

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6514635号  
(P6514635)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日(2019.4.19)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 3 2 B</b> 15/04 (2006.01)	B 3 2 B 15/04 A
<b>B 3 2 B</b> 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08
<b>B 3 2 B</b> 15/20 (2006.01)	B 3 2 B 15/20
<b>H 0 5 K</b> 1/09 (2006.01)	H 0 5 K 1/09 A

請求項の数 23 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2015-504333 (P2015-504333)	(73) 特許権者	502362758
(86) (22) 出願日	平成26年3月4日(2014.3.4)		J X 金属株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/055494		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02014/136785	(74) 代理人	110000523
(87) 国際公開日	平成26年9月12日(2014.9.12)		アクシス国際特許業務法人
審査請求日	平成28年9月30日(2016.9.30)	(72) 発明者	坂口 和彦
審判番号	不服2018-5137 (P2018-5137/J1)		茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱
審判請求日	平成30年4月13日(2018.4.13)		日石金属株式会社技術開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願2013-42076 (P2013-42076)	(72) 発明者	佐々木 伸一
(32) 優先日	平成25年3月4日(2013.3.4)		茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日鉱日石金属株式会社日立事業所鋼箔製造部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャリア付鋼箔、それを用いた銅張積層板、プリント配線板、電子機器及びプリント配線板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体であるキャリアと、中間層と、極薄銅層とをこの順に備えたキャリア付銅箔であって、

前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面、または、

前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面に、粗化处理層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層及びクロメート処理層の少なくとも1種で構成された表面処理層が形成されている場合、前記表面処理層の表面は、

非接触式粗さ計で測定した  $R_z$  が  $0.5 \mu\text{m}$  以下であり、非接触式粗さ計で測定した  $R_a$  が  $0.007 \mu\text{m}$  以上  $0.09 \mu\text{m}$  以下であるキャリア付銅箔。

【請求項 2】

前記極薄銅層の中間層側の表面、及び、

前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面、または、

前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面に、粗化处理層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層及びクロメート処理層の少なくとも1種で構成された表面処理層が形成されている場合、前記表面処理層の表面は、

非接触式粗さ計で測定した  $R_z$  が  $0.5 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 3】

前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面、または、

前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面に、粗化处理層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層及びクロメート処理層の少なくとも1種で構成された表面処理層が形成されている場合、前記表面処理層の表面は、  
非接触式粗さ計で測定した  $R_t$  が  $1.0 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 又は 2 に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 4】

支持体であるキャリアと、中間層と、極薄銅層とをこの順に備えたキャリア付銅箔であって、前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面、または、  
前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面に、粗化处理層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層及びクロメート処理層の少なくとも1種で構成された表面処理層が形成されている場合、前記表面処理層の表面は、  
非接触式粗さ計で測定した  $R_t$  が  $0.007 \mu\text{m}$  以上  $1.0 \mu\text{m}$  以下であり、非接触式粗さ計で測定した  $R_a$  が  $0.007 \mu\text{m}$  以上  $0.09 \mu\text{m}$  以下であるキャリア付銅箔。

10

【請求項 5】

前記極薄銅層の中間層側の表面、及び、  
前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面、または、  
前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面に、粗化处理層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層及びクロメート処理層の少なくとも1種で構成された表面処理層が形成されている場合、前記表面処理層の表面は、  
非接触式粗さ計で測定した  $R_t$  が  $1.0 \mu\text{m}$  以下である請求項 4 に記載のキャリア付銅箔。

20

【請求項 6】

前記キャリアがフィルムで形成されている請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 7】

前記キャリアの前記中間層側表面の  $R_z$  が  $0.5 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 8】

前記キャリアの前記中間層側表面の  $R_a$  が  $0.12 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

30

【請求項 9】

前記キャリアの前記中間層側表面の  $R_t$  が  $1.0 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 10】

前記極薄銅層の中間層側の表面、及び、  
前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面、または、  
前記極薄銅層の中間層側とは反対側の表面に、粗化处理層、耐熱層、防錆層、シランカップリング処理層及びクロメート処理層の少なくとも1種で構成された表面処理層が形成されている場合、前記表面処理層の表面の少なくとも片面に粗化处理層が形成されている  
請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

40

【請求項 11】

前記粗化处理層が、銅、ニッケル、リン、タンゲステン、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からなる層又はいずれか1種以上を含む合金からなる層又はいずれか1種以上を含む合金を含む層である請求項 10 に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 12】

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 ~ 9 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 13】

50

前記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種以上の層を有する請求項 １０ 又は １１ に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 １４】

前記極薄銅層の表面に樹脂層を備える請求項 １ ～ ９ のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 １５】

前記粗化処理層の表面に樹脂層を備える請求項 １０ 又は １１ に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 １６】

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種以上の層の表面に樹脂層を備える請求項 １２ 又は １３ に記載のキャリア付銅箔。

10

【請求項 １７】

前記樹脂層が誘電体を含む請求項 １４ ～ １６ のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 １８】

極薄銅層を使用したセミアディティブ工法により、ライン／スペース＝ $15 / 15 \mu\text{m}$  より微細な回路形成が可能な請求項 １ ～ １７ のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 １９】

請求項 １ ～ １８ のいず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 ２０】

請求項 １ ～ １８ のいず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。

20

【請求項 ２１】

請求項 ２０ に記載のプリント配線板を用いた電子機器。

【請求項 ２２】

請求項 １ ～ １８ のいず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。

30

【請求項 ２３】

請求項 １ ～ １８ のいず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。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、キャリア付銅箔、それを用いた銅張積層板、プリント配線板、電子機器及びプリント配線板の製造方法に関する。

【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

50

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。

#### 【 0 0 0 3 】

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、キャリアは剥離層を介して剥離除去される。露出した極薄銅層上にレジストで回路パターンを形成した後に、極薄銅層を硫酸 - 過酸化水素系のエッチャントでエッチング除去する手法（MSAP：Modified - Semi - Additive - Process）により、微細回路が形成される。

10

#### 【 0 0 0 4 】

ここで、樹脂との接着面となるキャリア付銅箔の極薄銅層の表面に対しては、主として、極薄銅層と樹脂基材との剥離強度が十分であること、そしてその剥離強度が高温加熱、湿式処理、半田付け、薬品処理等の後でも十分に保持されていることが要求される。極薄銅層と樹脂基材の間の剥離強度を高める方法としては、一般的に、表面のプロファイル（凹凸、粗さ）を大きくした極薄銅層の上に多量の粗化粒子を付着させる方法が代表的である。

#### 【 0 0 0 5 】

20

しかしながら、プリント配線板の中でも特に微細な回路パターンを形成する必要のある半導体パッケージ基板に、このようなプロファイル（凹凸、粗さ）の大きい極薄銅層を使用すると、回路エッチング時に不要な銅粒子が残ってしまい、回路パターン間の絶縁不良等の問題が発生する。

#### 【 0 0 0 6 】

このため、WO 2 0 0 4 / 0 0 5 5 8 8 号（特許文献 1）では、半導体パッケージ基板をはじめとする微細回路用途のキャリア付銅箔として、極薄銅層の表面に粗化处理を施さないキャリア付銅箔を用いることが試みられている。このような粗化处理を施さない極薄銅層と樹脂との密着性（剥離強度）は、その低いプロファイル（凹凸、粗度、粗さ）の影響で一般的なプリント配線板用銅箔と比較すると低下する傾向がある。そのため、キャリア付銅箔について更なる改善が求められている。

30

#### 【 0 0 0 7 】

そこで、特開 2 0 0 7 - 0 0 7 9 3 7 号公報（特許文献 2）及び特開 2 0 1 0 - 0 0 6 0 7 1 号公報（特許文献 3）では、キャリア付極薄銅箔のポリイミド系樹脂基板と接触（接着）する面に、Ni 層又は / 及び Ni 合金層を設けること、クロメート層を設けること、Cr 層又は / 及び Cr 合金層を設けること、Ni 層とクロメート層とを設けること、Ni 層と Cr 層とを設けることが記載されている。これらの表面処理層を設けることにより、ポリイミド系樹脂基板とキャリア付極薄銅箔との密着強度を粗化处理なし、または粗化处理の程度を低減（微細化）しながら所望の接着強度を得ている。更に、シランカップリング剤で表面処理したり、防錆処理を施したりすることも記載されている。

40

#### 【 先行技術文献 】

#### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 WO 2 0 0 4 / 0 0 5 5 8 8 号

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 0 0 7 9 3 7 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 0 - 0 0 6 0 7 1 号公報

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 9 】

キャリア付銅箔の開発においては、これまで極薄銅層と樹脂基材との剥離強度を確保す

50

ることに重きが置かれていた。そのため、ファインピッチ化に関しては未だ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、本発明はファインピッチ形成に好適なキャリア付銅箔を提供することを課題とする。具体的には、これまでのM S A Pで形成できる限界と考えられていたL (ライン) / S (スペース) = 15  $\mu$ m / 15  $\mu$ mよりも微細な配線を形成可能なキャリア付銅箔を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

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、極薄銅層の表面を低粗度化することが可能となることを見出した。そして、当該キャリア付銅箔はファインピッチ形成に極めて効果的であることを見出した。

10

【0011】

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、支持体であるキャリアと、中間層と、極薄銅層とをこの順に備えたキャリア付銅箔であって、前記極薄銅層表面は、少なくとも片面の非接触式粗さ計で測定したR<sub>z</sub>が0.5  $\mu$ m以下であるキャリア付銅箔である。

【0012】

本発明に係るキャリア付銅箔の一実施形態においては、前記極薄銅層表面は、両面の非接触式粗さ計で測定したR<sub>z</sub>が0.5  $\mu$ m以下である。

【0013】

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、前記極薄銅層表面は、非接触式粗さ計で測定したR<sub>a</sub>が0.12  $\mu$ m以下である。

20

【0014】

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、前記極薄銅層表面は、非接触式粗さ計で測定したR<sub>t</sub>が1.0  $\mu$ m以下である。

【0015】

本発明は別の一側面において、支持体であるキャリアと、中間層と、極薄銅層とをこの順に備えたキャリア付銅箔であって、前記極薄銅層表面は、少なくとも片面の非接触式粗さ計で測定したR<sub>a</sub>が0.12  $\mu$ m以下であるキャリア付銅箔である。

【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、前記極薄銅層表面は、両面の非接触式粗さ計で測定したR<sub>a</sub>が0.12  $\mu$ m以下である。

30

【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、前記極薄銅層表面は、非接触式粗さ計で測定したR<sub>t</sub>が1.0  $\mu$ m以下である。

【0018】

本発明は更に別の一側面において、支持体であるキャリアと、中間層と、極薄銅層とをこの順に備えたキャリア付銅箔であって、前記極薄銅層表面は、少なくとも片面の非接触式粗さ計で測定したR<sub>t</sub>が1.0  $\mu$ m以下であるキャリア付銅箔である。

【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、前記極薄銅層表面は、両面の非接触式粗さ計で測定したR<sub>t</sub>が1.0  $\mu$ m以下である。

40

【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、前記キャリアがフィルムで形成されている。

【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、前記キャリアの前記中間層側表面のR<sub>z</sub>が0.5  $\mu$ m以下である。

【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、前記キャリアの前記中間層側表面のR<sub>a</sub>が0.12  $\mu$ m以下である。

50

## 【 0 0 2 3 】

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、前記キャリアの前記中間層側表面の $R_t$ が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下である。

## 【 0 0 2 4 】

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、極薄銅層表面の少なくとも片面に粗化处理層が形成されている。

## 【 0 0 2 5 】

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、リン、タンゲステン、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からなる層又はいずれか1種以上を含む合金からなる層又はいずれか1種以上を含む合金を含む層である。

10

## 【 0 0 2 6 】

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。

## 【 0 0 2 7 】

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。

## 【 0 0 2 8 】

20

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樹脂層を備える。

## 【 0 0 2 9 】

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樹脂層を備える。

## 【 0 0 3 0 】

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種以上の層の表面に樹脂層を備える。

## 【 0 0 3 1 】

30

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。

## 【 0 0 3 2 】

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、極薄銅層を使用したセミアディティブ工法により、ライン/スペース $=15/15\ \mu\text{m}$ より微細な回路形成が可能なキャリア付銅箔である。

## 【 0 0 3 3 】

本発明は更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔を用いて製造した銅張積層板である。

## 【 0 0 3 4 】

40

本発明は更に別の一側面において、本発明の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。

## 【 0 0 3 5 】

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用いた電子機器である。

## 【 0 0 3 6 】

本発明は更に別の一側面において、本発明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を経て銅張積層板を形成し、

50

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。

【 0 0 3 7 】

本発明は更に別の一側面において、本発明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である。

【発明の効果】

【 0 0 3 8 】

本発明に係るキャリア付銅箔はファインピッチ形成に好適であり、例えば、M S A P工程で形成できる限界と考えられていたライン/スペース =  $15\ \mu\text{m} / 15\ \mu\text{m}$ よりも微細な配線、例えばライン/スペース =  $10\ \mu\text{m} / 10\ \mu\text{m}$ の微細な配線を形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 9 】

【図 1】本発明のキャリア付銅箔の構造の一例である。

【図 2】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 3】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 4】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 5】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パンプ・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】

【 0 0 4 0 】

< キャリア >

本発明のキャリアは、中間層側表面の  $R_z$  が  $0.5\ \mu\text{m}$  以下であるものを用いるのが好ましい。このような構成によれば、キャリア上に形成する中間層の片方の表面或いは両表面の  $R_z$  の  $0.5\ \mu\text{m}$  以下への制御が容易となる。キャリアの中間層側表面の  $R_z$  はより好ましくは  $0.3\ \mu\text{m}$  以下、更により好ましくは  $0.1\ \mu\text{m}$  以下である。

また、本発明のキャリアは、中間層側表面の  $R_a$  が  $0.12\ \mu\text{m}$  以下であるものを用いるのが好ましい。このような構成によれば、キャリア上に形成する中間層の片方の表面或いは両表面の  $R_a$  の  $0.12\ \mu\text{m}$  以下への制御が容易となる。キャリアの中間層側表面の  $R_a$  はより好ましくは  $0.1\ \mu\text{m}$  以下、更により好ましくは  $0.08\ \mu\text{m}$  以下、更により好ましくは  $0.05\ \mu\text{m}$  以下である。

また、本発明のキャリアは、中間層側表面の  $R_t$  が  $1.0\ \mu\text{m}$  以下であるものを用いるのが好ましい。このような構成によれば、キャリア上に形成する中間層の片方の表面或いは両表面の  $R_t$  の  $1.0\ \mu\text{m}$  以下への制御が容易となる。キャリアの中間層側表面の  $R_t$  はより好ましくは  $0.5\ \mu\text{m}$  以下、更により好ましくは  $0.3\ \mu\text{m}$  以下である。

【 0 0 4 1 】

本発明のキャリアとしては、例えば樹脂フィルムなどのフィルムを用いるのが好ましく、特に表面平滑性を有するフィルムを用いるのが好ましい。このようなフィルムキャリアとしては、一般的には、乾式表面処理や湿式表面処理時、あるいは基板作製時の積層プレス時の熱負荷に耐えられる耐熱フィルムが好ましく、ポリイミドフィルムなどを使用することができる。

#### 【0042】

ポリイミドフィルムに使用する材料は、特に制限はない。例えば、宇部興産製ユービレックス、DuPont/東レ・デュポン製カプトン、カネカ製アピカルなどが上市されているが、いずれのポリイミドフィルムも適用できる。また、本発明のキャリアに用いることのできるフィルムは、このような特定の品種に限定されるものではない。

10

ポリイミドフィルムを用いる場合、当該フィルム表面をプラズマ処理することにより、フィルム表面の汚染物質の除去と表面の改質を行うことができる。プラズマ処理後のポリイミドフィルムの表面の $R_z$ は、材質の違い及び初期表面粗さの違いにもよるが、 $R_z = 2.5 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲、 $R_a = 1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲、又は、 $R_t = 5 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲で調整することができる。また、プラズマ処理条件と表面粗さとの関係を予め取得することにより、所定の条件でプラズマ処理して所望の表面粗さを有するポリイミドフィルムを得ることができる。

#### 【0043】

また、本発明のキャリアとしては金属箔を使用することができる。金属箔としては銅箔、ニッケル箔、ニッケル合金箔、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔、鉄箔、鉄合金箔、亜鉛箔、亜鉛合金箔、ステンレス箔等を用いることができる。また、本発明のキャリアとしては銅箔を使用することができる。銅箔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(JIS H3100 合金番号C1100)や無酸素銅(JIS H3100 合金番号C1020)といった高純度の銅の他、例えばSn入り銅、Ag入り銅、Cr、Zr又はMg等を添加した銅合金、Ni及びSi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。

20

本発明のキャリアとして用いる圧延銅箔は高光沢圧延により生産することができる。

30

なお、高光沢圧延は以下の式で規定される油膜当量を $13000 \sim 24000$ とすることで行うことが出来る。なお、表面処理後の銅箔の表面粗さ( $R_z$ )をより小さく(例えば $R_z = 0.20 \mu\text{m}$ )したい場合には、高光沢圧延を以下の式で規定される油膜当量を $12000$ 以上 $24000$ 以下とすることで行う。

油膜当量 = { (圧延油粘度[cSt]) × (通板速度[mpm] + ロール周速度[mpm]) } / { (ロールの噛み込み角[rad]) × (材料の降伏応力[kg/mm<sup>2</sup>]) }

圧延油粘度[cSt]は40での動粘度である。

油膜当量を $12000 \sim 24000$ とするためには、低粘度の圧延油を用いたり、通板速度を遅くしたりする等、公知の方法を用いればよい。

#### 【0044】

40

また、本発明のキャリアとして用いる電解銅箔の製造条件の一例は、以下に示される。

<電解液組成>

銅：90～110 g/L

硫酸：90～110 g/L

塩素：50～100 mg/L

レベリング剤1(ビス(3-スルフォプロピル)ジスルフィド)：10～50 mg/L

レベリング剤2(ジアルキルアミノ基含有重合体)：10～50 mg/L

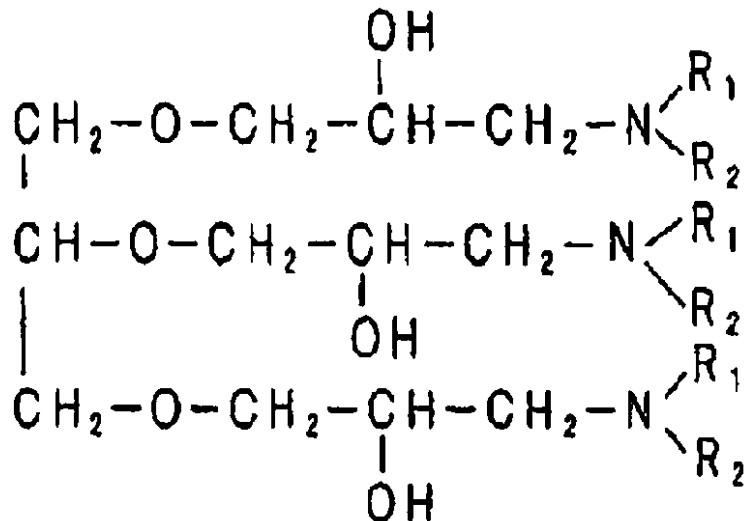
上記のジアルキルアミノ基含有重合体には例えば以下の化学式のジアルキルアミノ基含有重合体を用いることができる。

#### 【0045】

50



## 【化 1】



10

(上記化学式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ はヒドロキシアルキル基、エーテル基、アリール基、芳香族置換アルキル基、不飽和炭化水素基、アルキル基からなる一群から選ばれるものである。)

## 【0046】

20

<製造条件>

電流密度：70～100 A/dm<sup>2</sup>

電解液温度：50～60

電解液線速：3～5 m/sec

電解時間：0.5～10分間

また、本願発明に用いることができる電解銅箔としてJX日鉱日石金属株式会社製HLP箔が挙げられる。

## 【0047】

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25 μm以上とすることができ、但し、厚すぎると生産コストが高くなるので一般には50 μm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 μmであり、より典型的には12～150 μmであり、更により典型的には12～100 μmであり、更により典型的には25～50 μmであり、より典型的には25～38 μmである。

30

## 【0048】

<中間層>

キャリアの上には中間層を設ける。キャリアと中間層との間に他の層を設けてもよい。中間層としては、キャリア付銅箔において乾式表面処理や湿式表面処理で任意の中間層とすることができる。例えば、中間層はCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、又はこれらの合金、またはこれらの水和物、またはこれらの酸化物、あるいは有機物の何れか一種以上を含む層で形成することが好ましい。中間層は複数の層で構成されても良い。

40

## 【0049】

本発明の一実施形態において、中間層はキャリア側からCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Alの元素群の内何れか一種の元素からなる単一金属層、又は、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Alの元素群から選択された一種以上の元素からなる合金層と、その上に形成されたCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Alの元素群から選択された一種以上の元素の水和物若しくは酸化物からなる層とから構成される。

## 【0050】

50

中間層は金属層若しくは合金層と、その上に形成された酸化物層の２層で構成されることが好ましい。この場合、金属層若しくは合金層はフィルムキャリアとの界面に、酸化物層は極薄銅層との界面にそれぞれ接するようにして形成する。

【００５１】

中間層は、例えばスパッタリング、ＣＶＤ及びＰＶＤのような乾式表面処理、或いは電気めっき、無電解めっき及び浸漬めっきのような湿式表面処理により得ることができる。

【００５２】

< 極薄銅層 >

中間層の上には極薄銅層を設ける。中間層と極薄銅層との間には他の層を設けてもよい。極薄銅層は、乾式めっき、または、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（湿式めっき）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。なお、湿式めっきで極薄銅層を形成する場合には、塩素、レベリング剤である有機硫黄化合物、レベリング剤である有機窒素化合物を含む銅めっき浴で極薄銅層を形成する必要がある。例えば、本願において湿式めっきに用いることができる銅めっき浴の組成、めっき条件は以下の通りである。

【００５３】

・銅めっき浴

銅濃度：３０～１２０ｇ／Ｌ

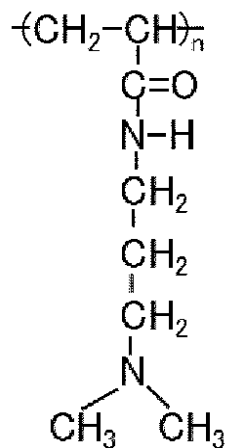
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度：２０～１２０ｇ／Ｌ

Ｃｌ濃度：３０～８０ｍｇ／Ｌ

ビス（３－スルフォプロピル）ジスルファイド２ナトリウム濃度：１０～５０ｍｇ／Ｌ

下記構造式で示されるジアルキルアミノ基含有重合体：１０～５０ｍｇ／Ｌ

【化２】



【００５４】

・銅めっき条件

電解液温度：２０～８０

電流密度：１０～１００Ａ／ｄｍ<sup>２</sup>

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１２μｍ以下である。典型的には０．５～１２μｍであり、より典型的には２～５μｍである。なお、極薄銅層はキャリアの両面に設けてもよい。

【００５５】

< 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る。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。粗化处理層は、ファインピッチ形成の観点から微細な粒子で構成されるのが好ましい。

#### 【0056】

粗化处理層は、銅、ニッケル、リン、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からなる層又はいずれか1種以上を含む合金からなる層又はいずれか1種以上を含む合金を含む層で構成することができる。

#### 【0057】

また、粗化处理をした後、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及び／又は耐熱層及び／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。

ここで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、ヒ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。

#### 【0058】

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%～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/m<sup>2</sup>、好ましくは10～500mg/m<sup>2</sup>、好ましくは20～100mg/m<sup>2</sup>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/m<sup>2</sup>～500mg/m<sup>2</sup>であることが好ましく、1mg/m<sup>2</sup>～50mg/m<sup>2</sup>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マア液と接触したときに銅箔と樹脂基板との界面がデスマ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。

#### 【0059】

例えば耐熱層および／または防錆層は、付着量が1mg/m<sup>2</sup>～100mg/m<sup>2</sup>、好ましくは5mg/m<sup>2</sup>～50mg/m<sup>2</sup>のニッケルまたはニッケル合金層と、付着量が1mg/m<sup>2</sup>～80mg/m<sup>2</sup>、好ましくは5mg/m<sup>2</sup>～40mg/m<sup>2</sup>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  $2 \text{ mg} / \text{m}^2 \sim 150 \text{ mg} / \text{m}^2$  であることが好ましく、 $10 \text{ mg} / \text{m}^2 \sim 70 \text{ mg} / \text{m}^2$  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、[ニッケルまたはニッケル合金中のニッケル付着量] / [スズ付着量] =  $0.25 \sim 1.0$  であることが好ましく、 $0.3 \sim 3$  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。

#### 【0060】

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)-3-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。

#### 【0061】

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。

#### 【0062】

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)-3-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。

#### 【0063】

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。

【0064】

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WO2008/053878、特開2008-111169号、特許第5024930号、国際公開番号WO2006/028207、特許第4828427号、国際公開番号WO2006/134868、特許第5046927号、国際公開番号WO2007/105635、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。

10

【0065】

粗化処理等の各種表面処理を施した後の極薄銅層の表面（なお、本発明では極薄銅層の表面が粗化処理等の各種表面処理を施されている場合には、「極薄銅層の表面」および「極薄銅層表面」は粗化処理等の各種表面処理を施した後の極薄銅層の表面を意味する。）は、一側面において、少なくとも片面、好ましくは両面を非接触式粗さ計で測定したときに $R_z$ （十点平均粗さ）を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とすることがファインピッチ形成の観点で極めて有利となる。 $R_z$ は好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。但し、 $R_z$ は、小さくなりすぎると樹脂との密着力が低下することから、使用される基板のレジンとの組み合わせにより適切な選択が必要である。なお、 $R_z$ の下限は特に設定する必要はないが、例えば $R_z$ は $0.0001 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.0005 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.0010 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.005 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.007 \mu\text{m}$ 以上である。

20

【0066】

粗化処理等の各種表面処理を施した後の極薄銅層の表面は、別の一側面において、少なくとも片面、好ましくは両面を非接触式粗さ計で測定したときに $R_a$ （算術平均粗さ）を $0.12 \mu\text{m}$ 以下とすることがファインピッチ形成の観点で極めて有利となる。 $R_a$ は好ましくは $0.10 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.08 \mu\text{m}$ 以下であり、更により好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下である。但し、 $R_a$ は、小さくなりすぎると樹脂との密着力が低下することから、使用される基板のレジンとの組み合わせにより適切な選択が必要である。なお、 $R_a$ の下限は特に設定する必要はないが、例えば $R_a$ は $0.0001 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.0005 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.0010 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.005 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.007 \mu\text{m}$ 以上である。

30

【0067】

粗化処理等の各種表面処理を施した後の極薄銅層の表面は、別の一側面において、少なくとも片面、好ましくは両面を非接触式粗さ計で測定したときに $R_t$ を $1.0 \mu\text{m}$ 以下とすることがファインピッチ形成の観点で極めて有利となる。 $R_t$ は好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下である。但し、 $R_t$ は、小さくなりすぎると樹脂との密着力が低下することから、使用される基板のレジンとの組み合わせにより適切な選択が必要である。なお、 $R_t$ の下限は特に設定する必要はないが、例えば $R_t$ は $0.0001 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.0005 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.0010 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.005 \mu\text{m}$ 以上、例えば $0.007 \mu\text{m}$ 以上である。

40

【0068】

上記極薄銅層表面は、上述のように $R_z$ 、 $R_a$ 、 $R_t$ の粗さをそれぞれ単独で制御するのではなく、 $R_z$ と $R_a$ と、 $R_a$ と $R_t$ と、又は、 $R_z$ と $R_a$ と $R_t$ とを制御することで、より良好にファインピッチを形成することが可能となる。

本発明において、極薄銅層表面の $R_z$ についてはJIS B0601-1994に準拠、 $R_a$ 、 $R_t$ の粗さパラメータについてはJIS B0601-2001に準拠して非接触式粗さ計で測定する。

【0069】

50

このようにして、極薄銅層表面の $R_z$ 、 $R_a$ 、及び $R_t$ の粗さが制御された本発明に係るキャリア付銅箔はファインピッチ形成に好適であり、例えば、MSAP工程で形成できる限界と考えられていたライン/スペース =  $15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ よりも微細な配線、例えばライン/スペース =  $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ の微細な配線を形成することが可能となる。

#### 【0070】

##### <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。

10

#### 【0071】

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。

#### 【0072】

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、骨格材等を含んでもよい。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。

20

30

#### 【0073】

##### <キャリア付銅箔>

このようにして、キャリアと、キャリア上に積層された剥離層と、剥離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。

40

本発明のキャリア付銅箔の構造の一例を、図1に示す。図1に示す本発明のキャリア付銅箔は、フィルムキャリアと、中間層と、極薄銅層とをこの順で備える。極薄銅層は、スパッタリングにより形成されたスパッタ銅層と、電解めっきで形成された電解銅層とで構成されている。また、キャリア付銅箔を極薄銅層側から樹脂基板に貼り付けて、キャリアを剥離した後の極薄銅層表面は、剥離面側と樹脂面側とで区別される。

キャリア付銅箔自体の使用法は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

50

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て銅張積層板とし、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。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。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およびプリント回路板およ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。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。

10

【0074】

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。

【0075】

20

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。

【0076】

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ブ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。

30

40

【0077】

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、

50

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ブ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。

#### 【0078】

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。

#### 【0079】

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。

#### 【0080】

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。

【0081】

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パ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、スルーホールやパ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。

10

【0082】

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／およびブラインドピアを設ける工程、  
前記スルーホールまたは／およびブラインドピ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／およびブラインドピ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。

20

30

【0083】

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。

【0084】

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／およびブラインドピアを設ける工程、  
前記スルーホールまたは／およびブラインドピ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／およびブラインドピ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

40

50

、  
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。

【 0 0 8 5 】

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ノ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。

【 0 0 8 6 】

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、及びその後のデスミア工程は行わなくてもよい。

【 0 0 8 7 】

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 2 - 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 2 - 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 2 - 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 3 - 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 3 - 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 3 - 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 4 - 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 4 - H に示すように、ビアフィル上に、上記図 2 - B 及び図 2 - C のようにし

10

20

30

40

50

て回路めっきを形成する。

次に、図 4 - 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 5 - 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 5 - K に示すように、樹脂層内の回路めっき上にバンブを形成し、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。

【 0 0 8 8 】

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 4 - 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。

【 0 0 8 9 】

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 J I S Z 8 7 3 0 に基づく色差  $E^* a b$  が 4 5 以上である。

【 0 0 9 0 】

ここで、色差  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  は、それぞれ色差計で測定され、黒 / 白 / 赤 / 緑 / 黄 / 青を加味し、J I S Z 8 7 3 0 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、 $L^*$ ：白黒、 $a^*$ ：赤緑、 $b^*$ ：黄青として表される。また、 $E^* a b$  はこれらの色差を用いて下記式で表される。

【 0 0 9 1 】

【数 1】

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

【 0 0 9 2 】

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处理を施して粗化处理層を設けることで調整することもできる。粗化处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  $40 \sim 60 \text{ A / dm}^2$ ）し、処理時間を短く（例えば  $0.1 \sim 1.3$  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处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（ $0.1 \sim 1.3 \text{ A / dm}^2$ ）で処理時間を長く（ $20 \text{ 秒} \sim 40 \text{ 秒}$ ）設定して処理することで達成できる。

【 0 0 9 3 】

極薄銅層表面の J I S Z 8 7 3 0 に基づく色差  $E^* a b$  が 4 5 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 J I S Z 8 7 3 0 に基づく色差  $E^* a b$  は、好ましくは 5 0 以上であり、より好ましくは 5 5 以上であり、更により好ましくは 6 0 以上である。

【 0 0 9 4 】

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 2 - 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 5 - 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 5 - J 及び図 5 - 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。

10

【 0 0 9 5 】

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、B T（ビスマレイミドトリアジン）レジンや B T レジンを含浸させたガラス布であるプリプレグ、味の素ファインテック株式会社製 A B F フィルムや A B F 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。

20

【 0 0 9 6 】

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、シワ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としては、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を有するものであれば、特に限定されない。例えば、前記基板または樹脂層として、本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。

30

【実施例】

【 0 0 9 7 】

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。

【 0 0 9 8 】

1．キャリア付銅箔の製造

< 実施例 1 >

ポリイミドフィルム（宇部興産社製のユーピレックス - S フィルム；厚み 3 5  $\mu\text{m}$ ）を真空装置内にセットし、真空排気後、酸素を用いてプラズマ処理を実施した。

40

続いてプラズマ処理したフィルムの片面に、C r スパッタリングにより C r 層を 1 0 n m 形成した。その後、C r スパッタ層を酸素ガス雰囲気チャンパー内で処理し、表面にクロム酸化物を形成させ、中間層を形成した。

さらに、C r 中間層の表面に C u をスパッタして C u スパッタ層を厚み 5  $\mu\text{m}$  形成した。スパッタ条件は、C u ターゲットを用いた A r ガス中で、放電電圧 5 0 0 V、放電電流 1 5 A、真空度  $5 \times 10^{-2}$  P a とした。

【 0 0 9 9 】

次いで、この 5  $\mu\text{m}$  の C u スパッタ層の表面に対して極薄銅層表面に以下の粗化处理 1、粗化处理 2、耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

50

## ・粗化处理 1

## (液組成 1)

Cu : 10 ~ 30 g / L

 $H_2SO_4$  : 10 ~ 150 g / L

W : 0 ~ 50 mg / L

ドデシル硫酸ナトリウム : 0 ~ 50 mg / L

As : 0 ~ 200 mg / L

## (電気めっき条件 1)

温度 : 30 ~ 70

電流密度 : 25 ~ 110 A / dm<sup>2</sup>粗化クーロン量 : 50 ~ 500 As / dm<sup>2</sup>

めっき時間 : 0.5 ~ 20 秒

10

## ・粗化处理 2

## (液組成 2)

Cu : 20 ~ 80 g / L

 $H_2SO_4$  : 50 ~ 200 g / L

## (電気めっき条件 2)

温度 : 30 ~ 70

電流密度 : 5 ~ 50 A / dm<sup>2</sup>粗化クーロン量 : 50 ~ 300 As / dm<sup>2</sup>

めっき時間 : 1 ~ 60 秒

20

## ・耐熱処理

## (液組成)

NaOH : 40 ~ 200 g / L

NaCN : 70 ~ 250 g / L

CuCN : 50 ~ 200 g / L

 $Zn(CN)_2$  : 2 ~ 100 g / L $As_2O_3$  : 0.01 ~ 1 g / L

## (液温)

40 ~ 90

30

## (電流条件)

電流密度 : 1 ~ 50 A / dm<sup>2</sup>

めっき時間 : 1 ~ 20 秒

## ・クロメート処理

 $K_2Cr_2O_7$  ( $Na_2Cr_2O_7$  或いは  $CrO_3$ ) : 2 ~ 10 g / L

NaOH 又は KOH : 10 ~ 50 g / L

 $ZnOH$  又は  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  : 0.05 ~ 10 g / L

pH : 7 ~ 13

浴温 : 20 ~ 80

電流密度 : 0.05 ~ 5 A / dm<sup>2</sup>

時間 : 5 ~ 30 秒

40

## ・シランカップリング処理

0.1 vol % ~ 0.3 vol % の 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン水溶液をスプレー塗布した後、100 ~ 200 の空气中で 0.1 ~ 10 秒間乾燥・加熱する。

## 【0100】

## &lt; 実施例 2 &gt;

実施例 1 と同様の工程、方法、条件でポリイミドフィルムキャリア上に 5 μm の Cu スパッタの極薄銅層を形成した後、実施例 1 の耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

50

## 【 0 1 0 1 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

実施例 1 と同様の工程、方法、条件でポリイミドキャリア上に  $1\ \mu\text{m}$  の Cu スパッタ層を形成後、引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、Cu スパッタ層の上に電解めっきで  $2\ \mu\text{m}$  の Cu めっき層を形成し、総銅厚が  $3\ \mu\text{m}$  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。

## ・ 電解 Cu めっき層

銅濃度：  $30 \sim 120\ \text{g/L}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度：  $20 \sim 120\ \text{g/L}$

Cl 濃度：  $30 \sim 80\ \text{mg/L}$

ビス(3-スルフォプロピル)ジスルファイド 2 ナトリウム濃度：  $10 \sim 50\ \text{mg/L}$

ジアルキルアミノ基含有重合体(重量平均分子量 8500)：  $10 \sim 50\ \text{mg/L}$

電解液温度：  $20 \sim 80$

電流密度：  $10 \sim 100\ \text{A/dm}^2$

極薄銅層を形成した後、次いで、極薄銅層表面に実施例 1 と同様の粗化处理 1、粗化处理 2、耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

## 【 0 1 0 2 】

## &lt; 実施例 4 &gt;

実施例 3 と同様の工程、方法、条件でポリイミドフィルムキャリア上に中間層及び極薄銅層を形成した。次に、実施例 1 の耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

## 【 0 1 0 3 】

## &lt; 実施例 5 &gt;

実施例 4 のポリイミドキャリアに代わり、圧延銅箔(JX 日鉱日石金属製 タフピッチ銅(JIS H3100 合金番号 C1100)箔  $18\ \mu\text{m}$  厚)に対して、実施例 4 と同様の工程、方法、条件で、 $1\ \mu\text{m}$  の Cu スパッタ層を形成後、引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、Cu スパッタ層の上に電解めっきで  $2\ \mu\text{m}$  の Cu めっき層を形成し、総銅厚が  $3\ \mu\text{m}$  の極薄銅層を得た。次に、実施例 1 の耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

## 【 0 1 0 4 】

## &lt; 実施例 6 &gt;

実施例 4 のポリイミドキャリアに代わり、電解銅箔(JX 日鉱日石金属製 HLP 箔  $18\ \mu\text{m}$  厚)に対して、実施例 4 と同様の工程、方法、条件で、 $1\ \mu\text{m}$  の Cu スパッタ層を形成後、引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、Cu スパッタ層の上に電解めっきで  $2\ \mu\text{m}$  の Cu めっき層を形成し、総銅厚が  $3\ \mu\text{m}$  の極薄銅層を得た。次に、実施例 1 の耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

## 【 0 1 0 5 】

## &lt; 実施例 7 &gt;

実施例 4 のポリイミドキャリアに代わり、圧延銅箔(JX 日鉱日石金属製 タフピッチ銅(JIS H3100 合金番号 C1100)箔  $18\ \mu\text{m}$  厚)に対して、実施例 4 と同様の工程、方法、条件で中間層を形成後、引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、実施例 4 と同様の方法、条件で中間層の上に電解めっきで  $3\ \mu\text{m}$  の Cu めっき層を形成し、総銅厚が  $3\ \mu\text{m}$  の極薄銅層を得た。次に、実施例 1 の耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

## 【 0 1 0 6 】

## &lt; 実施例 8 &gt;

実施例 4 のポリイミドキャリアに代わり、電解銅箔(JX 日鉱日石金属製 HLP 箔  $18\ \mu\text{m}$  厚)に対して、実施例 4 と同様の工程、方法、条件で、中間層を形成後、引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、中間層の上に電解めっきで  $3\ \mu\text{m}$  の

10

20

30

40

50

Cuめっき層を形成し、総銅厚が3  $\mu\text{m}$ の極薄銅層を得た。次に、実施例1の耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

#### 【0107】

##### <実施例9>

実施例4のポリイミドキャリアに代わり、圧延銅箔（JX日鉱日石金属製 タフピッチ銅（JIS H3100 合金番号C1100）箔 18  $\mu\text{m}$ 厚）に対して、実施例4と同様の工程、方法、条件で中間層を形成後、引き続き、ロール・トウ・ロール型の連続めっきライン上で、実施例4と同様の方法、条件で中間層の上に電解めっきで3  $\mu\text{m}$ のCuめっき層を形成し、総銅厚が3  $\mu\text{m}$ の極薄銅層を得た。次に、以下の粗化处理3を行った後に実施例1の耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行

10

##### ・粗化处理3

##### （液組成3）

Cu：10～20 g/L

Ni：5～15 g/L

Co：5～15 g/L

##### （電気めっき条件3）

温度：25～60

電流密度：35～55 A/dm<sup>2</sup>

粗化クーロン量：5～50 As/dm<sup>2</sup>

めっき時間：0.1～1.4秒

20

#### 【0108】

##### <実施例10>

実施例4のポリイミドキャリアに代わり、電解銅箔（JX日鉱日石金属製HLP箔 18  $\mu\text{m}$ 厚）に対して、実施例4と同様の工程、方法、条件で、中間層を形成後、引き続き、ロール・トウ・ロール型の連続めっきライン上で、中間層の上に電解めっきで3  $\mu\text{m}$ のCuめっき層を形成し、総銅厚が3  $\mu\text{m}$ の極薄銅層を得た。次に、実施例9の粗化处理3を行った後に実施例1の耐熱処理、クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。

30

#### 【0109】

##### <比較例1>

実施例1のポリイミドキャリアに代わり、電解銅箔（JX日鉱日石金属製JTC箔 18  $\mu\text{m}$ 厚）の上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4000  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の付着量のNi層を形成した。

#### 【0110】

##### ・Ni層

硫酸ニッケル：250～300 g/L

塩化ニッケル：35～45 g/L

酢酸ニッケル：10～20 g/L

クエン酸三ナトリウム：15～30 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：30～100 ppm

pH：4～6

浴温：50～70

電流密度：3～15 A/dm<sup>2</sup>

40

#### 【0111】

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。

50

- ・電解クロメート処理

液組成：重クロム酸カリウム  $1 \sim 10 \text{ g/L}$ 、亜鉛  $0 \sim 5 \text{ g/L}$

pH： $3 \sim 4$

液温： $50 \sim 60$

電流密度： $0.1 \sim 2.6 \text{ A/dm}^2$

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

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  $3 \mu\text{m}$  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： $30 \sim 120 \text{ g/L}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度： $20 \sim 120 \text{ g/L}$

電解液温度： $20 \sim 80$

電流密度： $5 \sim 9 \text{ A/dm}^2$

10

- ・粗化处理 1

(液組成 1)

Cu： $10 \sim 30 \text{ g/L}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ： $10 \sim 150 \text{ g/L}$

As： $0 \sim 200 \text{ mg/L}$

(電気めっき条件 1)

温度： $30 \sim 70$

電流密度： $2.5 \sim 110 \text{ A/dm}^2$

粗化クーロン量： $50 \sim 500 \text{ A} \cdot \text{s/dm}^2$

めっき時間： $0.5 \sim 20$  秒

20

- ・粗化处理 2

(液組成 2)

Cu： $20 \sim 80 \text{ g/L}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ： $50 \sim 200 \text{ g/L}$

(電気めっき条件 2)

温度： $30 \sim 70$

電流密度： $5 \sim 50 \text{ A/dm}^2$

粗化クーロン量： $50 \sim 300 \text{ A} \cdot \text{s/dm}^2$

めっき時間： $1 \sim 60$  秒

30

- ・耐熱処理

(液組成)

NaOH： $40 \sim 200 \text{ g/L}$

NaCN： $70 \sim 250 \text{ g/L}$

CuCN： $50 \sim 200 \text{ g/L}$

$\text{Zn}(\text{CN})_2$ ： $2 \sim 100 \text{ g/L}$

$\text{As}_2\text{O}_3$ ： $0.01 \sim 1 \text{ g/L}$

(液温)

$40 \sim 90$

40

(電流条件)

電流密度： $1 \sim 50 \text{ A/dm}^2$

めっき時間： $1 \sim 20$  秒

- ・クロメート処理

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  或いは  $\text{CrO}_3$ )： $2 \sim 10 \text{ g/L}$

NaOH 又は KOH： $10 \sim 50 \text{ g/L}$

$\text{ZnOH}$  又は  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ： $0.05 \sim 10 \text{ g/L}$

pH： $7 \sim 13$

浴温： $20 \sim 80$

50



電流密度：0.05～5 A/dm<sup>2</sup>

時間：5～30秒

・シランカップリング処理

0.1vol%～0.3vol%の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン水溶液をスプレー塗布した後、100～200の空气中で0.1～10秒間乾燥・加熱する。

【0112】

<比較例2>

実施例4のポリイミドフィルムキャリアに代わり、電解銅箔（JX日鉱日石金属製JTC箔 18μm厚）を用いて、当該電解銅箔の上のシャイニー面に1μmのCuスパッタ層を形成した以外は、実施例4と同様の処理を行った。

10

【0113】

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。

（表面粗さ）

中間層を形成したキャリアに対し、当該中間層の表面粗さ（キャリアの中間層形成側表面粗さ）を、非接触式粗さ測定機（オリンパス製 LEXT OLS4000）を用いて、Ra、RtはJIS B0601-2001に準拠、RzについてはJIS B0601-1994に準拠して測定した。また、極薄銅層の中間層側及び樹脂側の表面粗さにつ

20

<測定条件>

カットオフ：無

基準長さ：257.9μm

基準面積：66524μm<sup>2</sup>

測定環境温度：23～25

【0114】

（回路形成性）

30

各キャリア付銅箔をエポキシ系樹脂に積層プレスし、次いでキャリアを剥離除去した。露出した極薄銅層の表面をソフトエッチングにより0.3μm除去した。その後、洗浄、乾燥を行った後に、極薄銅層上に、ドライフィルムレジスト（日立化成工業製、商品名RY-3625）をラミネート塗布した。15mJ/cm<sup>2</sup>の条件で露光し、現像液（炭酸ナトリウム）を用いて38で1分間、液噴射揺動し、各種ライン/スペースのレジストパターンを形成した。次いで、硫酸銅めっき（JCU製CUBRITE21）を用いて総銅厚15μmにめっきアップした後、剥離液（水酸化ナトリウム）でドライフィルムレジストを剥離した。その後、極薄銅層を硫酸・過酸化水素系のエッチャント（三菱ガス化学製CPE-800）でエッチング除去して各種ライン/スペースの配線を形成した。結果を表1に示す。

40

【0115】

【表 1】

	キャリア	キャリアの中間層形成側 表面粗さ(μm)			極薄銅層の中間層側 表面粗さ(μm)			極薄銅層の樹脂側 表面粗さ(μm)			最小ライン/スペース (μm)
		Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz	
実施例1	フィルム	0.07	0.40	0.30	0.08	0.42	0.30	0.15	0.78	0.50	12/12
実施例2	フィルム	0.07	0.40	0.30	0.08	0.42	0.30	0.08	0.40	0.28	8/8
実施例3	フィルム	0.07	0.40	0.30	0.08	0.42	0.30	0.12	0.65	0.38	10/10
実施例4	フィルム	0.07	0.40	0.30	0.08	0.42	0.30	0.05	0.22	0.09	6/6
実施例5	圧延銅箔	0.05	0.39	0.25	0.05	0.38	0.27	0.05	0.25	0.13	6/6
実施例6	電解銅箔	0.11	0.65	0.48	0.12	0.70	0.48	0.10	0.55	0.43	8/8
実施例7	圧延銅箔	0.05	0.39	0.25	0.05	0.38	0.27	0.07	0.27	0.15	6/6
実施例8	電解銅箔	0.11	0.65	0.48	0.12	0.70	0.48	0.12	0.57	0.45	9/9
実施例9	圧延銅箔	0.05	0.39	0.25	0.05	0.38	0.27	0.09	0.32	0.20	6/6
実施例10	電解銅箔	0.11	0.65	0.48	0.12	0.70	0.48	0.14	0.62	0.50	10/10
比較例1	電解銅箔	0.25	1.90	1.35	0.25	1.84	1.34	0.41	2.98	2.49	20/20
比較例2	電解銅箔	0.25	1.90	1.35	0.25	1.84	1.34	0.20	1.45	1.12	15/15

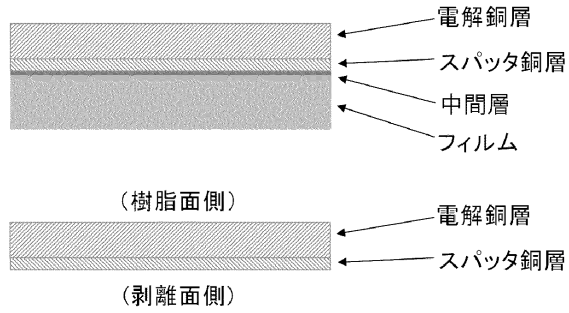
## 【0116】

(評価結果)

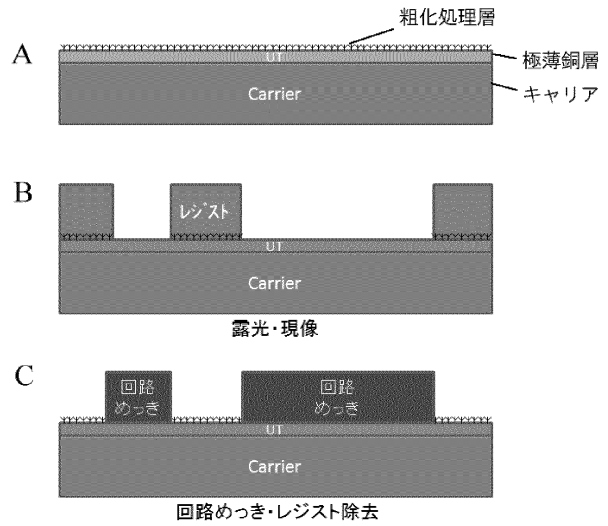
実施例1～10は、いずれも極薄銅層表面の少なくとも片面のRzが0.5μm以下であり、ライン/スペース=15μm/15μmよりも微細な配線を形成することができた。また、実施例1～10は、いずれも極薄銅層表面の少なくとも片面のRaが0.12μm以下であった。また、実施例1～10は、いずれも極薄銅層表面の少なくとも片面のRtが1.0μm以下であった。

比較例1及び2は、いずれも極薄銅層の両表面のRzが0.5μmを超えており、ライン/スペース=15μm/15μmよりも微細な配線を形成することができなかった。また、比較例1及び2は、いずれも極薄銅層の両表面のRaが0.12μmを超えており、極薄銅層表面の両表面のRtが1.0μmを超えていた。

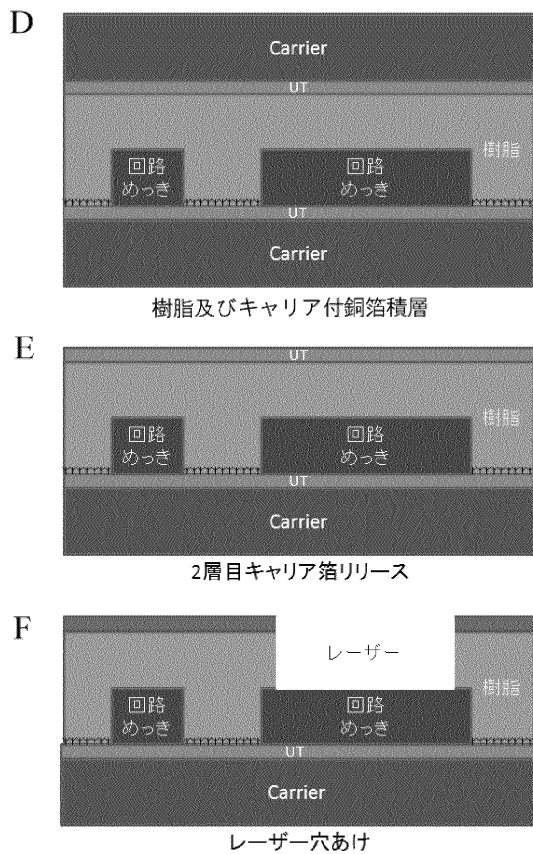
【図 1】



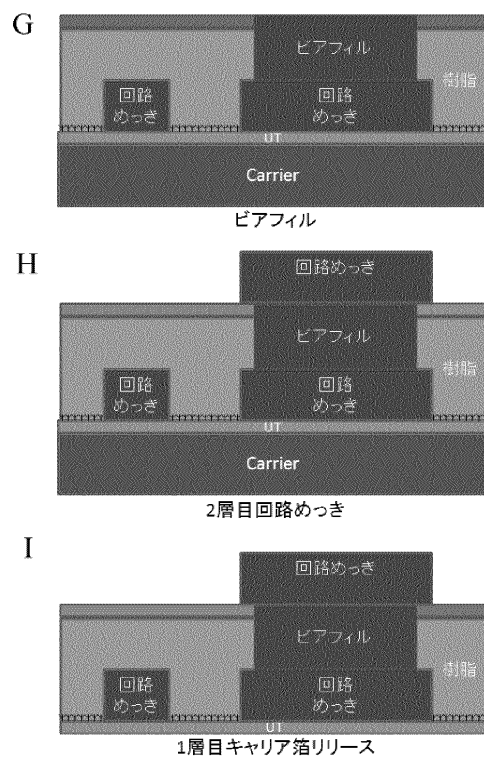
【図 2】



【図 3】

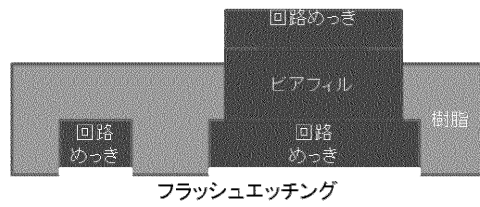


【図 4】

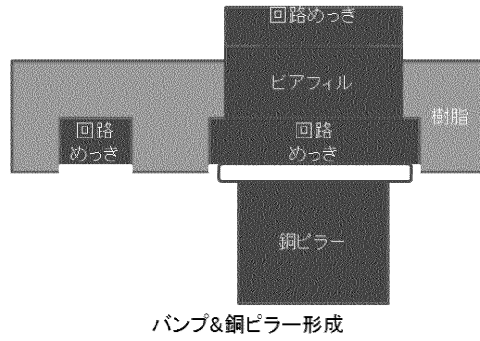


【図5】

J



K



---

フロントページの続き

合議体

審判長 渡邊 豊英

審判官 蓮井 雅之

審判官 佐々木 正章

- (56)参考文献 特開2009-239295(JP,A)  
特開平8-181432(JP,A)  
特開2009-166404(JP,A)  
特開2005-76091(JP,A)  
特開2003-101179(JP,A)  
特開2005-262506(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B15/04

B32B15/08

B32B15/20

H05K 1/09