

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-142199

(P2013-142199A)

(43) 公開日 平成25年7月22日(2013.7.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C23F 1/18 (2006.01)</b>	C23F 1/18	4K057
<b>H05K 3/38 (2006.01)</b>	H05K 3/38	B 5E343
<b>H01L 21/306 (2006.01)</b>	H01L 21/306	F 5F043

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2012-114984 (P2012-114984)	(71) 出願人	594023722
(22) 出願日	平成24年5月18日 (2012.5.18)		サムソン エレクトロメカニクス カンパニーリミテッド.
(31) 優先権主張番号	10-2012-0001828		大韓民国、キョンギード、スウォン、ヨン
(32) 優先日	平成24年1月6日 (2012.1.6)		トング、マエタン3ードン 314
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(71) 出願人	512131298
			サムヨン ピュアー ケミカルス カンパニー リミテッド
			大韓民国、ウルサン、ウルジュグン、オンサンウップ、ダイジョンロ、129
		(71) 出願人	000004466
			三菱瓦斯化学株式会社
			東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
		(74) 代理人	100088616
			弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エッチング液およびそれを用いたプリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】低い銅エッチング量で多孔性の表面凸凹とマイクロアンカー (micro anchor) を形成して銅と絶縁材との高い密着力を得ることが可能なエッチング液およびそれを用いたプリント配線板の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のエッチング液は、過酸化水素、硫酸、塩素イオン、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類から構成される。また、本発明のプリント配線板の製造方法は、プリント配線板において金属配線の表面をアルカリ溶液で処理し、前記エッチング液を用いて前記金属表面を粗化処理した後、防錆処理するものである。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

過酸化水素、硫酸、塩素イオン、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類を含んでなることを特徴とするエッチング液。

## 【請求項 2】

前記エッチング液が、過酸化水素 1 ~ 10 g / L、硫酸 5 ~ 30 g / L、塩素イオン 0 . 0001 ~ 0 . 005 g / L、ベンゾトリアゾール類 0 . 1 ~ 1 g / L およびピラゾール類 0 . 1 ~ 0 . 5 g / L を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング液。

## 【請求項 3】

前記ベンゾトリアゾール類が、1H - ベンゾトリアゾール、4 - メチルベンゾトリアゾールおよび 5 - メチルベンゾトリアゾールから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング液。

10

## 【請求項 4】

前記ピラゾール類が、3, 5 - ジメチルピラゾール、2, 3 - ジメチル - 1 - フェニル - 3 - ピラゾリン - 5 - オン、4 - アミノ - 2, 3 - ジメチル - 1 - フェニル - 5 - ピラゾロン、4 - ジメチルアミノアンチピリンおよび 3 - アミノ - 5 - ヒドロキシピラゾールから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング液。

## 【請求項 5】

前記過酸化水素と硫酸のモル比（過酸化水素 / 硫酸）が、0 . 15 ~ 1 . 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング液。

20

## 【請求項 6】

第 1 絶縁樹脂層上に第 1 金属配線を形成した後、その上に第 2 絶縁樹脂層を積層させる段階と、前記第 2 絶縁樹脂層上に第 2 金属配線を形成した後、その上に第 3 絶縁樹脂層を積層させる段階とを含んでなり、

ここで、前記第 1 金属配線および前記第 2 金属配線のそれぞれの表面をアルカリ溶液で処理し、過酸化水素、硫酸、塩素イオン、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類から構成されたエッチング液を用いて前記金属表面を粗化処理した後、防錆処理することを特徴とする前記エッチング液を用いたプリント配線板の製造方法。

## 【請求項 7】

前記エッチング液が、過酸化水素 1 ~ 10 g / L、硫酸 5 ~ 30 g / L、塩素イオン 0 . 0001 ~ 0 . 005 g / L、ベンゾトリアゾール類 0 . 1 ~ 1 g / L およびピラゾール類 0 . 1 ~ 0 . 5 g / L を含有することを特徴とする請求項 6 に記載のプリント配線板の製造方法。

30

## 【請求項 8】

前記防錆剤が、シラン化合物又はアミン化合物を含有する水溶液であることを特徴とする請求項 6 に記載のプリント配線板の製造方法。

## 【請求項 9】

前記第 1 金属配線および前記第 2 金属配線のエッチング量が 0 . 5 μm 以下であり、表面粗さ (Ra) が 0 . 5 μm 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のプリント配線板の製造方法。

40

## 【請求項 10】

前記第 1 金属配線および前記第 2 金属配線をエッチングした後の金属配線の表面積が、エッチング前の表面積の 2 ~ 20 倍であることを特徴とする請求項 6 に記載のプリント配線板の製造方法。

## 【請求項 11】

前記ベンゾトリアゾール類が、1H - ベンゾトリアゾール、4 - メチルベンゾトリアゾールおよび 5 - メチルベンゾトリアゾールから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 に記載のプリント配線板の製造方法。

## 【請求項 12】

前記ピラゾール類が、3, 5 - ジメチルピラゾール、2, 3 - ジメチル - 1 - フェニル

50

- 3 - ピラゾリン - 5 - オン、4 - アミノ - 2 , 3 - ジメチル - 1 - フェニル - 5 - ピラゾロン、4 - ジメチルアミノアンチピリンおよび3 - アミノ - 5 - ヒドロキシピラゾールから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項6に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項13】

前記アルカリ溶液が、pH9以上の水溶液であることを特徴とする請求項6に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項14】

前記エッチング液の温度が、20～40 であることを特徴とする請求項6に記載のプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エッチング液およびそれを用いたプリント配線板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品の一つであるPCB (Printed Circuit Board) は、電子製品の軽薄短小化に伴い、基板の回路線幅の微細化、層間接続のためのビアホール (Via Hole) の小口径化、および半導体チップとの接続を担当するバンプピッチ (Bump pitch) の微細化が行われている。特に、回路線幅の場合は、最近約10 μm以下の製品が開発されている。

【0003】

従来のプリント配線板の多層基板製造工程では、絶縁樹脂層上に形成された金属回路に層間絶縁樹脂を積層させる。また、最外層の金属回路を保護するために、半田レジスト (solder resist、SR) 又はカバーレイを積層する構造になっている。この場合、金属回路形成の後、前記金属回路と積層させる絶縁樹脂 (プリプレグ、ABF (Ajinomoto Build up Film)、または半田レジスト) との密着力を高めるために、最近では金属回路の表面をエッチング液を用いて大きく粗化 (roughening) して物理的 (アンカー) 効果を高めている。ところが、所望の粗化表面を得るためには、1 μm以上のエッチング量が必要であり、所望の金属配線幅を得るためには、2 μm以上の回路幅マージンが必要である。

【0004】

既存の方式では、所望の回路線幅を得るため、エッチングで無くなる線幅に対して予め補償値を適用することにより、所望の回路線幅を得ている。例えば、所望の回路線幅が約10 μmの場合、約2 μmの線幅の補償値が適用されなければならない。よって、線幅約10 μmの回路を形成する際に、約2 μmの補償値を適用して約12 μmに形成することにより、表面全体的に約1 μm程度をエッチングした後の線幅が約10 μmになる。

【0005】

一方、金属回路と絶縁樹脂層との所定の密着力 (0.7 kgf/cm<sup>2</sup> 以上) を得るためには、一般に金属回路の表面をエッチング液を用いて粗化し、その金属回路表面の少なくともRa (平均粗さ) が0.5 μm以上でなければならない。その粗さを得るためには、約1 μm以上のエッチング量が必要である。

【0006】

そのため、微細金属回路形成のためには、十分に減少する金属回路幅の補正値を予め適用しなければならない。特に、セミアディティブ法 (Semi-additive process) では、補正値を適用することにより、金属配線回路と金属配線回路との間に、メッキレジストの役目をするドライフィルムレジストが付着できる面積が細くなるため、ドライフィルムレジストと金属シード層との密着力が小さくなって、金属回路と金属回路との間が導通するショート (short) の発生が原因となることや、均一な金属回路線幅を形成することができないことなど、微細金属回路の形成に限界がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

一方、10 μm以下の金属配線回路では、粗化の深さを大きくするために、金属回路幅が部分的に1/2程度まで減少し、或いはショートが発生するという問題が懸念されている。金属回路表面を粗化するためのエッチング液としては、硫酸などのオキソ酸、過酸化水素などの過酸化物、およびアゾールおよび塩素などの補助成分を含有するエッチング液（特許文献1参照）や、無機酸および銅の酸化剤からなる主剤と、アゾール類およびエッチング抑制剤からなる助剤とを含む水溶液からなるマイクロエッチング液（特許文献2参照）などが知られている。

## 【 0 0 0 8 】

このような従来の粗化剤（エッチング液）では、金属配線表面を数μmエッチングし、粗さを大きく（深さ方向の凸凹を大きく）粗化处理し、物理的アンカー効果で金属配線と絶縁樹脂層との密着を確保している。

10

## 【 0 0 0 9 】

ところが、従来のエッチング液は、過度なエッチング量を用いて金属の表面に凸凹を形成することにより、回路形成の際に、線幅の補償値（約1 μm程度）を多く与えて約10 μm以下の微細化回路の形成が難しいという問題がある。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 韓国登録特許第 1 0 - 0 7 3 0 5 1 9 号 公 報

20

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 2 8 2 2 6 5 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明者は、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類を必須的に含む成分を主成分とするエッチング液が、約10 μm以下の微細な金属配線、通常的には銅（Cu）配線に対して、金属配線のエッチング時のエッチング量が0.5 μm以下、エッチング後の金属配線の表面粗さ（Ra）が0.5 μm以下、表面積がエッチング前の2～20倍となるように調節可能であることを見出し、これに基づいて本発明を完成した。

## 【 0 0 1 2 】

30

そこで、本発明の目的は、低い銅エッチング量で多孔性の表面凸凹とマイクロアンカー（micro anchor）を形成して銅と絶縁材との高い密着力を得ることが可能なエッチング液を提供することにある。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の他の目的は、前記エッチング液を用いて、金属配線と絶縁樹脂との密着性に優れた金属表面を微細粗面化するプリント配線板の製造方法を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 4 】

上記目的を達成するために、本発明のある観点によれば、過酸化水素、硫酸、塩素イオン、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類から構成されるエッチング液を提供する。

40

## 【 0 0 1 5 】

本発明のエッチング液において、前記エッチング液は、過酸化水素1～10 g/L、硫酸5～30 g/L、塩素イオン0.0001～0.005 g/L、ベンゾトリアゾール類0.1～1 g/Lおよびピラゾール類0.1～0.5 g/Lを含有することを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

本発明のエッチング液において、前記ベンゾトリアゾール類は、1H-ベンゾトリアゾール（1H-benzotriazole）、4-メチルベンゾトリアゾール（4-methyl benzotriazole）および5-メチルベンゾトリアゾール（5-methyl benzotriazole）から選ばれた少なくとも1種であることを特

50

徴とする。

【0017】

本発明のエッチング液において、前記ピラゾール類は、3,5-ジメチルピラゾール(3,5-dimethyl pyrazole)、2,3-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリン-5-オン(2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one)、4-アミノ-2,3-ジメチル-1-フェニル-5-ピラゾロン(4-amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazorone)、4-ジメチルアミノアンチピリン(4-dimethyl amino antipyrine)および3-アミノ-5-ヒドロキシピラゾール(3-amino-5-hydroxy pyrazole)から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする。

10

【0018】

本発明のエッチング液において、前記過酸化水素と硫酸のモル比(過酸化水素/硫酸)は、0.15~1.0であることを特徴とする。

【0019】

本発明の他の観点によれば、第1絶縁樹脂層上に第1金属配線を形成した後、その上に第2絶縁樹脂層を積層させる段階と、前記第2絶縁樹脂層上に第2金属配線を形成した後、その上に第3絶縁樹脂層を積層させる段階とを含んでなり、ここで、前記第1金属配線および前記第2金属配線のそれぞれの表面をアルカリ溶液で処理し、過酸化水素、硫酸、塩素イオン、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類から構成されたエッチング液を用いて前記金属表面を粗化处理した後、防錆処理することを特徴とする前記エッチング液を用いたプリント配線板の製造方法を提供する。

20

【0020】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記アルカリ溶液は、pH9以上の水溶液であることを特徴とする。

【0021】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記エッチング液は、過酸化水素1~10g/L、硫酸5~30g/L、塩素イオン0.0001~0.005g/L、ベンゾトリアゾール類0.1~1g/Lおよびピラゾール類0.1~0.5g/Lを含有することを特徴とする。

30

【0022】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記防錆剤は、シラン化合物又はアミン化合物を含有する水溶液であることを特徴とする。

【0023】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記第1金属配線および前記第2金属配線のエッチング量は、0.5μm以下であり、その表面粗さ(Ra)は、0.5μm以下であることを特徴とする。

【0024】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記第1金属配線および前記第2金属配線をエッチングした後の金属配線の表面積は、エッチング前の表面積の2~20倍であることを特徴とする。

40

【0025】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記ベンゾトリアゾール類は、1H-ベンゾトリアゾール、4-メチルベンゾトリアゾールおよび5-メチルベンゾトリアゾールから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする。

【0026】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記ピラゾール類は、3,5-ジメチルピラゾール、2,3-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリン-5-オン、4-アミノ-2,3-ジメチル-1-フェニル-5-ピラゾロン、4-ジメチルアミノアンチピリンおよび3-アミノ-5-ヒドロキシピラゾールから選ばれた少なくとも1種であることを

50

特徴とする。

【0027】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記過酸化水素と硫酸のモル比（過酸化水素／硫酸）は、0.15～1.0であることを特徴とする。

【0028】

本発明のプリント配線板の製造方法において、前記エッチング液の温度は、20～40であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0029】

本発明に係るエッチング液は、過度なエッチング量を用いて金属、例えば銅の表面に凸凹を形成させる従来のエッチング液に比べて、低い金属エッチング量でも、多孔性の金属表面の凸凹とマイクロアンカーを形成して金属と絶縁材との高い密着力を得ることができる。また、低い金属エッチング量で回路形成過程において補償値を少なく与えることにより、感光性樹脂の密着部位を広くして、微細な回路を形成することができるという効果がある。

10

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】それぞれ本発明の実施例1によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をFE-SEM(Field emission scanning electronic microscope)によって10,000倍、30,000倍および100,000倍の倍率で拡大した写真である。

20

【図2】それぞれ本発明の実施例2によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をFE-SEM(Field emission scanning electronic microscope)によって10,000倍、30,000倍および100,000倍の倍率で拡大した写真である。

【図3】それぞれ本発明の実施例3によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をFE-SEM(Field emission scanning electronic microscope)によって10,000倍、30,000倍および100,000倍の倍率で拡大した写真である。

【図4】それぞれ本発明の実施例4によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をFE-SEM(Field emission scanning electronic microscope)によって10,000倍、30,000倍および100,000倍の倍率で拡大した写真である。

30

【図5】それぞれ本発明の実施例5によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をFE-SEM(Field emission scanning electronic microscope)によって10,000倍、30,000倍および100,000倍の倍率で拡大した写真である。

【図6】それぞれ本発明の実施例6によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をFE-SEM(Field emission scanning electronic microscope)によって10,000倍、30,000倍および100,000倍の倍率で拡大した写真である。

40

【図7】それぞれ本発明の実施例7によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をFE-SEM(Field emission scanning electronic microscope)によって10,000倍、30,000倍および100,000倍の倍率で拡大した写真である。

【図8】それぞれ本発明の実施例8によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をFE-SEM(Field emission scanning electronic microscope)によって10,000倍、30,000倍および100,000倍の倍率で拡大した写真である。

【図9】それぞれ本発明の実施例9によって銅箔をエッチング処理した後の表面形状をF

50

E - S E M ( F i e l d e m i s s i o n s c a n n i n g e l e c t r o n i c m i c r o s c o p e ) によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 10】それぞれ本発明の実施例 10 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M ( F i e l d e m i s s i o n s c a n n i n g e l e c t r o n i c m i c r o s c o p e ) によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 11】それぞれ本発明の実施例 11 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M ( F i e l d e m i s s i o n s c a n n i n g e l e c t r o n i c m i c r o s c o p e ) によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

10

【図 12】それぞれ本発明の比較例 1 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 13】それぞれ本発明の比較例 2 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 14】それぞれ本発明の比較例 3 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

20

【図 15】それぞれ本発明の比較例 4 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 16】それぞれ本発明の比較例 5 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 17】それぞれ本発明の比較例 6 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 18】それぞれ本発明の比較例 7 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

30

【図 19】それぞれ本発明の比較例 8 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 20】それぞれ本発明の比較例 9 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率で拡大した写真である。

【図 21】それぞれ本発明の比較例 10 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率

40

で拡大した写真である。

【図 22】それぞれ本発明の比較例 11 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率

で拡大した写真である。

【図 23】それぞれ本発明の比較例 12 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率

で拡大した写真である。

【図 24】それぞれ本発明の比較例 13 によつて銅箔をエッチング処理した後の表面形状を F E - S E M によつて 10,000 倍、30,000 倍および 100,000 倍の倍率

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0031】

本発明をさらに具体的に説明する前に、本明細書および特許請求の範囲に使用された用語または単語は、通常的で辞典的な意味で解釈されてはならず、発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に基づき、本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈されなければならないことを明かしておく。よって、本明細書に記載された実施例の構成は、本発明の好適な一例に過ぎず、本発明の技術的思想を全て代弁するものではないので、本出願時点において、これらを代替することができる様々な均等物と変形例がありうることを理解すべきである。

## 【0032】

以下、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が本発明を容易に実施し得るように、添付図面を参照して本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

## 【0033】

本発明に係るエッチング液は、過酸化水素、硫酸、塩素イオン、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類から構成される。特に、本発明のエッチング液は、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類を必須的に含むことを特徴とする。

## 【0034】

本発明によれば、前記過酸化水素の使用濃度は、1～10g/Lであり、好ましくは1～8g/L、さらに好ましくは2～7g/Lである。前記使用濃度が1g/L未満であれば、酸化効果が不十分であり、10g/Lを超過すると、それ以上の酸化効果を得ることができず、経済的に好ましくない。

## 【0035】

前記硫酸の使用濃度は、5～30g/Lであり、好ましくは10～30g/L、さらに好ましくは20～30g/Lである。その使用濃度が5g/L未満であれば、十分な金属(Cu)の溶解速度を得ることができず、30g/Lを超過すると、溶解速度は大部分変化がなく、経済的に好ましくない。

## 【0036】

一方、前記過酸化水素と硫酸のモル比(過酸化水素/硫酸)は、0.15～1.0であり、好ましくは0.3～0.8、さらに好ましくは0.4～0.7である。前記モル比が0.15未満および1.0超過であれば、エッチング後の金属配線を均一に粗化することができない。

## 【0037】

また、塩素イオンの使用濃度は、0.0001～0.005g/Lであり、好ましくは0.0001～0.004g/L、さらに好ましくは0.00015g/L～0.0035g/Lである。前記使用濃度が0.0001g/L未満であれば、エッチング効果が不十分であり、0.005g/Lを超過すると、それ以上のエッチング効果を得ることができず、経済的に好ましくない。前記塩素イオンとしては塩酸、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどを用いることができる。

## 【0038】

前記ベンゾトリアゾール類は、1H-ベンゾトリアゾール、4-メチルベンゾトリアゾールおよび5-メチルベンゾトリアゾールから少なくとも1種選択される。前記ベンゾトリアゾール類の使用濃度は、0.1～1g/Lであり、好ましくは0.1～0.8g/L、さらに好ましくは0.2～0.6g/Lである。この際、前記使用濃度が0.1g/L未満であれば、添加効果が低下し、1g/Lを超過すると、粗度が非常に大きくなる傾向がある。

## 【0039】

本発明において、前記ピラゾール類は、3,5-ジメチルピラゾール、2,3-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリン-5-オン、4-アミノ-2,3-ジメチル-1-フェニル-5-ピラゾロン、4-ジメチルアミノアンチピリンおよび3-アミノ-5-ヒドロキシピラゾールから少なくとも1種選択され、好ましくは3,5-ジメチルピラゾール

10

20

30

40

50



、2,3-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリン-5-オン、4-アミノ-2,3-ジメチル-1-フェニル-5-ピラゾロン、および/または4-ジメチルアミノアンチピリンである。前記ピラゾール類の使用濃度は、0.1~0.5 g/Lであり、好ましくは0.1~0.4 g/L、さらに好ましくは0.15~0.35 g/Lである。前記濃度が0.1 g/L未満であれば、添加効果が殆どなく、0.5 g/Lを超過すると、エッチング後の粗度が微細且つ均一に形成されない傾向がある。

#### 【0040】

前述したように、本発明のエッチング液は、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類の2種のアゾール類を前記濃度範囲で必須成分として組み合わせたものである。これにより、エッチング量が約0.5 μm以下、金属表面の粗度(Ra)が約0.5 μm以下の微細な粗化を実現することができる。すなわち、本発明では、前記ベンゾトリアゾール類が金属配線に比較的大きい粗度を形成し、前記ピラゾール類がより小さい粗度を形成する特性を用いて、前記ベンゾトリアゾール類、ピラゾール類および塩素イオンの組み合わせで均一且つ緻密な粗度を形成することを確認した。

10

#### 【0041】

前記エッチング液の温度は、20~40 であり、好ましくは20~30 である。その使用温度が20 未満でも使用は可能であるが、エッチングレートが遅くて非効率的である。また、その使用温度が高いほど過酸化水素の安定性が悪くなり、金属表面を均一に粗化することができなくなるため、好ましくない。

#### 【0042】

このようなエッチング液を用いてプリント配線板を製造する方法を考察すると、まず、第1絶縁樹脂層上に第1金属配線を形成した後、その上に第2絶縁樹脂層を積層し、その後、第2絶縁樹脂層上に第2金属配線を形成する。しかる後に、第2金属配線の上に第3絶縁樹脂層を積層させて本発明のプリント配線板を製造する。この際、本発明では、第1および第2金属配線それぞれの表面をアルカリ溶液で処理する第1工程と、過酸化水素、硫酸、塩素イオン、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類よりなるエッチング液で前記金属表面をエッチングして約0.5 μm以下のエッチング量で金属配線を約0.5 μm以下の表面粗さ(Ra)に粗化する第2工程と、前記金属表面を防錆処理する第3工程とによって、金属配線と絶縁樹脂との密着性に優れたプリント配線板を製造することができる。

20

30

#### 【0043】

本発明の第1工程に使用されるアルカリ溶液は、アルカリ水溶液であり、pH9以上であることが好ましく、さらに好ましくはpH10以上である。前記pHが9より小さければ、事前処理効果が小さく、第2工程でエッチングした後の金属配線表面の均一性が悪くなる傾向がある。また、過度なアルカリ水溶液の使用は、経済的に好ましくない。前記アルカリ水溶液の使用温度については、特に制限はないが、室温(通常、約25 前後)~50 が好ましく、さらに好ましくは室温~35 である。使用温度が高くても経済的に好ましくない。

#### 【0044】

前記アルカリとしては、無機アルカリ、有機アルカリを使用することができる。前記無機アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム、水酸化リチウムなどがあるが、経済性および取扱い容易性の観点で、水酸化ナトリウムが好ましい。

40

#### 【0045】

前記有機アルカリとしては、テトラメチルアンモニウム水酸化物(tetramethyl ammonium hydroxide)、トリメチルエチルアンモニウム水酸化物(trimethylethyl ammonium hydroxide)、ジメチルジエチルアンモニウム水酸化物(dimethyldiethyl ammonium hydroxide)およびトリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム水酸化物(trimethyl(2-hydroxyethyl) ammonium hydr

50

oxide)などの第4級アンモニウム水酸化物などがある。

【0046】

また、前記アルカリ水溶液は、当業界で代表的な表面処理剤として用いられる界面活性剤をさらに含むことができ、その添加によるいずれの性能への悪影響もない。

【0047】

第2工程に使用するエッチング液は、前述したような過酸化水素、硫酸、塩素イオン、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類を含有する水溶液である。

【0048】

前記エッチング液で第2工程を行った後、エッチングの際に形成された酸化皮膜を酸性の水溶液を用いて除去することができる。前記酸性の水溶液は、硫酸、塩酸、リン酸などの無機酸と、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸などの有機酸を使用することができるが、それらの中でも特に、塩酸が好ましい。

10

【0049】

本発明の好ましい第3工程に使用する防錆剤は、シラン化合物またはアミン化合物の水溶液である。水溶性を有するシラン化合物としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(3-amino propyl trimethoxy silane)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(3-amino propyl triethoxy silane)、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-(amino ethyl)-3-amino propyl trimethoxy silane)、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン(N-2-(amino ethyl)-3-amino propyl triethoxy silane)、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(N-2-(amino ethyl)-3-amino propyl methyl dimethoxy silane)が好ましい。シラン化合物の濃度は、1~50g/Lであり、好ましくは3~40g/L、好ましくは0.3~40g/Lである。

20

【0050】

前記アミン化合物としては、2-アミノピリジン(2-aminopyridine)、2-アミノキノリン(2-aminoquinoline)、2-アミノピリミジン(2-aminopyrimidine)、6-アミノピリミジン(6-aminopyrimidine)、2-アミノピラジン(2-aminopyrazine)、2-アミノキナゾリン(2-aminoquinazoline)、4-アミノキナゾリン(4-aminoquinazoline)、2-アミノキノキサリン(2-aminoquinoxaline)、8-アミノプリン(8-aminopurine)、2-アミノベンゾイミダゾール(2-aminobenzimidazole)、アミノトリアジン(aminotriazine)、アミノトリアゾール(aminotriazole)、アミノテトラゾール(aminotetrazole)、およびこれらの置換誘導体の少なくとも1種を含有する水溶液である。好ましくは、アミノテトラゾールおよび/またはその誘導体、アミノトリアゾールおよび/またはその誘導体である。前記アミン化合物の濃度は、0.1~100g/Lであり、好ましくは0.5~50g/Lである。

30

40

【0051】

前記第2工程において、エッチング量は、0.5 $\mu$ m以下がよく、好ましくは0.4 $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.3 $\mu$ m以下である。金属配線の表面粗さ(Ra値)は、伝送損失の観点で0.5 $\mu$ m以下が好ましく、さらに好ましくは0.3 $\mu$ m以下である。接着強度は、0.7kgf/cm<sup>2</sup>以上であり、好ましくは0.8kgf/cm<sup>2</sup>以上、さらに好ましくは1.0kgf/cm<sup>2</sup>以上である。また、エッチングされた金属がマイクロアンカーとして機能して金属と絶縁材との高い密着力を得るためには、前記金属配線をエッチングした後の金属配線の表面積が、エッチング前の表面積の2~20倍程度にならなければならない。

【0052】

50

本発明の金属配線表面処理液による処理方法については、特に制限はないが、浸漬、スプレーなどの手段が適切に選択される。また、処理時間については、溶解する金属の厚さによって適切に決定される。

【0053】

一方、絶縁樹脂層への金属配線形成方法としては、一般に、サブトラクティブ ( s u b t r a c t i v e ) 法とセミアディティブ法がある。

【0054】

サブトラクティブ法では、金属表面にエッチングレジスト層を形成した後、露光、現像してレジストパターンを形成し、しかる後に、無駄な金属をエッチング除去し、レジストを剥離して配線を形成する。

10

【0055】

セミアディティブ法では、絶縁樹脂に金属層 ( シード層 ) を形成し、その表面にメッキレジスト層を形成した後、露光、現像してレジストパターンを形成し、しかる後に、電気銅メッキを施し、レジストを剥離し、無駄なシード層をエッチング除去して配線を形成する。

【0056】

本発明において、金属配線形成の際には、サブトラクティブ法およびセミアディティブ法のいずれかも適用することができる。

【実施例】

【0057】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は、本発明の範疇を限定するものではない。

20

【0058】

( 実施例 1 及び実施例 2 )

過酸化水素を 0 . 5 重量 %、硫酸を 1 . 5 重量 % に固定し、添加剤および濃度を下記表 1 に記載の通りにして調製したエッチング液 ( バランス成分は水である ) で、電解銅箔 ( 3 × 5 c m ) を 0 . 3 μ m エッチングした。エッチング処理は、フルコーンノズル ( F u l l c o n e n o z z l e ) 付きのスプレーを用いて、約 3 0 の温度に設定して実施した。

【0059】

30

( 比較例 1 ~ 3 )

添加剤の濃度を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にし、同一の評価方法で実施した。

【0060】

( 比較例 4 及び比較例 5 )

M E C 社の C Z 8 3 0 1 エッチング液で、電解銅箔 ( 3 × 5 c m ) をそれぞれ 0 . 6 μ m および 1 . 1 μ m エッチングした。エッチング処理は、フルコーンノズル付きのスプレーを用いて、約 3 0 の温度に設定して実施した。

【0061】

下記表 1 において、エッチング量は、電解銅箔の処理前および後の重量差から計算した。計算方法は、下記数式 1 で表される。

40

【0062】

[ 数式 1 ]

エッチング量 ( μ m ) = [ 処理前の重量 ( g ) - 処理後の重量 ( g ) ] / 基板面積 ( m <sup>2</sup> ) / 銅比重 ( 8 . 9 2 )

【0063】

銅箔の表面粗さ ( r o u g h n e s s ) は、N a n o s y s t e m 社の非接触式表面形状測定器 N V - 2 0 0 0 を用いて 5 回測定した R a 値の平均 / 標準偏差 ( S D ) を記載した。銅箔の表面形状は、日立製作所製の F E - S E M S - 4 8 0 0 を用いて 1 0 , 0 0 0 倍、3 0 , 0 0 0 倍および 1 0 0 , 0 0 0 倍の倍率で評価した。エッチング均一性の

50

判断は、全体的に均一（ ）、部分的不均一（ ）および不均一（ × ）に区分した。エッチング量 0.3 μm で FE - SEM 写真を用いて表面形状（モーフオロジー）を視覚的に比較した。

【 0 0 6 4 】

参考として、下記表 1 ~ 3 における略語の定義は、次の通りである。

5 M B T Z : 5 - メチルベンゾトリアゾール

1 H B T A : 1 H - ベンゾトリアゾール

1 H P : 1 H - ピラゾール

A N : アンチピリン

4 A A : 4 - アミノアンチピリン

4 D A A : 4 - ジメチルアミノアンチピリン

3 A 5 H P : 3 - アミノ - 5 - ヒドロキシピラゾール

3 5 D M P : 3 , 5 - ジメチルピラゾール

【 0 0 6 5 】

【表 1】

区分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	比較例 4	比較例 5
ベンゾトリアゾール類 (ppm)	5MBTZ (500ppm)	-	-	5MBTZ (500ppm)	1HBTA (1000ppm)	-	-
ピラゾール類 (ppm)	-	35DMP (250ppm)	-	35DMP (250ppm)	35DMP (500ppm)	-	-
エッチング量(μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	1.1
粗度	R a (nm)	220	242	237	294	382	439
	SD	23.3	35.0	23.0	2.0	11.0	11.0
エッチング 均一性	○	×	×	◎	◎	◎	◎

10

20

30

## 【0066】

40

前記表 1 から分かるように、比較例 1 および比較例 2 のベンゾトリアゾール類およびピラゾール類の個別組成では、エッチング均一性が足りなく（図 1 2 および図 1 3 参照）、実施例 1 および実施例 2 のベンゾトリアゾール類およびピラゾール類の混合組成では、均一性が良好であり（図 1 および図 2 参照）、比較例 4 および比較例 5（市販のエッチング液）と比較して表面粗さ（R a）が低かった。図 1 5 および図 1 6 の写真から確認できるように、高倍率で微細な突起形状の表面が示される。

## 【0067】

(実施例 3)

過酸化水素を 0.5 重量%、硫酸を 1.5 重量%に固定し、添加剤および濃度を下記表 2 に記載の通りにして調製したエッチング液（バランス成分は水である）で、電解銅箔（

50

3 × 5 cm) を 0.3 μm エッチングした。エッチング処理は、フルコンノズル付きのスプレーを用いて、約 30 の温度に設定して実施した。エッチング量 0.3 μm で FE-SEM 写真 (図 3 参照) を用いて表面形状を視覚的に比較した。

【0068】

(比較例 6 ~ 13)

実施例 3 においてベンゾトリアゾール類の濃度範囲 (100 ~ 1500 ppm) およびピラゾール類の濃度範囲 (50 ~ 500 ppm) を異にして表面形状を比較した。結果を下記表 2 に示す。エッチング量 0.3 μm で FE-SEM 写真 (図 17 ~ 24 参照) を用いて表面形状を視覚的に比較した。

【0069】

【表 2】

区分	ベンゾトリアゾール類 (ppm)	ピラゾール類 (ppm)	エッチング量 (μm)	粗度		エッチング 均一性
				R a (nm)	S D	
比較例 6	5MBTZ (50ppm : 範囲未満)	35DMP (250ppm)	0.3	215	44.4	×
比較例 7	5MBTZ (1600ppm : 範囲超過)	35DMP (250ppm)	0.3	290	12.7	○
比較例 8	5MBTZ (500ppm)	35DMP (10ppm : 範囲未満)	0.3	300	7.5	○
比較例 9	5MBTZ (500ppm)	35DMP (600ppm : 範囲超過)	0.3	258	5.0	○
比較例 10	1HBTA (50ppm : 範囲未満)	35DMP (400ppm)	0.3	236	33.6	×
比較例 11	1HBTA (1600ppm : 範囲超過)	35DMP (400ppm)	0.3	305	28.0	×
比較例 12	1HBTA (800ppm)	35DMP (10ppm : 範囲未満)	0.3	297	10.5	○
比較例 13	1HBTA (800ppm)	35DMP (600ppm : 範囲超過)	0.3	302	11.5	×
実施例 1	5MBTZ (500ppm : 正常)	35DMP (250ppm : 正常)	0.3	237	11.1	◎
実施例 3	1HBTA (800ppm : 正常)	35DMP (400ppm : 正常)	0.3	243	2.7	◎

【0070】

10

20

30

40

50

(実施例 4 ~ 11)

過酸化水素を 0.5 重量%、硫酸を 1.5 重量% に固定し、添加剤および濃度を下記表 3 に記載の通りにして 2 種のベンゾトリアゾール類および 6 種のピラゾール類を組み合わせたエッチング液（バランス成分は水である）で、電解銅箔（3 × 5 cm）を 0.3 μm エッチングした。エッチング処理は、フルコーンノズル付きのスプレーを用いて、約 30 の温度に設定して実施した。エッチング量 0.3 μm で FE-SEM 写真（図 4 ~ 11 参照）を用いて表面形状を視覚的に比較した。

【0071】

【表 3】

区分	ベンゾトリアゾール類 (ppm)	ピラゾール類 (ppm)	エッチング量 (μm)	粗度		エッチング 均一性
				Ra (nm)	SD	
実施例 4	5MBTZ (1000ppm)	1HP (300ppm)	0.3	299	6.6	◎
実施例 5	5MBTZ (1000ppm)	4DAA (500ppm)	0.3	309	5.2	◎
実施例 6	5MBTZ (1000ppm)	3A5HP (300ppm)	0.3	307	3.8	◎
実施例 7	5MBTZ (1000ppm)	35DMP (500ppm)	0.3	283	4.2	◎
実施例 8	1HBTA (1000ppm)	AN (300ppm)	0.3	265	4.9	◎
実施例 9	1HBTA (1000ppm)	4AA (500ppm)	0.3	286	6.1	◎
実施例 10	1HBTA (1000ppm)	4DAA (300ppm)	0.3	318	8.7	◎
実施例 11	1HBTA (1000ppm)	35DMP (300ppm)	0.3	287	5.0	◎

【0072】

前記表 2 および表 3 から分かるように、比較例 6 ~ 13 のベンゾトリアゾール類およびピラゾール類の濃度範囲が異なる場合、実施例 1 ~ 11 よりエッチング均一性が足りなく（図 17 ~ 24 参照）、また、図 1 ~ 図 11 を参照すると、実施例 1 ~ 11 によってエッ

10

20

30

40

50

チングされた銅箔の表面粗さ (Ra) の標準偏差が小さく、微細な多孔性の金属表面の凸凹と微細なアンカーを形成することを確認することができた。

【0073】

(実施例12)

電解銅箔 (400 × 400 mm) を、第1プロセスでは、10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、水洗し、第2プロセスでは、過酸化水素0.6重量%、硫酸1.8重量%、5-メチルベンゾトリアゾール0.9 g/L、3,5-ジメチルピラゾール0.6 g/L、塩素イオン0.0015 g/Lおよび残部水からなるエッチング液で約0.3 μmエッチングし、10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、水洗した後、5%硫酸水溶液で洗浄、水洗して乾燥させた。エッチング処理は、全ての工程がフルコーンノズル付きのスプレーを使用した。エッチング処理は約30 で、その他の工程は室温で実施した。エッチング処理後の銅表面に、日立社製の半田レジストSR 7300を塗布し、露光、露光、硬化させて半田レジスト層を形成した。銅箔密着力を、STM-650またはJISC6481の銅箔引き剥がし強度 (copper peel strength) 測定方法に準じて測定した。結果を下記表4に示す。

10

【0074】

(比較例14)

電解銅箔 (400 × 400 mm) を、市販の蟻酸銅を主材としたエッチング液で約0.6 μmおよび約1 μmエッチング処理した。エッチング処理後の銅表面に日立社製の半田レジストSR 7300を塗布し、露光、露光、硬化させて半田レジスト層を形成した。銅箔密着力を、STM-650またはJISC6481の銅箔引き剥がし強度測定方法に準じて測定した。結果を下記表4に示す。

20

【0075】

(比較例15)

電解銅箔 (400 × 400 mm) を、第1プロセスでは、10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、水洗し、第2プロセスでは、過酸化水素0.6重量%、硫酸1.8重量%、3,5-ジメチルピラゾール0.6 g/L、塩素イオン0.0015 g/Lおよび残部水からなるエッチング液で約0.3 μmエッチングし、10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、水洗した後、5%硫酸水溶液で洗浄、水洗して乾燥させた。エッチング処理は、全ての工程がフルコーンノズル付きのスプレーを使用した。エッチング処理は、約30 で、その他の工程は、室温で実施した。エッチング処理後の銅表面に、日立社製の半田レジストSR 7300を塗布し、露光、露光、硬化させて半田レジスト層を形成した。銅箔密着力を、STM-650またはJISC6481の銅箔引き剥がし強度測定方法に準じて測定した。結果を下記表4に示す。

30

【0076】

【表4】

区分	エッチング量(μm)	表面粗さRa(μm)	密着力(kgf/cm <sup>2</sup> )
実施例12	0.3	280	1.03
比較例14	0.6	489	0.76
	1.0	548	1.01
比較例15	0.3	220	0.37

40

【0077】

表4から分かるように、実施例12は、少ないエッチング量および小さい表面粗さでも約7 kgf/cm<sup>2</sup>の密着力を得ることができ、比較例14のようにエッチング量約1 μmの大きい表面粗さを有する基板の密着力に相当する密着力を得ることができた。また、比較例15のようにアゾール1種では、表面粗さが小さく、密着力も非常に小さかった。よって、ベンゾトリアゾール類およびピラゾール類を用いることにより、少ないエッチング量でもアンカー効果のある粗さを実現することができ、所望の密着力を達成することができた。

50

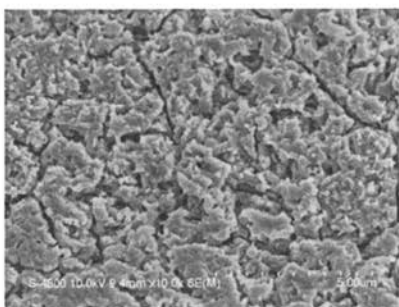


【産業上の利用可能性】

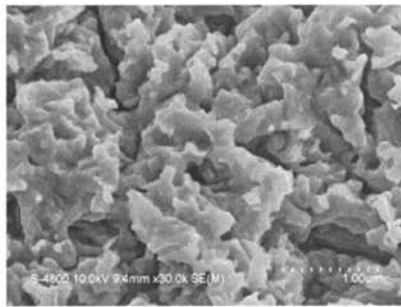
【0078】

本発明は、低い銅エッチング量で多孔性の表面凸凹とマイクロアンカー（micro anchor）を形成して銅と絶縁材との高い密着力を得ることが可能なエッチング液およびそれを用いたプリント配線板の製造方法に適用可能である。

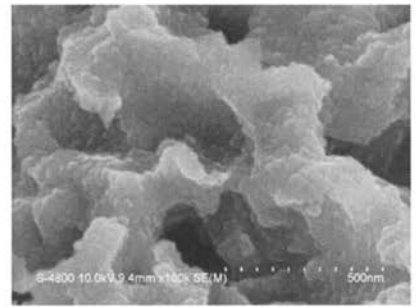
【図1】



×10,000

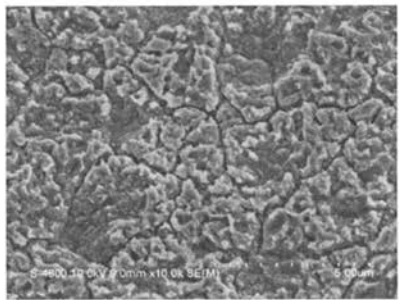


×30,000

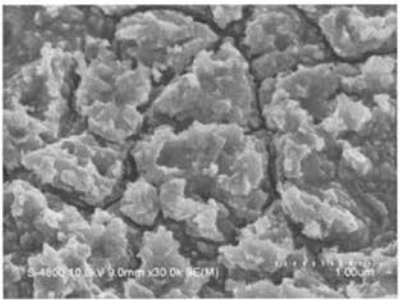


×100,000

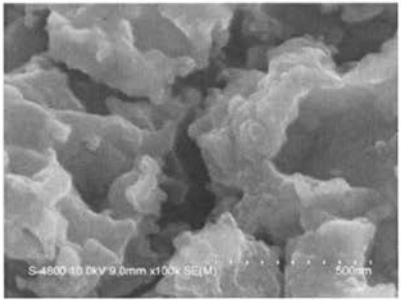
【図2】



×10,000

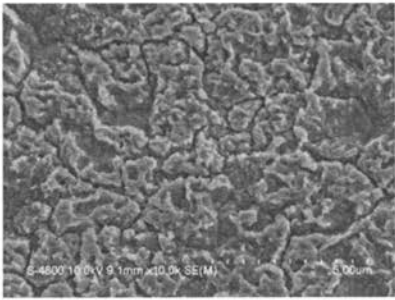


×30,000

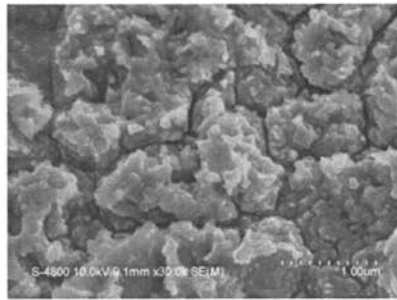


×100,000

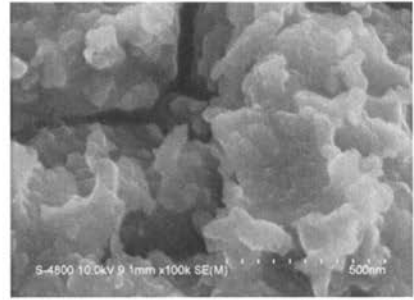
【 図 3 】



×10,000

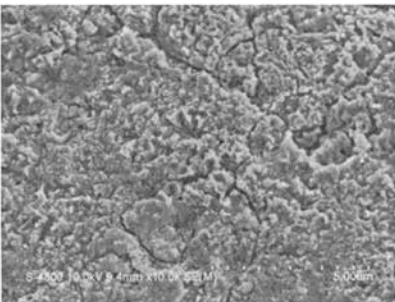


×30,000

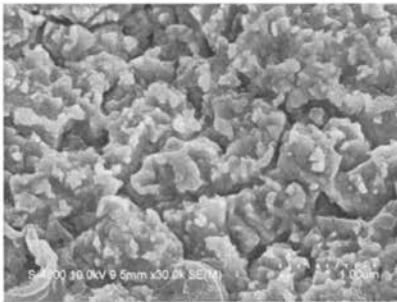


×100,000

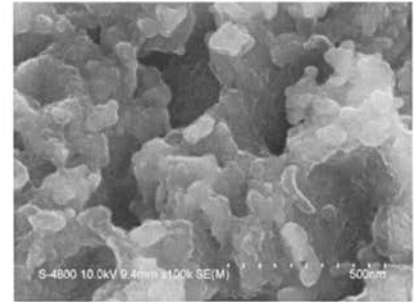
【 図 4 】



×10,000

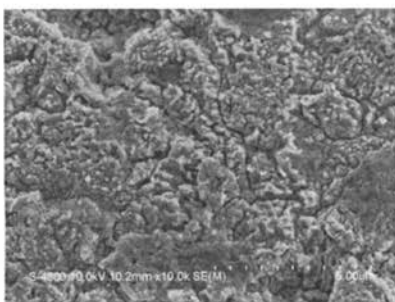


×30,000

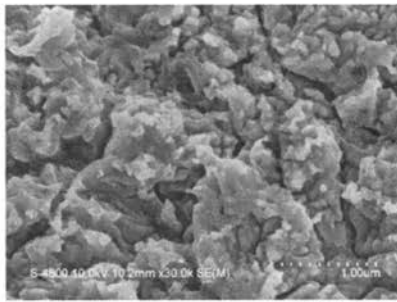


×100,000

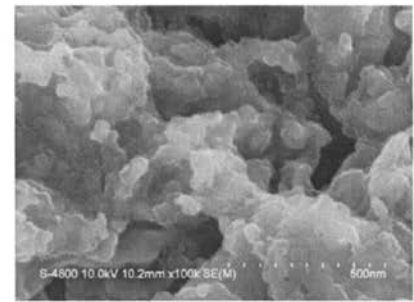
【 図 5 】



×10,000

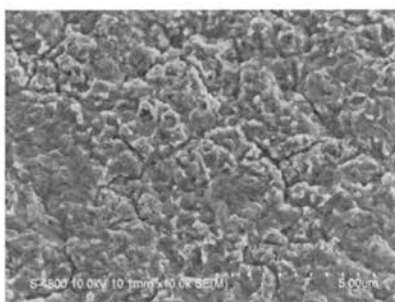


×30,000

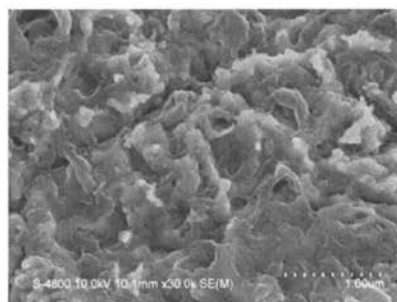


×100,000

【 図 6 】



×10,000

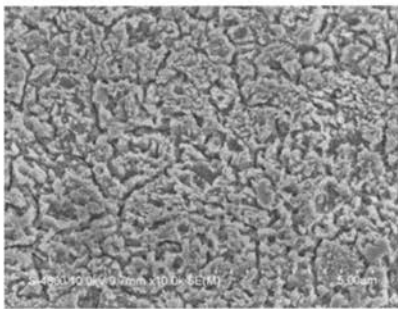


×30,000

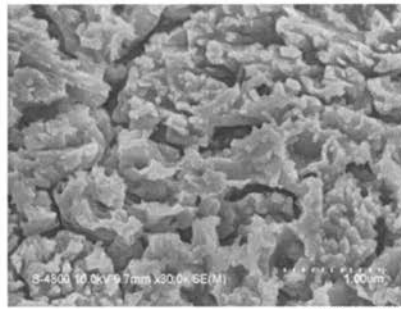


×100,000

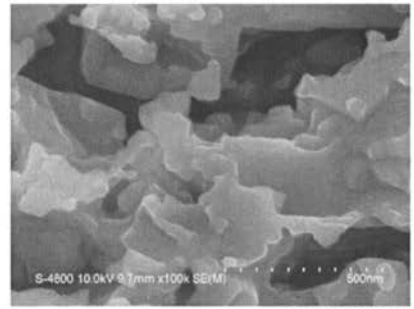
【 図 7 】



$\times 10,000$

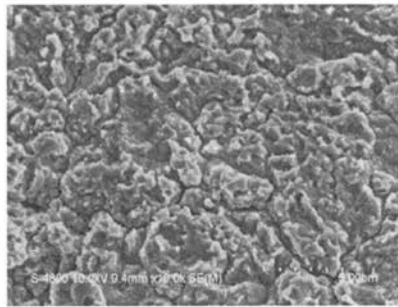


$\times 30,000$

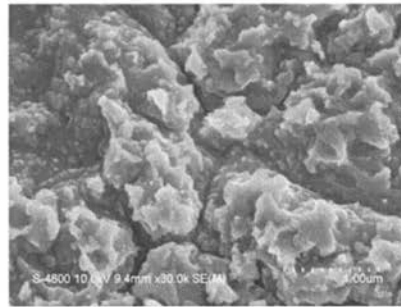


$\times 100,000$

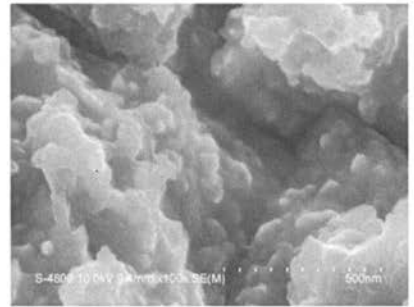
【 図 8 】



$\times 10,000$

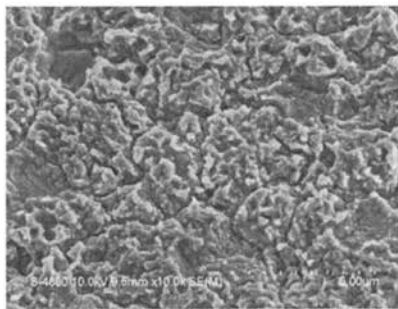


$\times 30,000$

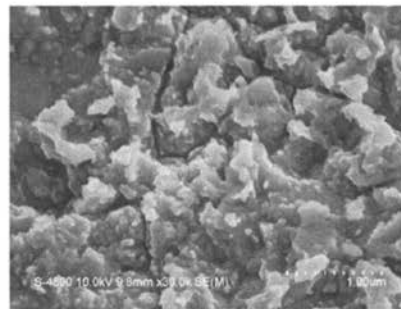


$\times 100,000$

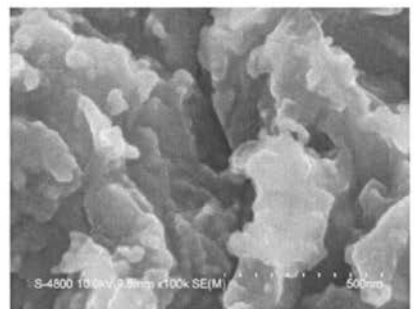
【 図 9 】



$\times 10,000$

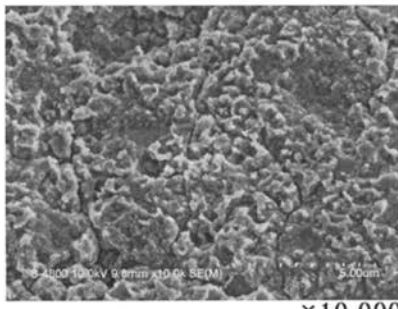


$\times 30,000$

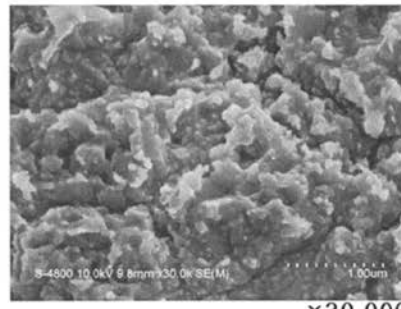


$\times 100,000$

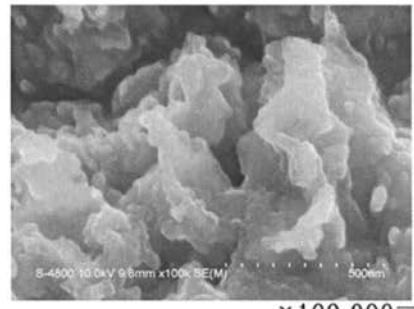
【 図 1 0 】



$\times 10,000$

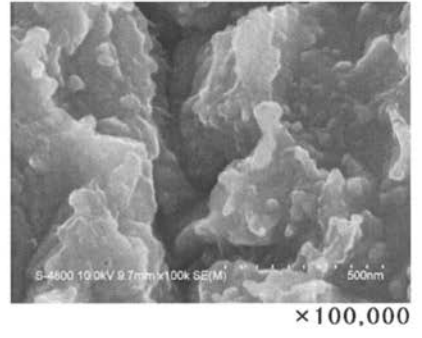
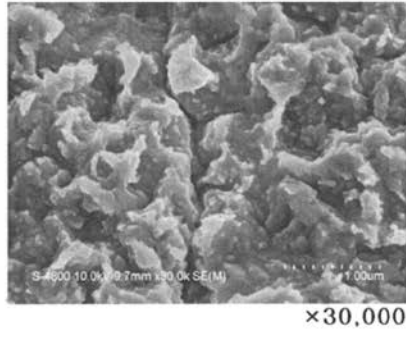
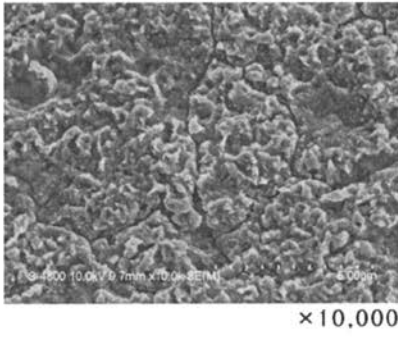


$\times 30,000$

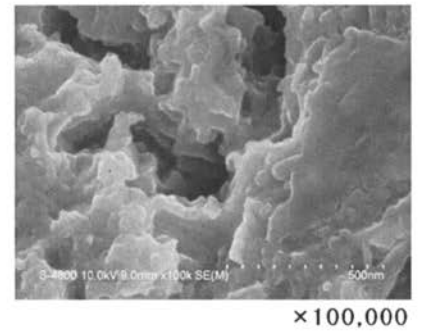
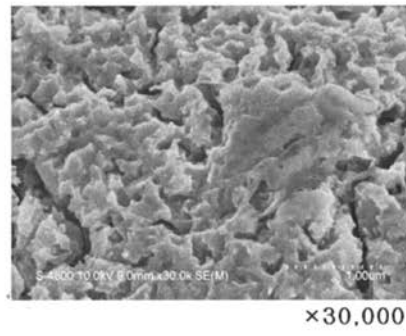
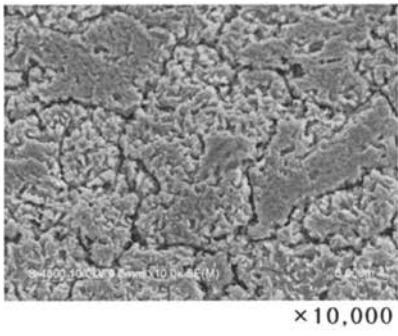


$\times 100,000$

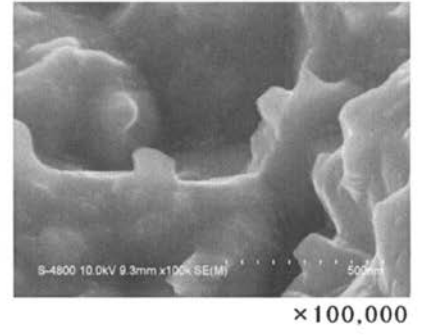
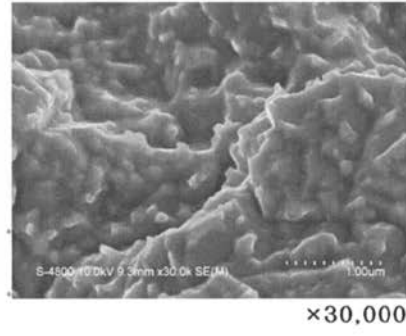
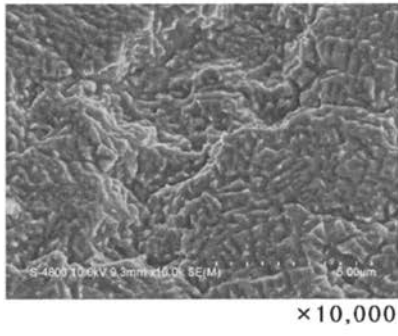
【 図 1 1 】



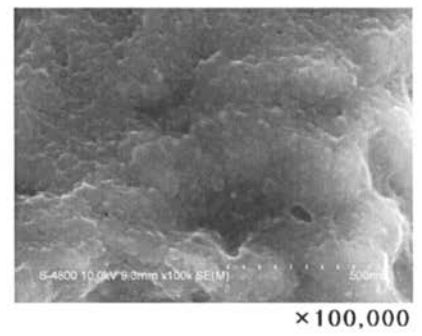
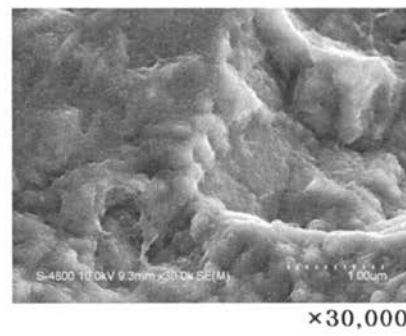
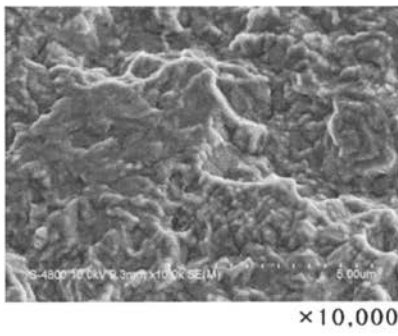
【 図 1 2 】



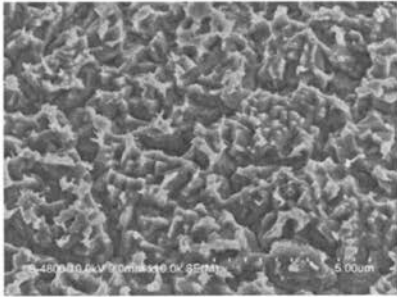
【 図 1 3 】



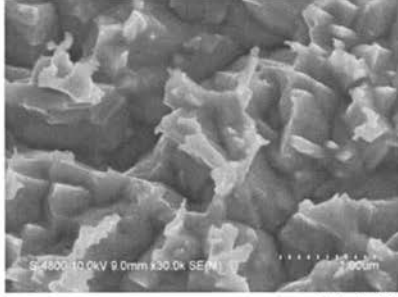
【 図 1 4 】



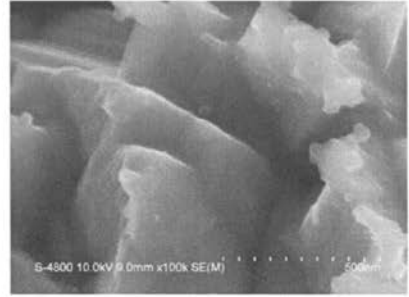
【 図 1 5 】



$\times 10,000$

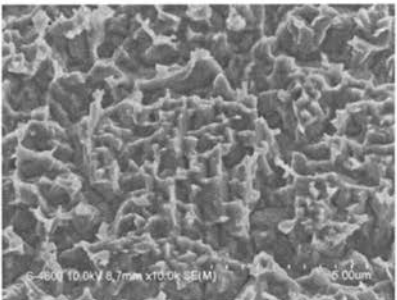


$\times 30,000$

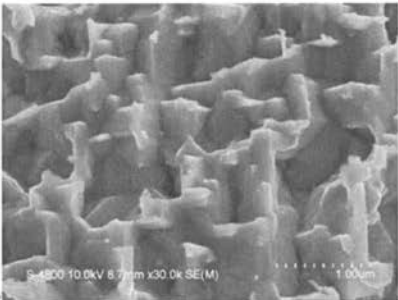


$\times 100,000$

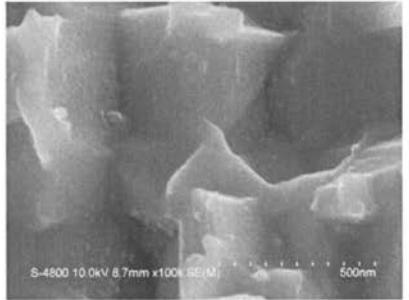
【 図 1 6 】



$\times 10,000$

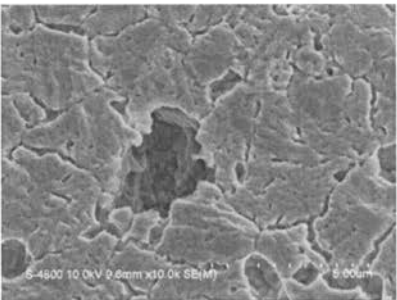


$\times 30,000$

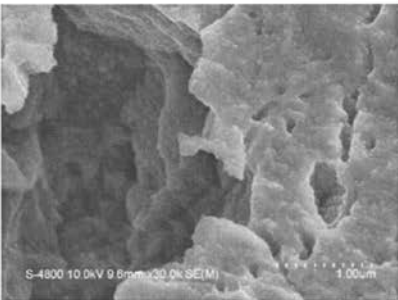


$\times 100,000$

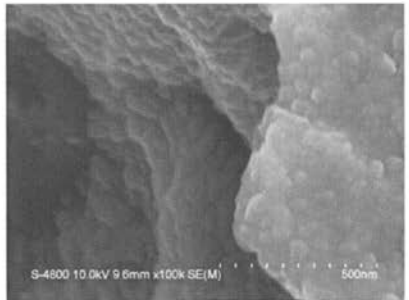
【 図 1 7 】



$\times 10,000$

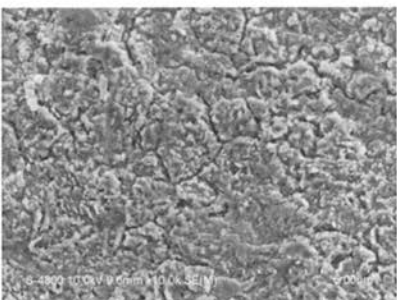


$\times 30,000$

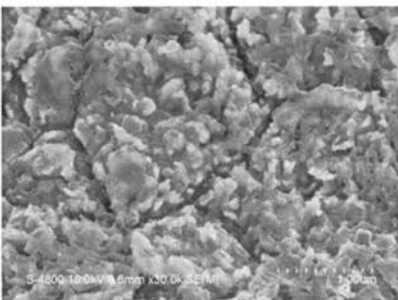


$\times 100,000$

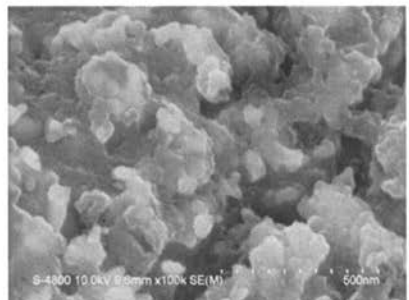
【 図 1 8 】



$\times 10,000$

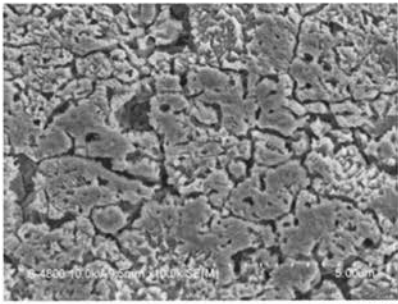


$\times 30,000$

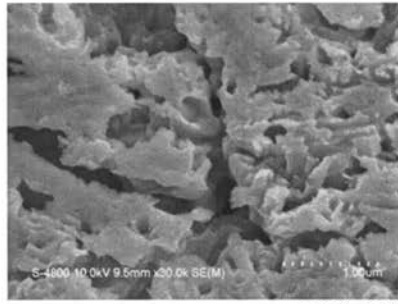


$\times 100,000$

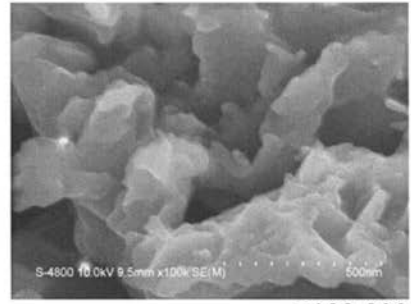
【 図 1 9 】



×10,000

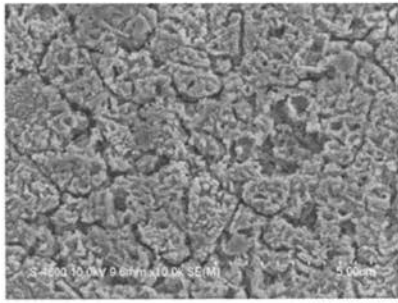


×30,000

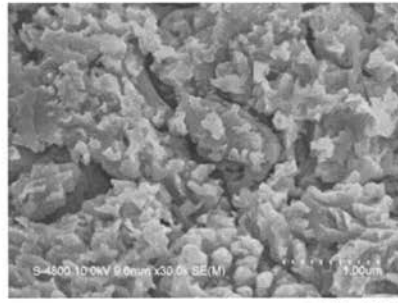


×100,000

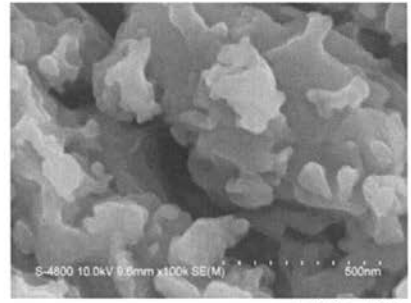
【 図 2 0 】



×10,000

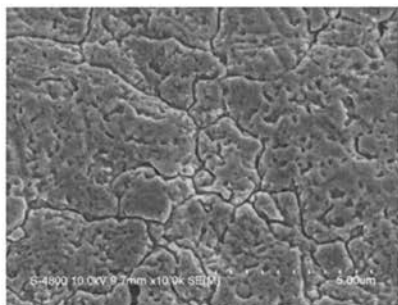


×30,000

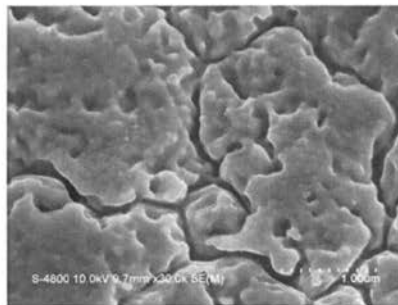


×100,000

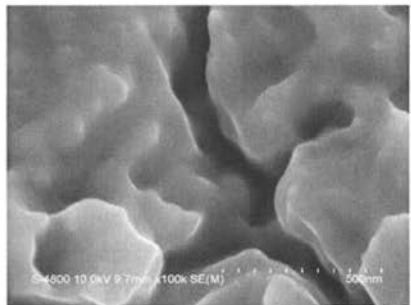
【 図 2 1 】



×10,000

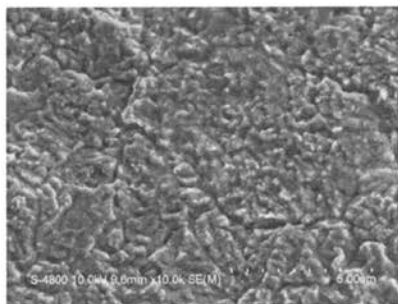


×30,000

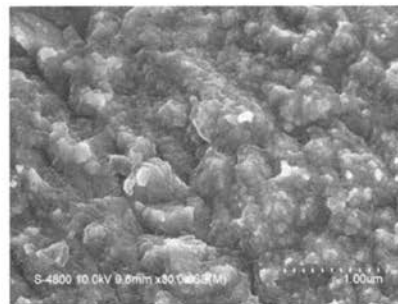


×100,000

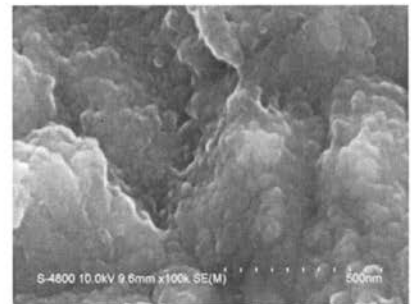
【 図 2 2 】



×10,000

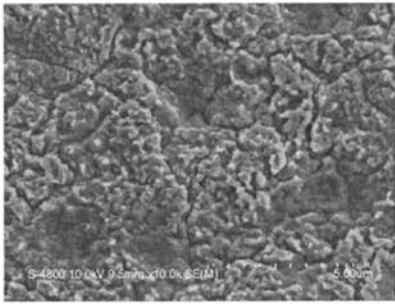


×30,000

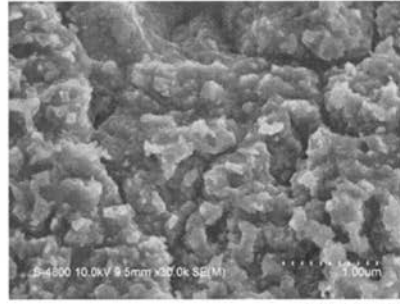


×100,000

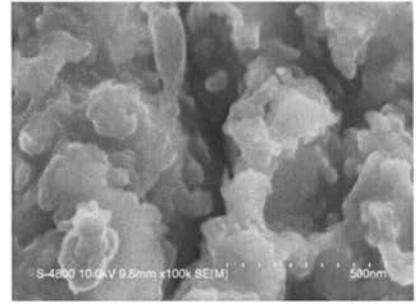
【 図 2 3 】



×10,000

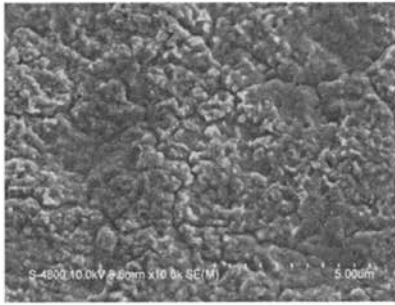


×30,000

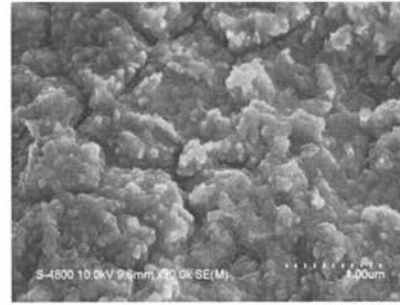


×100,000

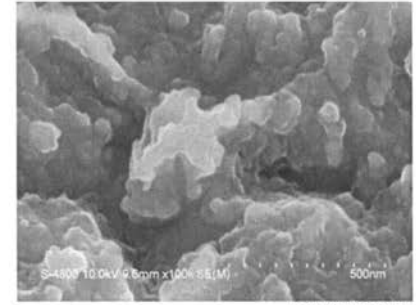
【 図 2 4 】



×10,000



×30,000



×100,000

## フロントページの続き

- (74)代理人 100089347  
弁理士 木川 幸治
- (74)代理人 100154379  
弁理士 佐藤 博幸
- (74)代理人 100154829  
弁理士 小池 成
- (72)発明者 ホン, デ ジョ  
大韓民国, ギョンギ - ド, スウォン, ヨントン - グ, マエタン 3 - ドン, 3 1 4, サムソン エ  
レクトロ - メカニックス カンパニーリミテッド内
- (72)発明者 リ, チャン ボ  
大韓民国, ギョンギ - ド, スウォン, ヨントン - グ, マエタン 3 - ドン, 3 1 4, サムソン エ  
レクトロ - メカニックス カンパニーリミテッド内
- (72)発明者 チョイ, チョル ホ  
大韓民国, ギョンギ - ド, スウォン, ヨントン - グ, マエタン 3 - ドン, 3 1 4, サムソン エ  
レクトロ - メカニックス カンパニーリミテッド内
- (72)発明者 リュウ, チャン ショップ  
大韓民国, ギョンギ - ド, スウォン, ヨントン - グ, マエタン 3 - ドン, 3 1 4, サムソン エ  
レクトロ - メカニックス カンパニーリミテッド内
- (72)発明者 ホン, ション ピョ  
大韓民国, ウルサン, ナム - グ, ダル - ドン, ヒュンダイ 2 - チャ アパート, 2 0 5 - 8 0 2
- (72)発明者 ジョン, ジョン フン  
大韓民国, ウルサン, ウルジュ - グン, バムショ - ウップ, グヨン - リ, ホバン ベルチウム ア  
パート, 1 0 5 - 1 8 0 1
- (72)発明者 細見 彰良  
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内
- (72)発明者 高宮 洋  
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内
- F ターム(参考) 4K057 WA05 WA10 WA11 WB04 WB17 WB20 WC08 WE03 WE08 WE25  
WE30 WF10 WG02 WG03 WK10 WN01  
5E343 AA12 BB24 BB62 BB67 CC50 CC52 CC54 EE52 GG02  
5F043 AA26 BB18 DD13 GG10