

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6498091号
(P6498091)

(45) 発行日 平成31年4月10日 (2019. 4. 10)

(24) 登録日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 15/08 (2006. 01)

B 3 2 B 15/08 J

B 3 2 B 15/20 (2006. 01)

B 3 2 B 15/20

B 3 2 B 7/06 (2019. 01)

B 3 2 B 7/06

B 3 2 B 9/00 (2006. 01)

B 3 2 B 9/00 Z

C 2 5 D 1/04 (2006. 01)

C 2 5 D 1/04 3 1 1

請求項の数 18 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-187537 (P2015-187537)
 (22) 出願日 平成27年9月25日 (2015. 9. 25)
 (65) 公開番号 特開2017-61080 (P2017-61080A)
 (43) 公開日 平成29年3月30日 (2017. 3. 30)
 審査請求日 平成29年11月20日 (2017. 11. 20)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 502362758
 J X 金属株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 森山 晃正
 茨城県日立市白銀町3丁目3番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
 (72) 発明者 石井 雅史
 茨城県日立市白銀町3丁目3番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

審査官 横島 隆裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理金属箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ、電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属箔と、前記金属箔の少なくとも一方の表面に表面処理層とを有する表面処理金属箔であって、

前記表面処理層側表面の水接触角が90度以上であり、以下の(A)及び(B)を満たす表面処理金属箔。

(A) 前記表面処理層側表面の J I S B 0 6 0 1 で定義されるクルトシス R k u が 2 . 0 ~ 4 . 0 である。

(B) 前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記表面処理層側から前記表面処理金属箔を樹脂基材へ貼り合わせた場合に、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離可能にし、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離する際の剥離強度が 2 0 0 g f / c m 以下である。

(ただし、金属アルミ箔の表面に、直接、フッ素を含まないヘキシルトリメトキシシランの縮合物若しくはフッ素を含むヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランの縮合物の被膜を有する超撥水アルミ箔、及び、

前記表面処理層が、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてなる離型層を備える銅箔

を除く。)

【請求項2】

金属箔と、前記金属箔の少なくとも一方の表面に表面処理層とを有する表面処理金属箔

であって、

前記表面処理層側表面の水接触角が90度以上であり、以下の(C)及び(D)を満たし、プリント配線板を製造するために用いられる表面処理金属箔。

(C) 前記表面処理層側表面のJIS B 0601で定義されるクルトシスRkuが2.0~4.0である。

(D) 前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記表面処理層側から前記表面処理金属箔を樹脂基材へ貼り合わせた場合に、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離可能にし、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離する際の剥離強度が200gf/cm以下である。

(ただし、前記表面処理層が、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてなる離型層を備える銅箔を除く。)

【請求項3】

金属箔と、前記金属箔の少なくとも一方の表面に表面処理層とを有する表面処理金属箔であって、

前記表面処理層側表面の水接触角が90度以上であり、

前記表面処理層側表面のJIS B 0601で定義されるクルトシスRkuが2.0~4.0であり、

前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記表面処理層側から前記表面処理金属箔を樹脂基材へ貼り合わせた場合に、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離可能にし、

前記離型層が、次式：

【化1】



(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、MはAl、Ti、Zrのうちいずれか一つ、nは0または1または2、mは1以上Mの価数以下の整数であり、 R^1 の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、m+nはMの価数すなわちAlの場合3、Ti、Zrの場合4である。)

に示すアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、これらの加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる表面処理金属箔。

(ただし、金属アルミ箔の表面に、直接、フッ素を含まないヘキサルトリメトキシシランの縮合物若しくはフッ素を含むヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランの縮合物の被膜を有する超撥水アルミ箔、及び、

前記表面処理層が、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてなる離型層を備える銅箔

を除く。)

【請求項4】

金属箔と、前記金属箔の少なくとも一方の表面に表面処理層とを有し、プリント配線板を製造するために用いられる表面処理金属箔であって、

前記表面処理層側表面の水接触角が90度以上であり、

前記表面処理層側表面のJIS B 0601で定義されるクルトシスRkuが2.0~4.0であり、

前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記表面処理層側から前記表面処理金属箔を樹脂基材へ貼り合わせた場合に、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離可能にし、

10

20

30

40

50

前記離型層が、次式：

【化 2】



(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、 M は Al 、 Ti 、 Zr のうちいずれか一つ、 n は0または1または2、 m は1以上 M の価数以下の整数であり、 R^1 の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、 $m+n$ は M の価数すなわち Al の場合3、 Ti 、 Zr の場合4である。)

10

に示すアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、これらの加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる表面処理金属箔。

(ただし、前記表面処理層が、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてなる離型層を備える銅箔を除く。)

【請求項 5】

金属箔と、前記金属箔の少なくとも一方の表面に表面処理層とを有する表面処理金属箔であって、

20

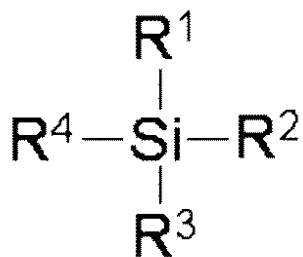
前記表面処理層側表面の水接触角が90度以上であり、

前記表面処理層側表面のJIS B 0601で定義されるクルトシス Rku が2.0~4.0であり、

前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記表面処理層側から前記表面処理金属箔を樹脂基材へ貼り合わせた場合に、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離可能にし、

前記離型層が、次式：

【化 3】



30

(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基である。)

40

に示すシラン化合物、その加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる表面処理金属箔。

(ただし、金属アルミ箔の表面に、直接、フッ素を含まないヘキシルトリメトキシシランの縮合物若しくはフッ素を含むヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランの縮合物の被膜を有する超撥水アルミ箔、及び、

前記表面処理層が、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてなる離型層を備える銅箔

を除く。)

50

【請求項 6】

金属箔と、前記金属箔の少なくとも一方の表面に表面処理層とを有し、プリント配線板を製造するために用いられる表面処理金属箔であって、

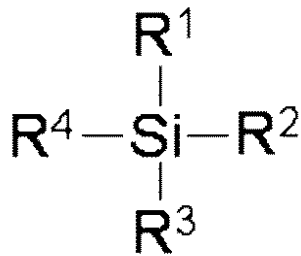
前記表面処理層側表面の水接触角が 90 度以上であり、

前記表面処理層側表面の J I S B 0601 で定義されるクルトシス R k u が 2.0 ~ 4.0 であり、

前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記表面処理層側から前記表面処理金属箔を樹脂基材へ貼り合わせた場合に、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離可能にし、

前記離型層が、次式：

【化 4】



(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基である。)

に示すシラン化合物、その加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせて用いてなる表面処理金属箔。

(ただし、前記表面処理層が、3 -メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてなる離型層を備える銅箔を除く。)

【請求項 7】

金属箔と、前記金属箔の少なくとも一方の表面に表面処理層とを有する表面処理金属箔であって、

前記表面処理層側表面の水接触角が 90 度以上であり、

前記表面処理層側表面の J I S B 0601 で定義されるクルトシス R k u が 2.0 ~ 4.0 であり、

前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記表面処理層側から前記表面処理金属箔を樹脂基材へ貼り合わせた場合に、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離可能にし、

前記離型層が、分子内に 2 つ以下のメルカプト基を有する化合物を用いてなる表面処理金属箔。

(ただし、金属アルミ箔の表面に、直接、フッ素を含まないヘキシルトリメトキシシランの縮合物若しくはフッ素を含むヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランの縮合物の被膜を有する超撥水アルミ箔、及び、

前記表面処理層が、3 -メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてなる離型層を備える銅箔

を除く。)

【請求項 8】

金属箔と、前記金属箔の少なくとも一方の表面に表面処理層とを有し、プリント配線板を製造するために用いられる表面処理金属箔であって、

前記表面処理層側表面の水接触角が 90 度以上であり、

前記表面処理層側表面の J I S B 0 6 0 1 で定義されるクルトシス R k u が 2 . 0 ~ 4 . 0 であり、

前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記表面処理層側から前記表面処理金属箔を樹脂基材へ貼り合わせた場合に、前記樹脂基材を前記表面処理金属箔から剥離可能にし、

前記離型層が、分子内に 2 つ以下のメルカプト基を有する化合物を用いてなる表面処理金属箔。

(ただし、前記表面処理層が、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いてなる離型層を備える銅箔を除く。)

【請求項 9】

前記表面処理層が前記金属箔と前記離型層との間に、粗化处理層、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一種以上の層を有する請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の表面処理金属箔。

【請求項 10】

厚みが 5 ~ 2 1 0 μ m である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の表面処理金属箔。

【請求項 11】

前記金属箔が銅箔である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の表面処理金属箔。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の表面処理金属箔の前記表面処理層側表面に、樹脂層を有する表面処理金属箔。

【請求項 13】

前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である請求項 12 に記載の樹脂層を有する表面処理金属箔。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の表面処理金属箔又は請求項 12 若しくは 13 に記載の樹脂層を有する表面処理金属箔と、前記表面処理金属箔の表面処理層側又は請求項 12 若しくは 13 に記載の樹脂層を有する表面処理金属箔の表面処理層側に設けられた樹脂基材とを備えた積層体。

【請求項 15】

前記樹脂基材が、プリプレグである、又は、熱硬化性樹脂を含む請求項 14 に記載の積層体。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の表面処理金属箔又は請求項 12 若しくは 13 に記載の樹脂層を有する表面処理金属箔を備えたプリント配線板。

【請求項 17】

請求項 16 に記載のプリント配線板を備えた半導体パッケージ。

【請求項 18】

請求項 16 に記載のプリント配線板又は請求項 17 に記載の半導体パッケージを備えた電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面処理金属箔、積層体、プリント配線板、半導体パッケージ、電子機器及びプリント配線板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線基板及び半導体パッケージ基板の回路形成工法はサブトラクティブ工法が主流であるが、近年の更なる微細配線化により、M - S A P (Modified Semi-Additive Process) や、金属箔の表面プロファイルを使ったセミアディティブ工法といった新たな工法が台頭している。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

これらの新たな回路形成工法のうち、後者の金属箔の表面プロファイルを使ったセミアディティブ工法の一例として、次が挙げられる。すなわち、まず、樹脂基材に積層した金属箔を全面エッチングし、金属箔表面プロファイルが転写したエッチング基材面をレーザー等で穴開けし、穴開け部を導通させるための無電解銅メッキ層を施し、無電解銅メッキ表面をドライフィルムで被覆し、UV露光及び現像によって回路形成部のドライフィルムを除去し、ドライフィルムに被覆されていない無電解銅メッキ面に電気銅メッキを施し、ドライフィルムを剥離し、最後に硫酸、過酸化水素水を含有するエッチング液等によって無電解銅メッキ層をエッチング（フラッシュエッチング、クイックエッチング）することにより微細な回路を形成する（特許文献1、特許文献2）。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 1 9 6 8 6 3 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 2 4 2 9 7 5 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、従来の金属箔表面のプロファイルを用いたセミアディティブ工法では、金属箔表面のプロファイルを損なうことなく良好に樹脂基材の表面に転写すること、及び、良好なコストで当該金属箔を除去することについて、いまだ検討の余地がある。

20

【 0 0 0 6 】

また、近年、樹脂に回路や樹脂等のビルドアップ層を積層して積層体を製造する技術が研究・開発されている。この際、回路や樹脂等のビルドアップ層と樹脂との間に十分な密着性が得られない場合があり、片側の樹脂に凹凸を持たせて投錨効果による密着性向上を図る必要がある。硬化した樹脂表面に凹凸を付ける方法は物理的な加工、化学的な加工等があるが、樹脂の物理的性質や化学的性質によりこれらが適さない場合がある。そこで、樹脂に回路や樹脂等のビルドアップ層を良好な密着性で設ける技術についても、更なる開発が望まれている。

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 0 7 】

本発明者らは鋭意検討の結果、離型層等の表面処理層を金属箔表面に設けることにより金属箔を所定の撥水表面を有するようすることで、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときに、樹脂基材からの金属箔の物理的な剥離を可能にした。そして、前述のように樹脂基材からの金属箔の物理的な剥離を可能とすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することが可能となることを見出した。さらに、所定の撥水表面を有する金属箔を樹脂基材と貼り合わせて硬化させ、その後、金属箔を除去することで樹脂基材表面にプロファイルを転写させ、これによって、樹脂基材とビルドアップ層とを良好な密着性で積層することが可能となることを見出した。

40

【 0 0 0 8 】

以上の知見を基礎として完成された本発明は一側面において、少なくとも一方の表面に表面処理層を有する表面処理金属箔であって、前記表面処理層側表面の水接触角が90度以上である表面処理金属箔である。

【 0 0 0 9 】

本発明の金属箔は一実施形態において、前記表面処理層側表面のJIS B 0601で定義されるクルトシスRkuが2.0～4.0である。

【 0 0 1 0 】

本発明の金属箔は別の一実施形態において、前記表面処理層が前記離型層を備え、前記離型層は前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥

50

離可能にする。

【 0 0 1 1 】

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層が、次式：

【 化 1 】



(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、MはAl、Ti、Zrのうちいずれか一つ、nは0または1または2、mは1以上Mの価数以下の整数であり、 R^1 の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、 $m+n$ はMの価数すなわちAlの場合3、Ti、Zrの場合4である。)

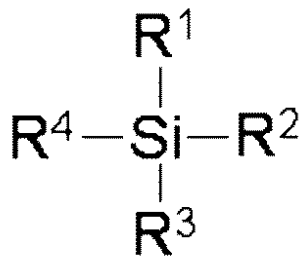
10

に示すアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、これらの加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる。

【 0 0 1 2 】

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層が、次式：

【 化 2 】



20

(式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基である。)

30

に示すシラン化合物、その加水分解生成物、該加水分解生成物の縮合体を単独で又は複数組み合わせ用いてなる。

【 0 0 1 3 】

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層が、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物を用いてなる。

【 0 0 1 4 】

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、前記金属箔と前記離型層との間に、粗化処理層、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一種以上の層が設けられている。

40

【 0 0 1 5 】

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、前記粗化処理層、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一種以上の層の表面に、樹脂層が設けられている。

【 0 0 1 6 】

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、前記離型層側表面に、樹脂層が設けられている。

【 0 0 1 7 】

50

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、前記樹脂層が、接着用樹脂、プライマー又は半硬化状態の樹脂である。

【0018】

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、厚みが5～210μmである。

【0019】

本発明の表面処理金属箔は更に別の一実施形態において、前記金属箔が銅箔である。

【0020】

本発明は更に別の一側面において、本発明の表面処理金属箔と、前記表面処理金属箔の離型層側に設けられた樹脂基材とを備えた積層体である。

10

【0021】

本発明の積層体は一実施形態において前記樹脂基材が、プリプレグである、又は、熱硬化性樹脂を含む。

【0022】

本発明は更に別の一側面において、本発明の表面処理金属箔を備えたプリント配線板である。

【0023】

本発明は更に別の一側面において、本発明のプリント配線板を備えた半導体パッケージである。

【0024】

本発明は更に別の一側面において、本発明のプリント配線板又は本発明の半導体パッケージを備えた電子機器である。

20

【0025】

本発明は更に別の一側面において、本発明の表面処理金属箔に、前記表面処理層側から樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記表面処理金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に回路を形成する工程とを備えたプリント配線板の製造方法である。

【0026】

本発明のプリント配線板の製造方法は一実施形態において、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に形成する回路が、メッキパターン又は印刷パターンである。

30

【0027】

本発明は更に別の一側面において、本発明の表面処理金属箔に、前記表面処理層側から樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記表面処理金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側にビルドアップ層を設ける工程とを備えたプリント配線板の製造方法である。

【0028】

本発明のプリント配線板の製造方法は更に別の一実施形態において、前記ビルドアップ層を構成する樹脂が、液晶ポリマーまたはポリテトラフルオロエチレンを含む。

40

【発明の効果】

【0029】

金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離を可能にすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することができる。また、樹脂基材にビルドアップ層を良好な密着性で設けることができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

50

【図 1】銅箔のプロファイルを使用したセミアディティブ工法の概略例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0031】

(表面処理金属箔)

本発明の表面処理金属箔は、少なくとも一方の表面、すなわち、一方の表面または両方の表面に表面処理層を有する表面処理金属箔であって、前記表面処理層側表面の水接触角が90度以上である。また、本発明の表面処理金属箔は、一実施形態において、前記表面処理層が離型層を備え、前記離型層は前記離型層側から前記金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたときの前記樹脂基材を剥離可能にする。このように、離型層等の表面処理層を金属箔表面に設けることにより金属箔は水接触角が90度以上である撥水表面を有し、この結果当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときに、樹脂基材からの金属箔の物理的な剥離が可能となる。そして、樹脂基材からの金属箔の物理的な剥離を可能とすることで、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することが可能となる。さらに、水接触角が90度以上である撥水表面を有する金属箔を樹脂基材と貼り合わせて硬化させ、その後、金属箔を除去することで樹脂基材表面にプロファイルを転写させ、これによって、樹脂基材に回路や樹脂等のビルドアップ層等を良好な密着性で積層することが可能となる。

10

【0032】

表面処理金属箔が、水接触角が90度以上である撥水表面を有するため、金属箔と樹脂基材を貼り合わせた後の剥離性を良好に保ちつつ、金属箔を剥離した後の金属箔表面の凹凸プロファイルが転写した樹脂基材表面と回路や樹脂等のビルドアップ層とを良好な密着性で設けることが可能となる。

20

【0033】

表面処理金属箔の撥水表面の水接触角が90度未満であると、金属箔を樹脂に貼り合わせた時の剥離強度が高くなりすぎるという問題が生じる。金属箔の撥水表面の水接触角は、90度以上であるのが好ましく、110度以上であるのがより好ましい。また、表面処理金属箔の撥水表面の水接触角は、120度以下であると金属箔が自然に剥離することなく、剥離性が適度な範囲になるという点で好ましい。

【0034】

また、表面処理金属箔表面の凹凸形状も剥離強度を左右する因子として重要である。離型層が設けられる金属箔表面のクルトシス R_{ku} が2.0~4.0の範囲であると金属箔の良好な離型性と、金属箔を剥離した後に設けた回路や樹脂等のビルドアップ層の良好な密着性を両立することができる。

30

なお、本明細書において「表面」、「金属箔の表面」および「金属箔表面」とは、金属箔表面に粗化処理層、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、離型層等の表面処理層が設けられている場合には、当該表面処理層を設けた後の表面（最外層の表面）のことをいう。

【0035】

なお、離型層は金属箔の両面に設けてもよい。また、貼り合わせは圧着して貼り合わせてもよい。また、離型層は金属箔の両面に設けてもよい。

40

【0036】

金属箔（生箔ともいう）は、特に限定されないが、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、銅合金箔、ニッケル合金箔、アルミ合金箔、ステンレス箔、鉄箔、鉄合金箔等を用いることができる。

金属箔（生箔）の厚みは特に限定されず、例えば、5~105 μm とすることができる。また、樹脂基材からの引き剥がしが容易となることから、金属箔の厚みは9~70 μm であるのが好ましく、12~35 μm であるのがより好ましく、18~35 μm であるのが更により好ましい。

【0037】

50

以下、金属箔（生箔）の例として銅箔について説明する。銅箔（生箔）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば下記の電解条件によって電解銅箔を作製することができる。

電解生箔の電解条件：

Cu：30～190 g / L

H₂SO₄：100～400 g / L

塩化物イオン（Cl⁻）：60～200 質量 ppm

にかわ：1～10 ppm

電解液温度：25～80

電解時間：10～300 秒（析出させる銅厚、電流密度により調整）

電流密度：50～150 A / dm²

電解液線速：1.5～5 m / sec

10

【0038】

本発明において金属箔を樹脂基材から除去することは、エッチング等による化学的な処理によって樹脂基材から金属箔を除去する、または、引き剥がし等によって金属箔から樹脂基材を物理的に剥離することを意味する。樹脂基材を上述のように本発明の表面処理金属箔と貼り合わせた後に除去したとき、樹脂基材と表面処理金属箔とは離型層で離れる。このとき樹脂基材の剥離面に、剥離層、後述の金属箔の粗化粒子、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等の一部が残留していてもよいが、残留物が存在しないことが好ましい。

20

【0039】

本発明に係る表面処理金属箔は、離型層側から金属箔へ樹脂基材を貼り合わせたとき、樹脂基材を剥離する際の剥離強度が200 gf / cm以下であるのが好ましい。このように制御されていれば、樹脂基材の物理的剥離が容易となり、金属箔表面のプロファイルがより良好に樹脂基材に転写される。当該剥離強度は、より好ましくは150 gf / cm以下であり、更により好ましくは100 gf / cm以下であり、更により好ましくは50 gf / cm以下であり、典型的には1～200 gf / cmであり、より典型的には1～150 gf / cmである。

【0040】

次に、本発明で用いることができる離型層について説明する。

30

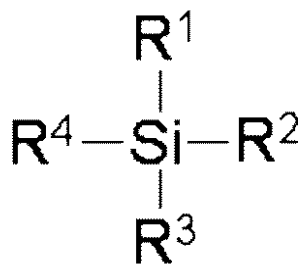
（1）シラン化合物

次式に示す構造を有するシラン化合物、またはその加水分解生成物、または該加水分解生成物の縮合体（以下、単にシラン化合物と記述する）を単独でまたは複数混合して使用して離型層を形成することで、表面処理金属箔と樹脂基材とを貼り合わせた際に、適度に密着性が低下し、剥離強度を上述の範囲に調節できる。

【0041】

式：

【化3】



40

【0042】

（式中、R¹はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、R²はアルキル基、シクロアルキル基及びアリーール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、R³及びR⁴はそれぞれ独

50

立にハロゲン原子、またはアルコキシ基、またはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基である。))

【 0 0 4 3 】

当該シラン化合物はアルコキシ基を少なくとも一つ有していることが必要である。アルコキシ基が存在せずに、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基のみで置換基が構成される場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向がある。また、当該シラン化合物はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基を少なくとも一つ有していることが必要である。当該炭化水素基が存在しない場合、樹脂基材と金属箔の密着性が上昇する傾向があるからである。なお、アルコキシ基には一つ以上の水素原子がハロゲン原子に置換されたアルコキシ基も含まれるものとする。

10

【 0 0 4 4 】

樹脂基材と金属箔の剥離強度を上述した範囲に調節する上では、当該シラン化合物はアルコキシ基を三つ、上記炭化水素基(一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された炭化水素基を含む)を一つ有していることが好ましい。これを上の式でいえば、 R^3 及び R^4 の両方がアルコキシ基ということになる。

【 0 0 4 5 】

20

アルコキシ基としては、限定的ではないが、メトキシ基、エトキシ基、*n*-又は*iso*-プロポキシ基、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブトキシ基、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、シクロヘキソキシ基、*n*-ヘプトキシ基、及び*n*-オクトキシ基等の直鎖状、分岐状、又は環状の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、*n*-又は*iso*-プロピル基、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチル基、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基が挙げられる。

30

【 0 0 4 7 】

シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~10、好ましくは炭素数5~7のシクロアルキル基が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

アリール基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基(例:トリル基、キシリル基)、1-又は2-ナフチル基、アントリル基等の炭素数6~20、好ましくは6~14のアリール基が挙げられる。

40

【 0 0 4 9 】

これらの炭化水素基は一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、例えば、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子で置換されることができる。

【 0 0 5 0 】

好ましいシラン化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、*n*-又は*iso*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン; アルキル置換フェニルトリメトキシシラン(例えば、*p*

50

- (メチル)フェニルトリメトキシシラン)、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-又は*i s o*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-、*i s o*-又は*t e r t*-ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アルキル置換フェニルトリエトキシシラン(例えば、*p*-(メチル)フェニルトリエトキシシラン)、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、トリメチルフルオロシラン、ジメチルジブプロモシラン、ジフェニルジブプロモシラン、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシランが好ましい。

10

【0051】

離型層の形成工程において、シラン化合物は水溶液の形態で 사용할 ことができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高いシラン化合物を使用するときに有効である。シラン化合物の水溶液は、攪拌することでアルコキシ基の加水分解が促進され、攪拌時間が長いと加水分解生成物の縮合が促進される。一般には、十分な攪拌時間を経て加水分解および縮合が進んだシラン化合物を用いた方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にある。従って、攪拌時間の調整によって剥離強度を調整可能である。限定的ではないが、シラン化合物を水に溶解させた後の攪拌時間としては例えば1~100時間とすることができ、典型的には1~30時間とすることができる。当然ながら、攪拌せずに用いる方法もある。

20

【0052】

シラン化合物の水溶液中のシラン化合物の濃度は高い方が金属箔と板状キャリアの剥離強度は低下する傾向にあり、シラン化合物の濃度調整によって剥離強度を調整可能である。

また、シラン化合物の水溶液中のシラン化合物の濃度を高くすることで、従来よりもより撥水性を向上させることができる。シラン化合物の水溶液中のシラン化合物の濃度は、8~15体積%とすることができる。当該濃度が8体積%未満であると、撥水性不足が生じ(具体的には水接触角が90度未満となる場合があり)、15体積%超の場合は、シラン化合物の溶解不良が生じ、当該金属箔を樹脂基板と積層させたとき、未反応シラン化合物起因のフクレが発生するおそれがある。

30

また、金属箔の処理表面に、シラン化合物を塗布してから、2回の乾燥工程を実施することが好ましい。1回目の乾燥は、シラン化合物の水溶液を乾かすだけの目的で行う。2回目の乾燥は、縮合反応しきっていないシラン化合物内の水酸基について、縮合反応を全部終わらせて、残存しているOH基(水酸基)を無くすことで、撥水性を向上させる効果がある。1回目の乾燥は、80~120×10秒~2分間で行うことができ、2回目の乾燥は、120~200×30秒~5分間で行うことができる。

40

また、シラン化合物の水-アルコ-ル混合溶液を用いる場合、当該溶液中のアルコール濃度は、水に溶けにくいシラン化合物を均一に溶解させるため、20~80体積%が好ましい。当該溶液中のアルコール濃度が20体積%未満であると、シラン化合物が溶けなくなる場合があり、80体積%超の場合、加水分解反応が不完全となるため、シラン化合物が加水分解されずにそのまま残存し、撥水性が低下し、水の接触角が小さくなるおそれがある。

【0053】

シラン化合物の水溶液のpHは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば3.0~10.0の範囲のpHで利用できる。特段のpH調整が不要であるという観点から中性付近である5.0~9.0の範囲のpHとするのが好ましく、7.0~

50

9.0の範囲のpHとするのがより好ましい。

【0054】

(2) 分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物

離型層は、分子内に2つ以上のメルカプト基を有する化合物を用いて構成し、当該離型層を介して樹脂基材と金属箔とを貼り合わせることによっても、適度に密着性が低下し、剥離強度を調節できる。

但し、分子内に3つ以上のメルカプト基を有する化合物またはその塩を樹脂基材と金属箔との間に介在させて貼り合わせた場合、剥離強度低減の目的には適さない。これは、分子内にメルカプト基が過剰に存在するとメルカプト基同士、またはメルカプト基と板状キャリア、またはメルカプト基と金属箔との化学反応によってスルフィド結合、ジスルフィド結合またはポリスルフィド結合が過剰に生成し、樹脂基材と金属箔の間に強固な3次元架橋構造が形成されることで剥離強度が上昇することがあると考えられるからである。このような事例は特開2000-196207号公報に開示されている。

【0055】

この分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物としては、チオール、ジチオール、チオカルボン酸またはその塩、ジチオカルボン酸またはその塩、チオスルホン酸またはその塩、およびジチオスルホン酸またはその塩が挙げられ、これらの中から選択される少なくとも一種を用いることができる。

【0056】

チオールは、分子内に一つのメルカプト基を有するものであり、例えばR-SHで表される。ここで、Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。

【0057】

ジチオールは、分子内に二つのメルカプト基を有するものであり、例えばR(SH)₂で表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、二つのメルカプト基は、それぞれ同じ炭素に結合してもよいし、互いに別々の炭素または窒素に結合してもよい。

【0058】

チオカルボン酸は、有機カルボン酸の水酸基がメルカプト基に置換されたものであり、例えばR-CO-SHで表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、チオカルボン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。なお、チオカルボン酸基を、二つ有する化合物も使用可能である。

【0059】

ジチオカルボン酸は、有機カルボン酸のカルボキシ基中の2つの酸素原子が硫黄原子に置換されたものであり、例えばR-(CS)-SHで表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、ジチオカルボン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。なお、ジチオカルボン酸基を、二つ有する化合物も使用可能である。

【0060】

チオスルホン酸は、有機スルホン酸の水酸基がメルカプト基に置換されたものであり、例えばR(SO₂)-SHで表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、チオスルホン酸は、塩の形態でも使用することが可能である。

【0061】

ジチオスルホン酸は、有機ジスルホン酸の二つの水酸基がそれぞれメルカプト基に置換されたものであり、例えばR-((SO₂)-SH)₂で表される。Rは、水酸基またはアミノ基を含んでもよい、脂肪族系または芳香族系炭化水素基または複素環基を表す。また、二つのチオスルホン酸基は、それぞれ同じ炭素に結合してもよいし、互いに別々の炭素に結合してもよい。また、ジチオスルホン酸は、塩の形態でも使用することが可能である

10

20

30

40

50

。

【0062】

ここで、Rとして好適な脂肪族系炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

【0063】

また、アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、n-又はiso-プロピル基、n-、iso-又はtert-ブチル基、n-、iso-又はneo-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基が挙げられる。

10

【0064】

また、シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~10、好ましくは炭素数5~7のシクロアルキル基が挙げられる。

【0065】

また、Rとして好適な芳香族炭化水素基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基(例:トリル基、キシリル基)、1-又は2-ナフチル基、アントリル基等の炭素数6~20、好ましくは6~14のアリール基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

20

【0066】

また、Rとして好適な複素環基としては、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールが挙げられ、水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。

【0067】

分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-1,2プロパンジオール、2-メルカプトエタノール、1,2-エタンジチオール、6-メルカプト-1-ヘキサノール、1-オクタンチオール、1-ドデカンチオール、10-ヒドロキシ-1-ドデカンチオール、10-カルボキシ-1-ドデカンチオール、10-アミノ-1-ドデカンチオール、1-ドデカンチオールスルホン酸ナトリウム、チオフェノール、チオ安息香酸、4-アミノ-チオフェノール、p-トルエンチオール、2,4-ジメチルベンゼンチオール、3-メルカプト-1,2,4トリアゾール、2-メルカプト-ベンゾチアゾールが挙げられる。これらの中でも水溶性と廃棄物処理上の観点から、3-メルカプト-1,2プロパンジオールが好ましい。

30

【0068】

離型層の形成工程において、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物は水溶液の形態で使用することができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高い分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物を使用するとき有効である。

【0069】

40

分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液中の濃度は高い方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にあり、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の濃度調整によって剥離強度を調整可能である。

また、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液中の濃度を高くすることで、従来よりもより撥水性を向上させることができる。分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液中の濃度は、8~15体積%とすることができる。当該濃度が8体積%未満であると、撥水性不足が生じ(具体的には水接触角が90度未満となる場合があり)、15体積%超の場合は、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の溶解不良が生じ、当該金属箔を樹脂基板と積層させたとき、未反応化合物起因のフクレが発生するおそれがある。

50

また、金属箔の処理表面に、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物を塗布してから、2回の乾燥工程を実施することが好ましい。1回目の乾燥は、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液を乾かすだけの目的で行う。2回目の乾燥は、金属箔表面に配位した分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の配列を調整することにより、撥水性を向上させる効果がある。1回目の乾燥は、80～120 × 10秒～2分間で行うことができ、2回目の乾燥は、120～200 × 30秒～5分間で行うことができる。

また、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水-アルコール混合溶液を用いる場合、当該溶液中のアルコール濃度は、水に溶けにくい分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物を均一に溶解させるため、20～80体積%が好ましい。当該溶液中のアルコール濃度が20体積%未満であると、分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物が溶けなくなる場合があり、80体積%超の場合、金属箔表面に緻密に配位した分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の配列が乱れ、撥水性が低下し、水の接触角が小さくなるおそれがある。

【0070】

分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物の水溶液のpHは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば3.0～10.0の範囲のpHで利用できる。特段のpH調整が不要であるという観点から中性付近である5.0～9.0の範囲のpHとするのが好ましく、7.0～9.0の範囲のpHとするのがより好ましい。

【0071】

(3) 金属アルコキシド

離型層を、次式に示す構造を有するアルミネート化合物、チタネート化合物、ジルコネート化合物、またはその加水分解生成物、または該加水分解生成物の縮合体(以下、単に金属アルコキシドと記述する)を単独でまたは複数混合して構成してもよい。当該離型層を介して樹脂基材と金属箔を貼り合わせることで、適度に密着性が低下し、剥離強度を調節できる。

【0072】

【化4】



【0073】

式中、 R^1 はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基であり、MはAl、Ti、Zrのうちいずれか一つ、nは0または1または2、mは1以上Mの価数以下の整数であり、 R^1 の少なくとも一つはアルコキシ基である。なお、 $m+n$ はMの価数すなわちAlの場合3、Ti、Zrの場合4である。

【0074】

当該金属アルコキシドはアルコキシ基を少なくとも一つ有していることが必要である。アルコキシ基が存在せずに、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基のみで置換基が構成される場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向がある。また、当該金属アルコキシドはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基よりなる群から選択される炭化水素基であるか、一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたこれら何れかの炭化水素基を0～2個有していることが必要である。当該炭化水素基を3つ以上有する場合、樹脂基材と金属箔の密着性が低下し過ぎる傾向があるからである。なお、アルコキシ基には一つ以上の水素原子がハロゲン原子に置換され

10

20

30

40

50

たアルコキシ基も含まれるものとする。樹脂基材と金属箔の剥離強度を上述した範囲に調節する上では、当該金属アルコキシドはアルコキシ基を二つ以上、上記炭化水素基（一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された炭化水素基を含む）を一つか二つ有していることが好ましい。

【0075】

また、アルキル基としては、限定的ではないが、メチル基、エチル基、*n*-又は*iso*-プロピル基、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチル基、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等の直鎖状又は分岐状の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基が挙げられる。

10

【0076】

また、シクロアルキル基としては、限定的ではないが、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~10、好ましくは炭素数5~7のシクロアルキル基が挙げられる。

【0077】

また、 R^2 として好適な芳香族炭化水素基としては、フェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基（例：トリル基、キシリル基）、1-又は2-ナフチル基、アントリル基等の炭素数6~20、好ましくは6~14のアリール基が挙げられ、これら炭化水素基は水酸基とアミノ基のどちらかまたは両方を含んでいてもよい。これらの炭化水素基は一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、例えば、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子で置換されることができる。

20

【0078】

好ましいアルミネート化合物の例としては、トリメトキシアルミニウム、メチルジメトキシアルミニウム、エチルジメトキシアルミニウム、*n*-又は*iso*-プロピルジメトキシアルミニウム、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルジメトキシアルミニウム、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペンチルジメトキシアルミニウム、ヘキシルジメトキシアルミニウム、オクチルジメトキシアルミニウム、デシルジメトキシアルミニウム、フェニルジメトキシアルミニウム；アルキル置換フェニルジメトキシアルミニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルジメトキシアルミニウム）、ジメチルメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、メチルジエトキシアルミニウム、エチルジエトキシアルミニウム、*n*-又は*iso*-プロピルジエトキシアルミニウム、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルジエトキシアルミニウム、ペンチルジエトキシアルミニウム、ヘキシルジエトキシアルミニウム、オクチルジエトキシアルミニウム、デシルジエトキシアルミニウム、フェニルジエトキシアルミニウム、アルキル置換フェニルジエトキシアルミニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルジエトキシアルミニウム）、ジメチルエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、メチルジイソプロポキシアルミニウム、エチルジイソプロポキシアルミニウム、*n*-又は*iso*-プロピルジエトキシアルミニウム、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルジイソプロポキシアルミニウム、ペンチルジイソプロポキシアルミニウム、ヘキシルジイソプロポキシアルミニウム、オクチルジイソプロポキシアルミニウム、デシルジイソプロポキシアルミニウム、フェニルジイソプロポキシアルミニウム、アルキル置換フェニルジイソプロポキシアルミニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルジイソプロポキシアルミニウム）、ジメチルイソプロポキシアルミニウム、（3,3,3-トリフルオロプロピル）ジメトキシアルミニウム、及びトリデカフルオロオクチルジエトキシアルミニウム、メチルジクロロアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、フェニルジクロロアルミニウム、ジメチルフルオロアルミニウム、ジメチルプロモアルミニウム、ジフェニルプロモアルミニウム、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、が好ましい。

30

40

【0079】

50

好ましいチタネート化合物の例としては、テトラメトキシチタン、メチルトリメトキシチタン、エチルトリメトキシチタン、*n*-又は*iso*-プロピルトリメトキシチタン、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルトリメトキシチタン、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペンチルトリメトキシチタン、ヘキシルトリメトキシチタン、オクチルトリメトキシチタン、デシルトリメトキシチタン、フェニルトリメトキシチタン；アルキル置換フェニルトリメトキシチタン（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリメトキシチタン）、ジメチルジメトキシチタン、テトラエトキシチタン、メチルトリエトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、*n*-又は*iso*-プロピルトリエトキシチタン、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルトリエトキシチタン、ペンチルトリエトキシチタン、ヘキシルトリエトキシチタン、オクチルトリエトキシチタン、デシルトリエトキシチタン、フェニルトリエトキシチタン、アルキル置換フェニルトリエトキシチタン（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリエトキシチタン）、ジメチルジエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン、エチルトリイソプロポキシチタン、*n*-又は*iso*-プロピルトリエトキシチタン、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルトリイソプロポキシチタン、ペンチルトリイソプロポキシチタン、ヘキシルトリイソプロポキシチタン、オクチルトリイソプロポキシチタン、デシルトリイソプロポキシチタン、フェニルトリイソプロポキシチタン、アルキル置換フェニルトリイソプロポキシチタン（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリイソプロポキシチタン）、ジメチルジイソプロポキシチタン、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシチタン、及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシチタン、メチルトリクロロチタン、ジメチルジクロロチタン、トリメチルクロロチタン、フェニルトリクロロチタン、ジメチルジフルオロチタン、ジメチルジブロモチタン、ジフェニルジブロモチタン、これらの加水分解生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、が好ましい。

【0080】

好ましいジルコネート化合物の例としては、テトラメトキシジルコニウム、メチルトリメトキシジルコニウム、エチルトリメトキシジルコニウム、*n*-又は*iso*-プロピルトリメトキシジルコニウム、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルトリメトキシジルコニウム、*n*-、*iso*-又は*neo*-ペンチルトリメトキシジルコニウム、ヘキシルトリメトキシジルコニウム、オクチルトリメトキシジルコニウム、デシルトリメトキシジルコニウム、フェニルトリメトキシジルコニウム；アルキル置換フェニルトリメトキシジルコニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリメトキシジルコニウム）、ジメチルジメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、メチルトリエトキシジルコニウム、エチルトリエトキシジルコニウム、*n*-又は*iso*-プロピルトリエトキシジルコニウム、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルトリエトキシジルコニウム、ペンチルトリエトキシジルコニウム、ヘキシルトリエトキシジルコニウム、オクチルトリエトキシジルコニウム、デシルトリエトキシジルコニウム、フェニルトリエトキシジルコニウム、アルキル置換フェニルトリエトキシジルコニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリエトキシジルコニウム）、ジメチルジエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、メチルトリイソプロポキシジルコニウム、エチルトリイソプロポキシジルコニウム、*n*-又は*iso*-プロピルトリエトキシジルコニウム、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブチルトリイソプロポキシジルコニウム、ペンチルトリイソプロポキシジルコニウム、ヘキシルトリイソプロポキシジルコニウム、オクチルトリイソプロポキシジルコニウム、デシルトリイソプロポキシジルコニウム、フェニルトリイソプロポキシジルコニウム、アルキル置換フェニルトリイソプロポキシジルコニウム（例えば、*p*-（メチル）フェニルトリイソプロポキシチタン）、ジメチルジイソプロポキシジルコニウム、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシジルコニウム、及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシジルコニウム、メチルトリクロロジルコニウム、ジメチルジクロロジルコニウム、トリメチルクロロジルコニウム、フェニルトリクロロジルコニウム、ジメチルジフルオロジルコニウム、ジメチルジブロモジルコニウム、ジフェニルジブロモジルコニウム、これらの加水分解

生成物、及びこれらの加水分解生成物の縮合体などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易性の観点から、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、が好ましい。

【0081】

離型層の形成工程において、金属アルコキシドは水溶液の形態で 사용할 ことができる。水への溶解性を高めるためにメタノールやエタノールなどのアルコールを添加することもできる。アルコールの添加は特に疎水性の高い金属アルコキシドを使用するとき有効である。

【0082】

金属アルコキシドの水溶液中の濃度は高い方が樹脂基材と金属箔の剥離強度は低下する傾向にあり、金属アルコキシド濃度調整によって剥離強度を調整可能である。

また、金属アルコキシドの水溶液中の濃度を高くすることで、従来よりもより撥水性を向上させることができる。金属アルコキシドの水溶液中の濃度は、8～15体積%とすることができる。当該濃度が8体積%未満であると、撥水性不足が生じ（具体的には水接触角が90度未満となる場合があり）、15体積%超の場合は、金属アルコキシドの溶解不良が生じ、当該金属箔を樹脂基板と積層させたとき、未反応化合物起因のフクレが発生するおそれがある。

また、金属箔の処理表面に、金属アルコキシドを塗布してから、2回の乾燥工程を実施することが好ましい。1回目の乾燥は、金属アルコキシドの水溶液を乾かすだけの目的で行う。2回目の乾燥は、縮合反応しきっていない金属アルコキシド内の水酸基について、縮合反応を全部終わらせて、残存しているOH基（水酸基）を無くすことで、撥水性を向上させる効果がある。1回目の乾燥は、80～120 × 10秒～2分間で行うことができ、2回目の乾燥は、120～200 × 30秒～5分間で行うことができる。

また、金属アルコキシドの水-アルコ-ル混合溶液を用いる場合、当該溶液中のアルコール濃度は、水に溶けにくい金属アルコキシドを均一に溶解させるため、20～80体積%が好ましい。当該溶液中のアルコール濃度が20体積%未満であると、金属アルコキシドが溶けなくなる場合があり、80体積%超の場合、加水分解反応が不完全となるため、金属アルコキシドが加水分解されずにそのまま残存し、撥水性が低下し、水の接触角が小さくなるおそれがある。

【0083】

金属アルコキシドの水溶液のpHは特に制限はなく、酸性側でもアルカリ性側でも利用できる。例えば3.0～10.0の範囲のpHで利用できる。特段のpH調整が不要であるという観点から中性付近である5.0～9.0の範囲のpHとするのが好ましく、7.0～9.0の範囲のpHとするのがより好ましい。

(4) その他

シリコン系の離型剤、離型性を有する樹脂被膜等、公知の離型性を有する物質を離型層に用いることができる。

【0084】

本発明に係る表面処理金属箔は、金属箔と離型層との間に、粗化処理層、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種以上の層が設けられていてもよい。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コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素およびチタン等の元素（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。

【0085】

粗化処理層は例えば以下の処理により形成することができる。

〔球状粗化〕

Cu、H₂SO₄、Asから成る、以下に記す銅粗化めっき浴を用いて球状粗化粒子を形成する。

・液組成 1

CuSO₄・5H₂O 78～196 g/L

Cu 20～50 g/L

H₂SO₄ 50～200 g/L

砒素 0.7～3.0 g/L

(電気メッキ温度 1) 30～76

(電流条件 1) 電流密度 35～105 A/dm² (浴の限界電流密度以上)

(メッキ時間 1) 1～240 秒

続いて、粗化粒子の脱落防止とピール強度向上のため、硫酸・硫酸銅からなる銅電解浴で被せメッキを行う。被せメッキ条件を以下に記す。

・液組成 2

CuSO₄・5H₂O 88～352 g/L

Cu 22～90 g/L

H₂SO₄ 50～200 g/L

(電気メッキ温度 2) 25～80

(電流条件 2) 電流密度：15～32 A/dm² (浴の限界電流密度未満)

(メッキ時間 1) 1～240 秒

【0086】

また、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、タンゲステン、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、タンゲステン、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、タンゲステン、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%～1wt%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5～1000mg/m²、好ましくは10～500mg/m²、好ましくは20～100mg/m²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1.5～10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0.5mg/m²～500mg/m²であることが好ましく、1mg/m²～50mg/m²であることがより好ましい。

【0087】

例えば耐熱層および/または防錆層は、付着量が1mg/m²～100mg/m²、好ましくは5mg/m²～50mg/m²のニッケルまたはニッケル合金層と、付着量が1mg/m²～80mg/m²、好ましくは5mg/m²～40mg/m²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2mg/m²～150mg/m²であることが好ましく、10mg/m²～70mg/m²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、[ニッケルまたはニッケル合金

10

20

30

40

50

中のニッケル付着量] / [スズ付着量] = 0.25 ~ 1.0 であることが好ましく、0.3 ~ 3 であることがより好ましい。

【0088】

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、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、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、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(4-(3-アミノプロポキシ)ブトキシ)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、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。

【0089】

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。

【0090】

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、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、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)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)ブトキシ)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。

【0091】

シランカップリング処理層は、ケイ素原子換算で、0.05 mg/m² ~ 200 mg/m²、好ましくは0.15 mg/m² ~ 20 mg/m²、好ましくは0.3 mg/m² ~ 2.0 mg/m²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、樹脂基材と金属箔との密着性をより向上させることができる。

【0092】

また、金属箔、粗化粒子層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層、クロメート処理層または離型層の表面に、国際公開番号WO2008/053878、特開2008

10

20

30

40

50

- 1 1 1 1 6 9 号、特許第 5 0 2 4 9 3 0 号、国際公開番号 WO 2 0 0 6 / 0 2 8 2 0 7、特許第 4 8 2 8 4 2 7 号、国際公開番号 WO 2 0 0 6 / 1 3 4 8 6 8、特許第 5 0 4 6 9 2 7 号、国際公開番号 WO 2 0 0 7 / 1 0 5 6 3 5、特許第 5 1 8 0 8 1 5 号、特開 2 0 1 3 - 1 9 0 5 6 号に記載の表面処理を行うことができる。

【 0 0 9 3 】

本発明に係る表面処理金属箔の表面には樹脂層が設けられていてもよい。樹脂層は、通常、離型層上に設けられる。

【 0 0 9 4 】

前記表面処理金属箔の表面の樹脂層は接着用樹脂、すなわち接着剤であってもよく、プライマーであってもよく、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。前記表面処理金属箔の表面の樹脂層は離型層と接触した際に適度な剥離強度（例えば $2 \text{ gf/cm} \sim 200 \text{ gf/cm}$ ）を発現する樹脂層であることが好ましい。また、金属箔の表面の凹凸に追従し、フクレの原因となり得る空隙や気泡の混入が生じにくい樹脂を用いることが好ましい。例えば、金属箔表面に当該樹脂層を設ける際に、樹脂の粘度が $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （25 ）以下、より好ましくは、樹脂の粘度が $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （25 ）以下等の粘度の低い樹脂を用いて樹脂層を設けることが好ましい。表面処理金属箔に積層する絶縁基板と表面処理金属箔との間に前述の樹脂層を設けることにより、金属箔の表面の凹凸に追従しにくい絶縁基板を用いた場合でも、樹脂層が金属箔表面に追従するため、表面処理金属箔と絶縁基板との間で、空隙や気泡が生じにくくすることが可能となるため有効である。

【 0 0 9 5 】

また前記表面処理金属箔の表面の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、前記表面処理金属箔の表面の樹脂層は熱可塑性樹脂を含んでもよい。前記表面処理金属箔の表面の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、前記表面処理金属箔の表面の樹脂層は例えば国際公開番号 WO 2 0 0 8 / 0 0 4 3 9 9、国際公開番号 WO 2 0 0 8 / 0 5 3 8 7 8、国際公開番号 WO 2 0 0 9 / 0 8 4 5 3 3、特開平 1 1 - 5 8 2 8 号、特開平 1 1 - 1 4 0 2 8 1 号、特許第 3 1 8 4 4 8 5 号、国際公開番号 WO 9 7 / 0 2 7 2 8、特許第 3 6 7 6 3 7 5 号、特開 2 0 0 0 - 4 3 1 8 8 号、特許第 3 6 1 2 5 9 4 号、特開 2 0 0 2 - 1 7 9 7 7 2 号、特開 2 0 0 2 - 3 5 9 4 4 4 号、特開 2 0 0 3 - 3 0 4 0 6 8 号、特許第 3 9 9 2 2 2 5 号、特開 2 0 0 3 - 2 4 9 7 3 9 号、特許第 4 1 3 6 5 0 9 号、特開 2 0 0 4 - 8 2 6 8 7 号、特許第 4 0 2 5 1 7 7 号、特開 2 0 0 4 - 3 4 9 6 5 4 号、特許第 4 2 8 6 0 6 0 号、特開 2 0 0 5 - 2 6 2 5 0 6 号、特許第 4 5 7 0 0 7 0 号、特開 2 0 0 5 - 5 3 2 1 8 号、特許第 3 9 4 9 6 7 6 号、特許第 4 1 7 8 4 1 5 号、国際公開番号 WO 2 0 0 4 / 0 0 5 5 8 8、特開 2 0 0 6 - 2 5 7 1 5 3 号、特開 2 0 0 7 - 3 2 6 9 2 3 号、特開 2 0 0 8 - 1 1 1 1 6 9 号、特許第 5 0 2 4 9 3 0 号、国際公開番号 WO 2 0 0 6 / 0 2 8 2 0 7、特許第 4 8 2 8 4 2 7 号、特開 2 0 0 9 - 6 7 0 2 9 号、国際公開番号 WO 2 0 0 6 / 1 3 4 8 6 8、特許第 5 0 4 6 9 2 7 号、特開 2 0 0 9 - 1 7 3 0 1 7 号、国際公開番号 WO 2 0 0 7 / 1 0 5 6 3 5、特許第 5 1 8 0 8 1 5 号、国際公開番号 WO 2 0 0 8 / 1 1 4 8 5 8、国際公開番号 WO 2 0 0 9 / 0 0 8 4 7 1、特開 2 0 1 1 - 1 4 7 2 7 号、国際公開番号 WO 2 0 0 9 / 0 0 1 8 5 0、国際公開番号 WO 2 0 0 9 / 1 4 5 1 7 9、国際公開番号 WO 2 0 1 1 / 0 6 8 1 5 7、特開 2 0 1 3 - 1 9 0 5 6 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。

【 0 0 9 6 】

（積層体、半導体パッケージ、電子機器）

本発明に係る表面処理金属箔の離型層側に樹脂基材を設けて積層体を作製することがで

10

20

30

40

50

きる。当該積層体は、樹脂基材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等で形成してもよい。樹脂基材は、プリプレグであってもよく、熱硬化性樹脂を含んでもよい。また、当該積層体の表面処理金属箔に回路を形成することでプリント配線板を作製することができる。更に、プリント配線板に電子部品類を搭載することで、プリント回路板を作製することができる。本発明において、「プリント配線板」にはこのように電子部品類が搭載されたプリント配線板及びプリント回路板及びプリント基板も含まれることとする。また、当該プリント配線板を用いて電子機器を作製してもよく、当該電子部品類が搭載されたプリント回路板を用いて電子機器を作製してもよく、当該電子部品類が搭載されたプリント基板を用いて電子機器を作製してもよい。また、上記「プリント回路板」には、半導体パッケージ用回路形成基板も含まれることとする。さらに半導体パッケージ用回路形成基板に電子部品類を搭載して半導体パッケージを作製することができる。さらに当該半導体パッケージを用いて電子機器を作製してもよい。

【0097】

(プリント配線板の製造方法)

本発明のプリント配線板の製造方法は一側面において、本発明の表面処理金属箔に、前記離型層側から樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記表面処理金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側に回路を形成する工程とを備える。このような構成により、金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が可能となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することが可能となる。当該製造方法では、回路をメッキパターンで形成してもよい。この場合、メッキパターンを形成した後、当該メッキパターンを利用して所望の回路を形成してプリント配線板を作製することができる。また、回路を印刷パターンで形成してもよい。この場合、例えばインクの中に導電ペースト等を含んだインクジェットを用いて印刷パターンを形成した後、当該印刷パターンを利用して所望の印刷回路を形成してプリント配線板を作製することができる。

【0098】

さらに、本発明のプリント配線板の製造方法は更に別の側面において、本発明の表面処理金属箔に、前記離型層側から樹脂基材を貼り合わせる工程と、前記樹脂基材から、前記表面処理金属箔をエッチングすることなく引き剥がすことで、剥離面に前記金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材を得る工程と、前記表面プロファイルが転写された樹脂基材の前記剥離面側にビルドアップ層を設ける工程とを備える。このような構成により、金属箔に離型層を設けて、当該金属箔を樹脂基材に貼り合わせたときの樹脂基材の物理的な剥離が可能となり、金属箔を樹脂基材から除去する工程において、樹脂基材の表面に転写した金属箔表面のプロファイルを損なうことなく、良好なコストで金属箔を除去することが可能となる。また、樹脂基材に転写された所定の表面形状によって、樹脂基材の樹脂成分と、ビルドアップ層の樹脂成分とが異なっているとしても、両者を良好な密着性で貼り合わせることが可能となる。

【0099】

ここで、樹脂基材の表面に設けるビルドアップ層を構成する樹脂は、当該樹脂及び樹脂基材をそれぞれ何ら処理せずに互いに貼り合わせて(前記ビルドアップ層を構成する樹脂及び前記樹脂基材の未処理表面同士を貼り合わせて)、引っ張って剥離させたときの強度(プル強度)が 500 g/cm^2 以下であってもよい。

【0100】

ここで、「ビルドアップ層」とは、導電層、配線パターンまたは回路と、樹脂とを有する層のことをいう。当該樹脂の形状は層状であってもよい。また、前述の導電層、配線パ

ターンまたは回路と樹脂とはどのように設けても良い。

ビルドアップ層は、剥離面に前記金属箔の表面プロファイルが転写された樹脂基材の剥離面側に導電層、配線パターンまたは回路と樹脂とを設けることで作製することができる。導電層、配線パターンまたは回路の形成方法としては、セミアディティブ法、フルアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法等公知の方法を用いることができる。

ビルドアップ層は、複数の層を有してもよく、複数の導電層、配線パターンまたは回路と樹脂（層）有してもよい。

複数の導電層、配線パターンまたは回路は樹脂により電氣的に絶縁されていてもよい。電氣的に絶縁されている複数の導電層、配線パターンまたは回路を、樹脂にレーザーおよび/またはドリルによりスルーホール及び/またはブラインドビアを形成した後、当該スルーホール及び/またはブラインドビアに銅めっき等の導通めっきを形成することで、電氣的に接続してもよい。

10

なお、樹脂基材の両面に、表面に離型層が設けられた表面処理金属箔を、前記離型層側から貼り合わせ、その後、表面処理金属箔を除去して、樹脂基材の両面に表面処理金属箔の表面プロファイルを転写し、当該樹脂基材の両面に回路、配線パターンまたはビルドアップ層を設けることで、プリント配線板を製造しても良い。

【0101】

このようなビルドアップ層を構成する樹脂は、本明細書に記載の樹脂、樹脂層、樹脂基材を用いることができ、公知の樹脂、樹脂層、樹脂基材、絶縁体、プリプレグ、ガラス布に樹脂を含浸させた基材等を用いることができる。樹脂は無機物および/又は有機物を含んでもよい。また、ビルドアップ層を構成する樹脂は、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン等の低比誘電率を有する材料で形成されていてもよい。近年、高周波製品の拡大に伴い、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン（テフロン：登録商標）といった低比誘電率を有する材料をプリント基板の構造へ取り込む動きが活発化している。その際、これらの材料が熱可塑性であることからホットプレス加工時に形状変化が避けられず、ＬＣＰ（液晶ポリマー）またはポリテトラフルオロエチレン単体での基板構成では生産歩留まりが向上しないという基本的な量産上の課題を抱えている。上述の本発明の製造方法では、このような問題に対しても、樹脂基板としてエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂を用い、これと貼り合わせることで、高周波特性に優れていて、且つ、熱を加えた際の形状変形を防ぐことができるプリント配線板を提供することができる。

20

30

【0102】

本発明の金属箔を用いてセミアディティブ法によって微細回路を形成することができる。図１に金属箔（例として銅箔）のプロファイルを使用したセミアディティブ法の概略例を示す。当該セミアディティブ法では、金属箔の表面プロファイルを用いている。具体的には、まず、樹脂基材に本発明の表面処理金属箔を離型層側から積層させて積層体を作製する。次に、積層体の金属箔をエッチングで除去する、または、引き剥がす。次に、金属箔表面プロファイルが転写した樹脂基材の表面を希硫酸等で洗浄後、無電解銅メッキを施す。そして、樹脂基材の回路を形成しない部分をドライフィルム等で被覆し、ドライフィルムに被覆されていない無電解銅メッキ層の表面に電気（電解）銅メッキを施す。その後、ドライフィルムを除去した後に、回路を形成しない部分に形成された無電解銅メッキ層を除去することにより微細な回路を形成する。本発明で形成される微細回路は、本発明の金属箔表面プロファイルが転写された樹脂基材の剥離面と密着しているため、その密着力（ピール強度）が良好となっている。

40

また、セミアディティブ法の別の一実施形態は以下の通りである。

【0103】

セミアディティブ法とは、樹脂基材又は金属箔上に薄い無電解メッキを行い、パターンを形成後、電気メッキ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。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

50

おいては、本発明に係る表面処理金属箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記表面処理金属箔に、離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記表面処理金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記表面処理金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記表面処理金属箔を引き剥がして生じた樹脂基材の剥離面にスルーホールまたはノ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ノ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、

前記樹脂基材および前記スルーホールまたはノおよびブラインドビアを含む領域について希硫酸等で樹脂基材表面を洗浄し、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層）を設ける工程、

10

前記無電解メッキ層の上にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキ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メッキレジストを除去する工程、

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解メッキ層（例えば電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記メッキ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メッキ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。

20

【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、本発明に係る表面処理金属箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記表面処理金属箔に、離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記表面処理金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記表面処理金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記表面処理金属箔を引き剥がして生じた樹脂基材の剥離面について、希硫酸等で樹脂基材表面を洗浄し、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記無電解メッキ層の上にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキ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メッキレジストを除去する工程、

30

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解メッキ層（例えば電解銅メッキ層）を設ける工程、

前記メッキ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メッキ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】

このようにして、表面処理金属箔を剥離した後の樹脂基材の剥離面に回路を形成し、プリント回路形成基板、半導体パッケージ用回路形成基板を作製することができる。さらに当該回路形成基板を用いて、プリント配線板、半導体パッケージを作製することができる。さらに当該プリント配線板、半導体パッケージを用いて電子機器を作製することができる。

40

【0106】

一方で、フル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、本発明に係る表面処理金属箔と樹脂基材とを準備する工程、

前記表面処理金属箔に、離型層側から樹脂基材を積層する工程、

前記表面処理金属箔と樹脂基材とを積層した後に、前記表面処理金属箔をエッチングで除去、または、引き剥がす工程、

前記表面処理金属箔を引き剥がして生じた樹脂基材の剥離面について、希硫酸等で樹脂

50

基材表面を洗浄する工程、

前記洗浄した樹脂基材表面にメッキレジストを設ける工程、

前記メッキ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メッキレジストを除去する工程、

前記メッキレジストが除去された前記回路が形成される領域に、無電解メッキ層（例えば無電解銅メッキ層、厚付けの無電解メッキ層でもよい）を設ける工程、

前記メッキレジストを除去する工程、を含む。

なお、セミアディティブ法およびフルアディティブ法において、前記樹脂基材表面を洗浄することにより、無電解メッキ層を設けやすくなるという効果がある場合がある。特に、離型層が樹脂基材表面に残存している場合には、当該洗浄により離型層が樹脂基材表面から一部または全部が除去されるため、前記樹脂基材表面の洗浄により、より無電解メッキ層を設けやすくなるという効果がある場合がある。当該洗浄には公知の洗浄方法（使用する液の種類、温度、液の塗布方法等）による洗浄を用いることができる。また、本発明の離型層の一部または全部を除去することができる洗浄方法を用いることが好ましい。

【0107】

このようにして、フルアディティブ工法により、表面処理金属箔を剥離した後の樹脂基材の剥離面に回路を形成し、プリント回路形成基板、半導体パッケージ用回路形成基板を作製することができる。さらに当該回路形成基板を用いて、プリント配線板、半導体パッケージを作製することができる。さらに当該プリント配線板、半導体パッケージを用いて電子機器を作製することができる。

【0108】

なお、表面処理金属箔の表面をXPS（X線光電子分光装置）、EPMA（電子線マイクロアナライザ）、EDX（エネルギー分散型X線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Siが検出されれば、表面処理金属箔の表面にシラン化合物が存在すると推察することができる。また、表面処理金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が200gf/cm以下で有る場合には、本発明の離型層に用いることができる上記シラン化合物が使用されていると推定できる。

【0109】

また、表面処理金属箔の表面をXPS（X線光電子分光装置）、EPMA（電子線マイクロアナライザ）、EDX（エネルギー分散型X線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Sが検出されると共に、表面処理金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が200gf/cm以下で有る場合には、表面処理金属箔の表面に、本願に係る発明の離型層に用いることができる上記分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物が存在すると推察することができる。

【0110】

また、表面処理金属箔の表面をXPS（X線光電子分光装置）、EPMA（電子線マイクロアナライザ）、EDX（エネルギー分散型X線分析）を備えた走査電子顕微鏡等の機器で測定し、Al、Ti、Zrが検出されると共に、表面処理金属箔と樹脂基板とのピール強度（剥離強度）が200gf/cm以下で有る場合には、表面処理金属箔の表面に、本願に係る発明の離型層に用いることができる上記金属アルコキシドが存在すると推察することができる。

【実施例】

【0111】

以下に本発明の実施例および比較例として実験例を示すが、これらの実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。

【0112】

・生箔（表面処理前の金属箔（銅箔））の製造

以下の電解条件にて、表1に記載の厚みの電解生箔を作製した。

(電解液組成)

Cu 120 g / L

 H_2SO_4 100 g / L塩化物イオン (Cl^-) 70 ppm

魚にかわ 6 ppm

電解液温度 60

電流密度 70 A / dm^2

電解液線速 2 m / sec

【 0 1 1 3 】

・ 表面処理

10

次に、表面処理として、生箔のM面（マット面）に、以下に示す各条件にて、粗化处理、バリアー処理（耐熱処理）、防錆処理、シランカップリング処理、樹脂層形成処理のいずれかを、或いは、各処理を組み合わせで行った。続いて、以下に示す条件にて銅箔の当該処理側表面に離型層を形成した。なお、特に言及が無い場合は、各処理はこの記載順にて行った。また、表1において、各処理の欄に「無し」と記載されているものは、これらの処理を実施しなかったことを示す。

【 0 1 1 4 】

(1) 粗化处理

〔 球状粗化 〕

Cu、 H_2SO_4 、Asから成る、以下に記す銅粗化めっき浴を用いて球状粗化粒子を形成した。

20

・ 液組成 1

 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 78 ~ 118 g / L

Cu 20 ~ 30 g / L

 H_2SO_4 12 g / L

砒素 1.0 ~ 3.0 g / L

(電気メッキ温度 1) 25 ~ 33

(電流条件 1) 電流密度 78 A / dm^2 (浴の限界電流密度以上)

(メッキ時間 1) 1 ~ 45 秒

続いて、粗化粒子の脱落防止とピール強度向上のため、硫酸・硫酸銅からなる銅電解浴で被せメッキを行った。被せメッキ条件を以下に記す。

30

・ 液組成 2

 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 156 g / L

Cu 40 g / L

 H_2SO_4 120 g / L

(電気メッキ温度 2) 40

(電流条件 2) 電流密度：20 A / dm^2 (浴の限界電流密度未満)

(メッキ時間 2) 1 ~ 60 秒

【 0 1 1 5 】

(2) バリアー処理 (耐熱処理)

40

(液組成)

Ni 13 g / L

Zn 5 g / L

pH 2

(電気メッキ条件)

温度 40

電流密度 8 A / dm^2

【 0 1 1 6 】

(3) 防錆処理

(液組成)

50

CrO_3 2.5 g / L

Zn 0.7 g / L

Na_2SO_4 10 g / L

pH 4.8

(亜鉛クロメート条件)

温度 54

電流密度 0.7 A s / dm²

【0117】

(4) シランカップリング処理

(液組成)

テトラエトキシシラン含有量 0.4 %

pH 7.5

塗布方法 溶液の噴霧

【0118】

(5) 離型層の形成

〔離型層A〕

金属箔(銅箔)の処理表面に、シラン化合物(n-プロピルトリメトキシシラン)を体積比で8 vol %含有する水-メタノール混合溶液を、スプレーコーターを用いて塗布してから、100の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Aを形成した。シラン化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は30時間、溶液中のメタノール濃度は体積比で40 vol %、水溶液のpHは3.8~4.2とした。

【0119】

〔離型層B〕

金属箔(銅箔)の処理表面に、シラン化合物(n-ヘキシルトリメトキシシラン)を体積比で8 vol %含有する水-メタノール混合溶液を、スプレーコーターを用いて塗布してから、100の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Bを形成した。シラン化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は30時間、溶液中のメタノール濃度は体積比で40 vol %、水溶液のpHは3.8~4.2とした。

【0120】

〔離型層C〕

金属箔(銅箔)の処理表面に、シラン化合物(n-デシルトリメトキシシラン)を体積比で8 vol %含有する水-メタノール混合溶液を、スプレーコーターを用いて塗布してから、100の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Cを形成した。シラン化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は30時間、溶液中のメタノール濃度は体積比で40 vol %、水溶液のpHは3.8~4.2とした。

【0121】

〔離型層D〕

金属箔(銅箔)の処理表面に、シラン化合物(ジメチルジメトキシシラン)を体積比で8 vol %含有する水-メタノール混合溶液を、スプレーコーターを用いて塗布してから、100の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Bを形成した。シラン化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は30時間、溶液中のメタノール濃度は体積比で40 vol %、水溶液のpHは3.8~4.2とした。

【0122】

〔離型層E〕

金属箔(銅箔)の処理表面に、シラン化合物(トリフルオロプロピルトリメトキシシラン)を体積比で8 vol %含有する水-メタノール混合溶液を、スプレーコーターを用い

10

20

30

40

50

て塗布してから、100 の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150 の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Eを形成した。シラン化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は30時間、溶液中のメタノール濃度は体積比で40 vol %、水溶液のpHは3.8~4.2とした。

【0123】

〔離型層F〕

分子内に2つ以下のメルカプト基を有する化合物として1-ドデカンチオールスルホン酸ナトリウムを用い、1-ドデカンチオールスルホン酸ナトリウムの水-メタノール混合溶液(1-ドデカンチオールスルホン酸ナトリウム濃度:8 vol %)を、スプレーコーターを用いて金属箔(銅箔)の処理面に塗布してから、100 の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150 の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Fを形成した。溶液中のメタノール濃度は体積比で40 vol %、溶液のpHは5~9とした。

10

【0124】

〔離型層G〕

金属アルコキシドとしてアルミネート化合物であるトリイソプロポキシアルミニウムを用い、トリイソプロポキシアルミニウムの水-メタノール混合溶液(トリイソプロポキシアルミニウム濃度:8 vol %)を、スプレーコーターを用いて金属箔(銅箔)の処理面に塗布してから、100 の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150 の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Gを形成した。アルミネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は2時間、溶液中のアルコール濃度は体積比で40 vol %、溶液のpHは5~9とした。

20

【0125】

〔離型層H〕

金属アルコキシドとしてチタネート化合物であるn-デシル-トリイソプロポキシチタンを用い、n-デシル-トリイソプロポキシチタンの水-メタノール混合溶液(n-デシル-トリイソプロポキシチタン濃度:8 vol %)を、スプレーコーターを用いて金属箔(銅箔)の処理面に塗布してから、100 の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150 の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Hを形成した。チタネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は24時間、溶液中のアルコール濃度は体積比で40 vol %、水溶液のpHは5~9とした。

30

【0126】

〔離型層I〕

金属アルコキシドとしてジルコネート化合物であるn-プロピル-トリn-ブトキシジルコニウムを用い、n-プロピル-トリn-ブトキシジルコニウムの水-メタノール混合溶液(n-プロピル-トリn-ブトキシジルコニウム濃度:8 vol %)を、スプレーコーターを用いて金属箔(銅箔)の処理面に塗布してから、100 の空气中で1分間銅箔表面を乾燥させた後に150 の空气中で1分間加熱処理を行って離型層Iを形成した。チタネート化合物を水中に溶解させてから塗布する前までの攪拌時間は12時間、溶液中のアルコール濃度は体積比で40 vol %、水溶液のpHは5~9とした。

40

【0127】

(6)樹脂層形成処理

実施例1については、離型層形成の後、更に下記の条件で樹脂層の形成を行った。

(樹脂合成例)

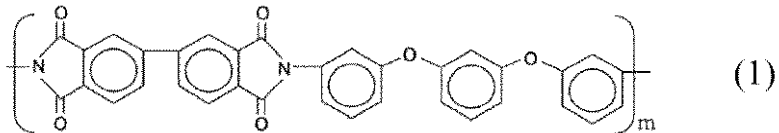
ステンレス製の碇型攪拌棒、窒素導入管とストップコックのついたトラップ上に、玉付冷却管を取り付けた還流冷却器を取り付けた2リットルの三つ口フラスコに、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物117.68g(400mmol)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン87.7g(300mmol)、-バレロラクトン4.0g(40mmol)、ピリジン4.8g(60mmol)、N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと記す)300g、トルエン20gを加え、180 で1時間加熱した後室温付近まで冷却した後、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸

50

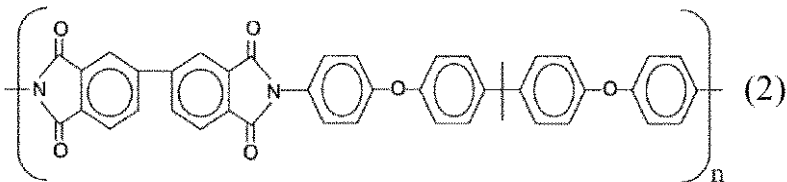
二無水物 29.42 g (100 mmol)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン 82.12 g (200 mmol)、NMP 200 g、トルエン 40 g を加え、室温で 1 時間混合後、180 で 3 時間加熱して、固形分 38% のブロック共重合ポリイミドを得た。このブロック共重合ポリイミドは、下記に示す一般式(1)：一般式(2) = 3 : 2 であり、数平均分子量：70000、重量平均分子量：150000 であった。

【0128】

【化5】



10



【0129】

合成例で得られたブロック共重合ポリイミド溶液を NMP で更に希釈し、固形分 10% のブロック共重合ポリイミド溶液とした。このブロック共重合ポリイミド溶液にビス(4-マレイミドフェニル)メタン(BMI-H、ケイ・アイ化成)を固形分重量比率 35、ブロック共重合ポリイミドの固形分重量比率 65 として(即ち、樹脂溶液に含まれるビス(4-マレイミドフェニル)メタン固形分重量：樹脂溶液に含まれるブロック共重合ポリイミド固形分重量 = 35 : 65) 60、20 分間溶解混合して樹脂溶液とした。その後、離型層形成面に前記樹脂溶液を塗工し、窒素雰囲気下で、120 で 3 分間、160 で 3 分間乾燥処理後、最後に 300 で 2 分間加熱処理を行い、樹脂層を備える銅箔を作製した。なお、樹脂層の厚みは 2 μm とした。

20

【0130】

(7) 各種評価

30

・水接触角の評価

金属箔表面の水接触角は、協和界面科学株式会社製 FACE CA-D によって測定した。測定に使用した水は pH 6 ~ 8、温度 25 のイオン交換水である。接触各位の測定は金属箔表面に液滴を垂らした後、1 分間以内に行った。

【0131】

・クルトシス(Rku)の測定

金属箔表面のクルトシス(Rku)は、オリンパス株式会社製のレーザー顕微鏡OLS 4100を用いてJIS B 0601 2001準拠モードによって測定した。測定長さは258 μmとした。また、測定時の温度は23 ~ 25 とした。

【0132】

40

・積層体の製造

各表面処理金属箔の離型層側表面に以下の樹脂基材 1 ~ 3 のいずれかを貼り合わせた。

基材 1 : 三菱ガス化学(株)製 GHPL-830 MBT

基材 2 : 日立化成工業(株)製 679-FG

基材 3 : 住友ベークライト(株)製 EI-6785TS-F

積層プレスの温度、圧力、時間は、各基材メーカーの推奨条件を用いた。

【0133】

・表面処理金属箔の剥離性の評価

積層体に対し、IPC-TM-650に準拠し、引張り試験機オートグラフ100で銅箔から樹脂基材を剥離する際の常態ピール強度を測定し、以下の基準で表面処理金属箔の

50

剥離性を評価した。

A : 2 g f / c m 未満であった。

B : 2 ~ 2 0 0 g f / c m の範囲であった。

C : 2 0 0 g f / c m 超であった。

【 0 1 3 4 】

・樹脂の破壊モードの評価

上記剥離後の樹脂基材の剥離面を電子顕微鏡で観察し、樹脂の破壊モード（凝集、界面、凝集と界面との混在）について観察した。樹脂の破壊モードについて、「界面」は、樹銅箔と樹脂との界面で剥離したことを示し、「凝集」は、剥離強度が強すぎて樹脂が破壊していることを示し、「混在」は、上記「界面」と「凝集」とが混在していることを示す。

10

【 0 1 3 5 】

・回路剥離、基板フクレの評価

上記剥離後の樹脂基材 1 ~ 3 の剥離面に、メッキ液 [液組成、Cu : 5 0 g / L、H₂SO₄ : 5 0 g / L、Cl : 6 0 p p m) を用いて銅メッキパターン (ライン / スペース = 5 0 μ m / 5 0 μ m) を形成した (例 1)。また、上記剥離後の樹脂基材の剥離面に、導電ペーストを含有するインクを用いてインクジェットにより印刷パターン (ライン / スペース = 5 0 μ m / 5 0 μ m) を形成した (例 2)。また、上記剥離後の樹脂基材の剥離面に、液晶ポリマーで構成された樹脂層 (ビルドアップ層を構成する樹脂を想定した) をラミネートした (例 3)。

20

次に、それぞれ信頼性試験 (2 5 0 ± 1 0 × 1 時間の加熱試験) によって、回路剥離または基板フクレが発生するか否かを確認した。なお、評価サンプルの大きさは 2 5 0 m m × 2 5 0 m m とし、サンプル番号ごとに 3 サンプルについて測定した。

回路剥離および基板フクレが発生しなかったものを「☐」と評価した。回路剥離または基板フクレがわずかに発生したが (1 サンプル中 3 か所以下)、使用する箇所を選別すれば製品として使用することができるものを「○」と評価した。また、回路剥離または基板フクレが多数発生 (1 サンプル中 3 か所超) し、製品として使用することができないものを「×」と評価した。

各試験条件及び評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 6 】

30

【 表 1 】

	電解生箔 電解条件			粗化 処理	バリヤー 処理	防錆 処理	シランカップ リング処理	離型層	Rku	水接 触角 (度)	剥離 強度	破壊 モード	評価 例1	評価 例2	評価 例3
	厚み (μm)	電流密度 (A/dm^2)	電解液線速 (m/sec)												
実施例1	18	100	2	なし	なし	あり	なし	A	3.0	112	B	界面	◎	◎	◎
実施例2	18	100	2	なし	なし	あり	なし	B	3.0	92	B	界面	◎	◎	◎
実施例3	18	100	2	なし	なし	あり	なし	C	3.0	106	B	界面	◎	◎	◎
実施例4	18	100	2	なし	なし	あり	なし	D	3.0	98	B	界面	◎	◎	◎
実施例5	18	100	2	なし	なし	あり	なし	E	3.0	102	B	界面	◎	◎	◎
実施例6	18	100	2	なし	なし	あり	なし	F	3.0	94	B	界面	◎	○	◎
実施例7	18	100	2	なし	なし	あり	なし	G	3.0	94	B	界面	○	◎	○
実施例8	18	100	2	なし	なし	あり	なし	H	3.0	98	B	界面	◎	○	◎
実施例9	18	100	2	なし	なし	あり	なし	I	3.0	96	B	界面	◎	○	○
実施例10	12	100	2	なし	あり	あり	あり	A	2.2	104	B	界面	◎	◎	○
実施例11	70	100	2	なし	なし	あり	なし	A	3.9	117	B	界面	◎	◎	○
実施例12	5	100	2	なし	なし	あり	なし	A	1.8	112	A	界面	◎	○	○
実施例13	210	100	2	なし	なし	あり	なし	A	4.2	100	C	界面	◎	◎	○
比較例1	18	100	2	なし	なし	あり	なし	なし	3.0	48	C	凝集	x	x	x

【 0 1 3 7 】

実施例1～13は、いずれも表面処理層側表面の水接触角が90度以上であり、金属箔を樹脂基材から物理的に剥離する際の剥離性が良好であり、回路剥離、基板フクレの発生を良好に抑制することができた。

比較例1は、表面処理層側表面の水接触角が90度未満であり、金属箔を樹脂基材から物理的に剥離する際の剥離性が不良であり、回路剥離、基板フクレの発生を良好に抑制することができなかった。

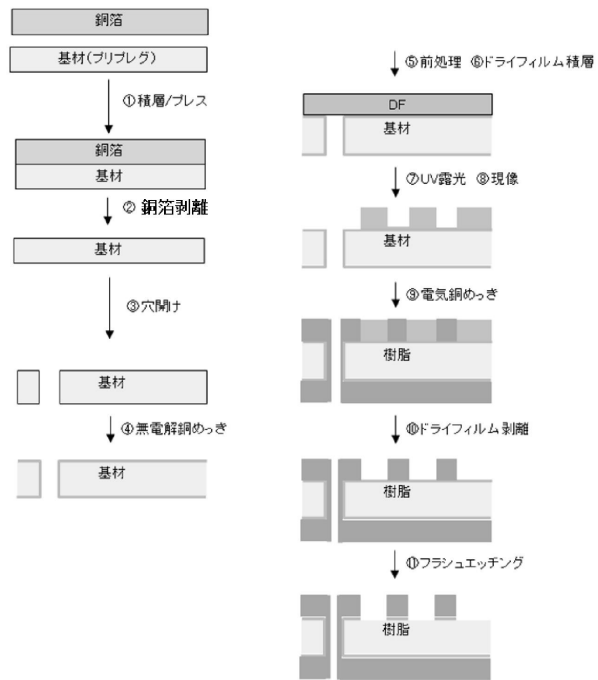
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 2 5 D</i>	<i>7/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 5 D</i>	<i>7/06</i>	<i>A</i>
<i>C 2 3 C</i>	<i>28/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>28/00</i>	<i>A</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>3/38</i>	<i>A</i>

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 0 9 3 5 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 1 4 7 5 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 1 5 5 7 2 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 0 8 9 3 7 3 (J P , A)
 再公表特許第 2 0 1 3 / 1 2 5 6 5 8 (J P , A 1)
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 0 6 9 2 2 (WO , A 1)
 特開 2 0 1 2 - 1 6 9 5 9 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 0 7 5 9 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 0 8 0 7 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 6 0 4 0 7 (J P , A)
 特開平 0 2 - 1 4 4 1 7 7 (J P , A)
 特開平 0 8 - 2 4 6 1 6 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 1 0 4 9 3 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 5 / 1 4 2 8 9 4 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 C 2 3 C 2 4 / 0 0 - 3 0 / 0 0
 C 2 5 D 1 / 0 0 - 3 / 6 6 , 5 / 0 0 - 7 / 1 2
 H 0 5 K 3 / 1 0 - 3 / 3 8