

(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

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/101985 A1

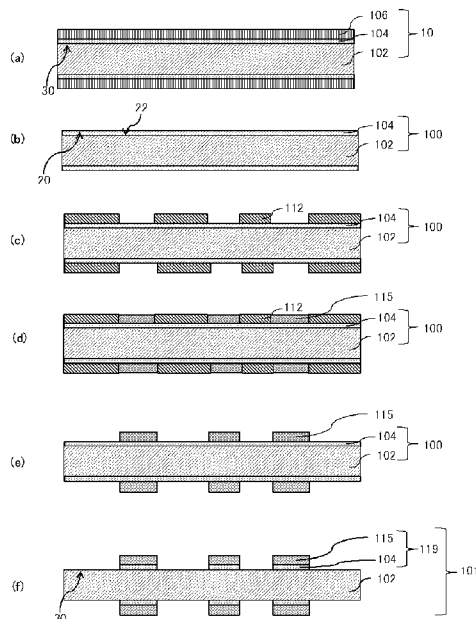
- (51) 国際特許分類:
H05K 3/18 (2006.01) H05K 3/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000263
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 18 日(18.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-014127 2011 年 1 月 26 日(26.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友
ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川
2 丁目 5 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊藤 哲平
(ITO, Teppei) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品
川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社
内 Tokyo (JP). 大東 範行(OHIGASHI, Noriyuki)
[JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5
番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo
(JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI, Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田 7-9-2 五反田 T G
ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PRINTED WIRING BOARD AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: プリント配線板およびプリント配線板の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a printed wiring board having excellent yield. This method for manufacturing a printed wiring board includes: a step wherein a carrier base material is separated from a laminated board having a carrier base material-attached copper foil (copper foil layer (104)) laminated at least on one surface (30) of an insulating layer (102); a step wherein a metal layer (115) that is thicker than the copper foil layer (104) is formed on the whole surface of the copper foil layer (104) or selectively formed on the copper foil layer; and a step wherein a pattern of a conductive circuit (119) configured of the copper foil layer (104) and the metal layer (115) is obtained by etching at least the copper foil layer (104). In a step of obtaining the conductive circuit (119), an R_p of the surface (30) of the insulating layer (102) is $4.5 \mu\text{m}$ or less and an R_{ku} is 2.1 or more when measurement is performed conforming to JIS B0601.

(57) 要約: 歩留まりに優れたプリント配線板を提供する。少なくとも絶縁層(102)の一面(30)の上にキャリア基材付き銅箔(銅箔層(104))が積層された積層板からキャリア基材を分離する工程と、銅箔層(104)上に、銅箔層(104)よりも厚い金属層(115)を全面にまたは選択的に形成する工程と、少なくとも銅箔層(104)をエッチングすることにより、銅箔層(104)および金属層(115)から構成される導電回路(119)のパターンを得る工程と、を含み、導電回路(119)を得る工程において、JIS B0601で測定したときに、絶縁層(102)の一面(30)における R_p が $4.5 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 R_{ku} が2.1以上である。

WO 2012/101985 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：プリント配線板およびプリント配線板の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板およびプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の高機能化等の要求に伴い、電子部品の高密度集積化、さらには高密度実装化等が進んでおり、これらに使用される高密度実装対応のプリント配線板等は、従来にも増して、小型薄型化、高密度化、及び多層化が進んでいる。

[0003] こうしたプリント配線板の基板上に導体回路パターンを形成する方法は、たとえば、特許文献１に記載されている。

特許文献１に記載の方法では、まず、両面銅張積層板上に絶縁樹脂層を形成し、この絶縁樹脂層の表面を粗化した後、この表面上に導電体層を形成し、引き続き、エッチングレジストをマスクとしてエッチングを行うことにより、導電体層のパターン（導体回路パターン）を形成することが記載されている。この特許文献１においては、この導体回路パターンの下地層である絶縁樹脂層の表面の粗さを小さくすることにより、エッチングレジストの残渣残りを防止して、導電回路パターンの配線精度の低下を抑制できることが記載されている。

また、特許文献１に記載の絶縁樹脂層の表面の粗さは、その表面の凹凸を示すチャート図の山側の中心粗さに対する平均粗さを示す R_a 、及び同図の山側の粗さが大きいものの５点と谷側の粗さが大きいものの５点の計１０点の平均粗さを示す R_z で規定されている（以下、表面の凹凸を示すチャート図において、凹部に相当する部分を谷、凸部に相当する部分を山と呼称することがある）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-5458号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の微細な導電回路パターンを形成する工程においては、絶縁樹脂層上の導電体層のエッチング特性のバラツキを抑制する点には限界があった。たとえば、導電体層のエッチング特性を向上させるには、導電体層の表面粗さを小さくすることが求められる。

しかし、本発明者らが検討した結果、プリント配線板の技術分野において通常使用されている表面粗さを示す R_a および R_z は、表面の形状を正確に規定してはいないため、これらの R_a および R_z を指標として採用し、絶縁樹脂層の表面における R_a および R_z を小さく制御したとしても、製品間において、その上に形成される導電体層の表面粗さにバラツキが生じることが判明した。たとえば、 R_a および R_z は山の幅を示さない指標であるので、これらの指標を制御するのみでは、下地の絶縁樹脂層の表面における山の間隔が広くなることがあり、それによって導電体層にくぼみが生じることがあり得る。

したがって、従来技術においては、こうした導電体層のエッチング特性にバラツキが生じることがあり、改善の余地を有していた。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、

少なくとも絶縁層の一面上にキャリア基材付き銅箔が積層された積層板から前記キャリア基材を分離する工程と、

前記銅箔上に、前記銅箔よりも厚い金属層を全面にまたは選択的に形成する工程と、

少なくとも前記銅箔をエッチングすることにより、前記銅箔および前記金属層から構成される導電回路パターンを得る工程と、を含み、

前記導電回路パターンを得る前記工程において、JIS B0601で測定したときに、前記絶縁層の前記一面における R_p が $4.5\mu m$ 以下であり

、かつ、 R_{ku} が2.1以上である、プリント配線板の製造方法が提供される。

[0007] 本発明者は、検討した結果、下地の絶縁層の一面に、山高さが小さく、山の間隔が狭くかつ鋭角の山が存在する表面形状パターンが存在するとき、絶縁層の一面上に形成される銅箔のエッチング特性のバラツキが低減すると考えた。

本発明者は、山の高さが小さいことを指し示す指標、及び山の間隔が狭くかつ鋭角であることを指し示す指標の両者の適切な値に制御したところ、下地上に形成された銅箔のエッチング特性のバラツキが低減したことから、こうした指標として、山の最大高さを示す R_p 、および山の尖り度（山の間隔が狭いこと）を示す R_{ku} を採用し、 R_p を $4.5\mu m$ 以下、 R_{ku} を2.1以上に制御することで、絶縁層の一面の表面形状パターンを適切に制御することが可能となり、銅箔のエッチング特性のバラツキの抑制を実現できることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

[0008] また、本発明によれば、

絶縁層と、

前記絶縁層の一面上に設けられており、銅箔および金属層から構成される導電回路パターンと、を備え、

JIS B0601で測定したときに、前記絶縁層の前記一面における R_p が $4.5\mu m$ 以下であり、かつ、 R_{ku} が2.1以上である、プリント配線板が提供される。

[0009] 絶縁層の一面における R_p が $4.5\mu m$ 以下であり、かつ、 R_{ku} が2.1以上に制御されているので、前述のとおり、銅箔のエッチング特性のバラツキが抑制されており、歩留まりに優れた構造が実現される。

発明の効果

[0010] 本発明により、歩留まりに優れたプリント配線板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0012] [図1]第1の実施の形態のプリント配線板の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本実施の形態のプリント配線板の一部を模式的に示す断面図である。

[図3]裾残りを説明するためのプリント配線板を模式的に示す断面図である。

[図4]第1の実施の形態の効果を説明するためのプリント配線板を模式的に示す平面図である。

[図5]第1の実施の形態の配線形状を説明するための断面図である。

[図6]第1の実施の形態の配線形状の変形例を模式的に示す断面図である。

[図7]第2の実施の形態のプリント配線板の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

[図8]第2の実施の形態のプリント配線板の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

[図9]第2の実施の形態の配線形状の変形例を模式的に示す断面図である。

[図10]第3の実施の形態のプリント配線板の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

[図11]第3の実施の形態のプリント配線板の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

[図12]第3の実施の形態のプリント配線板の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

[図13]本実施の形態のプリント配線板の製造方法の変形例を模式的に示す断面図である。

[図14]表面粗さを示すパラメータの一つである R_p を説明する模式図である。

[図15]表面粗さを示すパラメータの一つである R_{ku} を説明する模式図である。

[図16]実施例および比較例のSEM画像を示す図である。

[図17]実施例および比較例のSEM画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0014] (第1の実施の形態)

図1は、第1の実施の形態のプリント配線板の製造方法の工程手順を示す断面図である。以下、第1の実施の形態のプリント配線板の製造方法の概略について説明した後に、この製造方法の作用効果を説明する。なお、第1の実施の形態の詳細な製法条件や材料等については、第2の実施の形態の欄にて後述する。

[0015] 第1の実施の形態のプリント配線板の製造方法の工程は、少なくとも絶縁層102の一面30の上にキャリア基材付き銅箔（銅箔層104）が積層された積層板（キャリア箔付き銅張積層板10）からキャリア基材（キャリア箔層106）を分離する工程と、銅箔層104上に、銅箔層104よりも厚い金属層115を全面にまたは選択的に形成する工程と、少なくとも銅箔層104をエッチングすることにより、銅箔層104および金属層115から構成される導電回路119のパターンを得る工程と、を含む。本製造工程の導電回路119のパターンを得る工程後において、JIS B0601で測定したときに、絶縁層102の一面30における R_p が $4.5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 R_{ku} が2.1以上である。

[0016] すなわち、第1の実施の形態のプリント配線板の製造方法の工程は以下の工程を含む。まず、図1(a)に示すように、キャリア箔付き銅張積層板10を準備する。このキャリア箔付き銅張積層板10においては、絶縁層102の両面に銅箔層104とともにキャリア箔層106が貼り付けられている。続いて、図1(b)に示すように、キャリア箔付き銅張積層板10からキャリア箔層106を引きはがす等して除去する。続いて、図1(c)に示す

ように、残された銅箔層 104 上に所定の開口パターンを有するレジスト層 112 を形成する。このレジスト層 112 の開口パターン内および銅箔層 104 上に、めっき処理によりめっき層（金属層 115）を形成する（図 1（d））。引き続き、図 1（e）に示すように、レジスト層 112 を除去する。これにより、銅箔層 104 上に所定の金属層 115 のパターンを選択に形成できる。この後、図 1（f）に示すように、金属層 115 に覆われていない領域において、絶縁層 102 の一面 30 上に形成された銅箔層 104 を、例えば、ソフトエッチングにより除去する。ソフトエッチングする工程において、絶縁層 102 の一面 30 における R_p が $4.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 R_{ku} が 2.1 以上である。このような銅箔層 104 の除去工程の後、残された銅箔層 104 と金属層 115 とにより、導電回路 119 のパターンを形成することができる。以上の工程により、本実施の形態のプリント配線板 101 が得られる（図 1）。

[0017] また、図 2 は、第 1 の実施の形態のプリント配線板 101 における導電回路 119 の拡大断面図である。図 2 に示すように、本実施の形態のプリント配線板 101 は、絶縁層 102 と、絶縁層 102 の一面 30 上に設けられており、銅箔層 104 および金属層 115 から構成される導電回路 119 のパターンと、を備えている。このプリント配線板 101 は、JIS B0601 で測定したときに、絶縁層 102 の一面 30 における R_p が $4.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 R_{ku} が 2.1 以上であることにより特定される。

[0018] 以下、粗さ曲線の最大山高さを示す R_p 、粗さ曲線のクルトシス（尖り度）を示す R_{ku} について、図 14 及び図 15 を用いて説明する。これらの R_p 、及び R_{ku} は、絶縁層 102 の一面 30 の表面粗さについて、JIS B0601（2001 年）に準じ、カットオフ値を無しとして測定することにより得られる。本実施の形態では、粗さ曲線とは、表面粗さを指し示す凹凸曲線を意味する。この粗さ曲線は、市販の装置により得られる。本実施の形態では、絶縁層 102 の表面（一面 30）の凹凸を示す図において、凹部に相当する部分を谷、及び凸部に相当する部分を山と意味する。

[0019] 最大山高さ R_p とは、図 14 に示すように、基準長さ l_r における輪郭曲線の凸部 (Z_{pi}) の最大値を指す。このため、 R_p を小さくすることは、絶縁層 102 の一面 30 において、山の最大高さを小さくすることを意味する。したがって、 R_p を小さくすることにより、山の最小高さと最大高さの差を小さくすることができる。

[0020] また、粗さ曲線のクルトシス R_{ku} とは、図 15 に示すように、絶縁層 102 の一面 30 における山の尖り具合を示す。このため、 R_{ku} を大きくすることは、絶縁層 102 の一面 30 において、山を鋭角にすることを意味する。したがって、 R_{ku} を大きくすることにより、山の幅を小さくして、山間の間隔を狭くすることができる。なお、 R_{ku} は、下記式により算出される。

[0021] [数1]

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \left[\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} Z^4(x) dx \right]$$

ここで、 l_r : 基準長、 $Z(x)$: 転がり円うねり曲線、 R_q : 粗さ曲線の二乗平方根を示す。

[0022] 従来、本発明の属する技術分野においては、通常、表面粗さを R_a または R_z という指標で規定している（たとえば、特許文献 1 参照）。

しかしながら、本発明者らが検討した結果、これらの指標は、下地の表面形状パターンを十分に反映しているとは言えないことが判明した。たとえば、 R_a は山の高さの最大値を直接指し示す指標ではないので、 R_a という指標を小さく制御したとしても、山の高さの最大値が大きくなり得る。そして、下地の表面パターンは、山の最大値と最小値との差が大きくなり、その上に形成される銅箔の表面において高低差が生じることがあり得る。一方で、 R_a は山の幅を示さない指標であるので、これらの指標を制御するのみでは、下地の絶縁樹脂層の表面における山の間隔が広くなることがあり、それによって導電体層にくぼみが生じることがあり得る。

このように、従来の技術においては、こうした指標を制御したとしても、下地の表面形状パターンを十分にコントロールすることが困難であった。

したがって、従来の下地の表面形状パターンは、山の高さが高く、かつ山の間隔が広くなることがあり、このような表面形状を有する下地の表面上に形成された銅箔の表面には、表面形状にバラツキが生じるため、従来技術においては、銅箔のエッチング特性を安定化することが困難であった。

[0023] 本発明者は、さらに検討した結果、下地の絶縁層 102 における山の最大高さを示す R_p というパラメータを小さく、かつ山の尖り度（山の間隔が狭いこと）を示す R_{ku} というパラメータを大きくすることにより、銅箔層 104（下地上に設けられた銅箔）のエッチング特性が向上し、良好な配線形状である導電回路 119 のパターンが形成されることを見出した。

[0024] 上記実験事実に基づき、本発明者は以下の仮定を立てた。すなわち、下地の絶縁層 102 の表面に、山高さが小さく、山の間隔が狭くかつ鋭角の山が存在する表面形状パターンが存在するとき、絶縁層 102 上に形成される銅箔層 104 のエッチング特性のバラツキが低減すると考えた。

[0025] そこで、各種の実験を行った結果、山の高さが小さいことを指し示す指標、及び山の間隔が狭くかつ鋭角であることを指し示す指標の両者の適切な値に制御したところ、下地上に形成された銅箔のエッチング特性のバラツキが低減したことから、本発明者は、こうした指標として、山の最大高さを示す R_p 、および山の尖り度（山の間隔が狭いこと）を示す R_{ku} を採用し、 R_p を $4.5\ \mu\text{m}$ 以下、 R_{ku} を 2.1 以上に制御することで、絶縁層 102 の一面 30 の表面形状パターンを適切に制御することが可能となり、銅箔のエッチング特性のバラツキの抑制を実現できることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

[0026] 本実施の形態においては、上記表面形状パターンとして、間隔が狭くかつ鋭角の山が存在するパターンを形成することにより、たとえば、山の個数を増加させることができる。これにより、絶縁層 102 の一面 30 の面積が増加するので、絶縁層 102 と銅箔層 104 との接触面積も増加する。これに

より、絶縁層 102 と銅箔層 104 を含む導電回路 119 との密着性に優れたプリント配線板 101 を実現することが可能となる。

[0027] また、本実施の形態のプリント配線板の製造方法によれば、絶縁層 102 の一面 30 にスジが発生することを抑制することができる。このメカニズムは明確ではないが、上記表面形状パターンとして、絶縁層 102 の一面 30 には、山高さおよび山の間隔が均一な表面形状パターンを形成できるので、絶縁層 102 が銅箔層 104 から受ける水平方向における応力のバラツキが少なくなるので、絶縁層 102 にスジが発生することを抑制することができる、と推察される。

ここで、絶縁層 102 にスジが発生すると、スジ中の残渣（例えば、エッチング残渣）を除去するためにエッチングが過剰となり、配線形状が不良になることがあり、一方、エッチング量が不足するとスジ中の残渣を除去できず、接続不良が生じるおそれがある。また、絶縁層 102 にスジが発生すると、多層配線構造において、ボイドが発生して接続信頼性が低下することがあり得る。

しかし、本実施の形態では、前述の通りスジの発生を抑制できるので、こうしたスジに起因する配線形状の不良、接続不良、又は接続信頼性の低下を防止することができる。

[0028] 本実施の形態では、絶縁層 102 の一面 30 における R_p の上限値は、 $4.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $3.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $2.5\ \mu\text{m}$ 以下である。一方、 R_p の下限値は、特に限定されないが、例えば、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $1.5\ \mu\text{m}$ 以上である。 R_p を上記範囲内とすることにより、微細配線形成時における、エッチング残渣等の不良が低減して、歩留まりよくプリント配線板を得ることができる。さらに、微細配線回路間の絶縁信頼性に優れる。

[0029] また、本実施の形態では、絶縁層 102 の一面 30 における R_{ku} の上限値は、特に限定されないが、例えば、好ましくは 10 以下であり、より好ま

しくは8以下であり、さらに好ましくは6以下である。一方、 Rku の下限値は2.1以上であり、より好ましくは3.0以上であり、さらに好ましくは3.5以上である。 Rku を上記範囲内とすることにより、下地の表面が微細な凹凸となるため、その上に形成される銅箔層104のエッチング特性が均一となる。そのため、銅箔層104等の導体層のサイドエッチング特性も均一にすることができる。また、接触面積が増大するので、導体層との密着性が向上する。従って、本実施の形態のプリント配線板101は耐熱性、および微細配線間の絶縁信頼性に優れる。

[0030] ここで、良好な配線形状について、図2～図4を用いて説明する。図4において、銅張積層板1は、絶縁層2、銅箔層4、金属層14を有する。良好な配線形状とは、第1に、従来と比較して裾残りが少ないという特性で特定されている形状を指す。この裾残りとは、図4に示すように、平面視において、金属層14の延在方向と直交する幅方向において、金属層14の外側の領域に銅箔層4がはみ出て形成されている部分をいう。この裾残りが発生しているか否かの判断について、図2、図3を用いて説明する。これらの図に示すように、たとえば、断面視において、上記幅方向における銅箔層104(4)の最大幅を $L1$ とし、上記幅方向における金属層115(14)の最小幅を $L2$ としたとき、 $L2 - L1 = \Delta L$ が0より大きい場合には、裾残りが発生していると判断する。こうした場合において、本実施の形態における導電回路119においては、 ΔL が従来のものより小さければよく、より好ましくは、 $L1$ と $L2$ とが同一であり(図2(a))、さらに好ましくは $L1$ が $L2$ より小さいものである。 $L1$ が $L2$ より小さい場合に、断面視における銅箔層104が、銅箔層104の平面方向の幅が金属層115の平面方向の幅よりも小さくなる領域を有する(図2(b))。このような $L1$ および $L2$ で特定される導電回路119の形状は、良好な配線形状といえることができる。

[0031] また、本実施の形態における良好な配線形状とは、第2に、金属層115の形状が、所望の形状を維持しているという特性で特定されているものを指

す（図2（a）および（b））。ここでいう、所望の形状とは、設計通りの形状を意味しており、例えば、四角形状などを指す。L1がL2と同一、さらにはL1がL2より小さい場合であっても、銅箔層104のエッチング特性を向上させているので、このような形状が実現できる。

[0032] また、銅箔層104の断面形状としては、図2（a）に示すように、金属層115と同じ幅を有する矩形形状でもよいし、図2（b）に示すように、逆テーパ形状でもよい。この逆テーパ形状の銅箔層104は、平面視において、第1面（上面20）から第2面（下面22）に向かって、その面積が小さくなるものでもよい（ただし、製造工程におけるバラツキにより、側面24の一部において凹凸が形成されていてもよい）。また、図5に示すように、幅方向の断面視において、絶縁層102に対する垂線と側面24との成す角 θ （左回りの角度）が、たとえば、好ましくは0度以上20度以下であり、より好ましくは1度以上10度以下である。

[0033] また、その他の銅箔層104の形状としては、図6（a）に示す、かまぼこ形状でもよいし、図6（b）に示す、くびれ形状でもよい。このような形状の銅箔層104を用いることで、導電回路119においてL1をL2より小さくすることができ、さらには、逆テーパ形状と比較して絶縁層102との接触面積を一定以上確保することも可能となる。

[0034] また、本実施の形態のプリント配線板においては、ラインアンドスペース（以下、L／Sと呼称する）制御性が優れることについて、図4を用いて説明する。

図4に示す、スペースS2およびスペースS1は、導電回路19、119が延在する方向に対して、直交する方向の幅方向における、最も隣接している導電回路19、119の間の距離を示す。

従来のプリント配線板の製造方法においては、銅箔層4のエッチング特性にバラツキが生じて、銅箔層4の裾残りや、エッチング残りが発生することがあった。こうした銅箔層4を常に離間して電氣的に分離するために、図4（b）に示すように、スペースS2を充分確保する必要があった。言い換え

ると、スペース S 2 は、L 1 の変動に合わせて、調整する必要がある。従来のプリント配線板の製造方法においては、こうした L 1 / S 2 の制御性は低いために、微細な配線を形成することが難しかった。

[0035] これに対して、本実施の形態のプリント配線板の製造方法においては、銅箔層 104 のエッチング特性を向上させることができるので、金属層 115 の形状を所望の形状に維持したまま、幅方向における銅箔層 104 の幅を制御することが可能となる。このため、L 1 を L 2 以下とすることができるので（すなわち、裾残りがなくなるので）、スペース S 1 を、金属層 115 の最小幅 L 2 により決定することができる。この L 2 は、前述のとおり、設計通りの値とすることができる。したがって、本実施の形態のプリント配線板の製造方法においては、こうした L 2 / S 1 の制御性に優れている。したがって、L / S 制御性に優れているので、接続不良を抑制しつつも、微細配線加工が可能なプリント配線板の製造方法が得られる。

[0036] また、本実施の形態において、銅箔層 104 における側面 24 に対するエッチングを、サイドエッチングという。このサイドエッチングにおいては、絶縁層 102 の上面に対して水平方向にエッチングが進行する。

一方、銅箔層 104 の上面 20 に対するエッチングを、縦エッチングという。この縦エッチングにおいては、絶縁層 102 の上面に対して垂直方向にエッチングが進行する。

[0037] （第 2 の実施の形態）

以下、第 2 の実施の形態のプリント配線板の製造方法について説明する。第 2 の実施の形態では、第 1 の実施の形態で省略した、詳細な製法条件や材料等について例示する。

[0038] 第 2 の実施の形態のプリント配線板の製造方法は、金属層 116 を全面にまたは選択的に形成する工程が、銅箔層 104 および絶縁層 102 から構成される銅張積層板 100 を貫通する貫通孔 108 を形成する工程と、少なくとも貫通孔 108 の内壁に薬液を接触させる工程と、無電解めっきにより、絶縁層 102 の上面上と裏面上との銅箔層 104 を電氣的に接続する無電解

めっき層 110 を形成する工程と、をさらに含む点が、第 1 の実施の形態と異なる。

図 7 および図 8 は、第 2 の実施の形態のプリント配線板の製造方法の工程手順を示す断面図である。

[0039] まず、図 7 (a) に示すように、絶縁層 102 の両面にキャリア箔層 106 とともに銅箔層 104 を張り合わせたキャリア箔付き銅張積層板 10 を準備する。

[0040] キャリア箔付き銅張積層板 10 としては、たとえば、銅張積層板 100 の少なくとも一面に剥離可能なキャリア箔層 106 が積層されている、この銅張積層板 100 は（以下、積層板と呼称することもある）、特に限定されないが、例えば、基材入りの絶縁樹脂層を有する絶縁層 102 の少なくとも一面に銅箔層 104 が積層されたものを用いることができる（図では、繊維基材を省略）。この積層板は、単層でもよいが多層構造を有していてもよい。すなわち、積層板としては、コア層のみで構成されていてもよいが、コア層上にビルドアップ層が形成されているものを用いてもよい。このような積層板は、公知のものを適用することができ、例えば、プリプレグを複数枚重ね合わせたもの等を用いることができる。このプリプレグは、特に限定されないが、例えば、ガラスクロス等の基材に、熱硬化性樹脂、硬化剤、及び充填剤等を含有した樹脂組成物を含浸させる等の方法によって得られる。そして、積層板としては、少なくとも片面にキャリア箔付き極薄金属箔を重ね合わせて加熱加圧成形したもの等を用いることができる。また、ビルドアップ層の層間絶縁層には、コア層と同じ材料のものを用いてもよいが、基材または樹脂組成物が異なってもよい。本実施の形態では、絶縁層 102 は、コア層またはビルドアップ層を構成する絶縁樹脂層に相当する。ビルドアップ層を備える積層板を用いる例については、第 3 の実施の形態にて後述する。

[0041] 本実施の形態に用いられる積層板、および層間絶縁層を構成する樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁材料として用いられる公知の樹脂（以下、絶縁樹脂組成物とも称する）を用いることができ、通常、耐熱性、耐薬品性の良

好な熱硬化性樹脂が主に用いられる。上記樹脂組成物は、特に限定されず、少なくとも熱硬化性樹脂が含まれる樹脂組成物であることが好ましい。

[0042] 熱硬化性樹脂としては、例えば、ユリア（尿素）樹脂、メラミン樹脂、マレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ベンゾオキサジン環を有する樹脂、ビスアリルナジイミド化合物、ビニルベンジル樹脂、ビニルベンジルーエテル樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、シアネート樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、硬化性樹脂は、ガラス転移温度が200℃以上になる組合せが好ましい。例えば、スピロ環含有、複素環式、トリメチロール型、ビフェニル型、ナフタレン型、アントラン型、ノボラック型の2または3官能以上のエポキシ樹脂、シアネート樹脂（シアネート樹脂のプレポリマーを含む）、マレイミド樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、ベンゾオキサジン環を有する樹脂を用いるのが好ましい。エポキシ樹脂および／またはシアネート樹脂を用いる場合には、線膨張が小さくなり、耐熱性が著しく向上する。また、エポキシ樹脂および／またはシアネート樹脂を高充填量の充填材と組み合わせると、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、高剛性、および電気特性（低誘電率、低誘電正接）に優れるというメリットがある。ここで、耐熱性の向上は、上記熱硬化性樹脂の硬化反応後にガラス転移温度が200℃以上になること、硬化後の樹脂組成物の熱分解温度が高くなること、250℃以上での反応残渣などの低分子量が低減することに起因すると考えられる。更に、また、難燃性の向上は、芳香族系の熱硬化性樹脂のためその構造上ベンゼン環の割合が高いため、このベンゼン環が炭化（グラファイト化）し易く、炭化部分が生じることに起因すると考えられる。

[0043] 上記樹脂組成物は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で難燃剤を含有しても良いが、環境の側面から非ハロゲン系難燃剤が好ましい。難燃剤としては、例えば、有機リン系難燃剤、有機系窒素含有リン化合物、窒素化合物、シリコン系難燃剤、金属水酸化物等が挙げられる。有機リン系難燃剤としては、三光（株）製のHCA、HCA-HQ、HCA-NQ等のホスフィン化合物、昭和高分子（株）製のHFB-2006M等のリン含有ベンゾ

オキサジン化合物、北興化学工業（株）製のPPQ、クラリアント（株）製のOP930、大八化学（株）製のPX200等のリン酸エステル化合物、東都化成（株）製のFX289、FX310等のリン含有エポキシ樹脂、東都化成（株）製のERF001等のリン含有フェノキシ樹脂等が挙げられる。有機系窒素含有リン化合物としては、四国化成工業（株）製のSP670、SP703等のリン酸エステルアミド化合物、大塚化学（株）社製のSPB100、SPE100、（株）伏見製作所製FP-series等のホスファゼン化合物等が挙げられる。金属水酸化物としては、宇部マテリアルズ（株）製のUD650、UD653等の水酸化マグネシウム、住友化学（株）製CL310、昭和電工（株）製、HP-350等の水酸化アルミニウム等が挙げられる。

[0044] 上記樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂、ビスフェノールP型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、キシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂などのアリーラルキレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、2官能ないし4官能エポキシ型ナフタレン樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ビナフチル型エポキシ樹脂、ナフタレンアラキル型エポキシ樹脂などのナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

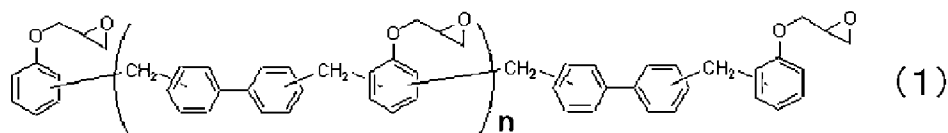
[0045] エポキシ樹脂として、これらの中の1種類を単独で用いてもよいし、異なる重量平均分子量を有する2種類以上を併用してもよい。また、これらの中

の1種類または2種類以上と、それらのプレポリマーとを併用してもよい。

[0046] これらエポキシ樹脂の中でもとくにアリールアルキレン型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、吸湿半田耐熱性および難燃性をさらに向上させることができる。

[0047] アリールアルキレン型エポキシ樹脂とは、繰り返し単位中に一つ以上のアリールアルキレン基を有するエポキシ樹脂をいう。例えばキシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でもビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂が好ましい。ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂は、例えば下記一般式(1)で示すことができる。また、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂としては、例えば日本化薬(株)製のNC-3000、NC-3000L、NC-3000-FHが挙げられる。

[0048] [化1]



[0049] 上記一般式(1)で示されるビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂の平均繰り返し単位nは任意の整数である。nの下限は、とくに限定されないが、1以上が好ましく、とくに2以上が好ましい。nが小さすぎると、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂が結晶化しやすくなり、汎用溶媒に対する溶解性が比較的低下するため、取り扱いが困難となる場合がある。nの上限は、とくに限定されないが、10以下が好ましく、とくに5以下が好ましい。nが大きすぎると樹脂の流動性が低下し、成形不良などの原因となる場合がある。

[0050] 上記以外のエポキシ樹脂としては、縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、耐熱性、低熱膨張性をさらに向上させることができる。

[0051] 縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂は、ナフタ

レン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、ピレン、トリフェニレン、およびテトラフェン、その他の縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂である。縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂は、複数の芳香環が規則的に配列することができるため低熱膨張性に優れる。また、ガラス転移温度も高いため耐熱性に優れる。さらに、繰返し構造の分子量が大きいため従来のノボラック型エポキシ樹脂に比べ難燃性に優れ、シアネート樹脂と組合せることでシアネート樹脂の弱点の脆弱性を改善することができる。したがって、シアネート樹脂と併用して用いることで、さらにガラス転移温度が高くなるため鉛フリー対応の実装信頼性に優れる。

[0052] 縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂は、フェノール類化合物とホルムアルデヒド類化合物、および縮合環芳香族炭化水素化合物から合成された、ノボラック型フェノール樹脂をエポキシ化したものである。

[0053] フェノール類化合物は、とくに限定されないが、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールなどのクレゾール類、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノールなどのキシレノール類、2,3,5-トリメチルフェノールなどのトリメチルフェノール類、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノールなどのエチルフェノール類、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノールなどのアルキルフェノール類、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、カテコール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレンなどのナフタレンジオール類、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、フルオログルシンなどの多価フェノール類、アルキルレゾルシン、アルキルカテコール、アルキルハイドロキノンなどのアルキル多価フェノール類が挙げられる。これらのうち、コスト面

および分解反応に与える効果から、フェノールが好ましい。

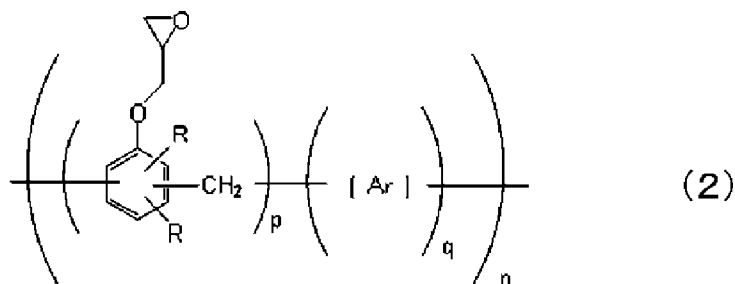
[0054] アルデヒド類化合物は、とくに限定されないが、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ポリオキシメチレン、クロラール、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、グリオキサール、*n*-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、テトラオキシメチレン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、ジヒドロキシベンズアルデヒド、トリヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3-メトキシアルデヒドパラホルムアルデヒドなどが挙げられる。

[0055] 縮合環芳香族炭化水素化合物は、とくに限定されないが、例えば、メトキシナフタレン、ブトキシナフタレンなどのナフタレン誘導体、メトキシアントラセンなどのアントラセン誘導体、メトキシフェナントレンなどのフェナントレン誘導体、その他テトラセン誘導体、クリセン誘導体、ピレン誘導体、誘導体トリフェニレン、およびテトラフェン誘導体などが挙げられる。

[0056] 縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂は、とくに限定されないが、例えば、メトキシナフタレン変性オルトクレゾールノボラックエポキシ樹脂、ブトキシナフタレン変性メタ（パラ）クレゾールノボラックエポキシ樹脂、およびメトキシナフタレン変性ノボラックエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも、下記式（2）で表される縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。また、縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばDIC（株）製のHP-5000が挙げられる。

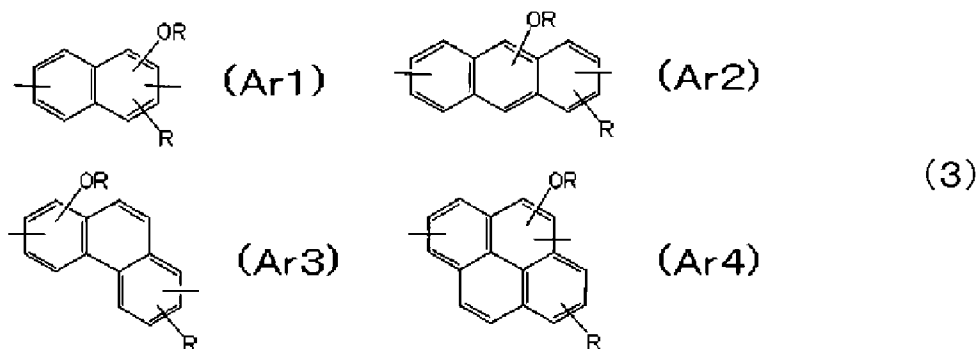
[0057]

[化2]



[0058] (式中、Arは縮合環芳香族炭化水素基であり、Rは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1以上10以下の炭化水素基またはハロゲン元素、フェニル基、ベンジル基などのアリール基、およびグリシジルエーテルを含む有機基から選ばれる基であり、n、p、およびqは1以上の整数であり、またp、qの値は、繰り返し単位毎に同一でも、異なってもよい。)

[0059] [化3]



[0060] (式(2)中のArは、式(3)中の(Ar1)～(Ar4)で表される構造であり、式(3)中のRは、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1以上10以下の炭化水素基またはハロゲン元素、フェニル基、ベンジル基などのアリール基、およびグリシジルエーテルを含む有機基から選ばれる基である。)

[0061] さらに上記以外のエポキシ樹脂としてはナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、2官能ないし4官能エポキシ型ナフタレン

樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂などのナフタレン型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、耐熱性、低熱膨張性をさらに向上させることができる。また、ベンゼン環に比ベナフタレン環の $\pi-\pi$ スタッキング効果が高いため、特に、低熱膨張性、低熱収縮性に優れる。更に、多環構造のため剛直効果が高く、ガラス転移温度が特に高いため、リフロー前後の熱収縮変化が小さい。

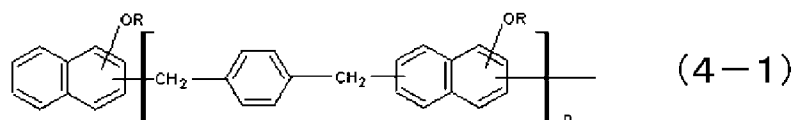
ナフトール型エポキシ樹脂は、例えば下記一般式（４－１）で示すことができる。また、ナフトール型エポキシ樹脂としては、例えば新日鐵化学（株）製のＥＳＮ－３７５が挙げられる。

ナフタレンジオール型エポキシ樹脂は、例えば下記式（４－２）で示すことができる。ナフタレンジオール型エポキシ樹脂としては、例えばＤＩＣ（株）製のＨＰ－４０３２Ｄが挙げられる。

２官能ないし４官能エポキシ型ナフタレン樹脂は、例えば下記式（４－３）（４－４）（４－５）で示すことができる。２官能ないし４官能エポキシ型ナフタレン樹脂としては、例えばＤＩＣ（株）製のＨＰ－４７００、ＨＰ－４７７０が挙げられる。

ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、例えば下記一般式（４－６）で示すことができる。ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂としては、例えばＤＩＣ（株）製のＨＰ－６０００が挙げられる。

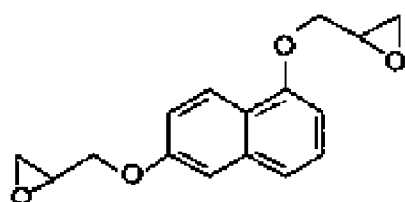
[0062] [化4]



（ n は平均１以上６以下の数を示し、 R はグリシジル基または炭素数１以上１０以下の炭化水素基を示す。）

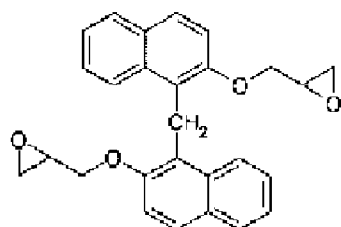
[0063]

[化5]

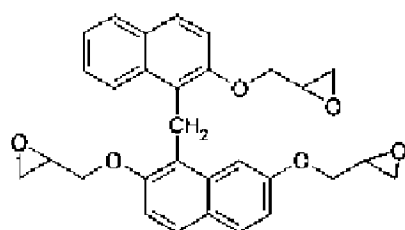


(4-2)

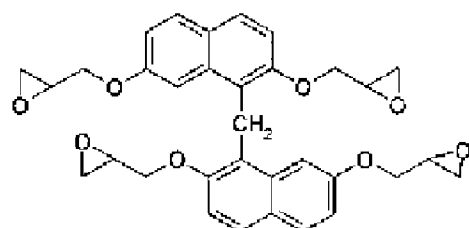
[0064] [化6]



(4-3)

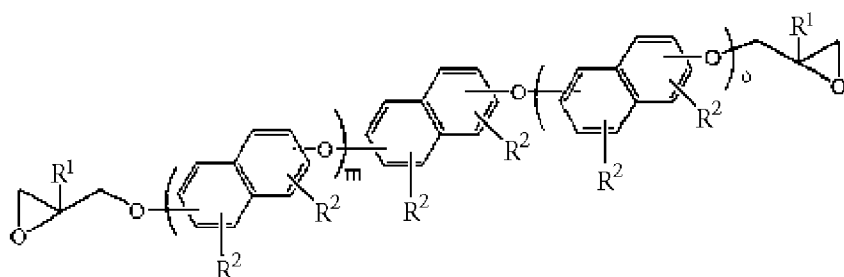


(4-4)



(4-5)

[0065] [化7]



(4-6)

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 はそれぞれ独立的に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、アラルキル基、ナフタレン基、又はグリシジルエーテル基含有ナフタレン基を表し、 o 及び m はそれぞれ0～2の整数であって、かつ o 又は m の少なくとも何れか一方は1以上である。)

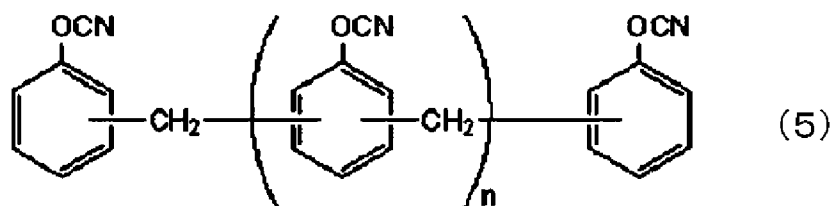
[0066] 上記樹脂組成物に用いるシアネート樹脂は、例えばハロゲン化シアン化合物とフェノール類とを反応させることにより得ることができる。シアネート樹脂の具体例としては、例えばフェノールノボラック型シアネート樹脂、クレゾールノボラック型シアネート樹脂等のノボラック型シアネート樹脂、ナフトールアラルキル型シアネート樹脂、ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂、ビフェニル型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールAD型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂等を挙げることができる。

[0067] これらの中でも特にノボラック型シアネート樹脂、ナフトールアラルキル型シアネート樹脂、ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂、ビフェニル型シアネート樹脂を含むことが好ましい。さらに、樹脂組成物は、このシアネート樹脂を樹脂組成物の全固形分中に10重量%以上含むことが好ましい。これにより、プリプレグの耐熱性（ガラス転移温度、熱分解温度）を向上できる。またプリプレグの熱膨張係数（特に、プリプレグの厚さ方向の熱膨張係数）を低下することができる。プリプレグの厚さ方向の熱膨張係数が低下すると、多層プリント配線の応力歪みを軽減できる。更に、微細な層間接続部を有する多層プリント配線板においては、その接続信頼性を大幅に向上することができる。

[0068] 上記樹脂組成物に用いるノボラック型シアネート樹脂の中でも好適なものとしては、下記式（5）で表わされるノボラック型シアネート樹脂が挙げられる。重量平均分子量が2000以上、より好ましくは2,000～10,000、更に好ましくは2,200～3,500の式（5）で表わされるノボラック型シアネート樹脂と、重量平均分子量が1500以下、より好ましくは200～1,300の式（5）で表わされるノボラック型シアネート樹脂とを組み合わせ用いることが好ましい（以下、「～」は、特に明示しない限り、上限値と下限値を含むことを表す）。なお、本実施の形態において重量平均分子量は、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラ

フィー法で測定した値である。

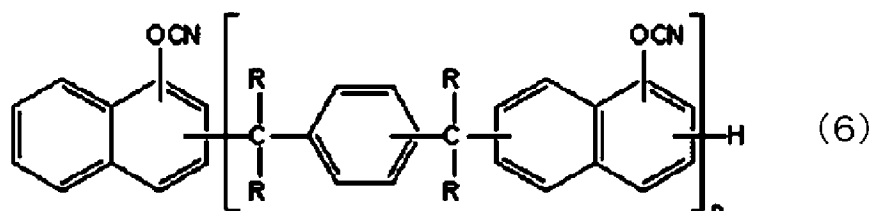
[0069] [化8]



式（５）中、 n は０以上の整数を示す。

[0070] また、シアネート樹脂としては、下記一般式（６）で表わされるシアネート樹脂も好適に用いられる。下記一般式（６）で表わされるシアネート樹脂は、 α -ナフトールあるいは β -ナフトール等のナフトール類と p -キシリレンジグリコール、 α 、 α' -ジメトキシ- p -キシレン、１，４-ジ（２-ヒドロキシ-２-プロピル）ベンゼン等との反応により得られるナフトールアラキル樹脂とシアン酸とを縮合させて得られるものである。一般式（６）の n は１以上であるが、１０以下であることがさらに望ましい。 n が１０以下の場合、樹脂粘度が高くなり、基材への含浸性が良好で、積層板としての性能の低下を抑制できる。また、合成時に分子内重合が起こりにくく、水洗時の分液性が向上し、収量の低下を防止できる。

[0071] [化9]

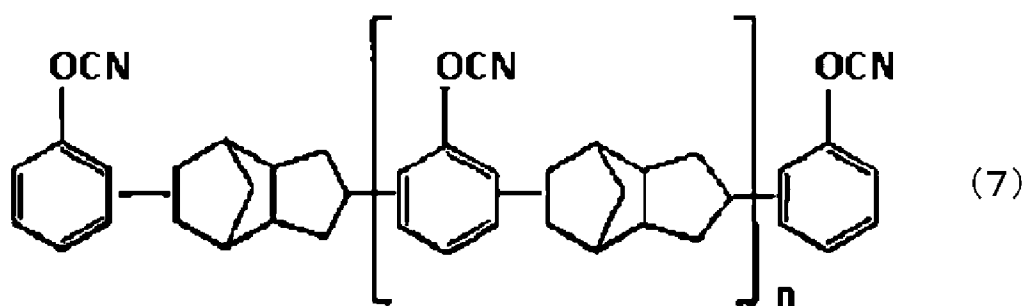


式（６）中、 R は水素原子またはメチル基を示し、 R は同一でも異なってもよく、 n は１以上の整数を示す。

[0072] また、シアネート樹脂としては、下記一般式（７）で表わされるジシクロペンタジエン型シアネート樹脂も好適に用いられる。下記一般式（７）で表わされジシクロペンタジエン型シアネート樹脂は、下記一般式（７）の n は

0以上8以下であることがさらに望ましい。nが8以下の場合、樹脂粘度が高くなり、基材への含浸性が良好で、積層板としての性能の低下を抑制できる。また、ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂を用いることで、低吸湿性、および耐薬品に優れる。

[0073] [化10]



nは0～8の整数を示す。

[0074] また、樹脂組成物はさらに硬化促進剤を含有しても良い。例えば、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂やシアネート樹脂であれば、フェノール樹脂やエポキシ樹脂やシアネート樹脂の硬化促進剤を用いることができる。フェノール樹脂は、特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、アリールアルキレン型ノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、未変性のレゾールフェノール樹脂、桐油、アマニ油、クルミ油等で変性した油変性レゾールフェノール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂等が挙げられる。上記フェノール樹脂としては、フェノールノボラック又はクレゾールノボラック樹脂が好ましい。中でも、ビフェニルアルキル変性フェノールノボラック樹脂が、吸湿半田耐熱性の点から好ましい。

これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、異なる重量平均分子量を有する2種類以上を併用したり、1種類または2種類以上と、それらのプレポリマーを併用したりすることもできる。

[0075] 上記硬化促進剤は、特に限定されないが、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト（ⅠⅠ）、トリスアセチルアセトナートコバルト（ⅠⅠⅠ）等の有機金属塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジアザビスクロ〔2, 2, 2〕オクタン等の3級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシイミダゾール、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ（1, 2-a）ベンズイミダゾール等のイミダゾール類、フェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノール等のフェノール化合物、酢酸、安息香酸、サリチル酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸、オニウム塩化合物等またはこの混合物が挙げられる。これらの中の誘導体も含めて1種類を単独で用いることもできるし、これらの誘導体も含めて2種類以上を併用したりすることもできる。

[0076] また、上記熱硬化性樹脂中には、耐熱性の点から、マレイミド化合物が含まれていてもよい。マレイミド化合物は1分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、N-フェニルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、2, 2-ビス〔4-（4-マレイミドフェノキシ）-フェニル〕プロパン、ビス（3, 5-ジメチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3, 5-ジエチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ポリフェニルメタンマレイミド、これらマレイミド化合物のプレポリマー、もしくはマレイミド化合物とアミン化合物のプレポリマーなどが挙げられる。

[0077] また、上記熱硬化性樹脂中には、金属箔との密着性の点から、フェノキシ樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂が含まれていてもよい。

[0078] フェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール骨格を有するフェノキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するフェノキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。また、これらの骨格を複数種有した構造のフェノキシ樹脂を用いることもできる。

これらの中でも、フェノキシ樹脂には、ビフェニル骨格およびビスフェノールS骨格を有するフェノキシ樹脂を用いるのが好ましい。これにより、ビフェニル骨格が有する剛直性により、フェノキシ樹脂のガラス転移温度を高くすることができるとともに、ビスフェノールS骨格の存在により、フェノキシ樹脂と金属との密着性を向上させることができる。その結果、絶縁層102の耐熱性の向上を図ることができるとともに、多層基板を製造する際に、絶縁層102に対する配線部（導電回路118）の密着性を向上させることができる。また、フェノキシ樹脂には、ビスフェノールA骨格およびビスフェノールF骨格を有するフェノキシ樹脂を用いるのも好ましい。これにより、多層基板の製造時に、配線部の絶縁層102への密着性をさらに向上させることができる。

フェノキシ樹脂の市販品としては、東都化成（株）製FX280およびFX293、ジャパンエポキシレジン（株）製YX8100、YX6954、YL6974、YL7482、YL7553、YL6794、YL7213およびYL7290等が挙げられる。フェノキシ樹脂の分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量が5,000～70,000であるのが好ましく、10,000～60,000であるのがより好ましい。

フェノキシ樹脂を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の1～40重量%であるのが好ましく、5～30重量%であるのがより好ましい。

- [0079] ポリビニルアルコール系樹脂の市販品としては、電気化学工業（株）製電化ブチラル4000-2、5000-A、6000-Cおよび6000-EP、積水化学工業（株）製エスレックBHシリーズ、BXシリーズ、KSシリーズ、BLシリーズおよびBMシリーズ等が挙げられる。特に、ガラス転移温度が80℃以上のものが特に好ましい。
- [0080] ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、の市販品としては、東洋紡績（株）製「バイロマックスHR11NN（登録商標）」及び「HR-16NN」「HR15ET」、日立化成工業（株）製ポリアミドイミド「KS-9300」などが挙げられる。三菱ガス化学（株）製「ネオプリムC-1210（登録商標）」、新日本理化（株）製の可溶性ポリイミド「リカコートSN20（登録商標）」及び「リカコートPN20（登録商標）」、日本GEプラスチック（株）社製のポリエーテルイミド「ウルテム（登録商標）」、DIC（株）製「V8000」及び「V8002」及び「V8005」、日本化薬（株）製「BPAM155」等が挙げられる。
- [0081] ポリエーテルスルホン樹脂の市販品としては、公知のものを用いることができ、例えば、住友化学社製のPES4100P、PES4800P、PES5003P、およびPES5200Pなどを挙げるができる。
- [0082] ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、ポリ（2，6-ジメチルー1，4-フェニレン）オキサイド、ポリ（2，6-ジエチルー1，4-フェニレン）オキサイド、ポリ（2-メチルー6-エチルー1，4-フェニレン）オキサイド、ポリ（2-メチルー6-プロピルー1，4-フェニレン）オキサイド、ポリ（2，6-ジプロピルー1，4-フェニレン）オキサイド、ポリ（2-エチルー6-プロピルー1，4-フェニレン）オキサイド等が挙げられる。市販品としては、例えば、日本G. E. プラスチック社製「ノリルPX9701（登録商標）」（数平均分子量 $M_n=14,000$ ）、「ノリル640-111（登録商標）」（数平均分子量 $M_n=25,000$ ）、及び旭化成社製「SA202」（数平均分子量 $M_n=20,000$ ）などがあり、これらを公知の方法で低分子量化して用いることができる。

[0083] これらの中でも、末端を官能基で変性した反応性オリゴフェニレンオキサイドが好ましい。これにより、熱硬化性樹脂との相溶性が向上し、ポリマー間の3次元架橋構造を形成することできるため機械強度に優れる。例えば、特開2006-28111号公報に記載されている2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチルビフェニル-4, 4'-ジオール-2, 6-ジメチルフェノール重縮合物とクロロメチルスチレンとの反応生成物が挙げられる。

このような反応性オリゴフェニレンオキサイドは、公知の方法により製造することができる。また、市販品を用いることもできる。例えば、OPE-2st 2200（三菱瓦斯化学社製）を好適に使用することができる。

反応性オリゴフェニレンオキサイドの重量平均分子量は、2,000~20,000であることが好ましく、4,000~15,000であることがより好ましい。反応性オリゴフェニレンオキサイドの重量平均分子量が20,000を超えると、揮発性溶剤に溶解し難くなる。一方、重量平均分子量が2,000未満であると、架橋密度が高くなりすぎるため、硬化物の弾性率や可撓性に悪影響がでる。

[0084] 本実施の形態に用いる樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の量は、その目的に応じて適宜調整されれば良く特に限定されないが、樹脂組成物の全固形分中に、熱硬化性樹脂は10~90重量%であることが好ましく、更に20~70重量%、より更に25~50重量%であることが好ましい（以下、「~」は、特に明示しない限り、上限値と下限値を含むことを表す）。

[0085] また、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂及び／又はシアネート樹脂を用いる場合には、上記樹脂組成物の全固形分中に、エポキシ樹脂は5~50重量%であることが好ましく、更にエポキシ樹脂は5~25重量%であることが好ましい。また、樹脂組成物の全固形分中に、シアネート樹脂は5~50重量%であることが好ましく、更にシアネート樹脂は10~25重量%であることが好ましい。

[0086] 上記樹脂組成物中には、無機充填材を含有することが、低熱膨張と機械強度の点から好ましい。無機充填材は、特に限定されないが、例えばタルク、

焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、ガラス等のケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、シリカ、溶融シリカ等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、ベーマイト ($\text{AlO}(\text{OH})$)、「擬」ベーマイトと通常呼ばれるベーマイト (すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、ここで、 $x = 1$ から 2)、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素等の窒化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタン酸塩等を挙げることができる。これらの中の 1 種類を単独で用いることもできるし、2 種類以上を併用することもできる。

[0087] これらの中でも水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、シリカ、溶融シリカ、タルク、焼成タルク、アルミナが好ましい。低熱膨張性、および絶縁信頼性の点で特にシリカが好しく、更に好ましくは、球状の溶融シリカである。また、耐燃性の点で、水酸化アルミニウムが好ましい。また、本実施の形態では、無機充填材であっても含浸しやすい基材を用いるため、上記樹脂組成物中に無機充填材の量を多くすることができる。樹脂組成物中に無機充填材が高濃度の場合、ドリル摩耗性が悪化するが、無機充填材がベーマイトの場合にはドリル摩耗性が良好になる点から好ましい。

[0088] 無機充填材の粒径は、特に限定されないが、平均粒径が単分散の無機充填材を用いることもできるし、平均粒径が多分散の無機充填材を用いることができる。さらに平均粒径が単分散及び／または、多分散の無機充填材を 1 種類または 2 種類以上併用したりすることもできる。前記無機充填材の平均粒径は、特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.1\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ が好ましい。無機充填材の粒径が前記下限値未満であると樹脂組成物の粘度が高くなるため、プリプレグ作製時の作業性に影響を与える場合がある。また、前記上限値を超えると、樹脂組成物中で無機充填材

の沈降等の現象が起こる場合がある。尚、平均粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-7000等の一般的な機器）を用いて測定することができる。

[0089] 無機充填材の含有量は、特に限定されないが、上記樹脂組成物の全固形分中に10重量％～90重量％であることが好ましく、更に30重量％～80重量％、より更に50重量％～75重量％であることが好ましい。上記樹脂組成物中にシアネート樹脂及び／又はそのプレポリマーを含有する場合には、上記無機充填材の含有量は、樹脂組成物の全固形分中に50～75重量％であることが好ましい。無機充填材含有量が上記上限値を超えると樹脂組成物の流動性が極めて悪くなるため好ましくない場合があり、上記下限値未満であると樹脂組成物からなる絶縁層の強度が十分でなく、好ましくない場合がある。

[0090] また、本実施の形態に用いる樹脂組成物は、ゴム成分も配合することができ、例えば、本実施の形態で使用され得るゴム粒子の好ましい例としては、コアシェル型ゴム粒子、架橋アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、架橋スチレンブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子、シリコーン粒子等が挙げられる。

[0091] コアシェル型ゴム粒子は、コア層とシェル層とを有するゴム粒子であり、例えば、外層のシェル層がガラス状ポリマーで構成され、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される2層構造、または外層のシェル層がガラス状ポリマーで構成され、中間層がゴム状ポリマーで構成され、コア層がガラス状ポリマーで構成される3層構造のもの等が挙げられる。ガラス状ポリマー層は、例えば、メタクリル酸メチルの重合物等で構成され、ゴム状ポリマー層は、例えば、ブチルアクリレート重合物（ブチルゴム）等で構成される。コアシェル型ゴム粒子の具体例としては、スタフィロイドAC3832、AC3816N（商品名、ガンツ化成（株）製）、メタブレンKW-4426（商品名、三菱レイヨン（株）製）が挙げられる。架橋アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）粒子の具体例としては、XER-91（平均粒子径0.

5 μm 、J S R（株）製）等が挙げられる。

[0092] 架橋スチレンブタジエンゴム（S B R）粒子の具体例としては、X S K－5 0 0（平均粒子径0. 5 μm 、J S R（株）製）等が挙げられる。アクリルゴム粒子の具体例としては、メタブレンW 3 0 0 A（平均粒子径0. 1 μm ）、W 4 5 0 A（平均粒子径0. 2 μm ）（三菱レイヨン（株）製）等が挙げられる。

[0093] シリコン粒子は、オルガノポリシロキサンで形成されたゴム弾性微粒子であれば特に限定されず、例えば、シリコンゴム（オルガノポリシロキサン架橋エラストマー）そのものからなる微粒子、及び二次元架橋主体のシリコンからなるコア部を三次元架橋型主体のシリコンで被覆したコアシェル構造粒子等が挙げられる。シリコンゴム微粒子としては、K M P－6 0 5、K M P－6 0 0、K M P－5 9 7、K M P－5 9 4（信越化学（株）製）、トレフィルE－5 0 0、トレフィルE－6 0 0（東レ・ダウコーニング（株）製）等の市販品を用いることができる。

[0094] 上記樹脂組成物には、更にカップリング剤を含有しても良い。カップリング剤は、熱硬化性樹脂と無機充填材との界面の濡れ性を向上させることにより、基材に対して樹脂および無機充填材を均一に定着させ、耐熱性、特に吸湿後の半田耐熱性を改良するために配合する。

[0095] 上記カップリング剤は、特に限定されないが、例えば、エポキシシランカップリング剤、カチオニックシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコンオイル型カップリング剤等が挙げられる。これにより、無機充填材の界面との濡れ性を高くすることができ、それによって耐熱性をより向上させることができる。

上記カップリング剤の添加量は、特に限定されないが、無機充填材1 0 0重量%に対して0. 0 5～3重量%が好ましく、特に0. 1～2重量%が好ましい。含有量が前記下限値未満であると無機充填材を十分に被覆できないため耐熱性を向上する効果が低下する場合があります、前記上限値を超えると反応に影響を与え、曲げ強度等が低下する場合がある。

- [0096] 本実施の形態に用いる樹脂組成物には、必要に応じて、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、発泡剤、酸化防止剤、難燃剤、シリコンパウダー等の難燃助剤、イオン捕捉剤等の上記成分以外の添加物を添加しても良い。
- [0097] 上記樹脂組成物は、プリプレグの低線膨張化、高剛性化、及び高耐熱化を実現しやすい点から、少なくともエポキシ樹脂、シアネート樹脂、及び無機充填材を含むことが好ましい。中でも、樹脂組成物の固形分中に、エポキシ樹脂を5～50重量%、シアネート樹脂を5～50重量%、及び無機充填材を10～90重量%含むことが好ましく、更に、エポキシ樹脂を5～25重量%、シアネート樹脂を10～25重量%、及び無機充填材を30～80重量%含むことが好ましい。
- [0098] 本実施の形態に用いるプリプレグは、基材に樹脂組成物のワニスを含浸又は塗工してなるものであり、基材としては各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている周知のものが使用できる。基材の材質の例としては、Eガラス、Dガラス、Tガラス、Sガラス又はQガラス等の無機物繊維、ポリイミド、ポリエステル又はテトラフルオロエチレン等の有機繊維、及びそれらの混合物等が挙げられる。これらの基材は、例えば織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形状を有するが、材質及び形状は、目的とする成形物の用途や性能により選択され必要により単独もしくは2種類以上の材質及び形状からの使用が可能である。基材の厚みには特に制限はないが、通常0.01～0.5mm程度のものを使用し、シランカップリング剤等で表面処理したものや機械的に開繊処理、および扁平化を施したものは耐熱性や耐湿性、加工性の面から好適である。また、プリプレグは、通常、その樹脂含有率が乾燥後で20～90重量%となるように基材に樹脂を含浸又は塗工し、120～220℃の温度で1～20分加熱乾燥し、半硬化状態（Bステージ状態）とすることで得ることができる。さらに、このプリプレグを通常1～20枚重ね、さらにその両面にキャリア箔付き極薄銅箔を配置した構成で加熱加圧して積層することで、積層板を得ることができる。複数枚のプリプレグ層の厚みは用途によって異なるが、通常

0.03～2mmの厚みのものが良い。積層方法としては通常の積層板の手法が適用でき、例えば多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用し、通常、温度100～250℃、圧力0.2～10MPa、加熱時間0.1～5時間の条件で積層したり、真空ラミネート装置などを用いてラミネート条件50～150℃、0.1～5MPa、真空圧1.0～760mmHgの条件でラミネートすることができる。

[0099] また、本実施の形態に用いる、キャリア箔付き極薄銅箔（銅箔層104）は、その極薄箔の粗化面にこぶ状の電着物層（ヤケめっきといわれる。たとえば、特開平5-029740号参照）の形成や酸化処理、還元処理、エッチングなどにより粗化面処理がされている。したがって、本実施の形態に用いる極薄銅箔の粗化面の表面粗さはJIS B0601に示す10点平均粗さ（Rz）の上限値が、5.0μm以下であることが好ましく、2.0μm以下であることがより好ましく、一方、下限値は特に限定されないが、0.1μm以上が好ましい。さらに、算術平均粗さ（Ra）1.0μm以下であることが好ましく、0.5μm以下であることがより好ましい。

[0100] また、本実施の形態においては、銅箔層104としては、銅からなる銅箔（製造工程上に不可避に混入する混入物を除く）の他に、ニッケルやアルミなどの添加金属成分を含む銅箔でもよい（この場合、銅の含有量は、特に限定されないが、銅箔層104を構成する全金属成分の重量の合計値に対して、90重量%以上が好ましく、95重量%以上がより好ましく、99重量%以上がさらに好ましい。また、添加金属成分としては、単独でもよいし、複数種併用しても良い）。また、銅箔層104に代えて、ニッケル箔、アルミ箔などの金属箔を用いてもよい。

[0101] 従来の銅箔の形成方法としては、通常、電極上に30μm程度の膜厚の銅箔をめっき処理により形成していた。しかしながら、この形成方法では、銅箔が下層の金属層（たとえば、電極）の配向性を引き継ぐことがあり、所望の結晶面を有する銅箔を作成することが難しかった。また、銅箔の膜厚が厚いと、たとえば30μm以上であると、厚み方向に向かって結晶粒が粗大化

する傾向がある。

[0102] これに対して、本実施の形態の銅箔層 104 の形成方法では、電極上に剥離層を形成し、この剥離層上に銅箔層 104 を形成している。このため、銅箔層 104 が下層の電極の配向性を引き継ぐことを抑制できる。言い換えると、剥離層と接する銅箔層 104 の一面における配向性を適切に制御することにより、銅箔層 104 の結晶面がレイヤーを構成するので、一面における配向性を他面まで引き継がせることが可能となる。これにより、所望の配向性を有する銅箔層 104 を形成できる。

[0103] 銅箔層 104 の膜厚は、とくに限定されないが、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下である。銅箔層 104 の膜厚を、こうした範囲内とすることにより、銅箔層 104 の結晶粒の粒径を揃えることができる。これにより、銅箔層 104 の膜厚方向において、その配向性が変動することを抑制できる。

[0104] 以上により、銅箔層 104 の上面 20 における配向性を制御することができ、たとえば、銅箔層 104 の下面 22 から上面 20 にかけて、結晶面の比率（すなわち、配向性）を同一、たとえば、XRD 薄膜法に測定された面方位（200）の比率、又は面方位（200）および面方位（220）の比率を同一とすることができる。ここでいう同一とは、製造工程上の微差を許容し、例えば、銅箔層 104 の下面 22 における面方位（200）の比率が、その上面 20 における面方位（200）の比率の $\pm 5\%$ 以内であることを意味する。したがって、XRD 薄膜法に測定された銅箔層 104 の下面 22 の面方位の比率は、銅箔層 104 の上面の比率と同等であると言える。

[0105] また、加熱加圧成形により銅張積層板 100 を形成した後の銅箔層 104 の上面 20 においても、配向性は、加熱加圧成形前の銅箔層（ピーラブルタイプのキャリア箔付き銅箔）の値が維持されている。ここでの加熱加圧成形の条件としては、たとえば、 200°C で 1 h、圧力 3MPa とする。このように比率が維持される理由は明確ではないが、銅箔層 104 の中の結晶粒の

平均粒径が小さいこと、この平均粒径が一定程度そろっていること等が推察される。

したがって、後述の銅箔層 104 のエッチング工程の前後においても、銅箔層 104 の上面 20 (すなわち、金属層 116 (たとえば無電解めっき層 110) との接触面) における面方位 (200) の比率や、面方位 (200) および面方位 (220) の比率は同一であるといえる。

[0106] 本実施の形態の銅箔層 104 は、長辺の平均長さが $2\mu\text{m}$ 以下の結晶粒を有していることが好ましい。銅箔層 104 中の結晶粒の形状としては、例えば、柱状、三角錐形状となる。このため、断面視において、銅箔層 104 の結晶粒の最大の長さを長辺とする。この長辺の平均長さは、FIB-SIM (Focused Ion Beam Scanning Ion Microscope)、または FIB-SEM (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope) を用いて約 1 万～1 万 2 千倍の間で、縦 $10\mu\text{m}$ 、横 $10\mu\text{m}$ の断面画像から平均を算出し、合計 3 つの視野画像の平均値として算出する。これにより、銅箔層 104 のエッチング特性が向上する。

[0107] また、本実施の形態の銅箔層 104 においては、断面視において、長辺の平均長さが $2\mu\text{m}$ 以下の結晶粒が占める面積率が、好ましくは 80% 以上であり、より好ましくは 85% 以上であり、さらに好ましくは 90% 以上である。この面積率は、前記と同様の断面画像の視野を画像処理して、合計 3 つの視野の平均値として算出する。これにより、銅箔層 104 のエッチング特性が向上する。

[0108] ここで、銅箔層 104 に用いるピーラブルタイプの銅箔の詳細な形成方法を説明する。

本実施の形態に用いる銅箔の製造方法としては、特に限定されず、例えば、キャリアを有するピーラブルタイプの銅箔を製造する場合、厚み $10\sim 50\mu\text{m}$ のキャリア箔上に剥離層となる金属等の無機化合物或いは有機化合物層を形成し、その剥離層上に銅箔をめっき処理により形成する。めっき処理

の条件としては、例えば、硫酸銅浴を用いた場合には、硫酸50～100g/L、銅30～100g/L、液温20℃～80℃、電流密度0.5～100A/dm²の条件であり、ピロリン酸銅浴を用いた場合には、ピロリン酸カリウム100～700g/L、銅10～50g/L、液温30℃～60℃、pH8～12、電流密度1～10A/dm²の条件とすることができる。また、銅箔の物性や平滑性を考慮して、上記浴中に各種添加剤を添加してもよい。なお、ピーラブルタイプの金属箔とは、キャリアを有する金属箔であり、キャリアが引き剥がし可能な金属箔である。

[0109] 上記剥離層は、金属物等の無機化合物或いは有機化合物層であり、積層時の100～300℃の間の熱処理を受けても剥離可能であれば公知のものを用いることができる。金属酸化物としては、例えば、亜鉛、クロム、ニッケル、銅、モリブデン、合金系、金属と金属化合物との混合物が用いられる。有機化合物としては、窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸の中から選択される1種又は2種以上からなるものを用いることが好ましい。

[0110] 上記窒素含有有機化合物は、置換基を有する窒素含有有機化合物であることが好ましい。具体的には、置換基を有するトリアゾール化合物である1, 2, 3-ベンゾトリアゾール（以下、「BTA」と称する。）、カルボキシベンゾトリアゾール（以下、「CBTA」と称する。）、N', N'-ビス（ベンゾトリアゾリルメチル）ユリア（以下、「BTD-U」と称する。）、1H-1, 2, 4-トリアゾール（以下、「TA」と称する。）及び3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール（以下、「ATA」と称する。）等を用いることが好ましい。

[0111] 硫黄含有有機化合物としては、メルカプトベンゾチアゾール（以下、「MBT」と称する。）、チオシアヌル酸（以下、「TCA」と称する。）及び2-ベンズイミダゾールチオール（以下、「BIT」と称する）等を用いることが好ましい。

[0112] カルボン酸としては、特にモノカルボン酸を用いることが好ましく、中で

もオレイン酸、リノール酸及びリノレイン酸等を用いることが好ましい。

[0113] 以上のように、電解密度を高くしたり、膜厚を薄くしたりする等、製法を適切に制御することにより、本実施の形態の銅箔層 104 の上面 20 において、所望の配向性を実現することができる。

[0114] また、本実施の形態に用いる銅箔層 104 の少なくとも下面 22（絶縁層 102 の一面と接する面）には、銅箔層 104 と絶縁層 102 との密着性を実用レベルもしくはそれ以上とするために表面処理が施されていてもよい。銅箔層 104 に用いる金属箔に対する粗し処理としては、例えば、防錆処理、クロメート処理、シランカップリング処理のいずれか、もしくはこれらの組み合わせなどが挙げられる。絶縁層 102 を構成する樹脂材料に合わせて、適切にいずれの表面処理手段を選択することができる。

[0115] 上記防錆処理は、例えば、ニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトなどの金属のいずれか、若しくはそれらの合金を、スパッタや電気めっき、無電解めっきにより金属箔上に薄膜形成することで施すことができる。コストの面からは電気めっきが好ましい。金属イオンの析出を容易にするためにクエン酸塩、酒石酸塩、スルファミン酸等の錯化剤を必要量添加することも出来る。めっき液は、通常酸性領域で用い、室温（たとえば、25℃）～80℃の温度で行う。めっき条件は、電流密度 0.1～10 A/dm²、通電時間 1～60 秒、好ましくは 1～30 秒の範囲から適宜選択する。防錆処理金属の量は、金属の種類によって異なるが、合計で 10～2000 μg/dm² が好適である。防錆処理が厚すぎるとエッチング阻害と電気特性の低下を引き起こし、薄すぎると樹脂とのピール強度低下の要因となりうる。

[0116] また、絶縁層 102 を構成する樹脂組成物中にシアネート樹脂を含む場合には、防錆処理がニッケルを含む金属により行われていることが好ましい。この組み合わせにおいては、耐熱劣化試験や耐湿劣化試験におけるピール強度の低下が少なく有用である。

[0117] 上記クロメート処理として、好ましくは六価クロムイオンを含む水溶液を用いる。クロメート処理は単純な浸漬処理でも可能であるが、好ましくは陰

極処理で行う。重クロム酸ナトリウム 0.1～50 g/L、pH 1～13、浴温 0～60℃、電流密度 0.1～5 A/dm²、電解時間 0.1～100 秒の条件で行うことが好ましい。重クロム酸ナトリウムの代わりにクロム酸或いは重クロム酸カリウムを用いて行うことも出来る。また、上記クロメート処理は上記防錆処理上に重ねて施すことが好ましい。これにより、絶縁樹脂組成物層（絶縁層 102）と金属箔（銅箔層 104）との密着性をより向上させることができる。

[0118] 上記シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ官能性シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン等のオレフィン官能性シラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル官能性シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリル官能性シラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性シランなどが用いられる。これらは単独で用いても良いし、複数を混合して用いても良い。これらのカップリング剤は水などの溶媒に 0.1～15 g/L の濃度で溶解させて用い、得られた溶液を室温～50℃の温度で金属箔に塗布または電着させることで、金属箔にシランカップリング剤を吸着させる。これらのシランカップリング剤が金属箔表面の防錆処理金属の水酸基と縮合結合することで、金属箔上に被膜が形成される。シランカップリング処理後は、加熱、紫外線照射等によって、かかる結合を安定的にさせる。加熱処理においては、たとえば、100～200℃の温度、2～60 秒の乾燥を行うことが好ましい。紫外線照射は、例えば、波長 200～400 nm、200～2500 mJ/cm² の範囲で行うことが好ましい。また、シランカップリング処理は金属箔の最外

層に行うことが好ましい。絶縁層 102 を構成する絶縁樹脂組成物中にシアネート樹脂を含む場合には、アミノシラン系のカップリング剤で処理されていることが好ましい。この組み合わせは、耐熱劣化試験や耐湿劣化試験におけるピール強度の低下が少なく有用である。

[0119] また、シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤としては、好ましくは 60～200℃、より好ましくは 80～150℃の加熱により、絶縁層 102 を構成する絶縁樹脂組成物と化学反応するものであることが好ましい。これによれば、上記絶縁樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基が化学反応し、より優れた密着性を得ることが可能となる。例えば、エポキシ基が含まれる絶縁樹脂組成物に対しては、アミノ官能性シランを含むシランカップリング剤を用いることが好ましい。これは、熱によりエポキシ基とアミノ基が容易に強固な化学結合を形成し、この結合が熱や水分に対して極めて安定であることに起因する。このように化学結合を形成する組み合わせとして、エポキシ基－アミノ基、エポキシ基－エポキシ基、エポキシ基－メルカプト基、エポキシ基－水酸基、エポキシ基－カルボキシル基、エポキシ基－シアナト基、アミノ基－水酸基、アミノ基－カルボキシル基、アミノ基－シアナト基などが例示される。

[0120] また、本実施の形態に用いる絶縁樹脂組成物の絶縁樹脂として、常温で液状のエポキシ樹脂を用いることが好ましく、この場合、溶融時の粘度が大幅に低下するため、接着界面における濡れ性が向上し、エポキシ樹脂とシランカップリング剤の化学反応が起こりやすくなり、その結果、強固なピール強度が得られる。具体的にはエポキシ当量 200 程度のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

[0121] また、絶縁樹脂組成物が硬化剤を含む場合、硬化剤としては、特に加熱硬化型潜在性硬化剤を用いることが好ましい。すなわち、絶縁樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基が化学反応する場合は、絶縁樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基の反応温度が絶縁樹脂組成

物の硬化反応が開始される温度より低くなるように硬化剤を選択することが好ましい。これにより、絶縁樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基の反応が優先的、選択的に行われ、金属箔（銅箔層 104）と絶縁樹脂組成物層（絶縁層 102）の密着性がより高くなる。エポキシ樹脂を含む絶縁樹脂組成物に対する熱硬化型潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、イミダゾール化合物、アミン-エポキシアダクトなどの固体分散-加熱溶解型硬化剤や尿素化合物、オニウム塩類、ボロントリクロライド・アミン塩類、ブロックカルボン酸化合物などの反応性基ブロック型硬化剤が挙げられる。

[0122] 以上のような絶縁樹脂組成物を含有するプリプレグと、粗化面が微細で均一な粗し処理され、なおかつ上記表面処理が施されたキャリア箔付き極薄銅箔とを前述の方法により積層一体化することで、図 7（a）に示すような、キャリア箔付き銅張積層板 10 を得ることができる。続いて、図 7（b）に示すように、このキャリア箔層 106 を引きはがすことにより、銅箔層 104 を絶縁層 102 の両面に有する銅張積層板 100 が得られる。このとき、キャリア箔層 106 の銅箔の表面と対向する面（すなわち、銅箔と接触する表面）の R_a の上限値は、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。 R_a の下限値は特に限定されないが、 0.05 以上が好ましい。一方、その表面における R_z の上限値は、 $4.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。 R_z の下限値は特に限定されないが、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。なお、この態様に限定されず、銅箔層 104 は、絶縁層 102 の少なくとも一面に形成されていればよく、また、絶縁層 102 の全面または一部に形成されていてもよい。

[0123] 本実施の形態では、こうしたキャリア箔表面の粗さを小さくすること、及び又はバルク銅の結晶粒も小さくかつ均一にすること、及び又はこぶも小さくかつ均一にすることなど製法を適切に制御することにより、本実施の形態

の絶縁層 102 の一面 30 における R_p および R_{ku} を上記範囲内とすることができる。

[0124] 次いで、図 7 (c) に示すように、銅張積層板 100 に層間接続用の貫通孔 108 を形成する。貫通孔 108 を形成する方法は、各種の公知の手段を用いることができるが、たとえば、孔径が $100\mu m$ 以上の貫通孔 108 を形成する場合には、生産性の観点から、ドリル等を用いる手段が適しており、 $100\mu m$ 以下の貫通孔 108 を形成する場合には、炭酸ガスやエキシマ等の気体レーザーや YAG 等の固体レーザーを用いる手段が適している。

[0125] 次いで、少なくとも銅箔層 104 上に触媒核を付与することもできるが、本実施の形態では、銅箔層 104 の全面上および貫通孔 108 の内壁面上に触媒核を付与する。この触媒核としては、特に限定されないが、例えば、貴金属イオンやパラジウムコロイドを用いることができる。引き続き、この触媒核を核として無電解めっき層を形成するが、この無電解めっき処理前に、銅箔層 104 や貫通孔 108 の表面上に対して、例えば薬液によるスミア除去等を行っても良い。デスミア処理としては、特に限定されず、有機物分解作用を有する酸化剤溶液等を使用した湿式法、及び対象物となるものに直接酸化作用の強い活性種（プラズマ、ラジカル等）を照射して有機物残渣を除去するプラズマ法等の乾式法等の公知の方法を用いることができる。湿式法のデスミア処理としては、具体的には、樹脂表面の膨潤処理を施した後、アルカリ処理によりエッチングを行い、続いて中和処理を行う方法等が挙げられる。

[0126] 次いで、図 7 (d) に示すように、触媒核を付与した銅箔層 104 上および貫通孔 108 の内壁上に、無電解めっき処理により薄層の無電解めっき層 110 を形成する。この無電解めっき層 110 は、絶縁層 102 の上面上の銅箔層 104 とその下面上の銅箔層 104 とを電氣的に接続している。無電解めっきには、例えば、硫酸銅、ホルマリン、錯化剤、水酸化ナトリウム等を含むものを用いる事ができる。なお、無電解めっき後に、 $100\sim 250^{\circ}C$ の加熱処理を施し、めっき被膜を安定化させることが好ましい。 $120\sim$

180℃の加熱処理が酸化を抑制できる被膜を形成できる点で、特に好ましい。また、無電解めっき層110の平均厚さは、次の電気めっきが行うことができる厚さであればよく、例えば、0.1～1μm程度で十分である。また、貫通孔108の内部は、導電ペースト、又は絶縁ペーストを充填してもよいし、電気パターンめっきで充填してもよい。

[0127] 次いで、図7(e)に示すように、銅箔層104上に設けられた無電解めっき層110上に所定の開口パターンを有するレジスト層112を形成する。この開口パターンは、後述の導電回路パターンに相当する。このため、レジスト層112は銅箔層104上の非回路形成領域を覆うように設けられている。言い換えると、レジスト層112は、貫通孔108上と銅箔層104上の導電回路形成領域には形成されていない。レジスト層112としては、特に限定されず、公知の材料を用いることができるが、液状およびドライフィルムを用いることができる。微細配線形成の場合には、レジスト層112としては、感光性ドライフィルム等を用いることが好ましい。レジスト層112を形成するには、例えば、無電解めっき層110上に感光性ドライフィルムを積層し、非回路形成領域を露光して光硬化させ、未露光部を現像液で溶解、除去する。なお、残存する硬化した感光性ドライフィルムが、レジスト層112となる。レジスト層112の厚さは、その後めっきする導体（めっき層114）の厚さと同程度かより厚い膜厚にするのが好適である。

[0128] 次いで、図8(a)に示すように、少なくともレジスト層112の開口パターン内部かつ無電解めっき層110上に、電気めっき処理によりめっき層114を形成する。このとき銅箔層104は給電層として働く。本実施の形態では、絶縁層102の上面、貫通孔108の内壁及びその下面に亘って、連続してめっき層114が設けられていてもよい。こうした電気めっきとしては、特に限定されないが、通常のプリント配線板で用いられる公知の方法を使用することができ、例えば、硫酸銅等のめっき液中に浸漬させた状態で、かかるめっき液に電流を流す等の方法を使用することができる。めっき層114の厚さは、特に限定されないが、回路導体として使用できればよく、

例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。めっき層114は単層でもよく多層構造を有していてもよい。めっき層114の材料としては、特に限定されないが、例えば、銅、銅合金、42合金、ニッケル、鉄、クロム、タングステン、金、半田などを用いることができる、

[0129] 次いで、図8(b)に示すように、アルカリ性剥離液や硫酸又は市販のレジスト剥離液等を用いてレジスト層112を除去する。

[0130] 次いで、図8(c)に示すように、めっき層114が形成されている領域以外の無電解めっき層110および銅箔層104を除去する。この銅箔層104を除去する手法は、例えば、ソフトエッチング（フラッシュエッチング）等を用いる。これにより、銅箔層104及び金属層116（無電解めっき層110及びめっき層114）が積層して構成される導電回路118のパターンを形成することができる。

[0131] 第2の実施の形態のプリント配線板200の導電回路118の断面形状としては、図9に示すように、通常の矩形形状の他にも、図9(a)に示す逆テーパ形状、図9(b)に示すかまぼこ形状、又は図9(c)に示すくびれ形状のいずれでもよい。

[0132] ここで、本実施の形態のソフトエッチングに用いるエッチング液について以下説明する。エッチング液としては、特に限定されないが、従来の拡散律速タイプのエッチング液を用いた場合、配線の微細な部分はどうしても液の交換が悪くなるため回路形成性が悪化してしまう傾向がある。このため、エッチング液は、銅とエッチング液の反応が拡散律速ではなく、反応律速で進行するタイプを用いることが望ましい。銅とエッチング液の反応が反応律速であれば、拡散をそれ以上強めたとしてもエッチング速度は変わらない。即ち液交換の良い場所と悪い場所でのエッチング速度差が生じない。このような反応律速エッチング液としては、例えば、過酸化水素とハロゲン元素を含まない酸とを主成分とするものが挙げられる。酸化剤として過酸化水素を用いるので、その濃度を管理することで厳密なエッチング速度制御が可能にな

る。尚、エッチング液にハロゲン元素が混入すると、溶解反応が拡散律速になりやすい。ハロゲンを含まない酸としては、硝酸、硫酸、有機酸等が使用できるが、硫酸であることが安価で好ましい。更に硫酸と過酸化水素が主成分である場合には、それぞれの濃度を $5 \sim 300 \text{ g/L}$ 、 $5 \sim 200 \text{ g/L}$ とする事がエッチング速度、液の安定性の面から好ましい。例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸ソーダ系などが挙げられる。

[0133] このように、銅箔層 104 のエッチング特性やエッチング条件を適切に選択することにより、所望の形状の導電回路 118 が得られる。以上により、絶縁層 102 の両面に導電回路 118 が形成されたプリント配線板 200 が得られる。また、第 2 の実施の形態のプリント配線板 200 の製造方法においても、第 1 の実施の形態と同様の作用効果が得られる。

[0134] なお、図 8 (d-1) に示すように、絶縁層 102 上および導電回路 118 の一部を覆うようにソルダーレジスト層 120 を形成してもよい。ソルダーレジスト層 120 としては、例えば、絶縁性に優れた、フィラー、または基材を含んでも良く、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、及び熱可塑性樹脂等の耐熱性樹脂組成物を用いる。次いで、ソルダーレジスト層 120 の開口部が設けられている導電回路 118 上に、第 1 のめっき層 122 および第 2 のめっき層 124 を更に形成してもよい。これにより、金属層 116 を 2 以上の多層構造としてもよい。これらの第 1 のめっき層 122 および第 2 のめっき層 124 としては、金めっき層を採用することができる。金めっきの方法としては、従来公知の方法でよく、特に限定されないが、例えば、めっき層 114 上に、無電解ニッケルめっきを $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度行い、置換金めっきを $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度行った後に無電解金めっきを $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度行うなどの方法がある。以上により、図 8 (d-1) に示すプリント配線板 202 が得られる。

また、図 8 (d-2) に示すように、ソルダーレジスト層 120 を形成せずに、導電回路 118 の周囲に、第 1 のめっき層 122 および第 2 のめっき層 124 を形成してもよい。これらの第 1 のめっき層 122 および第 2 のめ

つき層 1 2 4 としては、例えば、ニッケルめっき層および金めっき層の積層体を採用してもよい。以上により、図 8（d-2）に示すプリント配線板 204 が得られる。

[0135] また、これらのプリント配線板 200、202、及び 204 上に不図示の半導体チップを実装して、半導体装置を得ることができる。

[0136] （第 3 の実施の形態）

次に、第 3 の実施の形態のプリント配線板の製造方法について説明する。

図 10～図 12 は、第 3 の実施の形態のプリント配線板の製造方法の製造工程の手順を示す断面図である。第 3 の実施の形態のプリント配線板の製造方法は、たとえば、第 2 の実施の形態で得られたプリント配線板 200、202、及び 204 を内層回路基板として用い、この内層回路基板上にビルドアップ層をさらに形成するものである。

[0137] まず、内層回路基板として、図 8（c）で得たプリント配線板 200 を採用する。このプリント配線板 200 の内層回路（導電回路 118）に対して、粗化处理を施す。ここで、粗化处理とは、導体回路表面に薬液処理、およびプラズマ処理等を実施することを意味する。粗化处理としては、例えば、酸化還元を利用した黒化处理、または、硫酸－過酸化水素系の公知の粗化液を利用した薬液処理等を用いることができる。これにより、絶縁層 130 を構成する層間絶縁材料とプリント配線板 200 の導電回路 118 との密着性を向上させることができる。また、内層回路基板は、第 2 の実施の形態で得られたプリント配線板 200 に代えて、特に限定されないが、メッキスルーホール法やビルドアップ法等により、プリプレグ又は基材を含まない樹脂組成物層等が積層された通常の高層プリント配線板を用いることもできる。内層回路となる導体回路層は、従来公知の回路形成方法によって形成しても良い。また、高層プリント配線板においては、そのコア層となる積層体（プリプレグを複数積層させて得られた積層体）及び金属張積層板に、ドリル加工、レーザー加工等を行うことによりスルーホールを形成し、次いで、めっき等で両面の内層回路を電氣的接続することもできる。

[0138] 次いで、図10(a)に示すように、導体回路表面が粗化されたプリント配線板200の両側に、それぞれ、絶縁層130(プリプレグ)、及びキャリア箔層107付き銅箔層105(キャリア箔付き極薄銅箔)を配置する。次いで、図10(b)に示すように、これらを重ねた積層体を加熱加圧処理することにより、多層積層板を形成する。続いて、図10(c)に示すように、キャリア箔層107を剥離除去する。

[0139] 次いで、図10(d)に示すように、絶縁層130および銅箔層105の一部を除去して孔109を形成する。孔109の底面においては、導電回路118の表面の一部が露出している。この孔109を形成する手法としては、特に限定されないが、例えば、炭酸ガスやエキシマ等の気体レーザーやYAG等の固体レーザーを用いて、孔径100 μ m以下のブラインドビアホールを形成する手法などを用いることができる。なお、孔109は図10(d)では、非貫通孔で表しているが、貫通孔でもよい。また、貫通孔の場合は、レーザー照射でも、ドリル加工機を用いて形成してもよい。

[0140] 次いで、図11(a)に示すように、前述の触媒核を付与した導電回路118上、孔109の内壁上、及び銅箔層105上に、薄層の無電解めっき層111を形成する。無電解めっき層111は、前述の無電解めっき層110と同様にして形成する。この無電解めっき前には、前述の通り、薬液によるスミア除去等のデスミア処理を行ってもよい。また、無電解めっき層110の厚さは、次の電気めっきが行うことができる厚さであればよく、0.1~1 μ m程度で十分である。また、孔109(ブラインドビアホール)の内部は、導電ペースト、あるいは、絶縁ペーストを充填することもでき、電気パターンめっきで充填しておいてもよい。

[0141] 次いで、図11(b)に示すように、無電解めっき層110上に、導体回路パターンに相当する開口パターンを有するレジスト層113を形成する。言い換えると、レジスト層113を形成することにより、非回路形成部をマスクする。このレジスト層113としては、前述のレジスト層112と同様のものを用いることができる。レジスト層113の厚さは、その後めっきす

る導体回路の厚さと同程度かより厚い膜厚にするのが好適である。

[0142] 次いで、図 1 1 (c) に示すように、レジスト層 1 1 3 の開口パターン内部にめっき層 1 3 2 を形成する。このめっき層 1 3 2 は、孔 1 0 9 内部の導電回路 1 1 8 上に形成してもよいし、上記開口パターン内部の無電解めっき層 1 1 1 上に形成してもよい。めっき層 1 3 2 を形成する電気めっきは、前述のめっき層 1 1 4 と同様の手法を用いることができる。このめっき層 1 3 2 の厚さは、回路導体として使用できればよく、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である事が好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である事がより好ましい。

[0143] 次いで、図 1 2 (a) に示すように、前述のレジスト層 1 1 2 と同様にして、レジスト層 1 1 3 の剥離を行う。次いで、図 1 2 (b) に示すように、前述の銅箔層 1 0 4 と同様にして、銅箔層 1 0 5 及び無電解めっき層 1 1 1 をソフトエッチング（フラッシュエッチング）により除去する。これにより、銅箔層 1 0 5、無電解めっき層 1 1 1 及びめっき層 1 3 2 から構成される導電回路パターンを形成することができる。また、導電回路 1 1 8 上には、それと電氣的に接続するビア及びパッドをめっき層 1 3 2 により形成することができる。以上により、プリント配線板 2 0 1 が得られる。

[0144] なお、図 1 2 (c-1) に示すように、絶縁層 1 3 0 上、導電回路パターンのめっき層 1 3 2 上および、パッドのめっき層 1 3 2 の一部上に溶ダレレジスト層 1 2 1 を形成してもよい。溶ダレレジスト層 1 2 1 としては、前述の溶ダレレジスト層 1 2 0 と同様のものを用いることができる。次いで、溶ダレレジスト層 1 2 1 の開口部が設けられているめっき層 1 3 2 上に、例えば、ニッケルめっき層および金めっき層から構成される第 1 のめっき層 1 2 3 および第 2 のめっき層 1 2 5 を更に形成してもよい。以上により、図 1 2 (c-1) に示すプリント配線板 2 0 3 が得られる。

また、図 1 2 (c-2) に示すように、溶ダレレジスト層 1 2 1 を形成せずに、導電回路パターンの周囲およびパッドの周囲に、前述の第 1 のめっき層 1 2 3 および第 2 のめっき層 1 2 5 を形成してもよい。以上により、図 1 2 (c-2) に示すプリント配線板 2 0 5 が得られる。第 3 の実施の形態

においても、第１および第２の実施の形態と同様の効果が得られる。

[0145] また、本実施の形態のプリント配線板の製造方法の変形例を図１３を用いて説明する。

前述の第１から第３の実施の形態においては、銅箔上に金属層を選択的に形成していたが、本変形例では、銅箔上に金属層を全面に形成する点が異なるものである。

以下、本変形例のプリント配線板の製造方法を説明する。

まず、図１３（ａ）に示すように、キャリア箔付き銅張積層板１０を準備する。このキャリア箔付き銅張積層板１０においては、絶縁層１０２の両面に銅箔層１０４とともにキャリア箔層１０６が貼り付けられている。続いて、図１３（ｂ）に示すように、キャリア箔付き銅張積層板１０からキャリア箔層１０６を引きはがす。続いて、図１３（ｃ）に示すように、銅箔層１０４の全面上に金属層１１５（めっき層）をめっき処理により形成する。続いて、図１３（ｄ）に示すように、プレーン形状の金属層１１５上に所定の開口パターンを有するレジスト層１１２を形成する。引き続き、図１３（ｅ）に示すように、このレジスト層１１２の開口パターン内の金属層１１５および銅箔層１０４を、例えば、エッチングにより除去する。この後、図１３（ｆ）に示すように、レジスト層１１２を除去する。これにより、銅箔層１０４および金属層１１５から構成される導電回路１１９のパターンを形成することができる。以上の工程により、本変形例のプリント配線板１０１が得られる。

[0146] 以上のように、本実施の形態によれば、キャリア箔付き極薄銅箔の微細回路加工、微細回路の形状、および絶縁信頼性に優れたプリント配線板の製造方法、およびそのプリント配線板を提供することが可能となる。

[0147] 本実施の形態のプリント配線板の製造方法は、プリント配線板用基板の両面に導体回路層を形成する場合だけでなく、プリント配線板用基板の片面のみに導体回路層を形成する場合にも適用することができる。また、図８（ｃ）に示すような両面プリント配線板を内層回路板として、第３の実施の形態

の多層プリント配線板の場合にも適用することができる。従って、本実施の形態のプリント配線板の製造方法によって、片面プリント配線板、両面プリント配線板、及び多層プリント配線板のいずれも製造することができる。

[0148] 以下、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔、およびその銅箔を用いた銅張積層板を製造し、本発明のプリント配線板の製造方法の実施の形態について説明する。ここではキャリア箔に電解銅箔を用いた場合を中心に説明するものとする。本発明を実施例及び比較例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例

[0149] (金属箔 1 の製造)

キャリア箔に、 $18\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔（三井金属工業社製、3EC-VLP、光沢面の表面粗さは $R_a = 0.2\mu\text{m}$ 、 $R_z = 1.5\mu\text{m}$ ）の光沢面に接合界面層および極薄銅箔層を順次形成した。製造条件として、まずキャリア箔を酸洗浄槽（希硫酸溶液、 150g/L 、液温 30°C ）に20秒浸漬し表面の油分、酸化被膜等の除去を行った。次に、接合界面形成槽（カルボキシベンゾトリアゾール溶液、 5g/L 、液温 40°C 、 $\text{pH}5$ ）に浸漬し、キャリア箔の光沢表面に接合界面層を形成した。次に、バルク銅の形成槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度 150g/L 、銅濃度 65g/L 、ゼラチン濃度 10ppm 、塩化物イオン 20ppm 、液温 45°C ）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度 15A/dm^2 の平滑めっき条件で電解し $1.5\mu\text{m}$ のバルク銅層を形成した。次に、バルク銅層の表面に微細銅粒形成槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度 100g/L 、銅濃度 18g/L の硫酸溶液、液温 25°C ）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度 10A/dm^2 のヤケめっき条件で電解した。次に、微細銅粒の脱落を防止するための被せめっき槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度 150g/L 、銅濃度 65g/L 、液温 45°C ）に浸漬しながら、電流密度 20A/dm^2 の平滑めっき条件で電解し $0.5\mu\text{m}$ の微細粗化を形成し、総厚 $2.0\mu\text{m}$ の極薄銅箔を製造した。次

に、防錆処理槽（硫酸亜鉛溶液；硫酸濃度 70 g/L 、亜鉛濃度 20 g/L 、液温 40°C ）に浸漬し、電流密度 15 A/dm^2 で電解し亜鉛を用いて防錆処理を行った。ここでは、アノード電極として亜鉛板を用いた溶解性アノードとした。次に、クロメート処理槽（クロム酸溶液；クロム酸濃度 5 g/L 、 $\text{pH } 11.5$ 、液温 55°C ）に4秒浸漬した。最終的に、乾燥処理槽で電熱器により雰囲気温度 110°C に加熱された炉内を60秒かけて通過することでキャリア箔付き銅箔を得た。尚、各槽毎の工程間には、約30秒間の水洗可能な水洗槽に浸漬洗浄している。

[0150] （金属箔2の製造）

キャリア箔に、 $12 \mu\text{m}$ 厚の電解銅箔（古河電気工業社製、F2-WS、光沢面の表面粗さは $R_a = 0.2 \mu\text{m}$ 、 $R_z = 1.2 \mu\text{m}$ ）の光沢面に接合界面層および極薄銅箔層を順次形成した。製造条件として、まずキャリア箔を酸洗浄槽（希硫酸溶液、 150 g/L 、液温 30°C ）に20秒浸漬し表面の油分、酸化被膜等の除去を行った。次に、接合界面形成槽（カルボキシベンゾトリアゾール溶液、 5 g/L 、液温 40°C 、 $\text{pH } 5$ ）に浸漬し、キャリア箔の光沢表面に接合界面層を形成した。次に、バルク銅の形成槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度 150 g/L 、銅濃度 65 g/L 、ゼラチン濃度 10 ppm 、塩化物イオン 20 ppm 、液温 45°C ）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度 20 A/dm^2 の平滑めっき条件で電解し $1.5 \mu\text{m}$ のバルク銅層を形成した。次に、バルク銅層の表面に微細銅粒形成槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度 100 g/L 、銅濃度 18 g/L の硫酸溶液、液温 25°C ）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度 10 A/dm^2 のヤケめっき条件で電解した。次に、微細銅粒の脱落を防止するための被せめっき槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度 150 g/L 、銅濃度 65 g/L 、液温 45°C ）に浸漬しながら、電流密度 20 A/dm^2 の平滑めっき条件で電解し $0.5 \mu\text{m}$ の微細粗化を形成し、総厚 $2.0 \mu\text{m}$ の極薄銅箔を製造した。次に、防錆処理槽（硫酸亜鉛溶液；硫酸濃度 70 g/L 、亜鉛濃度 20 g/L 、液

温 40℃) に浸漬し、電流密度 15 A/dm² で電解し亜鉛を用いて防錆処理を行った。ここでは、アノード電極として亜鉛板を用いた溶解性アノードとした。次に、クロメート処理槽 (クロム酸溶液; クロム酸濃度 5 g/L、pH 11.5、液温 55℃) に 4 秒浸漬した。最終的に、乾燥処理槽で電熱器により雰囲気温度 110℃ に加熱された炉内を 60 秒かけて通過することでキャリア箔付き銅箔を得た。尚、各槽毎の工程間には、約 30 秒間の水洗可能な水洗槽に浸漬洗浄している。

[0151] (金属箔 3 の製造)

キャリア箔に、12 μm 厚の電解銅箔 (古河電気工業社製、F2-WS、光沢面の表面粗さは $R_a = 0.2 \mu\text{m}$ 、 $R_z = 1.2 \mu\text{m}$) の光沢面に接合界面層および極薄銅箔層を順次形成した。製造条件として、まずキャリア箔を酸洗浄槽 (希硫酸溶液; 150 g/L、液温 30℃) に 20 秒浸漬し表面の油分、酸化被膜等の除去を行った。次に、接合界面形成槽 (カルボキシベンゾトリアゾール溶液; 5 g/L、液温 40℃、pH 5) に浸漬し、キャリア箔の光沢表面に接合界面層を形成した。次に、バルク銅の形成槽 1 (ピロリン酸銅溶液; ピロリン酸カリウム濃度 320 g/L、銅濃度 80 g/L、ゼラチン濃度 10 ppm、塩化物イオン 10 ppm、25% アンモニア水 2 ml/L、pH 8.5、液温 40℃) に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極 (鉛) を平行配置し、電流密度 7 A/dm² の平滑めっき条件で電解し、続いてバルク銅の形成槽 2 (硫酸銅溶液; 硫酸濃度 100 g/L、銅濃度 200 g/L、ゼラチン濃度 10 ppm、塩化物イオン 20 ppm、液温 45℃) に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極 (鉛) を平行配置し、電流密度 10 A/dm² の平滑めっき条件で電解し 1.5 μm のバルク銅層を形成した。次に、バルク銅層の表面に微細銅粒形成槽 (硫酸銅溶液; 硫酸濃度 100 g/L、銅濃度 18 g/L の硫酸溶液、液温 25℃) に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極 (鉛) を平行配置し、電流密度 10 A/dm² のヤケめっき条件で電解した。次に、微細銅粒の脱落を防止するための被せめっき槽 (硫酸銅

溶液；硫酸濃度 150 g/L、銅濃度 65 g/L、液温 45℃）に浸漬しながら、電流密度 20 A/dm²の平滑めっき条件で電解し 0.5 μm の微細粗化を形成し、総厚 2.0 μm の極薄銅箔を製造した。次に、防錆処理槽（硫酸亜鉛溶液；硫酸濃度 70 g/L、亜鉛濃度 20 g/L、液温 40℃）に浸漬し、電流密度 15 A/dm²で電解し亜鉛を用いて防錆処理を行った。ここでは、アノード電極として亜鉛板を用いた溶解性アノードとした。次に、クロメート処理槽（クロム酸溶液；クロム酸濃度 5 g/L、pH 11.5、液温 55℃）に 4 秒浸漬した。最終的に、乾燥処理槽で電熱器により雰囲気温度 110℃に加熱された炉内を 60 秒かけて通過することでキャリア箔付き銅箔を得た。尚、各槽毎の工程間には、約 30 秒間の水洗可能な水洗槽に浸漬洗浄している。

[0152] （実施例 1）

エポキシ樹脂として、ナフタレン変性クレゾールノボラックエポキシ樹脂（DIC 社製、HP-5000）8.5 重量部、フェノール硬化剤として、ビスフェニルアラルキル型フェノール樹脂（明和化成株式会社、MEH7851-4H）8.5 重量部、フェノールノボラック型シアネート樹脂（LONZA 社製、Primaset PT-30）17 重量部、球状溶融シリカ（アドマテックス社製、SO-25R、平均粒径 0.5 μm）65.5 重量部、エポキシシラン（信越化学工業社製、KBM-403）0.5 重量部を、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用い攪拌して不揮発分 70 重量%となるように調整し、樹脂ワニス調製した。

前記樹脂ワニスをガラス織布（坪量 104 g、厚さ 87 μm、日東紡社製 E ガラス織布、WEA-116E）に含浸し、150℃の加熱炉で 2 分間乾燥して、プリプレグ中のワニス固形分が約 50 重量%のプリプレグを得た。

前記プリプレグ 2 枚重ね、キャリア箔付き極薄銅箔（金属箔 1）を重ねて、圧力 3 MPa、温度 220℃で 2 時間加熱加圧成形し、絶縁層が厚さ 0.20 mm の両面に銅箔を有する積層板を得た。

[0153] （プリント配線板）

実施例で得られた、積層板のキャリア箔は剥離除去し（図7（b））、図7（c）に示すように、極薄金属箔上から炭酸ガスレーザー（三菱電機社製、ML605GT×3-5100U2）により、直径75 μ mの貫通スルーホールを開け、過マンガン酸カリウム60g/Lと水酸化ナトリウム45g/Lの水溶液に、液温80℃で2分間浸漬し、デスミア処理した。

その後、パラジウム溶液（上村工業社製、MAT-2B/MAT-2A）に液温55℃で5分間浸漬し、触媒付与し、上村工業社製、スルカップPEA-6Aを使用し、液温36℃で15分間浸漬し、無電解めっき層を0.7 μ m形成した（図7（d））。

この無電解めっき層の表面に、厚さ25 μ mの紫外線感光性ドライフィルム（旭化成社製、サンフォートUFG-255）をホットロールラミネーターにより貼り合わせ、最小線幅/線間が20/20 μ mのパターンが描画されたガラスマスク（トピック社製）を使用して、位置を合わせ、露光装置（小野測器EV-0800）にて露光、炭酸ソーダ水溶液にて現像し、レジストマスクを形成した（図7（e））。次に、無電解めっき層を給電層電極として、電解銅めっき（奥野製薬社製81-HL）を3A/dm²、25分間行なって、厚さ約20 μ mの銅配線のパターンを形成した（図8（a））。次に、剥離機を用いて、モノエタノールアミン溶液（三菱ガス化学社製R-100）により、前記レジストマスクを剥離した（図8（b））。そして給電層である無電解めっき層及び下地銅箔（2 μ m）をフラッシュエッチング（三菱ガス化学社製CPE-800、液温：30℃、スプレー圧0.23MPa）で180秒間処理することにより除去して、L/S=20/20 μ mのパターンを形成し（パターン状エッチング）、プリント配線板を得た（図8（c））。

最後に、図8（d-1）に示すように、回路表面にソルダーレジスト（太陽インキ社製、PSR4000/AUS308）を形成し、ニッケルめっき層（奥野製薬工業社製、ICPニコロンGM）を、液温80℃で12分間浸漬し2.5 μ m、ついで金めっき層（奥野製薬工業社製、フラッシュゴール

ド330)を、液温80℃で9分間浸漬し0.05μmを形成し、プリント配線板を得た。尚、図8(d-2)に示すように、回路表面にソルダーレジストを形成しない場合もある。

[0154] (実施例2)

キャリア箔付き極薄銅箔を金属箔2に変えた以外は、実施例1と同じにした。

[0155] (実施例3)

キャリア箔付き極薄銅箔を金属箔3に変えた以外は、実施例1と同じにした。

[0156] (実施例4)

給電層である無電解めっき層及び下地銅箔(2μm)のフラッシュエッチングの条件を下記の通り変更した以外は、実施例1と同じにした。

給電層である無電解めっき層及び下地銅箔(2μm)をフラッシュエッチング(三菱ガス化学社製CPE-800、液温:30℃、スプレー圧0.23MPa)で240秒間処理することにより除去して、L/S=20/20μmのパターンを形成し(パターン状エッチング)、プリント配線板を得た。

[0157] (実施例5)

積層板に用いる樹脂組成物を変えた以外は、実施例1と同じにした。

エポキシ樹脂として、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(日本化薬社製、NC-3000)11重量部、ビスマレイミド化合物(ケイアイ化成工業社製、BMI-70)20重量部、4,4'-ジアミノジフェニルメタン3.5重量部、水酸化アルミニウム(昭和電工製HP-360)65重量部、エポキシシラン(信越化学工業社製、KBM-403)0.5重量部を、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用い攪拌して不揮発分70重量%となるように調整し、樹脂ワニス調製した。

前記樹脂ワニスをガラス織布(坪量104g、厚さ87μm、日東紡製Eガラス織布、WEA-116E)に含浸し、150℃の加熱炉で2分間乾燥

して、プリプレグ中のワニス固形分が約50重量%のプリプレグを得た。前記プリプレグ2枚重ね、キャリア箔付き極薄銅箔（金属箔1）を重ねて、圧力3MPa、温度200℃で1時間加熱加圧成形し、絶縁層が厚さ0.20mmの両面に銅箔を有する積層板を得た。

[0158]（比較例1）

（金属箔4の製造）

キャリア箔に、35μm厚の電解銅箔（古河電気工業社製、F2-WS、光沢面の表面粗さは $R_a = 0.2\mu\text{m}$ 、 $R_z = 1.2\mu\text{m}$ ）の光沢面に接合界面層および極薄銅箔層を順次形成した。製造条件として、まずキャリア箔を酸洗浄槽（希硫酸溶液、150g/L、液温30℃）に20秒浸漬し表面の油分、酸化被膜等の除去を行った。次に、接合界面形成槽（カルボキシベンゾトリアゾール溶液、5g/L、液温40℃、pH5）に浸漬し、キャリア箔の光沢表面に接合界面層を形成した。次に、バルク銅の形成槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度150g/L、銅濃度65g/L、液温45℃）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度2A/dm²の平滑めっき条件で電解し1.5μmのバルク銅層を形成した。次に、バルク銅層の表面に微細銅粒形成槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度100g/L、銅濃度18g/Lの硫酸溶液、液温25℃）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度5A/dm²のヤケめっき条件で電解した。次に、微細銅粒の脱落を防止するための被せめっき槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度150g/L、銅濃度65g/L、液温45℃）に浸漬しながら、電流密度10A/dm²の平滑めっき条件で電解し0.5μmの微細粗化を形成し、総厚2.0μmの極薄銅箔を製造した。次に、防錆処理槽（硫酸亜鉛溶液；硫酸濃度70g/L、亜鉛濃度20g/L、液温40℃）に浸漬し、電流密度10A/dm²で電解し亜鉛を用いて防錆処理を行った。ここでは、アノード電極として亜鉛板を用いた溶解性アノードとした。次に、クロメート処理槽（クロム酸溶液；クロム酸濃度5g/L、pH11.5、液温55℃）に4秒浸漬した。最終的に、乾

燥処理槽で電熱器により雰囲気温度 110°C に加熱された炉内を 60 秒かけて通過することでキャリア箔付き銅箔を得た。尚、各槽毎の工程間には、約 30 秒間の水洗可能な水洗槽に浸漬洗浄している。

キャリア箔付き極薄銅箔を金属箔 4 に変えた以外は、実施例 1 と同じにしてプリント配線板を得た。

[0159] (比較例 2)

(金属箔 5 の製造)

キャリア箔に、 $35\text{ }\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔（古河電気工業社製、F2-WS、光沢面の表面粗さは $R_a = 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_z = 1.2\text{ }\mu\text{m}$ ）の光沢面に接合界面層および極薄銅箔層を順次形成した。製造条件として、まずキャリア箔を酸洗浄槽（希硫酸溶液； 150 g/L 、液温 30°C ）に 20 秒浸漬し表面の油分、酸化被膜等の除去を行った。次に、接合界面形成槽（カルボキシベンゾトリアゾール溶液； 5 g/L 、液温 40°C 、 $\text{pH} 5$ ）に浸漬し、キャリア箔の光沢表面に接合界面層を形成した。次に、バルク銅の形成槽 1（ピロリン酸銅溶液；ピロリン酸カリウム濃度 320 g/L 、銅濃度 80 g/L 、 25% アンモニア水 2 ml/L 、 $\text{pH} 8.5$ 、液温 40°C ）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度 1.5 A/dm^2 の平滑めっき条件で電解し、続いてバルク銅の形成槽 2（硫酸銅溶液；硫酸濃度 100 g/L 、銅濃度 200 g/L 、液温 45°C ）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度 3 A/dm^2 の平滑めっき条件で電解し $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のバルク銅層を形成した。次に、バルク銅層の表面に微細銅粒形成槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度 100 g/L 、銅濃度 18 g/L の硫酸溶液、液温 25°C ）に浸漬しながら、キャリア箔の片面に対し、平板のアノード電極（鉛）を平行配置し、電流密度 5 A/dm^2 のヤケめっき条件で電解した。次に、微細銅粒の脱落を防止するための被せめっき槽（硫酸銅溶液；硫酸濃度 150 g/L 、銅濃度 65 g/L 、液温 45°C ）に浸漬しながら、電流密度 10 A/dm^2 の平滑めっき条件で電解し $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の微細粗化を形成し、総厚 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ の

極薄銅箔を製造した。次に、防錆処理槽（硫酸亜鉛溶液；硫酸濃度 70 g/L、亜鉛濃度 20 g/L、液温 40℃）に浸漬し、電流密度 15 A/dm²で電解し亜鉛を用いて防錆処理を行った。ここでは、アノード電極として亜鉛板を用いた溶解性アノードとした。次に、クロメート処理槽（クロム酸溶液；クロム酸濃度 5 g/L、pH 1.5、液温 55℃）に 4 秒浸漬した。最終的に、乾燥処理槽で電熱器により雰囲気温度 110℃に加熱された炉内を 60 秒かけて通過することでキャリア箔付き銅箔を得た。尚、各槽毎の工程間には、約 30 秒間の水洗可能な水洗槽に浸漬洗浄している。

キャリア箔付き極薄銅箔を金属箔 5 に変えた以外は、実施例 1 と同じにしてプリント配線板を得た。

[0160] (評価)

各実施例および比較例で得られたプリント配線板を用いて、以下の評価を行った。評価項目を内容と共に示し、得られた結果を表 1 に示す。

[0161] [表1]

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
(1) 絶縁層の表面粗さ(Rp, Rku) *	算術平均粗さ(Ra) (μm)	0.38	0.42	0.45	0.44	0.40	0.39	0.48
	十点平均粗さ(Rz) (μm)	4.1	4.8	3.5	4.5	3.8	4.2	4.4
	最大山高さ(Rp) (μm)	2.2	3.0	2.7	1.5	2.0	3.8	4.8
	クルトシス(Rku) (μm)	2.8	4.3	4.1	4.3	3.0	1.9	2.1
(2) フラッシュエッチング後の絶縁層表面の様子、および銅残りの有無		○	○	○	○	○	×	×
(3) LSの細線加工時の薄箔の形状		○	○	○	○	○	×	×
(4) ΔL(L1-L2)		0	0.1	0.5	-0.5	0	3.4	2.3
(5) LS20の線間BHAST		○	○	○	○	○	×	×
総合判定		○	○	○	○	○	×	×

*絶縁層表面の表面粗さJIS B0601(2001年)

[0162] (評価)

各実施例および比較例で得られたプリント配線板を用いて、以下の評価を行った。評価項目を内容と共に示し、得られた結果を表 1 に示す。また、実施例 1 および比較例 1 の SEM 画像を、図 16 及び図 17 に示す。

[0163] (1) 絶縁層の表面粗さ (Rp, Rku)

カラー 3D レーザ顕微鏡（キーエンス社製、装置名 VK-9710）を用いて、粗さ曲線の最大山高さ Rp、および粗さ曲線のクルトシス（尖り度）Rku を、JIS B0601:2001（カットオフ値なし）に準じて測定した。測定は、測定片の任意の 20 点（20 箇所）について観察視野面

を $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ で行い平均値とした。尚、上記得られた積層板（図7（a））のキャリア箔を剥離除去、および極薄銅箔を塩化銅エッチング液で全面エッチングしたものをサンプルとした。

- [0164] （2）フラッシュエッチング後の絶縁層表面の様子、および銅残りの有無
- 走査型電子顕微鏡（日本電子社製、装置名：JSM-6060LV）を用いて、真上から、観察したSEM画像から判定する。尚、上記プリント配線板の製造過程で配線加工直後のもの（図8（c））をサンプルとした。
- 各符号は、以下の通りである。

○：絶縁層表面にスジ状の模様、クレータ、および銅残りなし

×：絶縁層表面にスジ状の模様、またはクレータあり、または銅残りあり

- [0165] （3）LSの細線加工時の薄銅箔の形状

走査型電子顕微鏡（日本電子社製、装置名：JSM-6060LV）を用いて、真上から、観察したSEM画像から判定する。尚、上記プリント配線板の製造過程で配線加工直後のもの（図8（c））をサンプルとした。

各符号は、以下の通りである。

○：配線回路の絶縁層近傍に裾残りなし

×：配線回路の絶縁層近傍に裾残りあり

- [0166] （4） $\Delta L = L_1 - L_2$

走査型電子顕微鏡（日本電子社製、装置名：JSM-6060LV）を用いて、配線の断面形状を観察し、薄銅箔の最大幅を L_1 、電気パターンめっきの最小幅を L_2 を算出して計算した。尚、サンプルは、プリント配線板（図8（c））を用いた。

- [0167] （5）LS20（ $L/S = 20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ ）の線間BHAST

微細配線間の電気絶縁信頼性は、印加電圧10V、温度130℃湿度85%の条件で、連続測定で評価した。尚、サンプルは、上記実施例にて得られたプリント配線板（図12（b））を用いた。尚、絶縁抵抗値が $10^8\Omega$ 未満となる時点で終了とした。

各符号は以下の通りである。

○：１００時間以上

×：１００時間未満であった。

[0168] この出願は、２０１１年１月２６日に出願された日本出願特願２０１１－１４１２７号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも絶縁層の一面上にキャリア基材付き銅箔が積層された積層板から前記キャリア基材を分離する工程と、
- 前記銅箔上に、前記銅箔よりも厚い金属層を全面にまたは選択的に形成する工程と、
- 少なくとも前記銅箔をエッチングすることにより、前記銅箔および前記金属層から構成される導電回路パターンを得る工程と、を含み、
- 前記導電回路パターンを得る前記工程において、J I S B 0 6 0 1で測定したときに、前記絶縁層の前記一面における R_p が $4.5\mu m$ 以下であり、かつ、 R_{ku} が2.1以上である、プリント配線板の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載のプリント配線板の製造方法であって、
- 前記絶縁層の前記一面と対向する前記銅箔の表面における R_a が、 $1.0\mu m$ 以下である、プリント配線板の製造方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のプリント配線板の製造方法であって、
- 前記銅箔は、長辺の平均長さが $2\mu m$ 以下の結晶粒を有している、プリント配線板の製造方法。
- [請求項4] 請求項3に記載のプリント配線板の製造方法であって、
- 断面視において、前記長辺の平均長さが $2\mu m$ 以下の前記結晶粒が占める面積率が80%以上である、プリント配線板の製造方法。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか1項に記載のプリント配線板の製造方法であって、
- 前記銅箔の表面と対向する前記キャリア基材の表面の10点平均粗さ(R_z)が $0.1\mu m$ 以上 $5.0\mu m$ 以下である、プリント配線板の製造方法。
- [請求項6] 請求項1から5のいずれか1項に記載のプリント配線板の製造方法であって、
- 前記金属層を全面にまたは選択的に形成する前記工程は、

前記銅箔上に開口パターンを有するレジストを形成する工程と、
前記開口パターン内かつ前記銅箔上に、めっき処理により前記金属層となるめっき層を形成する工程と、
前記レジストを除去する工程と、を含み、
前記導電回路パターンを得る前記工程は、前記銅箔をソフトエッチングする工程を含む、プリント配線板の製造方法。

[請求項7] 請求項1から6のいずれか1項に記載のプリント配線板の製造方法であって、

前記金属層を全面にまたは選択的に形成する前記工程の前に、
前記積層板に貫通孔又は非貫通孔を形成する工程と、
少なくとも前記貫通孔又は非貫通孔の内壁に薬液を接触させる工程と、

無電解めっきにより、少なくとも前記銅箔上及び、前記貫通孔の内壁上又は前記非貫通孔の内壁上に無電解めっき層を形成する工程と、
をさらに含む、プリント配線板の製造方法。

[請求項8] 絶縁層と、

前記絶縁層の一面上に設けられており、銅箔および金属層から構成される導電回路パターンと、を備え、

J I S B 0 6 0 1 で測定したときに、前記絶縁層の前記一面における R_p が $4.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 $R_k u$ が 2.1 以上である、プリント配線板。

[請求項9] 請求項8に記載のプリント配線板であって、

前記金属層が2層以上のめっき膜を含む、プリント配線板。

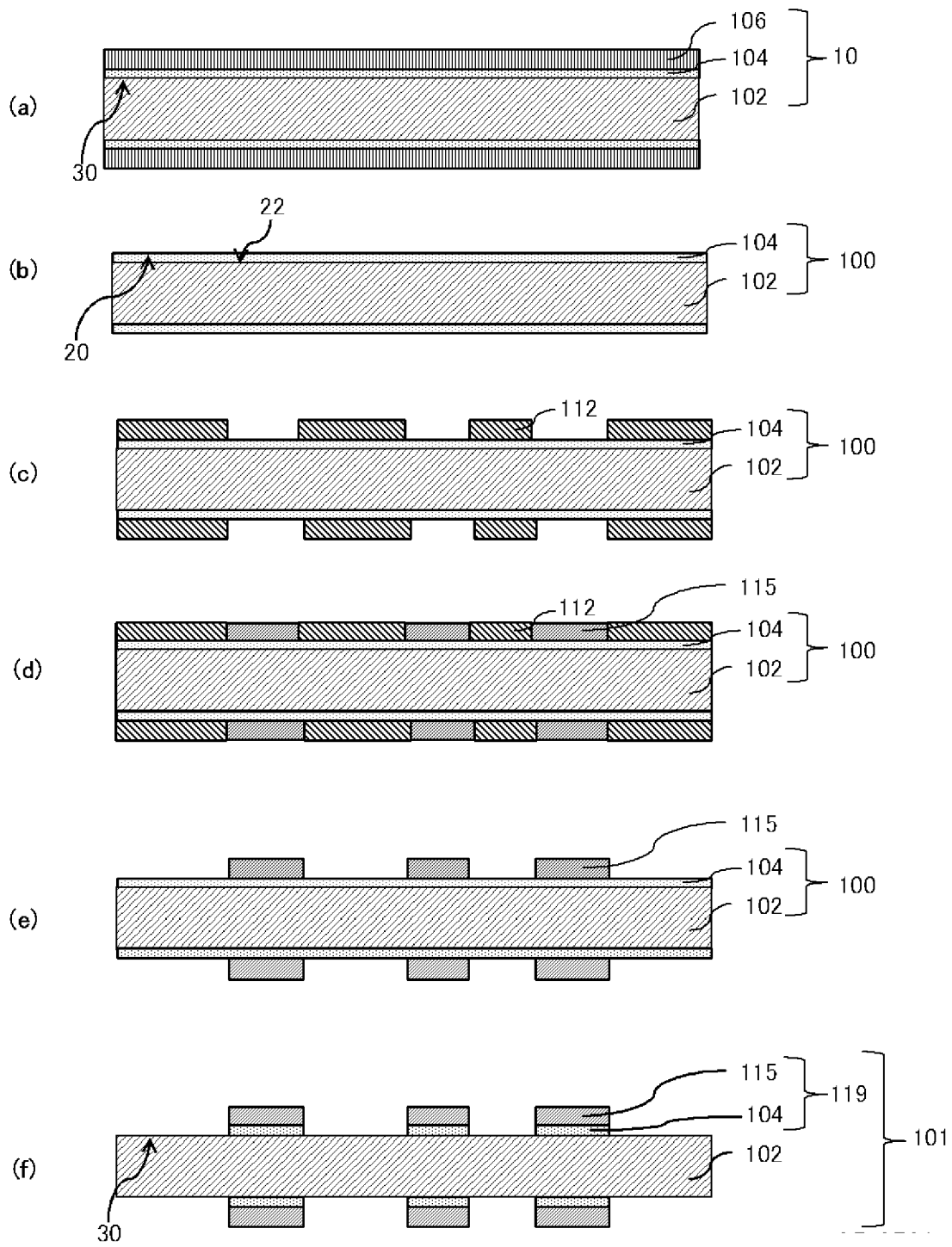
[請求項10] 請求項8又は9に記載のプリント配線板であって、

平面視において、前記導電回路パターンの延在方向と直交する幅方向における前記銅箔の最大幅を L_1 とし、前記金属層の最小幅を L_2 としたとき、

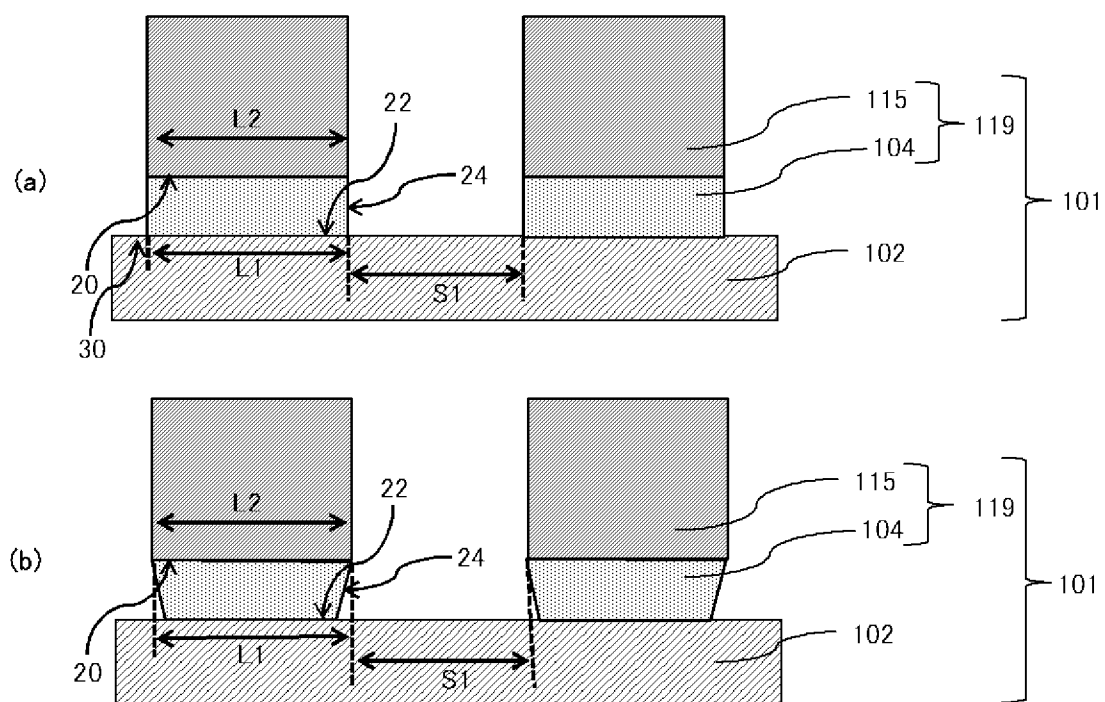
前記 L_1 は、 L_2 と同一、又は L_2 より小さい、プリント配線板。

- [請求項11] 請求項10に記載のプリント配線板であって、
 平面視において、前記銅箔の第1面から第2面に向かって、前記銅
 箔の面積が小さくなる、プリント配線板。

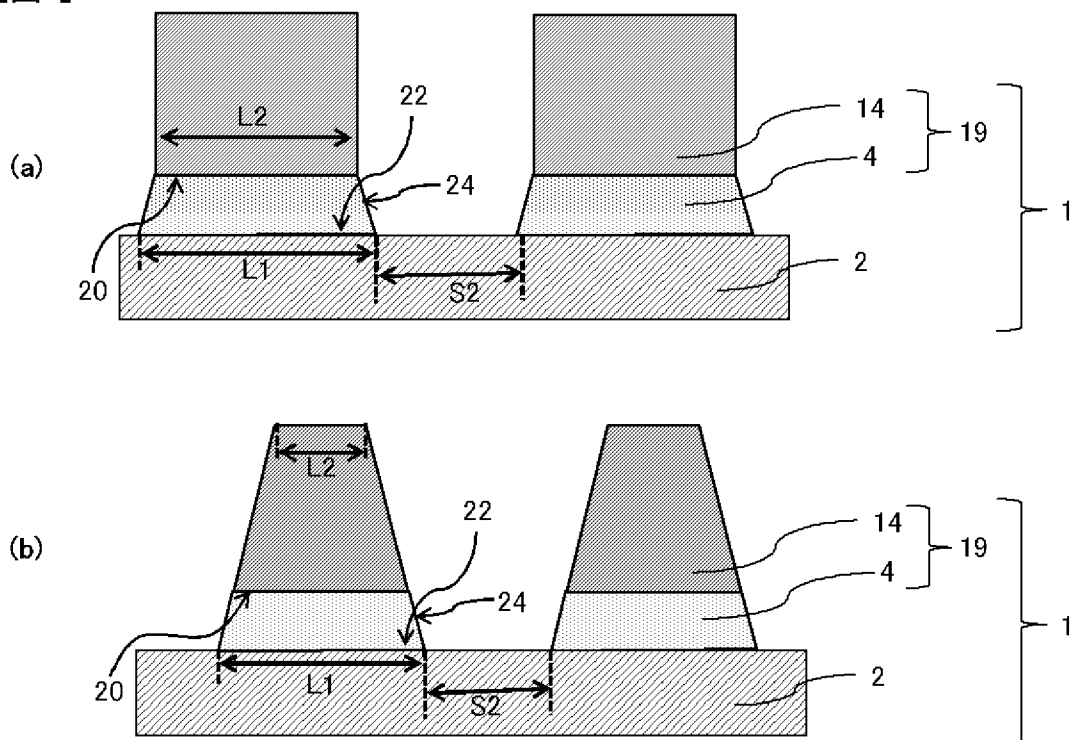
[図1]



[図2]

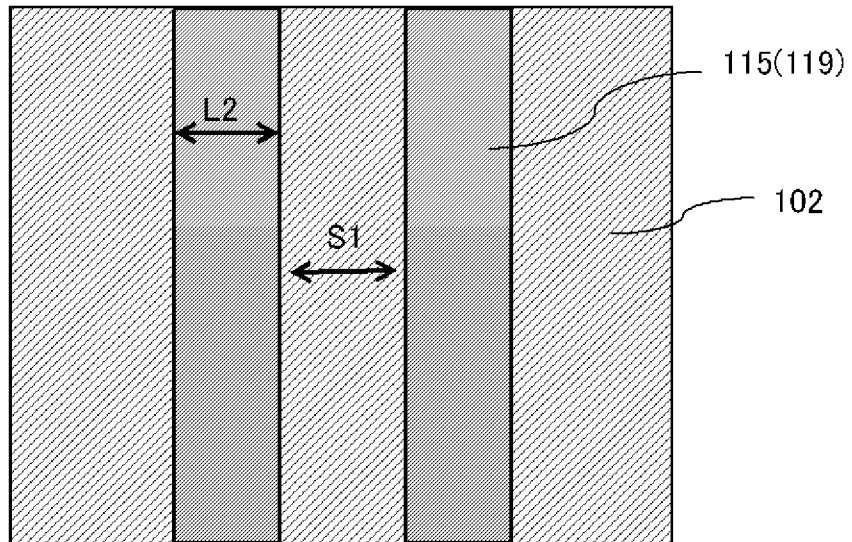


[図3]

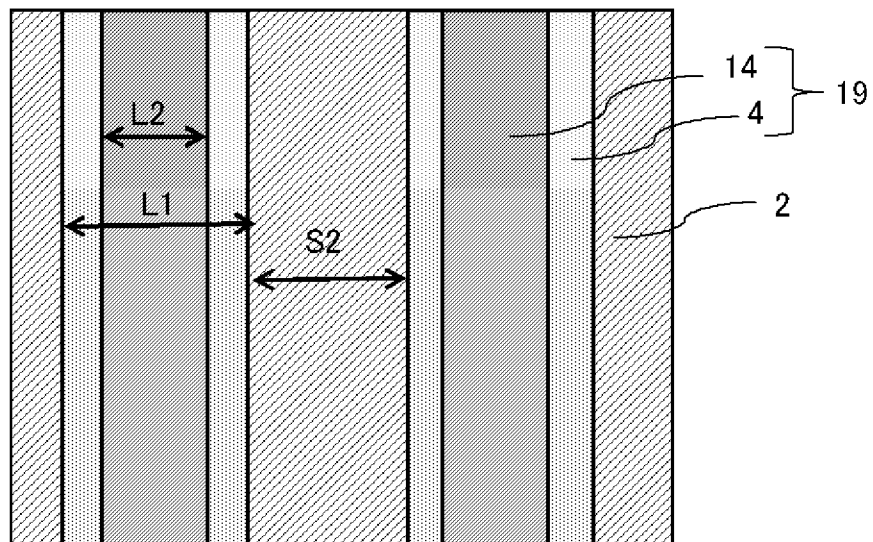


[図4]

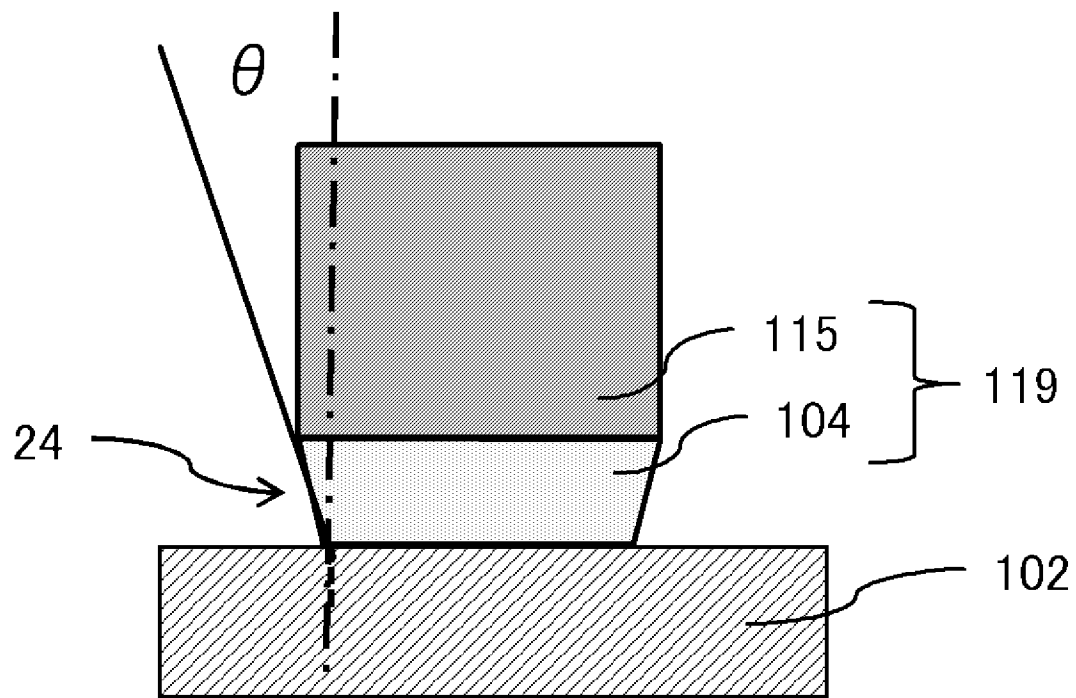
(a)



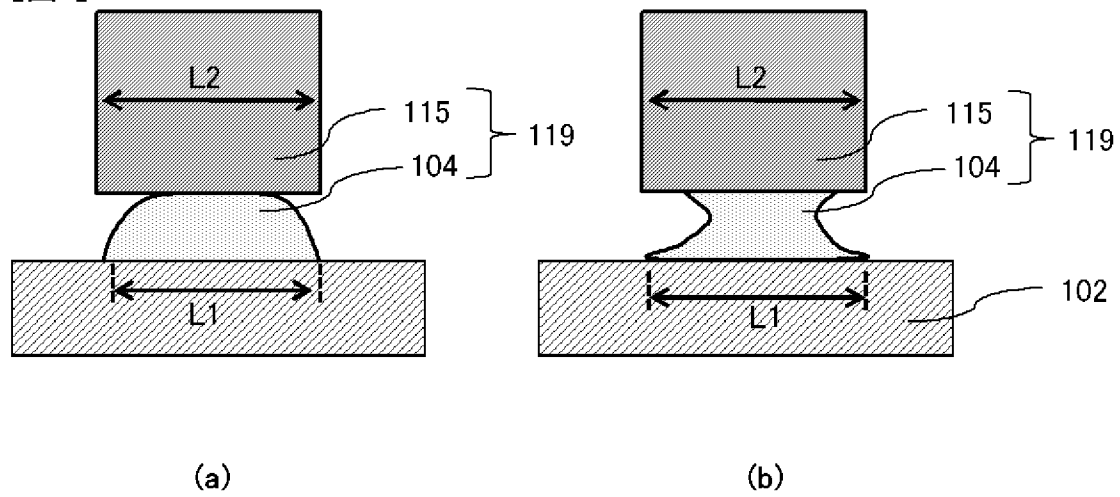
(b)



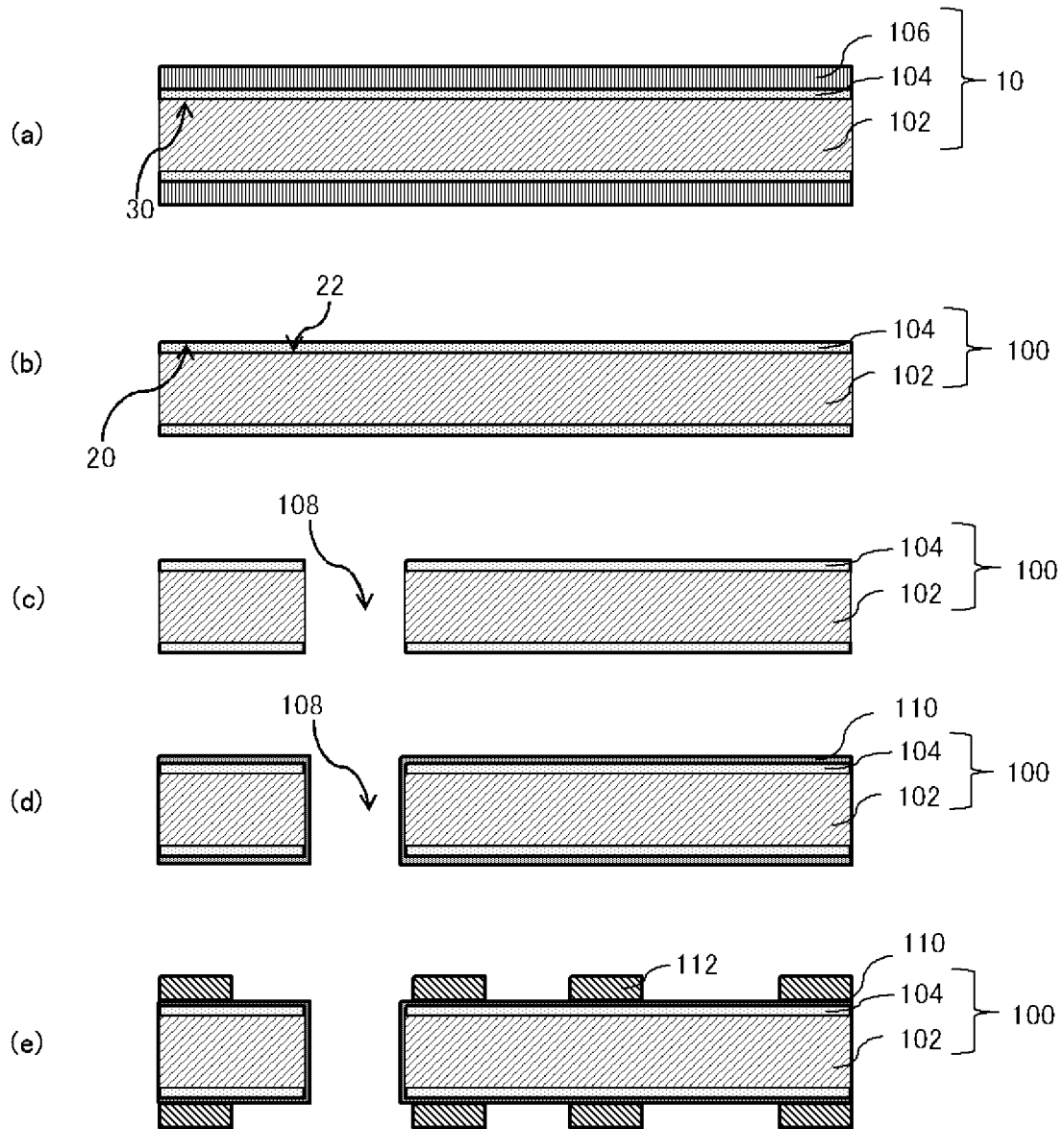
[図5]



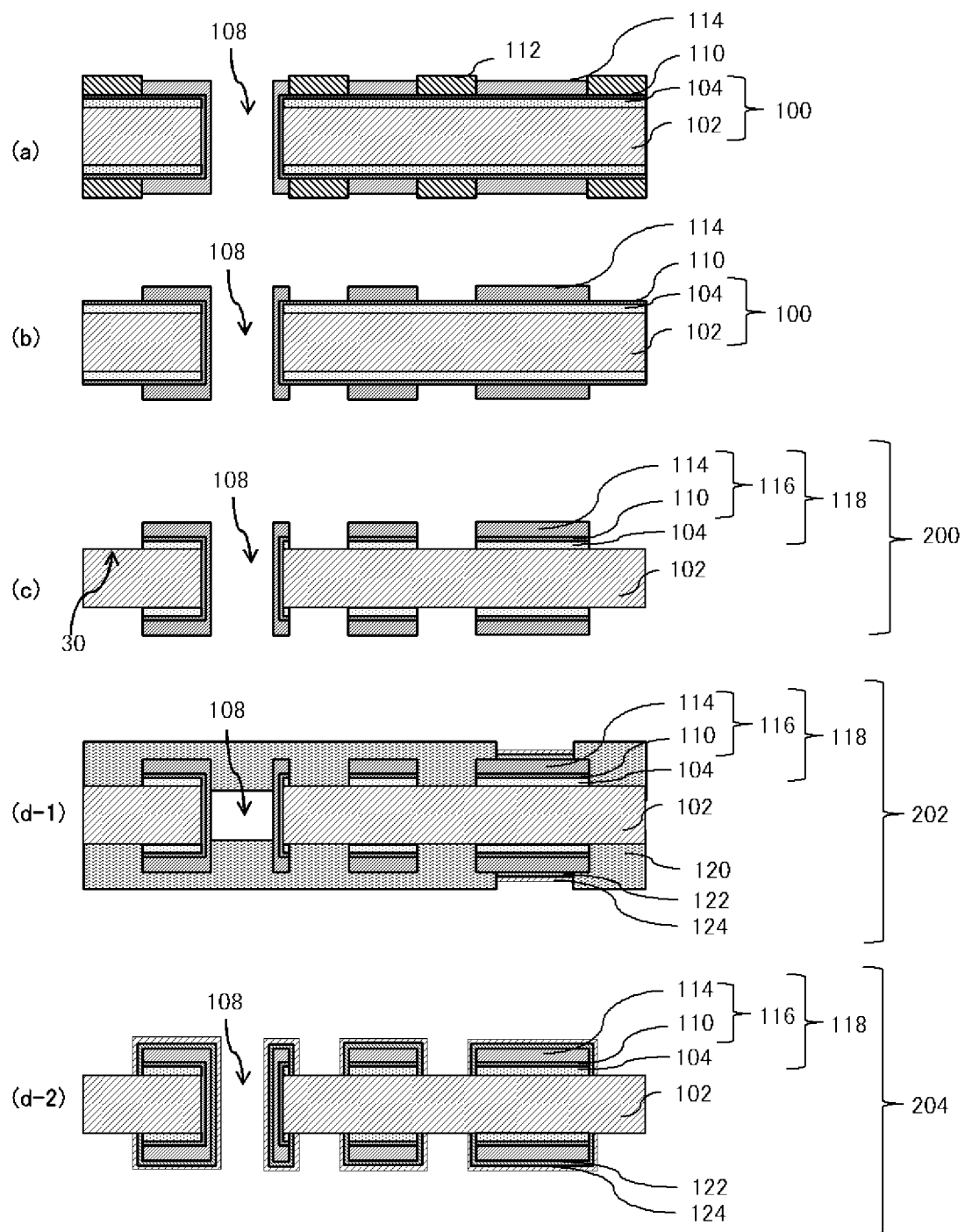
[図6]



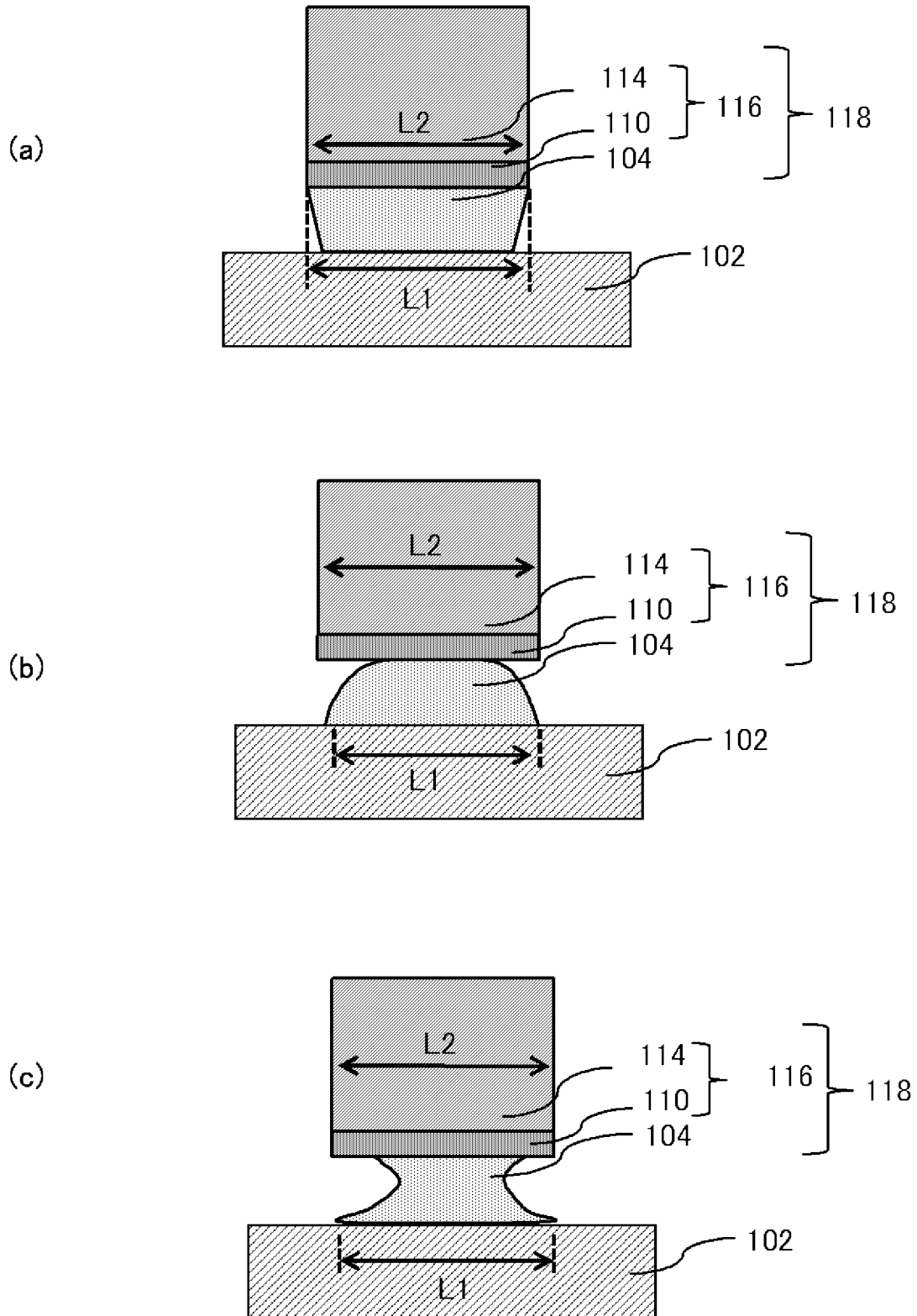
[図7]



[図8]



[図9]



(a)

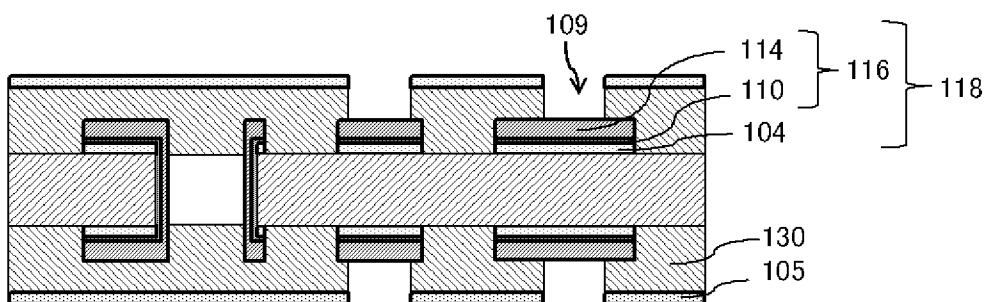
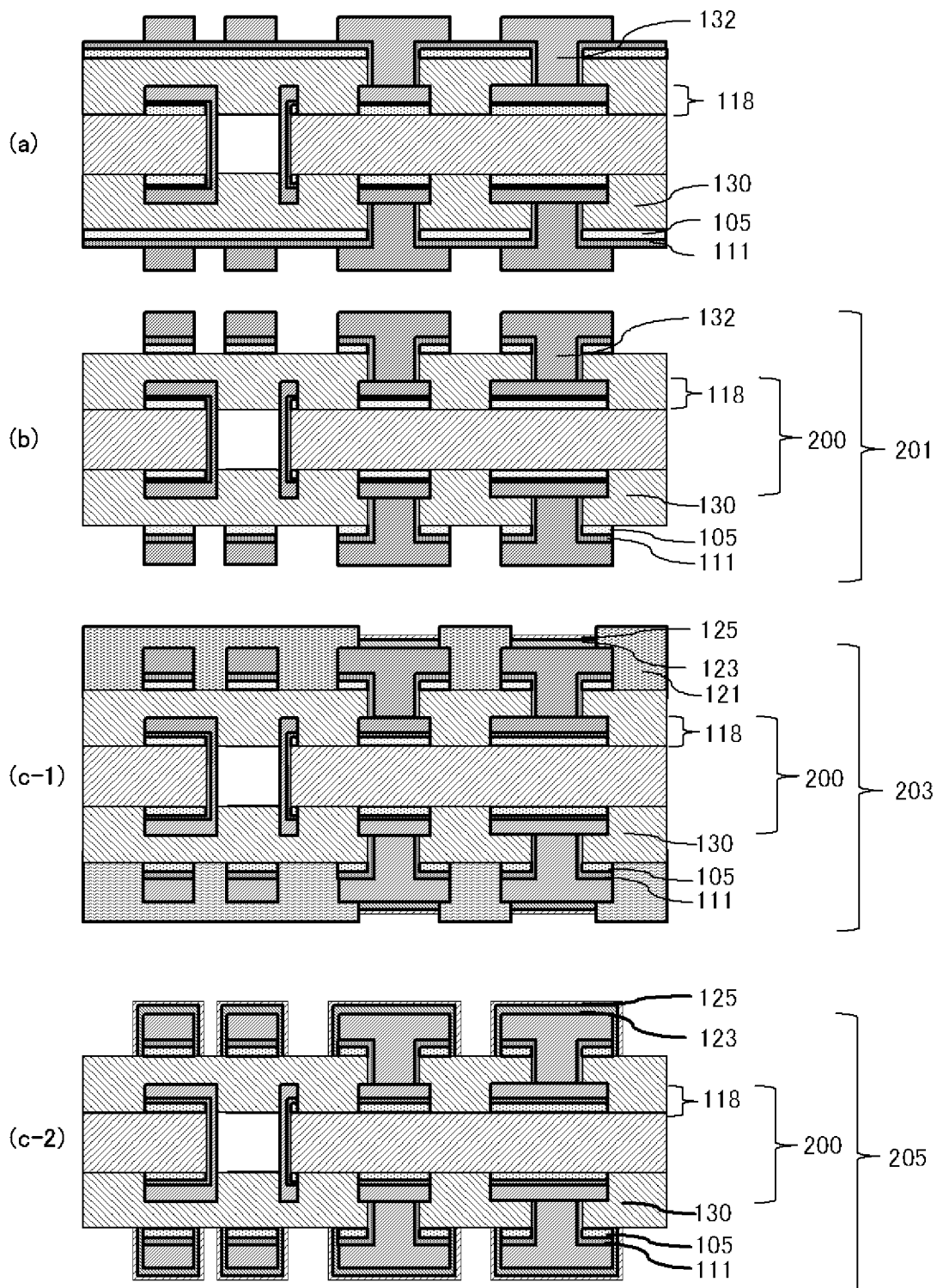
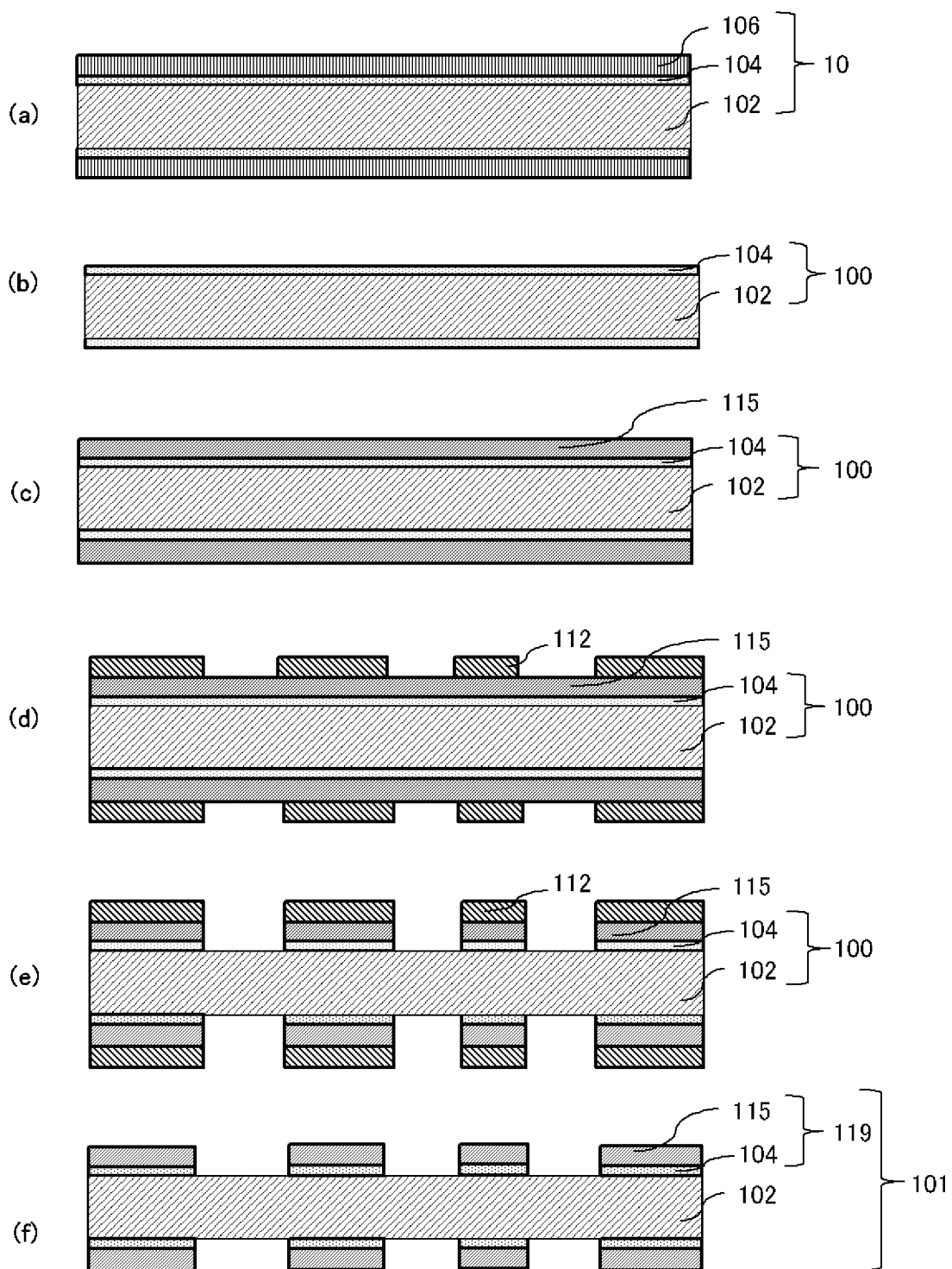


Figure 1 consists of three cross-sectional views, (a), (b), and (c), illustrating the fabrication of a semiconductor device. The views show a substrate 105 with a central channel 109. In (a), a gate stack 116 is formed on the substrate, with a gate 114 and a gate oxide 110. A gate oxide 104 is also present on the channel 109. In (b), a gate oxide 111 is formed on the substrate, and a gate oxide 113 is formed on the channel 109. In (c), a gate oxide 111 is formed on the substrate, and a gate oxide 113 is formed on the channel 109. A gate oxide 132 is also formed on the channel 109. The gate stack 116 is shown in cross-section, with the gate 114 and gate oxide 110. The gate oxide 104 is shown in cross-section, with the gate oxide 104 and gate oxide 110. The gate oxide 111 is shown in cross-section, with the gate oxide 111 and gate oxide 110. The gate oxide 113 is shown in cross-section, with the gate oxide 113 and gate oxide 110. The gate oxide 132 is shown in cross-section, with the gate oxide 132 and gate oxide 110.

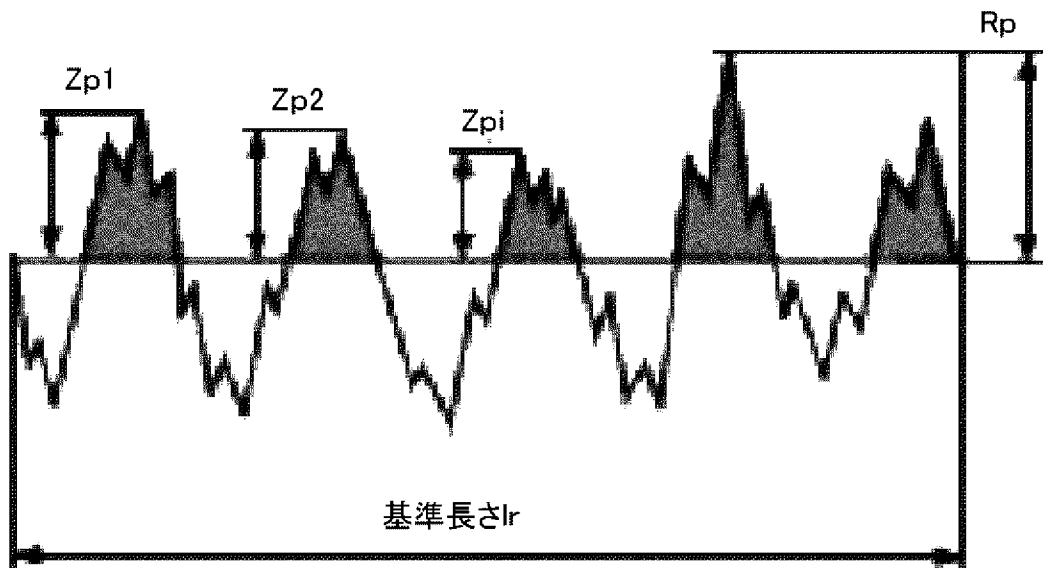
[図12]



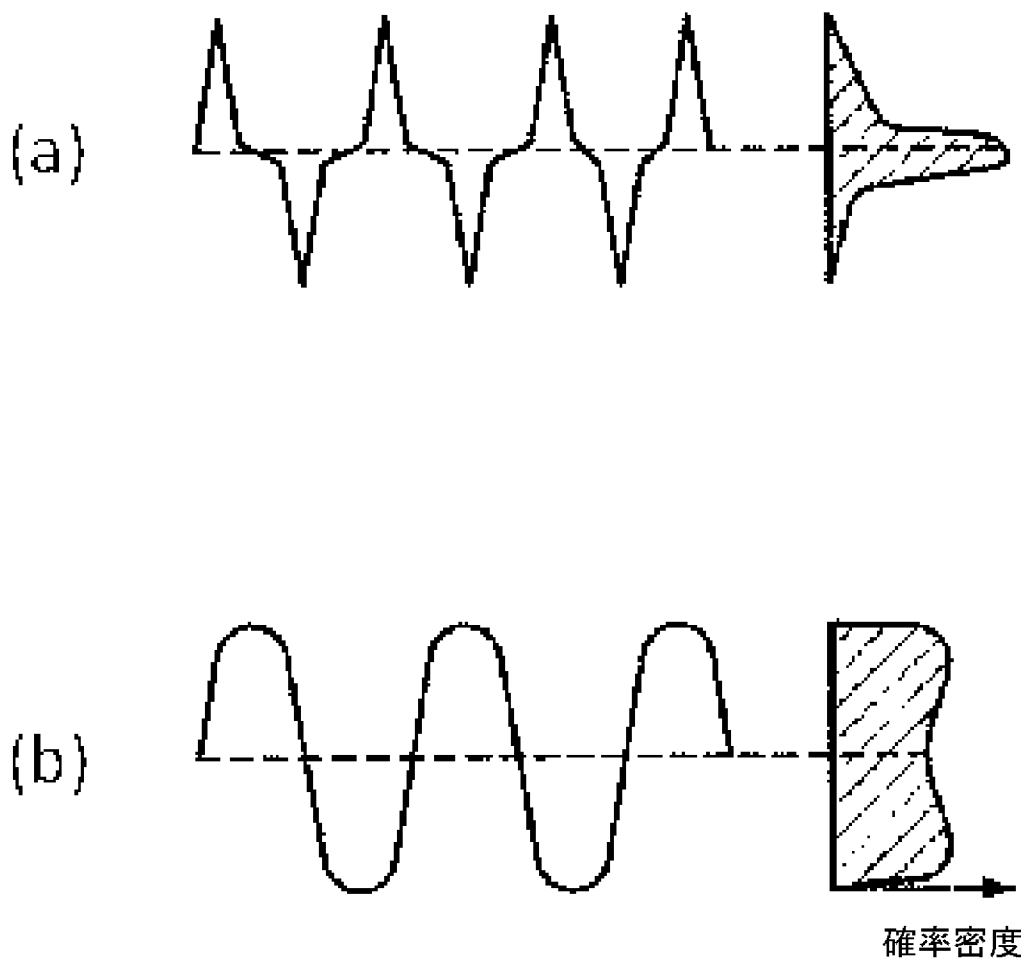
[図13]



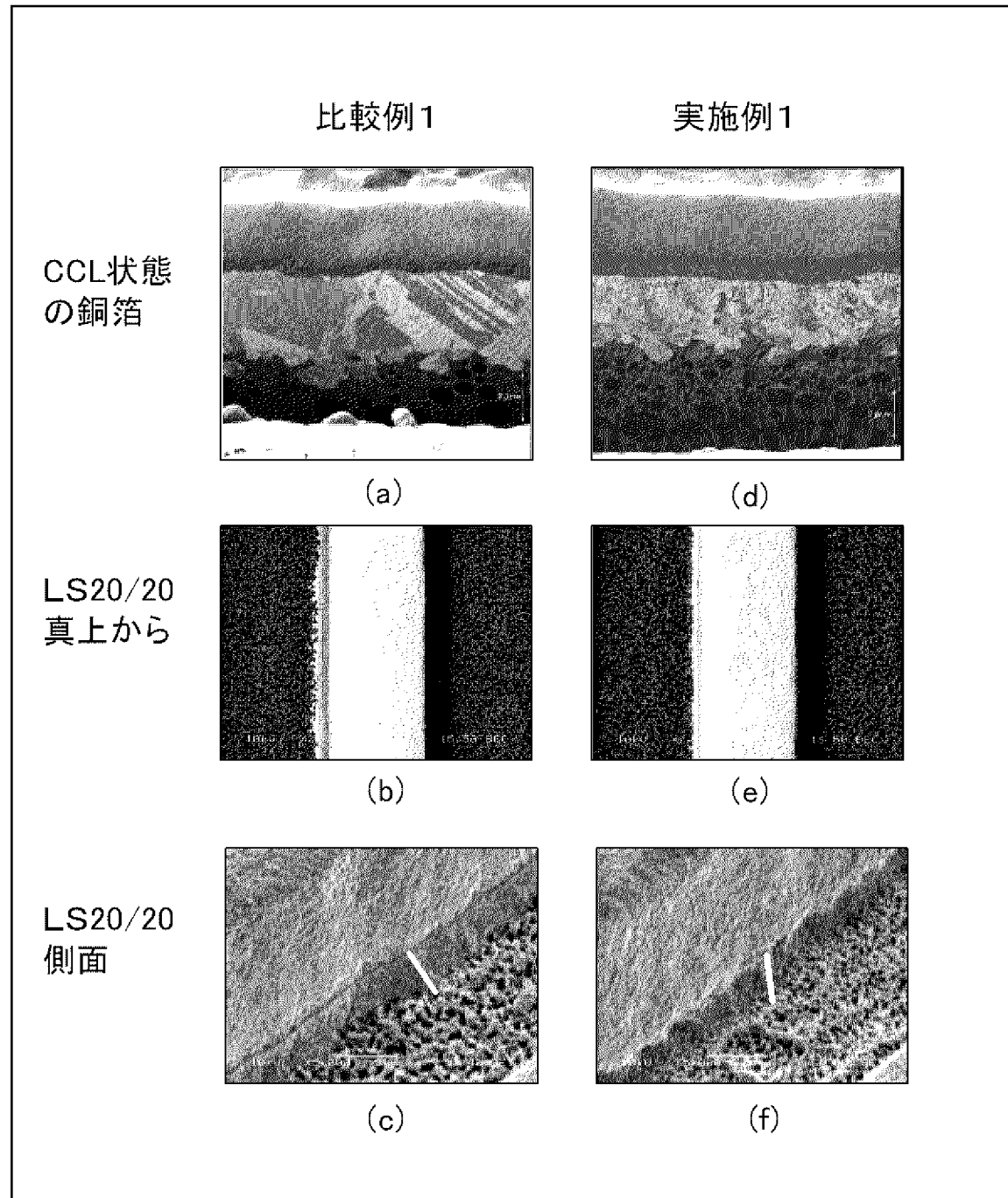
[図14]



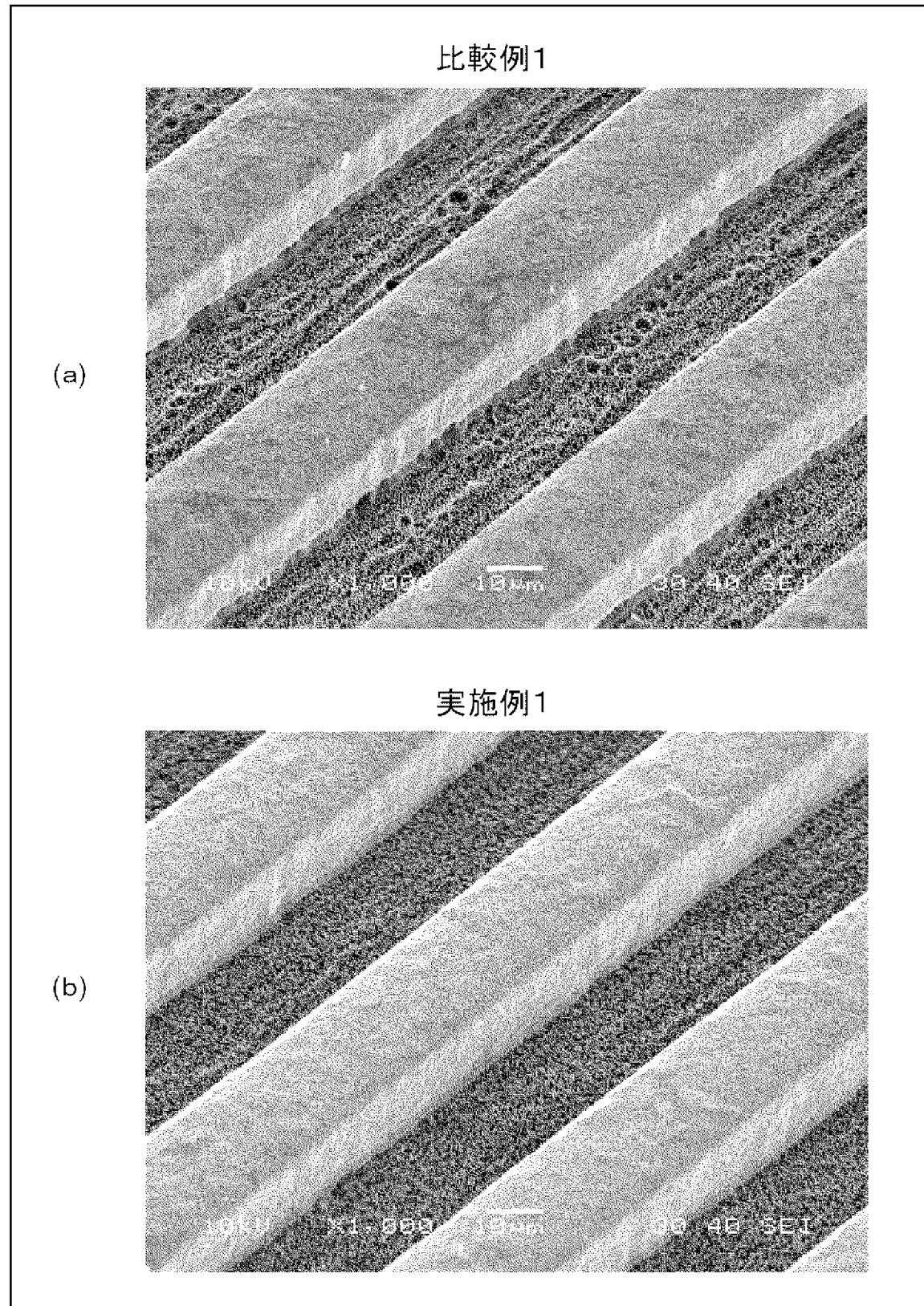
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/18(2006.01) i, H05K3/42(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)

H05K3/18, H05K3/42

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
Y	JP 2003-101183 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 April 2003 (04.04.2003), paragraphs [0040], [0050] to [0051]; fig. 2 (Family: none)	1-11
Y	JP 2004-169181 A (Furukawa Techno-Research Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), claim 6 & US 2004/0121178 A1 & EP 1420621 A1 & KR 10-2004-0038761 A & CN 1498749 A	1-7

☒ 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
17 April, 2012 (17.04.12)Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-307245 A (Ibiden Co., Ltd.), 02 November 2000 (02.11.2000), paragraphs [0017] to [0037]; fig. 1 to 7 & US 2001/0042637 A1 & EP 1121008 A1 & WO 2000/015015 A1 & DE 69939221 D & KR 10-2007-0086858 A	1-7, 9-11
Y	JP 2005-286089 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), paragraphs [0007], [0026] (Family: none)	1-11
Y	JP 7-226575 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 August 1995 (22.08.1995), paragraphs [0012], [0014], [0020] (Family: none)	1-11
Y	JP 7-268678 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 17 October 1995 (17.10.1995), paragraph [0015] & EP 675213 A1	3-7
Y	WO 2009/057688 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), paragraphs [0039], [0041] & JP 2009-221592 A	3-7
Y	JP 2003-243810 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 29 August 2003 (29.08.2003), paragraph [0028]; fig. 6 & US 2003/0049913 A1 & TW 536928 B & KR 10-2003-0003105 A	11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/18(2006.01)i, H05K3/42(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（I P C））

Int.Cl. H05K3/18, H05K3/42

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 請求項の番号
Y	JP 2003-101183 A（松下電器産業株式会社）2003.04.04, 段落【0040】、【0050】－【0051】、【図2】（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2004-169181 A（古河テクノリサーチ株式会社）2004.06.17, 【請求項6】 & US 2004/0121178 A1 & EP 1420621 A1 & KR 10-2004-0038761 A & CN 1498749 A	1-7

☒ 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

の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

17.04.2012

国際調査報告の発送日

24.04.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

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）

中尾 麗

3 S

4 8 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3391

C (続き) . 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
Y	JP 2000-307245 A (イビデン株式会社) 2000. 11. 02, 段落【0017】－【0037】、【図1】－【図7】 & US 2001/0042637 A1 & EP 1121008 A1 & WO 2000/015015 A1 & DE 69939221 D & KR 10-2007-0086858 A	1-7, 9-11
Y	JP 2005-286089 A (住友ベークライト株式会社) 2005. 10. 13, 段落【0007】、【0026】 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 7-226575 A (日立化成工業株式会社) 1995. 08. 22, 段落【0012】、【0014】、【0020】 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 7-268678 A (三井金属鉱業株式会社) 1995. 10. 17, 段落【0015】 & EP 675213 A1	3-7
Y	WO 2009/057688 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2009. 05. 07, 段落[0039], [0041] & JP 2009-221592 A	3-7
Y	JP 2003-243810 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 08. 29, 段落【0028】、【図6】 & US 2003/0049913 A1 & TW 536928 B & KR 10-2003-0003105 A	11