

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月8日 (08.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/038149 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 28/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07257 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 土田 克之
(22) 国際出願日: 2002年7月17日 (17.07.2002) (TSUCHIDA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県
(25) 国際出願の言語: 日本語 北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリ
(26) 国際公開の言語: 日本語 アルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 熊谷 正志 (KUMA-
(30) 優先権データ: GAI, Masashi) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市華
特願 2001-332233 川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯
2001年10月30日 (30.10.2001) JP 原工場内 Ibaraki (JP). 赤瀬 文彰 (AKASE, Fumiaki)
特願 2002-170827 2002年6月12日 (12.06.2002) JP [JP/JP]; 〒317-0056 茨城県 日立市白銀町3丁目3番地
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 1号 株式会社日鉱マテリアルズ G N F 工場内 Ibaraki
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) (JP).
[JP/JP]; 〒105-8407 東京都 港区虎ノ門二丁目 10番1
号 Tokyo (JP). (74) 代理人: 加々美 紀雄, 外 (KAGAMI, Norio et al.); 〒
107-0052 東京都 港区赤坂4丁目 13番5号 赤坂オフィ
スハイツ Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-TREATED COPPER FOIL

(54) 発明の名称: 表面処理銅箔

(57) Abstract: A surface-treated copper foil, which has a heat resistance treatment layer and an olefin type silane coupling agent layer being provided in this order on at least one surface of the copper foil. A rust preventive layer may be provided on the heat resistance treatment layer. The copper is preferably an electrolytic copper foil, and above layers may be provided on S surface and/or M surface thereof. The surface-treated copper foil exhibits a satisfactory adhesion strength without a conventional roughening treatment. The heat resistance treatment layer is preferably a thin film of zinc, zinc-tin, zinc-nickel, zinc-cobalt, zinc-copper, copper-nickel-cobalt or nickel-cobalt, and the rust preventive layer is preferably a thin film formed by the zinc-chromate or chromate treatment.

(57) 要約:

高周波対応基板の絶縁樹脂との接着性を向上した表面処理銅箔を提供する。

本発明の表面処理銅箔は、銅箔の少なくとも片面に耐熱処理層及びオレフィン系シランカップリング剤層を順に設けている。耐熱処理の後に防錆処理を施してもよい。銅箔は電解銅箔が好ましく、そのS面及び／又はM面にそれらの層を設けることができる。従来行われていた粗化処理を行わなくとも、本発明の銅箔は十分な接着強度が得られる。耐熱処理層としては、亜鉛、亜鉛－錫、亜鉛－ニッケル、亜鉛－コバルト、銅－亜鉛、銅－ニッケル－コバルト及びニッケル－コバルトの薄膜、防錆処理層としては亜鉛－クロメート又はクロメート処理による薄膜を好ましく用いることができる。

WO 03/038149 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

表面処理銅箔

技術分野

- 5 本発明は、高周波対応基板の絶縁樹脂との密着性に優れるロープロファイル銅箔に関する。

背景技術

- 10 近年、コンピューターや情報通信機器が高性能・高機能化し、そのネットワーク化が進展するに伴い、大容量の情報を高速で伝達処理するために扱う信号は高周波化する傾向にある。

- そのような情報通信機器には、プリント配線板が使用されている。プリント配線板は通常、樹脂等の絶縁性材料の基材と導電性部分としての銅箔を加熱し、加圧して銅張積層板を作製した後、エッチングして回路を形成する。さらに、この
- 15 回路上に半導体素子等を搭載することによって完成する。

- 銅箔には圧延銅箔と電解銅箔があり、それらによって表面処理方法は異なる。しかし、プリント配線板用の銅箔は、絶縁性の基板との接着強度等の観点から、大部分が電解銅箔である。電解銅箔は、チタン等からなる陰極のドラムと、この陰極に相対して配置された陽極との間に、硫酸酸性硫酸銅溶液からなる電解液を
- 20 流し、そのドラム上に銅を電着させて形成する。銅箔は、陰極であるドラムを回転させながら陽極との間に電流を流し、ドラム表面に所定の厚さに電着した銅箔（生箔と呼ばれる）を連続的に剥離して、製造される。電解銅箔のドラム側の面は表面粗さが小さく、S面（Shiny面、光沢面）と呼ばれており、非ドラム側の面は表面粗さが大きく、M面（Matte面、粗化面）と呼ばれている。

- 25 ところで、一般にプリント配線板の絶縁材料には接着特性に優れるエポキシ樹脂が広く用いられているが、エポキシ樹脂は一般に比誘電率や誘電正接が高く、高周波特性が十分ではない。したがって、誘電特性の優れた樹脂を用いなければならないが、比誘電率や誘電正接が低い樹脂は接着に寄与する極性の高い官能基が少なく、接着特性は低下する傾向にある。また、高周波対応基板の銅箔は、可

能な限り表面粗さを小さくすることが望まれている。このような銅箔のロープロファイル化は、高周波になるに従い銅箔の表面部分に電流が集中して流れるようになり（この現象を表皮効果という）、銅箔の表面粗さが伝送損失に大きく影響すると考えられているためである。

- 5 銅箔に要求される特性の最も重要なものの一つとして、プリント配線板を構成する絶縁性の樹脂との接着性が挙げられる。この特性を改善するために、一方で、電解銅箔では生箔工程においてM面に大きなうねりをつけ、さらにトリート加工で粗化面上に粗化粒子をつけて、物理的な効果（アンカー効果）により接着力を向上させるのが一般的である。粗化処理に用いる粗化粒子は、大小様々ではあるが、通常銅又は酸化銅からなる全長0.2～3 μm 程度のこぶ状や針状の粒子である。しかしながら、上記のように、近年はプリント配線のパターンがファインパターン化しているため、銅箔のロープロファイル化が要求されている。この要求に対し、従来は、生箔工程での銅箔のうねりを小さくする方法や粗化粒子の形状変更（微細化）等で対応している。

- 15 このような銅箔と絶縁性樹脂との接着性を改善させる手段としては、シランカップリング剤の銅箔への表面処理又は樹脂へのシランカップリング剤の添加の方法が採られるのが一般的である。したがって、上記のように高周波基板用銅箔を製造する際、銅箔のうねりはなるべく小さくするようにする傾向にあるものの、粗化粒子を付着させた後に防錆処理とシランカップリング剤処理を行っているのが現状である。しかし、この粗化粒子は銅箔の表面粗さや表面積を大きくするため、伝送特性に悪影響を与えるものと考えられる。

- 25 多層プリント回路内層用銅箔の場合は、さらに次のような工夫がされて用いられている。多層板の内層用の銅箔は、M面に粗化粒子をつけた後に防錆処理及びシランカップリング剤処理を施すことが一般的であり、内層用基材と張り合わせた後に回路をエッチングにより作製し、さらに銅箔光沢面に黒化処理を施した後に再度外層が張り合わされていた。しかし、黒化処理は液管理が煩雑であるのみならず、後のスルーホール作製段階ではハローイング現象が起きやすく、絶縁特性や層間接続信頼性を低下させやすい。さらに、それを防止するための化学還元処理が行われてもいるが、コストがかさむ結果となっている。また、別の方法と

- して、両面処理銅箔（ダブルトリート箔）を用いることも特開平8-222857号公報に記述されている。しかし、この方法では銅箔製造工程が増えるばかりか、両面処理銅箔のM面側を内層用基材との接着面として用いるため、エッチング開始面が銅箔のS面となる。そのため、エッチングファクターは大きくなり、
- 5、微細高密度回路への対応は困難である。さらに、最近では特表平8-511654号公報に記述されているように、銅箔のS面に粗化粒子を付けて、S面と内層用基材を張り合わせるという技術もある。

発明の開示

- 10 以上、高周波対応用基板及び高周波対応用の多層プリント回路内層用基板では、樹脂の変更と銅箔のロープロファイル化により、銅箔と絶縁樹脂との接着強度は低くなり、その接着性を改善させることが強く要望されている。

- 粗化粒子を銅箔につける粗化処理は、上記のように従来の技術では必ず行われている。しかしながら、それらの粗化粒子はめっきをこぶ状又は針状にするため、
- 15、電流密度を高く設定しており、製造コストがかさむ。その上、エッチングによって回路を形成する際、粗化粒子が残存する可能性があり、そのためファインライン形成に不利である。そのため、この粗化処理の代替方法、すなわち化学処理によって接着強度を向上することが望まれている。

- さらに、上記のように銅箔と絶縁樹脂との接着性を改善させる手段としては、
- 20 シランカップリング剤の表面処理又は樹脂への添加の方法がとられるのが一般的である。エポキシ系やアミノ系の市販のシランカップリング剤は効果があり、長年使用されてきていたが、近年の上記高周波化への対応には、要求特性を満足出来ない場合が増えてきている現状にある。

- そこで、本発明は、高周波化への対応を可能とする、高周波対応基板及び高周
- 25 波対応の多層プリント回路内層用基板において絶縁樹脂との接着性を向上した銅箔を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、銅箔と絶縁樹脂との密着性を向上させるため、鋭意検討した結果、銅箔の少なくとも片面に適切な表面処理を組み合わせることで、高周波

対応基板用の絶縁樹脂との密着性が優れることを見出した。すなわち、本発明は以下の（１）～（８）である。

（１） 表面処理銅箔であって、銅箔の少なくとも片面に耐熱処理層及びオレフィン系シランカップリング剤層を順に設けた表面処理銅箔。

5 （２） 上記耐熱処理層の上にさらに防錆処理層が形成され、該防錆処理層の上に上記オレフィン系シランカップリング剤層が形成されている（１）に記載の表面処理銅箔。

（３） 上記銅箔が電解銅箔であり、そのM面及び／又はS面に上記耐熱処理層及びオレフィン系シランカップリング剤層が設けられている（１）又は（２）

10 に記載の表面処理銅箔。

（４） 上記耐熱処理層が、亜鉛、亜鉛－錫、亜鉛－ニッケル、亜鉛－コバルト、銅－亜鉛、銅－ニッケル－コバルト及びニッケル－コバルトのうち少なくとも１種類以上の薄膜であり、上記防錆処理層が亜鉛－クロメート又はクロメート処理による薄膜である（２）又は（３）に記載の表面処理銅箔。

15 （５） 上記耐熱処理層の上にさらにシロキサン被膜が形成され、該シロキサン被膜上に上記オレフィン系シランカップリング剤層が設けられている（１）～（４）のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

（６） 上記銅箔の表面粗さが $3.5\mu\text{m}$ 以下である（１）～（５）のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

20 （７） 上記（１）～（６）のいずれか一項に記載の銅箔を用いた高周波対応基板。

（８） 上記（１）～（６）のいずれか一項に記載の銅箔を多層プリント回路内層に用いた高周波対応基板。

本発明の銅箔の接着向上のメカニズムは、耐熱処理層が銅の樹脂硬化阻害を防止し、さらに、特定のシランカップリング剤が銅箔及び樹脂と化学結合して、接着強度が向上するものと推定される。本発明者らの研究により、耐熱層又はオレフィン系シランカップリング剤層の処理をそれぞれ施しただけの銅箔ではこのような接着強度向上や防錆性が十分ではなく、この組み合わせが特に接着性向上の良好な結果を得ることが確認された。

25

以下、本発明の構成について詳細に説明する。

本発明において使用される銅箔は、電解銅箔あるいは圧延銅箔いずれでもよい。用途に応じて、粗化処理を施してもよい。粗化処理は、微細銅粒を析出させる工程であり、耐熱処理層を形成する前に行う。特に高密度の配線を行わない場合
5 には、粗化処理を行ってさらに樹脂との接着性を高めることもできる。一方、高周波対応基板としては、上述のように銅箔の表面粗さになるべく小さい方が好ましく、本発明の銅箔は粗化処理を行わなくとも絶縁樹脂との十分な接着性が得られる。銅箔の表面粗さ (R_z) が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の銅箔がよい。そのためには、銅箔の表面のうね
10 りと粗化粒子のバランスを取ることが重要である。

また、上記従来技術の欄で述べたように、プリント配線板には電解銅箔が広く用いられている。この場合には生箔工程のドラム面側である S 面、又は非ドラム面側である M 面、いずれに耐熱処理層及びオレフィン系シランカップリング剤層が形成されてもよい。従来は凹凸の大きな M 面が専ら接着面として用いられてい
15 たが、本発明の表面処理銅箔は、どちらの面を用いても絶縁樹脂との十分な接着強度が得られることが分かった。また、耐熱処理の後に防錆処理がなされることが好ましく、さらにいずれもその反対面が防錆処理されていることが好ましい。

本発明の銅箔は、粗化処理した表面又はされていない表面にまず耐熱処理が施される。耐熱処理層としては、亜鉛、亜鉛-錫、亜鉛-ニッケル、亜鉛-コバルト、銅-亜鉛、銅-ニッケル-コバルト及びニッケル-コバルトのうち少なくとも
20 も 1 種類以上の薄膜を形成することが好ましい。このうち、亜鉛が含有されているものがより好ましく、特に銅-亜鉛 (真ちゅう、黄銅) が好ましい。なお、この耐熱処理層には、多少他の元素、例えば、Mn、Al、Fe、Ni、Co、Sn 等を添加してもよい。

この薄膜形成は公知の電気めっきによる方法を用いて行うことができるが、電気めっきに限定されるものでなく、蒸着その他の手段を使用しても何ら差し支えない。耐熱処理が亜鉛めっきの場合には、特公昭 61-33907 号公報、特開平 6-81157 号公報に開示の方法を用いることができる。亜鉛-ニッケル、
25 亜鉛-コバルトの場合には、特公平 7-32307 号公報、特開平 6-8115

7号公報に開示の方法を用いることができる。亜鉛－錫による処理をする場合には、特公昭58－56758号公報に開示の方法を用いることができる。銅－亜鉛めっきは、シアン浴等を用いて50～85重量%銅、15～50重量%亜鉛組成、例えば70重量%銅－30重量%亜鉛黄銅を電着するものである。耐熱処理層の厚さは、亜鉛の付着量として100～10000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であれば本発明の効果を発揮するが、1000～5500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ がより好ましい。

上記のうち特に好ましいのは銅－亜鉛めっきであるが、銅－亜鉛めっきを施すときの代表的シアン化浴組成および電解条件は次のとおりである。

	シアン化ナトリウム	10～130 g/l
10	水酸化ナトリウム	50～70 g/l
	シアン化銅	60～120 g/l
	シアン化亜鉛	1～10 g/l
	pH	10～13
	電流密度	1～10 A/dm ²
15	温度	40～90℃
	時間	1～10秒

本発明の銅箔は、耐熱処理の後でオレフィン系シランカップリング剤による処理の前に防錆処理されていることが好ましい。防錆処理は、亜鉛－クロメート又はクロメート処理によって被膜を形成することが望ましい。防錆層の形成方法は、公知のものはすべて本発明に適用することができるが、好ましくは浸漬又は電解クロメート処理によりクロム酸化物、あるいは電解クロム・亜鉛処理によりクロム酸化物と亜鉛若しくは酸化亜鉛との混合物からなる防錆層を形成する。亜鉛－クロメート及びクロメート処理をする場合には、特公平7－32307号公報に記載の方法を用いることができる。これらの防錆層の付着量は、クロム量として15 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上、亜鉛が含まれている場合には、亜鉛量として30 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上が好ましい。

上記のように耐熱処理及び防錆処理を施した銅箔は、次にオレフィン系シランカップリング剤を塗布してその薄膜が形成される。その薄膜の厚さは1.0 nm～10 μm 、より好ましくは10 nm～1.0 μm である。塗布溶液は有効成分

の濃度が0.001~10重量%、好ましくは0.01~6重量%になるように水、弱酸性水溶液などを溶媒として用いて調製する。0.001重量%未満では、接着の改善効果が少なく、また10重量%を超えると効果が飽和すると共に溶解性が悪くなるので好ましくない。銅箔への塗布方法は、オレフィン系シランカップリング剤溶液のスプレーによる吹き付け、コーターでの塗布、浸漬、流しかけ等いずれでもよい。

オレフィン系シランカップリング剤としては、例えばビニル系シラン、アクリル系シラン、メタクリル系シランが挙げられる。ビニル系シランは、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルジアルコキシアルキルシラン等であり、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β メトキシエトキシ)シラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン等である。アクリル系シランは、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。メタクリル系シランは、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。そのなかでさらに好適なのは、ビニル系シランで、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが特に好ましい。

銅箔に上記のオレフィン系シランカップリング剤を塗布した後は、処理銅箔は風乾又は加熱乾燥される。水が蒸発すればよく、本発明の効果を十分に発揮するが、50~180℃で乾燥すると、シランカップリング剤と銅箔の反応が促進し好適である。

本発明の銅箔を表面処理するための各処理液は、必要に応じて、他のシランカップリング剤、pH調整剤、緩衝剤等の添加剤を適宜添加配合することができる。

また、本発明の銅箔は、オレフィン系シランカップリング剤層を形成するとき、その前処理として、シロキサン被膜を形成することができる。シロキサン被膜を形成することによって、銅箔の耐酸性をさらに向上させることができ、かつ、絶縁樹脂との接着強度を向上させることができる。

シロキサン被膜を形成する方法は、特開平10-317159号公報に詳述されているが、ケイ酸塩溶液又はテトラアルコキシシラン等のケイ素化合物を、水、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、トルエン等の溶剤で0.001~20重量%になるように希釈し、銅箔に噴霧するかこの液に銅箔を浸漬する
5 方法で塗布することが好ましい。処理温度は室温~100℃であれば十分に効果が発揮される。さらに、ケイ酸塩又はケイ素化合物の溶液中に有機化合物を添加し、銅箔のピール強度を向上させることができる。またさらに、シロキサン被膜形成の前に銅箔を酸洗すると接着特性が向上するため望ましい。

以上のようにして処理された本発明の銅箔に基板となる絶縁樹脂を積層する。

- 10 本発明の銅箔を適用する高周波対応基板とは、2重結合を硬化系としている絶縁樹脂であり、例えば、熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン系重合体を含む熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、トリアリルシアヌレート
15 重合体や共重合体を含む樹脂組成物、メタクリル又はアクリル変性したエポキシ樹脂組成物、フェノール類付加ブタジエン重合体、ジアリルフタレート樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、多官能性メタクリロイル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン、スチレン-ブタジエン・スチレン-ブタジエン等の架橋ポリマー等が挙げられる。これらの樹脂は、単一の化合物とは限らず、所望の特性を得るために様々な他の物質が添加されたり、変性されて用いられている。熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂がブレンドされていてもよい。
20 また、上記熱硬化性樹脂に、充填材や添加剤を配合していてもよい。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明を実施例及び比較例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

25

実施例1~3

回転ドラムを陰極として、電気分解反応により連続的に銅を電着させて厚さ18 μ mの銅箔を製造し、さらにその上に銅の微粒子を形成せしめて粗化面を形成した(粗化処理、Rz:3.0~3.5 μ m)。

次いで耐熱処理層として、上記の銅箔上に黄銅めっき層を以下の条件で形成した。このときの亜鉛の付着量は、 $4500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であった。

	シアン化ナトリウム	10～130 g/l
	水酸化ナトリウム	50～70 g/l
5	シアン化銅	60～120 g/l
	シアン化亜鉛	1～10 g/l
	pH	10～13
	電流密度	1～10 A/dm ²
	温度	40～90℃
10	時間	1～10秒

引き続きただちに、以下の条件により電解亜鉛－クロム処理により防錆層を形成した。

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2～10 g/l
	Zn	0.2～0.5 g/l
15	Na_2SO_4	5～20 g/l
	pH	3.5～5.0
	浴温	20～40℃
	電流密度	0.1～3.0 A/dm ²
	時間	1～3秒

- 20 実施例1～3では、上記電解銅箔の粗化面に以下の①～③に示すオレフィン系シランカップリング剤をそれぞれ用いてシランカップリング剤層を形成した。これらのシランカップリング剤による表面処理方法は、シランカップリング剤を少量銅箔上に滴下し、SUS製ロールを転がし表面処理剤を塗布する方法を用いた。塗布後、銅箔を100℃で5分間乾燥した。

- 25 ①酢酸を添加しpHを5に調製した純水にビニルトリエトキシシランを0.4%となるように添加したのち、12時間攪拌した溶液（0.4%ビニルトリエトキシシラン、実施例1）

②酢酸を添加しpHを5に調製した純水に3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.4%となるように添加したのち12時間攪拌した溶液(0.4%アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、実施例2)

- 5 ③酢酸を添加しpHを5に調製した純水に3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.1%となるように添加したのち12時間攪拌した溶液(0.1%3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、実施例3)

接着性試験

- 10 上記のように表面処理された銅箔を、ポリフェニレンエーテルを主成分として含浸したガラス繊維基材と加熱プレスし、銅張積層板を作製した。この銅張積層板をJIS C 6481に規定する方法により常態ピール強度を測定した。その結果を下記表1に示す。

比較例1及び2

- 15 比較例1及び2では、実施例1において以下のように条件を変更した以外は、実施例1と同様にして銅箔を作製した。次いで、実施例1と同様にして銅張積層板を作製し、接着性試験を実施した。その結果を実施例と併せて下記表1に示す。

- 20 比較例1 オレフィン系シランカップリング剤層なし
比較例2 耐熱処理層(黄銅めっき層)なし

表 1

	常 態 ピ ー ル (kg/cm)
実施例 1	0.50
実施例 2	0.48
実施例 3	0.46
比較例 1	0.25
比較例 2	0.16

表1から明らかなように、銅箔に粗化処理を施した場合にも耐熱処理層及びオレフィン系シランカップリング剤層を形成した銅箔が絶縁樹脂との接着性に優れていることが確認された。

5 実施例4～11

実施例4～11では、実施例1と同様の方法で形成した厚さ35 μ mの電解銅箔を粗化処理せずに使用した。この銅箔について、それぞれ下記表2に記載した、耐熱処理層、防錆処理層及びオレフィン系シランカップリング剤処理層を積層した。すべての銅箔について、シランカップリング剤を塗布した後、100℃で
10 5分間乾燥した。オレフィン系シランカップリング剤は、以下のものを使用した。

② 上記と同じ溶液（0.4%アクリロキシプロピルトリメトキシシラン）

③ 上記と同じ溶液（0.1%3-メタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン）

15 ④ 酢酸を添加し、pHを5に調製した純水にビニルトリエトキシシランを0.6%となるように添加した後12時間攪拌した溶液（0.6%ビニルトリエトキシシラン）

シランカップリング剤による処理の後、ポリフェニレンエーテルを主成分として含浸したガラス繊維基材（高周波基板用プリプレグ）と加熱プレスし、銅張積
20 層板を作製した。この銅張積層板をJIS C 6481に規定された方法により、常態ピール強度を測定して評価した。評価結果は下記の表2に示した。

比較例3～6

比較例3～6では、実施例4と同様の銅箔を用いて、表2に示した処理を行った。次いで、実施例4と同様にして銅張積層板を作製し、絶縁樹脂と銅箔との接着性を評価した。評価結果は実施例と併せて下記表2に示した。用いたシランカップリング剤は、以下のとおりであり、下記⑤はオレフィン系ではないシランカップリング剤である。

④ 上記と同じ溶液（0.6%ビニルトリエトキシシラン）

⑤ 酢酸を添加し、pHを5に調製した純水に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.4%となるように添加した後12時間攪拌した溶液(0.4%3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

表2

実施例	処理面	耐熱処理→防錆処理	シテック リンゲル 剤 処理	処理面 の表面 粗さ (μm)	ビール 強度 (kg/cm)
4	非ドラム面	銅・亜鉛→亜鉛・クロム ($\text{Zn:4700 } \mu\text{g/dm}^2$)	④	4.0	1.2
5	非ドラム面	銅・亜鉛→亜鉛・クロム ($\text{Zn:4700 } \mu\text{g/dm}^2$)	②	4.0	0.8
6	非ドラム面	銅・亜鉛→亜鉛・クロム ($\text{Zn:4700 } \mu\text{g/dm}^2$)	③	4.0	0.8
7	非ドラム面	銅・亜鉛→亜鉛・クロム ($\text{Zn:1200 } \mu\text{g/dm}^2$)	④	4.0	1.0
8	非ドラム面	亜鉛・錫→亜鉛・クロム ($\text{Zn:500 } \mu\text{g/dm}^2$ $\text{Sn:50 } \mu\text{g/dm}^2$)	④	4.0	1.0
9	ドラム面	銅・亜鉛→亜鉛・クロム ($\text{Zn:4700 } \mu\text{g/dm}^2$)	④	1.2	0.8
10	非ドラム面	銅・ニッケル・コバルト →亜鉛・クロム ($\text{Ni:100 } \mu\text{g/dm}^2$ $\text{Co:1000 } \mu\text{g/dm}^2$)	④	4.0	1.0
11	非ドラム面	ニッケル・コバルト →亜鉛・クロム ($\text{Ni:100 } \mu\text{g/dm}^2$ $\text{Co:1000 } \mu\text{g/dm}^2$)	④	4.0	0.9
比較 例					
3	非ドラム面	なし→亜鉛・クロム ($\text{Zn:50 } \mu\text{g/dm}^2$)	④	4.0	0.2
4	非ドラム面	銅・亜鉛→亜鉛・クロム ($\text{Zn:4700 } \mu\text{g/dm}^2$)	⑤	4.0	0.2
5	ドラム面	銅・亜鉛→亜鉛・クロム ($\text{Zn:4700 } \mu\text{g/dm}^2$)	⑤	1.2	0.1以下
6	非ドラム面	銅・亜鉛→亜鉛・クロム ($\text{Zn:4700 } \mu\text{g/dm}^2$)	なし	4.0	0.1

厚さ 35 μm の圧延銅箔を使用して、この銅箔表面に下記表 3 に記載した耐熱処理層、防錆処理層及びオレフィン系シランカップリング剤層を形成した。すべての銅箔について、シランカップリング剤を塗布した後、100°C で 5 分間乾燥した。オレフィン系シランカップリング剤は、上記④（0.6% ビニルトリエトキシシラン）を使用した。シランカップリング剤による処理の後、ポリフェニレンエーテルを主成分として含浸したガラス繊維基材（高周波基板用プリプレグ）と加熱プレスし、銅張積層板を作製した。この銅張積層板を JIS C 6481 に規定された方法により、常態ピール強度を測定して評価した。評価結果は下記の表 3 に示した。

10

比較例 7 及び 8

比較例 7 及び 8 では、実施例 12 と同様にして、銅箔に表 3 に示した処理を行った。次いで、実施例 12 と同様にして銅張積層板を作製し、絶縁樹脂との接着性を評価した。評価結果は実施例と併せて下記表 3 に示した。比較例 7 及び 8 において用いたシランカップリング剤は、上記⑤に記載したオレフィン系ではないシランカップリング剤（0.4% 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）である。

15

表 3

実施例	耐熱処理→防錆処理	シランカップリング剤処理	処理面の表面粗さ (μm)	ピール強度 (kg/cm)
1 2	亜鉛・ニッケル→浸漬クロム (Zn:250 $\mu\text{g/dm}^2$ Ni:30 $\mu\text{g/dm}^2$)	④	0.6	0.6
1 3	亜鉛・ニッケル→浸漬クロム (Zn:1000 $\mu\text{g/dm}^2$ Ni:50 $\mu\text{g/dm}^2$)	④	0.6	0.7
1 4	亜鉛・コバルト→浸漬クロム (Zn:250 $\mu\text{g/dm}^2$ Co:20 $\mu\text{g/dm}^2$)	④	0.6	0.5
1 5	亜鉛→浸漬クロム (Zn:150 $\mu\text{g/dm}^2$)	④	0.6	0.4
比較例				
7	亜鉛・ニッケル→浸漬クロム (Zn:1000 $\mu\text{g/dm}^2$ Ni:50 $\mu\text{g/dm}^2$)	⑤	0.6	0.1 以下
8	亜鉛・コバルト→浸漬クロム (Zn:250 $\mu\text{g/dm}^2$ Co:20 $\mu\text{g/dm}^2$)	⑤	0.6	0.1 以下

表 2 及び表 3 から明らかなように、本発明の表面処理銅箔は、粗化処理をしなくともピール強度が十分得られており、銅箔と絶縁樹脂との接着性に効果的であることが確認された。

5

実施例 1 6～1 8

実施例 1 と同様の電解銅箔を使用し、同様の耐熱処理（銅→亜鉛）及び防錆処理（亜鉛→クロム）を施した後、以下のような前処理を施した。

実施例 1 6 前処理なし

10 実施例 1 7 4%ジケイ酸ナトリウム（60℃、シャワー）溶液による処理の後、水洗

実施例 1 8 0.6%TEOS（テトラエトキシシラン）溶液による処理の後、乾燥

上記の前処理をそれぞれの銅箔に施した後、オレフィン系シランカップリング
15 剤による処理を行った。シランカップリング剤は、酢酸を添加し、pHを5に調

製した純水にビニルトリエトキシシランを0.4%となるように添加した後、12時間攪拌した溶液（0.4%ビニルトリエトキシシラン）を用いた。

耐塩酸性評価

- 5 上述のように得られた銅箔をそれぞれ用いて、次のような耐塩酸性評価を行った。まず、これらの銅箔を使用して実施例1と同様に銅張積層板を作製し、この積層板に0.2mm幅の回路を作製した。18%塩酸水溶液にこの銅張積層板を室温で60分間浸漬した。浸漬前後のピール強度をJIS・C 6481に規定された方法により測定し、両者の比較からピール強度の劣化率を求めた。得られた劣化率は下記表4のとおりであった。
- 10

表 4

	前処理	劣化率
実施例 1 6	なし	25%
実施例 1 7	4%ジケイ酸ナトリウム処理	5%
実施例 1 8	0.6%TEOS 処理	2%

上記表4から、オレフィン系シランカップリング剤層を形成する前に、前処理としてシロキサン被膜を形成すると、より接着性が向上することが分かる。

15 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の表面処理銅箔は、銅箔の粗化処理をなくした場合にも、その表面粗さを高周波対応基板用に小さくでき、かつこの上に積層する樹脂として高周波対応基板用の比誘電率や誘電正接が低い樹脂を使用した場合であっても、銅箔と樹脂との接着強度を向上することができる。

請求の範囲

1. 表面処理銅箔であって、銅箔の少なくとも片面に耐熱処理層及びオレフィン系シランカップリング剤層を順に設けた表面処理銅箔。
- 5 2. 上記耐熱処理層の上にさらに防錆処理層が形成され、該防錆処理層の上に上記オレフィン系シランカップリング剤層が形成されている請求の範囲1に記載の表面処理銅箔。
3. 上記銅箔が電解銅箔であり、そのM面及び／又はS面に上記耐熱処理層及びオレフィン系シランカップリング剤層が設けられている請求の範囲1又は2に
- 10 記載の表面処理銅箔。
4. 上記耐熱処理層が、亜鉛、亜鉛－錫、亜鉛－ニッケル、亜鉛－コバルト、銅－亜鉛、銅－ニッケル－コバルト及びニッケル－コバルトのうち少なくとも1種類以上の薄膜であり、上記防錆処理層が亜鉛－クロメート又はクロメート処理による薄膜である請求の範囲2又は3に記載の表面処理銅箔。
- 15 5. 上記耐熱処理層の上にさらにシロキサン被膜が形成され、該シロキサン被膜上に上記オレフィン系シランカップリング剤層が設けられている請求の範囲1～4のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。
6. 上記銅箔の表面粗さが3.5 μm 以下である請求の範囲1～5のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。
- 20 7. 請求の範囲1～6のいずれか一項に記載の銅箔を用いた高周波対応基板。
8. 請求の範囲1～6のいずれか一項に記載の銅箔を多層プリント回路内層に用いた高周波対応基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C28/00

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)

Int.Cl⁷ C23C28/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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	JP 6-85416 A (Nikko Gurudo Foil Kabushiki Kaisha), 25 March, 1994 (25.03.94), (Family: none)	1-8

☐ 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 document 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
17 October, 2002 (17.10.02)Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C 28/00		
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 ⁷ C23C 28/00		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-85416 A (日鉱グールド・フォイル株式会社) 1994. 03. 25 (ファミリーなし)	1-8
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
17. 10. 02	29.10.02	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4E 8520
日本国特許庁 (ISA/JP)	鈴木正紀 印	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3424
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		