

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年11月29日 (29.11.2007)

PCT

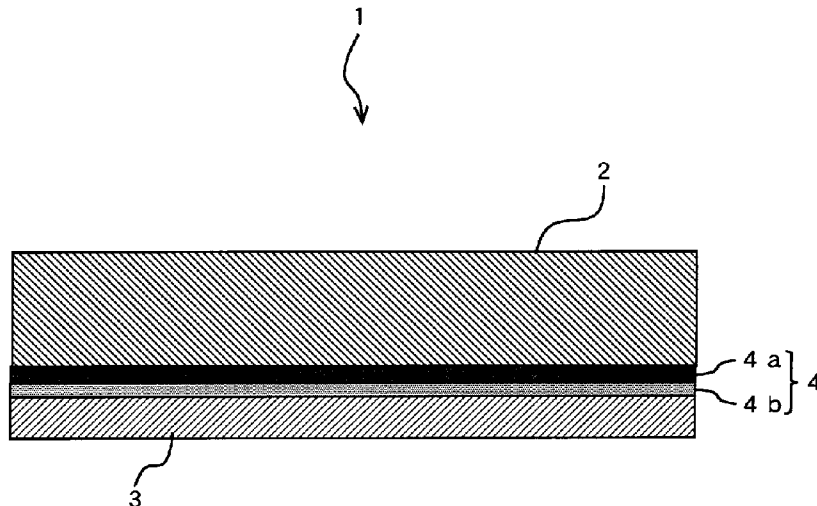
(10) 国際公開番号
WO 2007/135972 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *C25D 1/20* (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) *C25D 7/06* (2006.01)
C25D 1/04 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060191
- (22) 国際出願日: 2007年5月18日 (18.05.2007)
- (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2006-140669 2006年5月19日 (19.05.2006) JP
 特願2007-067657 2007年3月15日 (15.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 永谷 誠治 (NAGATANI, Seiji) [JP/JP]; 〒3620013 埼玉県上尾市上尾村鎌倉橋656-2 三井金属鉱業株式会社 銅箔事業本部内 Saitama (JP). 渡辺 弘 (WATANABE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3620013 埼玉県上尾市上尾村鎌倉橋656-2 三井金属鉱業株式会社 銅箔事業本部内 Saitama (JP). 泉田 一史 (IZUMIDA, Kazufumi) [JP/JP]; 〒3620013 埼玉県上尾市上尾村鎌倉橋656-2 三井金属鉱業株式会社 銅箔事業本部内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 吉村 勝博 (YOSHIMURA, Katsuhiro); 〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町2丁目5-4 大宮Fビル 吉村国際特許事務所 Saitama (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

[続葉有]

(54) Title: COPPER FOIL PROVIDED WITH CARRIER SHEET, METHOD FOR FABRICATING COPPER FOIL PROVIDED WITH CARRIER SHEET, SURFACE-TREATED COPPER FOIL PROVIDED WITH CARRIER SHEET, AND COPPER-CLAD LAMINATE USING THE SURFACE-TREATED COPPER FOIL PROVIDED WITH CARRIER SHEET

(54) 発明の名称: キャリアシート付銅箔、キャリアシート付銅箔の製造方法、キャリアシート付表面処理銅箔及びそのキャリアシート付表面処理銅箔を用いた銅張積層板



(57) Abstract: There is provided a copper foil provided with a carrier sheet, in which the carrier and the copper layer can be peeled from each other even when it is used for the fabrication of a printed circuit board in which press work is performed at a temperature of 300 °C or more. The copper foil has a bonding interface layer formed on the surface of the carrier sheet and a copper layer formed on the bonding interface layer. The carrier sheet is capable of being physically peeled off, and the bonding interface layer is composed of a metal layer and a carbon layer. In addition, the bonding interface layer preferably comprises the metal layer having a thickness of 1 nm to 50 nm and the carbon layer having a thickness of 1 nm to 20 nm.

(57) 要約: 300℃以上の温度でのプレス加工するプリント配線基板の製造に用いても、キャリアと銅箔層との引き剥がし可能なキャリアシート付銅箔の提供を目的とする。この目的を達成するため、キ

[続葉有]

WO 2007/135972 A1



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

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

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し、当該キャリアシートが物理的に引き剥がし可能なキャリアシート付銅箔であって、当該接合界面層は、金属層と炭素層とからなることを特徴とするキャリアシート付銅箔を採用する。そして、前記接合界面層は、厚さ1nm～50nmの金属層と、厚さ1nm～20nmの炭素層とで構成されたものとするのが好ましい。

明 細 書

キャリアシート付銅箔、キャリアシート付銅箔の製造方法、キャリアシート付表面処理銅箔及びそのキャリアシート付表面処理銅箔を用いた銅張積層板

技術分野

[0001] 本件発明は、キャリアシート付銅箔、当該キャリアシート付銅箔の製造方法、当該キャリアシート付銅箔に表面処理を施したキャリアシート付表面処理銅箔、当該キャリアシート付表面処理銅箔を用いた銅張積層板に関する。これらは全てプリント配線板の製造材料として好適なものである。

背景技術

[0002] 従来から、特許文献1を初め多くの文献に開示されているような電解銅箔、特許文献2に開示されているような圧延銅箔が銅張積層板の製造に用いられ、この銅張積層板に形成される銅層をエッチング加工することにより、プリント配線板が製造されてきた。

[0003] ここで言う銅張積層板の製造は、リジッドタイプの銅張積層板を製造する場合とフレキシブルタイプの銅張積層板を製造する場合とで異なる。リジッドタイプの銅張積層板を製造する場合には、銅箔と、Bステージに半硬化させた樹脂含浸基材(プリプレグ)と、その他スペーサーとなる鏡板との組み合わせを多段に積み重ねたブックを熱板で挟みこみ、高温雰囲気下で高圧をかけて樹脂含浸基材の樹脂を硬化させると同時に銅箔と圧着する方法を採用するのが一般的である(以下、この工程を「プレス加工」と称する場合がある)。フレキシブルタイプの銅張積層板を製造する場合には、銅箔とポリイミド等の有機系高分子絶縁層構成材料等とを熱間プレス、ロールラミネートにより張り合わせるか、キャストイング法等によりポリアミック樹脂成分を銅箔に塗布して加熱してポリイミド樹脂層を形成する等の方法を採用するのが一般的である。

[0004] 一方、近年の小型軽量化の図られた電子機器等に搭載するプリント配線板は、部品実装密度を向上させ狭小領域に配置されるため、ファインピッチ回路を形成することが求められてきた。この要求に応えるべく、当業者間では、より薄い銅箔を使用することが行われてきた。ところが、薄い銅箔を使用するほど銅箔のハンドリングが困難と

なり、シワ等の欠陥が発生しやすくなる。銅箔にシワが存在すると、プレス成型時に銅箔のシワ発生部でクラックが生じ、流動化したプリプレグの構成樹脂が染み出し、銅張積層板の表面を汚染したり、表面の平坦度を損ねることになる。これら銅張積層板の表面欠陥は、その後のプリント配線板製造工程において形成される配線回路のショートや断線等を起こす原因となる。そして、フレキシブルタイプの銅張積層板を製造する場合のロールラミネート、キャスト法等のプレス加工とは異なる方法を用いた場合でも銅箔に存在したシワは、銅張積層板の状態になった以降も、その表面に凹凸として残留し、同様の問題を起こす。

[0005] これらのことから、キャリア箔付電解銅箔が用いられてきた。キャリア箔付電解銅箔は、一般にピーラブルタイプとエッチャブルタイプに大別することが可能である。違いを一言で言えば、ピーラブルタイプは銅張積層板とした後にキャリア箔を物理的に引き剥がして除去するものであり、エッチャブルタイプは銅張積層板とした後にキャリア箔をエッチングにて除去するものである。そして、近年では、エッチングプロセスが不要で製造コストの上昇を招かないピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔に対する要求が顕著となってきた。特許文献3、特許文献4等にピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔が開示されている。

[0006] このピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔層と銅箔層との間に、剥離層を設けた層構成を備える。そして、プレス加工の熱履歴を受けた以降も、キャリア箔を20gf/cm $\sim$ 100gf/cmの引き剥がし強さで剥離可能な特性が求められる。そして、この引き剥がし強さは、プレス加工の温度が高温になるほど、大きな値となる。ところが、300℃を超えるプレス加工温度が採用される液晶ポリマ基材、フッ素樹脂基材又はキャスト法によるポリイミド樹脂層の形成でも300℃を超える温度での加熱を受ける。係る場合、キャリア箔層と銅箔層との間の剥離層が耐熱性に乏しい場合、キャリア箔層と銅箔層との間、キャリア箔層／剥離層／銅箔層の3層の間での相互拡散が起き、キャリア箔の一部がちぎれて銅箔層の表面に残留したり、キャリア箔層と銅箔層とが引き剥がせないという現象が生じる。

[0007] 高温プレス加工した後も、キャリア箔の容易な引き剥がしが可能なキャリア箔付銅箔に関する技術として、特許文献3には金属酸化物が高温でも安定な化合物であり、

一般的に固いが脆いという性質を利用し、金属酸化物層を単独で用いてキャリア層と銅箔層との接合界面に用いるという技術が開示されている。

[0008] そこで、特許文献4では、キャリア箔の表面に、剥離層と、拡散防止層と、電気銅めっき層とをこの順序に積層してなり、該電気銅めっきの表面が粗面化されていることを特徴とするキャリア付き極薄銅箔を開示している。ここで言う剥離層は、無機系の剥離層であり、クロム層またはクロム水和酸化物層であることが好ましい。そして、該剥離層の上に形成する拡散防止層は、キャリア付き極薄銅箔を樹脂基材に載せ、プレス積層するときに、該剥離層の拡散を防ぐ層であり、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、銅、アルミニウム及びリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素からなり、単一金属の層でもよく、2種以上の金属の合金層または1種以上の金属酸化物の層でもよいとしている。これはプレス加工したときのキャリア箔の引き剥がし強さの安定性と、レーザー穴明け加工性能とを両立させることを目的としている。

[0009] そして、特許文献5には、キャリア箔／有機系剤により構成した接合界面層／銅箔層の順序に積層したキャリア箔付極薄銅箔を開示している。この特許文献4に開示の接合界面は、有機剤で構成されているため、200℃以下のプレス加工では、特許文献3に開示のキャリア箔付電解銅箔以上のキャリア箔の引き剥がし強さの安定性を見せる。ところが、200℃を超える温度でのプレス加工が行われると、キャリア箔層と銅箔層とが引き剥がせないという現象が生じる。

[0010] そこで、特許文献6に開示のように、接合界面層の形成にチオシアヌル酸を用いると、300℃を超えるプレス加工温度が負荷されてもキャリア箔の引き剥がしが容易になる。また、特許文献7に開示されているように、キャリア箔の片面上に、接合界面層を備え、その接合界面層上に銅箔層を設けたキャリア箔付電解銅箔において、当該接合界面層は金属酸化物層と有機剤層とから構成することを特徴とするキャリア箔付電解銅箔を採用することで、200℃を超えるプレス加工温度が負荷されてもキャリア箔の引き剥がしが容易になるとしている。ここで言う、接合界面層を構成する金属酸化物層は、1nm以上の厚さのニッケル、クロム、チタン、マグネシウム、鉄、コバルト、タングステンの各酸化物又はこれらの元素を含む合金酸化物である。

[0011] 以上のようにして、プレス加工温度が高くとも、ピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔のキャリア箔の引き剥がしが容易となる技術が提唱され、一定の成果を挙げてきた。

[0012] 特許文献1:特開平10-18075号公報

特許文献2:特開平8-158027号公報

特許文献3:特表2005-502496号公報(EP1133220)

特許文献4:WO2002/024444号公報

特許文献5:特開2000-309898号公報

特許文献6:特開2001-68804号公報

特許文献7:特開2003-181970号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、上記特許文献3に開示のように、キャリア箔付電解銅箔の剥離層に金属酸化物層を単独で用いた場合には、接合状態は安定するが、300℃を超える温度で高温加熱された場合には、金属酸化物と金属銅との間で酸化還元反応が進行して金属結合部分が形成され、キャリア層と銅箔層との引き剥がし強さが大きくなる。しかも、当該引き剥がし強さは、安定性に欠けるものであり、キャリア層と銅箔層との引き剥がし強さの品質保証が困難となる。

[0014] また、特許文献4には、キャリア箔を剥離する際の剥離強度は、クロム層の付着量に大きく影響されることが明示されている。ところが、当業者間で周知のように、大量生産を行う上でのクロムの付着量制御は困難であり、製造における管理コストが増大する傾向にある。しかも、クロムは、環境汚染物質に関する欧州指令(WEEE/RoHS)等による規制物質であり、積極的使用が好ましくない。

[0015] 更に、キャリア箔付電解銅箔の剥離層(接合界面層)に有機剤を用いる特許文献6及び特許文献7に開示の技術では、300℃を超える温度で高温プレス加工された後の、キャリア箔の引き剥がし強さの安定性に対する市場の信頼性を得ることが出来なかった。

[0016] これらのことから、現実の工業的生産の中で、従来のキャリア箔付電解銅箔は、30

0℃を超えるプレス加工温度を採用する銅張積層板の製造に安心して採用出来るものではなかった。従って、300℃を超えるプレス加工温度を必要とする銅張積層板のファインピッチ回路形成をより容易にするため、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ことがキャリア箔付電解銅箔が求められてきた。

課題を解決するための手段

- [0017] そこで、本件発明に係る発明者等は、鋭意研究の結果、ピーラブルタイプのキャリアシート付銅箔の接合界面層の形成にスパッタリング蒸着法を採用することで、300℃を越える高温が負荷された後も、接合界面層が健全に維持でき、キャリアシート層と銅箔層との引き剥がし強さを低いレベルで安定化させ、容易にキャリアシートの剥離が可能であることに想到した。以下、本件発明について説明する。
- [0018] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔： 本件発明に係るキャリアシート付銅箔は、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し、当該キャリアシートが物理的に引き剥がし可能なキャリアシート付銅箔であって、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層からなることを特徴とするものである。
- [0019] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔において、前記接合界面層を構成する炭素層は、厚さ1nm～20nmである事が好ましい。
- [0020] そして、前記接合界面層を構成する金属層は、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、タングステンのいずれかで構成された層であることが好ましい。
- [0021] また、前記金属層は、厚さ1nm～50nmである事が好ましい。
- [0022] 更に、前記接合界面層は、換算厚さとして2nm～70nmの厚さであることがこのましい。
- [0023] そして、本件発明に係るキャリアシート付銅箔の前記銅箔層は、電解法で形成した銅層を用いることが好ましい。
- [0024] また、本件発明に係るキャリアシート付銅箔の前記銅箔層は、物理蒸着法で形成した銅層を用いることも好ましい。
- [0025] 更に、前記銅箔層は、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銅層を形成して得られる銅層を用いることも好ましい。

[0026] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔は、常態におけるキャリアシートの引き剥がし強さが2gf/cm～20gf/cmであることが好ましい。

[0027] また、本件発明に係るキャリアシート付銅箔は、300℃～350℃×30分間加熱後のキャリアシートの引き剥がし強さが5gf/cm～50gf/cmであることが好ましい。

[0028] そして、本件発明に係るキャリアシート付銅箔の前記キャリアシートは、その厚みが12μm～210μmの金属箔を用いることが好ましい。

[0029] 本件発明に係るキャリアシート付表面処理銅箔： 本件発明に係るキャリアシート付表面処理銅箔は、上述のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔の銅箔層の表面に粗化处理、防錆処理、シランカップリング剤処理から選択された1種又は2種以上の表面処理を施したものである。

[0030] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔の製造方法： 本件発明に係るキャリアシート付銅箔の製造方法は、以下の製造方法の第1製造方法又は第2製造方法のいずれかを採用することが好ましい。

[0031] 第1製造方法は、以下の工程A及び工程Bを含むことを特徴とするものである。

[0032] 工程A： キャリアシートの表面に、薄膜形成手段を用いて金属層と炭素層との積層した接合界面層を形成する接合界面層形成工程。

工程B： 前記金属層と炭素層とからなる接合界面層の上に、電解法又は物理蒸着法で銅箔層を構成する銅箔層形成工程。

[0033] 第2製造方法は、以下の工程a～工程cを含むことを特徴とするものである。

[0034] 工程a： キャリアシートの表面に、薄膜形成手段を用いて金属層と炭素層とを積層した接合界面層を形成する接合界面層形成工程。

工程b： 前記炭素層の表面に、物理蒸着法を用いて第1銅層を積層形成する第1銅層形成工程。

工程c： 前記第1銅層の上に電解法で第2銅箔層を形成して銅箔層を完成させる銅箔層形成工程。

[0035] 上述の本件発明に係るキャリアシート付銅箔の第1製造方法及び第2製造方法において、前記工程A又は工程aの薄膜形成手段としては、物理蒸着法の中でもスパ

ツタリング蒸着法を選択して用いることが好ましい。

[0036] また、前記工程A又は工程aにおけるスパッタリング蒸着法は、以下の工程i及び工程iiを含むものを採用する。

[0037] 工程i: 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、タングステンのいずれかのターゲット材を用いて、スパッタリング蒸着法でキャリアシートの表面に金属原子を着地させ金属層を形成する。

工程ii: 炭素ターゲット材を用いて、スパッタリング蒸着法で前記金属層の上に炭素層を形成し、接合界面層とする。

[0038] 本件発明に係る銅張積層板: 上述の本件発明に係るキャリアシート付表面処理銅箔を用いることにより、高品質の銅張積層板が提供できる。

発明の効果

[0039] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔は、キャリアシート層／接合界面層／銅箔層の層構成を備え、その接合界面層にスパッタリング蒸着法に代表される薄膜形成法を用いて形成した接合界面層を設けた点に特徴を有する。そして、この接合界面層を金属層及び炭素層で構成することにより、従来のピーラブルタイプのキャリアシート付銅箔に比べて接合界面層(剥離層)が耐熱安定性に優れているため、300℃を超えるプレス加工温度等を採用しても、キャリアシートの引き剥がし作業が飛躍的に容易になる。

[0040] また、本件発明に係るキャリアシート付銅箔は、その銅箔表面に長期保存性を確保するための防錆処理層、基材樹脂との密着性を向上させるための粗化处理及びシランカップリング剤処理等を任意に施し、キャリアシート付表面処理銅箔とすることが可能である。そして、現実には市場に供給される製品の殆どは、このキャリアシート付表面処理銅箔となる。

[0041] 更に、本件発明に係るキャリアシート付銅箔の製造方法は、キャリアシートの表面に効率よく均一な厚さの金属層及び炭素層を形成可能な条件を開示しており、特に1mを超える幅をもつキャリアシートロールから繰り出されたキャリアシートの表面に連続的に金属層及び炭素層を順次形成する場合であっても適用可能である。

発明を実施するための最良の形態

- [0042] 以下、本件発明に係るキャリアシート付銅箔、キャリアシート付表面処理銅箔、キャリアシート付銅箔の製造方法、及びそのキャリアシート付表面処理銅箔を用いた銅張積層板の形態に関して詳細に説明する。
- [0043] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔の形態： 本件発明に係るキャリアシート付銅箔（第1キャリアシート付銅箔）の基本的層構成を図1に示す。この図1から分かるように、本件発明に係るキャリアシート付銅箔1は、キャリアシート2と銅箔層3との間に接合界面層4を備える。そして、この接合界面層は、当該キャリアシートが物理的に引き剥がし可能となるように、金属層4aと炭素層4bとからなる。ここで、キャリアシートの片面に接合界面層を形成しても、キャリアシートの両面に接合界面層を形成しても構わない。そして、以下の説明に出てくる銅箔層は、接合界面層を設けた上に設ける。従って、本件発明に係るキャリアシート付銅箔とは、図2に示すようなキャリアシートの両面に銅箔層を備える第1キャリアシート付銅箔1'をも含む。
- [0044] そして、本件発明に係るキャリアシート付銅箔（第2キャリアシート付銅箔）の基本的層構成を図3に示す。この図3から分かるように、本件発明に係るキャリアシート付銅箔20は、キャリアシート2と銅箔層3との間に接合界面層4を備える。そして、この接合界面層は、第1キャリアシート付銅箔と同様であり、当該キャリアシートが物理的に引き剥がし可能となるように、金属層4aと炭素層4bとからなる。ここで、キャリアシートの片面に接合界面層を形成しても、キャリアシートの両面に接合界面層を形成しても構わない。そして、以下の説明に出てくる銅箔層は、接合界面層を設けた上に設ける。従って、本件発明に係る第2キャリアシート付銅箔でも、図4に示すようなキャリアシートの両面に銅箔層を備える第2キャリアシート付銅箔20'をも含む。第1キャリアシート付銅箔との相違は、銅箔層が物理蒸着法を用いて形成した第1銅層21と電解法で形成した第2銅箔層22とからなる点にある。この第1銅層の存在により、電解で形成する第2銅箔層の形成が容易で、且つ、キャリアシートを引き剥がすときの引き剥がし強さが安定化する。以下、第1キャリアシート付銅箔と第2キャリアシート付銅箔との共通する構成要素に関して説明する。
- [0045] 最初に、キャリアシートに関して説明する。このキャリアシートは、銅箔層とあたかも平面的に貼り合わされたような形態で存在し、次のような特性を要求されているもの

である。一般的なキャリアシート付銅箔の製造方法を考えると、キャリアの表面上に連続した工程で金属銅を電析させ製造されるので、キャリア表面には少なくとも導電性があることが必要となる。しかし、本件出願に係るキャリアシート付銅箔の場合、その接合界面層を物理蒸着法で形成する。そして、この接合界面層が導電性を備えるため、キャリアシートに対して、特に導電性能を要求する必要が無くなる。従って、このキャリアシート付銅箔は、キャリアシートが所定の強度を有し、少なくとも銅張積層板の製造終了時までは銅箔層と接合した状態を維持し、それまでの過程でハンドリングを容易にするなど、銅箔層をあらゆる意味で補強し、保護する役割を持てば良い。これらのことを満足するものであれば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔、アルミニウム箔等の金属箔に加えて、PETフィルム、アラミドフィルム、ポリイミドフィルム、ナイロンフィルム等の樹脂フィルム、樹脂フィルム上に金属層コート層を備える金属コート樹脂フィルム等の使用が可能である。

[0046] しかし、リサイクル性及びコストを考えるに、銅箔をキャリアシートとして使用する事が好ましい。このように銅箔をキャリアシートとして使用する場合には、 $12\mu\text{m}$ ～ $210\mu\text{m}$ 厚の金属箔を用いることが好ましい。従来技術からも明らかなように導電配線として機能できる必要厚みの金属銅層を形成するには湿式電解法が最適である。湿式電解法は生産性に配慮した場合には高電流密度での生産が可能な確立された技術であり、キャリアシートには大電流容量が要求されることになる。しかし、接合界面層のみが導電体である場合にはその厚さ故に大電流を用いた生産には耐えられない。よって、キャリアシート表面に電析される銅箔層を形成するに足る電流量の通電実績が豊富な $12\mu\text{m}$ 以上の厚みの銅箔を用いることが好ましく、実用性及び製造コストの面から $210\mu\text{m}$ が上限になるのである。また、このキャリアシートに用いる銅箔は圧延法で製造された圧延銅箔（銅合金箔をも含む）、電解法で製造された電解銅箔のどちらでも構わないのである。

[0047] 次に、キャリアシートの表面に設ける接合界面層に関して説明する。本件発明に係るキャリアシート付銅箔の接合界面層は、第1キャリアシート付銅箔及び第2キャリアシート付銅箔共に金属層／炭素層の2層の複層構造を採用する。

[0048] ここで、接合界面層を構成する金属層に関して最初に説明する。この金属層には、

表面に不働態膜を形成しやすいものを選択使用すれば、金属層のみであっても常温では適度な接着力と十分な剥離性を発揮できると考えられる。しかし、高温プレス加工される場合、金属製キャリアシートの場合には、キャリアシート自体が、当該金属層の不導体膜の還元剤として機能し、キャリアシート／接合界面層／銅箔層の界面部において相互拡散を起こし、金属結合を形成し、剥離性が損なわれてしまう危険性がある。そこで、金属製キャリアシートとの相互拡散性及び反応性の小さな炭素を好適な厚さで配して、300℃を超える温度でのプレス加工等を受けても、銅箔層と接合界面層との間での高温加熱による金属結合の形成を防止して、キャリアシートの引き剥がし除去が容易な状態を維持するのである。

[0049] ここで言う金属層は、炭素との安定な結合の可能な金属を採用したものであり、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、タングステン等を用いることもできる。このときの金属層の換算厚さは、1nm～50nmであることが好ましい。この金属層は、換算厚さ1nm～50nmであることが好ましい。より好ましくは4nm～50nmである。この金属層の厚さが、1nm未満の場合には、金属層の厚さが不均一になるため、金属層が拡散バリアとして機能し得ない。一方、金属層を厚くするほど、300℃を超える温度でのプレス加工等を受けても、銅箔層と接合界面層との間での剥離が容易となるが、金属層の厚さを50nmを超えるものとしても、それ以上に剥離性が向上することはなく、資源の無駄遣いとなる。

[0050] 上述の金属層の構成成分の中でもチタン、タンタル、タングステンのいずれかを用いることが高温プレス加工等されたときの相互拡散バリアとしての安定性が高く好ましい。特に、チタンは、その不働態膜は、一般的にルチル型酸化物、アナターゼ型酸化物の複合酸化物で構成されており、非常に強硬な酸化物であるため、高温耐熱性を備えることが知られている。しかしながら、このようなチタン層(被膜)は、電解法で形成することが困難である。そこで、本件発明に係るチタン層は、後述するスパッタリング蒸着等の物理蒸着法を用いて形成したものである。

[0051] そして、前記金属層の上には、炭素層を設ける。この炭素層も、第1キャリアシート付銅箔及び第2キャリアシート付銅箔の接合界面層の構成に共通する。更に、この炭素層も、後述するスパッタリング蒸着等の物理蒸着法を用いて形成する。従って、有

機系の炭素は除外される。このときの炭素は、種々の構造を取ることが知られており、その代表としてダイヤモンド構造とグラファイト構造とがあるが、いずれの構造を備えていても構わない。炭素層の厚さが1nm未満の場合には、炭素層が薄く、接合界面層を金属層のみで形成した場合のキャリアシート／接合界面層／銅箔層の界面部における相互拡散防止効果と変わらなくなる。一方、炭素層の厚さが20nmを超えるものとしても、それ以上に剥離性は向上せず資源の無駄遣いとなる。

[0052] この接合界面層は、金属層／炭素層のトータル厚さであり、換算厚さとして2nm～70nmの厚さであることが好ましい。当該接合界面層の厚さが2nm未満の場合には、300℃を超える温度でのプレス加工等を受けると、銅箔層と接合界面層との間での剥離が困難となる。一方、当該接合界面層の厚さの上限を70nmとしたのは、次のような理由からである。金属層と炭素層とのそれぞれが導電性を有する結果、接合界面層そのものが導電性を有していることが最も好ましい。しかし、導電性の小さな物質であっても、十分に薄い層状の場合にはトンネル効果による導通が得られる場合がある。従って、金属層と炭素層とのトータル厚さとして考え、この金属層と炭素層との界面に電気抵抗を上昇させる金属炭化物が混在していても、70nm以下の厚さであれば良好な導通性が得られるのである。なお、換算厚さとは、単位面積あたりの成分付着量を化学的に定量分析し、その分析量から算出した厚さのことである。従って、本件発明に係るキャリアシート付銅箔の場合には、接合界面層が金属層／炭素層の2層であるから、金属層と炭素層とのそれぞれの換算厚さを算出し、これらを加えたものが接合界面層厚さである。

[0053] そして、前記銅箔層は、接合界面層の炭素層の上に、電解法又は物理蒸着法のいずれかを用いて形成することが好ましい。電解法を用いる場合には、硫酸系銅電解液、ピロリン酸銅系銅電解液を用いる等して、銅を炭素層上に析出させて銅層を形成する。このように電解法を用いる利点は、最も迅速且つ低コストで、 μm レベルの銅箔層の形成が可能だからである。一方、物理蒸着法を用いる場合には、電解法と比べてコスト的には高くなる。しかし、電解法と異なり、炭素層が溶液と接触しないため、炭素層が吸湿せず、安定した品質の接合界面層が維持できる。

[0054] また、当該銅箔層は、二段階のプロセスで製造することも好ましい。最初に、前記炭

素層上に、物理蒸着法で10nm～300nm厚さの第1銅層を形成し、更に電解法で任意の厚さの第2銅層を形成して得られる銅層を用いることも好ましい。この接合界面層の炭素の上に設ける第1銅層は、後述するスパッタリング蒸着等の物理蒸着法を用いて形成する。この第1銅層は、炭素層の上に直接電解法で銅箔層を形成しようとする、炭素層の影響で通電時の電気抵抗が大きくなるため、形成する銅箔層の形成速度が遅くなったり、不均一になる傾向がある。そこで、炭素層の上に、電気の良い良導体である銅層(第1銅層)を物理蒸着法で設けて、その状態で通電して電解法で第2銅層を形成すると、電気抵抗が低くなり、均一な厚さの銅箔層を速やかに得られる。ここで、第1銅層の厚さは、10nm～300nmであることが好ましい。第1銅層の厚さが10nm未満の場合には、いかに物理蒸着法を用いたとは言え、炭素層を均一に被覆し得ない。一方、第1銅層の厚さを300nmを超えるものとしても、この第1銅層に通電したときの電気抵抗の顕著な低下はなく、これ以上の厚さとするために、電解法に比べてコスト高の物理蒸着法を使用する必要はなくなる。ここで、念のために述べておくが、第2銅層の形成には、製造コストを考慮して電解法を用いている。そして、第2銅層の厚さに関しては特段の限定はなく、用途に応じた厚さとできる。

[0055] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔の常態におけるキャリア剥離強度は、 $2\text{gf}/\text{cm}$ ～ $20\text{gf}/\text{cm}$ であることが好ましい。前述のように、キャリアシート付銅箔は、少なくとも銅張積層板の製造終了時までは銅箔層と接合した状態を維持していなければならない。従って、キャリア剥離強度の最低値は銅張積層板製造工程までのハンドリングで剥離を生じない $2\text{gf}/\text{cm}$ 、最高値は加熱後の剥離強度が実用可能レベルに維持できる $20\text{gf}/\text{cm}$ が好適なのである。

[0056] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔の 300°C ～ 350°C ×30分間加熱後のキャリア剥離強度は、 $5\text{gf}/\text{cm}$ ～ $50\text{gf}/\text{cm}$ であることが好ましい。前述のように、絶縁層構成材料との張り合せ工程後のキャリアの引き剥がし強さの値は $20\sim 100\text{gf}/\text{cm}$ の範囲が良好な範囲と言われているが、プレス加工工程で受ける熱履歴は、そのときに用いる絶縁層構成材料の種類により異なる。例えば、フッ素樹脂や液晶ポリマーであれば加熱温度は 300°C を大きく超えるが熱可塑性樹脂であるために短時間である。

これに対し、キャストリング法を適用した場合のポリイミド樹脂は熱硬化性樹脂であるために溶融樹脂のコーティングは約400℃の高温短時間で実施し、その後200℃前後の比較的低温で硬化させるというプロセスを採用している。このように多岐に亘る熱処理条件に広く好適に用いるためには300℃～350℃×30分間加熱後のキャリア剥離強度が5gf/cm～50gf/cmであることが好ましいとしている。

[0057] 本件発明に係るキャリアシート付表面処理銅箔の形態： 本件発明に係るキャリアシート付表面処理銅箔は、図5に模式断面図として、第1キャリアシート付表面処理銅箔の層構成を例示している。この図5では、図1に示すキャリアシート付銅箔の銅箔層の表面に、粗化处理として微細銅粒5を付着形成し、更に当該粗化处理の上に防錆処理層6、シランカップリング剤処理層7を形成したキャリアシート付表面処理銅箔を例示している。ここで言うキャリアシート付表面処理銅箔は、本件発明に係るキャリアシート付銅箔の銅箔層の表面に、粗化处理、防錆処理、シランカップリング剤処理等を公知の方法で施すことが可能であり、主な用途であるプリント配線板用としては張り合わせる絶縁層構成材料に最適に設計された表面状態であれば足りる。従って、化学結合力の大きな絶縁層構成材料に対しては化学結合力を重要視した防錆処理及びシランカップリング剤処理のみを施したり、化学結合力の乏しい絶縁層構成材料に対しては粗化处理、防錆処理及びシランカップリング剤処理を施すことによって物理的なアンカー効果を持たせる処理を施す等、適宜最適な層構成を設計することが好ましい。そして、以上に述べてきた防錆処理に関しても、湿式プロセスで防止処理を行っても、物理蒸着法で防錆処理を行ってもかまわない。

[0058] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔の製造形態： 本件発明に係るキャリアシート付銅箔の製造方法は、第1キャリアシート付銅箔と第2キャリアシート付銅箔とで、その製造プロセスが異なる。以下、製造方法毎に説明する。

[0059] 第1キャリアシート付銅箔の製造方法は、以下の工程A及び工程Bを含むことを特徴とするものである。しかしながら、接合界面層の形成前に、キャリアシートの表面の清浄化を図ることが好ましい。このキャリアシートの清浄化として、脱脂、酸洗い、ソフトエッチング及びドライエッチングから選択された1種又は2種以上を用いることが好ましい。前述のように、キャリアシートとして圧延銅箔を用いる場合には、特に清浄化

が必要である。圧延銅箔は、2本の回転するロールの間を通しながら圧力を加えて金属銅を薄くしてゆく製法であり、前記ロールの間には冷却の目的も兼ねて圧延油を供給している。従って、できあがった圧延銅箔の表面には圧延油及びわずかな酸化皮膜が存在している。そして、電解銅箔の場合でも、電解に使用する銅電解液が硫酸酸性であることから、ごく僅かではあるが硫酸及び硫酸銅などが付着しており、表面は酸化しやすく、電解銅箔の表面には硫酸化合物及び酸化皮膜が存在している場合もある。

[0060] キャリアシートの清浄化を行わずに接合界面層を形成し、銅箔層を形成するとキャリアシートと接合界面層との接着強度のバラツキが大きくなる場合があり、厚さや表面粗さにも大きなバラツキが生じる場合がある。従って、キャリア表面に付着している物質の特徴に合わせてクリーニング手法を選択して施す事が好ましい。例えば、油分が存在している場合にはアルカリ脱脂や電解脱脂工程の後、酸洗い又はソフトエッチングを施す等である。また、真空チャンバー内で、アルゴンイオン等によるプレスパッタを行って清浄化を図ることも好ましい。更に、キャリアシートとして金属箔を用いる場合には、その表面に防錆処理を施して、予め酸化防止を行うことも好ましい。製造過程で油分を用いない電解銅箔のようなもの場合には、クリーニングを省略することも可能である。

[0061] 工程Aについて説明する。この工程Aは、キャリアシートの表面に、薄膜形成手段を用いて金属層と炭素層との積層した接合界面層を形成する接合界面層形成工程である。そして、ここで言う薄膜形成手段は乾式の成膜手段を採用することが好ましい。即ち、真空蒸着、スパッタリング、化学気相成長法等のいずれかを採用することが好ましい。しかしながら、本件発明で使用する金属層及び炭素層の形成には、スパッタリング蒸着法が最適である。そして、以下に述べる工程i及び工程iiの条件で、ターゲット個数を調整すれば、1mを超える幅をもつキャリアシートロールから繰り出されたキャリアシートの表面に連続的に金属層及び炭素層を順次形成することも可能である。

[0062] 工程iでは、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、タングステンのいずれかのターゲット材を用いて、スパッタリング蒸着法でキャリアシートの表面に金属原子を着地させ金属層を形成する。工程ii

では、炭素ターゲット材を用いて、スパッタリング蒸着法で前記金属層の上に炭素層を形成し、複合層とする。ここで、工程i及び工程ii共にスパッタ種としては、特段の限定はないが、一般的にはアルゴンイオン又は窒素イオンを用いる。これらのアルゴンイオン、窒素イオン等のスパッタ種は、アルゴンガス、窒素ガス等をプラズマ状態に電離して得られ、印可された加速電圧によりターゲットに衝突させ、ターゲットの構成成分である金属原子、炭素原子をはじき出す役割をするものである。スパッタ種に関しては、ターゲットの種類に応じて適宜選択して使用するものである。例えば、スパッタ種としてのアルゴンと窒素とを比べてみると、一般的にアルゴンイオンは、窒素イオンに比べてスパッタレートが大きく、高い生産性を得ることが出来る利点があるが、ターゲット材の表面の粗さが大きくなるためターゲット寿命が短いという欠点がある。スパッタ種としての窒素イオンは、アルゴンイオンに比べてスパッタレートが小さく、アルゴンイオンを用いた場合と比べ生産性が低下する傾向にあるが、ターゲット材の表面の粗さが小さく、ターゲット寿命が長いという利点がある等の特徴がスパッタ種毎にある。従って、スパッタ種として何を用いるかは、製造ラインの性質、求められる生産性を考慮して、適宜選択すればよい。

[0063] そして、工程i及び工程iiでのスパッタリング蒸着は、マグネトロンスパッタリング技術を採用する事が、成膜速度が速く工業的な連続生産法を採用する観点から好ましい。従って、ターゲットに一定の電圧を印可して、ターゲット表面に平行な磁界を発生させ、グロー放電によりスパッタ種イオンを発生させ、これをターゲット表面へ衝突させる。そして、ターゲット表面からたたき出された二次電子をローレンツ力で捕らえてサイクロトロン運動させることにより、スパッタ種ガスのイオン化を促進すると同時に、成膜対象であるキャリアシートの表面にターゲット原子の着地を促進させる。

[0064] このとき6インチ×12インチのターゲットを用いるとすれば、ターゲットには1kW～5kWの電力(以下、単に「スパッタリング電力」と称する。)が負荷されるようにする事が好ましい。ここで、スパッタリング電力が5kWを超えると、ターゲット材からはじき出された金属原子及び炭素原子をキャリアシート表面に誘導することが困難となり、チャンバーの側壁等に付着するロス成分量が増大するため好ましくない。一方、スパッタリング電力が1kW未満の場合には、工業的に求められる生産性を満足せず、形成さ

れる金属層及び炭素層の厚さのバラツキも大きくなる。

- [0065] 工程Bについて説明する。工程Bは、前記金属層と炭素層との複合層の上に、電解法又は物理蒸着法で銅箔層を構成する銅箔層形成工程である。ここで、電解法で銅箔層を形成する場合には、硫酸系銅電解液、ピロリン酸銅系銅電解液等を用いた湿式電解法を採用する。この工程では、接合界面層を形成したキャリアシートを銅電解液と接触させ、当該キャリアシートをカソード分極して、接合界面層上に銅を電析させる。このときの銅電解液に関しては、特段の限定はない。
- [0066] そして、前記金属層と炭素層との複合層の上に、物理蒸着法で銅箔層を構成する場合には、上述のスパッタリング蒸着等を用いて形成する。
- [0067] 以下、念のために明記しておくが、本件発明に係るキャリアシート付表面処理銅箔を製造する場合には、上述の工程A、工程Bに続けて、粗化处理工程、防錆処理工程、シランカップリング剤処理工程、洗浄工程、乾燥工程等を適宜設ければよい。
- [0068] 次に、第2キャリアシート付銅箔の製造方法に関して述べる。第1キャリアシート付銅箔の製造方法は、以下の工程a～工程cを含む。このとき、工程aと第1キャリアシート付銅箔の製造方法の工程Aとは共通する。従って、重複した説明を避けるために、第2キャリアシート付銅箔の製造方法の工程aの説明は省略する。
- [0069] 従って、工程bに関して述べる。この工程bは、前記炭素層の表面に第1銅層を形成する第1銅層形成工程である。即ち、この第1銅層の形成にも、上述の工程Aと同様の概念を適用できる。そして、このときの物理蒸着手段にも、スパッタリング蒸着法を採用し、マグネトロンスパッタリング技術を採用する事が、成膜速度が速く工業的な連続生産法を採用する観点から好ましい。ここでスパッタリング蒸着法を採用する場合のスパッタ条件は、製造ラインの性質、求められる生産性を考慮して、適宜選択すればよい。
- [0070] そして、工程cは、前記第1銅層の上に、電解法で第2銅箔層を形成して銅箔層を完成させる銅箔層形成工程である。このときの電解条件に関しては、上述の第1キャリアシート付銅箔の製造方法の工程Bと同様である。
- [0071] 本件発明に係る銅張積層板： 上述の本件発明に係るキャリアシート付表面処理銅箔を用いることにより、高品質の銅張積層板が提供できる。本件発明に係るキャリア

シート付銅箔を使用して得られた銅張積層板は、ハンドリング時及び張り合せ加工時の銅箔層のシワの発生を防止し、銅箔層がキャリアシートで保護されていることで表面汚染の防止がなされた銅張積層板となる。即ち、極薄電解銅箔を表面に有し、シワや異物付着などの表面汚染及び欠陥の少ない、ファインピッチプリント配線板の製造に有用な銅張積層板の提供が可能となる。しかも、300℃以上の温度が負荷されるようなプレス加工を受けても、容易にキャリアシートを除去することが出来るのである。

- [0072] 以下、本件発明に係るキャリアシート付銅箔を製造した実施例を示し、得られた製品で、プレス加工温度を変化させ、いくつかの銅張積層板を製造し、そのときのキャリア層と銅箔層との引き剥がし強さを測定した結果を示すこととする。

実施例 1

- [0073] 本実施例においては、図1に示した第1キャリアシート付銅箔1を製造した。ここでは、キャリアシート2に35 μ m厚のグレード3に分類される電解銅箔を用い、平均粗さ(Ra)0.21 μ mの光沢面側へ3 μ m厚の銅箔層3を形成した。以下、各工程の順に従って、製造条件の説明を行う。なお、以下に述べる電解法を用いた工程において、特に材質を記載しない限りは、アノード電極には寸法安定性陽極(Dimensionally Stable Anode:DSA)を用いている。
- [0074] 最初に、キャリアシート2を酸洗処理した。このときの酸洗処理は、硫酸濃度150g/l、液温30℃の希硫酸溶液に、当該キャリアシート2を30秒間浸漬して、表面酸化被膜の除去を行い、水洗後、乾燥した。
- [0075] 工程A:乾燥後のキャリアシートへの接合界面層の形成には、スパッタリング装置として日本真空技術株式会社製の巻き取り型スパッタリング装置SPW-155を用い、ターゲットとして300mm×1700mmのサイズのチタンターゲットを用いた。そして、スパッタリング条件として、到達真空度Puは 1×10^{-4} Pa未満、スパッタリング圧PArは0.1Pa、スパッタリング電力30kWの条件を採用することにより、10nmの厚さのチタン層をキャリアシートである電解銅箔の光沢面側に形成した。
- [0076] 続いてスパッタリング装置として日本真空技術株式会社製の巻き取り型スパッタリング装置SPW-155を用い、ターゲットとして300mm×1700mmのサイズの炭素タ

ーゲットを用いた。スパッタリング条件として、到達真空度 P_u は 1×10^{-4} Pa未満、スパッタリング圧 P_{Ar} は0.4 Pa、スパッタリング電力20 kWの条件を採用することにより、1 nmの厚さの炭素層をチタン層の上に形成した。

[0077] 工程B: 上記にて接合界面層の形成が終了すると、その面に銅箔層を形成した。本実施例における銅箔層の形成は、硫酸濃度150 g/l、銅濃度65 g/l、液温45℃の硫酸銅溶液を用いた。当該溶液を満たした槽内で、接合界面層を形成した面に、平板のアノード電極を平行配置し、キャリアシート2自体をカソード分極し、電流密度24 A/dm²の平滑メッキ条件で40秒間電解し、3 μm厚さの銅箔層を形成しキャリアシート付銅箔とした。

[0078] そして、銅箔層の形成が終了すると、微細銅粒形成工程で、銅箔層の表面に微細銅粒を付着形成した。この微細銅粒を析出付着させる工程では、前述の銅箔層の形成に用いたと同種の硫酸銅溶液であって、溶液組成が100 g/l 硫酸、18 g/l 銅、液温25℃のものを用いた。そして、当該溶液を満たした槽内で、銅箔層を形成した面に、平板のアノード電極を平行配置して、キャリア自体をカソード分極し、電流密度10 A/dm²のヤケメッキ条件で10秒間電解し、微細銅粒の付着形成を行った。

[0079] 更に、微細銅粒の脱落を防止するための被せメッキ工程を施した。この被せメッキ工程では、前述の銅箔層の形成で用いたと全く同様の硫酸銅溶液及び手法を用いて、平滑メッキ条件で20秒間電解するものとした。

[0080] 更に、防錆処理及びシランカップリング剤処理を施した。本実施例における防錆処理は、防錆元素として亜鉛を用い、銅箔層の表面だけでなくキャリア層の表面も同時に防錆処理した。従って、ここでは、アノード電極として溶解性アノードである亜鉛板を、粗化処理を施したキャリアシート付銅箔の両面側にそれぞれ配して用い、防錆処理槽内の亜鉛の濃度バランスを維持し、電解液に硫酸亜鉛浴を用い、硫酸濃度が70 g/l、亜鉛濃度を20 g/lに維持し、液温40℃、電流密度15 A/dm²、電解時間15秒とした。防錆処理が終了すると、水洗を行った。

[0081] 更に、防錆強化を目的として、亜鉛防錆の上に、電解クロメート防錆処理を施した。亜鉛防錆層の上に、電解でクロメート層を形成したのである。このときの電解条件は、クロム酸5.0 g/l、pH11.5、液温35℃、電流密度8 A/dm²、電解時間5秒とした。

この電解クロメート防錆も、亜鉛防錆した銅箔層の表面だけでなく、亜鉛防錆したキャリア層の表面にも同時に行った。

[0082] 防錆処理が完了すると水洗後、直ちにシランカップリング剤処理槽で、銅箔層の粗化した面の防錆処理層の上にのみシランカップリング剤の吸着を行った。このときの溶液組成は、イオン交換水を溶媒として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを5g/lの濃度となるよう加えたものとした。そして、この溶液をシャワーリングにて表面に吹き付けることにより吸着処理した。

[0083] シランカップリング剤処理が終了すると、最終的に、乾燥処理炉内で電熱器により箔温度が140℃となるよう雰囲気温度を調整し、加熱された炉内を4秒かけて通過し、水分をとばし、シランカップリング剤の縮合反応を促進し、完成したキャリアシート付表面処理銅箔とした。

[0084] 以上のようにして得られたキャリアシート付表面処理銅箔の接合界面層のチタン層の厚さは平均10nm、炭素層の厚さは平均1nmであった。このキャリアシート付表面処理銅箔の加熱前の、キャリアシート付表面処理銅箔の銅箔層側に接着剤を用いて、150 μ m厚の硬化処理したFR-4基材に強固に張り合わせた。そして、キャリアシートを引き剥がすことで、キャリアと銅箔層との引き剥がし強さを10点測定した。その結果、この常態引き剥がし強さの測定結果は、平均3.1g/cmであった。また、このキャリアシート付表面処理銅箔を、330℃のオーブン中で30分間加熱処理した。そして、加熱処理した後、キャリアシート付表面処理銅箔の銅箔層側に、上述と同様にFR-4基材を張り合わせ、キャリアと銅箔層との引き剥がし強さを10点測定した。その結果、引き剥がし強さの測定結果は、平均20.2g/cmであった。

実施例 2

[0085] 本実施例においては、図2に示した第2キャリアシート付銅箔20を製造した結果について説明する。ここでは、キャリアシート2に実施例1と同様の電解銅箔を用い、平均粗さ(Ra)0.21 μ mの光沢面側へ5 μ m厚の銅箔層3を形成した。以下、各工程の順に従って、製造条件の説明を行う。なお、キャリアシート2は、実施例1と同様の条件で、最初に酸洗処理した。

[0086] 工程a:実施例1の工程Aと同様の方法で、キャリアシートである電解銅箔の光沢面側

に、金属層として、表1に記載した試料1～試料4を製造するため各種厚さのチタン層を形成したものを準備した。

[0087] 続いて、実施例1の工程Aと同様の方法で、表1に記載した試料1～試料4を製造するため各種厚さの炭素層を、各試料のチタン層の上に形成した。

[0088] 工程b:次に、炭素層の上に第1銅層を形成した。スパッタリング装置として日本真空技術株式会社製の巻き取り型スパッタリング装置SPW-155を用い、ターゲットとして300mm×1700mmのサイズの銅ターゲットを用いた。そして、このときのスパッタリング条件は、以下のとおりである。表1に記載した試料1～試料4を製造するため、到達真空度 P_u は 1×10^{-4} Pa未満、スパッタリング圧 P_{Ar} は0.4Paとし、スパッタリング電力を適宜変更して、各種厚さの第1銅層を各試料に形成した。

[0089] 工程c: 上記にて第1銅層の形成が終了すると、その面に第2銅層を形成した。本実施例における第2銅層の形成は、実施例1と同様の条件を採用し、第1銅層と第2銅層との合計厚さが3 μ mとなるようにした。

[0090] そして、実施例1と同様に、微細銅粒形成工程で銅箔層の表面に微細銅粒を付着形成し、微細銅粒の脱落を防止するための被せメッキ工程を施した。更に、亜鉛及びクロメート処理を用いた防錆処理及びシランカップリング剤処理を施した。

[0091] 以上のようにして得られた第2キャリアシート付表面処理銅箔の常態引き剥がし強さ、230℃のオープン中で30分間加熱処理した後の引き剥がし強さ、350℃のオープン中で30分間加熱処理した後の引き剥がし強さ、それぞれの引き剥がし強さの測定結果を表1に纏めて示す。

[0092] [表1]

試 料	キャリアシート付銅箔の構成			引き剥がし強さ(g f / c m)		
	接合界面層 (nm)		銅箔層 (nm)	常 態	230℃	350℃
	チタン層	炭素層	第1銅層*		加熱後	加熱後
試料1	25	7.0	32	15.8	12.6	20.3
試料2	16	2.6	16	15.0	11.6	32.7
試料3	4	1.0	80	6.0	14.3	44.2
試料4	45	20.0	50	7.7	5.9	6.9

*銅箔層の厚さは、第1銅層と第2銅層との厚さを合計して約3 μ m

実施例 3

- [0093] 本実施例においては、実施例2と同様のプロセスで、図2に示した第2キャリアシート付銅箔20を製造した。基本的には、実施例2と同様のプロセスであるため、異なる部分に関してのみ述べる。
- [0094] 最初に、キャリアシート2を酸洗処理した。このときの酸洗処理は、硫酸濃度150g/l、液温30℃の希硫酸溶液に、当該キャリアシート2を30秒間浸漬して、表面酸化被膜の除去を行い、水洗後、乾燥した。
- [0095] 工程a:乾燥後のキャリアシートへの接合界面層の形成には、スパッタリング装置として日本真空技術株式会社製の巻き取り型スパッタリング装置SPW-155を用い、ターゲットとして300mm×1700mmのサイズのニッケルターゲットを用いた。そして、スパッタリング条件として、到達真空度 P_u は 1×10^{-4} Pa未満、スパッタリング圧 P_{Ar} は0.1Pa、スパッタリング電力13kWの条件を採用することにより、34nmの厚さのニッケル層をキャリアシートである電解銅箔の光沢面側に形成した。
- [0096] 続いて、実施例1の工程Aと同様の方法で、1nm厚さの炭素層を、試料のニッケル層の上に形成した。
- [0097] 工程b:次に、炭素層の上に第1銅層を形成した。このときの第1銅層の形成条件は、到達真空度 P_u は 1×10^{-4} Pa未満、スパッタリング圧 P_{Ar} は0.1Paとし、スパッタリング電力は10kWとして、32nm厚さの第1銅層を各試料に形成した。
- [0098] 工程c: 上記にて第1銅層の形成が終了すると、その面に第2銅層を形成した。本実施例における第2銅層の形成は、実施例2と同様の条件を採用し、第1銅層と第2銅層との合計厚さが3 μ mとなるようにした。
- [0099] 以上のようにして得られたキャリア箔付表面処理銅箔を用いて、実施例1と同様に測定した常態引き剥がし強さの測定結果は、平均3.4fg/cmであった。また、このキャリアシート付表面処理銅箔を、230℃、350℃のオーブン中で30分間加熱処理した後の引き剥がし強さの測定結果は、230℃の場合が平均3.5gf/cm、350℃の場合が平均31.8gf/cmであった。

実施例 4

- [0100] 本実施例においては、工程Bでの銅箔層の形成を物理蒸着法で実施した点、防錆

処理の一部を物理蒸着法で行った点が実施例1と異なるのみである。従って、この相違点に関してのみ述べ、以下評価結果を示す。

- [0101] 工程Bでは、工程Aにおける接合界面層の形成が終了すると、その面に電子ビーム蒸着法を用いて銅箔層を形成した。本実施例における銅箔層は厚さ $3\mu\text{m}$ とした。そして、電子ビーム蒸着法の成膜条件は、到達圧力が $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下、キャリア箔温度が室温、処理速度 $2\text{m}/\text{min}$ であった。
- [0102] そして、防錆処理層の形成は、上記銅箔層の表面に防錆処理層を形成した。このときの防錆処理層は、亜鉛層として形成したものである。スパッタリング装置として上記と同様のマグネトロン型スパッタリング装置を用い、ターゲットとして $300\text{mm}\times 1700\text{mm}$ のサイズの亜鉛ターゲットを用いた。スパッタリング条件として、到達真空度 P_u は $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 未満、スパッタリング圧 P_{Ar} は 0.4Pa 、スパッタリング電力 6kW の条件を採用することにより、 5nm の厚さの亜鉛層を銅箔層の上に形成した。
- [0103] 更に、上記防錆処理層の形成が完了すると、直ちにシランカップリング剤処理槽で、銅箔層の防錆処理層の上にのみシランカップリング剤の吸着を行った。このときの溶液組成は、イオン交換水を溶媒として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを $5\text{g}/\text{l}$ の濃度となるよう加えたものとした。そして、この溶液をシャワーリングにて表面に吹き付けることにより吸着処理した。
- [0104] シランカップリング剤処理が終了すると、最終的に、乾燥処理炉内で電熱器により箔温度が 140°C となるよう雰囲気温度を調整し、加熱された炉内を4秒かけて通過し、水分をとばし、シランカップリング剤の縮合反応を促進し、完成したキャリア箔付表面処理銅箔とした。
- [0105] 以上のようにして得られたキャリア箔付表面処理銅箔の接合界面層のチタン層の厚さは平均 10nm 、炭素層の厚さは平均 1nm であった。そして、実施例1と同様に測定した常態引き剥がし強さの測定結果は、平均 $7.2\text{gf}/\text{cm}$ であった。また、このキャリアシート付表面処理銅箔を、 230°C 、 350°C のオーブン中で30分間加熱処理した後の引き剥がし強さの測定結果は、 230°C の場合が平均 $5.8\text{gf}/\text{cm}$ 、 350°C の場合が平均 $16.8\text{gf}/\text{cm}$ であった。
- [0106] 以上の実施例1～実施例4から分かるように、本件出願に係るキャリアシート付表面

処理銅箔は、300℃～350℃の温度で30分程度の加熱を受けても、キャリアシートを50gf/cm以下の力で容易に引き剥がすことができる。

比較例

[0107] 比較例1]

この比較例1は、実施例1と同様の製造方法を採用し、炭素層の形成を省略し、工程Aで形成する接合界面層を8nm厚さのチタン層のみとして、比較用のキャリア箔付銅箔を製造し、更に比較用キャリア箔付表面処理銅箔を得た。

[0108] 以上のようにして得られた比較用キャリア箔付表面処理銅箔を用いて、実施例1と同様にして、各引き剥がし強さの測定を行った。その結果、この常態引き剥がし強さは平均4.5gf/cm、230℃のオープン中で30分間加熱処理した後の引き剥がし強さは平均28.6gf/cm、330℃のオープン中で30分間加熱処理した後では引き剥がせなかった。

[0109] 比較例2]

この比較例2は、実施例1と同様の製造方法を採用し、チタン層の形成を省略し、工程Aで形成する接合界面層を2nm厚さの炭素層のみとして、比較用のキャリア箔付銅箔を製造し、更に比較用キャリア箔付表面処理銅箔を得た。

[0110] 以上のようにして得られた比較用キャリア箔付表面処理銅箔を用いて、実施例1と同様にして、各引き剥がし強さの測定を行った。その結果、この常態引き剥がし強さは平均15.3gf/cm、230℃のオープン中で30分間加熱処理した後及び330℃のオープン中で30分間加熱処理した後では引き剥がせなかった。

[0111] <実施例と比較例との対比>

実施例1～実施例4と比較例とを対比すると、実施例に係るキャリア箔付表面処理銅箔は、常態でも、300℃を超える温度のオープン中で30分間加熱処理した後でも、キャリア箔を容易に引きはがすことができることが明らかになる。即ち、このような特性が得られるためには、キャリア箔付表面処理銅箔(又はキャリア箔付銅箔)が、本件発明で言う金属層と炭素層とで構成された接合界面層を備える必要がある。

産業上の利用可能性

[0112] 本件発明に係るキャリアシート付銅箔又はキャリアシート付表面処理銅箔を用いる

ことで、300℃以上の温度でのプレス加工を必要とするフッ素樹脂基材銅張積層板及び液晶ポリマ銅張積層板、キャスト法やプレス法等によるポリイミド銅張積層板の製造等の高温負荷が行なわれた後でも、キャリア層と銅箔層との容易な引き剥がしが可能である。しかも、当該引き剥がし強さのバラツキを著しく減少させることが可能になった。その結果、フッ素樹脂基板、液晶ポリマ、ポリイミド基板等に対し、従来に適用できなかった極薄の銅箔層を、本件発明に係るキャリアシート付銅箔を用いて形成することで、製品品質を大幅に向上させることが可能であり、ファインピッチ配線の形成が容易となる。

図面の簡単な説明

- [0113] [図1]第1キャリアシート付銅箔の断面模式図である。
[図2]第1キャリアシート付両面銅箔の断面模式図である。
[図3]第2キャリアシート付銅箔の断面模式図である。
[図4]第2キャリアシート付両面銅箔の断面模式図である。
[図5]第1キャリアシート付表面処理銅箔の断面模式図である。

符号の説明

- [0114] 1 第1キャリアシート付銅箔
1' 第1キャリアシート付両面銅箔
2 キャリアシート
3 銅箔層
4 接合界面層
4a 金属層
4b 炭素層
5 微細銅粒
6 防錆処理層
7 シランカップリング剤処理層
10 キャリアシート付表面処理銅箔
20 第2キャリアシート付銅箔
20' 第2キャリアシート付両面銅箔

21 第1銅層

22 第2銅層

請求の範囲

- [1] 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し、当該キャリアシートが物理的に引き剥がし可能なキャリアシート付銅箔であって、
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層からなることを特徴とするキャリアシート付銅箔。
- [2] 前記接合界面層を構成する炭素層は、厚さ1nm～20nmである請求項1に記載のキャリアシート付銅箔。
- [3] 前記接合界面層を構成する金属層は、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、タングステンのいずれかで構成された層である請求項1又は請求項2に記載のキャリアシート付銅箔。
- [4] 前記金属層は、厚さ1nm～50nmである請求項1～請求項3のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔。
- [5] 前記接合界面層は、換算厚さとして2nm～70nmの厚さである請求項1～請求項4のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔。
- [6] 前記銅箔層は、電解法で形成した銅層である請求項1～請求項5のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔。
- [7] 前記銅箔層は、物理蒸着法で形成した銅層である請求項1～請求項5のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔。
- [8] 前記銅箔層は、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銅層を形成して得られる銅層である請求項1～請求項7のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔。
- [9] 常態におけるキャリアシートの引き剥がし強さが2gf/cm～20gf/cmである請求項1～請求項8のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔。
- [10] 300℃～350℃×30分間加熱後のキャリアシートの引き剥がし強さが5gf/cm～50gf/cmである請求項1～請求項9のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔。
- [11] 前記キャリアシートは、その厚みが12μm～210μmの金属箔を用いる請求項1～請求項10のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔。
- [12] 請求項1～請求項11のいずれかに記載のキャリアシート付銅箔の銅箔層の表面に

粗化处理、防錆処理、シランカップリング剤処理から選択された1種又は2種以上の表面処理を施したキャリアシート付表面処理銅箔。

- [13] 請求項1に記載のキャリアシート付銅箔の製造方法であって、
以下の工程A及び工程Bを含むことを特徴とするキャリアシート付銅箔の製造方法。

工程A: キャリアシートの表面に、薄膜形成手段を用いて金属層と炭素層とを積層した接合界面層を形成する接合界面層形成工程。

工程B: 前記金属層と炭素層とからなる接合界面層の上に、電解法又は物理蒸着法で銅箔層を構成する銅箔層形成工程。

- [14] 前記工程Aの薄膜形成手段は、スパッタリング蒸着法を用いるものである請求項13に記載のキャリアシート付銅箔の製造方法。

- [15] 前記工程Aにおけるスパッタリング蒸着法は、以下の工程i及び工程iiを含むものである請求項14に記載のキャリアシート付銅箔の製造方法。

工程i: 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、タングステンのいずれかのターゲット材を用いて、スパッタリング蒸着法で、キャリアシートの表面に金属原子を着地させ金属層を形成する。

工程ii: 炭素ターゲット材を用いて、スパッタリング蒸着法で前記金属層の上に炭素層を形成し、接合界面層とする。

- [16] 請求項1に記載のキャリアシート付銅箔の製造方法であって、
以下の工程a～工程cを含むことを特徴とするキャリアシート付銅箔の製造方法。

工程a: キャリアシートの表面に、薄膜形成手段を用いて金属層と炭素層とを積層した接合界面層を形成する接合界面層形成工程。

工程b: 前記炭素層の表面に、物理蒸着法を用いて第1銅層を積層形成する第1銅層形成工程。

工程c: 前記第1銅層の上に電解法で第2銅箔層を形成して銅箔層を完成させる銅箔層形成工程。

- [17] 前記工程aの薄膜形成手段は、スパッタリング蒸着法を用いるものである請求項16に記載のキャリアシート付銅箔の製造方法。

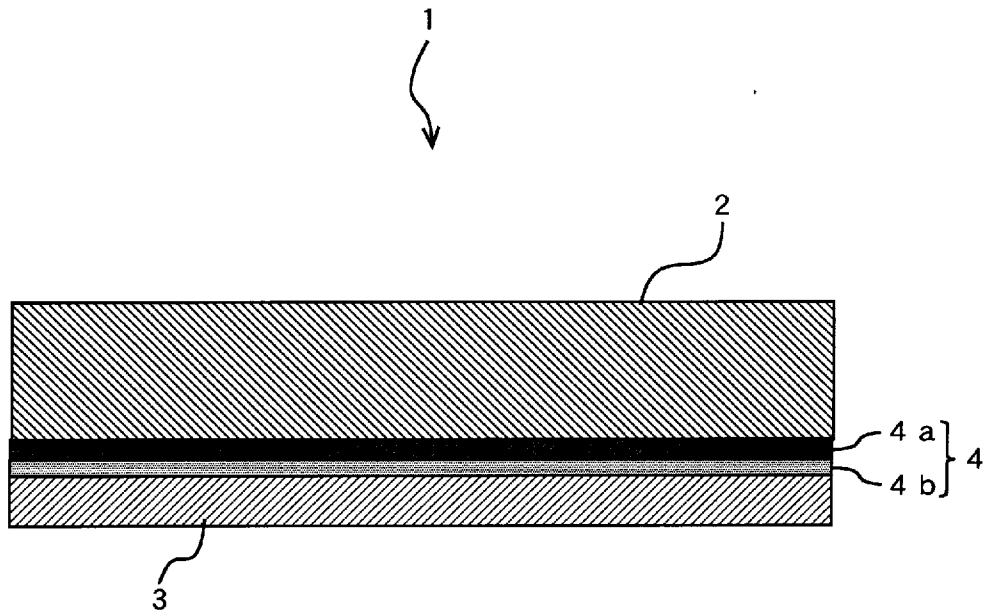
- [18] 前記工程aにおけるスパッタリング蒸着法は、以下の工程i及び工程iiを含むものである請求項17に記載のキャリアシート付銅箔の製造方法。

工程i: 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、タングステンのいずれかのターゲット材を用いて、スパッタリング蒸着法でキャリアシートの表面に金属原子を着地させ金属層を形成する。

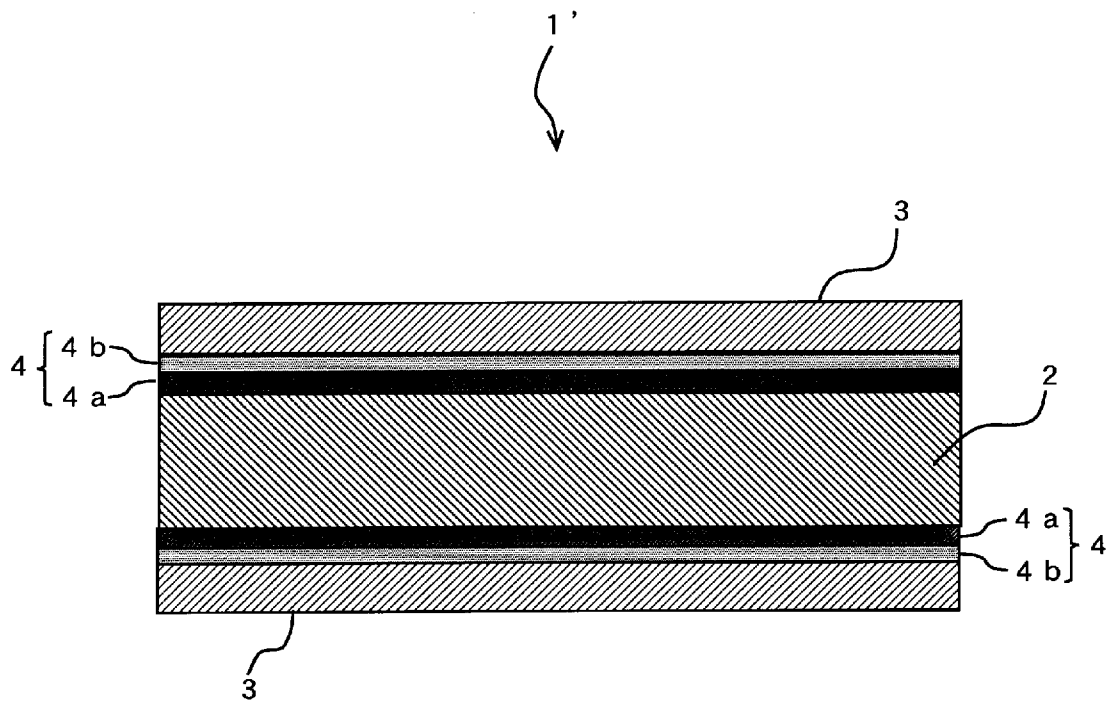
工程ii: 炭素ターゲット材を用いて、スパッタリング蒸着法で前記金属層の上に炭素層を形成し、接合界面層とする。

- [19] 請求項12に記載のキャリアシート付表面処理銅箔を用いて得られた銅張積層板。

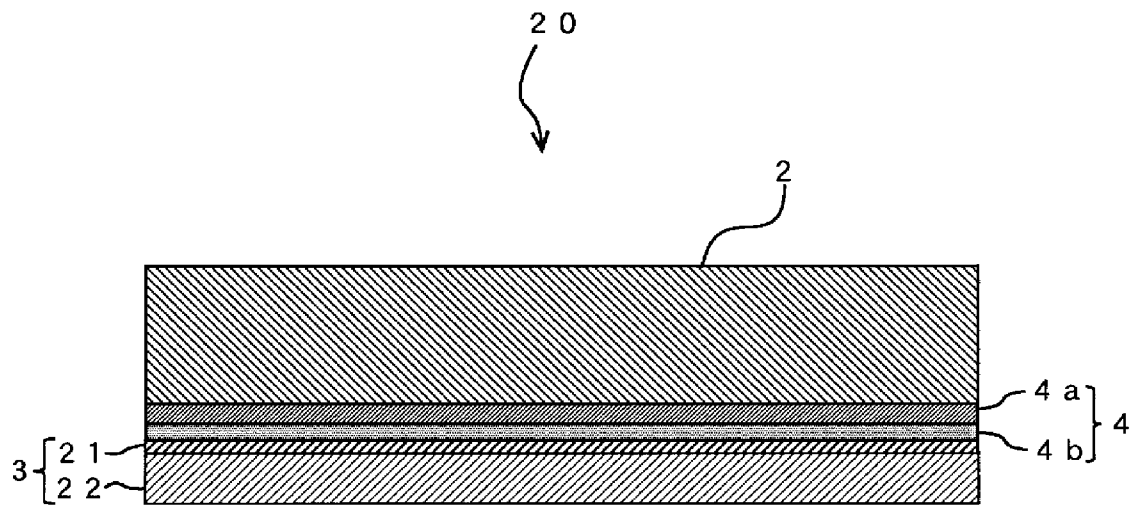
[[図1]]



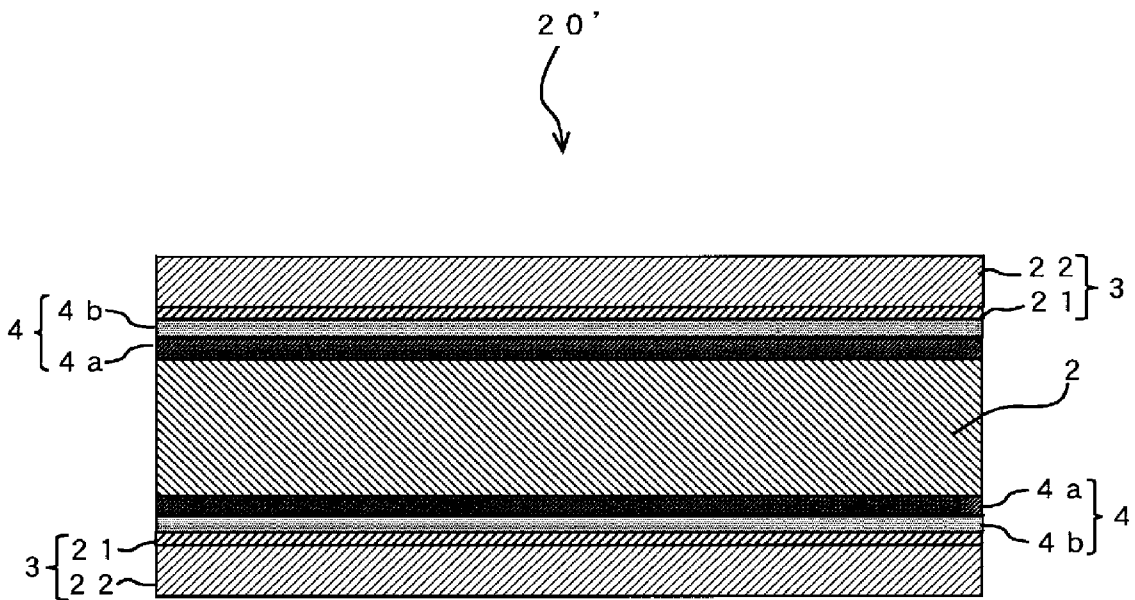
[[図2]]



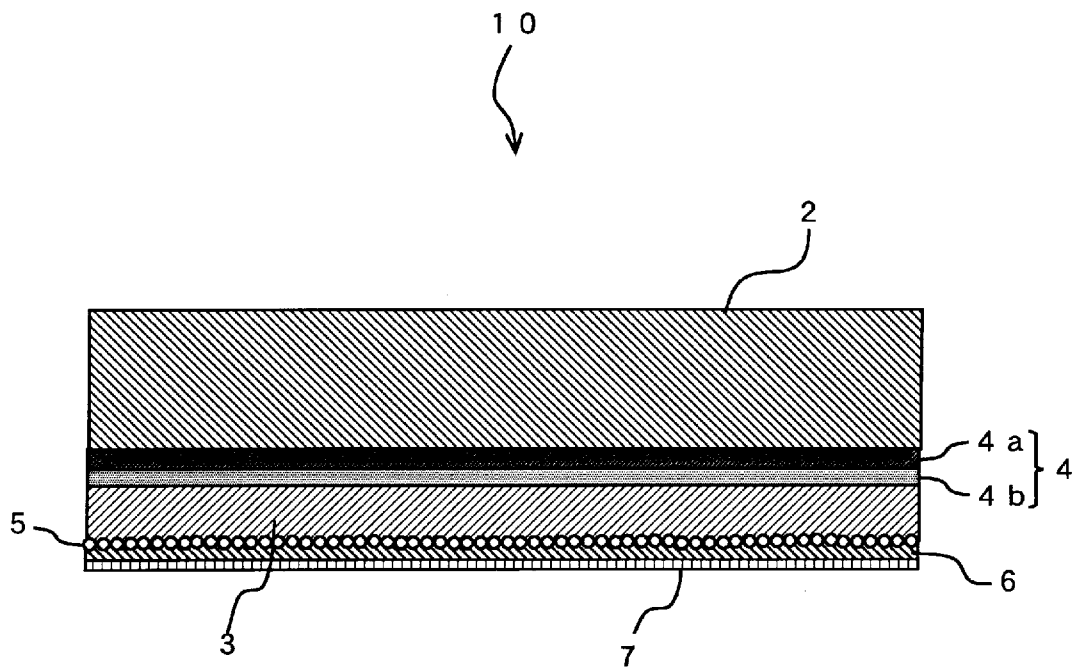
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/08(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C25D1/04(2006.01)i, C25D1/20(2006.01)i, C25D7/06(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)

B32B15/08, C23C14/06, C25D1/04, C25D1/20, C25D7/06, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	WO 2002/024444 A1 (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 28 March, 2002 (28.03.02), Claims & EP 1331088 A1 & CN 1466517 A & US 2005/0249927 A1	1-19
A	JP 2003-181970 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims & WO 2003/053680 A1 & CN 1496304 A & US 2004/0067377 A1	1-19

☒ 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
16 August, 2007 (16.08.07)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2007 (28.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060191

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 2005-260058 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims (Family: none)	1-19
P,A	JP 2007-81274 A (Onoike Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 March, 2007 (29.03.07), Claims (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/08(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C25D1/04(2006.01)i, C25D1/20(2006.01)i,
C25D7/06(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. B32B15/08, C23C14/06, C25D1/04, C25D1/20, C25D7/06, 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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2002/024444 A1(古河サーキットフォイル株式会社)2002.03.28 特許請求の範囲 & EP 1331088 A1 & CN 1466517 A & US 2005/0249927 A1	1-19
A	JP 2003-181970 A(三井金属鉱業株式会社)2003.07.03 特許請求の範囲 & WO 2003/053680 A1 & CN 1496304 A & US 2004/0067377 A1	1-19

☒ 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 6 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 0 7

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）

佐藤 健史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

8 9 3 3

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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-260058 A(古河サーキットフォイル株式会社)2005. 09. 22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19
P A	JP 2007-81274 A(尾池工業株式会社)2007. 03. 29 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19