

(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
2017年6月29日(29.06.2017)



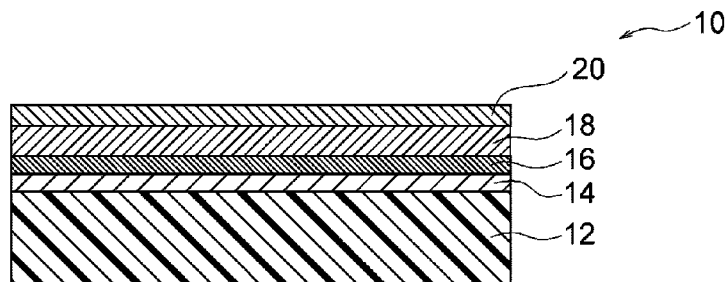
(10) 国際公開番号

WO 2017/110404 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085746
- (22) 国際出願日: 2016年12月1日(01.12.2016)
- (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 2015-254479 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松浦 宜範(MATSUURA Yoshinori); 〒3620017 埼玉県上尾市ニッ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム1 3階 マクスウェル国際特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COPPER FOIL WITH CARRIER, COPPER FOIL WITH RESIN AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: キャリア付銅箔、樹脂付銅箔、及びプリント配線板の製造方法



(57) Abstract: Provided is a copper foil with a carrier, which is particularly suitable for a circuit formation process wherein the carrier is separated after laser processing and desmearing, namely a copper foil with a carrier having excellent resistance to thermal pressing (heat resistance) of the carrier, excellent laser processability, excellent corrosion resistance of the carrier during desmearing, excellent corrosion resistance of a release layer during desmearing, and excellent carrier peel strength. This copper foil with a carrier is provided with: a carrier that is configured from at least one resin which is selected from among polyethylene naphthalate resins (PEN), polyether sulfone resins (PES), polyimide resins and polyphenylene sulfide resins; a silicon layer that is provided on the carrier and mainly contains silicon; a carbon layer that is provided on the silicon layer and mainly contains carbon; and an ultrathin copper layer that is provided on the carbon layer.

(57) 要約: レーザー加工及びデスミア処理後にキャリアを剥離する回路形成プロセスに特に適したキャリア付銅箔、すなわちキャリアの加熱プレス耐性(耐熱性)、レーザー加工性、デスミア処理におけるキャリアの耐食性、デスミア処理における剥離層の耐食性、及びキャリア剥離強度に優れたキャリア付銅箔が提供される。このキャリア付銅箔は、ポリエチレンナフタレート樹脂(PEN)、ポリエーテルサルフォン樹脂(PES)、ポリイミド樹脂、及びポリフェニレンサルファイド樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂で構成されるキャリアと、キャリア上に設けられ、主としてシリコンを含んでなるシリコン層と、シリコン層上に設けられ、主として炭素を含んでなる炭素層と、炭素層上に設けられる極薄銅層とを備える。

WO 2017/110404 A1

明 細 書

発明の名称：

キャリア付銅箔、樹脂付銅箔、及びプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、キャリア付銅箔、樹脂付銅箔、及びプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、回路の微細化に適したプリント配線板の製造工法として、MSAP（モディファイド・セミ・アディティブ・プロセス）法が広く採用されている。MSAP法は、極めて微細な回路を形成するのに適した手法であり、その特徴を活かすため、キャリア付銅箔を用いて行われている。例えば、図4及び5に示されるように、キャリア付銅箔の極薄銅層118を、内層導体126を備えたコア層124上に樹脂層122を備えた樹脂基板に、プライマー層119を用いてプレスして密着させ、キャリア（図示せず）を引き剥がす（工程（a））。次いで、レーザー加工によりビアホール128を形成し、ビアホール128内をデスミア処理する（工程（b））。次いで、無電解銅めっき130を施した（工程（c））後に、フォトレジスト131を用いた露光及び現像により所定のパターンでマスキングし（工程（d））、電気銅めっき132を施す（工程（e））。フォトレジスト131を除去して配線部分132aを形成した（工程（f））後、隣り合う配線部分132a間の不要な極薄銅箔等をそれらの厚み全体にわたってフラッシュエッチングにより除去して（工程（g））、所定のパターンで形成された配線134を得る。

[0003] ところで、近年の携帯用電子機器等の電子機器の小型化及び高機能化に伴い、プリント配線板には配線パターンの更なる微細化（ファインピッチ化）が求められている。かかる要求に対応するためには、プリント配線板製造用銅箔には従前以上に薄いものが望まれている。そこで、キャリア付銅箔にお

いて銅箔層をスパッタリング法等の気相法で形成する手法が提案されている。例えば、特許文献1（特許第4726855号公報）には、キャリアシートの表面に接合界面層を介して銅箔層を有するキャリアシート付銅箔が開示されており、当該接合界面層は、物理蒸着法を用いて形成した金属層／炭素層の2層からなり、銅箔層は、接合界面層上に物理蒸着法で10nm～300nm厚さの第1銅層を形成し、更に電解法で第2銅層を形成することにより得られたものであることが開示されている。また、この文献には、この接合界面層を構成する金属層が、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ニッケル、クロム、チタン、鉄、ケイ素、モリブデン、バナジウム、及びタングステンのいずれかで構成された層でありうるということが記載されている。特許文献1に開示されるキャリア付銅箔等によれば、300℃を超えるプレス加工温度が負荷されても、キャリア箔層と銅箔層とが、工業的に採用可能な安定した引き剥がし強さを達成できるとされている。

[0004] 一方で、キャリアとして樹脂フィルムを用いたキャリア付銅箔が知られている。例えば、特許文献2（特開2015-157472号公報）には、離型フィルムの剥離層の上に銅層が設けられた離型フィルム付銅箔が開示されており、剥離層にはフィルム側から金属層及び炭素層がこの順に形成されることが記載されている。この文献では、金属層の好ましい例として、アルミニウム、亜鉛、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ゲルマニウム、白金、金、及び鉛が記載される一方、フィルムを構成するポリマーの好ましい例として、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレンフィルム、芳香族ポリアミドフィルム、変性ポリフェニレンエーテルフィルム、フッ素系フィルム、及び液晶ポリマーフィルムが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4726855号公報

特許文献2：特開2015-157472号公報

発明の概要

[0006] ところで、上述したようなM S A P法には以下のような問題点がある。第一に、レーザー加工時の樹脂飛散物が極薄銅層上に付着してしまい、配線パターンの形成に支障を来たすおそれがある。第二に、極薄銅層が薄い場合はファインパターン形成性に優れるが、キャリア剥離した後にデスミア処理や無電解めっき工程（特にその前処理であるソフトエッチング）を行うと、極薄銅層がエッチングされてピンホールを生じやすく、配線パターンの欠けを生じるおそれがある。このため、キャリアを積層させた状態でレーザー加工及びデスミア処理を行い、その後にキャリアを剥離することができれば好都合である。すなわち、キャリアごと積層体をレーザー穿孔及びデスミア処理を一貫して行う手法である。しかしながら、この場合、キャリアが銅箔等の金属キャリアであるとレーザー加工にはかなり高いエネルギーを要することとなる。例えば、赤外波長で比較的低エネルギーの炭酸ガスレーザーでは金属キャリアに孔を開けるのは困難である。そこで、より高エネルギーのU V - Y A Gレーザーやエキシマレーザーを用いることが考えられる。実際、L / S（ライン／スペース）が5 μ m以下／5 μ m以下でビアホール径5 0 μ m以下といったファインピッチ用途を指向する場合、高エネルギーのレーザーは短波長であるため有利となる。しかしながら、かかる高エネルギーレーザーにより金属キャリアに孔を開けた場合、高エネルギーに起因してビアホール形状が設計どおりの形状となりにくく、ビアホール径精度に劣る、すなわちレーザー加工性に劣るものとなる。また、高エネルギーでビアホールをレーザー穿孔により形成した場合、レーザー光のエネルギーが強すぎて内層導体を貫通してしまうため、有底ビアを安定して形成することが困難となる。そこで、レーザー加工性の向上、さらにはそれによる量産性及びスループット向上の観点から金属キャリアの代わりに樹脂キャリアを用いることが考えられる。この点、特許文献2に列挙されるように多種多様の樹脂キャリアが知られているが、それらの多くは耐熱性の低い樹脂からなるものであり、基材とのプレス接合時の加熱で劣化してクラック等を生じさせてしまう。ま

た、樹脂キャリアそのものにデスミア耐性がなくデスミア工程で溶出変形する問題や、樹脂キャリアそのものがデスミア工程で安定であっても、デスミア工程後に剥離層を起点として樹脂キャリアが浮き上がるという問題もある。

[0007] 本発明者らは、今般、キャリアを特定の樹脂で構成し、かつ、剥離層をシリコン層及び炭素層の2層構成とすることで、レーザー加工及びデスミア処理後にキャリアを剥離する回路形成プロセスに特に適したキャリア付銅箔を提供できるとの知見を得た。具体的には、キャリアの加熱プレス耐性（耐熱性）、レーザー加工性、デスミア処理におけるキャリアの耐食性、デスミア処理における剥離層の耐食性、及びキャリア剥離強度に優れたキャリア付銅箔を提供できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、レーザー加工及びデスミア処理後にキャリアを剥離する回路形成プロセスに特に適したキャリア付銅箔、すなわちキャリアの加熱プレス耐性（耐熱性）、レーザー加工性、デスミア処理におけるキャリアの耐食性、デスミア処理における剥離層の耐食性、及びキャリア剥離強度に優れたキャリア付銅箔を提供することにある。

[0009] 本発明の一態様によれば、ポリエチレンナフタレート樹脂（PEN）、ポリエーテルサルフォン樹脂（PES）、ポリイミド樹脂（PI）、及びポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）から選択される少なくとも1種の樹脂で構成されるキャリアと、

前記キャリア上に設けられ、主としてシリコンを含んでなるシリコン層と、

前記シリコン層上に設けられ、主として炭素を含んでなる炭素層と、
前記炭素層上に設けられる極薄銅層と、

を備えた、キャリア付銅箔が提供される。

[0010] 本発明の他の一態様によれば、上記のキャリア付銅箔と、

前記キャリア付銅箔の前記極薄銅層上に設けられる樹脂組成物層と、
を備えた、樹脂付銅箔が提供される。

[0011] 本発明の他の一態様によれば、少なくともコア層の片面に樹脂層及び上記キャリア付銅箔を順に積層して、又は上記樹脂付銅箔を積層して、キャリア付積層体を形成する工程と、

前記キャリア付積層体にレーザー加工を施して、ビアホールを形成する工程と、

前記ビアホールのスミアを除去するデスミア処理工程と、

前記デスミア処理工程後、前記キャリアを剥離するキャリア剥離工程と、を含む、プリント配線板の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明のキャリア付銅箔の一態様を示す模式断面図である。

[図2]本発明のキャリア付銅箔を用いたキャリア付積層体のレーザー加工及びデスミア処理後の状態を概念的に示す図である。

[図3]本発明のプリント配線板の製造方法を説明する図である。

[図4]従来のM S A P法を説明するための工程流れ図であり、前半の工程（工程（a）～（d））を示す図である。

[図5]従来のM S A P法を説明するための工程流れ図であり、後半の工程（工程（e）～（g））を示す図である。

[図6]本発明の範囲外のキャリア付銅箔を用いたキャリア付積層体のレーザー加工及びデスミア処理後の望ましくない状態の一例を概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] キャリア付銅箔

本発明のキャリア付銅箔が図1に模式的に示される。図1に示されるように、本発明のキャリア付銅箔10は、キャリア12と、シリコン層14と、炭素層16と、極薄銅層18とをこの順に備えたものである。キャリア12は、ポリエチレンナフタレート樹脂（PEN）、ポリエーテルサルフォン樹脂（PES）、ポリイミド樹脂（PI）及びポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）から選択される少なくとも1種の樹脂で構成される。シリコン

層 1 4 は、キャリア 1 2 上に設けられ、主としてシリコンを含んでなる層である。炭素層 1 6 は、シリコン層 1 4 上に設けられ、主として炭素を含んでなる層である。シリコン層 1 4 と炭素層 1 6 が 2 層構成の剥離層を構成する。極薄銅層 1 8 は、炭素層 1 6 上に設けられる銅からなる層である。必要に応じて、極薄銅層 1 8 上にはシリコン系密着層 2 0 が更に設けられてもよい。また、キャリア 1 2 の両面に上下対称となるように上述の各種層を順に備えてなる構成としてもよい。キャリア付銅箔 1 0 は、上述した特定の樹脂で構成されるフィルム（以下、樹脂フィルムという）をキャリア 1 2 として、また、上述したシリコン層 1 4 及び炭素層 1 6 を剥離層として備えること以外は、公知の層構成を採用すればよく特に限定されない。このようにキャリア 1 2 を特定の樹脂で構成し、かつ、剥離層をシリコン層 1 4 及び炭素層 1 6 の 2 層構成とすることで、レーザー加工及びデスミア処理後にキャリア 1 2 を剥離する回路形成プロセスに特に適したキャリア付銅箔を提供することができる。具体的には、キャリア 1 2 の加熱プレス耐性（耐熱性）、レーザー加工性、デスミア処理におけるキャリアの耐食性、デスミア処理における剥離層の耐食性、及びキャリア剥離強度に優れたキャリア付銅箔を提供することができる。

[0014] 図 2 に本発明のキャリア付銅箔 1 0 を用いたキャリア付積層体のレーザー加工及びデスミア処理後の状態を概念的に示す。図 2 に示されるように、本発明のキャリア付銅箔 1 0 は、表面に内層導体 2 6 を備えたコア層 2 4 上に、樹脂層 2 2 及びキャリア付銅箔 1 0 を積層して、キャリア 1 2 を付けたままレーザー加工によりビアホール 2 8 を形成する。そして、このビアホール 2 8 に過マンガン酸塩溶液を接触させてスミアを除去するデスミア処理工程が施される。このレーザー加工及びデスミア処理が正常に行われた場合には、図 2 に示されるとおり、各層の異常溶解も無く、各層の密着不良も無い良好な状態となる。これに対し、本発明の範囲外のキャリア付銅箔を用いたキャリア付積層体のレーザー加工及びデスミア処理後の望ましくない状態の一例が図 6 に概念的に示される。この図 6 に示される態様は樹脂キャリア及び

剥離層とともに本発明とは異なる構成を採用した一例に相当するものであり、図 1 と同じ構成部材には同じ符号が付される一方、図 1 と異なる材質の構成部材であるキャリア、第一界面層及び第二界面層には別の番号として 13、15 及び 17 が付されている。そして、この本発明の範囲外の態様においては、以下の 2 つの問題が典型的に想定される。

(i) キャリアの溶解 (図 6 における A と記される部分を参照) : キャリア 13 がデスミア工程で溶解ないし膨潤剥離すると、ビアホール 28 のショルダー部分の剥離層 (すなわち第一剥離層 15 及び第二剥離層 17) が露出する。そして、剥離層も薄いため容易に崩壊し、極薄銅層 18 が露出する。この状態で無電解銅めっきの前処理工程 (ソフトエッチング) を行くと、ビアホール 28 のショルダー部分の極薄銅層 18 が消失する。このように給電層である極薄銅層 18 が欠落した状態で形成されたビアホール 28 には (上層配線層の一部をなす) ビアランド部に電気めっきが析出しない、あるいは樹脂層 22 と極薄銅層 18 との密着不良を生じる等の問題を生じるおそれがある。

(i i) 剥離層の溶解又は密着不良 (図 6 において B と記される部分を参照) : デスミア液で剥離層 (第一剥離層 15 及び第二剥離層 17) が溶解する、又はキャリア 12 と剥離層の間で剥離が生じる。このような箇所においてデスミア液の染み込みが観察される。こうして極薄銅層 18 の表面が無電解めっき工程で暴露されることになる。かかる状態であると、無電解銅めっきの前処理工程 (ソフトエッチング) でビアホール 28 のショルダー部分の極薄銅層 18 が消失する。このように給電層である極薄銅層 18 が欠落した状態で形成されたビアホール 28 には (上層配線層の一部をなす) ビアランド部に電気めっきが析出しない、あるいは樹脂層 22 と極薄銅層 18 との密着不良を生じる等の問題を生じるおそれがある。

[0015] この点、本発明のキャリア付銅箔においては、図 2 に示されるように、キャリア 12 としてポリエチレンナフタレート樹脂 (PEN)、ポリエーテルサルフォン樹脂 (PES)、ポリイミド樹脂 (PI) 及びポリフェニレンサ

ルファイド樹脂（PPS）から選択される少なくとも１種の樹脂で構成し、かつ、剥離層をシリコン層１４及び炭素層１６の２層構成とすることで、上記２つの問題を同時に解消することができる。すなわち、デスミア処理におけるキャリアの耐食性、及びデスミア処理における剥離層の耐食性の両方を向上させることができる。また、上記特定の樹脂は耐熱性（例えば２２０℃、好ましくは２３０℃、より好ましくは２６０℃での耐熱性）及び耐薬品性に優れるが故に、キャリア１２の加熱プレス耐性に優れる。しかも、キャリア１２は樹脂製であるが故に、金属製キャリアと比べて、レーザー加工性に格段に優れる（すなわちビアホール径精度が高くなる）。その上、上記特定樹脂製のキャリア１２と上記２層構成の剥離層（すなわちシリコン層１４及び炭素層１６）との組合せにより、レーザー加工時やデスミア処理時には剥がれにくく、かつ、デスミア処理後には剥しやすいといった、極めて好都合なキャリア剥離強度を実現することができる。

[0016] キャリア１２は、優れた耐熱性を付与できる点で、ポリエチレンナフタレート樹脂（PEN）、ポリエーテルサルフォン樹脂（PES）、ポリイミド樹脂（PI）、及びポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）から選択される少なくとも１種の樹脂で構成される。好ましくは、耐熱性と耐食性とを兼ね備える点において、ポリエーテルサルフォン樹脂（PES）、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）、及びそれらの組合せである。キャリア１２の典型的な形態はフィルム又はシートである。キャリアの厚さは１０～１００μmが好ましく、より好ましくは１５～５０μmである。このような範囲内の厚さであると、キャリア１２のハンドリングがしやすく、成膜時の熱によるダメージが少ない一方、レーザー加工による高精度のビアホールの形成をしやすい。また、キャリア１２の少なくとも極薄銅層１８側の表面は、JIS B 0601-2001に準拠して測定される算術平均粗さRaが５nm以上１００nm以下であるのが、この上に形成される極薄銅層１８の平滑性が保たれる点で好ましい。なお、このような平滑な表面において算術平均粗さRaを測定する場合、非接触式表面粗さ・形状測定機（レーザー

顕微鏡等) による測定値を採用するのが好ましい。

[0017] シリコン層 14 は、主としてシリコンを含んでなる層である。シリコン層 14 を構成するシリコンは典型的には非晶質シリコンである。シリコン層 14 は XPS により測定されるシリコン濃度が 60 原子%以上であるのが好ましく、より好ましくは 70 原子%以上、さらに好ましくは 80 原子%以上、特に好ましくは 85 原子%以上、最も好ましくは 90 原子%以上である。シリコン濃度の上限値は特に限定されず 100 原子%であってもよいが、98 原子%以下が現実的である。シリコン層は、炭素、酸素、水素、又はそれらの組合せをさらに含んでいてもよい。シリコン層 14 を構成するシリコン系材料は原料成分や成膜工程等に起因する不可避不純物である B (ボロン)、P (リン)、Al (アルミニウム)、Sb (アンチモン)、As (ヒ素) 等を含んでいてもよい。例えば、スパッタリングターゲットに DC スパッタリングを可能とするためのホウ素等の導電性ドーパントを微量添加した場合、そのようなドーパントの混入は許容されるものである。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内においてシリコン系密着層は他のドーパントを含んでいてもよい。また、シリコン成膜後には大気に暴露されるため、それに起因して混入する酸素の存在は許容される。シリコン層 14 はスパッタリング等の気相法により形成された層であるのが好ましい。シリコン層 14 は、ホウ素をドーブしたシリコンターゲットを用いて DC スパッタリング法等の気相法により形成された層であるのが好ましい。シリコン層 14 は厚さ 1~50 nm であることが好ましく、より好ましくは 3~20 nm、さらに好ましくは 5~15 nm、最も好ましくは 8~12 nm である。この厚さは、層断面を透過型電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分光分析器 (TEM-EDX) で分析することにより測定される値とする。

[0018] 炭素層 16 は主として炭素を含んでなる層であり、好ましくは主として炭素又は炭化水素からなる層であり、より好ましくは硬質炭素膜であるアモルファスカーボンからなる。炭素層 16 は XPS により測定される炭素濃度が 60 原子%以上であるのが好ましく、より好ましくは 70 原子%以上、さら

に好ましくは80原子%以上、特に好ましくは85原子%以上である。炭素濃度の上限値は特に限定されず100原子%であってもよいが、98原子%以下が現実的である。炭素層16は不可避不純物（例えば雰囲気等の周囲環境に由来する酸素、炭素、水素等）を含みうる。また、炭素層16には極薄銅層18の成膜手法に起因して銅原子が混入しうる。炭素はキャリアとの相互拡散性及び反応性が小さく、300℃を超える温度でのプレス加工等を受けても、銅箔層と接合界面との間での高温加熱による金属結合の形成を防止して、キャリアの引き剥がし除去が容易な状態を維持することができる。その上、シリコン層14との組合せにより、上述したように、プリント配線板の製造に用いた場合における、配線パターン外縁の直進性の向上と、極薄銅層とキャリアとの間で製造段階に応じた適度な密着性及び剥離容易性の実現に寄与する。この炭素層16もスパッタリング等の気相法により形成された層であるのがアモルファスカーボン中の過度な不純物を抑制する点、前述のシリコン層14成膜との連続生産性の点などから好ましい。炭素層の厚さは0.1～10nmが好ましい。この厚さは、層断面を透過型電子顕微鏡のエネルギー分散型X線分光分析器（TEM-EDX）で分析することにより測定される値とする。

[0019] 極薄銅層18は、いかなる方法で製造されたものでよく、例えば、無電解銅めっき法及び電解銅めっき法等の湿式成膜法、スパッタリング及び真空蒸着等の物理気相成膜法、化学気相成膜、又はそれらの組合せにより形成した銅箔であってよい。特に好ましい極薄銅層は、極薄化によるファインピッチ化に対応しやすい観点から、スパッタリング法や及び真空蒸着等の気相法により形成された銅層であり、最も好ましくはスパッタリング法により製造された銅層である。また、極薄銅層は、無粗化の銅層であるのが好ましいが、プリント配線板製造時の配線パターン形成に支障を来さないかぎり予備的粗化やソフトエッチング処理や洗浄処理、酸化還元処理により二次的な粗化が生じたものであってもよい。極薄銅層の厚さは特に限定されないが、上述したようなファインピッチ化に対応するためには、50～2500nmが好ま

しく、より好ましくは75～2000nm、さらに好ましくは90～1500nm、特に好ましくは100～1000nm、最も好ましくは100～700nm又は150～800nm又は200～1000nmである。このような範囲内の厚さの極薄銅層はスパッタリング法により製造されるのが成膜厚さの面内均一性や、シート状やロール状での生産性の観点で好ましい。

[0020] 極薄銅層18の炭素層16と反対側の表面（シリコン系密着層20側の表面）は、JIS B 0601-2001に準拠して測定される、0.2～100nmの算術平均粗さRaを有するのが好ましく、より好ましくは1.0～50nm、さらに好ましくは3.0～35nm、特に好ましくは4.0～30nm、最も好ましくは5.0～25nmである。このように算術平均粗さが小さいほど、キャリア付銅箔10を用いて製造されるプリント配線板において、ライン／スペース（L／S）が13μm以下／13μm以下（例えば12μm／12μm～1μm／1μm）といった程度にまで高度に微細化された配線パターンの形成を形成するのに適したものとなる。なお、このような平滑な表面において算術平均粗さRaを測定する場合、非接触式表面粗さ・形状測定機（レーザー顕微鏡等）による測定値を採用するのが好ましい。

[0021] 必要に応じて、極薄銅層18上にはシリコン系密着層20が更に設けられてもよい。シリコン系密着層20は、シリコンを含んでなる層であり、好ましくは主としてシリコンを含んでなる層である。シリコン系密着層20を構成するシリコンは典型的には非晶質シリコンである。シリコン系密着層20は、XPSにより測定されるシリコン濃度が60～98原子%であり、炭素濃度が1.0～35.0原子%であり且つ酸素濃度が1.0～40.0原子%であるのが好ましい。銅箔の少なくとも片面に、上記炭素濃度及び／又は上記酸素濃度のシリコン系密着層20を形成することで、スパッタリング等の蒸着法により形成されたような極めて平坦な銅箔表面であっても樹脂層との高い密着強度を実現することができる。しかも、上記組成のシリコン系密着層20にあっては、プリント配線基板のファインピッチ化に適した望まし

い絶縁抵抗をも実現することができ、それによりファインピッチ化された配線パターンにおける配線間のリーク電流の発生を防止ないし低減することができる。シリコン系密着層における炭素原子及び酸素原子は典型的にはシリコン原子と結合している。炭素及び水素を上記量でシリコン系密着層に含有させることで樹脂層と密着性及び絶縁抵抗の両方を実現することができる。また、シリコン系密着層を構成するシリコン系材料は原料成分や成膜工程等に起因して不可避免的に混入する不可避不純物を含んでいてもよい。例えば、スパッタリングターゲットにDCスパッタリングを可能とするためのホウ素等の導電性ドーパントを微量添加した場合、そのようなドーパントが不可避免的にシリコン系密着層に微量に混入しうるが、そのような不可避不純物の混入は許容される。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内においてシリコン系密着層は他のドーパントを含んでいてもよい。また、シリコン成膜後には大気に暴露されるため、それに起因して混入する酸素の存在は許容される。

[0022] シリコン系密着層20の炭素濃度は、XPS（X線光電子分光）により測定された場合に、1.0～35.0原子%であるのが好ましく、より好ましくは5.0～34.0原子%、特に好ましくは10.0～30.0原子%、最も好ましくは12.0～30.0原子%である。シリコン系密着層の酸素濃度は、XPSにより測定された場合に、12.0～40.0原子%であるのが好ましく、より好ましくは15.0～35.0原子%、さらに好ましくは20.0～30.0原子%、最も好ましくは22.0～28.0原子%である。炭素濃度及び酸素濃度が上記範囲内であると、樹脂層との密着性及び絶縁抵抗を有意に向上することができる。そのメカニズムは定かではないが、酸素原子がシリコン系密着層中にある程度存在することで絶縁抵抗に寄与する一方、酸素原子が多すぎると樹脂層との密着性が低下しうる。また、炭素原子もシリコン系密着層中にある程度存在することで密着性及び絶縁抵抗の向上に寄与する。

[0023] 本明細書において、シリコン層14、炭素層16及びシリコン系密着層20のシリコン濃度、炭素濃度及び酸素濃度は、XPS（X線光電子分光）に

より測定されるものである。XPSによる測定は、成膜した直後のシリコン層14、炭素層16又はシリコン系密着層20から行うことが可能である。また、キャリア付銅箔又はそれを用いて製造されたキャリア付積層体、プリント配線板や電子部品の形態においても、存在する場合には、シリコン層14、炭素層16又はシリコン系密着層20を加工等により露出させることで、上述した濃度測定及び結合状態の確認を行うことが可能である。

[0024] シリコン系密着層20は0.1～100nmの厚さを有するのが好ましく、より好ましくは2～100nm、さらに好ましくは2～20nm、特に好ましくは4～10nmである。このような範囲内であると、樹脂層との密着性及び絶縁抵抗を有意に向上することができる。この厚さは、層断面を透過型電子顕微鏡のエネルギー分散型X線分光分析器（TEM-EDX）で分析することにより測定される値とする。

[0025] キャリア付銅箔の製造方法

本発明によるキャリア付銅箔10は、上述したキャリア12を用意し、該キャリアの片面又は両面に、シリコン層14、炭素層16、極薄銅層18、及び必要に応じてシリコン系密着層20を形成することにより製造することができる。キャリア12は、必要に応じて、シリコン層14等の成膜の前処理として表面処理されてもよい。表面処理工程は、コロナ処理、プラズマ処理、UVオゾン処理等が含まれ、表面粗さを大きくしない範囲で異物の除去や表面の活性化等の目的で行われるのが典型的である。シリコン層14、炭素層16、極薄銅層18、及び必要に応じて設けられるシリコン系密着層20の各層の形成は、極薄化によるファインピッチ化に対応しやすい観点から、気相法により行われるのが好ましい。気相法の例としては、スパッタリング法、真空蒸着法、及びイオンプレーティング法が挙げられるが、0.05nm～5000nmといった幅広い範囲で膜厚制御できる点、広い幅ないし面積にわたって膜厚均一性を確保できる点等から、最も好ましくはスパッタリング法である。特に、シリコン層14、炭素層16、極薄銅層18、及び必要に応じて設けられるシリコン系密着層20の全ての層をスパッタリング

法により形成することで、製造効率が格段に高くなる。気相法による成膜は公知の気相成膜装置を用いて公知の条件に従って行えばよく特に限定されない。例えば、スパッタリング法を採用する場合、スパッタリング方式は、マグネトロンスパッタリング、2極スパッタリング法等、公知の種々の方法であってよいが、マグネトロンスパッタリングが、成膜速度が速く生産性が高い点で好ましい。また、スパッタリングはDC（直流）及びRF（高周波）のいずれの電源で行ってもよい。

[0026] 以下、シリコン層14、炭素層16、極薄銅層18、及びシリコン系密着層20の各層の気相法（好ましくはスパッタリング法）による成膜について説明する。

[0027] シリコン層14の気相法による成膜は、シリコンターゲット及び／又はシリコンカーバイドターゲットを用い、非酸化性雰囲気下、必要に応じて炭素源及び水素源を含む少なくとも1種の添加成分とともに行われるのが好ましい。このとき、添加成分は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、アセチレン、及びテトラエトキシシランからなる群から選択される少なくとも1種のガスを原料とするのが好ましい。これらの原料はいずれも1つの成分で炭素源及び水素源の両方としての役割を果たすことができるので好都合である。シリコンターゲットの純度は99.9%以上が好ましいが、DCスパッタリングを行う場合には、シリコンターゲットのバルク抵抗を（例えば0.01Ω・cm以下まで）下げて成膜効率を向上させることが望まれるため、導電性ドーパントをドーピングしたシリコンターゲットを使用するのが好ましい。導電性ドーパントの好ましい例としては、B（ホウ素）、P（リン）、Al（アルミニウム）、Sb（アンチモン）、As（ヒ素）及びそれらの組合せが挙げられ、最も好ましくはB（ホウ素）である。シリコンターゲットにホウ素等の導電性ドーパントをドーピングする場合、導電性ドーパントの添加量は0.01ppm～500ppmとするのが好ましく、より好ましくは0.01ppm～300ppmである。また、スパッタリングを開始する前のチャンバ内の到達真空度は 1×10^{-4} Pa未満とするのが好ましい。スパッタリン

グに用いるガスとしては、アルゴンガス等の不活性ガスとともに、添加成分の原料となるべきガス（好ましくはメタン、エタン、プロパン、ブタン、アセチレン、テトラエトキシシラン又はそれらの任意の組合せ）を併用するのが好ましい。最も好ましいガスはアルゴンガスとメタンガスの組合せである。アルゴンガスの流量はスパッタリングチャンバーサイズ及び成膜条件に応じて適宜決定すればよく特に限定されない。また、異常放電やプラズマ照射不良などの稼働不良なく、連続的に成膜する観点から成膜時の圧力は $0.1 \sim 2.0$ Paの範囲で行うことが好ましい。この圧力範囲は、装置構造、容量、真空ポンプの排気容量、成膜電源の定格容量等に応じ、成膜電力、アルゴンガスの流量を調整することで設定すればよい。また、スパッタリング電力は成膜の膜厚均一性、生産性等を考慮してターゲットの単位面積あたり $0.05 \sim 10.0$ W/cm²の範囲内で適宜設定すればよい。

[0028] 炭素層16の気相法（好ましくはスパッタリング法）による成膜は、カーボンターゲットを用いてアルゴン等の不活性雰囲気下で行われるのが好ましい。カーボンターゲットはグラファイトで構成されるのが好ましいが、不可避不純物（例えば雰囲気等の周囲環境に由来する酸素や炭素）を含みうる。カーボンターゲットの純度は99.99%以上が好ましく、より好ましくは99.999%以上である。また、異常放電やプラズマ照射不良などの稼働不良なく、連続的に成膜する観点から成膜時の圧力は $0.1 \sim 2.0$ Paの範囲で行うことが好ましい。この圧力範囲は、装置構造、容量、真空ポンプの排気容量、成膜電源の定格容量等に応じ、成膜電力、アルゴンガスの流量を調整することで設定すればよい。また、スパッタリング電力は成膜の膜厚均一性、生産性等を考慮してターゲットの単位面積あたり $0.05 \sim 10.0$ W/cm²の範囲内で適宜設定すればよい。

[0029] 極薄銅層18の気相法（好ましくはスパッタリング法）による成膜は、銅ターゲットを用いてアルゴン等の不活性雰囲気下で行われるのが好ましい。銅ターゲットは金属銅で構成されるのが好ましいが、不可避不純物を含みうる。銅ターゲットの純度は99.9%以上が好ましく、より好ましくは99

、 99%、さらに好ましくは99.999%以上である。極薄銅層18の気相成膜時の温度は、50℃以下が好ましく、より好ましくは40℃以下、さらに好ましくは30℃以下、特に好ましくは25℃以下である。スパッタリング法による成膜には、カルーセル方式やロール・トゥ・ロール方式が採用可能である。また、成膜の際にサンプルを支持するステージやキャンロール（成膜時にサンプルを巻きつけるロール）の温度を所定温度に制御することも可能である。成膜時、Arプラズマの影響によりサンプル温度が100℃以上となることもあるため、積極的な冷却機構が必要となる。また、異常放電やプラズマ照射不良などの稼働不良なく、連続的に成膜する観点から成膜時の圧力は0.1～2.0Paの範囲で行うことが好ましい。この圧力範囲は、装置構造、容量、真空ポンプの排気容量、成膜電源の定格容量等に応じ、成膜電力、アルゴンガスの流量を調整することで設定すればよい。また、スパッタリング電力は成膜の膜厚均一性、生産性等を考慮してターゲットの単位面積あたり0.05～10.0W/cm²の範囲内で適宜設定すればよい。

[0030] シリコン系密着層20の気相法による成膜は、シリコンターゲット及び／又はシリコンカーバイドターゲットを用い、非酸化性雰囲気下、炭素源及び水素源を含む少なくとも1種の添加成分とともに行われるのが好ましい。このとき、添加成分は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、アセチレン、及びテトラエトキシシランからなる群から選択される少なくとも1種のガスを原料とするのが好ましい。これらの原料はいずれも1つの成分で炭素源及び水素源の両方としての役割を果たすことができるので好都合である。シリコンターゲットの純度は99.9%以上が好ましいが、DCスパッタリングを行う場合には、シリコンターゲットのバルク抵抗を（例えば0.01Ω・cm以下まで）下げて成膜効率を向上させることが望まれるため、導電性ドーパントをドーピングしたシリコンターゲットを使用するのが好ましい。導電性ドーパントの好ましい例としては、B（ホウ素）、P（リン）、Al（アルミニウム）、Sb（アンチモン）、As（ヒ素）及びそれらの組合せが挙げら

れ、最も好ましくはB（ホウ素）である。シリコンターゲットにホウ素等の導電性ドーパントをドーピングする場合、導電性ドーパントの添加量は0.01ppm～500ppmとするのが好ましく、より好ましくは0.01ppm～300ppmである。また、スパッタリングを開始する前のチャンバ内の到達真空度は 1×10^{-4} Pa未満とするのが好ましい。スパッタリングに用いるガスとしては、アルゴンガス等の不活性ガスとともに、添加成分の原料となるべきガス（好ましくはメタン、エタン、プロパン、ブタン、アセチレン、テトラエトキシシラン又はそれらの任意の組合せ）を併用するのが好ましい。最も好ましいガスはアルゴンガスとメタンガスの組合せである。アルゴンガスの流量はスパッタリングチャンバーサイズ及び成膜条件に応じて適宜決定すればよく特に限定されない。また、異常放電やプラズマ照射不良などの稼働不良なく、連続的に成膜する観点から成膜時の圧力は0.1～2.0Paの範囲で行うことが好ましい。この圧力範囲は、装置構造、容量、真空ポンプの排気容量、成膜電源の定格容量等に応じ、成膜電力、アルゴンガスの流量を調整することで設定すればよい。また、スパッタリング電力は成膜の膜厚均一性、生産性等を考慮してターゲットの単位面積あたり0.05～10.0W/cm²の範囲内で適宜設定すればよい。

[0031] 本発明のキャリア付銅箔は樹脂付銅箔の形態で提供されてもよい。この場合、本発明の樹脂付銅箔は、本発明のキャリア付銅箔と、キャリア付銅箔の極薄銅層上に設けられる樹脂組成物層とを備えてなる。樹脂組成物層は樹脂付銅箔において一般的に用いられる各種樹脂であってよく特に限定されない。樹脂組成物層は公知の樹脂付銅箔において一般的に採用される樹脂層であってよく、プリント配線板の製造方法に関して後述する樹脂層22と同様に構成すればよい。

[0032] プリント配線板の製造方法

本発明のキャリア付銅箔を用いてプリント配線板を製造することができる。以下、プリント配線板の好ましい製造方法について説明する。このプリント配線板の製造方法は、（１）キャリア付積層体の形成工程と、（２）レー

ザー加工工程と、（３）デスミア処理工程と、（４）キャリア剥離工程とを少なくとも含む。これらの工程に従ったプリント配線板の製造方法の一部が模式的に図３に示される。

[0033] （１）キャリア付積層体の形成工程

少なくともコア層（図示せず）の片面に樹脂層２２及び本発明のキャリア付銅箔１０を順に積層して、又は本発明の樹脂付銅箔を積層して、キャリア付積層体１１を形成する。ここで、コア層の形態としては２つの形態が挙げられる。（ｉ）コア層の第一の形態は、有底ビアを有するビルドアップ層の表面層として用いられるコア層である。この場合におけるコア層の例としては、パターン加工された内層導体２６を表面に有する積層板、パターン加工されていない内層導体２６を表面に有するコアレス支持体が挙げられる。（ｉｉ）コア層の第二の形態は、片面又は両面銅張積層板として用いられるコア層である。この場合におけるコア層の例としては、繊維状強化材（ガラスクロス）が含浸されたプリプレグ、耐熱性樹脂フィルム、樹脂板、及びガラス板が挙げられる。いずれにしても、図３に示されるように、本発明のキャリア付銅箔１０の極薄銅層１８側（存在する場合にはシリコン系密着層２０側）にコア層及び樹脂層２２が位置するように積層されるのが好ましい。

[0034] 樹脂層２２は、樹脂、好ましくは絶縁性樹脂を含んでなる。樹脂層はプリプレグ及び／又は樹脂シートであるのが好ましい。プリプレグとは、合成樹脂板、ガラス板、ガラス織布、ガラス不織布、紙等の基材に合成樹脂を含浸させた複合材料の総称である。絶縁性樹脂の好ましい例としては、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂（ＢＴ樹脂）、ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノール樹脂、４フッ化エチレン樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。また、樹脂シートを構成する絶縁性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等の絶縁樹脂が挙げられる。また、樹脂層２２には絶縁性を向上する等の観点からシリカ、アルミナ等の各種無機粒子からなるフィラー粒子等が含有されていてもよい。

[0035] （２）レーザー加工工程

キャリア付積層体にレーザー加工を施して、ビアホール 28 を形成する。レーザー加工においてコア層が内層導体 26 を有する場合には内層導体 26 がビア底として露出するまで穿孔すればよい。あるいは、レーザー加工によりコア層を貫通するように穿孔を行って貫通ビアホールを形成してもよい。いずれにしても、レーザー加工は市販のレーザー加工機を用いて行えばよい。使用可能なレーザーの種類は特に限定されず、例えば炭酸ガスレーザー、UV-YAGレーザー、エキシマレーザー等が好ましく使用可能である。特に、本発明においてはキャリア 12 が樹脂製であるので、金属製キャリアの場合とは異なり、炭酸ガスレーザー等の比較的低いエネルギーのレーザーを用いることもできる。より高エネルギーのUV-YAGレーザーやエキシマレーザーを用いるのもまた好ましい。このような高エネルギーのレーザーは短波長であるため、L/S（ライン/スペース）が $5\mu\text{m}$ 以下/ $5\mu\text{m}$ 以下でビアホール径 $50\mu\text{m}$ 以下といったファインピッチ用途に特に適する。いずれにしても、本発明のキャリア付銅箔はレーザー加工性に優れており、極めて高い精度でビアホールを形成することができる。

[0036] （３）デスミア処理工程

次いで、ビアホール 28 にデスミア処理を施してスミアを除去する。この工程はデスミア処理溶液によるデスミア処理として公知の手法であり、例えば、過マンガン酸塩溶液や、クロム酸塩液等を用いてデスミア処理溶液をビアホール 28 を接触させる方法により行えばよい。スミア除去を効率的に行い、キャリア 12 への浸食を極力低減させることができる点において、デスミア処理溶液は過マンガン酸塩溶液であるのが好ましい。また、例えば、デスミア処理溶液による処理の前に、スミア除去の促進のために、有機溶剤、あるいは有機溶剤とアルカリとの混合溶液等を用いて膨潤処理を行ってもよい。また、デスミア処理溶液による処理後に、残存した過マンガン酸塩の除去のために、中和還元剤による還元処理等を行ってもよい。本発明の方法においては、図 2 に示されるように、キャリア 12 としてポリエチレンナフタレート樹脂（PEN）、ポリエーテルサルホン樹脂（PES）、ポリイミ

ド樹脂（P I）、及びポリフェニレンサルファイド樹脂（P P S）から選択される少なくとも１種の樹脂で構成し、かつ、剥離層をシリコン層１４及び炭素層１６の２層構成とすることで、前述したとおり、（i）キャリアの溶解及び（i i）界面層の溶解又は密着不良に関する問題を同時に解消することができる。すなわち、デスミア処理におけるキャリアの耐食性、及びデスミア処理における剥離層の耐食性の両方を向上させることができる。

[0037] （４）キャリア剥離工程

デスミア処理工程後、キャリア１２を剥離する。キャリア１２の剥離は、例えば機械的に行えばよい。上記特定樹脂製のキャリア１２と上記２層構成の剥離層（すなわちシリコン層１４及び炭素層１６）との組合せにより、レーザー加工時やデスミア処理時には剥がれにくく、かつ、デスミア処理後には剥しやすいといった、極めて好都合なキャリア剥離強度を実現することができる。

[0038] （５）その他の工程

図３に示されるように、キャリア１２が剥離された積層体に対して、無電解銅めっき３０の形成等を行えばよい。ただし、無電解銅めっきは、デスミア処理工程とキャリア剥離工程との間に行ってもよいし、図３に示されるようにキャリア剥離工程後に行ってもよい。無電解銅めっき後は、公知の手法に従い配線加工を施してプリント配線板を得ることができる。このプリント配線板の製造手法は、配線パターンの微細化に適するM S A P法である。M S A P法によるプリント配線板の製造においては、図４及び５に示されるように、フォトレジスト１３１の形成（工程（d））、電気銅めっき１３２の付着（工程（e））、フォトレジスト１３１の剥離（工程（f））、及びフラッシュエッチングによる微細配線パターン１３２ a間での極薄銅層１１８の除去による配線１３４の形成（工程（g））が行われる。本発明のキャリア付銅箔は、ライン／スペース（L／S）が $13\mu\text{m}$ 以下／ $13\mu\text{m}$ 以下（例えば $12\mu\text{m}$ ／ $12\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ ／ $10\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ ／ $5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ ／ $2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ ／ $1\mu\text{m}$ ）といった程度にまで高度に微細化された配線パ

ターンの形成に適している。

[0039] もっとも、プリント配線板は、本発明のキャリア付銅箔 10 の極薄銅層 18 を用いること以外は、公知の層構成が採用可能である。プリント配線板に関する具体例としては、プリプレグの片面又は両面に本発明のキャリア付銅箔 10 の極薄銅層 18 を接着させ硬化した積層体 (CCL) とした上で回路形成した片面又は両面プリント配線板や、これらを多層化した多層プリント配線板等が挙げられる。また、他の具体例としては、樹脂フィルム上に本発明のキャリア付銅箔 10 の極薄銅層 18 を形成して回路を形成するフレキシブル・プリント配線板、COF、TABテープ等も挙げられる。さらに他の具体例としては、本発明のキャリア付銅箔に上述の樹脂層を塗布した樹脂付銅箔 (RCC) を形成し、樹脂層を絶縁接着材層として上述のプリント基板に積層した後、極薄銅層を配線層の全部又は一部としてセミアディティブ法 (SAP)、モディファイド・セミアディティブ (MSAP) 法、サブトラクティブ法等の手法で回路を形成したビルドアップ配線板や、半導体集積回路へ樹脂付銅箔の積層と回路形成を交互に繰り返すダイレクト・ビルドアップ・オン・ウェハー等が挙げられる。より発展的な具体例として、上記樹脂付銅箔を基材に積層し回路形成したアンテナ素子、接着剤層を介してガラスや樹脂フィルムに積層しパターンを形成したパネル・ディスプレイ用電子材料や窓ガラス用電子材料、本発明のキャリア付銅箔 10 の極薄銅層 18 に導電性接着剤を塗布した電磁波シールド・フィルム等も挙げられる。

実施例

[0040] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0041] 例 1

(1) キャリア付銅箔の作製

図 1 に示されるように、キャリア 12 としての樹脂フィルム上にシリコン層 14、炭素層 16、極薄銅層 18 及びシリコン系密着層 20 をこの順に成膜してキャリア付銅箔 10 を作製した。具体的な手順は以下のとおりである。なお、以下の例において言及される算術平均粗さ Ra は JIS B 06

01-2001に準拠して非接触表面形状測定機（Zygo株式会社製NewView5032）で測定された値である。

[0042] (1a) キャリアの準備

算術平均粗さ Ra 1.8 nmの表面を有する厚さ $38\mu m$ のポリエーレンナフタレート（PEN）フィルム（製品名：Q51、帝人デュポンフィルム社製）を用意した。

[0043] (1b) シリコン層の形成

キャリア12の表面に、厚さ10 nmのシリコン層14を以下の装置及び条件でスパッタリングにより形成した。

- 装置：自走式スパッタリング装置（ヒラノ光音株式会社製）
- ターゲット：280 mm×1580 mm×厚さ6 mmサイズのホウ素を200 ppmドーブしたシリコンターゲット
- 到達真空度 P_u ： 5×10^{-4} Pa未満
- ガス：アルゴンガス（流量：500 sccm）
- スパッタリング圧：0.45 Pa
- スパッタリング電力：10 kW（2.3 W/cm²）
- 搬送速度：4 m/min

[0044] (1c) 炭素層の形成

シリコン層14の上に、アモルファスカーボンからなる厚さ2.7 nmの炭素層16を以下の装置及び条件でスパッタリングにより形成した。

- 装置：自走式スパッタリング装置（ヒラノ光音株式会社製）
- ターゲット：280 mm×1580 mm×厚さ6 mmサイズの炭素ターゲット（純度99.99%）
- キャリアガス：Ar（流量：500 sccm）
- 到達真空度 P_u ： 5×10^{-4} Pa未満
- スパッタリング圧 P_{Ar} ：0.45 Pa
- スパッタリング電力：6 kW
- 搬送速度：4 m/min

[0045] (1 d) 極薄銅層の形成

炭素層 16 の上に、膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ の極薄銅層 18 を以下の装置及び条件でスパッタリングにより形成した。得られた極薄銅層 18 の炭素層 16 と反対側の表面（すなわち外側表面）の算術平均粗さ（ R_a ）は 5.2 nm であった。

- 装置：自走式スパッタリング装置（ヒラノ光音株式会社製）
- ターゲット： $280 \text{ mm} \times 1580 \text{ mm} \times$ 厚さ 10 mm サイズの銅ターゲット（純度 99.98% ）
- 到達真空度 P_u ： $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 未満
- ガス：アルゴンガス（流量： 500 sccm ）
- スパッタリング圧： 0.45 Pa
- スパッタリング電力： 20 kW (4.5 W/cm^2)
- 搬送速度： 0.4 m/min

[0046] (1 e) シリコン系密着層の形成

極薄銅層 18 の上にシリコン系密着層 20 として厚さ 6 nm のシリコン層を以下の装置及び条件でスパッタリングにより形成して、キャリア付銅箔を作製した。

- 装置：自走式スパッタリング装置（ヒラノ光音株式会社製）
- ターゲット： $280 \text{ mm} \times 1580 \text{ mm} \times$ 厚さ 6 mm サイズのホウ素を 200 ppm ドープしたシリコンターゲット
- 到達真空度 P_u ： $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 未満
- ガス：アルゴンガス（流量： 500 sccm ）
メタンガス（流量： 5.0 sccm ）
二酸化炭素ガス（流量： 0.5 sccm ）
- スパッタリング圧： 0.45 Pa
- スパッタリング電力： 3 kW (0.67 W/cm^2)
- 搬送速度： 0.4 m/min

[0047] (1 f) 組成分析

シリコン層 1 4、炭素層 1 6 及びシリコン系密着層 2 0 の組成分析を X 線光電子分光 (X P S) により行った。この X P S による組成分析は、X 線光電子分光 (X P S) 装置 (アルバック・ファイ株式会社製、Q u a n t u m 2 0 0 0) を使用して、出力: 4 0 W、X 線源: A l (モノクロメーター使用)、X 線ビーム径: 2 0 0 μ m、エネルギー範囲: 0 ~ 1 4 0 0 e V、パルスエネルギー: 5 8. 7 e V、ステップ: 1. 0 e V、測定設定時間: 5 分、サーベイ測定の条件で行った。得られたサーベイスpekトルを用いた対象元素の定量化を、相対感度係数法を用いたソフトウェアで行った。こうして X P S 測定を行うことにより、シリコン濃度、炭素濃度等 (原子%) を決定した。

[0048] なお、測定の便宜のため、シリコン層 1 4 と炭素層 1 6 の組成分析は、組成分析モニター用のサンプルとして、装置内に遮蔽板を設置してフィルム基材上にシリコン層 1 4 のみを上記 (1 b) と同様の条件で成膜、あるいはフィルム基材上に炭素層 1 6 のみを上記 (1 c) と同様の条件で成膜し、それぞれの表面に対して上記組成分析を行うことにより行った。こうして実際に多層化されたキャリア付銅箔におけるシリコン層 1 4 と炭素層 1 6 の組成を把握した。一方、シリコン系密着層 2 0 の組成分析は、上記 (1 e) において最終的に得られたキャリア付銅箔の表面に対して行った。

[0049] その結果、シリコン層 1 4 のシリコン濃度は 9 6 原子%であり、炭素層 1 6 の炭素濃度は 8 6 原子%であった。また、シリコン系密着層 2 0 は、シリコン濃度が 7 2. 6 原子%、炭素濃度が 1 2. 4 原子%、酸素濃度が 1 5. 0 原子%であった。

[0050] 例 2

i) キャリア 1 2 として算術平均粗さ R a 2. 5 n m の表面を有するポリエーテルサルフォン (P E S) (製品名: スミカエクセル、住友化学社製) を用いたこと、及び i i) 炭素層 1 6 の厚さを 3. 0 n m としたこと以外は、例 1 と同様にして、キャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。なお、極薄銅層 1 8 の炭素層 1 6 と反対側の表

面の算術平均粗さ R_a は 6.3 nm であった。また、シリコン層 14、炭素層 16、及びシリコン系密着層 20 の組成は例 1 と概ね同様であった。

[0051] 例 3 (比較)

シリコン層 14 の代わりにアルミニウム層を以下のようにして形成したこと以外は、例 1 と同様にして、キャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。なお、極薄銅層の炭素層と反対側の表面の算術平均粗さ R_a は 4.6 nm であった。また、炭素層 16、及びシリコン系密着層 20 の組成は例 1 と概ね同様であった。

[0052] (アルミニウム層の形成)

キャリア 12 の表面に、厚さ 7.0 nm のアルミニウム層を以下の装置及び条件で DC スパッタリングにより形成した。

- 装置：自走式スパッタリング装置（ヒラノ光音株式会社製）
- ターゲット：280 mm × 1580 mm × 厚さ 6 mm サイズのアルミニウムターゲット（純度 99.99%）
- キャリアガス：Ar（流量：500 sccm）
- スパッタリング圧：0.45 Pa
- スパッタリング電力：1.8 W/cm²

[0053] 例 4

キャリア 12 として算術平均粗さ R_a 7.5 nm の表面を有するポリフェニレンサルファイド（PPS）フィルム（製品名：トレリナ、東レ社製）を用いたこと以外は、例 1 と同様にして、キャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。なお、極薄銅層 18 の炭素層 16 と反対側の表面の算術平均粗さ R_a は 10.3 nm であった。また、シリコン層 14、炭素層 16、及びシリコン系密着層 20 の組成は例 1 と概ね同様であった。

[0054] 例 5 (比較)

i) キャリア 12 として以下のようにして作製された電解銅箔を用いたこと、及び ii) シリコン層 14 の代わりにチタン層を以下のようにして形成

したこと以外は、例1と同様にして、キャリア付銅箔の作製及び評価を行った。なお、極薄銅層18の炭素層16と反対側の表面の算術平均粗さRaは61.7nmであった。また、炭素層16及びシリコン系密着層20の組成は例1と概ね同様であった。

[0055] (キャリアの準備)

算術平均粗さRa60~70nmの光沢面を有する厚さ18μmの電解銅箔（三井金属鉱業株式会社製）をキャリア12として用意した。このキャリアを酸洗処理した。この酸洗処理は、キャリアを硫酸濃度150g/l、液温30℃の希硫酸溶液に30秒間浸漬して表面酸化被膜を除去し、水洗後、乾燥することにより行った。

[0056] (チタン層の形成)

酸洗処理後のキャリア（電解銅箔）の光沢面側に、厚さ6.0nmのチタン層を以下の装置及び条件でスパッタリングにより形成した。

- 装置：自走式スパッタリング装置（ヒラノ光音株式会社製）
- ターゲット：280mm×1580mm×厚さ6mmサイズのチタンターゲット（純度99.96%）
- キャリアガス：Ar（流量：500sccm）
- スパッタリング圧：0.45Pa
- スパッタリング電力：1.8W/cm²

[0057] 例6（比較）

キャリア12として算術平均粗さRa1.7nmの表面を有する厚さ50μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（製品名：ルミラー、東レ社製）を用いたこと以外は、例1と同様にして、キャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表1に示されるとおりであった。なお、極薄銅層18の炭素層16と反対側の表面の算術平均粗さRaは5.8nmであった。また、シリコン層14、炭素層16、及びシリコン系密着層20の組成は例1と概ね同様であった。

[0058] 例7（比較）

i) シリコン層 14 の代わりに厚さ 6.0 nm のチタン層を例 5 と同様にして形成したこと、及び i i) 炭素層 16 の厚さを 0.5 nm としたこと以外は、例 1 と同様にして、キャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。なお、極薄銅層 18 の炭素層 16 と反対側の表面の算術平均粗さ R a は 4.5 nm であった。また、炭素層 16 及びシリコン系密着層 20 の組成は例 1 と概ね同様であった。

[0059] 例 8 (比較)

i) キャリア 12 として算術平均粗さ R a 3.7 nm の表面を有する厚さ 38 μ m のポリエーテルサルフォン (PES) フィルムを用いたこと、i i) シリコン層 14 の代わりに厚さ 6.0 nm のチタン層を例 5 と同様にして形成したこと、及び及び i i i) 炭素層 16 の厚さを 5.0 nm としたこと以外は、例 1 と同様にして、キャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。なお、極薄銅層 18 の炭素層 16 と反対側の表面の算術平均粗さ R a は 8.5 nm であった。炭素層 16 及びシリコン系密着層 20 の組成は例 1 と概ね同様であった。

[0060] 例 9

キャリア 12 として算術平均粗さ R a 3.8 nm の表面を有する厚さ 35 μ m のポリイミド (PI) フィルム (製品名: ユーピレックス-S、宇部興産株式会社製) を成膜面にコロナ処理をして用いたこと以外は、例 1 と同様にして、キャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。なお、極薄銅層 18 の炭素層 16 と反対側の表面の算術平均粗さ R a は 6.9 nm であった。シリコン層 14、炭素層 16、及びシリコン系密着層 20 の組成は例 1 と概ね同様であった。

[0061] 各種評価

例 1 ~ 9 のキャリア付銅箔について、以下に示されるとおり、各種評価を行った。評価結果は表 1 に示されるとおりであった。

[0062] <キャリアの耐熱性>

キャリア 12 の加熱プレス耐性を評価すべく、各例において用いたキャリ

ア 1 2 を単体で用意して、その耐熱性を調べた。具体的には、キャリア 1 2 をホットプレートに載せ、大気雰囲気下で室温から加熱して温度を徐々に上げていき、200℃から10℃毎に温度が到達した段階で、キャリア 1 2 に発生するクラック発生の有無を観察し、以下の順位に基づいて格付けした。

- 評価 A A : 290℃以上でクラックが発生しなかった。
- 評価 A : 260℃以上290℃未満でクラックが発生した。
- 評価 B : 230℃以上260℃未満でクラックが発生した。
- 評価 C : 230℃未満でクラックが発生した（不可）。

[0063] <レーザー加工性>

キャリア付銅箔 10 のシリコン系密着層 20 側を、厚さ 30 μm の樹脂付銅箔（RCC）（材質：エポキシ樹脂、三井金属鉱業株式会社製）の樹脂面に積層して220℃で90分間30 kgf / cm^2 の圧力でプレスした。得られた銅張積層板に対して、キャリア 1 2 表面にUV-YAGレーザーを以下の条件で照射して、樹脂付銅箔（RCC）内の銅層に到達するビアホールを形成した。

[レーザー加工条件]

- 装置：UV-YAGレーザー加工機（LUC-2K21、ビアメカニクス株式会社製）
- プロセス：バースト（Burst）モード
- 出力：0.93W（例1～4及び6～8）又は5.26W（例5）
- パルス繰り返し率：50kHz
- ショット数：42（例1～4及び6～8）又は30（例5）
- 狙い径：30 μm

[0064] 形成したビアホールに対して、狙い径（30 μm ）を基準としたビアホール径の加工精度を計測し、以下の基準で格付けした。

- 評価 A : $\pm 3 \mu\text{m}$ の範囲内の加工精度
- 評価 B : $\pm 5 \mu\text{m}$ の範囲内の加工精度（但し、評価 A に該当するものを除く）

- 評価C：±10 μmの範囲内の加工精度（但し、評価A及びBに該当するものを除く）

[0065] <デスミア処理におけるキャリアの耐食性>

デスミア処理におけるキャリア12の耐食性を評価すべく、各例において用いたキャリア12を単体で用意して、その過マンガン酸ナトリウム耐性を調べた。具体的には、キャリア12を過マンガン酸ナトリウム溶液（過マンガン酸ナトリウム濃度：12vol%、製品名：MLB213、アトテック社製）に80℃で30分間浸漬してキャリアの溶出による重量減少を測定し、以下の基準で格付けした。

- 評価A：5重量%未満
- 評価B：5重量%以上10重量%以下
- 評価C：10重量%以上（不可）

[0066] <デスミア処理における剥離層の耐食性>

デスミア処理による剥離層（すなわちシリコン層14及び炭素層16）の耐食性を評価すべく、上記レーザー加工性試験によりビアホールが形成された銅張積層板に対して過マンガン酸ナトリウム溶液を用いたデスミア処理を行い、ビアホール端からの薬液の浸食量を評価した。

[0067] このデスミア処理は、ローム・アンド・ハース電子材料株式会社の以下に示される処理液を用いて、以下の各処理を順に行うことにより実施した。

[膨潤処理]

- 処理液：20体積%（800mL／4L）のサーキュポジットMLBコンディショナー211及び10体積%（400mL／4L）のサーキュポジットZ
- 処理条件：75℃で5分間浸漬

[過マンガン酸処理]

- 処理液：12体積%（480mL／4L）のサーキュポジットMLBプロモーター213A-1及び15体積%（600mL／4L）のサーキュポジットMLBプロモーター213B-1

- 処理条件：80℃で5分間、10分間、20分間、又は30分間浸漬
[中和処理]
- 処理液：5体積%（200mL／4L）のサーキュポジットMLBニュートライザー216-5
- 処理条件：45℃で5分間浸漬

[0068] 上記デスマ処理により得られた銅張積層板を120℃で5分間乾燥した。銅張積層板からキャリア12を剥離し、極薄銅層18と樹脂付銅箔（RCC）の界面における浸食量を顕微鏡で観察することにより測定した。極薄銅層18と樹脂付銅箔（RCC）の界面における過マンガン酸ナトリウム溶液が侵入した領域は変色する。このため、上記浸食量の測定は、こうしてデスマ処理が実施された銅張積層板のビアホール周辺を観察して、ビアホールの端からの薬液の浸食量を、薬液の浸食による変色領域のビアホール端からの最大到達距離を計測することにより以下の基準で評価した。

評価A：ビアホール端からの薬液浸食量が10μm以下

評価B：ビアホール端からの薬液浸食量が10μm超50μm以下

評価C：ビアホール端からの薬液浸食量が50μm超（不可）

[0069] <キャリア剥離強度>

キャリア付銅箔における真空熱プレス後の剥離強度の測定を以下のように行った。キャリア付銅箔10のシリコン系密着層20側を、厚さ30μmの樹脂付銅箔（RCC）（材質：エポキシ樹脂、三井金属鉱業株式会社製）の樹脂面に積層して220℃で90分間30kgf／cm²の圧力でプレスした。得られた銅張積層板に対して、JIS C 6481-1996に準拠して、キャリア箔を剥離した時の剥離強度（gf／cm）を測定した。このとき、測定幅は50mmとし、測定長さは20mmとした。こうして得られた剥離強度（平均値）を以下の基準で格付けした。

評価A：剥離強度が10～30gf／cm

評価B：剥離強度が5～50gf／cm

評価C：剥離強度が5gf／cm未満又は50gf／cm超（不可）

[0070] <総合評価>

上記各種の評価を総合して、下記の順位で格付けを行った。

評価A : C評価（不可）なし、B評価なし

評価B : C評価（不可）なし、B評価あり

評価C : C評価（不可）あり

[0071]

[表1]

表 1

	キャリアの種類	剥離層		耐熱性	レーザー加工性 公差寸法 (ビアホール径精度)	デスミア処理における耐食性		キャリア剥離強度 (gf/cm)	総合評価
		キャリア側剥離層の種類	炭素層の厚さ (nm)			キャリアの耐食性 重量減少率 (過マンガン酸 ナトリウム耐性)	剥離層の耐食性 (デスミア処理による ビアホール端からの 薬液浸食量)		
例 1	PEN	シリコン層	1.5	240℃ B	±1μm A	3% A	2μm A	15 A	B
例 2	PES	シリコン層	3.0	290℃ AA	±2μm A	3% A	3μm A	20 A	A
例 3*	PEN	アルミニウム層	1.5	240℃ B	±2μm A	20% C	80μm C	15 A	C
例 4	PPS	シリコン層	1.5	290℃ AA	±1μm A	2% A	2μm A	18 A	A
例 5*	Cu	チタン層	1.5	300℃以上 AA	±12μm C	<1% A	2μm A	20 A	C
例 6*	PET	シリコン層	1.5	200℃ C	±10μm C	18% C	60μm C	25 A	C
例 7*	PEN	チタン層	0.5	240℃ B	±1μm A	3% A	2μm A	2 C	C
例 8*	PES	チタン層	5.0	280℃ A	±2μm A	3% A	80μm C	55 C	C
例 9	PI	シリコン層	1.5	300℃以上 AA	±1μm A	8% B	30μm B	20 A	B

*は比較例を表す

請求の範囲

- [請求項1] ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリイミド樹脂、及びポリフェニレンサルファイド樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂で構成されるキャリアと、
 前記キャリア上に設けられ、主としてシリコンを含んでなるシリコン層と、
 前記シリコン層上に設けられ、主として炭素を含んでなる炭素層と、
 、
 前記炭素層上に設けられる極薄銅層と、
 を備えた、キャリア付銅箔。
- [請求項2] 前記シリコン層のシリコン濃度が60原子%以上である、請求項1に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項3] 前記シリコン層が1～50nmの厚さを有する、請求項1又は2に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項4] 前記炭素層が0.1～10nmの厚さを有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項5] 前記極薄銅層の前記炭素層と反対側の表面が、JIS B 0601－2001に準拠して測定される、0.2～100nmの算術平均粗さRaを有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項6] 前記極薄銅層が50～2500nmの厚さを有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔と、
 前記キャリア付銅箔の前記極薄銅層上に設けられる樹脂組成物層と、
 、
 を備えた、樹脂付銅箔。
- [請求項8] 少なくともコア層の片面に樹脂層及び請求項1～6のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔を順に積層して、又は請求項7に記載の樹脂

付銅箔を積層して、キャリア付積層体を形成する工程と、

前記キャリア付積層体にレーザー加工を施して、ビアホールを形成する工程と、

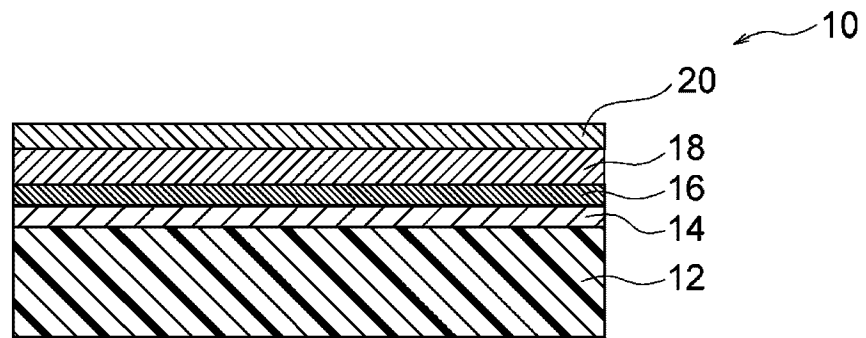
前記ビアホールのスミアを除去するデスミア処理工程と、

前記デスミア処理工程後、前記キャリアを剥離するキャリア剥離工程と、

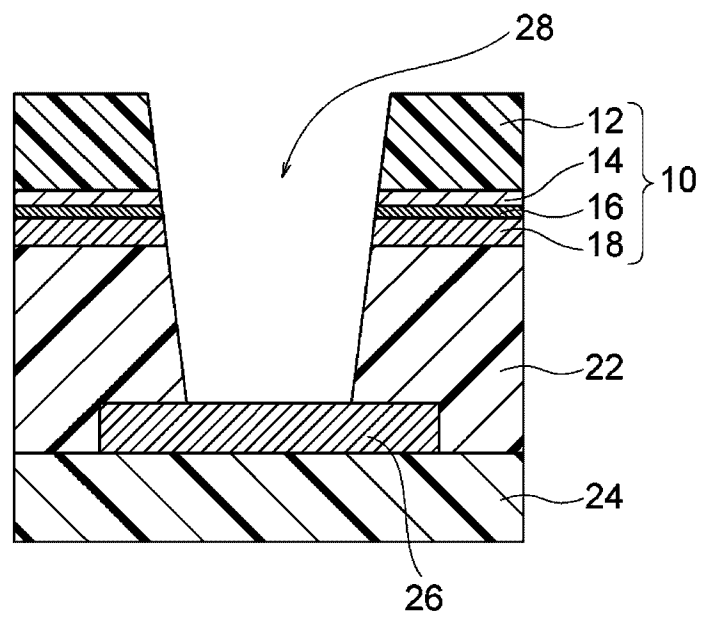
を含む、プリント配線板の製造方法。

[請求項9] 前記デスミア処理工程と前記キャリア剥離工程との間、又は前記キャリア剥離工程後に、無電解銅めっきを行う工程をさらに含む、請求項8に記載の方法。

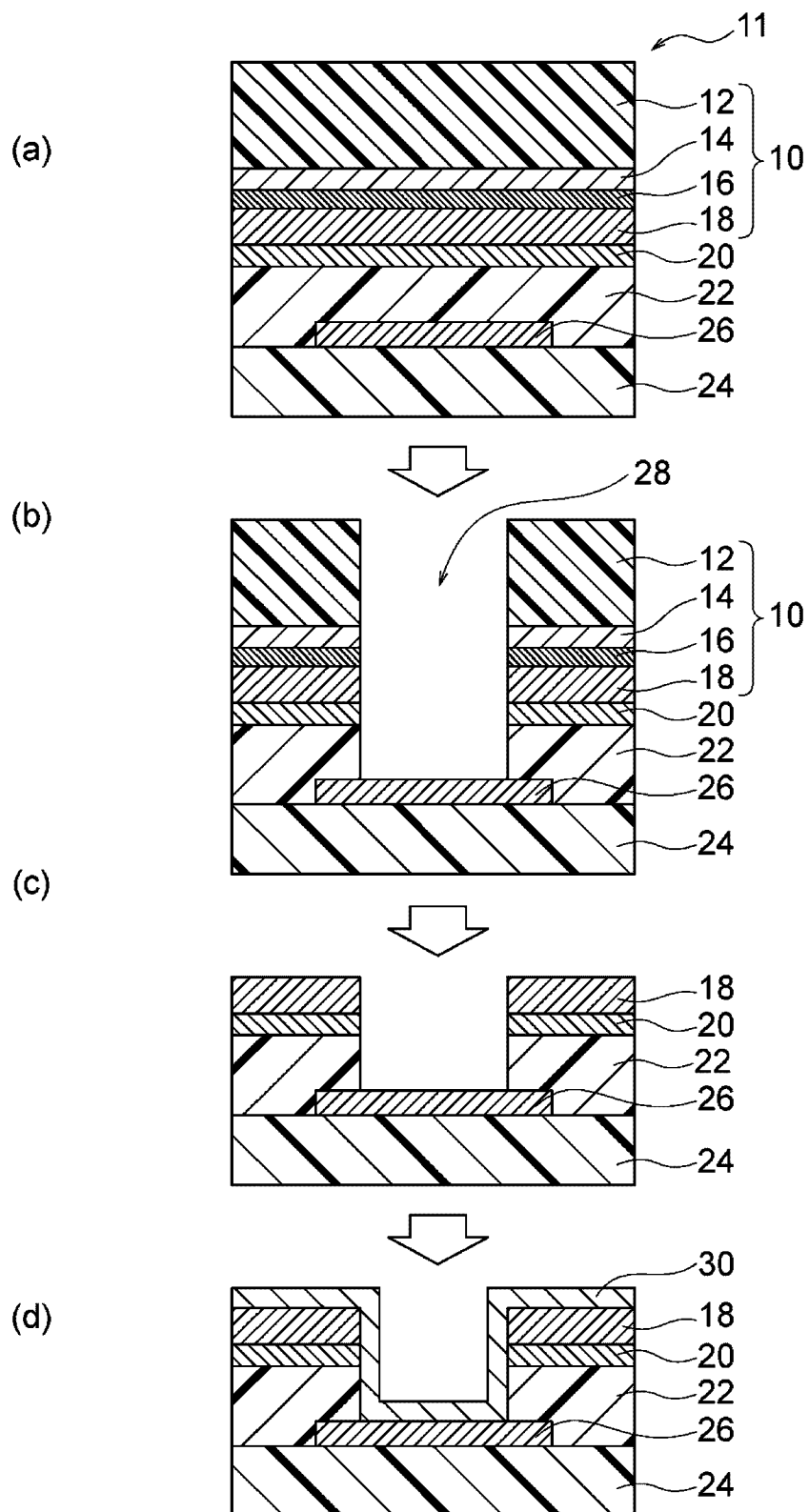
[図1]



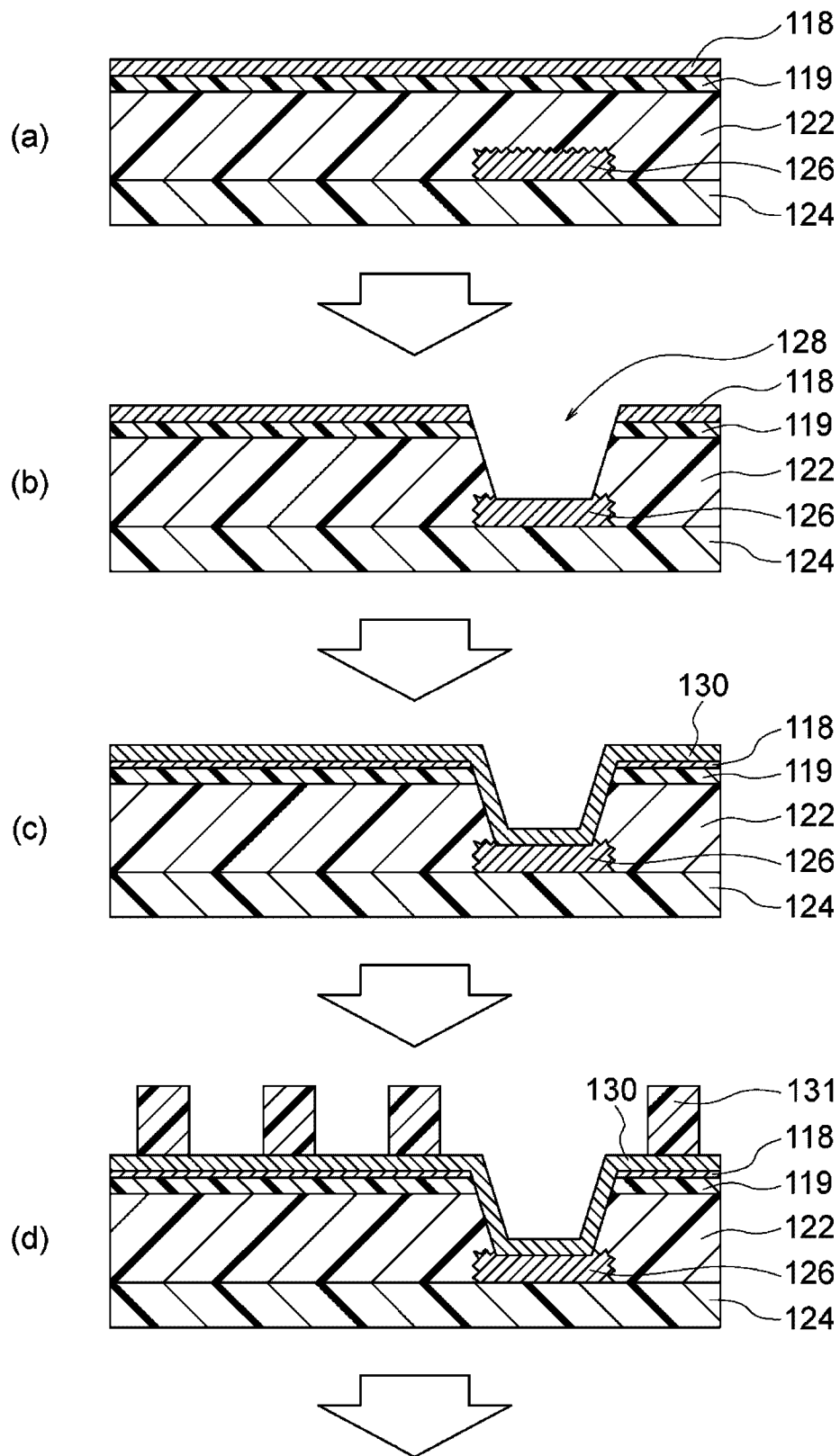
[図2]



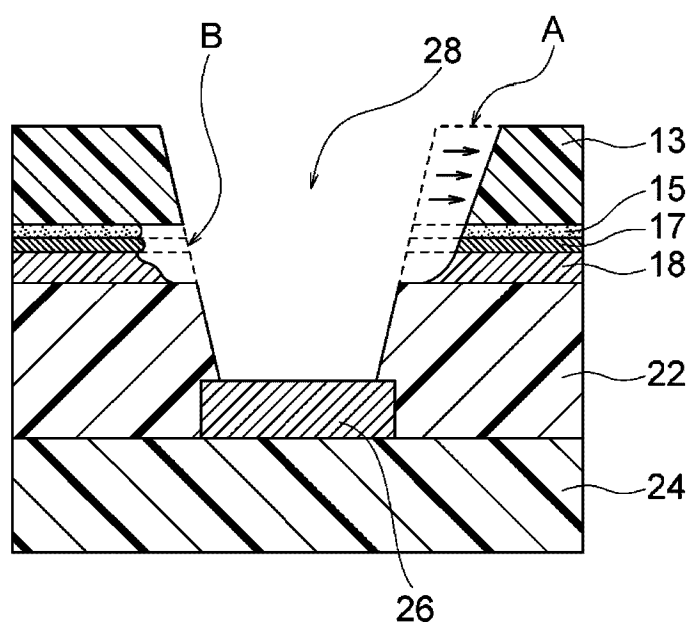
[図3]



[図4]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, H05K1/03(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)

B32B1/00-43/00, H05K1/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-157472 A (Toray KP Films Inc.), 03 September 2015 (03.09.2015), claim 1; paragraphs [0016], [0034]; examples 5, 8 (Family: none)	1-9
A	JP 2015-104891 A (Toray KP Films Inc.), 08 June 2015 (08.06.2015), claim 1; paragraphs [0013], [0031], [0034]; examples 3 to 5, 11 (Family: none)	1-9

☒ 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
10 February 2017 (10.02.17)

Date of mailing of the international search report
21 February 2017 (21.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085746

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-255462 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), claims 1, 3; paragraphs [0017], [0045], [0049] to [0051]; examples & US 2009/291319 A1 claims 1, 3; paragraphs [0016], [0067], [0071] to [0073]; examples & WO 2007/135972 A1 & KR 10-2009-0008346 A & CN 101454153 A & TW 200804626 A & MY 147431 A	1-9
A	WO 2013/183606 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), claim 1; paragraphs [0005], [0042]; examples & CN 104334346 A & KR 10-2015-0024353 A & TW 201410448 A	1-9
A	JP 2015-076610 A (Samsung Electro Mechanics Co., Ltd.), 20 April 2015 (20.04.2015), claims 4, 6, 10; paragraphs [0009], [0067]; examples & US 2015/101848 A1 claims 4, 6, 10; paragraphs [0013], [0073]; examples & DE 102014114395 A1 & KR 10-2015-0042124 A & CN 104582312 A & TW 201519711 A	1-9
A	JP 05-102630 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 April 1993 (23.04.1993), claims 1, 2; paragraph [0003]; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H05K1/03

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2015-157472 A（東レ KP フィルム株式会社） 2015.09.03, 請求項 1, [0016], [0034], 実施例 5, 8 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2015-104891 A（東レ KP フィルム株式会社） 2015.06.08, 請求項 1, [0013], [0031], [0034], 実施例 3-5, 11 (ファミリーなし)	1-9

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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

10.02.2017

国際調査報告の発送日

21.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

中川 裕文

4 S

5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
A	JP 2008-255462 A (三井金属鉱業株式会社) 2008. 10. 23, 請求項 1, 3, [0017], [0045], [0049]-[0051], 実施例 & US 2009/291319 A1, 請求項 1, 3, [0016], [0067], [0071]-[0073], 実施例 & WO 2007/135972 A1 & KR 10-2009-0008346 A & CN 101454153 A & TW 200804626 A & MY 147431 A	1-9
A	WO 2013/183606 A1 (JX 日鉱日石金属株式会社) 2013. 12. 12, 請求項 1, [0005], [0042], 実施例 & CN 104334346 A & KR 10-2015-0024353 A & TW 201410448 A	1-9
A	JP 2015-076610 A (サムソン エレクトロメカニクス カンパニー リミテッド.) 2015. 04. 20, 請求項 4, 6, 10, [0009], [0067], 実施例 & US 2015/101848 A1, 請求項 4, 6, 10, [0013], [0073], 実施例 & DE 102014114395 A1 & KR 10-2015-0042124 A & CN 104582312 A & TW 201519711 A	1-9
A	JP 05-102630 A (日立化成工業株式会社) 1993. 04. 23, 請求項 1, 2, [0003], 実施例 (ファミリーなし)	1-9