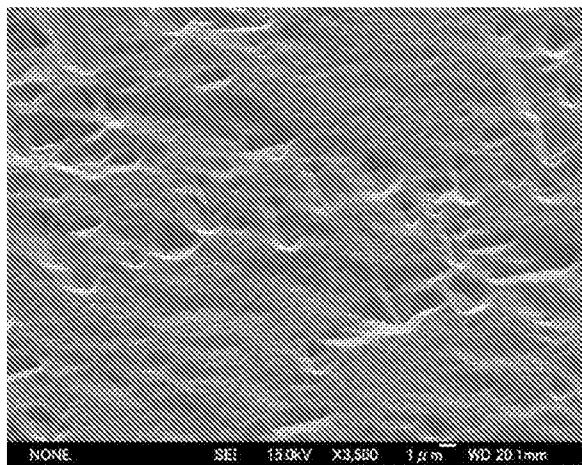
[図16]



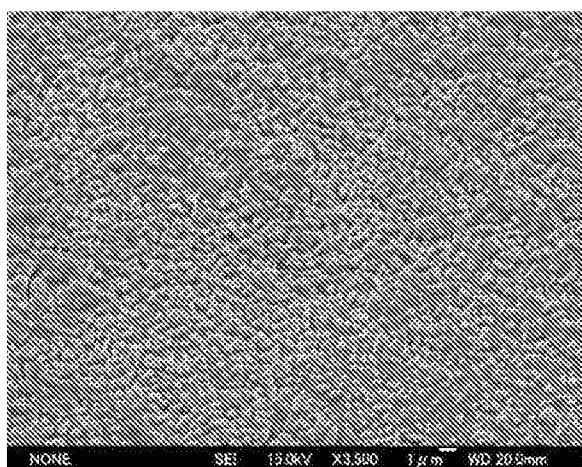
[図17]



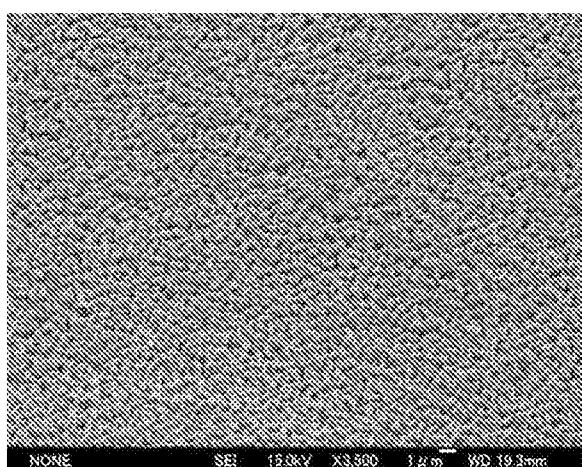
[図18]



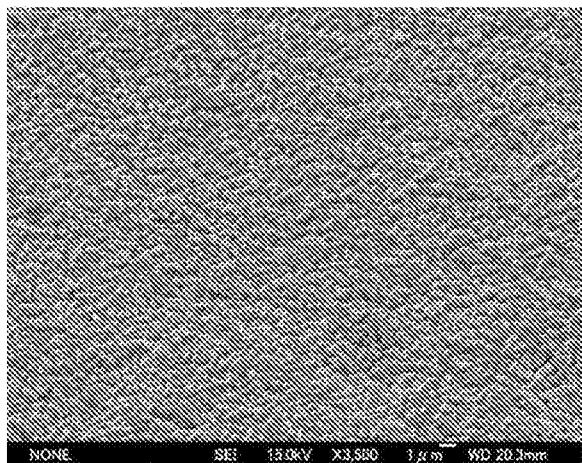
[図19A]



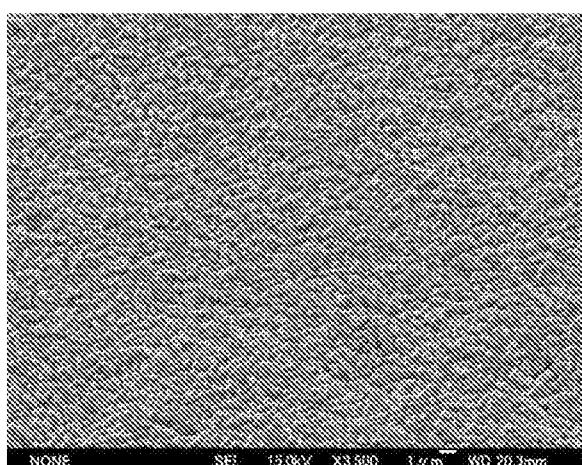
[図19B]



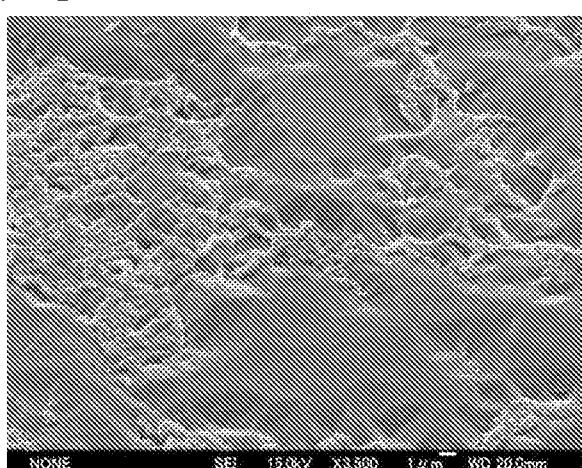
[図20A]



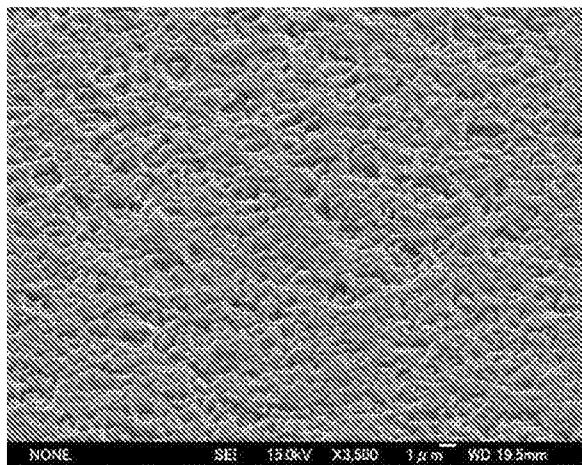
[図20B]



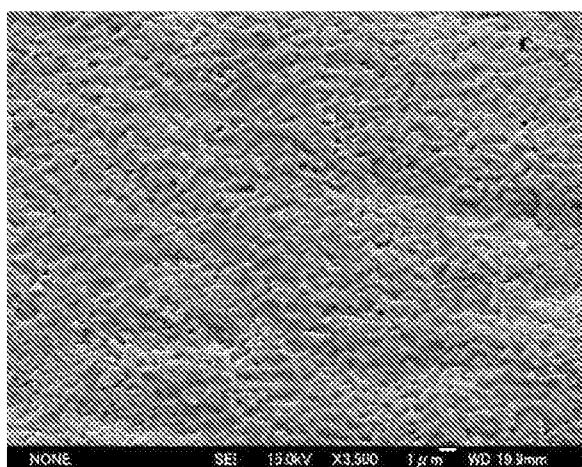
[図21A]



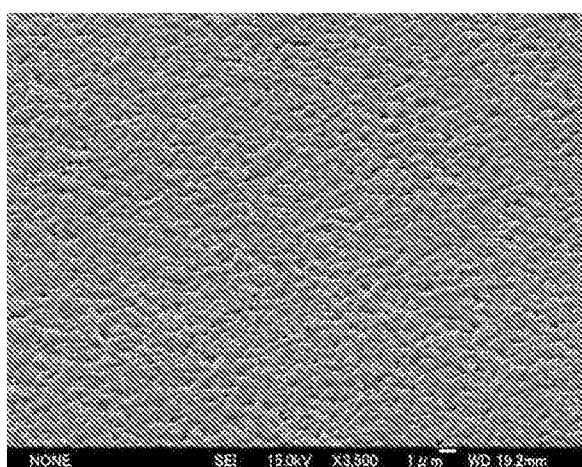
[図21B]



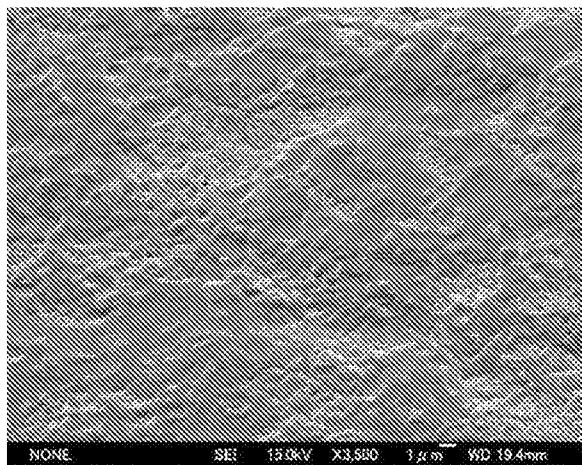
[図22A]



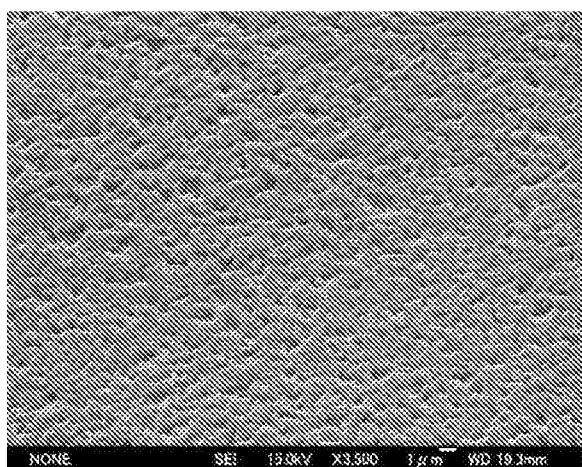
[図22B]



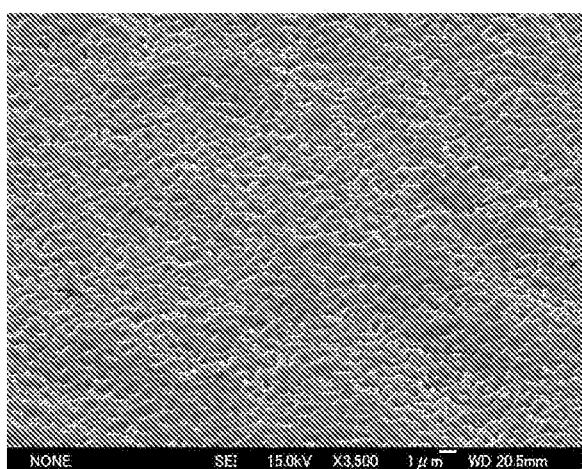
[図23A]



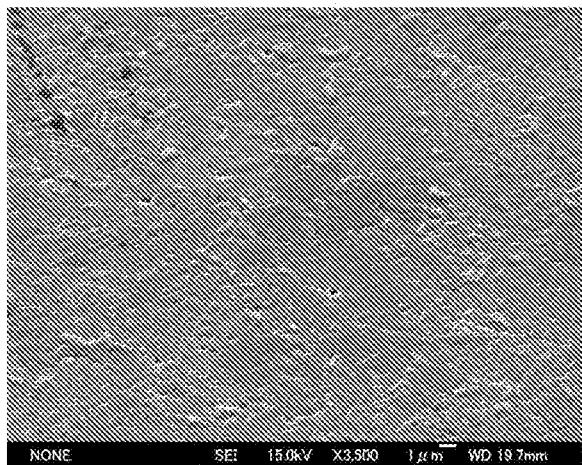
[図23B]



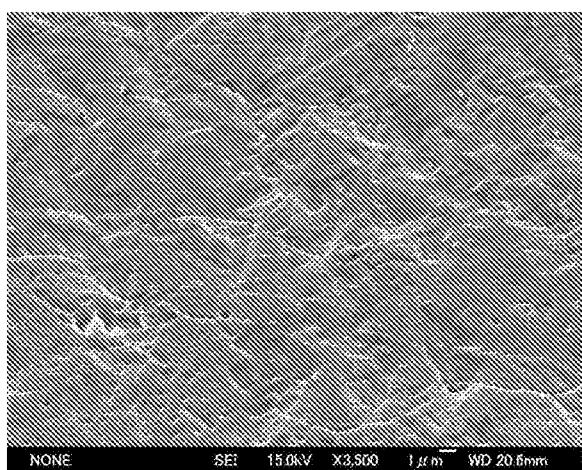
[図24A]



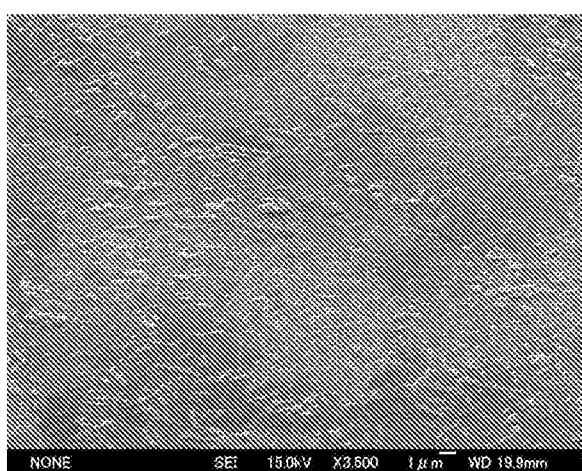
[図24B]



[図25A]



[図25B]



## INTERNATIONAL

## SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 017 / 004653

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F1 / 18 (2006.01) i , H01L21/306 (2006.01) i , H01L21/308 (2006.01) i , H05K3/38 (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)

C23F1 / 18 , H01L21 / 306 , H01L21 / 308 , H05K3 / 38

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	1996-2017	
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2017	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2017

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	J P 2010-525175 A (MacDermid, Inc.), 22 July 2010 (22.07.2010), paragraphs [0002], [0022] to [0024], [0026] to [0027]; example s; fig. 1 & U S 2008/0264900 A1 paragraphs [0002], [0046] to [0048];, [0050] to [0051]; example s; figure s & WO 2008/133760 A1 & EP 2132035 A1 & CN 101668627 A & MX 2010000837 A & TW 200902761 A	1-10 <u>11</u>
Y	J P 2006-299359 A (Asahi Chemical Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims 1, 3 (Family : none )	<u>11</u> <u>1-10</u>
A		

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 April 2017 (07.04.17)

Date of mailing of the international search report  
18 April 2017 (18.04.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 017 / 004653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>Y</u>	JP 2006-28556 A (Nippon Re fine Co . , Ltd . ) , 02 February 2006 (02.02.2006) , paragraph [0002] (Family : none )	11 <u>1-10</u>
<u>Y</u> <u>A</u>	WO 2010/071078 A1 (Mit subi shi Paper Mi lls Ltd . ) , 24 June 2010 (24.06.2010) , paragraph [0040] & CN 102257180 A & TW 201030185 A & KR 10-2011-0093996 A	11 <u>1-10</u>

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23F1/18 (2006. 01) i, H01L21/306 (2006. 01) i, H01L21/308 (2006. 01) i, H05K3/38 (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. C23F1/18, H01L21/306, H01L21/308, H05K3/38

## 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	1922-19
日本国公開実用新案公報	1971-20
日本国実用新案登録公報	1996-20
日本国登録実用新案公報	1994-20

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)  
年

## 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 2010-525175 A (マクターミッド インコーポレーテッド) 2010. 07. 22, 第 [0002] 段落、第 [0022] — [0024] 段落、 第 [0026] — [0027] 段落、実施例、図1 & US 2008/0264900 A1 第 [0002] 段落、第 [0046] — [0048] 段落、第 [0050] — [0051] 段落、実施例、 図 & WO 2008/133760 A1 & EP 2132035 A1 & CN 101668627 A & MX 2010000837 A & TW 200902761 A	1-10
Y		11

※ 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

- Ⓐ 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
- Ⓔ 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
- Ⓛ 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）
- Ⓓ 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- Ⓣ 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

- Ⓣ 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
- Ⓛ 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
- Ⓛ 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 07.04.2017	国際調査報告の発送日 18.04.2017
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) 辰巳 雅夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3425 4E 6217

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求項の番号
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	
Y A	JP 2006-299359 A (朝日化学工業株式会社) 2006. 11. 02, 請求項 1、請求項 3 (ファミリーなし)	11 <u>1-10</u>
Y A	JP 2006-28556 A (日本リファイン株式会社) 2006. 02. 02, 第 [0002] 段落 (ファミリーなし)	11 <u>1-10</u>
Y A	WO 2010/071078 A1 (三菱製紙株式会社) 2010. 06. 24, 第 [0040] 段落 & CN 102257180 A & TW 201030185 A & KR 10-2011-0093996 A	11 <u>1-10</u>