

(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
2014年6月5日(05.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/084384 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/01 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082282
- (22) 国際出願日: 2013年11月29日(29.11.2013)
- (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 2012-263820 2012年11月30日(30.11.2012) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 永浦 友太(NAGAURA, Tomota); 〒3170056 茨城県日立市白銀町3丁目3番地1号 J X 日鉱日石金属株式会社日立事業所銅箔製造部内 Ibaraki (JP). 坂口 和彦(SAKAGUCHI, Kazuhiko); 〒3170056 茨城県日立市白銀町3丁目3番地1号 J X 日鉱日石金属株式会社日立事業所銅箔製造部内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新
- 橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, 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, 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, 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: CARRIER-SUPPORTED COPPER FOIL

(54) 発明の名称: キャリア付銅箔

(57) Abstract: Provided is a carrier-supported copper foil in which the ultrathin copper layer does not peel off the carrier before a step for laminating to an insulating substrate and can be separated therefrom after the step for laminating to an insulating substrate. The carrier-supported copper foil comprises a copper foil carrier, interlayers, and an ultrathin copper layer in this order, wherein the interlayers comprise a Ni layer and a Cr layer in this order from the copper foil carrier side, the amount of Ni deposited in the interlayers being 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ or larger but less than 1,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ and the amount of Cr deposited in the interlayers being 5-100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$.

(57) 要約: 絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離しない一方で、絶縁基板への積層工程後には剥離可能なキャリア付銅箔を提供する。銅箔キャリア、中間層、極薄銅層をこの順に有するキャリア付銅箔であって、中間層は銅箔キャリア側から順にNi層、Cr層を有し、中間層におけるNiの付着量は100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、中間層におけるCrの付着量は5~100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるキャリア付銅箔。



WO 2014/084384 A1

明 細 書

発明の名称： キャリア付銅箔

技術分野

- [0001] 本発明は、キャリア付銅箔に関する。より詳細には、本発明はプリント配線板の材料として使用されるキャリア付銅箔に関する。
- [0002] プリント配線板は銅箔に絶縁基板を接着させて銅張積層板とした後に、エッチングにより銅箔面に導体パターンを形成するという工程を経て製造されるのが一般的である。近年の電子機器の小型化、高性能化ニーズの増大に伴い搭載部品の高密度実装化や信号の高周波化が進展し、プリント配線板に対して導体パターンの微細化（ファインピッチ化）や高周波対応等が求められている。
- [0003] ファインピッチ化に対応して、最近では厚さ $9\ \mu\text{m}$ 以下、更には厚さ $5\ \mu\text{m}$ 以下の銅箔が要求されているが、このような極薄の銅箔は機械的強度が低くプリント配線板の製造時に破れたり、皺が発生したりしやすいので、厚みのある金属箔をキャリアとして利用し、これに剥離層を介して極薄銅層を電着させたキャリア付銅箔が登場している。極薄銅層の表面を絶縁基板に貼り合わせて熱圧着後に、キャリアを剥離層を介して剥離するというのがキャリア付銅箔の一般的な使用方法である。
- [0004] 従来、剥離層として Cr 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Mo 、 Ti 、 W 、 P またはこれらの合金またはこれらの水和物で形成することが知られている。更に、加熱プレス等高温使用環境における剥離性の安定化を図る上で、剥離層の下地に Ni 、 Fe またはこれらの合金層を設けると効果的であることも記載されている。（特開 2010-006071 号公報、特開 2007-007937 号公報）
- [0005] これらの文献には、剥離層上へのめっきは、その剥離性ゆえに、均一なめっきを行うことが非常に難しいことから、めっき条件によっては形成される極薄銅箔にピンホールの数が多くなることがある。そのため、先ず剥離層の上にストライク銅めっきを行い、ストライクめっき層の上に更に銅をめっき

することで剥離層上に均一なめっきを施すことができ、極薄銅箔のピンホール数を著しく減少することができることも記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-006071号公報

特許文献2：特開2007-007937号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] キャリア付銅箔においては、絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離することは避けなければならない、一方、絶縁基板への積層工程後にはキャリアから極薄銅層が剥離できる必要がある。また、キャリア付銅箔においては、極薄銅層側の表面にピンホールが存在するのはプリント配線板の性能不良に繋がり好ましくない。

[0008] これらの点に関して、従来技術では十分な検討がなされておらず、未だ改善の余地が残されている。そこで、本発明は、絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離しない一方で、絶縁基板への積層工程後には剥離可能なキャリア付銅箔を提供することを課題とする。本発明は更に、極薄銅層側表面へのピンホールの発生が抑制されたキャリア付銅箔を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねたところ、キャリアとして銅箔を使用し、Ni層及び極薄のCr層の2層で構成された中間層を極薄銅層とキャリアの間に形成することが効果的であることを見出した。そして、中間層にZnを微量添加することで更に特性が向上することを見出した。

[0010] 本発明は上記知見を基礎として完成したものであり、一側面において、銅箔キャリア、中間層、極薄銅層をこの順に有するキャリア付銅箔であって、

中間層は銅箔キャリア側から順にNi層、Cr層を有し、中間層におけるNiの付着量は $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、中間層におけるCrの付着量は $5\sim100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるキャリア付銅箔である。

[0011] 本発明は別の一側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された中間層と、中間層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔であって、中間層は銅箔キャリアとの界面に接しているNi層と極薄銅層との界面に接しているCr層で構成され、中間層におけるNiの付着量は $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、中間層におけるCrの付着量は $5\sim100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるキャリア付銅箔である。

[0012] 本発明は更に別の一側面において、銅箔キャリア、中間層、極薄銅層をこの順に有するキャリア付銅箔であって、中間層は銅箔キャリア側から順にNi層、Cr層を有し、中間層におけるNiの付着量は $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、中間層におけるCrの付着量は $5\sim100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、中間層には更に $1\sim70\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の付着量でZnが存在するキャリア付銅箔である。

[0013] 本発明は更に別の一側面において、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された中間層と、中間層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔であって、中間層は銅箔キャリアとの界面に接しているNi層と極薄銅層との界面に接しているCr層で構成され、中間層におけるNiの付着量は $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、中間層におけるCrの付着量は $5\sim100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、中間層には更に $1\sim70\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の付着量でZnが存在するキャリア付銅箔である。

[0014] 本発明に係るキャリア付銅箔の一実施形態においては、Niの付着量が $200\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、Crの付着量が $20\sim40\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。

[0015] 本発明に係るキャリア付銅箔の別の一実施形態においては、中間層に存在するCrに対するZnの質量比の値が $0.01\sim5$ の範囲である。

- [0016] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、Crは電解クロメートによって付着している。
- [0017] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記極薄銅層表面に粗化处理層を有する。
- [0018] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記粗化处理層が、銅、ニッケル、コバルト、リン、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか1種以上を含む合金からなる層である。
- [0019] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記粗化处理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する。
- [0020] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記極薄銅層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する。
- [0021] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記極薄銅層上に樹脂層を備える。
- [0022] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記粗化处理層上に樹脂層を備える。
- [0023] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層の上に樹脂層を備える。
- [0024] 本発明に係るキャリア付銅箔の更に別の一実施形態においては、前記樹脂層が誘電体を含む。
- [0025] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係るキャリア付銅箔を用いて製造したプリント配線板である。
- [0026] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係るキャリア付銅箔を用いて製造したプリント回路板である。
- [0027] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係るキャリア付銅箔を用いて

製造した銅張積層板である。

- [0028] 本発明は更に別の一側面において、
本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、
その後、セミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含むプリント配線板の製造方法である。
- [0029] 本発明は更に別の一側面において、
本発明に係るキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面に回路を形成する工程、
前記回路が埋没するように前記キャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面に樹脂層を形成する工程、
前記樹脂層上に回路を形成する工程、
前記樹脂層上に回路を形成した後に、前記キャリアを剥離させる工程、及び、
前記キャリアを剥離させた後に、前記極薄銅層を除去することで、前記極薄銅層側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程を含むプリント配線板の製造方法である。
- [0030] 本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、前記樹脂層上に回路を形成する工程が、前記樹脂層上に別のキャリア付銅箔を極薄銅層側から貼り合わせ、前記樹脂層に貼り合わせたキャリア付銅箔を用いて前記回路を形成する工程である。
- [0031] 本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、前記樹脂層上に貼り合わせる別のキャリア付銅箔が、本発明に係るキャリア付銅箔である。
- [0032] 本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、前記樹脂

脂層上に回路を形成する工程が、セミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって行われる。

[0033] 本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、前記表面に回路を形成するキャリア付銅箔が、当該キャリア付銅箔のキャリアの表面に基板または樹脂層を有する。

発明の効果

[0034] 本発明に係るキャリア付銅箔は、絶縁基板への積層工程前にはキャリアと極薄銅層の間で必要な密着性が得られる一方で、絶縁基板への積層工程後にはキャリアから極薄銅層が容易に剥離可能である。また、本発明に係るキャリア付銅箔はピンホールの発生が抑制されているため、高品質な極薄銅層を安定的に供給できるようになる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1] A～Cは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、回路めっき・レジスト除去までの工程における配線板断面の模式図である。

[図2] D～Fは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、樹脂及び2層目キャリア付銅箔積層からレーザー穴あけまでの工程における配線板断面の模式図である。

[図3] G～Iは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、ビアフィル形成から1層目のキャリア剥離までの工程における配線板断面の模式図である。

[図4] J～Kは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、フラッシュエッチングからバンプ・銅ピラー形成までの工程における配線板断面の模式図である。

発明を実施するための形態

[0036] <1. キャリア>

本発明に用いることのできるキャリアとしては銅箔を使用する。キャリア

は典型的には圧延銅箔や電解銅箔の形態で提供される。一般的には、電解銅箔は硫酸銅めっき浴からチタンやステンレスのドラム上に銅を電解析出して製造され、圧延銅箔は圧延ロールによる塑性加工と熱処理を繰り返して製造される。銅箔の材料としてはタフピッチ銅や無酸素銅といった高純度の銅の他、例えばS n入り銅、A g入り銅、C r、Z r又はM g等を添加した銅合金、N i及びS i等を添加したコルソン系銅合金のような銅合金も使用可能である。なお、本明細書において用語「銅箔」を単独で用いたときには銅合金箔も含むものとする。

[0037] 本発明に用いることのできるキャリアの厚さについても特に制限はないが、キャリアとしての役目を果たす上で適した厚さに適宜調節すればよく、例えば12 μ m以上とすることができる。但し、厚すぎると生産コストが高くなるので一般には300 μ m以下とするのが好ましい。従って、キャリアの厚みは典型的には12～300 μ mであり、より典型的には12～150 μ mであり、より典型的には12～100 μ mであり、より典型的には12～70 μ mであり、より典型的には18～35 μ mである。

[0038] <2. 中間層>

銅箔キャリアの片面又は両面上にはN i層及びC r層の2層で構成される中間層を設ける。N i層はN iを含有する層を意味し、N iを主成分とするめっき層（例えばN i濃度が50 mass %以上、より好ましくは60 mass %以上、より好ましくは70 mass %以上、より好ましくは80 mass %以上、より好ましくは90 mass %以上である。当該N i濃度はS T E Mによる中間層断面の成分測定やX P Sによる中間層の深さ方向の成分測定で測定可能である。）とすることが好ましい。典型的にはN i層はN iの単一金属めっき層またはN i合金めっき層の形態とすることができる。N i合金めっき層としては、N iと、C o、F e、C r、M o、Z n、T a、C u、A l、P、W、S n、A sおよびT iからなる群から選択された一種以上の元素とからなる合金めっき層が例示される。またN i層はN i-Z n合金層またはN i-C o合金層またはN i-C u合金層またはN i-W合金層ま

たはNi-Mo合金層またはNi-Sn合金層またはNi-V合金層、Ni-P合金層であってもよい。Cr層はCrを含有する層を意味し、Crを主成分とするめっき層（例えばCr濃度が50mass%以上、より好ましくは60mass%以上、より好ましくは70mass%以上、より好ましくは80mass%以上、より好ましくは90mass%以上である。当該Cr濃度はSTEMによる中間層断面の成分測定やXPSによる中間層の深さ方向の成分測定で測定可能である。）とすることが好ましく、典型的にはCrの単一金属めっき層、クロメート処理層、Cr合金めっき層、またはクロメート処理層の形態とすることができる。Cr合金めっき層としては、Crと、Ni、Fe、Mo、ZnおよびWからなる群から選択された一種以上の元素とからなる合金めっき層が例示される。また、クロメート処理層とは無水クロム酸、クロム酸、二クロム酸、クロム酸塩または二クロム酸塩を含む液で処理された層のことをいう。クロメート処理層はCo、Fe、Ni、Mo、Zn、Ta、Cu、Al、P、W、Sn、AsおよびTi等の他の元素（金属、合金、酸化物、窒化物、硫化物等どのような形態でもよい）を含んでもよい。クロメート処理層の具体例としては、無水クロム酸または二クロム酸カリウム水溶液で処理したクロメート処理層や、無水クロム酸または二クロム酸カリウムおよび亜鉛を含む処理液で処理したクロメート処理層等が挙げられる。Ni層は銅箔キャリアとの界面に、Cr層は極薄銅層との界面にそれぞれ接するようにして積層することが好ましい。後述するようにNiとCuの接着力はCrとCuの接着力よりも高いので、極薄銅層を剥離する際には、極薄銅層とCr層の界面で剥離するようになる。なお、銅箔キャリアと中間層の接着力と、中間層と極薄銅層の接着力との大小関係に大きな影響を及ぼさない範囲で、銅箔キャリアと中間層との間に他の層を設けてもよく、中間層と極薄銅層との間に他の層を設けてもよい。中間層のうちNi層はキャリアからCu成分が極薄銅箔へと拡散していくのを防ぐバリア効果が期待される。中間層を片面にのみ設ける場合、銅箔キャリアの反対面にはNiめっき層などの防錆層を設けることが好ましい。また、キャリアとして電

解銅箔を使用する場合には、ピンホールを減少させる観点からシャイニー面に中間層を設けることが好ましい。

[0039] 中間層を構成するNi層は、例えば電気めっき、無電解めっき及び浸漬めっきのような湿式めっき、或いはスパッタリング、CVD及びPDVのような乾式めっきにより得ることができる。コストの観点から電気めっきが好ましい。

[0040] 中間層のうちCr層は極薄銅層の界面に薄く存在することが、絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離しない一方で、絶縁基板への積層工程後にはキャリアから極薄銅層が剥離可能であるという特性を得る上では極めて重要である。Ni層を設けずにCr層をキャリアと極薄銅層の境界に存在させた場合は、剥離性はほとんど向上しないし、Cr層がなくNi層と極薄銅層を直接積層した場合はNi層におけるNi量に応じて剥離強度が強すぎたり弱すぎたりして適切な剥離強度は得られない。

[0041] また、Cr層がキャリアとNi層の境界に存在すると、極薄銅層の剥離時に中間層も付随して剥離されてしまう、すなわちキャリアと中間層の間で剥離が生じてしまうので好ましくない。このような状況は、キャリアとの界面にCr層を設けた場合のみならず、極薄銅層との界面にCr層を設けたとしてもCr量が多すぎると生じ得る。これは、CuとNiは固溶しやすいので、これらが接触していると相互拡散によって接着力が高くなり剥離しにくくなる一方で、CrとCuは固溶しにくく、相互拡散が生じにくいので、CrとCuの界面では接着力が弱く、剥離しやすいことが原因と考えられる。また、中間層のNi量が不足している場合、キャリアと極薄銅層の間には微量のCrしか存在しないので両者が密着して剥がれにくくなる。

[0042] Cr層を極薄銅層の界面に存在させるためには、Ni層を形成した後に、例えば電解クロメート、電気めっき、無電解めっき及び浸漬めっきのような湿式めっき、或いはスパッタリング、CVD及びPDVのような乾式めっきにより微量のCrを付着させ、その上に極薄銅層を形成することで可能である。微量のCrを低コストで付着させる観点からは、電解クロメートが好ま

しい。

[0043] 本発明においては、中間層に含まれるNi付着量はサンプルを濃度20質量%の硝酸で溶解してICP発光分析によって測定し、中間層に含まれるCr付着量及びZn付着量はサンプルを濃度7質量%の塩酸にて溶解して、原子吸光法により定量分析を行うことで測定する。サンプルが溶解しづらい場合は他の溶剤（例：硝酸と塩酸の混合液（硝酸濃度：20質量%、塩酸濃度：12質量%））を使用してもよい。なお、極薄銅層の表面にNi、Cr、Znを含むメッキ層などを設けた場合には、極薄銅層を剥離した後、キャリアサンプルについて前述の測定を行うことで、中間層に含まれるNi付着量、Cr付着量、及びZn付着量を測定することができる。

[0044] 上記の観点から本発明においては、中間層のCrの付着量を $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ と設定した。また、Cr付着量又はNi付着量が増えるにつれてピンホールの量が多くなる傾向にあるが、この範囲であればピンホールの数も抑制される。極薄銅層をムラなく均一に剥離する観点、及びピンホールを抑制する観点からは、Cr付着量は $5 \sim 40 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましく、 $15 \sim 40 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることがより好ましく、 $8 \sim 35 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが更に好ましい。

[illegible]

に好ましい。

[0046] 更に、本発明の好ましい実施形態においては、中間層に微量のZnを含有することで更なる特性向上を図ることができる。これによって、ピンホールの発生が有意に低減でき、更には、適切な剥離強度を得るのが容易になるので、品質安定性へ大きく寄与する。理論によって本発明が限定されることを意図するものではないが、これは中間層にZnが微量存在することによって、CrとZnからなる酸化膜が形成され、中間層の電気伝導度がより均一になり、電気伝導度が極端に高い箇所や、電気伝導度が極端に低い箇所がなくなる。それにより、極薄銅層を形成する際の銅の電着粒がCrとZnからなる酸化膜に対して均一に付着し、剥離強度が適切な値となる（極端に剥離強度が高かったり、極端に剥離強度が低かったりすることがなくなる）ことによると考えられる。

[0047] Znは中間層のうちNi層及びCr層の何れか一方の層又は両方の層に存在することができる。例えば、Ni層の形成時にめっき液中に亜鉛成分を添加してニッケル亜鉛合金めっきすることにより、亜鉛を含有するNi層が得られる。また、クロメート処理液中に亜鉛成分を添加することにより、亜鉛を含有するCr層が得られる。但し、何れの場合であっても、Znは中間層中で拡散するため、Ni層及びCr層の両者において検出されるのが一般的である。なお、CrとZnからなる酸化膜が形成されやすいことからZnはCr層に存在することが好ましい。

[0048] 但し、中間層におけるZnの付着量は、少なすぎるとその効果が限定的であることから、 $1\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上とすべきであり、 $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上とするのが好ましく、 $10\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上とするのが好ましい。一方で、中間層におけるZnの付着量は、多すぎると剥離強度が過大となるので、 $70\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下とすべきであり、 $50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下とするのが好ましく、 $40\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下とするのがより好ましく、 $30\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下とするのが更に好ましい。

[0049] また、Crに対するZnの質量比（Zn付着量/Cr付着量）の値が0.

0.1～5.00の範囲であるのが好ましく、0.1～1.0の範囲であるのがより好ましく、0.2～0.8であることが好ましい。これは、Crに対するZnの量を当該範囲とすることによりピンホールの発生や極薄銅箔の剥離特性が向上するという理由による。

[0050] <3. 極薄銅層>

中間層の上には極薄銅層を設ける。好ましくは極薄銅層は、硫酸銅、ピロリン酸銅、スルファミン酸銅、シアン化銅等の電解浴を利用した電気めっきにより形成することができ、一般的な電解銅箔で使用され、高電流密度での銅箔形成が可能であることから硫酸銅浴が好ましい。極薄銅層の厚みは特に制限はないが、一般的にはキャリアよりも薄く、例えば12 μm 以下である。典型的には0.5～12 μm であり、より典型的には2～5 μm である。なお、極薄銅層は銅箔キャリアの両面に設けてもよい。

[0051] <4. 粗化処理及びその他の表面処理>

極薄銅層の表面には、例えば絶縁基板との密着性を良好にすること等のために粗化処理を施すことで粗化処理層を設けてもよい。粗化処理は、例えば、銅又は銅合金で粗化粒子を形成することにより行うことができる。粗化処理は微細なものであっても良い。粗化処理層は、銅、ニッケル、りん、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム、コバルト及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか1種以上を含む合金からなる層などであってもよい。また、銅又は銅合金で粗化粒子を形成した後、更にニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で二次粒子や三次粒子を設ける粗化処理を行うこともできる。その後、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で耐熱層または防錆層を形成しても良く、更にその表面にクロメート処理、シランカップリング処理などの処理を施してもよい。または粗化処理を行わずに、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で耐熱層又は防錆層を形成し、さらにその表面にクロメート処理、シランカップリング処理などの処理を施してもよい。すなわち、粗化処理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる

群から選択された１種以上の層を形成してもよく、極薄銅層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された１種以上の層を形成してもよい。なお、上述の耐熱層、防錆層、クロメート処理層、シランカップリング処理層はそれぞれ複数の層で形成されてもよい（例えば２層以上、３層以上など）。

ここで、クロメート処理層とは無水クロム酸、クロム酸、ニクロム酸、クロム酸塩またはニクロム酸塩を含む液で処理された層のことをいう。クロメート処理層はC o、F e、N i、M o、Z n、T a、C u、A l、P、W、S n、A sおよびT i等の他の元素（金属、合金、酸化物、窒化物、硫化物等どのような形態でもよい）を含んでもよい。クロメート処理層の具体例としては、無水クロム酸またはニクロム酸カリウム水溶液で処理したクロメート処理層や、無水クロム酸またはニクロム酸カリウムおよび亜鉛を含む処理液で処理したクロメート処理層等が挙げられる。

[0052] 耐熱層、防錆層としては公知の耐熱層、防錆層を用いることができる。例えば、耐熱層および／または防錆層はニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素を含む層であってもよく、ニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素からなる金属層または合金層であってもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選ばれる１種以上の元素を含む酸化物、窒化物、珪化物を含んでもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル－亜鉛合金を含む層であってもよい。また、耐熱層および／または防錆層はニッケル－亜鉛合金層であってもよい。前記ニッケル－亜鉛合金層は、不可避不純物を除き、ニッケルを５０ｗｔ％～９９ｗｔ％、亜鉛を５０ｗｔ％～

1 w t %含有するものであってもよい。前記ニッケル-亜鉛合金層の亜鉛及びニッケルの合計付着量が $5 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であってもよい。また、前記ニッケル-亜鉛合金を含む層または前記ニッケル-亜鉛合金層のニッケルの付着量と亜鉛の付着量との比（＝ニッケルの付着量／亜鉛の付着量）が $1.5 \sim 10$ であることが好ましい。また、前記ニッケル-亜鉛合金を含む層または前記ニッケル-亜鉛合金層のニッケルの付着量は $0.5 \text{ mg/m}^2 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。耐熱層および／または防錆層がニッケル-亜鉛合金を含む層である場合、スルーホールやビアホール等の内壁部がデスミア液と接触したときに銅箔と樹脂基板との界面がデスミア液に浸食されにくく、銅箔と樹脂基板との密着性が向上する。

[0053] 例えば耐熱層および／または防錆層は、付着量が $1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $5 \text{ mg/m}^2 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ のニッケルまたはニッケル合金層と、付着量が $1 \text{ mg/m}^2 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $5 \text{ mg/m}^2 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ のスズ層とを順次積層したものであってもよく、前記ニッケル合金層はニッケル-モリブデン、ニッケル-亜鉛、ニッケル-モリブデン-コバルトのいずれか一種により構成されてもよい。また、耐熱層および／または防錆層は、ニッケルまたはニッケル合金とスズとの合計付着量が $2 \text{ mg/m}^2 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $10 \text{ mg/m}^2 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。また、耐熱層および／または防錆層は、 $[\text{ニッケルまたはニッケル合金中のニッケル付着量}] / [\text{スズ付着量}] = 0.25 \sim 10$ であることが好ましく、 $0.33 \sim 3$ であることがより好ましい。当該耐熱層および／または防錆層を用いるとキャリア付銅箔をプリント配線板に加工して以降の回路の引き剥がし強さ、当該引き剥がし強さの耐薬品性劣化率等が良好になる。

[0054] なお、シランカップリング処理に用いられるシランカップリング剤には公知のシランカップリング剤を用いてよく、例えばアミノ系シランカップリン

グ剤又はエポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤を用いてよい。また、シランカップリング剤には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、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシジルブチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-(4-(3-アミノプロポキシ)プロキシ)プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を用いてもよい。

[0055] 前記シランカップリング処理層は、エポキシ系シラン、アミノ系シラン、メタクリロキシ系シラン、メルカプト系シランなどのシランカップリング剤などを使用して形成してもよい。なお、このようなシランカップリング剤は、2種以上混合して使用してもよい。中でも、アミノ系シランカップリング剤又はエポキシ系シランカップリング剤を用いて形成したものであることが好ましい。

[0056] ここで言うアミノ系シランカップリング剤とは、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、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチ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)トリス(2-エチルヘキソキシ)シラン、6-(アミノヘキシルアミノプロピル)トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-(1-アミノプロポキシ)-3,3-ジメチル

- 1 - プロペニルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリス (メトキシエトキシエトキシ) シラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 ω - アミノウンデシルトリメトキシシラン、3 - (2 - N - ベンジルアミノエチルアミノプロピル) トリメトキシシラン、ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、(N, N - ジエチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、(N, N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、N - メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (N - スチリルメチル - 2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - β (アミノエチル) γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 3 - (4 - (3 - アミノプロポキシ) プロキシ) プロピル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランからなる群から選択されるものであってもよい。

[0057] シランカップリング処理層は、ケイ素原子換算で、 $0.05 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $0.15 \text{ mg/m}^2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ の範囲で設けられていることが望ましい。前述の範囲の場合、基材樹脂と表面処理銅箔との密着性をより向上させることができる。

[0058] また、極薄銅層、粗化処理層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層またはクロメート処理層の表面に、国際公開番号 WO 2008/053878、特開 2008-111169 号、特許第 5024930 号、国際公開番号 WO 2006/028207、特許第 4828427 号、国際公開番号 WO 2006/134868、特許第 5046927 号、国際公開番号 WO 2007/105635、特許第 5180815 号、特開 2013-19056 号に記載の表面処理を行うことができる。

[0059] <5. 樹脂層>

本発明のキャリア付銅箔の極薄銅層（極薄銅層が表面処理されている場合には、当該表面処理により極薄銅層の上に形成された表面処理層）の上に樹

脂層を備えても良い。前記樹脂層は絶縁樹脂層であってもよい。

[0060] 前記樹脂層は接着用樹脂、すなわち接着剤であってもよく、接着用の半硬化状態（Bステージ状態）の絶縁樹脂層であってもよい。半硬化状態（Bステージ状態）とは、その表面に指で触れても粘着感はなく、該絶縁樹脂層を重ね合わせて保管することができ、更に加熱処理を受けると硬化反応が起こる状態のことを含む。

[0061] また前記樹脂層は熱硬化性樹脂を含んでもよく、熱可塑性樹脂であってもよい。また、前記樹脂層は熱可塑性樹脂を含んでもよい。前記樹脂層は公知の樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等を含んでよい。また、前記樹脂層は例えば国際公開番号WO2008/004399、国際公開番号WO2008/053878、国際公開番号WO2009/084533、特開平11-5828号、特開平11-140281号、特許第3184485号、国際公開番号WO97/02728、特許第3676375号、特開2000-43188号、特許第3612594号、特開2002-179772号、特開2002-359444号、特開2003-304068号、特許第3992225号、特開2003-249739号、特許第4136509号、特開2004-82687号、特許第4025177号、特開2004-349654号、特許第4286060号、特開2005-262506号、特許第4570070号、特開2005-53218号、特許第3949676号、特許第4178415号、国際公開番号WO2004/005588、特開2006-257153号、特開2007-326923号、特開2008-111169号、特許第5024930号、国際公開番号WO2006/028207、特許第4828427号、特開2009-67029号、国際公開番号WO2006/134868、特許第5046927号、特開2009-173017号、国際公開番号WO2007/105635、特許第5180815号、国際公開番号WO2008/114858、国際公開番号WO2009/008471、特開2011-14727号、国際

公開番号WO2009/001850、国際公開番号WO2009/145179、国際公開番号WO2011/068157、特開2013-19056号に記載されている物質（樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等）および／または樹脂層の形成方法、形成装置を用いて形成してもよい。

[0062] また、前記樹脂層は、その種類は格別限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、多官能性シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、ポリマレイミド化合物、マレイミド系樹脂、芳香族マレイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテルスルホン（ポリエーテルサルホン、ポリエーテルサルフォンともいう）、ポリエーテルスルホン（ポリエーテルサルホン、ポリエーテルサルフォンともいう）樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、ゴム性樹脂、ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドイミド樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、カルボキシル基変性アクリロニトリル-ブタジエン樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ビスマレイミドトリアジン樹脂、熱硬化性ポリフェニレンオキサイド樹脂、シアネートエステル系樹脂、カルボン酸の無水物、多価カルボン酸の無水物、架橋可能な官能基を有する線状ポリマー、ポリフェニレンエーテル樹脂、2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン、リン含有フェノール化合物、ナフテン酸マンガ、2, 2-ビス（4-グリシジルフェニル）プロパン、ポリフェニレンエーテル-シアネート系樹脂、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂、シアノエステル樹脂、フォスファゼン系樹脂、ゴム変成ポリアミドイミド樹脂、イソプレン、水素添加型ポリブタジエン、ポリビニルブチラール、フェノキシ、高分子エポキシ、芳香族ポリアミド、フッ素樹脂、ビスフェノール、ブロック共重合ポリイミド樹脂およびシアノエステル樹脂の群から選択される一種以上を含む樹脂を好適なものとして挙げることができる。

[0063] また前記エポキシ樹脂は、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものであって、電気・電子材料用途に用いることのできるものであれば、特に問題

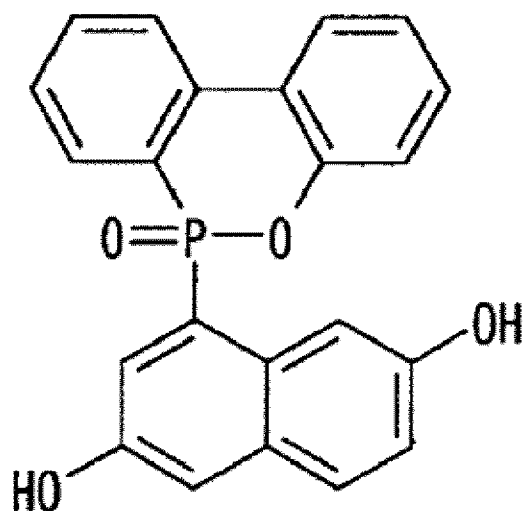
なく使用できる。また、前記エポキシ樹脂は分子内に2個以上のグリシジル基を有する化合物を用いてエポキシ化したエポキシ樹脂が好ましい。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブロム化（臭素化）エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、N，N-ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミン化合物、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル化合物、リン含有エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、の群から選ばれる1種又は2種以上を混合して用いることができ、又は前記エポキシ樹脂の水素添加体やハロゲン化体を用いることができる。

前記リン含有エポキシ樹脂として公知のリンを含有するエポキシ樹脂を用いることができる。また、前記リン含有エポキシ樹脂は例えば、分子内に2以上のエポキシ基を備える9，10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドからの誘導体として得られるエポキシ樹脂であることが好ましい。

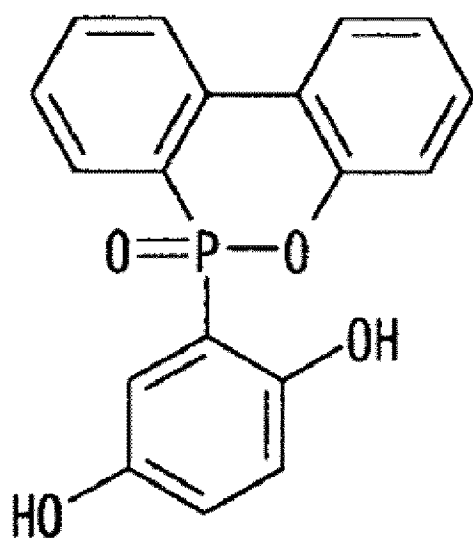
[0064] この9，10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドからの誘導体として得られるエポキシ樹脂は、9，10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドにナフトキノンやヒドロキノンを反応させて、以下の化1（HCA-NQ）又は化2（HCA-HQ）に示す化合物とした後に、そのOH基の部分にエポキシ樹脂を反応させてリン含有エポキシ樹脂としたものである。

[0065]

[化1]



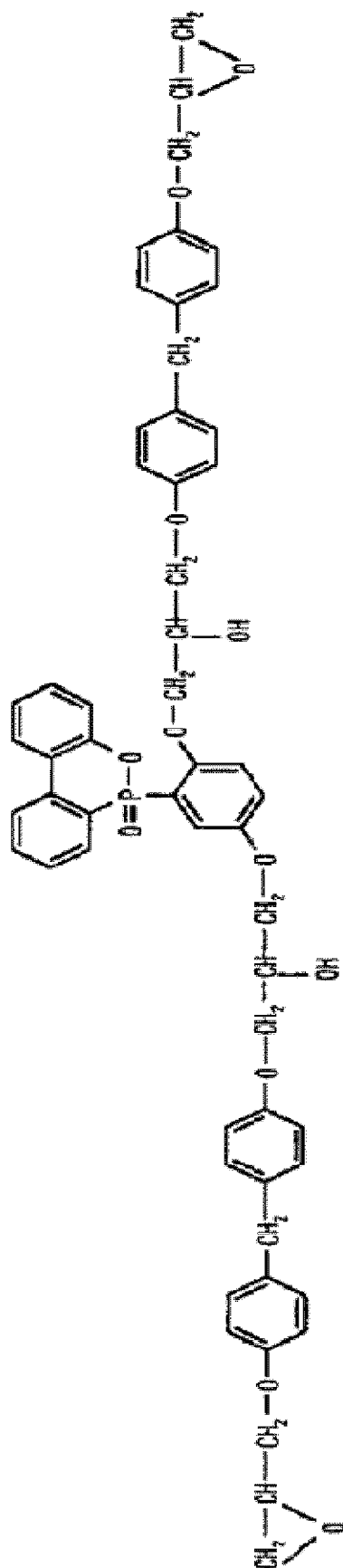
[0066] [化2]



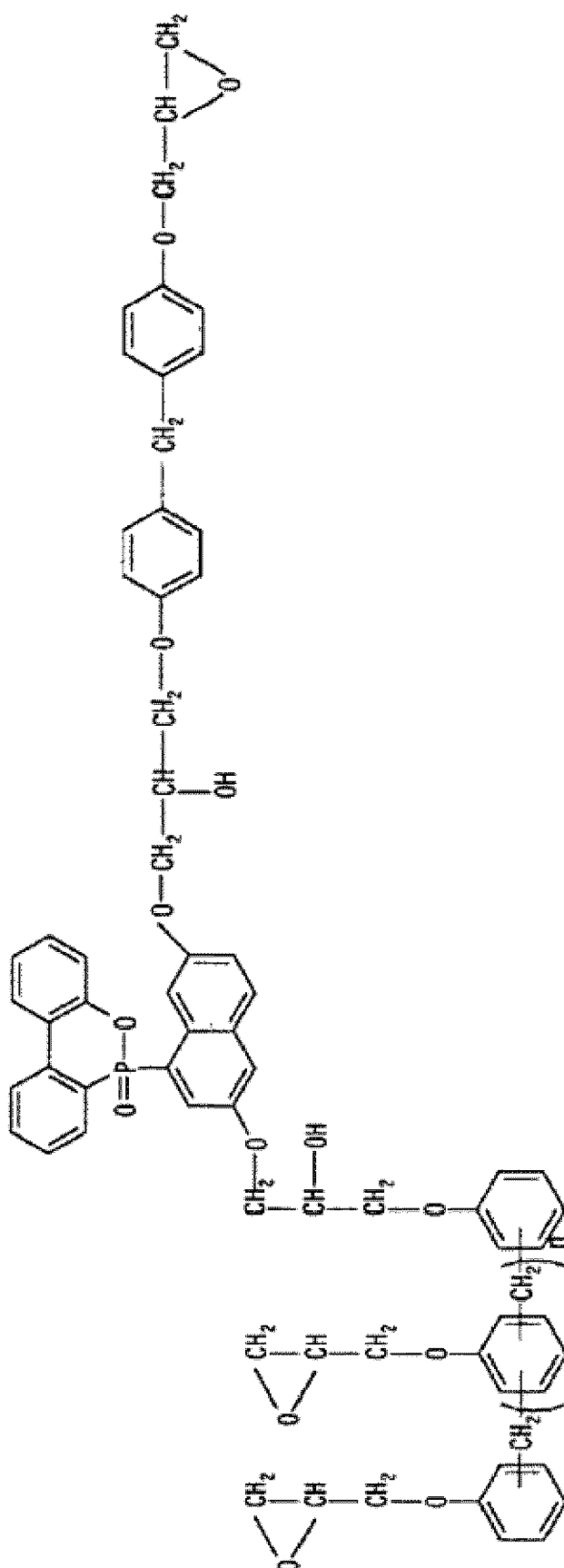
[0067] 上述の化合物を原料として得られた前記E成分であるリン含有エポキシ樹脂は、以下に示す化3～化5のいずれかに示す構造式を備える化合物の1種又は2種を混合して用いることが好ましい。半硬化状態での樹脂品質の安定性に優れ、同時に難燃性効果が高いためである。

[0068]

[化4]



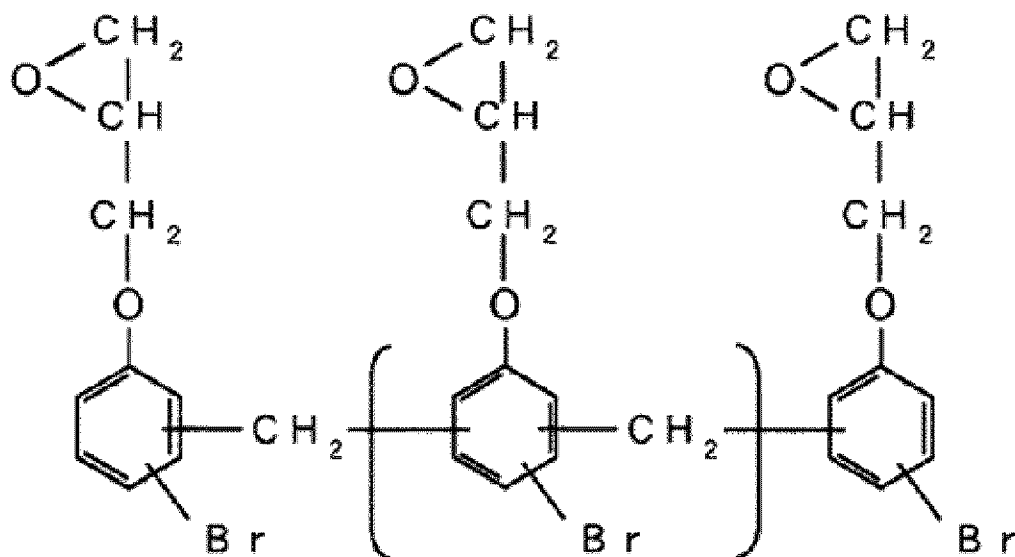
[0070] [化5]



また、前記ブロム化（臭素化）エポキシ樹脂として、公知のブロム化（臭素化）されているエポキシ樹脂を用いることができる。例えば、前記ブロム化（臭素化）エポキシ樹脂は分子内に2以上のエポキシ基を備えるテトラブロモビスフェノールAからの誘導体として得られる化6に示す構造式を備える臭素化エポキシ樹脂、以下に示す化7に示す構造式を備える臭素化エポキシ樹脂の1種又は2種を混合して用いることが好ましい。

[0071]

[0072] [化7]



前記マレイミド系樹脂または芳香族マレイミド樹脂またはマレイミド化合物またはポリマレイミド化合物としては、公知のマレイミド系樹脂または芳香族マレイミド樹脂またはマレイミド化合物またはポリマレイミド化合物を用いることができる。例えばマレイミド系樹脂または芳香族マレイミド樹脂またはマレイミド化合物またはポリマレイミド化合物としては、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、ビスフェノールAジフェニルエーテルビスマレイミド、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン並びに上記化合物と、上記化合物またはその他の化合物とを重合させたポリマー等の使用が可能である。また、前記マレイミド系樹脂は、分子内に2個以上のマレイミド基を有する芳香族マレイミド樹脂であってもよく、分子内に2個以上のマレイミド基を有する芳香族マレイミド樹脂とポリアミンまたは芳香族ポリアミンとを重合させた重合付加物であってもよい。

前記ポリアミンまたは芳香族ポリアミンとしては、公知のポリアミンまた

は芳香族ポリアミンを用いることができる。例えば、ポリアミンまたは芳香族ポリアミンとして、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 4'-ジアミノシクロヘキサン、2, 6'-ジアミノピリジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3-メチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルアミン、*m*-キシレンジアミン、*p*-キシレンジアミン、1, 3-ビス[4-アミノフェノキシ]ベンゼン、3-メチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-エチル-4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(2, 3-ジクロロ-4-アミノフェニル)プロパン、ビス(2, 3-ジメチル-4-アミノフェニル)フェニルエタン、エチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミン、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン並びに上記化合物と、上記化合物またはその他の化合物とを重合させたポリマー等を用いることができる。また、公知のポリアミンおよび／または芳香族ポリアミンまたは前述のポリアミンまたは芳香族ポリアミンを一種または二種以上用いることができる。

前記フェノキシ樹脂としては公知のフェノキシ樹脂を用いることができる。また、前記フェノキシ樹脂として、ビスフェノールと2価のエポキシ樹脂との反応により合成されるものを用いることができる。エポキシ樹脂としては、公知のエポキシ樹脂および／または前述のエポキシ樹脂を用いることができる。

前記ビスフェノールとしては、公知のビスフェノールを使用することがで

き、またビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラブROMOビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、HCA (9, 10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide) とハイドロキノン、ナフトキノン等のキノン類との付加物として得られるビスフェノール等を使用することができる。

前記架橋可能な官能基を有する線状ポリマーとしては、公知の架橋可能な官能基を有する線状ポリマーを用いることができる。例えば、前記架橋可能な官能基を有する線状ポリマーは水酸基、カルボキシル基等のエポキシ樹脂の硬化反応に寄与する官能基を備えることが好ましい。そして、この架橋可能な官能基を有する線状ポリマーは、沸点が50℃～200℃の温度の有機溶剤に可溶であることが好ましい。ここで言う官能基を有する線状ポリマーを具体的に例示すると、ポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミドイミド樹脂等である。

前記樹脂層は架橋剤を含んでもよい。架橋剤には、公知の架橋剤を用いることができる。架橋剤として例えばウレタン系樹脂を用いることができる。

前記ゴム性樹脂は公知のゴム性樹脂を用いることができる。例えば前記ゴム性樹脂とは、天然ゴム及び合成ゴムを含む概念として記載しており、後者の合成ゴムにはスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリルゴム（アクリル酸エステル共重合体）、ポリブタジエンゴム、イソプレンゴム等がある。更に、形成する樹脂層の耐熱性を確保する際には、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等の耐熱性を備えた合成ゴムを選択使用することも有用である。これらのゴム性樹脂に関しては、芳香族ポリアミド樹脂またはポリアミドイミド樹脂と反応して共重合体を製造するようにするため、両末端に種々の官能基を備えるものであることが望ましい。特に、CTBN（カルボキシル基末端ブタジエンニトリル）を用いることが有用である。また、アクリロニトリル-ブタジエンゴムの中でも、カルボ

キシル変性体であると、エポキシ樹脂と架橋構造を取り、硬化後の樹脂層のフレキシビリティを向上させることができる。カルボキシル変性体としては、カルボキシ基末端ニトリルブタジエンゴム（CTBN）、カルボキシ基末端ブタジエンゴム（CTB）、カルボキシ変性ニトリルブタジエンゴム（C-NBR）を用いることができる。

前記ポリアミドイミド樹脂としては公知のポリイミドアミド樹脂を用いることができる。また、前記ポリイミドアミド樹脂としては例えば、トリメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物及びビトリレンジイソシアネートをN-メチル-2-ピロリドン又は／及びN,N-ジメチルアセトアミド等の溶剤中で加熱することで得られる樹脂や、トリメリット酸無水物、ジフェニルメタンジイソシアネート及びカルボキシル基末端アクリロニトリルブタジエンゴムをN-メチル-2-ピロリドン又は／及びN,N-ジメチルアセトアミド等の溶剤中で加熱することで得られるものを用いることができる。

前記ゴム変成ポリアミドイミド樹脂として、公知のゴム変成ポリアミドイミド樹脂を用いることができる。ゴム変成ポリアミドイミド樹脂は、ポリアミドイミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させて得られるものである。ポリアミドイミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させて用いるのは、ポリアミドイミド樹脂そのものの柔軟性を向上させる目的で行う。すなわち、ポリアミドイミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させ、ポリアミドイミド樹脂の酸成分（シクロヘキサジカルボン酸等）の一部をゴム成分に置換するのである。ポリアミドイミド樹脂には公知のポリアミドイミド樹脂を用いることができる。また、ゴム性樹脂には公知のゴム性樹脂または前述のゴム性樹脂を用いることができる。ゴム変成ポリアミドイミド樹脂を重合させる際に、ポリアミドイミド樹脂とゴム性樹脂との溶解に使用する溶剤には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、ニトロエタン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン等を、1種又は

2種以上を混合して用いることが好ましい。

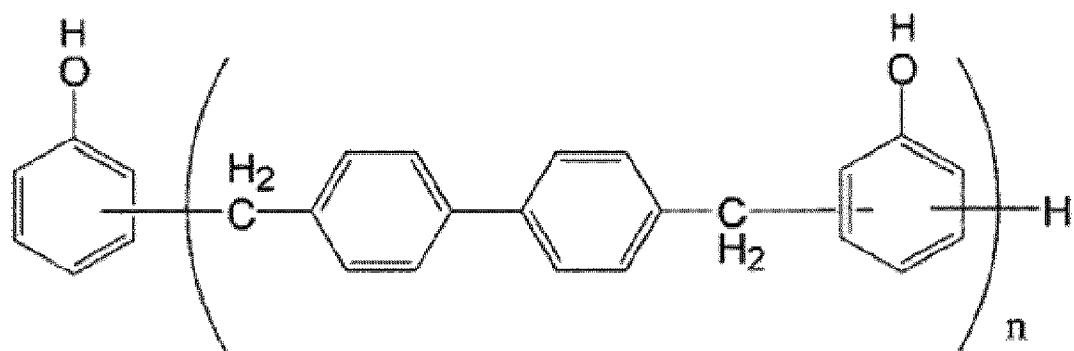
前記フォスファゼン系樹脂として、公知のフォスファゼン系樹脂を用いることができる。フォスファゼン系樹脂は、リン及び窒素を構成元素とする二重結合を持つフォスファゼンを含む樹脂である。フォスファゼン系樹脂は、分子中の窒素とリンの相乗効果により、難燃性能を飛躍的に向上させることができる。また、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド誘導体と異なり、樹脂中で安定して存在し、マイグレーションの発生を防ぐ効果が得られる。

前記フッ素樹脂として、公知のフッ素樹脂を用いることができる。また、フッ素樹脂として例えばPTFE（ポリテトラフルオロエチレン（4フッ化））、PFA（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、FEP（テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（4, 6フッ化））、ETFE（テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体）、PVDF（ポリビニリデンフルオライド（2フッ化））、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン（3フッ化））、ポリアリルスルホン、芳香族ポリスルフィドおよび芳香族ポリエーテルの中から選ばれるいずれか少なくとも1種の熱可塑性樹脂とフッ素樹脂とからなるフッ素樹脂等を用いてもよい。

また、前記樹脂層は樹脂硬化剤を含んでもよい。樹脂硬化剤としては公知の樹脂硬化剤を用いることができる。例えば樹脂硬化剤としてはジシアンジアミド、イミダゾール類、芳香族アミン等のアミン類、ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールA等のフェノール類、フェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂等のノボラック類、無水フタル酸等の酸無水物、ビフェニル型フェノール樹脂、フェノールアララルキル型フェノール樹脂等を用いることができる。また、前記樹脂層は前述の樹脂硬化剤の1種又は2種以上を含んでもよい。これらの硬化剤はエポキシ樹脂に特に有効である。

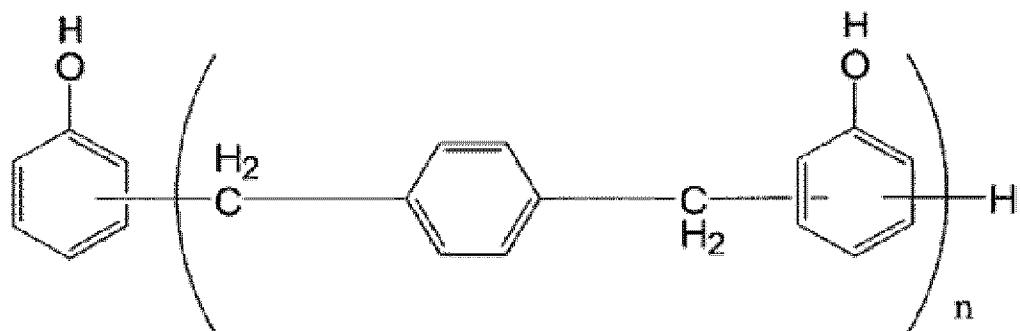
前記ビフェニル型フェノール樹脂の具体例を化8に示す。

[化8]



[0074] また、前記フェノールアラルキル型フェノール樹脂の具体例を化9に示す。

[0075] [化9]

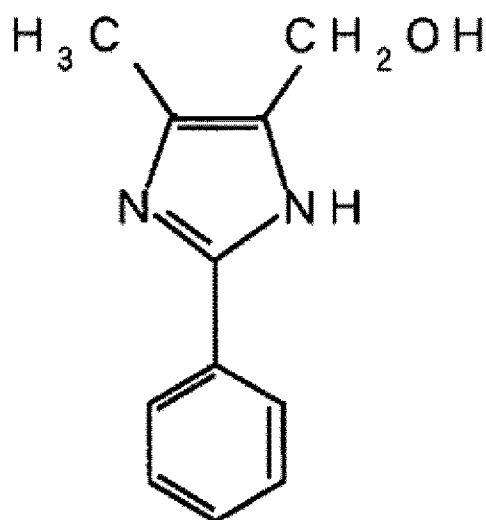


イミダゾール類としては、公知のものを用いることができ、例えば、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられ、これらを単独若しくは混合して用いることができる。

また、中でも、以下の化10に示す構造式を備えるイミダゾール類を用い

る事が好ましい。この化10に示す構造式のイミダゾール類を用いることで、半硬化状態の樹脂層の耐吸湿性を顕著に向上でき、長期保存安定性に優れる。イミダゾール類は、エポキシ樹脂の硬化に際して触媒的な働きを行うものであり、硬化反応の初期段階において、エポキシ樹脂の自己重合反応を引き起こす反応開始剤として寄与するからである。

[0076] [化10]



前記アミン類の樹脂硬化剤としては、公知のアミン類を用いることができる。また、前記アミン類の樹脂硬化剤としては例えば前述のポリアミンや芳香族ポリアミンを用いることが出来、また、芳香族ポリアミン、ポリアミド類及びこれらをエポキシ樹脂や多価カルボン酸と重合或いは縮合させて得られるアミンアダクト体の群から選ばれた1種又は2種以上を用いてもよい。また、前記アミン類の樹脂硬化剤としては、4,4'-ジアミノジフェニレンサルフォン、3,3'-ジアミノジフェニレンサルフォン、4,4'-ジアミノジフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンまたはビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]サルフォンのいずれか一種以上を用いることが好ましい。

前記樹脂層は硬化促進剤を含んでもよい。硬化促進剤としては公知の硬化促進剤を用いることができる。例えば、硬化促進剤としては、3級アミン、イミダゾール、尿素系硬化促進剤等を用いることができる。

前記樹脂層は反応触媒を含んでもよい。反応触媒としては公知の反応触媒を用いることができる。例えば反応触媒として微粉碎シリカ、三酸化アンチモン等を用いることができる。

[0077] 前記多価カルボン酸の無水物はエポキシ樹脂の硬化剤として寄与する成分であることが好ましい。また、前記多価カルボン酸の無水物は、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラヒドロキシ無水フタル酸、ヘキサヒドロキシ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロキシ無水フタル酸、ナジン酸、メチルナジン酸であることが好ましい。

[0078] 前記熱可塑性樹脂はエポキシ樹脂と重合可能なアルコール性水酸基以外の官能基を有する熱可塑性樹脂であってもよい。

前記ポリビニルアセタール樹脂は酸基および水酸基以外のエポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有してもよい。また、前記ポリビニルアセタール樹脂はその分子内にカルボキシル基、アミノ基または不飽和二重結合を導入したものであってもよい。

前記芳香族ポリアミド樹脂ポリマーとしては、芳香族ポリアミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させて得られるものが挙げられる。ここで、芳香族ポリアミド樹脂とは、芳香族ジアミンとジカルボン酸との縮重合により合成されるものである。このときの芳香族ジアミンには、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-キシレンジアミン、3, 3'-オキシジアニリン等を用いる。そして、ジカルボン酸には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸等を用いる。

前記芳香族ポリアミド樹脂と反応させる前記ゴム性樹脂とは、公知のゴム性樹脂または前述のゴム性樹脂を用いることができる。

この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、銅張積層板に加工した後の銅箔をエッチング加工する際に、エッチング液によりアンダーエッチングによる損傷を受けないことを目的に用いたものである。

[0079] また、前記樹脂層は銅箔側（すなわちキャリア付銅箔の極薄銅層側）から順に硬化樹脂層（「硬化樹脂層」とは硬化済みの樹脂層のことを意味すると

する。)と半硬化樹脂層とを順次形成した樹脂層であってもよい。前記硬化樹脂層は、熱膨張係数が $0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}\sim 25\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ のポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、これらの複合樹脂のいずれかの樹脂成分で構成されてもよい。

[0080] また、前記硬化樹脂層上に、硬化した後の熱膨張係数が $0\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}\sim 50\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の半硬化樹脂層を設けてもよい。また、前記硬化樹脂層と前記半硬化樹脂層とが硬化した後の樹脂層全体の熱膨張係数が $40\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であってもよい。前記硬化樹脂層は、ガラス転移温度が 300°C 以上であってもよい。また、前記半硬化樹脂層は、マレイミド系樹脂または芳香族マレイミド樹脂を用いて形成したものであってもよい。前記半硬化樹脂層を形成するための樹脂組成物は、マレイミド系樹脂、エポキシ樹脂、架橋可能な官能基を有する線状ポリマーを含むことが好ましい。エポキシ樹脂は公知のエポキシ樹脂または本明細書に記載のエポキシ樹脂を用いることができる。また、マレイミド系樹脂、芳香族マレイミド樹脂、架橋可能な官能基を有する線状ポリマーとしては公知のマレイミド系樹脂、芳香族マレイミド樹脂、架橋可能な官能基を有する線状ポリマー又は前述のマレイミド系樹脂、芳香族マレイミド樹脂、架橋可能な官能基を有する線状ポリマーを用いることができる。

[0081] また、立体成型プリント配線板製造用途に適した、樹脂層を有するキャリア付銅箔を提供する場合、前記硬化樹脂層は硬化した可撓性を有する高分子ポリマー層であることが好ましい。前記高分子ポリマー層は、はんだ実装工程に耐えられるように、 150°C 以上のガラス転移温度をもつ樹脂からなるものが好適である。前記高分子ポリマー層は、ポリアミド樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、アラミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアミドイミド樹脂のいずれか1種又は2種以上の混合樹脂からなることが好ましい。また、前記高分子ポリマー層の厚さは $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、前記高分子ポリマー層は、エポキシ樹脂、マレイミド系樹脂、フェ

ノール樹脂、ウレタン樹脂のいずれか 1 種又は 2 種以上を含むことが好ましい。また、前記半硬化樹脂層は厚さが $10\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ のエポキシ樹脂組成物で構成されていることが好ましい。

[0082] また、前記エポキシ樹脂組成物は以下の A 成分～E 成分の各成分を含むものであることが好ましい。

A 成分： エポキシ当量が 200 以下で、室温で液状のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール AD 型エポキシ樹脂の群から選ばれる 1 種又は 2 種以上からなるエポキシ樹脂。

B 成分： 高耐熱性エポキシ樹脂。

C 成分： リン含有エポキシ系樹脂、フォスファゼン系樹脂のいずれか 1 種又はこれらを混合した樹脂であるリン含有難燃性樹脂。

D 成分： 沸点が 50°C ～ 200°C の範囲にある溶剤に可溶性性質を備える液状ゴム成分で変成したゴム変成ポリアミドイミド樹脂。

E 成分： 樹脂硬化剤。

[0083] B 成分は、所謂ガラス転移点 T_g の高い「高耐熱性エポキシ樹脂」である。ここで言う「高耐熱性エポキシ樹脂」は、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂であることが好ましい。

C 成分のリン含有エポキシ樹脂として、前述のリン含有エポキシ樹脂を用いることができる。また、C 成分のフォスファゼン系樹脂として前述のフォスファゼン系樹脂を用いることができる。

D 成分のゴム変成ポリアミドイミド樹脂として、前述のゴム変成ポリアミドイミド樹脂を用いることができる。E 成分の樹脂硬化剤として、前述の樹脂硬化剤を用いることができる。

[0084] 以上に示した樹脂組成物に溶剤を加えて樹脂ワニスとして用い、プリント配線板の接着層として熱硬化性樹脂層を形成する。当該樹脂ワニスは、上述の樹脂組成物に溶剤を加えて、樹脂固形分量が $30\ \text{wt}\%$ ～ $70\ \text{wt}\%$ の範

囲に調製し、M I L規格におけるM I L - P - 1 3 9 4 9 Gに準拠して測定したときのレジンフローが5 % ~ 3 5 %の範囲にある半硬化樹脂膜の形成が可能である。溶剤には、公知の溶剤または前述の溶剤を用いることができる。

[0085] 前記樹脂層は銅箔側から順に第1熱硬化性樹脂層と、当該第1熱硬化性樹脂層の表面に位置する第2熱硬化性樹脂層とを有する樹脂層であって、第1熱硬化性樹脂層は、配線板製造プロセスにおけるデスミア処理時の薬品に溶解しない樹脂成分で形成されたものであり、第2熱硬化性樹脂層は、配線板製造プロセスにおけるデスミア処理時の薬品に溶解し洗浄除去可能な樹脂を用いて形成したものであってもよい。前記第1熱硬化性樹脂層は、ポリイミド樹脂、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンオキサイドのいずれか一種又は2種以上を混合した樹脂成分を用いて形成したものであってもよい。前記第2熱硬化性樹脂層は、エポキシ樹脂成分を用いて形成したものであってもよい。前記第1熱硬化性樹脂層の厚さ t_1 (μm)は、キャリア付銅箔の粗化面粗さを R_z (μm)とし、第2熱硬化性樹脂層の厚さを t_2 (μm)としたとき、 t_1 は、 $R_z < t_1 < t_2$ の条件を満たす厚さであることが好ましい。

[0086] 前記樹脂層は骨格材に樹脂を含浸させたプリプレグであってもよい。前記骨格材に含浸させた樹脂は熱硬化性樹脂であることが好ましい。前記プリプレグは公知のプリプレグまたはプリント配線板製造に用いるプリプレグであってもよい。

[0087] 前記骨格材はアラミド繊維又はガラス繊維又は全芳香族ポリエステル繊維を含んでもよい。前記骨格材はアラミド繊維又はガラス繊維又は全芳香族ポリエステル繊維の不織布若しくは織布であることが好ましい。また、前記全芳香族ポリエステル繊維は融点が300℃以上の全芳香族ポリエステル繊維であることが好ましい。前記融点が300℃以上の全芳香族ポリエステル繊維とは、所謂液晶ポリマーと称される樹脂を用いて製造される繊維であり、当該液晶ポリマーは2-ヒドロキシルー6-ナフトエ酸及びp-ヒドロキシ

安息香酸の重合体を主成分とするものである。この全芳香族ポリエステル繊維は、低誘電率、低い誘電正接を持つため、電氣的絶縁層の構成材として優れた性能を有し、ガラス繊維及びアラミド繊維と同様に使用することが可能なものである。

なお、前記不織布及び織布を構成する繊維は、その表面の樹脂との濡れ性を向上させるため、シランカップリング剤処理を施す事が好ましい。このときのシランカップリング剤は、使用目的に応じて公知のアミノ系、エポキシ系等のシランカップリング剤または前述のシランカップリング剤を用いることができる。

[0088] また、前記プリプレグは公称厚さが $70\mu\text{m}$ 以下のアラミド繊維又はガラス繊維を用いた不織布、あるいは、公称厚さが $30\mu\text{m}$ 以下のガラスクロスからなる骨格材に熱硬化性樹脂を含浸させたプリプレグであってもよい。

[0089] (樹脂層が誘電体(誘電体フィラー)を含む場合)

前記樹脂層は誘電体(誘電体フィラー)を含んでもよい。

上記いずれかの樹脂層または樹脂組成物に誘電体(誘電体フィラー)を含ませる場合には、キャパシタ層を形成する用途に用い、キャパシタ回路の電気容量を増大させることができるのである。この誘電体(誘電体フィラー)には、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ (通称PZT)、 $\text{PbLaTiO}_3\cdot\text{PbLaZrO}$ (通称PLZT)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (通称SBT)等のペブロスカイト構造を持つ複合酸化物の誘電体粉を用いる。

[0090] 誘電体(誘電体フィラー)は粉状であってもよい。誘電体(誘電体フィラー)が粉状である場合、この誘電体(誘電体フィラー)の粉体特性は、まず粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲のものである必要がある。ここで言う粒径は、粉粒同士がある一定の2次凝集状態を形成しているため、レーザー回折散乱式粒度分布測定法やBET法等の測定値から平均粒径を推測するような間接測定では精度が劣るものとなるため用いることができず、誘電体(誘電体フィラー)を走査型電子顕

微鏡（SEM）で直接観察し、そのSEM像を画像解析し得られる平均粒径を言うものである。本件明細書ではこの時の粒径をDIAと表示している。なお、本件明細書における走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察される誘電体（誘電体フィラー）の粉体の画像解析は、旭エンジニアリング株式会社製のIP-1000PCを用いて、円度しきい値10、重なり度20として円形粒子解析を行い、平均粒径DIAを求めたものである。

上述の実施の形態により、当該内層コア材の内層回路表面と誘電体を含む樹脂層との密着性を向上させ、低い誘電正接を備えるキャパシタ回路層を形成するための誘電体を含む樹脂層を有するキャリア付銅箔を提供することができる。

[0091] 前述の樹脂層に含まれる樹脂および／または樹脂組成物および／または化合物を例えばメチルエチルケトン（MEK）、シクロペンタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、トルエン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、エチルセロソルブ、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどの溶剤に溶解して樹脂液（樹脂ワニス）とし、これを前記極薄銅層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいは前記クロメート処理層、あるいは前記シランカップリング剤層の上に、例えばロールコータ法などによって塗布し、ついで必要に応じて加熱乾燥して溶剤を除去しBステージ状態にする。乾燥には例えば熱風乾燥炉を用いればよく、乾燥温度は100～250℃、好ましくは130～200℃であればよい。前記樹脂層の組成物を、溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分3wt%～70wt%、好ましくは、3wt%～60wt%、好ましくは10wt%～40wt%、より好ましくは25wt%～40wt%の樹脂液としてもよい。なお、メチルエチルケトンとシクロペンタノンとの混合溶剤を用いて溶解することが、環境的な見地より現段階では最も好ましい。なお、溶剤には沸点が50℃～200℃の範囲である溶剤を用いることが好ましい。

また、前記樹脂層はM I L規格におけるM I L - P - 1 3 9 4 9 Gに準拠して測定したときのレジンフローが5 % ~ 3 5 %の範囲にある半硬化樹脂膜であることが好ましい。

本件明細書において、レジンフローとは、M I L規格におけるM I L - P - 1 3 9 4 9 Gに準拠して、樹脂厚さを5 5 μ mとした樹脂付銅箔から1 0 c m角試料を4枚サンプリングし、この4枚の試料を重ねた状態（積層体）でプレス温度1 7 1 $^{\circ}$ C、プレス圧1 4 k g f / c m²、プレス時間1 0分の条件で貼り合わせ、そのときの樹脂流出重量を測定した結果から数1に基づいて算出した値である。

[0092] [数1]

$$\text{レジンフロー (\%)} = \frac{\text{流出樹脂重量}}{(\text{積層体重量}) - (\text{銅箔重量})} \times 100$$

[0093] 前記樹脂層を備えたキャリア付銅箔（樹脂付きキャリア付銅箔）は、その樹脂層を基材に重ね合わせたのち全体を熱圧着して該樹脂層を熱硬化せしめ、ついでキャリアを剥離して極薄銅層を表出せしめ（当然に表出するのは該極薄銅層の中間層側の表面である）、そこに所定の配線パターンを形成するという態様で使用される。

[0094] この樹脂付きキャリア付銅箔を使用すると、多層プリント配線基板の製造時におけるプリプレグ材の使用枚数を減らすことができる。しかも、樹脂層の厚みを層間絶縁が確保できるような厚みにしたり、プリプレグ材を全く使用していなくても銅張積層板を製造することができる。またこのとき、基材の表面に絶縁樹脂をアンダーコートして表面の平滑性を更に改善することもできる。

[0095] なお、プリプレグ材を使用しない場合には、プリプレグ材の材料コストが節約され、また積層工程も簡略になるので経済的に有利となり、しかも、プリプレグ材の厚み分だけ製造される多層プリント配線基板の厚みは薄くなり

、1層の厚みが100 μ m以下である極薄の多層プリント配線基板を製造することができるという利点がある。

この樹脂層の厚みは0.1～120 μ mであることが好ましい。

[0096] 樹脂層の厚みが0.1 μ mより薄くなると、接着力が低下し、プリプレグ材を介在させることなくこの樹脂付きキャリア付銅箔を内層材を備えた基材に積層したときに、内層材の回路との間の層間絶縁を確保することが困難になる場合がある。一方、樹脂層の厚みを120 μ mより厚くすると、1回の塗布工程で目的厚みの樹脂層を形成することが困難となり、余分な材料費と工数がかかるため経済的に不利となる場合がある。

なお、樹脂層を有するキャリア付銅箔が極薄の多層プリント配線板を製造することに用いられる場合には、前記樹脂層の厚みを0.1 μ m～5 μ m、より好ましくは0.5 μ m～5 μ m、より好ましくは1 μ m～5 μ mとすることが、多層プリント配線板の厚みを小さくするために好ましい。

また、樹脂層が誘電体を含む場合には、樹脂層の厚みは0.1～50 μ mであることが好ましく、0.5 μ m～25 μ mであることが好ましく、1.0 μ m～15 μ mであることがより好ましい。

また、前記硬化樹脂層、半硬化樹脂層との総樹脂層厚みは0.1 μ m～120 μ mであるものが好ましく、5 μ m～120 μ mであるものが好ましく、10 μ m～120 μ mであるものが好ましく、10 μ m～60 μ mのものがより好ましい。そして、硬化樹脂層の厚みは2 μ m～30 μ mであることが好ましく、3 μ m～30 μ mであることが好ましく、5～20 μ mであることがより好ましい。また、半硬化樹脂層の厚みは3 μ m～55 μ mであることが好ましく、7 μ m～55 μ mであることが好ましく、15～115 μ mであることがより望ましい。総樹脂層厚みが120 μ mを超えると、薄厚の多層プリント配線板を製造することが難しくなる場合があり、5 μ m未満では薄厚の多層プリント配線板を形成し易くなるものの、内層の回路間における絶縁層である樹脂層が薄くなりすぎ、内層の回路間の絶縁性を不安定にする傾向が生じる場合があるためである。また、硬化樹脂層厚みが2 μ m未

満であると、銅箔粗化面の表面粗度を考慮する必要がある場合がある。逆に硬化樹脂層厚みが $20\mu\text{m}$ を超えると硬化済み樹脂層による効果は特に向上することがなくなる場合があり、総絶縁層厚は厚くなる。

[0097] なお、前記樹脂層の厚みを $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ とする場合には、樹脂層とキャリア付銅箔との密着性を向上させるため、極薄銅層の上に耐熱層および／または防錆層および／またはクロメート処理層および／またはシランカップリング処理層を設けた後に、当該耐熱層または防錆層またはクロメート処理層またはシランカップリング処理層の上に樹脂層を形成することが好ましい。

なお、前述の樹脂層の厚みは、任意の10点において断面観察により測定した厚みの平均値をいう。

[0098] 更に、この樹脂付きキャリア付銅箔のもう一つの製品形態としては、前記極薄銅層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいは前記クロメート処理層、あるいは前記シランカップリング処理層の上に樹脂層で被覆し、半硬化状態とした後、ついでキャリアを剥離して、キャリアが存在しない樹脂付き銅箔の形で製造することも可能である。

[0099] <6. プリント配線板>

上述したプロセスを経て、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上にNi層及びCr層がこの順に積層され、微量のZnを含有する中間層と、中間層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔が製造される。キャリア付銅箔自体の使用方法是当業者に周知であるが、例えば極薄銅層の表面を紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、合成繊維布基材エポキシ樹脂、ガラス布・紙複合基材エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂及びガラス布基材エポキシ樹脂、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の絶縁基板に貼り合わせて熱圧着後にキャリアを剥がし、絶縁基板に接着した極薄銅層を目的とする導体パターンにエッチングし、最終的にプリント配線板を製造することができる。本発明に係るキャリア付銅箔の場合、剥離箇所は主としてCr層と極薄銅層の界面である。更に、プリント配線

板に電子部品類を搭載することで、プリント回路板が完成する。

[0100] 以下に、本発明に係るキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造工程の例を幾つか示す。

[0101] 本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を極薄銅層側が絶縁基板と対向するように積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、その後、セミアディティブ法、モディファイドセミアディティブ法、パートリーアディティブ法及びサブトラクティブ法の何れかの方法によって、回路を形成する工程を含む。絶縁基板は内層回路入りのものとすることも可能である。

[0102] 本発明において、セミアディティブ法とは、絶縁基板又は銅箔シード層上に薄い無電解めっきを行い、パターンを形成後、電気めっき及びエッチングを用いて導体パターンを形成する方法を指す。

[0103] 従って、セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法によりすべて除去する工程、

前記極薄銅層をエッチングにより除去することにより露出した前記樹脂にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、

前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、

前記樹脂および前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、

前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、
前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、
前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、
前記めっきレジストを除去する工程、
前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、
を含む。

- [0104] セミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法によりすべて除去する工程、
前記極薄銅層をエッチングにより除去することにより露出した前記樹脂の表面について無電解めっき層を設ける工程、
前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、
前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、
前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、
前記めっきレジストを除去する工程、
前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層及び極薄銅層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、
を含む。

[0105] 本発明において、モディファイドセミアディティブ法とは、絶縁層上に金属箔を積層し、めっきレジストにより非回路形成部を保護し、電解めっきにより回路形成部の銅厚付けを行った後、レジストを除去し、前記回路形成部以外の金属箔を（フラッシュ）エッチングで除去することにより、絶縁層上に回路を形成する方法を指す。

[0106] 従って、モディファイドセミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、

前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、

前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層表面にめっきレジストを設ける工程、

前記めっきレジストを設けた後に、電解めっきにより回路を形成する工程、

前記めっきレジストを除去する工程、

前記めっきレジストを除去することにより露出した極薄銅層をフラッシュエッチングにより除去する工程、

を含む。

[0107] モディファイドセミアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層の上にめっきレジストを設ける工程、
前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、
前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、
前記めっきレジストを除去する工程、
前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層及び極薄銅層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、
を含む。

[0108] 本発明において、パートリーアディティブ法とは、導体層を設けてなる基板、必要に応じてスルーホールやバイアホール用の孔を穿けてなる基板上に触媒核を付与し、エッチングして導体回路を形成し、必要に応じてソルダレジストまたはメッキレジストを設けた後に、前記導体回路上、スルーホールやバイアホールなどに無電解めっき処理によって厚付けを行うことにより、プリント配線板を製造する方法を指す。

[0109] 従って、パートリーアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、
前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、

前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について触媒核を付与する工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層表面にエッチングレジストを設ける工程、

前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、

前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、

前記エッチングレジストを除去する工程、

前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して露出した前記絶縁基板表面に、ソルダレジストまたはメッキレジストを設ける工程、

前記ソルダレジストまたはメッキレジストが設けられていない領域に無電解めっき層を設ける工程、

を含む。

[0110] 本発明において、サブトラクティブ法とは、銅張積層板上の銅箔の不要部分を、エッチングなどによって、選択的に除去して、導体パターンを形成する方法を指す。

[0111] 従って、サブトラクティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、

前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、

前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、

前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解

めっき層を設ける工程、
前記無電解めっき層の表面に、電解めっき層を設ける工程、
前記電解めっき層または／および前記極薄銅層の表面にエッチングレジストを設ける工程、
前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、
前記極薄銅層および前記無電解めっき層および前記電解めっき層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、
前記エッチングレジストを除去する工程、
を含む。

- [0112] サブトラクティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、
前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、
前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、
前記無電解めっき層の表面にマスクを形成する工程、
マスクが形成されない前記無電解めっき層の表面に電解めっき層を設ける工程、
前記電解めっき層または／および前記極薄銅層の表面にエッチングレジストを設ける工程、
前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、

前記極薄銅層および前記無電解めっき層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、
前記エッチングレジストを除去する工程、
を含む。

[0113] スルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、及びその後のデスミア工程は行わなくてもよい。

[0114] ここで、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例を図面を用いて詳細に説明する。なお、ここでは粗化处理層が形成された極薄銅層を有するキャリア付銅箔を例に説明するが、これに限られず、粗化处理層が形成されていない極薄銅層を有するキャリア付銅箔を用いても同様に下記のプリント配線板の製造方法を行うことができる。

まず、図1-Aに示すように、表面に粗化处理層が形成された極薄銅層を有するキャリア付銅箔（1層目）を準備する。

次に、図1-Bに示すように、極薄銅層の粗化处理層上にレジストを塗布し、露光・現像を行い、レジストを所定の形状にエッチングする。

次に、図1-Cに示すように、回路用のめっきを形成した後、レジストを除去することで、所定の形状の回路めっきを形成する。

次に、図2-Dに示すように、回路めっきを覆うように（回路めっきが埋没するように）極薄銅層上に埋め込み樹脂を設けて樹脂層を積層し、続いて別のキャリア付銅箔（2層目）を極薄銅層側から接着させる。

次に、図2-Eに示すように、2層目のキャリア付銅箔からキャリアを剥がす。

次に、図2-Fに示すように、樹脂層の所定位置にレーザー穴あけを行い、回路めっきを露出させてブラインドビアを形成する。

次に、図3-Gに示すように、ブラインドビアに銅を埋め込みビアフィルを形成する。

次に、図3-Hに示すように、ビアフィル上に、上記図1-B及び図1-Cのようにして回路めっきを形成する。

次に、図３－Ｉに示すように、１層目のキャリア付銅箔からキャリアを剥がす。

次に、図４－Ｊに示すように、フラッシュエッチングにより両表面の極薄銅層を除去し、樹脂層内の回路めっきの表面を露出させる。

次に、図４－Ｋに示すように、樹脂層内の回路めっき上にバンプを形成し、当該はんだ上に銅ピラーを形成する。このようにして本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板を作製する。

[0115] 上記別のキャリア付銅箔（２層目）は、本発明のキャリア付銅箔を用いてもよく、従来のキャリア付銅箔を用いてもよく、さらに通常の銅箔を用いてもよい。また、図３－Ｈに示される２層目の回路上に、さらに回路を１層或いは複数層形成してもよく、それらの回路形成をセミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって行ってもよい。

[0116] 本発明に係るキャリア付銅箔は、極薄銅層表面の色差が以下（１）を満たすように制御されていることが好ましい。本発明において「極薄銅層表面の色差」とは、極薄銅層の表面の色差、又は、粗化处理等の各種表面処理が施されている場合はその表面処理層表面の色差を示す。すなわち、本発明に係るキャリア付銅箔は、極薄銅層または粗化处理層または耐熱層または防錆層またはクロメート処理層またはシランカップリング層の表面の色差が以下（１）を満たすように制御されていることが好ましい。

（１）極薄銅層または粗化处理層または耐熱層または防錆層またはクロメート処理層またはシランカップリング処理層の表面のＪＩＳＺ８７３０に基づく色差 ΔE^*ab が４５以上である。

[0117] ここで、色差 ΔL 、 Δa 、 Δb は、それぞれ色差計で測定され、黒／白／赤／緑／黄／青を加味し、ＪＩＳＺ８７３０に基づく L^*a^*b 表色系を用いて示される総合指標であり、 ΔL ：白黒、 Δa ：赤緑、 Δb ：黄青として表される。また、 ΔE^*ab はこれらの色差を用いて下記式で表される。

[0118]

[数2]

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

[0119] 上述の色差は、極薄銅層形成時の電流密度を高くし、メッキ液中の銅濃度を低くし、メッキ液の線流速を高くすることで調整することができる。

また上述の色差は、極薄銅層の表面に粗化処理を施して粗化処理層を設けることで調整することもできる。粗化処理層を設ける場合には銅およびニッケル、コバルト、タングステン、モリブデンからなる群から選択される一種以上の元素とを含む電界液を用いて、従来よりも電流密度を高く（例えば40～60 A/dm²）し、処理時間を短く（例えば0.1～1.3秒）することで調整することができる。極薄銅層の表面に粗化処理層を設けない場合には、Niの濃度をその他の元素の2倍以上としたメッキ浴を用いて、極薄銅層または耐熱層または防錆層またはクロメート処理層またはシランカップリング処理層の表面にNi合金メッキ（例えばNi-W合金メッキ、Ni-Co-P合金メッキ、Ni-Zn合金めっき）を従来よりも低電流密度（0.1～1.3 A/dm²）で処理時間を長く（20秒～40秒）設定して処理することで達成できる。

[0120] 極薄銅層表面のJIS Z 8730に基づく色差 ΔE^*_{ab} が45以上であると、例えば、キャリア付銅箔の極薄銅層表面に回路を形成する際に、極薄銅層と回路とのコントラストが鮮明となり、その結果、視認性が良好となり回路の位置合わせを精度良く行うことができる。極薄銅層表面のJIS Z 8730に基づく色差 ΔE^*_{ab} は、好ましくは50以上であり、より好ましくは55以上であり、更により好ましくは60以上である。

[0121] 極薄銅層または粗化処理層または耐熱層または防錆層またはクロメート処理層またはシランカップリング層の表面の色差が上記のような制御されている場合には、回路めっきとのコントラストが鮮明となり、視認性が良好となる。従って、上述のようなプリント配線板の例えば図1-Cに示すような製造工程において、回路めっきを精度良く所定の位置に形成することが可能と

なる。また、上述のようなプリント配線板の製造方法によれば、回路めっきが樹脂層に埋め込まれた構成となっているため、例えば図４－Ｊに示すようなフラッシュエッチングによる極薄銅層の除去の際に、回路めっきが樹脂層によって保護され、その形状が保たれ、これにより微細回路の形成が容易となる。また、回路めっきが樹脂層によって保護されるため、耐マイグレーション性が向上し、回路の配線の導通が良好に抑制される。このため、微細回路の形成が容易となる。また、図４－Ｊ及び図４－Ｋに示すようにフラッシュエッチングによって極薄銅層を除去したとき、回路めっきの露出面が樹脂層から凹んだ形状となるため、当該回路めっき上にバンプが、さらにその上に銅ピラーがそれぞれ形成しやすくなり、製造効率が向上する。

[0122] なお、埋め込み樹脂（レジン）には公知の樹脂、プリプレグを用いることができる。例えば、ＢＴ（ビスマレイミドトリアジン）レジンやＢＴレジンを含浸させたガラス布であるプリプレグ、味の素ファインテクノ株式会社製ＡＢＦフィルムやＡＢＦを用いることができる。また、前記埋め込み樹脂（レジン）には本明細書に記載の樹脂層および／または樹脂および／またはプリプレグを使用することができる。

[0123] また、前記一層目に用いられるキャリア付銅箔は、当該キャリア付銅箔のキャリアの表面に基板または樹脂層を有してもよい。当該基板または樹脂層を有することで一層目に用いられるキャリア付銅箔は支持され、しわが入りにくくなるため、生産性が向上するという利点がある。なお、前記基板または樹脂層には、前記一層目に用いられるキャリア付銅箔を支持する効果するものであれば、全ての基板または樹脂層を用いることが出来る。例えば前記基板または樹脂層として本願明細書に記載のキャリア、プリプレグ、樹脂層や公知のキャリア、プリプレグ、樹脂層、金属板、金属箔、無機化合物の板、無機化合物の箔、有機化合物の板、有機化合物の箔を用いることができる。

実施例

[0124] 以下に、本発明の実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発

明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

[0125] 1. キャリア付銅箔の製造

<No. 1>

銅箔キャリアとして、厚さ $35\mu\text{m}$ の長尺の電解銅箔（JX日鉱日石金属社製JTC）を用意した。この銅箔のシャイニー面に対して、以下の条件でロール・トウ・ロール型の連続めっきラインで電気めっきすることにより $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の付着量のNi層を形成した。

[0126] ・Ni層（下地めっき）（ニッケル単独めっき）

硫酸ニッケル： $270\sim 280\text{g}/\text{L}$

塩化ニッケル： $35\sim 45\text{g}/\text{L}$

酢酸ニッケル： $10\sim 20\text{g}/\text{L}$

クエン酸三ナトリウム： $15\sim 25\text{g}/\text{L}$

光沢剤：サッカリン、ブチンジオール等

ドデシル硫酸ナトリウム： $55\sim 75\text{ppm}$

pH： $4\sim 6$

浴温： $55\sim 65^\circ\text{C}$

電流密度： $1\sim 6\text{A}/\text{dm}^2$

[0127] 水洗及び酸洗後、引き続き、ロール・トウ・ロール型の連続めっきライン上で、Ni層の上に $11\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の付着量のCr層を以下の条件で電解クロメート処理することにより付着させた。

・電解クロメート処理（純クロメート処理（他の金属を伴わないクロメート処理））

液組成：重クロム酸カリウム $1\sim 10\text{g}/\text{L}$ 、亜鉛 $0\text{g}/\text{L}$

pH： $7\sim 10$

液温： $40\sim 60^\circ\text{C}$

電流密度： $0.1\sim 2.6\text{A}/\text{dm}^2$

クーロン量： $0.5\sim 30\text{As}/\text{dm}^2$

[0128] 引き続き、ロール・トウ・ロール型の連続めっきライン上で、Cr層の上

に厚み $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の極薄銅層を以下の条件で電気めっきすることにより形成し、キャリア付銅箔を製造した。

・極薄銅層

銅濃度： $30 \sim 120 \text{ g/L}$

H_2SO_4 濃度： $20 \sim 120 \text{ g/L}$

電解液温度： $20 \sim 80^\circ\text{C}$

電流密度： $10 \sim 100 \text{ A/dm}^2$

[0129] <No. 2>

銅箔キャリアとして、厚さ $35 \mu\text{m}$ の長尺の電解銅箔（JX日鉱日石金属社製JTC）を用意した。この銅箔のシャイニー面に対して、以下の条件でロール・トゥ・ロール型の連続めっきラインで電気めっきすることにより $100 \mu\text{g/dm}^2$ の付着量のNi層を形成した。この際、Ni層形成時に、Niめっき液中に硫酸亜鉛（ ZnSO_4 ）の形態の亜鉛を添加することでNi層中にZnを混入した。

[0130] ・Ni層（下地めっき）（ニッケル亜鉛合金めっき）

硫酸ニッケル： $270 \sim 280 \text{ g/L}$

塩化ニッケル： $35 \sim 45 \text{ g/L}$

酢酸ニッケル： $10 \sim 20 \text{ g/L}$

硫酸亜鉛： $0.05 \sim 50 \text{ g/L}$

クエン酸三ナトリウム： $15 \sim 25 \text{ g/L}$

光沢剤：サッカリン、ブチンジオール等

ドデシル硫酸ナトリウム： $55 \sim 75 \text{ ppm}$

pH： $4 \sim 6$

浴温： $55 \sim 65^\circ\text{C}$

電流密度： $1 \sim 6 \text{ A/dm}^2$

[0131] 水洗及び酸洗後、引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、Ni層の上に $11 \mu\text{g/dm}^2$ の付着量のCr層を以下の条件で電解クロメート処理することにより付着させた。この際、Cr層形成時に、クロメ

ート処理液中に硫酸亜鉛 ($ZnSO_4$) の形態の亜鉛を添加することでCr層中にZnを混入した。

・電解クロメート処理 (亜鉛クロメート処理)

液組成：重クロム酸カリウム $1 \sim 10 \text{ g/L}$ 、亜鉛 $0.05 \sim 10 \text{ g/L}$

pH： $7 \sim 10$

液温： $40 \sim 60^\circ\text{C}$

電流密度： $0.1 \sim 2.6 \text{ A/dm}^2$

クーロン量： $0.5 \sim 30 \text{ As/dm}^2$

[0132] 引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、Cr層の上に厚み $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の極薄銅層を以下の条件で電気めっきすることにより形成し、キャリア付銅箔を製造した。

・極薄銅層

銅濃度： $30 \sim 120 \text{ g/L}$

H_2SO_4 濃度： $20 \sim 120 \text{ g/L}$

電解液温度： $20 \sim 80^\circ\text{C}$

電流密度： $10 \sim 100 \text{ A/dm}^2$

[0133] <No. 3~43>

No. 1 に対して、ライン速度を調整することによりNi付着量及びCr付着量を表1に記載の通り種々変更させた。なお、Ni付着量が $1000 \mu\text{g/dm}^2$ 以上の場合、Ni層 (下地めっき) の電流密度を $7 \sim 11 \text{ A/dm}^2$ とした。また、Ni層形成時又はクロメート処理時に、Niめっき液又はクロメート処理液中に硫酸亜鉛 ($ZnSO_4$) の形態の亜鉛を添加し、亜鉛濃度： $0.05 \sim 50 \text{ g/L}$ の範囲で調整することにより、中間層のZn付着量を表1に記載の通り変化させた。但し、比較例15及び16は、亜鉛濃度をそれぞれ 10 g/L 及び 15 g/L とした。表中、下地めっきのところに「Ni」と表記されているのは、ニッケル単独めっきを行ったことを意味し、「Ni-Zn」と表記されているのは、ニッケル亜鉛合金めっきを行ったことを意味する。また、表中、クロメート処理のところに「Cr」と表記され

ているのは、他の金属を伴わないクロメート処理を行ったことを意味し、「Zn-Cr」と表記されているのは、亜鉛クロメート処理を行ったことを意味する。このようにして、No. 3～43のキャリア付銅箔を作製した。Ni付着量又はCr付着量が0の例はNiめっき又は電解クロメート処理を実施しなかったということである。なお、ニッケル亜鉛合金メッキ液またはクロメート処理液中の亜鉛濃度を高くすることで、Znの付着量を多くすることができる。また、クロメート処理液中のクロム濃度を高くすることで、Crの付着量を高くすることができる。

[0134] <No. 44～53>

No. 3～43と同様にNi付着量及びCr付着量を種々変化させた他、更に下地めっき及びクロメート処理を表1に記載の態様に変更した。具体的な条件は以下である。

[0135] ・「Ni-Co」（ニッケルコバルト合金めっき）

上記ニッケル単独めっきの形成条件において、ニッケルめっき液中に硫酸コバルトの形態のコバルトを添加し、コバルト濃度：0.1～10 g/Lの範囲で調整してニッケルコバルト合金めっきを形成した。

[0136] ・「Ni-Mo」（ニッケルモリブデン合金めっき）

上記ニッケル単独めっきの形成条件において、ニッケルめっき液中にモリブデン酸ナトリウムの形態のモリブデンを添加し、モリブデン濃度：0.1～10 g/Lの範囲で調整してニッケルモリブデン合金めっきを形成した。

[0137] ・「Ni-W」（ニッケルタングステン合金めっき）

上記のニッケル単独めっきの形成条件において、ニッケルめっき液中にタングステン酸ナトリウム形態のタングステンを添加し、タングステン濃度：0.1～10 g/Lの範囲で調整してニッケルタングステン合金めっきを形成した。

[0138] ・「Ni-Sn」（ニッケルスズ合金めっき）

上記のニッケル単独めっきの形成条件において、ニッケルめっき液中にスズ酸ナトリウムの形態のスズを添加し、スズ濃度：0.1～10 g/Lの範

囲で調整してニッケルスズ合金めっきを形成した。

[0139] ・「Ni-Zn-Co」（ニッケル亜鉛コバルト合金めっき）

上記のニッケル亜鉛合金めっきの形成条件において、ニッケル亜鉛合金めっき液中に硫酸コバルトの形態のコバルトを添加し、コバルト濃度：0.1～10 g/Lの範囲で調整してニッケル亜鉛コバルト合金めっきを形成した。

[0140] ・「Ni-Zn-Sn」（ニッケル亜鉛スズ合金めっき）

上記のニッケル亜鉛合金めっきの形成条件において、ニッケル亜鉛合金めっき液中にスズ酸ナトリウムの形態のスズを添加し、スズ濃度：0.1～10 g/Lの範囲で調整してニッケル亜鉛スズ合金めっきを形成した。

[0141] ・「Ni-P」（ニッケルリン合金めっき）

（液組成）Ni：30～70 g/L、P：0.2～1.2 g/L

（pH）1.5～2.5

（液温）30～40℃

（電流密度）1.0～10.0 A/dm²

[0142] ・「Co-Cr」（コバルトクロメート処理）

上記の純クロメート処理の条件において、純クロメート処理液中に硫酸コバルトの形態のコバルトを添加し、コバルト濃度：0.05～10 g/Lの範囲で調整してクロメート処理を行い、クロメート処理層を形成した。

[0143] 2. キャリア付銅箔の特性評価

上記のようにして得られたキャリア付銅箔について、以下の方法で特性評価を実施した。結果を表1に示す。

<中間層のNi、Zn、Crの付着量>

Ni（ニッケル）、Zn（亜鉛）およびCr（クロム）の付着量は、先述した方法に従い、SII社製のICP発光分光分析装置（型式：SPS3100）及びVARIAN社製の原子吸光分光光度計（型式：AA240FS）を用いて分析した。

<ピンホール>

民生用の写真用バックライトを光源にして、目視でピンホール数を測定した。評価は以下の基準により行った。

×：ピンホール 10,000 個 / dm^2 超

△：ピンホール 5,000 個 / dm^2 以上 ~ 10,000 個 / dm^2 以下

○：ピンホール 100 個 / dm^2 以上 ~ 5,000 個 / dm^2 未満

◎：ピンホール 20 個 / dm^2 以上 ~ 100 個 / dm^2 未満

◎◎：ピンホール 20 個 / dm^2 未満

< 剥離強度 (BT プレス後) >

キャリア付銅箔の極薄銅層側を BT 基板と貼り合わせて温度 195℃ で 2 時間プレスした後、キャリア付銅箔のキャリア側を 50 mm / 分の剥離速度、引き剥がし角度は 90° で JIS C 6471 に準拠して剥離することによって剥離強度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0144] No. 1 は、中間層に Zn を含有していないケースである。Ni 及び Cr の付着量が適切であったことから、実用可能な程度のピンホールの頻度及び剥離強度が得られた。しかしながら、Ni 及び Cr の付着量は No. 1 と同程度として、中間層に Zn を適量添加した No. 2 は、ピンホール数が更に減少し、剥離強度が上昇した。剥離強度は 0.5 ~ 120 g / cm の範囲が適切であり、0.5 ~ 80 g / cm がより適切な範囲であり、2 ~ 50 g / cm が更により適切な範囲であり、5 ~ 50 g / cm が更により適切な範囲であり、10 ~ 40 g / cm が更により適切な範囲であり、26 ~ 35 g / cm が更により適切な範囲である。なお、剥離強度が低くてよい場合には、剥離強度は 5 ~ 25 g / cm としてもよく、10 ~ 15 g / cm としてもよい。

[0145] その他の発明例においても、Ni 及び Cr の付着量が同等である例と比較することにより、ピンホールの頻度及び剥離強度の改善が図られていることが分かる。一方、No. 15 及び 16 は Zn 付着量が多すぎたことで、剥離強度が高すぎた。No. 29 ~ 33 は、Ni 層又は Cr 層を形成しなかったことから、Ni 付着量に関わらず剥離不可となった。No. 36 ~ 37 は N

i の付着量が少なすぎたことで、密着力が過剰となり、ピンホールの発生も多くなった。No. 38~41はNi付着量が高く、発明例ほどの剥離強度は得られなかった。また、Ni付着量が多いため、コスト的に不利になる。

[0146] [表1-1]

No.	区分	極薄銅 層厚み (μm)	Ni付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Cr付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Zn付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	下地めっき	クロメート 処理	(Zn/Cr)	ピンホール	剥離強度(プレス後) (g/cm)
1	発明例	3	100	11	0	Ni	Cr	0.00	△	130
2	発明例	3	100	11	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.91	○	140
3	発明例	3	200	11	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.91	○	80
4	発明例	3	400	11	0	Ni	Cr	0.00	◎	21
5	発明例	3	400	11	1	Ni-Zn	Cr	0.09	◎◎	25
6	発明例	3	400	11	3	Ni-Zn	Cr	0.27	◎◎	26
7	発明例	4	400	11	5	Ni-Zn	Cr	0.45	◎◎	28
8	発明例	3	400	11	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.91	◎◎	33
9	発明例	5	400	11	10	Ni	Zn-Cr	0.91	◎◎	34
10	発明例	3	400	11	20	Ni-Zn	Cr	1.82	◎	49
11	発明例	3	400	11	30	Ni-Zn	Zn-Cr	2.73	◎	65
12	発明例	2	400	11	50	Ni-Zn	Cr	4.55	○	190
13	発明例	10	400	11	50	Ni-Zn	Zn-Cr	4.55	○	190
14	発明例	3	400	10	70	Ni-Zn	Cr	7.00	○	210
15	比較例	3	400	11	80	Ni-Zn	Cr	7.27	×	220
16	比較例	3	400	11	120	Ni-Zn	Zn-Cr	10.91	×	310
17	発明例	3	900	11	0	Ni	Cr	0.00	◎	12
18	発明例	3	900	11	10	Ni-Zn	Cr	0.91	◎◎	30
18	発明例	3	800	5	10	Ni-Zn	Cr	2.00	◎◎	35
19	発明例	3	400	25	0	Ni	Cr	0.00	◎	10
20	発明例	3	400	25	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.40	◎◎	14
21	発明例	3	900	25	0	Ni	Cr	0.00	◎	8
22	発明例	3	900	25	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.40	◎◎	10
23	発明例	3	400	35	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.29	◎	6
24	発明例	3	900	35	10	Ni	Zn-Cr	0.29	◎	5
25	発明例	3	990	35	10	Ni	Zn-Cr	0.29	◎	4
29	比較例	3	0	25	10	-	Zn-Cr	0.40	-	剥離不可(密着)
30	比較例	3	4,000	0	10	Ni-Zn	-	-	-	剥離不可(密着)

[0147]

[表1-2]

No.	区分	極薄銅 層厚み (μm)	Ni付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Cr付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Zn付着量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	下地めっき	クロメート 処理	(Zn/Cr)	ピンホール	剥離強度(プレス後) (g/cm)
31	比較例	3	9,000	0	10	Ni-Zn	-	-	-	剥離不可(密着)
32	比較例	3	40,000	0	10	Ni-Zn	-	-	-	剥離不可(密着)
33	比較例	3	90,000	0	50	Ni-Zn	-	-	-	剥離不可(密着)
34	比較例	3	90,000	25	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.40	×	密着力不足でライン中で剥離
35	比較例	3	90,000	35	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.29	×	密着力不足でライン中で剥離
36	比較例	3	80	11	0	Ni	Cr	0.00	×	160
37	比較例	3	80	11	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.91	×	200
38	参考例	3	1,000	11	0	Ni	Cr	0.00	○	10
39	参考例	3	1,000	11	10	Ni-Zn	Zn-Cr	0.91	◎	25
40	参考例	3	4,000	11	0	Ni	Cr	0.00	○	0.7
41	参考例	3	4,000	11	1	Ni-Zn	Cr	0.09	◎	1
42	発明例	1	400	11	30	Ni-Zn	Zn-Cr	2.73	○	60
43	発明例	3	900	60	20	Ni-Zn	Cr	0.33	○	3
44	発明例	3	400	11	0	Ni-Co	Cr	0.00	◎	20
45	発明例	3	400	11	1	Ni-Zn-Co	Cr	0.09	◎◎	24
46	発明例	3	900	11	0	Ni-Mo	Cr	0.00	◎	11
47	発明例	3	900	11	10	Ni-Zn-Sn	Cr	0.91	◎◎	30
48	発明例	3	400	11	0	Ni-W	Cr	0.00	◎	20
49	発明例	3	400	11	0	Ni-Sn	Cr	0.00	◎	21
50	発明例	3	900	35	10	Ni-Co	Zn-Cr	0.29	◎	4
51	発明例	3	900	11	0	Ni	Co-Cr	0.00	◎	12
52	発明例	3	400	11	0	Ni-P	Cr	0.00	◎	20

請求の範囲

- [請求項1] 銅箔キャリア、中間層、極薄銅層をこの順に有するキャリア付銅箔であって、中間層は銅箔キャリア側から順にNi層、Cr層を有し、中間層におけるNiの付着量は $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、中間層におけるCrの付着量は $5\sim 100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるキャリア付銅箔。
- [請求項2] 銅箔キャリア、中間層、極薄銅層をこの順に有するキャリア付銅箔であって、中間層は銅箔キャリア側から順にNi層、Cr層を有し、中間層におけるNiの付着量は $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、中間層におけるCrの付着量は $5\sim 100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、中間層には更に $1\sim 70\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の付着量でZnが存在するキャリア付銅箔。
- [請求項3] Niの付着量が $200\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、Crの付着量が $20\sim 40\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である請求項1又は2に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項4] 中間層に存在するCrに対するZnの質量比の値が $0.01\sim 5$ の範囲である請求項1～3の何れか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項5] Crは電解クロメートによって付着している請求項1～4の何れか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項6] 前記極薄銅層表面に粗化处理層を有する請求項1～5の何れか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項7] 前記粗化处理層が、銅、ニッケル、コバルト、リン、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか1種以上を含む合金からなる層である請求項6に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項8] 前記粗化处理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する請求項6又は7に記載のキャリア付銅箔。

- [請求項9] 前記極薄銅層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する請求項1～5の何れか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項10] 前記極薄銅層上に樹脂層を備える請求項1～5の何れか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項11] 前記粗化处理層上に樹脂層を備える請求項6又は7に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項12] 前記耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層の上に樹脂層を備える請求項8又は9に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項13] 前記樹脂層が誘電体を含む請求項10～12の何れか一項に記載のキャリア付銅箔。
- [請求項14] 請求項1～13の何れか一項に記載のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント配線板。
- [請求項15] 請求項1～13の何れか一項に記載のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント回路板。
- [請求項16] 請求項1～13の何れか一項に記載のキャリア付銅箔を用いて製造した銅張積層板。
- [請求項17] 請求項1～13の何れか一項に記載のキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、
その後、セミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含むプリント配線板の製造方法。
- [請求項18] 請求項1～13の何れか一項に記載のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面に回路を形成する工程、

前記回路が埋没するように前記キャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面に樹脂層を形成する工程、

前記樹脂層上に回路を形成する工程、

前記樹脂層上に回路を形成した後に、前記キャリアを剥離させる工程、及び、

前記キャリアを剥離させた後に、前記極薄銅層を除去することで、前記極薄銅層側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程

を含むプリント配線板の製造方法。

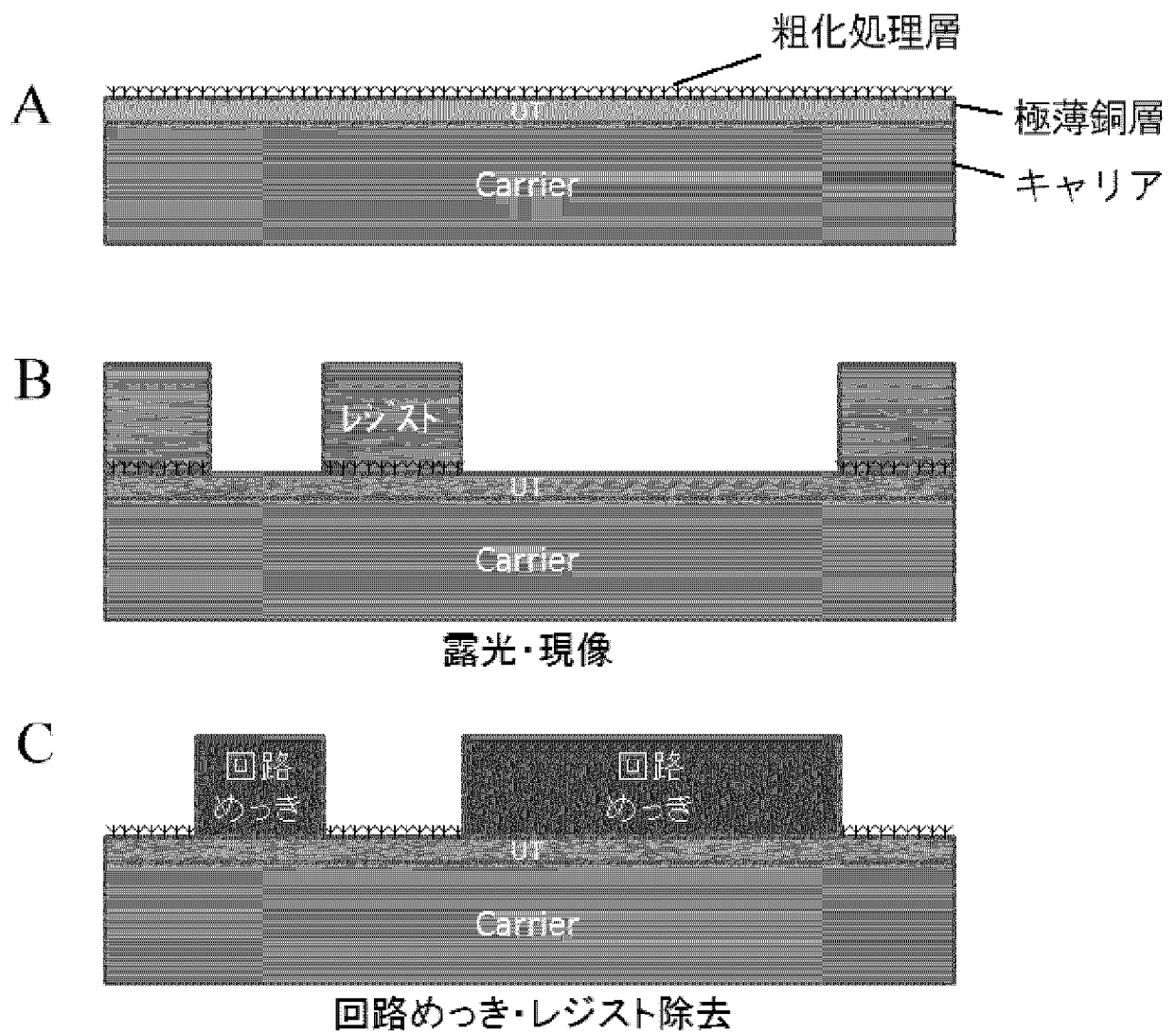
[請求項19] 前記樹脂層上に回路を形成する工程が、前記樹脂層上に別のキャリア付銅箔を極薄銅層側から貼り合わせ、前記樹脂層に貼り合わせたキャリア付銅箔を用いて前記回路を形成する工程である請求項18に記載のプリント配線板の製造方法。

[請求項20] 前記樹脂層上に貼り合わせる別のキャリア付銅箔が、請求項1～13の何れか一項に記載のキャリア付銅箔である請求項19に記載のプリント配線板の製造方法。

[請求項21] 前記樹脂層上に回路を形成する工程が、セミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって行われる請求項18～20の何れか一項に記載のプリント配線板の製造方法。

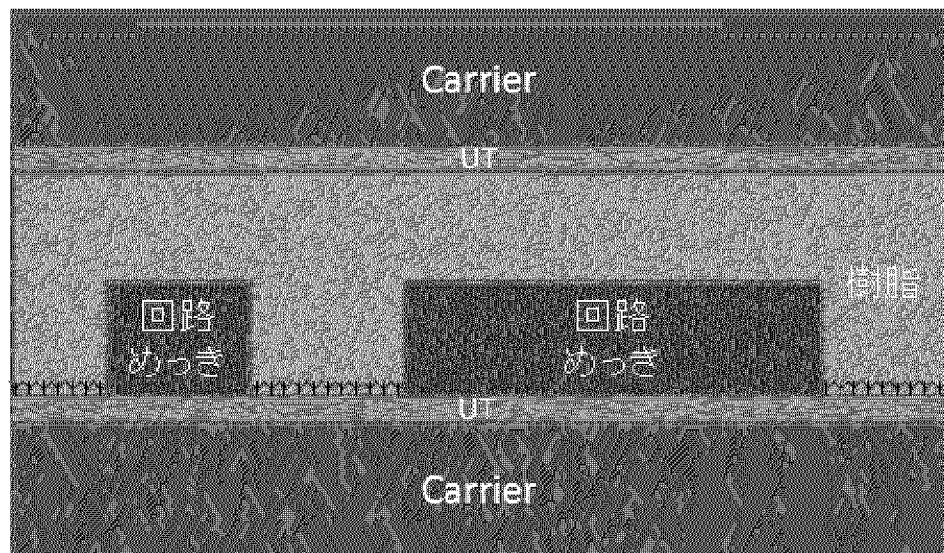
[請求項22] 前記表面に回路を形成するキャリア付銅箔が、当該キャリア付銅箔の銅箔キャリアの表面に基板または樹脂層を有する請求項18～21の何れか一項に記載のプリント配線板の製造方法。

[図1]



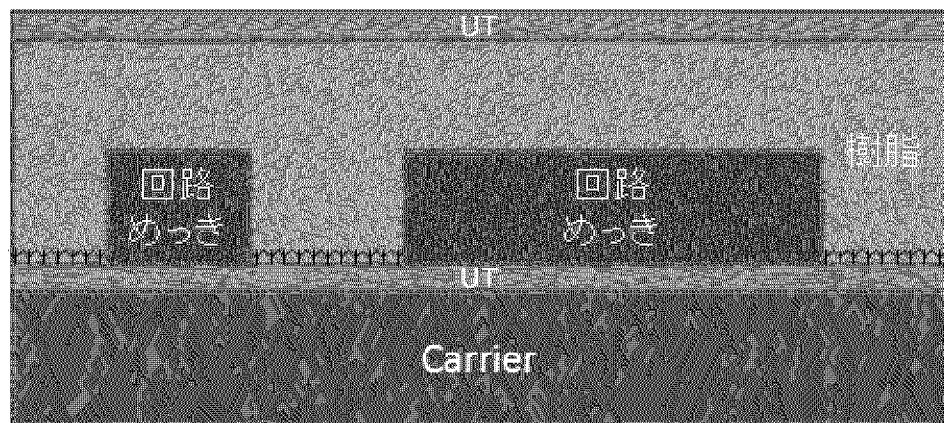
[図2]

D



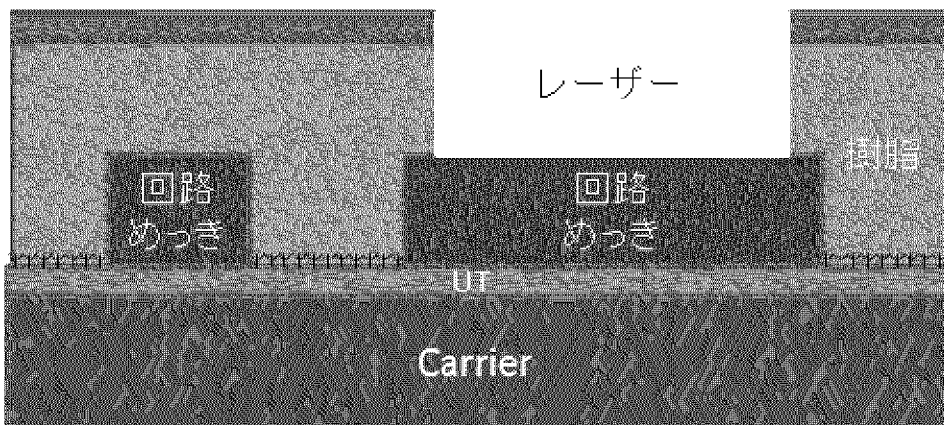
樹脂及びキャリア付銅箔積層

E



2層目キャリア箔リリース

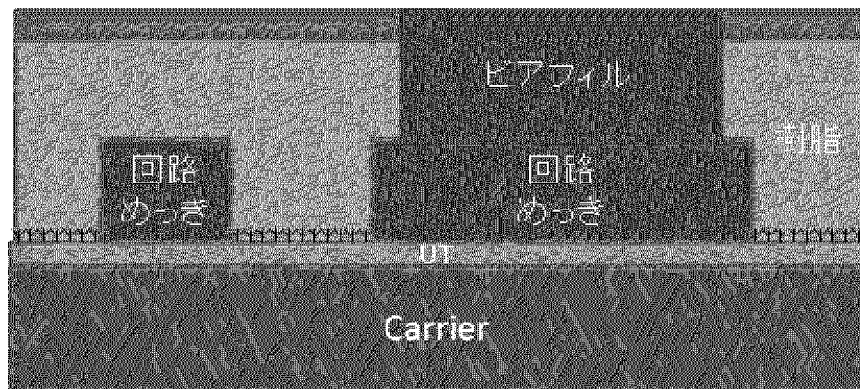
F



レーザー穴あけ

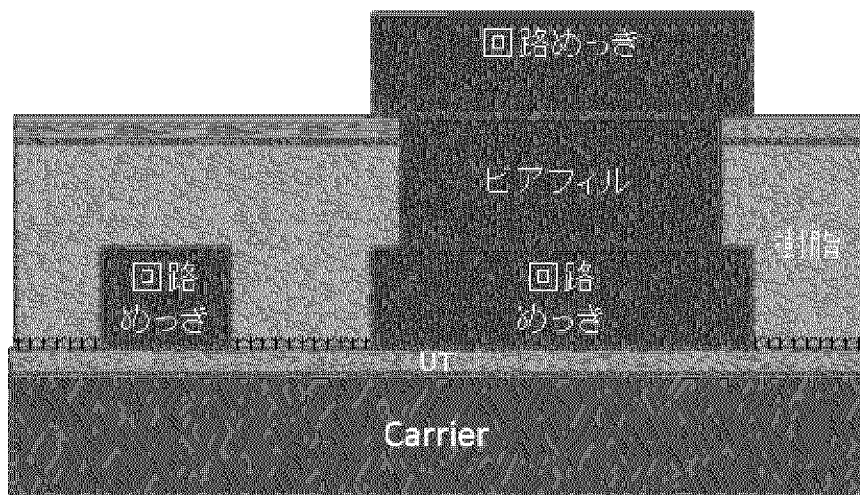
[図3]

G



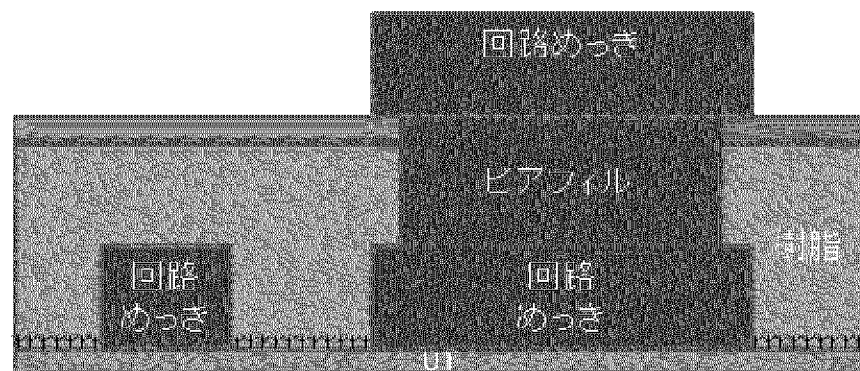
ビアフィル

H



2層目回路めっき

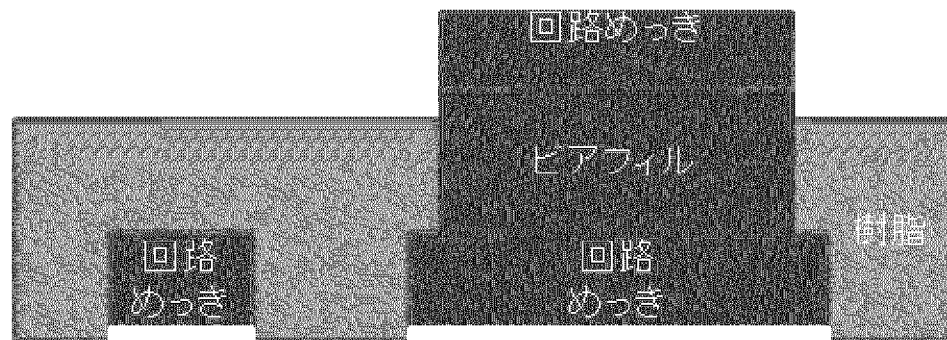
I



1層目キャリア箔リリース

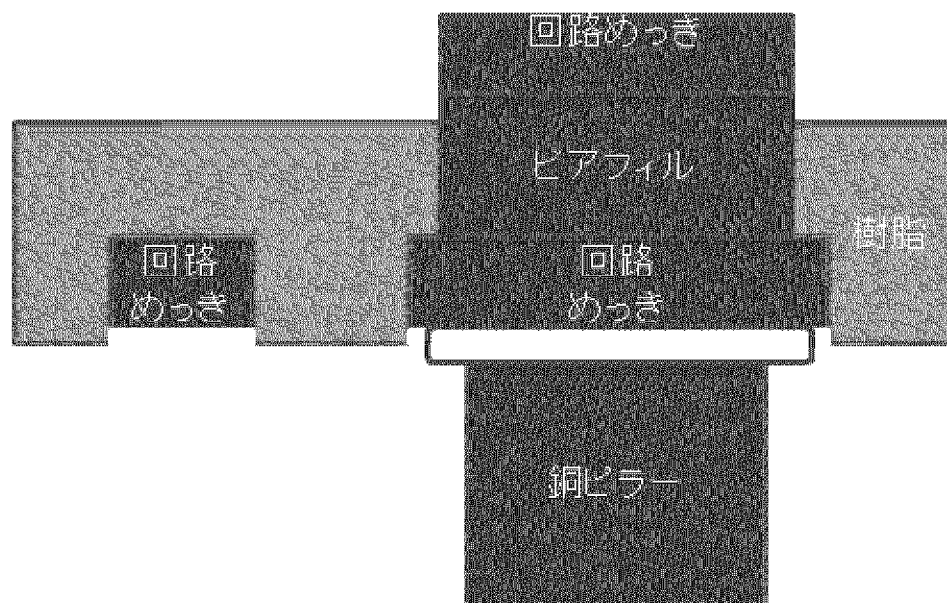
[図4]

J



フラッシュエッチング

K



バンプ&銅ピラー形成

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/01(2006.01)i, H05K1/09(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)

B32B15/01, H05K1/09

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2007-186782 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), entire text; all drawings & US 2007/0141381 A1 & EP 1802183 A2 & CN 1984526 A	1-22
A	JP 2011-166018 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-22

☒ 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 December, 2013 (10.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082282

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 2010-6071 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-22
A	JP 2007-7937 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 18 January 2007 (18.01.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-22
A	WO 2002/024444 A1 (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 28 March 2002 (28.03.2002), entire text; all drawings & US 2004/0038049 A1 & EP 1331088 A1 & CN 1466517 A	1-22
A	WO 2011/001552 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; all drawings & CN 102124823 A & KR 10-2011-0063804 A & TW 201114588 A	1-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/01(2006.01)i, H05K1/09(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. B32B15/01, H05K1/09

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2007-186782 A（古河サーキットフォイル株式会社）2007.07.26, 全文, 全図 & US 2007/0141381 A1 & EP 1802183 A2 & CN 1984526 A	1 - 22
A	JP 2011-166018 A（J X日鉱日石金属株式会社）2011.08.25, 全文, 全図（ファミリーなし）	1 - 22
A	JP 2010-6071 A（古河電気工業株式会社）2010.01.14, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1 - 22

☒ 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

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

中田 誠二郎

3 S

9 2 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1

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 2007-7937 A (古河サーキットフォイル株式会社) 2007. 01. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 22
A	WO 2002/024444 A1 (古河サーキットフォイル株式会社) 2002. 03. 28, 全文, 全図 & US 2004/0038049 A1 & EP 1331088 A1 & CN 1466517 A	1 - 22
A	WO 2011/001552 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2011. 01. 06, 全文, 全図 & CN 102124823 A & KR 10-2011-0063804 A & TW 201114588 A	1 - 22