

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6509392号
(P6509392)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.	F 1
C25D 7/06	(2006.01) C25D 7/06 A
C25D 5/16	(2006.01) C25D 5/16
C25D 5/48	(2006.01) C25D 5/48
C25D 1/04	(2006.01) C25D 1/04 3 1 1
C25D 1/22	(2006.01) C25D 1/22

請求項の数 16 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-17060 (P2018-17060)	(73) 特許権者	591057290 長春石油化學股▲分▼有限公司
(22) 出願日	平成30年2月2日(2018.2.2)		台灣台北市中山區松江路301號7樓
(65) 公開番号	特開2018-123430 (P2018-123430A)	(74) 代理人	110001508 特許業務法人 津国
(43) 公開日	平成30年8月9日(2018.8.9)	(72) 発明者	卓倉進 台灣台北市松江路301號7樓
審査請求日	平成30年10月15日(2018.10.15)	(72) 発明者	鄭桂森 台灣台北市松江路301號7樓
(31) 優先権主張番号	15/422,960	(72) 発明者	賴耀生 台灣台北市松江路301號7樓
(32) 優先日	平成29年2月2日(2017.2.2)	(72) 発明者	周瑞昌 台灣台北市松江路301號7樓
(33) 優先権主張国	米国(US)		

早期審査対象出願

(73) 特許権者 591057290
長春石油化學股▲分▼有限公司
台灣台北市中山區松江路301號7樓
(74) 代理人 110001508
特許業務法人 津国
(72) 発明者 卓倉進
台灣台北市松江路301號7樓
(72) 発明者 鄭桂森
台灣台北市松江路301號7樓
(72) 発明者 賴耀生
台灣台北市松江路301號7樓
(72) 発明者 周瑞昌
台灣台北市松江路301號7樓

審査官 萩原 周治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】複合薄い電解銅箔およびそのキャリア層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合銅箔であって、

第一面および前記第一面と反対する側にある第二面を有する金属箔を含み、厚さを有するキャリア層と、

第一面および前記第一面と反対する側にある第二面を有し、前記キャリア層の厚さより薄い厚さを有する一層のみの剥離層と、

第一面および第二面を有し、前記キャリア層の厚さより薄い厚さを有する薄い電解銅箔と、

第一面および前記第一面と反対する側にある第二面を有する、備えてよい第一粗化粒子層と、

備えてよい防錆層と、

少なくとも一種の置換されたトリアゾール化合物を含み、前記複合銅箔の一面の最外層である、第一有機塗布層と、

備えてよい第二粗化粒子層と、

を含み、

前記キャリア層の第一面は前記剥離層の第一面と接触し、

前記剥離層の第二面は前記薄い電解銅箔の第一面と接触し、

前記第一有機塗布層における置換されたトリアゾール化合物の含有量が1.764～6.5 μg/cm²の量であることを条件とし、

10

20

前記防錆層および前記第一粗化粒子層がそれぞれ存在しない場合に、前記第一有機塗布層は前記キャリア層の第二面と直接接触し、

前記第一粗化粒子層が存在せずに前記防錆層が前記キャリア層の第二面に存在する場合に、前記第一有機塗布層は前記キャリア層の第二面に存在する前記防錆層と直接接触し、

前記第一粗化粒子層が存在する場合に、前記第一粗化粒子層の第一面は前記キャリア層の第二面と直接接触し、前記第一粗化粒子層の第二面は前記第一有機塗布層と直接接触し、

前記第一粗化粒子層および前記防錆層がそれぞれ存在する場合に、前記第一粗化粒子層は前記キャリア層の第二面と直接接触し、前記防錆層は第一粗化粒子層と直接接触し、前記第一有機塗布層は前記防錆層と直接接触し、

前記第二粗化粒子層が存在する場合に、前記第二粗化粒子層は前記薄い電解銅箔の第二面と接触する、複合銅箔。

【請求項 2】

前記第一粗化粒子層および前記第二粗化粒子層の少なくとも一つを含む、請求項 1 に記載の複合銅箔。

【請求項 3】

前記第一粗化粒子層および前記第二粗化粒子層を含む、請求項 1 に記載の複合銅箔。

【請求項 4】

前記キャリア層の金属箔は、ドラム面と沈積面を有する電解銅箔であり、前記ドラム面は、前記キャリア層の第一面であり、前記沈積面は、前記キャリア層の第二面であり、

前記キャリア層の少なくともドラム面が前記剥離層と接触し、

前記剥離層は前記薄い電解銅箔と直接接触し、

前記薄い電解銅箔は、沈積面と、前記剥離層に隣接する薄い電解銅箔の第一面である光沢面とを有し、

前記第一粗化粒子層および前記第二粗化粒子層の少なくとも一つは存在する、
請求項 1 に記載の複合銅箔。

【請求項 5】

前記第一有機塗布層における置換されたトリアゾール化合物は、ベンゾトリアゾール(BTA)、ベンゾトリアゾール誘導体およびこれらの組み合わせから選ばれる 1 つである、請求項 1 に記載の複合銅箔。

【請求項 6】

前記剥離層はクロム剥離層である、請求項 1 に記載の複合銅箔。

【請求項 7】

前記第一有機塗布層と異なる組成を有し、前記薄い電解銅箔の有機基板への粘着力を高める第二有機塗布層をさらに含み、

前記備えてもよい第二粗化粒子層が存在しない場合に、前記第二有機塗布層は前記薄い電解銅箔と直接接触し、

前記第二粗化粒子層が存在する場合に、前記第二有機塗布層は第一面および前記第一面と反対する側にある第二面を有し、前記第二粗化粒子層の第一面は前記薄い電解銅箔の第二面と接触し、前記第二粗化粒子層の第二面は前記第二有機塗布層と直接接触する、請求項 1 に記載の複合銅箔。

【請求項 8】

前記第二有機塗布層がシランカップリング剤を含む、請求項 7 に記載の複合銅箔。

【請求項 9】

前記シランカップリング剤は下記化学式： $Y - R' - Si(OR)_3$ で表される、請求項 8 に記載の複合銅箔。

(式中、Y は、グリシドキシ基(エポキシ基)、アミノ基、エポキシシクロヘキシル基、ウレイド基、カーバメート、マロネート、カルボキシ基、シアノ基、アセトキシ基、アクリルオキシ基、メタクリリオキシ基、クロロメチルフェニル基、ピリジル基、ビニル基、ジアルキルアミノ基、フェニルアルキルアミノ基、およびイミダゾールからなる群から選ば

れるものを表し、

R'はエチレン、プロピレンまたはエチルあるいはプロピルで置換されたフェニレンであり、フェニル環はYに結合して、または結合手であり、

Rは、メチル基、エチル基または他の直鎖状あるいは分枝鎖状のC₃ - C₆アルキル基である。)

【請求項10】

前記第二粗化粒子層が存在し、

前記第二粗化粒子層は、第一面および前記第一面と反対する側にある第二面を有し、

前記第二粗化粒子層の第一面は、前記薄い電解銅箔の第二面と接触し、

前記第二粗化粒子層の第二面は、さらに、前記防錆層と接触し、

前記第二有機塗布層は、前記第二粗化粒子層の第二面と接触する前記防錆層と直接接触する、請求項7に記載の複合銅箔。

【請求項11】

前記キャリア層の金属箔の厚さが10~30μmである、請求項1に記載の複合銅箔。

【請求項12】

前記薄い電解銅箔の厚さが1~6μmである、請求項1に記載の複合銅箔。

【請求項13】

前記薄い電解銅箔の厚さが2~5μmである、請求項1に記載の複合銅箔。

【請求項14】

前記キャリア層の長さに制限がない、請求項1に記載の複合銅箔。

【請求項15】

前記キャリア層は、ドラム面である第一面と、沈積面である第二面とを有する、電解銅キャリア層である、請求項1に記載の複合銅箔。

【請求項16】

請求項1に記載の複合銅箔をホットプレスローラーの隙間に提供し、前記キャリア層を除去し、前記薄い電解銅箔を分離して得ることを含む、プリント回路基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第一面および第二面を有するキャリア層と、キャリア層の少なくとも一つの面に形成する剥離層と、第一面および第二面を有する薄い電解銅箔とを含む複合銅箔構造であって、前記薄い電解銅箔の少なくとも一つの面が剥離層と接触する、複合銅箔構造に関する。前記キャリア層の第一面または第二面、すなわち前記キャリア層の剥離層と反対する面に選択的に一層の粗化粒子層と防錆層を形成し、さらに前記薄い電解銅箔の第二面に選択的に粗化粒子層と防錆層を形成してもよい。

本発明が提供する複合銅箔は、直接に前記キャリア層の一つの面に形成されあるいは、防錆層または粗化粒子層が存在する場合に、防錆層と粗化粒子層に塗布して形成される有機塗布層を含有する。本発明において、複合銅箔、前記複合銅箔から剥離して得られる薄い電解銅箔、および前記複合銅箔や薄い電解銅箔によるプリント回路基板の製造方法、ならびにこの製造方法により得られるプリント回路基板が開示されている。

【背景技術】

【0002】

フレキシブルプリント回路基板(flexible printed circuit board, FPCB)は、銅箔上に絶縁層として樹脂層を形成したフレキシブル銅張り積層(FCCL)を含むことが知られている。薄い銅箔を有するフレキシブル銅張り積層では、樹脂材料として、ポリイミドが使用され、薄い銅箔に圧接されている。

薄い銅箔とポリイミド層との圧接は、ロールツーロール(roll-to-roll)プロセスによって連続的に製造される。例えば、ポリイミド層をキャリア層上の薄い電解銅箔にホットプレスする。薄い銅箔層がポリイミド層にラミネートされ、かつ高温高圧の環境において固化される時、この高温(350℃)により、前記フレキシブル銅張り積層のキャリア層の

10

20

30

40

50

一部がホットプレスローラーに粘着するという問題が発生する。

また、ホットプレスプロセスは連続的な製造工程であるため、フレキシブル銅張り積層が連続的に供給されて巻き付かれる。このプロセスにおいて、キャリア層の一部がホットプレスローラーに粘着すると、ホットプレスローラーとキャリア層との間に引張力が発生することがあるため、キャリア層と薄い電解銅箔との接合強度が不具合や不均一となり、キャリア層と薄い電解銅箔との界面にシワやブリスターが発生することがある。場合によって、複合銅箔を使用してフレキシブル印刷回路基板を製造する前に、キャリア層の一部が薄い電解銅箔から剥離してしまうことがある。

本発明の下記の各実施形態によれば、上記の事情による不具合や他の回路基板の生産による不具合、非効率性、原料の高コスト、単位当たりにより大量の回路を収納することができる。
10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

絶縁樹脂層に薄い電解銅箔を積層する前に、前記キャリア層に付着防止剤（第一有機塗布層）であるベンゾトリアゾール（BTA）を使用することにより、ホットプレスプロセスにおいて前記キャリア層がホットプレスローラーに付着するという問題を回避する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の一つの実施態様において、前記付着防止剤（第一有機塗布層）は常に前記キャリア層と接する。好適な付着防止剤は、置換されたトリアゾール化合物を含み、前記置換されたトリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール(BTA)、ベンゾトリアゾール誘導体及びこれらの組み合わせから選ばれる1つ、例えば、1,2,3-ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1,2,4-トリアゾール、アミノトリアゾール、o-トリアゾール(1,2,3-メチルベンゾトリアゾール)を含む。
20

【0005】

もう一つの実施態様において、シランカップリング剤(silane coupling agent, 第二有機塗布層)は前記薄い電解銅箔と接する。第二有機塗布層として好適なシランカップリング剤は、化学式：Y-R'-Si(OR)₃で表されるものである。

(式中、Yはグリシドキシ基(エポキシ基)、アミノ基、エポキシシクロヘキシル基、ウレオキシ基、カーバメート、マロネート、カルボキシ基、シアノ基、アセトキシ基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、クロロメチルフェニル基、ピリジル基、ビニル基、ジアルキルアミノ基、フェニルアルキルアミノ基、およびイミダゾールからなる群から選ばれるものを表し；R'はエチレン、プロピレンまたはエチルあるいはプロピルで置換されたフェニレンであり、ここで、フェニル環はYに結合して、または結合手であり；Rは、メチル基、エチル基または他の直鎖状あるいは分枝鎖状のC₃-C₆アルキル基である。)
30

【0006】

もう一つの実施態様において、必要に応じて粗化粒子層を設けることができる。

【0007】

また、他の実施形態では、剥離層が存在してもよい。前記剥離層は、通常、金属(例えばクロム、ニッケル、コバルトまたはモリブデン)、金属酸化物(例えば酸化クロム、酸化ニッケル、リン酸クロムまたはリン酸ニッケル)、または有機化合物(例えばベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールの誘導体およびこれらの組み合わせ)で、剥離層をキャリア層に形成する。前記剥離層は、薄い電解銅箔がキャリア層から剥離するのが早すぎることを防止するよう、十分な粘着力を提供するが、必要がある場合に、容易にキャリア層を除去することができる。
40

【0008】

複合銅箔が剥離層を一層のみ有する場合に、薄い電解銅箔は第一面および第二面を有し、前記薄い電解銅箔の厚さがキャリア層の厚さより薄く、また、キャリア層の第一面は前記剥離層の第一面と接触し、前記剥離層の第二面は前記薄い電解銅箔の第一面と接触する
50

。第一面および前記第一面と反対する側にある第二面を有する第一粗化粒子層は備えてよいものであり、第一面および前記第一面と反対する側にある第二面を有する防錆層は備えてよいものであり、第一有機塗布層は、キャリア層の第二面を覆い、複合銅箔の最外層である。また、第一粗化粒子層が存在しない場合に、前記第一有機塗布層はキャリア層の第二面または防錆層と接触する。第一粗化粒子層が存在する場合に、前記第一粗化粒子層の第一面はキャリア層の第二面と接触し、前記第一粗化粒子層の第二面は第一有機塗布層または防錆層と接触する。第二粗化粒子層は備えてよいものであり、第二粗化粒子層が存在する場合に、前記第二粗化粒子層は薄い電解銅箔の第二面または防錆層と接触する。

本発明のより好ましい実施態様において、前記複合銅箔はキャリア層を有し、前記キャリア層は厚い金属箔から選ばれ、好ましくは厚い銅箔である。前記厚い銅箔はドラム面および沈積面を有する電解銅箔であってもよい。電解銅箔を製造するための典型的な装置は、金属陰極ドラムと不溶性金属陽極とを含み、前記金属陰極ドラムは回転可能であり、鏡面研磨された表面を有する。前記不溶性金属陽極は前記金属陰極ドラムの略下半部分に配置され、前記金属陰極ドラムを囲む。電解銅箔の連続的な製造では、前記装置により銅電解液を前記陰極ドラムと前記陽極との間に流動させ、両者の間に直流電気を流すことでの銅を前記陰極ドラムに電着させ、電解銅箔が所定の厚さに達するときに、電解銅箔を陰極ドラムから分離する。これにより、形成される電解銅箔は、ドラム面(陰極ドラムに形成される電解銅箔の表面)と沈積面(銅電解液と接触する電解銅箔の表面)を有する。

【0009】

厚い銅箔のドラム面および沈積面の少なくとも一方は剥離層と接触する。また、前記剥離層は薄い電解銅箔とも接触し、前記薄い電解銅箔は、沈積面(銅電解液と接触する薄い電解銅箔の表面)と、剥離層に隣接する光沢面とを有する。

粗化粒子層は、必要に応じて、厚い銅箔の剥離層と反対する側である沈積面または薄い電解銅箔の沈積面に沈積してもよい。最後に、防錆層および有機塗布層が厚い銅箔の沈積面にある粗化粒子層を覆うようにする。

【0010】

より好ましい実施態様において、前記有機塗布層は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールの誘導体およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0011】

一部の実施態様において、前記複合銅箔を製造する方法は、キャリア層を提供して1~6 μm の厚さを有する薄い電解銅箔を形成する工程を含む方法により実施されてもよく、前記キャリア層は、必要に応じて厚い銅箔を含み、前記厚い銅箔はドラム面と沈積面とを有する。

次に、厚い銅箔のドラム面および沈積面の少なくとも一方に剥離層を形成し、厚さが1~6 μm の範囲の薄い電解銅箔を剥離層に電着させ、前記薄い電解銅箔は、剥離層に隣接する光沢面および剥離層から離れた沈積面を有する。粗化粒子層は、必要に応じて、厚い銅箔の剥離層と反対する側である沈積面または薄い電解銅箔の沈積面に沈積することができる。続いて、防錆層を形成し、さらに厚い銅箔の沈積面の粗化粒子層に有機付着防止層を形成することで、複合銅箔を形成する。通常、薄い電解銅箔はその後すぐにラミネート加工によりポリマーフィルム(誘電材料)に組み込まれる。最後に、薄い電解銅箔を剥離層から分離させる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

上記に記載された内容に多くの実施態様の変化および追加の実施形態があるが、添付の図面および以下の詳細な説明によって、本発明の実質的な範囲を理解することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

以下、例示的な参考図面により、本発明の実施方式を説明する。

【図1A】第一実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

10

20

30

40

50

【図1B】第一実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図1C】第一実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図1D】第一実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図1E】第一実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図2A】第二実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図2B】第二実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図2C】第二実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図2D】第二実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図2E】第二実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図3A】第三実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

10

【図3B】第三実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図3C】第三実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図3D】第三実施態様の複合銅箔およびその製造方法を示す概略図である。

【図4】複合銅箔を製造する装置を示す概略図である。

【図5】図1の実施態様において、薄い電解銅箔を複合銅箔から分離して拡大した概略図である。

【図6】図1の複合銅箔を利用してフレキシブル銅張り積層を形成することを示す概略図である。

【0014】

本発明の様々な実施態様が上記図面に示される配置および手段に限定されるものではないことは理解されるべきである。

20

【0015】

下記説明および図面において、異なる図であっても、同一要素は同一符号で表示する。

【0016】

図1A～図1Eは、第一実施態様の複合箔の製造方法、およびその製造方法により製造された複合箔を説明する。図1A～図1Eに示すように、キャリア層10を薄い電解銅箔18と積層して形成し、または、電着により薄い電解銅箔18をキャリア層10に直接形成する。前記キャリア層10は、10～75 μm の厚い金属箔を有するキャリア層10であってもよく、好ましくは10～35 μm であり、より好ましくは10～30 μm である。

前記厚い金属箔は、任意の適切な金属から形成することができるが、銅が特に好ましい。

30

前記厚い金属箔は、有限または不定（無限）の長さであってもよく、あるいは、ループ状またはベルト状であってもよい。

【0017】

本発明の特に好ましい実施態様によれば、キャリア層10は、第一面12と、第一面12と反対するする第二面14とを有し、長さが有限である、または長さに制限がない金属箔である。

キャリア層の金属が銅である場合、銅は、任意の適切な形態、例えば、圧延銅箔、または、電解銅箔で提供され得る。通常、銅電解液から電解方式で銅箔を形成する場合は、回転ドラムと電解液との接触を利用する。電流の影響で、前記ドラムは陰極として作用し、銅電解液における銅はドラムの表面に沈積する。キャリア層10が電解銅箔として提供される場合、キャリア層10は、電解により形成されるので、ドラム面（第二面14）および沈積面（第一面12）を有する。しかし、製造時に、ドラム面はキャリア層の第一面および第二面の一方であってもよく、沈積面はキャリア層の第一面および第二面の他方であってもよい。本発明において、第一面をドラム面または沈積面に限定せず、すなわち、沈積面は第一面でもよく、第二面でもよい。

40

通常、前記沈積面12は、ドラムに形成されるキャリア層10の第二面14より大きい表面粗度（Rz）を有するため、波状または非平面状の表面となる。

これは、銅箔が銅電解液から陰極に沈積形成されたため、キャリア層10が電解方式で形成された銅箔である時、ドラム面14の表面粗度は陰極の表面粗度に近い。

50

キャリア層10のドラム面14は、ポリシングまたは他の方法で所望の表面粗度を形成してもよい。一方、電着によりキャリア層10を形成する過程において、電解液と接触するキャリア層10の第一面12の表面の表面粗度(R_z)は、ドラム面14の表面粗度(R_z)と異なる。さらに、好ましい実施態様ではないが、キャリア層は、他のタイプの銅箔、例えば圧延銅箔に変えることが可能である。また、キャリア層10の一つの面にクロム剥離層を設け、キャリア層10の一つの面に設けたクロム剥離層上に薄い電解銅箔を貼り付けることも可能である。

【0018】

図1Bの実施態様において、クロム剥離層16がキャリア層10の一つの面14に形成されている。好ましくは、前記クロム剥離層16をクロム電解液(例えば、クロム酸)から電着方式によりキャリア層10に形成させ、キャリア層10のドラム面14に沈積させる。図4に示すように、好ましくは、クロム剥離層16をキャリア層10に連続的に形成させる。

また、キャリア層10のドラム面14にクロム剥離層16をバッチ式で形成することもできる。同様に、必要に応じて、クロム剥離層16の形成と同時に、またはクロム剥離層16の形成前後に、クロム層47を沈積面12に形成することができる。これはこの実施態様に必須な工程ではないので、図1B～図1Eには沈積面12上のクロム層が表示されていない。

【0019】

図1Cに示すように、クロム剥離層16の形成後に、薄い電解銅箔18を積層する、または薄い電解銅箔18をクロム剥離層16に直接電着する。薄い電解銅箔を提供する実施態様は積層でも銅箔の直接電着でも、薄い電解銅箔18の厚さは明らかにキャリア層10の厚さより薄い。

薄い電解銅箔18の厚さは $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さくてもよく、最小値および最大値として $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $6\text{ }\mu\text{m}$ から選択される整数の範囲、これら整数の間の任意の範囲、または $6\text{ }\mu\text{m}$ を超えて、本明細書に開示された製造方法から逸脱していないことを当業者は理解できる。ただし、本発明の好ましい実施態様によれば、薄い電解銅箔18の厚さは、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、より好ましくは $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある。

【0020】

電着方式である場合、薄い電解銅箔は、クロム剥離層16に隣接する光沢面19と、図4の銅電解液49に隣接する沈積面51とを有し、前記薄い電解銅箔18の沈積面51は、光沢面19と反対する表面である。この場合に、キャリア層10およびそのクロム剥離層16は、薄い電解銅箔を電着する時に陰極として機能し、その上に薄い電解銅箔18が電着される。かくして、薄い電解銅箔18の光沢面19は、クロム剥離層に沈積し、前記剥離層と類似する表面特性を有する。電解液と接触する薄い電解銅箔18の沈積面51は電解液の成分による表面粗度(R_z)を有する。

前記キャリア層10の電着のように、電解液の成分の調整により沈積面51の表面粗度(R_z)を制御できる。通常、光沢面19の表面粗度(R_z)は沈積面51の表面粗度(R_z)と異なるが、光沢面と沈積面が同じ表面粗度(R_z)を有するように薄い電解銅箔を設計し、または光沢面と沈積面が同じ表面粗度になるように薄い電解銅箔に対して表面処理を行なうことができる。光沢面の表面粗度と沈積面の表面粗度は制限されない。複合銅箔に予め成形された薄い銅箔を積層する場合に、前記薄い銅箔は各種の方法により製造されてもよく、例えば、ビレット(billet)またはプレートを圧延する方法により銅箔、あるいは、巻き解かれた状態で提供するロール状薄い電解銅箔を形成し、キャリア層に積層する。

【0021】

次に、必要に応じて、粗化粒子層20をキャリア層10の堆積面12に形成してもよい。この層が存在する場合に、その形成過程において、図1Dに示すように、銅電解液84(図4)の電着環境により、図1Cの複合構造に対し、キャリア層10の沈積面12に粗化粒子20の層を沈積する。図1Dに示すように、薄い電解銅箔18の沈積面51に粗化粒子層22を沈積してもよいが、これは必要に応じる実施態様であり、発明の実施態様の範囲内に含まれる。

【0022】

粗化粒子層22の形成後(または、必要に応じて粗化粒子層20の形成後、あるいは、この

10

20

30

40

50

両方の層の形成後)に、図1Eに示すように、二つの粗化粒子層22および20のいずれか一方、または両方に有機塗布層を塗布することができる。

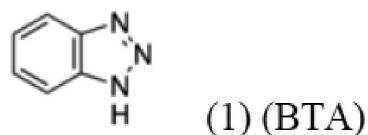
【0023】

また、図6に示すように、前記有機塗布層24は、粗化粒子層20およびそれと関連するキャリア層10の変色を防止するための界面および付着防止層(保護層)として機能する。さらに、前記有機塗布層は、キャリア層10がホットプレスローラー(図1A～図1Eには図示せず)にべたついて内部引張力が発生することによる薄い電解銅箔18の変形を防止することができる。有機塗布層24の材料として、好ましくは置換されたトリアゾール化合物であり、例えば、ベンゾトリアゾール(BTA)、その誘導体、およびこれらの組み合わせである。

【0024】

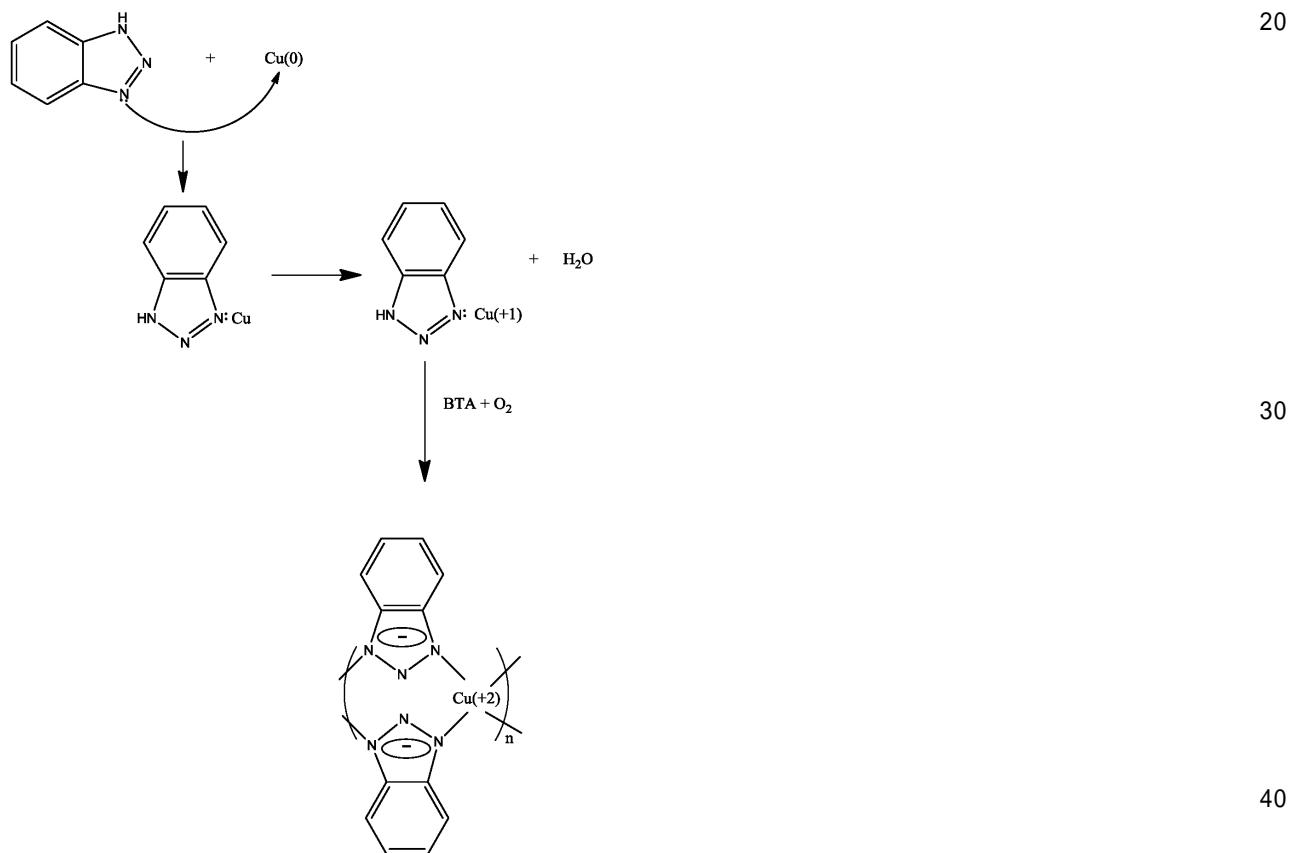
ベンゾトリアゾールの一般式は、下記の式(1)に示す。

【化1】



それと銅の反応の仕組みは、下記の式に示す。

【化2】



【0025】

置換されたトリアゾール化合物、例えば、ベンゾトリアゾール(BTA)、その誘導体およびそれらの組み合わせを利用し、腐食から前記キャリア層の表面を保護し、また、ホットプレスプロセスにおいて、キャリア層10とホットプレスローラーとの直接接触を防止する。さらに、付着防止剤として作用し、キャリア層10のホットプレスローラーから分離する能力を促進する。よって、ロールでホットプレスした後に形成された前記複合銅箔はホットプレスローラーから分離し、巻き取りリールまたはその類似物により回収し、キャリア層10が完全に剥離する事なく、キャリア層10の表面に凹凸が生じることがない。置換されたトリアゾール化合物として、例えば、1,2,3-ベンゾトリアゾール、カルボキシベ

ンゾトリアゾール、1,2,4-トリアゾール、アミノトリアゾール、o-トリアゾール(1,2,3-メチルベンゾトリアゾール)が挙げられる。

【0026】

キャリア層の第二面にある第一有機塗布層における置換されたトリアゾール化合物の含有量は0.1~6.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ が好ましい。

【0027】

一方、有機塗布層26は、粗化粒子層22およびその薄い電解銅箔18とポリマー材料との間の粘着力を増加させることができる。図6には、プリント回路基板の本体を形成するポリマー/フィルム93が図示されている。前記有機塗布層26としては、通常、シランカップリング剤を使用することが望ましい。

10

前記シランカップリング剤としては、下記化学式: $\text{Y}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ で表され、式中、Yはグリシドキシ基(エポキシ基)、アミノ基、エポキシシクロヘキシル基、ウレイド基、カーバメート、マロネート、カルボキシ基、シアノ基、アセトキシ基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、クロロメチルフェニル基、ピリジル基、ビニル基、ジアルキルアミノ基、フェニルアルキルアミノ基、およびイミダゾールからなる群から選ばれるものを表す; R'はエチレン、プロピレンまたはエチルあるいはプロピルで置換されたフェニレンであり、ここで、フェニル環はYに結合して、または結合手であり; Rは、メチル基、エチル基または他の直鎖状あるいは分枝鎖状のC₃-C₆アルキル基である。

【0028】

前記シランカップリング剤の使用目的は、ポリマープリント回路基板材料、例えば図6に示すフィルム93との間の粘着強度を高めることである。

20

【0029】

図2A~図2Eは、本発明の第二実施態様の複合銅箔の製造およびそれにより製造された複合銅箔を説明する。図2A~図2Eに示すように、キャリア層10に薄い電解銅箔38を積層する、あるいは、直接キャリア層10に電解により薄い電解銅箔38を形成する。前記キャリア層10は、10~75 μm 程度の厚い銅箔を有するものであってもよく、その厚さについて好ましくは10~35 μm であり、より好ましくは10~30 μm である。

【0030】

前記キャリア層10は、沈積面(第一面12)およびドラム面(第一面12と反対する第二面14)を有し、その厚さは約10~75 μm の範囲にあり、好ましくは10~35 μm であり、より好ましくは10~30 μm である。また、前記キャリア層は金属材料から形成することができ、特に好ましくは銅から形成する。本発明の特に好ましい実施態様によれば、キャリア層10は、電解により形成され、ドラム面14および沈積面12を有する。図に示すように、前記沈積面12は、通常、ドラムに形成されるドラム面14に比べてより大きい表面粗度(Rz)を有するため、前記沈積面12は波状または非平面状の表面である。これは、銅箔が銅電解液から陰極に沈積するため、キャリア層10は電解により銅電解液から電着して形成される銅箔である場合、ドラム面14の表面粗度は、陰極の表面粗度に近いからである。一方、キャリア層10を形成する過程において、電解液と接触するキャリア層10の第一面12の表面は、ドラム面14の表面とは異なる表面粗度(Rz)を示す。また、前記キャリア層10は、第一面およびそれと反対する第二面を有する圧延銅箔などの他のタイプの金属箔に入れ替わることも可能である。

30

【0031】

図2Bの実施態様においては、キャリア層の一つの面、例えば、キャリア層10のドラム面14のみにクロム剥離層36を形成する。好ましくは、クロム電解液(例えばクロム酸)を使用し、電着により前記クロム剥離層36をキャリア層10に形成し、前記クロム剥離層36をキャリア層10のドラム面14に沈積させる。図4に示すように、好ましくは、クロム剥離層を連続的にキャリア層10に形成する。また、キャリア層10の第二面14にクロム剥離層36をバッチ式で形成することもできる。

40

【0032】

沈積面12において、前記クロム剥離層は必要により提供するものであり、この実施態様

50

には省略される。クロム剥離層36の形成後に、前記クロム剥離層36に、薄い電解銅箔38を積層し、または直接薄い電解銅箔38を電着することで形成する。薄い電解銅箔38の厚さは、明らかにキャリア層10の厚さより薄い。

薄い電解銅箔38の厚さは1μmより小さくてもよく、最小値および最大値として1μm、2μm、3μm、4μm、5μm、6μmから選択される整数の範囲、これら整数の間の任意の範囲、または6μmを超えて、本明細書に開示された製造方法から逸脱していないを当業者は理解できる。ただし、本発明の好ましい実施態様によれば、薄い電解銅箔38の厚さは、6μm以下、好ましくは1~6μmの範囲にあり、より好ましくは2~5μmの範囲にある。

薄い電解銅箔は、クロム剥離層に隣接する光沢面39と、図4の銅電解液49に隣接する沈積面61とを有してもよい。前記薄い電解銅箔38の沈積面61は、前記光沢面39の表面と反対する側にある。
10

光沢面と沈積面が同じ表面粗度(Rz)を有するように薄い電解銅箔38を設計し、または光沢面と沈積面が同じ表面粗度になるように薄い電解銅箔38に対して表面処理を行なうことができるが、通常、光沢面39の表面粗度(Rz)は沈積面61の表面粗度(Rz)と異なることが予想される。

【0033】

次に、必要に応じて、粗化粒子層40を前記薄い電解銅箔38の沈積面61に形成してもよい。この粗化粒子層の形成過程は、銅電解液(図4)の電着の条件により、図2Cの複合構造に対し、薄い電解銅箔38の沈積面61に粗化粒子40の層を沈積する。

【0034】

この実施態様において、キャリア層10の沈積面12には粗化粒子層を沈積しない。

【0035】

図2Eに示すように、有機塗布層37が、キャリア層10の沈積面12に形成される。前記有機塗布層37は、実施態様である図1A~1Eと同じ目的として、表面12を変色から保護し、キャリア層10とホットプレスローラーとの直接接触による付着を防止するように、置換されたトリアゾール化合物、その誘導体およびこれらの組み合わせであることができる。図1A~図1Eの実施態様においては、粗化粒子層および必須ではないクロム層が省略されていても、付着防止の特性が達成されることができる。

【0036】

粗化粒子層40を形成した後に、図2Eに示すように、粗化粒子層40に有機塗布層44を塗布する。この有機塗布層44は、粗化粒子層40と薄い電解銅箔38がポリマー材料(図2A~2Eには示されていない)に対する粘着力を増加させることができる。また、前記ポリマー材料はプリント回路基板の本体を形成する。前記有機塗布層44としては、シランカップリング剤を用いることが好ましい。

【0037】

薄い電解銅箔38の沈積面61に位置する粗化粒子層に直接塗布された有機塗布層44は、薄い電解銅箔38とポリマー材料(図2A~2Eには示されていない)との間の粘着力を高めることができる。また、このポリマー材料はプリント回路基板の本体を形成する。図6に示されるポリマー材料93はプリント回路基板の本体を形成する。該有機塗布層44としては、通常、図1A~図1Eの実施態様に示すように、シランカップリング剤を使用する。前記シランカップリング剤、またはその組み合わせは、下記化学式: $Y-R'-Si(OR)_3$ で表される。
40

式中、前記Yは、グリシドキシ基(エポキシ基)、アミノ基、エポキシシクロヘキシル基、ウレイド基、カーバメート、マロネート、カルボキシ基、シアノ基、アセトキシ基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、クロロメチルフェニル基、ピリジル基、ビニル基、ジアルキルアミノ基、フェニルアルキルアミノ基、およびイミダゾールからなる群から選ばれるものを表し;

式中、R'はエチレン、プロピレンまたはエチルあるいはプロピルで置換されたフェニレンであり、ここで、フェニル環はYに結合して、または結合手を表し;

式中、Rは、メチル基、エチル基または他の直鎖状あるいは分枝鎖状C₃~C₆アルキル基である。
50

【0038】

前記シランカップリング剤を使用する目的は、ポリマープリント回路基板材料、例えば図6のフィルム93との間の粘着強度を高めることである。

【0039】

図3A～3Dは、本発明の第三実施態様の複合銅箔の製造、およびこの製造方法により製造される複合銅箔を説明する。図3A～図3Dに示すように、キャリア層材料とともに薄い電解銅箔48の電解による形成に供されるキャリア層10は、10～75 μm 程度の厚い銅箔を有するキャリア層であってもよく、より好ましくは厚さが10～30 μm である。

【0040】

本発明のより好ましい実施態様によれば、前記キャリア層10は、電解により形成され、また、ドラム面14および沈積面12を有するものである。前記沈積面12は、図に示すように、前記沈積面12の表面粗度(Rz)が通常キャリア層10のドラム面14より大きい表面粗度を有するため、前記沈積面12は波状または非平面状の表面である。これは、銅箔が銅電解液から陰極に沈積するため、キャリア層10は電解により銅電解液から電着して形成される銅箔である場合、ドラム面14の表面粗度は、陰極の表面粗度に近いからである。

一方、電着によりキャリア層を形成する過程において、電解液と接触するキャリア層10の第一面12の表面は、ドラム面14の表面とは異なる表面粗度(Rz)を示す。また、好ましい実施態様ではないが、前記キャリア層10は、圧延銅箔のような他の任意タイプの金属箔に入れ替わることも可能である。

【0041】

図3Bの実施態様では、クロム剥離層46がキャリア層10のドラム面14に形成され、クロム層47がキャリア層10の沈積面12に形成される。好ましくは、電着方式により、キャリア層10にクロム剥離層およびクロム層をクロム電解液(たとえばクロム酸)から形成し、また、キャリア層10のドラム面14にクロム剥離層46を形成し、キャリア層10の沈積面12にクロム層47を形成する。図4に示すように、好ましくは、キャリア層10にクロム剥離層46およびクロム層47を連続的に形成する。また、キャリア層10のドラム面14にクロム剥離層46をバッチ式で形成することもできる。さらに、クロム剥離層46およびクロム層47を順次または同時に形成することもできるが、同時に形成することが好ましい。

【0042】

クロム剥離層46およびクロム層47の形成に続いて、クロム剥離層46に薄い電解銅箔48を電着する。前記薄い電解銅箔48の厚さは、明らかにキャリア層10の厚さより薄い。

薄い電解銅箔48の厚さは1 μm より小さくてもよく、最小値および最大値として1 μm 、2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm から選択される整数の範囲、これら整数の間の任意の範囲、または6 μm を超えて、本明細書に開示された製造方法から逸脱していないことを当業者は理解できる。ただし、本発明の好ましい実施態様によれば、薄い電解銅箔48の厚さは、6 μm 以下、好ましくは1～6 μm の範囲にあり、より好ましくは2～5 μm の範囲にある。

【0043】

前記薄い電解銅箔48は、図4に示すように、クロム剥離層46に隣接する光沢面57、および銅電解液49に隣接する沈積面71を有することができる。前記薄い電解銅箔48の沈積面71は、前記光沢面57の表面と反対する側にある。光沢面と沈積面が同じ表面粗度(Rz)を有するように薄い電解銅箔を設計し、または光沢面と沈積面が同じ表面粗度になるように薄い電解銅箔に対して表面処理を行なうことができるが、通常、光沢面57の表面粗度(Rz)は沈積面71の表面粗度(Rz)と異なることが予想される。

【0044】

この実施態様では、図2Dの実施態様のように、クロム層47と接触するキャリア層10の沈積面12に粗化粒子層を沈積せず、また、薄い電解銅箔48の沈積面71にも粗化粒子層を沈積しない。

【0045】

薄い電解銅箔48を形成した後、図3Dに示すように、有機塗布層54を薄い電解銅箔48に塗布する。前記有機塗布層は、薄い電解銅箔48とポリマー材料(図3A～3Dには示されていな

10

20

30

40

50

い)との間の粘着強度を高めることができる。また、前記ポリマー材料はプリント回路基板の本体を形成する。前記有機塗布層54は、通常、シランカップリング剤およびその組み合わせを使用することが好ましい。

【0046】

さらに、有機塗布層材料をクロム層47に塗布して、塗布層59を形成してもよい。

前記有機塗布層59は、図1A～1Eと図2A～2Eの実施態様と同じ目的として、表面12を変色から保護し、キャリア層10とホットプレスローラーとの直接接触による付着を防止するよう、置換されたトリアゾール化合物、その誘導体およびこれらの組み合わせであることができる。図1A～図1Eの実施態様において、粗化粒子層が省略されても、付着防止の特性が達成されることができる。

10

【0047】

図4に示すように、図4は、装置80で、上記図1A～1E、図2A～2E、または図3A～3Dおよびこれらの組み合わせの実施態様による工程を実行する。

長さに制限のないキャリア層10を使用し、前記キャリア層は、第一面、第一面と反対する第二面、および厚さを有し、供給源(例えばスプール(spool)81)からキャリア層を放出する。好ましくは、先にキャリア層を電解液82に通過させ、キャリア層からあらゆる汚染物、錆腐食、保護層または他の層を除去する。洗浄後、好ましくは、さらにキャリア層10をクロム電解液83に通過させ、より好ましくは、クロム剥離層を沈積する電解液としてクロム酸を使用する。適切な電極(図4には示されていない)を選択することにより、キャリア層10の第二面14に、または、キャリア層10の第一面12に、あるいはキャリア層10の両面12,14に前記クロム剥離層を沈積させることができる。キャリア層にクロム剥離層を所望の厚さまで沈積させた後、銅電解液49により、キャリア層10のクロム剥離層に薄い電解銅箔を沈積する。必要に応じて、銅電解液84を使用し、キャリア層10の薄い電解銅箔にさらに少なくとも一層の粗化粒子を形成することができる。上記のように、適切な電極(図4には示されていない)を選択することにより、選択地にキャリア層10、薄い電解銅箔、またはこの両方に所望により前記粗化粒子層を電着することができる。続いて、防錆処理89の後に、トリアゾール化合物、好ましくはベンゾトリアゾール(BTA)、その誘導体、およびこれらの組み合わせで、前記粗化粒子層を塗布し、粗化粒子層を有する銅箔を、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体を含有する溶液によるスプレー処理90に通過させ、さらに、オーブン86に通過させ、乾燥させることにより、前記複合銅箔を複合銅箔ロール87にすることでき、あるいは、さらに加工することができる。

20

【0048】

当該複合銅箔88は、プリント回路基板の他の素子、例えば、プリント回路基板のポリマー素子に積層され、高温高圧の条件により固化されてもよい。図6に示すように、矢印の方向は、伝送ベルトの輸送方向を示す。好適な稼働温度は、340～375°Cの範囲にあり、好ましくは350°Cである。通常、高圧操作は、ホットプレスローラー94、エンドレスベルトプレス機、または他の連続加圧装置により、加圧するとともに、高温環境で行ってもよい。当該二つの層である複合銅箔91,92は、ポリマー素子93とともに二つのホットプレスローラーの間の隙間に提供される。前記ホットプレスローラーは、蒸気または電気方式により約350°Cの高温まで加熱し、ホットプレスローラー94の隙間から供出した後、前記複合銅箔91,92とポリマー素子93は、固化結合体95を形成する。次に、固化結合体95を往復式カッター(図面には示されていない)で独立する単位にカットする。

30

【0049】

しかしながら、他の固化方式においては、複合銅箔をホットプレスローラーの隙間に提供する時、前記複合銅箔の薄い電解銅箔が互いに対面し、薄い電解銅箔がプリント回路基板のポリマー素子と接触するが、キャリア層はプリント回路基板のポリマー素子と接触しないため、キャリア層はホットプレス後に除去され、再利用される。

40

【0050】

加圧装置の圧力により、薄い電解銅箔はキャリア層から分離し、前記キャリア層から提供される積層板上の薄い電解銅箔はプリント回路基板のポリマー素子に直接組み込むこと

50

ができる。好適なポリマー材料としては、エポキシ樹脂系ポリマーを含み、特に、エポキシ樹脂で強化された紙またはガラス繊維を含む。他の適切なポリマー材料としては、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、および他の適切なポリマーを含む。本発明で提供される実施態様において、公知の単層(すなわち、片面型プリント配線基板)、二層および多層の薄い電解銅箔は、いずれも必要に応じて、好適なパターンにエッチングすることができる。さらに、回路配線と結合し、プリント回路基板を形成することにより、量産ができる。本発明で製造され、開示されたプリント回路基板は、この分野の公知の技術である。

【0051】

複合銅箔を直接接触して、連続的に積層する方式の代わりに、複合銅箔を一連のロールに通し、さらに複合銅箔のクロム剥離層界面から分離することにより、薄い電解銅箔を得ることができる。

図5は、粗化粒子層103を含み、前記粗化粒子層にシランカップリング剤およびその組み合わせ(層105を形成する)が沈積されている薄い電解銅箔101を説明する。または、もう一つの方法として、複合銅箔ロール87を巻かずに、パンチングまたは切断することでいくつの分離パネルにし、さらにバッチ加工でプリント回路基板にするのもありうる。

【実施例】

【0052】

以下、実施例に基づいて本発明の各実施態様より具体的に説明するが、これら実施例は説明例として挙げるものであり、請求の範囲を限定するための実施態様ではないことは理解されるべきである。

【0053】

実施例1：複合銅箔の製造

【0054】

厚さ18 μm の未処理の電解銅箔をキャリア層10とする。まず、前記キャリア層10を直接に酸洗浄/洗浄プロセスで洗浄する。この酸洗浄プロセスでは、130g/Lの硫酸銅および50g/Lの硫酸を含む電解液82を酸洗浄槽内に入れ、前記電解液の温度を27°Cに維持する。キャリア層を前記電解液82に30秒間浸漬し、表面の油または油脂や酸化物を除去した後、前記キャリア層を水で洗浄する。

【0055】

酸洗浄プロセス後、キャリア層10のドラム面にクロム剥離層を形成する(表面粗度Rz<1.5 μm)。この実施例では、電解法によりクロム剥離層を形成する。使用されるクロムメッキ液に含まれる三酸化クロム含有量は10g/Lであり、電解液83の温度は27°Cであり、電流密度は2A/dm²である。形成されたクロム剥離層のクロム含有量は40 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。クロム剥離層を成形した後、キャリア層10を水で洗浄する。

【0056】

次に、硫酸銅の濃度が320g/L、硫酸の濃度が100g/Lである硫酸銅溶液49を使用し、電流密度15A/dm²で、3 μm の薄い電解銅箔18をクロム剥離層16に形成する。3 μm の薄い電解銅箔18を形成した後、粗化粒子層の形成プロセスにおいて、電気めっき方式により、3 μm の薄い電解銅箔18の表面およびキャリア層10の沈積面12の表面(クロム剥離層と反対する側にある面)に粗化粒子層22,20を形成する。前記粗化粒子層の形成に用いる硫酸銅溶液84の硫酸銅の濃度は70g/Lであり、硫酸の濃度は100g/Lであり、また、溶液の温度は25°Cであり、電流密度10A/dm²で10秒間電解する。続いて、前記粗化粒子層22,20の脱落を防止するための表面メッキプロセスを行い、この表面メッキプロセスにおいて、使用される硫酸銅溶液は3 μm の薄い電解銅箔の電解液と同様であり、スムーズな電解条件で行った。表面メッキプロセスが完成した後、表面処理プロセスとして、防錆処理89によりパッシベーション層(防錆層)を形成してから、3 μm の薄い電解銅箔の粗化粒子層22の表面に対し、図4に示すようなシランカップリング剤85で処理する。

本実施例のパッシベーション処理では、パッシベーション元素として亜鉛を用い、3 μm の薄い電解銅箔の粗化粒子層22に対してパッシベーション処理するだけではなく、キャリ

10

20

30

40

50

ア層10側の上方(クロム剥離層16から離れる側)の粗化粒子層20に対してもパッシベーション処理する。前記電解液として、硫酸亜鉛溶液を利用し、その硫酸亜鉛の濃度は100g/L、溶液のpHは3.4、溶液の温度は50°C、電流密度は4A/dm²である。パッシベーション処理が完成した後、さらに水で洗浄する。また、防錆のために、亜鉛でパッシベーション処理した後、さらに電解クロムパッシベーション処理を施することで、電解により亜鉛パッシベーション層にクロム層を形成する。前記電解の環境は、クロム酸の濃度が5g/L、pHが11.5、溶液の温度が35°C、電流密度が10A/dm²である。このような電解クロムパッシベーション処理は、3μmの薄い電解銅箔18の上の粗化粒子層22の亜鉛パッシベーション表面に施されるだけでなく、キャリア層側(クロム剥離層16から離れる側)の粗化粒子層20の亜鉛パッシベーション表面にも施される。

10

【0057】

パッシベーション処理が完成した後、直ちに水洗処理を行い、また、銅箔の表面を乾燥せずに、シランカップリング剤処理槽に、シランカップリング剤塗布層26を亜鉛/クロムパッシベーション層(3μmの薄い電解銅箔18の粗化粒子層22に位置する)のみに吸着させる。この処理において、溶液中の3-アミノプロピルトリエトキシシランの濃度は0.25%である。吸着処理はスプレー方式により銅箔の表面に行うことができる。

【0058】

シランカップリング剤処理が完成した後、有機付着防止層24を亜鉛/クロムパッシベーション層(キャリア層10のクロム剥離層16から離れる側の粗化粒子層20)に形成させる。この実施例において、溶液中の1,2,3-ベンゾトリアゾール(BTA)の濃度は0.002%である。

20

【0059】

スプレー処理90により、銅箔の表面に付着防止層処理が施される。最終段階に、105°Cに設定した加熱オーブンに銅箔を通過させ、銅箔を脱水させ、シランカップリング剤の縮合反応を促進させ、キャリア層10付き3μmの薄い電解銅箔の完成品を得た。

【0060】

実施例2~5および比較例1~3

【0061】

実施例1~4と比較例1~3との間の相違点は、付着防止処理溶液のベンゾトリアゾール(BTA)の濃度にあり、また、実施例5は、ベンゾトリアゾール(BTA)の誘導体であるカルボキシベンゾトリアゾール(CBT)(濃度が0.02%)を使用する。

30

【0062】

実施例1~5と比較例1~3から得られたキャリア層付き薄い電解銅箔(複合銅箔)を幅520mmのロール状に切断する。二層のキャリア層付きの複合銅箔91,92をポリイミドフィルム93とともにホットプレスローラーの間の隙間に提供する。前記ホットプレスプロセスの稼働温度は350°Cに設定される。ローラーの隙間に通過した後、前記キャリア層付きの薄い電解銅箔は、ポリイミドフィルムとともに固化された銅張り積層を形成する。ホットプレスプロセスでは、薄い電解銅箔側をポリイミドフィルムに対向させ、キャリア層側をホットプレスローラーに接触させる。ホットプレスローラーの温度は、約350 という非常に高い温度であるため、キャリア層の表面の付着防止処理(ベンゾトリアゾール処理)が不十分だと、ポリイミドフィルムに複合銅箔を積層させる過程において、前記キャリア層の一部がホットプレスローラーに粘着してしまうことがある。次に、複合銅箔がホットプレスローラーを通過した後に、薄い電解銅箔とキャリア層との間の一部の界面は、剥離やブリスターという不具合が発生する。ホットプレスプロセスでは、前記複合銅箔のキャリア層とホットプレスローラーとの間の分離状況についても観察する。固化された銅張り積層を形成した後、サンプリングして520mm×520mmのサンプルにおいて、キャリア層10側に気泡(薄い電解銅箔18とキャリア層との間の一部の界面が剥離すること)の有無を観察する。

40

【0063】

【表1】

	付着防止処理溶液のベンゾトリアゾール(BTA)または誘導体の含有量(%)	ホットプレスプロセス後のホットプレスローラーと複合銅箔のキャリア層との間の分離状況	ホットプレスプロセス後のキャリア層側に気泡の有無(薄い電解銅箔とキャリア層との間の界面の一部に剥離が発生する)	キャリア層側の表面のベンゾトリアゾール(BTA)またはその誘導体の含有量(μg/cm ²)	
実施例1	0.002	均一に分離する	なし	0.120	10
実施例2	0.01	均一に分離する	なし	0.657	
実施例3	0.05	均一に分離する	なし	3.265	
実施例4	0.1	均一に分離する	なし	6.491	
実施例5	0.02	均一に分離する	なし	1.764	
比較例1	0	均一に分離しない	有り	0	
比較例2	0.001	均一に分離しない	有り	0.065	
比較例3	0.5	均一に分離するが、ベンゾトリアゾールの含有量が高過ぎるため、ホットプレスローラーに汚染しやすい。	なし	32.843	20

【0064】

測定：キャリア層側の表面におけるベンゾトリアゾールまたはその誘導体の含有量の測定

1. 予めに保護樹脂層を複合銅箔の薄い電解銅箔に塗布する。
2. 複合銅箔サンプルを10cm × 10cmの寸法に切断する。
3. 複合銅箔サンプルを50mLの0.2N硫酸溶液に30分間浸漬し、キャリア層の表面のベンゾトリアゾールまたはその誘導体を溶解させてから、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体を含む溶液を脱イオン水で250mLまでに希釈する。
4. HPLC装置を使用し、溶液中のベンゾトリアゾールまたはその誘導体の含有量を測定し、単位を μg/cm²に換算する。HPLCの測定条件は以下の通りである。

- a. ポンプ: waters 515
- b. 検出器: waters 2996(PDA), 254nm
- c. カラム: Luna, C18, 100A, 4.6 × 250mm
- d. 移動相: 70%(A) 0.2%ギ酸の水溶液、30%(B)ACN;
- e. 流速: 1mL/min
- f. 注入量: 50 μL

【0065】

上記の実施形態および実施例は、本開示の原理と効果を例示的に記載したものに過ぎず、本開示を限定するものではない。また、好ましい実施形態および実施例を含むいくつかの実施形態の開示を読んだ当業者であれば、本開示の趣旨および範囲で、上記の実施形態および実施例に様々な修正と変更を行なうことが可能である。従って、そのような修正及び変更も、すべて請求の範囲で請求される本発明の精神と範囲内に含まれるものである。

【符号の説明】

【0066】

- 10 キャリア層
 12 第一面(沈積面)
 14 第二面(ドラム面)

10

20

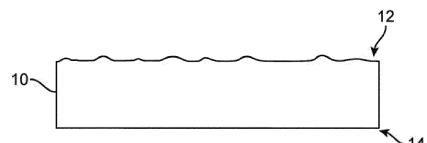
30

40

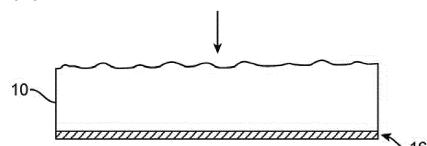
50

16、36、46	クロム剥離層
18、38、48	薄い電解銅箔
19、39、57	光沢面
20	粗化粒子層、粗化粒子
22、40	粗化粒子層、粗化粒子
24、37、59	有機付着防止層(第一有機塗布層)
26、44、54	シランカップリング剤塗布層(第二有機塗布層)
47	クロム層
49	銅電解液、硫酸銅溶液
51、61、71	沈積面
80	装置
81	スプール
82	洗浄液、電解液
83	クロム電解液、溶液
84	銅電解液、硫酸銅溶液
85	シランカップリング剤
86	オーブン
87	複合銅箔ロール
88	複合銅箔
90	スプレー処理
91、92	複合銅箔
93	フィルム、ポリマー材料、ポリマー素子
94	ホットプレスローラー
95	結合体
101	薄い電解銅箔
103	粗化粒子層
105	層

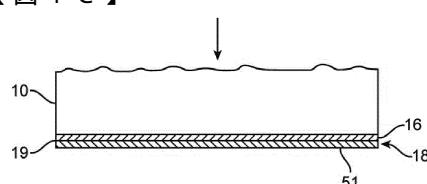
【図 1 A】



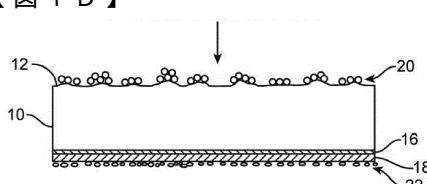
【図 1 B】



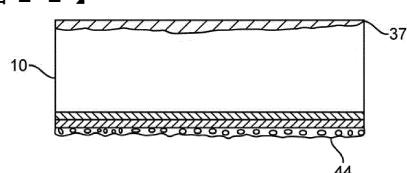
【図 1 C】



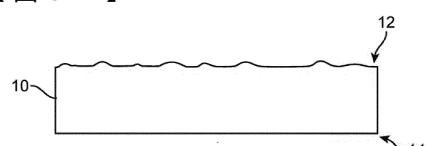
【図 1 D】



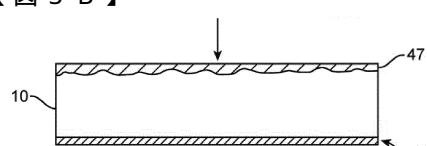
【図 2 E】



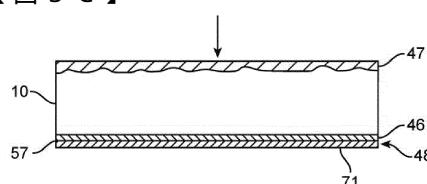
【図 3 A】



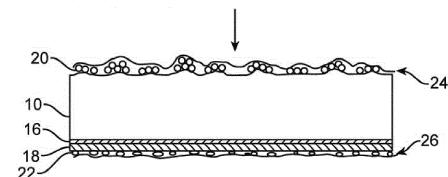
【図 3 B】



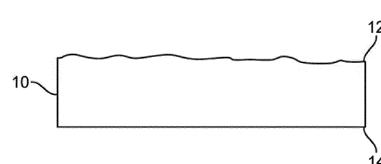
【図 3 C】



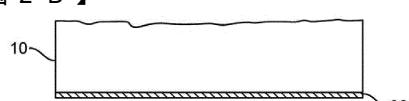
【図 1 E】



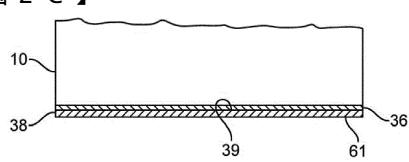
【図 2 A】



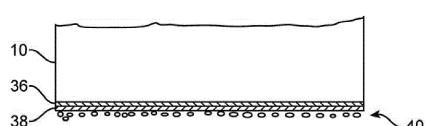
【図 2 B】



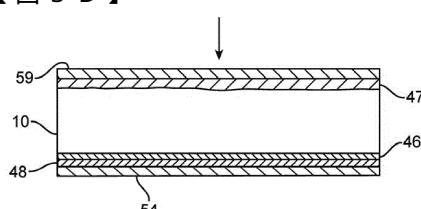
【図 2 C】



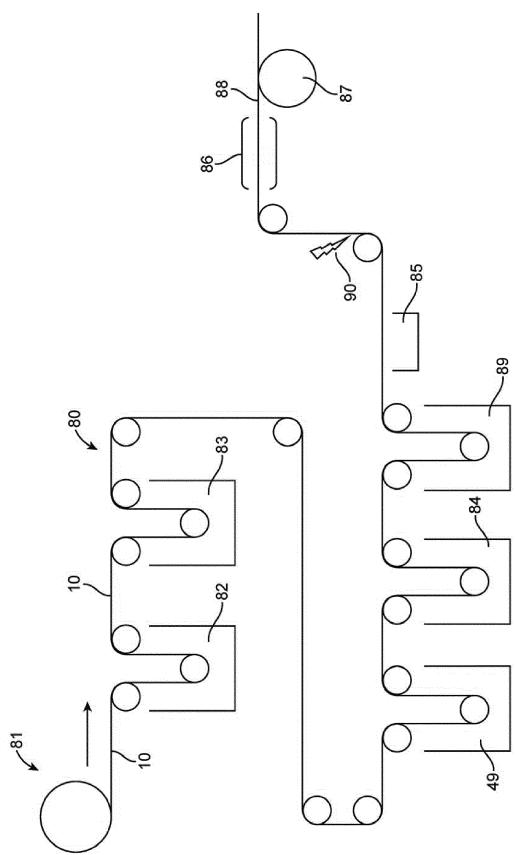
【図 2 D】



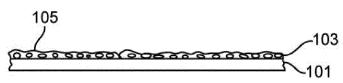
【図 3 D】



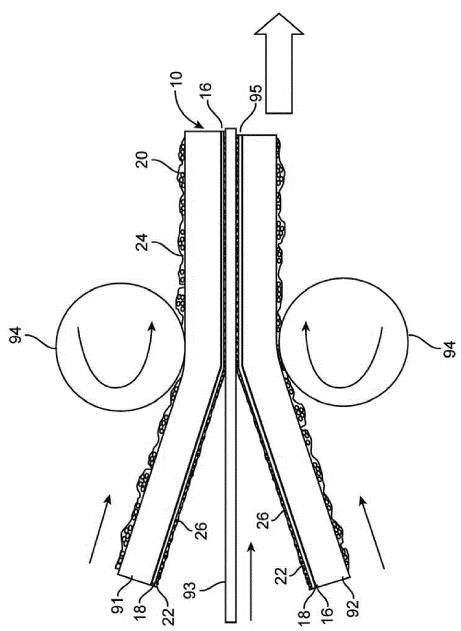
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 05 K 1/09 (2006.01) H 05 K 1/09 A
H 05 K 3/00 (2006.01) H 05 K 3/00 R

(56)参考文献 特開2004-131836 (JP, A)
特開2001-089892 (JP, A)
国際公開第2013/081139 (WO, A1)
国際公開第2015/012376 (WO, A1)
米国特許出願公開第2002/0004123 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 25 D 1 / 00 - 7 / 12
H 05 K 1 / 09
H 05 K 1 / 16
H 05 K 3 / 00