

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6023367号
(P6023367)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.		F I			
B 3 2 B	15/04	(2006.01)	B 3 2 B	15/04	A
C 2 5 D	7/06	(2006.01)	C 2 5 D	7/06	A
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 3 0 H
H 0 5 K	1/09	(2006.01)	H 0 5 K	1/09	A

請求項の数 29 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2016-29305 (P2016-29305)	(73) 特許権者	502362758
(22) 出願日	平成28年2月18日 (2016.2.18)		J X 金属株式会社
審査請求日	平成28年2月25日 (2016.2.25)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(31) 優先権主張番号	特願2015-122457 (P2015-122457)	(74) 代理人	110000523
(32) 優先日	平成27年6月17日 (2015.6.17)		アクシス国際特許業務法人
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	森山 晃正
早期審査対象出願			茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 金属株式会社日立事業所鋼箔製造部内
		(72) 発明者	三好 良幸
			茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 金属株式会社日立事業所鋼箔製造部内
		(72) 発明者	永浦 友太
			茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 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、積層体、プリント配線板の製造方法及び電子機器の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キャリアと、中間層と、極薄銅層と、表面処理層とをこの順に備えたキャリア付銅箔であって、

前記極薄銅層表面には粗化处理層が設けられておらず、

前記表面処理層はZnまたはZn合金からなり、且つ、前記表面処理層におけるZnの付着量が30～300μg/dm²であり、前記表面処理層がZn合金である場合にはZn合金中のZn比率が51質量%以上であるキャリア付銅箔。

【請求項2】

前記Zn合金が、Znと、Ni、Co、Cu、Mo及びMnからなる群から選択された1種以上の元素とを含む請求項1に記載のキャリア付銅箔。 10

【請求項3】

前記Zn合金が、Znと、Ni、Co、Cu、Mo及びMnからなる群から選択された1種以上の元素とからなる請求項1に記載のキャリア付銅箔。

【請求項4】

前記表面処理層はZnと、CoおよびNiからなる群から選択される1種以上の元素とからなるZn合金であり、前記表面処理層中のZn比率が51質量%以上100質量%未満である請求項1に記載のキャリア付銅箔。

【請求項5】

前記表面処理層はZnとCoとからなるZn合金であり、前記表面処理層中のZn比率 20

が 5 1 質量%以上 1 0 0 質量%未満である請求項 1 に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 6】

前記表面処理層は Zn と Ni とからなる Zn 合金であり、前記表面処理層中の Zn 比率が 5 1 質量%以上 1 0 0 質量%未満である請求項 1 に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 7】

前記極薄銅層側表面の表面粗さ Rz が 0 . 1 ~ 2 . 0 μm 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】

前記キャリアの厚みが 5 ~ 5 0 0 μm である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

10

【請求項 9】

前記極薄銅層の厚みが 0 . 0 1 ~ 1 2 μm である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 0】

前記キャリア付銅箔がキャリアの一方の面に極薄銅層を有する場合において、前記極薄銅層と表面処理層との間に、または、

前記キャリア付銅箔がキャリアの両方の面に極薄銅層を有し、前記一方または両方の極薄銅層の上に前記表面処理層を有する場合において、前記一方または両方の極薄銅層と表面処理層との間に、

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。

20

【請求項 1 1】

前記キャリア付銅箔がキャリアの一方の面に極薄銅層を有する場合において、前記表面処理層表面に、または、

前記キャリア付銅箔がキャリアの両方の面に極薄銅層を有し、前記一方または両方の極薄銅層の上に前記表面処理層を有する場合において、前記一方または両方の表面処理層表面に、

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 1 2】

前記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、前記表面処理層表面にクロメート処理層とシランカップリング処理層とがこの順で設けられた層である請求項 1 1 に記載のキャリア付銅箔。

30

【請求項 1 3】

前記表面処理層上に、樹脂層を備える請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 4】

前記クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された 1 種以上の層の上に、樹脂層を備える請求項 1 1 又は 1 2 に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 5】

前記キャリア表面に、シランカップリング処理層を有する請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

40

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔を有する積層体。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔と樹脂とを含む積層体であって、前記キャリア付銅箔の端面の一部または全部が前記樹脂により覆われている積層体。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔を二つと樹脂とを有し、前記二つのキャリア付銅箔のうち一方のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面と、他方のキャリア

50

付銅箔の極薄銅層側表面とがそれぞれ露出するように樹脂に設けられた積層体。

【請求項 19】

一つの請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔を前記キャリア側又は前記極薄銅層側から、もう一つの請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔の前記キャリア側又は前記極薄銅層側に積層した積層体。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔を用いてプリント配線板を製造するプリント配線板の製造方法。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 15 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とを積層する工程、及び、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、
その後、セミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法又はモディファイドセミアディティブ法のいずれかの方法によって、回路を形成する工程を含むプリント配線板の製造方法。

10

【請求項 22】

請求項 1 ~ 15 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または前記キャリア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または前記キャリア側表面に樹脂層を形成する工程、
前記樹脂層を形成した後に、前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程、及び、
前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させた後に、前記極薄銅層または前記キャリアを除去することで、前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に形成した、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。

20

【請求項 23】

前記キャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア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または前記キャリア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、前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程、及び、
前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させた後に、前記極薄銅層または前記キャリアを除去することで、前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程
を含む請求項 22 に記載のプリント配線板の製造方法。

30

【請求項 24】

前記キャリア付銅箔を前記キャリア側から樹脂基板に積層する工程、
前記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
を含む請求項 22 に記載のプリント配線板の製造方法。

40

【請求項 25】

前記キャリア付銅箔を前記キャリア側から樹脂基板に積層する工程、

50

前記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

を含む請求項 2 2 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 2 6】

請求項 1 ~ 1 5 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または前記キャリア側表面と樹脂基板とを積層する工程、

前記キャリア付銅箔の樹脂基板と積層した側とは反対側の極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に樹脂層と回路との 2 層を、少なくとも 1 回設ける工程、及び、

前記樹脂層及び回路の 2 層を形成した後に、前記キャリア付銅箔から前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程

を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項 2 7】

前記キャリア付銅箔の前記キャリア側表面と樹脂基板とを積層する工程、

前記キャリア付銅箔の樹脂基板と積層した側とは反対側の極薄銅層側表面に樹脂層と回路との 2 層を、少なくとも 1 回設ける工程、及び、

前記樹脂層及び回路の 2 層を形成した後に、前記キャリア付銅箔から前記キャリアを剥離させる工程

を含む請求項 2 6 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 2 8】

請求項 1 6 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の積層体のいずれか一方または両方の面に樹脂層と回路との 2 層を、少なくとも 1 回設ける工程、及び、

前記樹脂層及び回路の 2 層を形成した後に、前記積層体を構成しているキャリア付銅箔から前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程

を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項 2 9】

請求項 2 0 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の方法で製造されたプリント配線板を用いて電子機器を製造する電子機器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、キャリア付銅箔、積層体、プリント配線板の製造方法及び電子機器の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

プリント配線板は銅箔に絶縁基板を接着させて銅張積層板とした後に、エッチングにより銅箔面に導体パターンを形成するという工程を経て製造されるのが一般的である。近年の電子機器の小型化、高性能化ニーズの増大に伴い搭載部品の高密度実装化や信号の高周波化が進展し、プリント配線板に対して導体パターンの微細化（ファインピッチ化）や高周波対応等が求められている。

【0 0 0 3】

ファインピッチ化に対応して、最近では厚さ 9 μm 以下、更には厚さ 5 μm 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、所定の回路が形成される（

10

20

30

40

50

特許文献1等)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】WO2004/005588号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

キャリア付銅箔は、上述のように極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合の他に、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合があります。ここで、いずれの場合も、剥離強度はユーザーが所望する強度となっていることが好ましい。しかしながら、極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合と、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合とで、剥離強度が所望する強度とならない問題がある。

10

【0006】

また、キャリア付銅箔を絶縁基板へ貼り合わせるときに加熱圧着するが、その際、キャリア/極薄銅層間に発生する水蒸気等の気体によって気泡(フクレ)が発生することがある。このようなフクレが発生すると、回路形成に用いる極薄銅層が陥没し、回路形成性に悪影響を及ぼすという問題が生じる。

20

【0007】

さらに、キャリア付銅箔をキャリア側の表面から絶縁基板へ加熱圧着によって貼り合わせるときに、極薄銅層表面が酸化変色してしまうという問題も生じる。

【0008】

そこで、本発明は、極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合の剥離強度と、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合の剥離強度との差の絶対値が小さく、絶縁基板へ加熱圧着によって貼り合わせたときのフクレの発生が抑制され、極薄銅層表面の酸化変色が良好に抑制され、且つ、回路形成性が良好であるキャリア付銅箔を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねたところ、キャリア付銅箔の極薄銅層表面に粗化処理層を設けずに表面処理層を形成し、当該表面処理層をZnまたはZn合金で構成し、表面処理層におけるZnの付着量を所定範囲に制御し、且つ、表面処理層がZn合金である場合にはZn合金中のZn比率を所定範囲に制御することで、極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合の剥離強度と、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合の剥離強度との差の絶対値が小さく、絶縁基板へ加熱圧着によって貼り合わせたときのフクレの発生が抑制され、極薄銅層表面の酸化変色が良好に抑制され、且つ、回路形成性が良好であるキャリア付銅箔を提供することができることを見出した。

40

【0010】

本発明は上記知見を基礎として完成したものであり、一側面において、キャリアと、中間層と、極薄銅層と、表面処理層とをこの順に備えたキャリア付銅箔であって、前記極薄銅層表面には粗化処理層が設けられておらず、前記表面処理層はZnまたはZn合金からなり、且つ、前記表面処理層におけるZnの付着量が $30 \sim 300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、前記表面処理層がZn合金である場合にはZn合金中のZn比率が51質量%以上であるキャリア付銅箔である。

【0011】

50

本発明のキャリア付銅箔は一実施形態において、前記Zn合金が、Znと、Ni、Co、Cu、Mo及びMnからなる群から選択された1種以上の元素とを含む。

【0012】

本発明のキャリア付銅箔は別の一実施形態において、前記Zn合金が、Znと、Ni、Co、Cu、Mo及びMnからなる群から選択された1種以上の元素とからなる。

【0013】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層はZnと、CoおよびNiからなる群から選択される1種以上の元素とからなるZn合金であり、前記表面処理層中のZn比率が51質量%以上100質量%未満である。

【0014】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層はZnとCoとからなるZn合金であり、前記表面処理層中のZn比率が51質量%以上100質量%未満である。

【0015】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層はZnとNiとからなるZn合金であり、前記表面処理層中のZn比率が51質量%以上100質量%未満である。

【0016】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記極薄銅層側表面の表面粗さRzが0.1~2.0μmである。

【0017】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記キャリアの厚みが5~500μmである。

【0018】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記極薄銅層の厚みが0.01~12μmである。

【0019】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記キャリア付銅箔がキャリアの一方の面に極薄銅層を有する場合において、前記極薄銅層と表面処理層との間に、または、

前記キャリア付銅箔がキャリアの両方の面に極薄銅層を有し、前記一方または両方の極薄銅層の上に前記表面処理層を有する場合において、前記一方または両方の極薄銅層と表面処理層との間に、

クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する。

【0020】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記キャリア付銅箔がキャリアの一方の面に極薄銅層を有する場合において、前記表面処理層表面に、または、

前記キャリア付銅箔がキャリアの両方の面に極薄銅層を有し、前記一方または両方の極薄銅層の上に前記表面処理層を有する場合において、前記一方または両方の表面処理層表面に、

クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する。

【0021】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記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、前記表面処理層表面にクロメート処理層とシランカップリング処理層とがこの順で設けられた層である。

【0022】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記表面処理層上に、樹脂層を備える。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層の上に、樹脂層を備える。

【 0 0 2 4 】

本発明のキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記キャリア表面に、シランカップリング処理層を有する。

【 0 0 2 5 】

本発明は別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔を有する積層体である。

【 0 0 2 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樹脂とを含む積層体であって、前記キャリア付銅箔の端面の一部または全部が前記樹脂により覆われている積層体である。

10

【 0 0 2 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を二つと樹脂とを有し、前記二つのキャリア付銅箔のうち一方のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面と、他方のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面とがそれぞれ露出するように樹脂に設けられた積層体である。

【 0 0 2 8 】

本発明は更に別の一側面において、一つの本発明のキャリア付銅箔を前記キャリア側又は前記極薄銅層側から、もう一つの本発明のキャリア付銅箔の前記キャリア側又は前記極薄銅層側に積層した積層体である。

20

【 0 0 2 9 】

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プリント配線板を製造するプリント配線板の製造方法である。

【 0 0 3 0 】

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とを積層する工程、及び、

前記キャリア付銅箔と絶縁基板とを積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程を経て銅張積層板を形成し、

30

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 1 】

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または前記キャリア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または前記キャリア側表面に樹脂層を形成する工程、

前記樹脂層を形成した後に、前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程、及び

40

前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させた後に、前記極薄銅層または前記キャリアを除去することで、前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に形成した、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。

【 0 0 3 2 】

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、本発明のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア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または前記キャリア側表面に樹脂層を形成する工程、

50

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、前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程、及び、

前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させた後に、前記極薄銅層または前記キャリアを除去することで、前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に形成した、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。

【 0 0 3 3 】

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、本発明のキャリア付銅箔を前記キャリア側から樹脂基板に積層する工程、

10

前記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。

【 0 0 3 4 】

本発明のプリント配線板の製造方法は別の一実施形態において、本発明のキャリア付銅箔を前記キャリア側から樹脂基板に積層する工程、

20

前記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。

【 0 0 3 5 】

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または前記キャリア側表面と樹脂基板とを積層する工程、

30

前記キャリア付銅箔の樹脂基板と積層した側とは反対側の極薄銅層側表面または前記キャリア側表面に樹脂層と回路との2層を、少なくとも1回設ける工程、及び、

前記樹脂層及び回路の2層を形成した後に、前記キャリア付銅箔から前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程を含むプリント配線板の製造方法である。

【 0 0 3 6 】

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、本発明のキャリア付銅箔の前記キャリア側表面と樹脂基板とを積層する工程、

40

前記キャリア付銅箔の樹脂基板と積層した側とは反対側の極薄銅層側表面に樹脂層と回路との2層を、少なくとも1回設ける工程、及び、

前記樹脂層及び回路の2層を形成した後に、前記キャリア付銅箔から前記キャリアを剥離させる工程を含む。

【 0 0 3 7 】

本発明は更に別の一側面において、本発明の積層体のいずれか一方または両方の面に樹脂層と回路との2層を、少なくとも1回設ける工程、及び、

前記樹脂層及び回路の2層を形成した後に、前記積層体を構成しているキャリア付銅箔から前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程を含むプリント配線板の製造方法である。

50

【0038】

本発明は更に別の側面において、本発明の方法で製造されたプリント配線板を用いて電子機器を製造する電子機器の製造方法である。

【発明の効果】

【0039】

本発明によれば、極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合の剥離強度と、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合の剥離強度との差の絶対値が小さく、絶縁基板へ加熱圧着によって貼り合わせたときのフクレの発生が抑制され、極薄銅層表面の酸化変色が良好に抑制され、且つ、回路形成性が良好であるキャリア付銅箔を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】実施例の回路形成性評価方法を説明するための回路上面の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

<キャリア付銅箔>

本発明のキャリア付銅箔は、キャリアと、中間層と、極薄銅層と、表面処理層とをこの順に備える。キャリア付銅箔自体の使用法として公知のキャリア付銅箔の使用法を用いることができる。例えば極薄銅層上の表面処理層表面またはキャリア表面を紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、合成繊維布基材エポキシ樹脂、ガラス布・紙複合基材エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂及びガラス布基材エポキシ樹脂、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着後に極薄銅層またはキャリアを剥がし、極薄銅層またはキャリア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。

20

【0042】

本発明のキャリア付銅箔は、極薄銅層表面には粗化処理層が設けられておらず、表面処理層はZnまたはZn合金からなり、且つ、前記表面処理層におけるZnの付着量が30~300 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。極薄銅層表面に粗化処理層を設けずに表面処理層を形成し、当該表面処理層をZnまたはZn合金で構成し、且つ、表面処理層におけるZnの付着量を30~300 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ に制御することで、極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合のキャリアの剥離強度Aと、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合の極薄銅層の剥離強度Bとの剥離強度の違いを抑制し、剥離強度の差を低減することができる。本発明のキャリア付銅箔では、当該剥離強度の差(の絶対値)の低減については、極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合と、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合との剥離強度の違いが25gf/cm以下、好ましくは20gf/cm以下、より好ましくは10gf/cm以下、より好ましくは5gf/cm以下に抑制することができる。なお、表面処理層は複数設けてもよい。表面処理層のZn合金は、Znと、Ni、Co、Cu、Mo及びMnからなる群から選択された1種以上の元素とを含んでもよい。また、表面処理層のZn合金は、Znと、Ni、Co、Cu、Mo及びMnからなる群から選択された1種以上の元素とで構成してもよい。表面処理層は、Znと、CoおよびNiからなる群から選択される1種以上の元素とで構成されたZn合金であってもよい。表面処理層は、ZnとCoとからなるZn合金であってもよい。表面処理層はZnとNiとからなるZn合金であってもよい。

30

40

表面処理層がZnとNiとからなるZn合金である場合には、表面処理層中のZn比率(質量%) $\{=Znの付着量(\mu\text{g}/\text{dm}^2)/\{Znの付着量(\mu\text{g}/\text{dm}^2)+Niの付着量(\mu\text{g}/\text{dm}^2)\}\times 100\}$ を51質量%以上に制御する。表面処理層中のZn比率を51質量%以上と高くすることで、Niによる回路形成性の劣化を抑制し、回路形成

50

性を向上させるためである。前記表面処理層中のZn比率(質量%)の上限値としては、100質量%未満であるのが好ましく、99.9質量%以下であるのがより好ましく、99質量%以下であるのが更により好ましく、98質量%以下であるのが更により好ましく、97質量%以下であるのが更により好ましく、95質量%以下であるのが更により好ましく、85質量%以下であるのが更により好ましく、65質量%以下であるのが更により好ましく、60質量%以下であるのが更により好ましく、55質量%以下であるのが更により好ましい。また、前記表面処理層中のZn比率(質量%)は、51質量%以上100質量%未満とするのが好ましく、52~97質量%とするのがより好ましく、55~97質量%とするのが更により好ましく、60~95質量%とするのが更により好ましい。Zn比率を100%よりも低い値とすることで、樹脂と極薄銅層との間に薬品が染み込む可能性を低減でき、例えば樹脂と極薄銅層との積層体を薬品に浸漬させた場合の、当該積層体の耐薬品性を向上する効果が有る。

10

【0043】

本発明と異なり、極薄銅層表面に粗化处理層を設けると、極薄銅層とキャリアとの間の剥離強度の制御が困難となり、当該剥離強度が不安定化するおそれがあり、極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合と、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合とで、剥離強度が大きく異なるおそれまたは不均一になるおそれがある。当該粗化处理層は、銅めっきの焼けめっき(粗化めっき処理)で形成されためっき層のことをいう。

20

【0044】

本発明のキャリア付銅箔は、極薄銅層側表面および/又はキャリア側表面の表面粗さ R_z (十点平均粗さ R_z (JIS B0601 1994))が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。極薄銅層側表面および/又はキャリア側表面の表面粗さ R_z が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、極薄銅層側の表面および/又はキャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した時の密着性が十分に得られないという問題が生じるおそれがある。また、極薄銅層側表面および/又はキャリア側表面の表面粗さ R_z が $2.0 \mu\text{m}$ 超であると、極薄銅層および/又はキャリアをエッチングして配線を形成する際にエッチング残渣が発生しやすくなり、微細配線形成性が悪化するという問題が生じるおそれがある。本発明のキャリア付銅箔は、極薄銅層側表面の表面粗さ R_z が、より好ましくは $0.4 \sim 1.8 \mu\text{m}$ であり、更により好ましくは $0.6 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。

30

キャリア付銅箔の極薄銅層側表面の表面粗さ R_z の制御は、キャリアの極薄銅層側の表面粗さ R_z を制御するか、極薄銅層形成時のめっき液の組成を制御することで(例えば光沢剤を添加する。)、行うことができる。

キャリア付銅箔のキャリア側表面の R_z の制御は、キャリア表面をエッチング等の化学研磨やショットブラストやパフ研磨等の機械研磨をすることで、また、キャリアが電解金属箔である場合には、キャリア製造時のめっき液の組成を制御するか、電解ドラムの表面粗さを制御することで、また、キャリアが圧延金属箔である場合には、圧延ロールの表面粗さを制御することで、行うことができる。

40

【0045】

<キャリア>

本発明に用いることのできるキャリアは金属箔または樹脂フィルムである。キャリアとして金属箔を用いる場合には、例えばキャリアは銅箔、銅合金箔、ニッケル箔、ニッケル合金箔、鉄箔、鉄合金箔、ステンレス箔、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔等の形態で提供される。キャリアとして樹脂フィルムを用いる場合には、例えばポリイミドフィルム、絶縁樹脂フィルム、LCP(液晶ポリマー)フィルム、PETフィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリアミドフィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリプロピレン(PP)フィルム、ポリアミドイミドフィルムの形態で提供される。

本発明に用いることのできるキャリアは典型的には圧延銅箔や電解銅箔の形態で提供される。一般的には、電解銅箔は硫酸銅めっき浴からチタンやステンレスのドラム上に銅を

50

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またはJIS H3510 合金番号C1011）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。

【0046】

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5 μ m以上とすることができる。但し、厚すぎると生産コストが高くなるので一般には500 μ m以下とするのが好ましい。キャリアの厚みは典型的には8～70 μ mであり、より典型的には12～70 μ mであり、より典型的には18～35 μ mである。また、原料コストを低減する観点からはキャリアの厚みは小さいことが好ましい。そのため、キャリアの厚みは、典型的には5 μ m以上35 μ m以下であり、好ましくは5 μ m以上18 μ m以下であり、好ましくは5 μ m以上12 μ m以下であり、好ましくは5 μ m以上11 μ m以下であり、好ましくは5 μ m以上10 μ m以下である。なお、キャリアの厚みが小さい場合には、キャリアの通箔の際に折れシワが発生しやすい。折れシワの発生を防止するため、例えばキャリア付銅箔製造装置の搬送ロールを平滑にすることや、搬送ロールと、その次の搬送ロールとの距離を短くすることが有効である。なお、プリント配線板の製造方法の一つである埋め込み工法（エンベッティド法（Embedded Process））にキャリア付銅箔が用いられる場合には、キャリアの剛性が高いことが必要である。そのため、埋め込み工法に用いる場合には、キャリアの厚みは18 μ m以上300 μ m以下であることが好ましく、25 μ m以上150 μ m以下であることが好ましく、35 μ m以上100 μ m以下であることが好ましく、35 μ m以上70 μ m以下であることが更により好ましい。

なお、キャリアの極薄銅層を設ける側の表面とは反対側の表面に粗化処理層を設けてもよい。当該粗化処理層を公知の方法を用いて設けてもよく、後述の粗化処理により設けてもよい。キャリアの極薄銅層を設ける側の表面とは反対側の表面に粗化処理層を設けることは、キャリアを当該粗化処理層を有する表面側から樹脂基板などの支持体に積層する際、キャリアと樹脂基板が剥離し難くなるという利点を有する。

【0047】

本発明のキャリアは、以下の電解銅箔の作製条件によって作製することができる。なお、本発明に用いられる電解、表面処理又はめっき等に用いられる処理液の残部は特に明記しない限り水である。

【0048】

<電解銅箔（通常）>

<電解液組成>

銅：80～110 g/L

硫酸：70～110 g/L

塩素：10～100 質量ppm

ニカワ：0.01～15 質量ppm、好ましくは1～10 質量ppm（なお、ニカワ濃度が5 質量ppm以上である場合については、塩素は不要である。）

【0049】

<電解銅箔（両面フラット）>

<電解液組成>

銅：90～110 g/L

硫酸：90～110 g/L

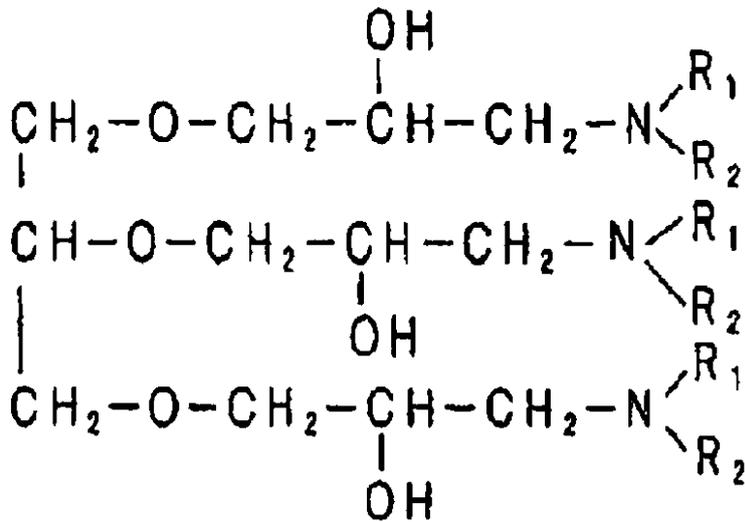
塩素：50～100 mg/L

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。

【0050】



10

(上記化学式中、 R_1 及び 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。

20

)

【0051】

<電解銅箔(通常)および電解銅箔(両面フラット)>

<製造条件>

電流密度：50～200 A/dm²

電解液温度：40～70

電解液線速：3～5 m/sec

電解時間：0.5～10分間

【0052】

<中間層>

30

キャリアの片面又は両面上には中間層を設ける。キャリアと中間層との間には他の層を設けてもよい。本発明で用いる中間層は、キャリア付銅箔が絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅層が剥離し難い一方で、絶縁基板への積層工程後にはキャリアから極薄銅層が剥離可能となるような構成であれば特に限定されない。例えば、本発明のキャリア付銅箔の中間層はCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Zn、これらの合金、これらの水和物、これらの酸化物、有機物からなる群から選択される一種又は二種以上を含んでも良い。また、中間層は複数の層であっても良い。

また、例えば、中間層はキャリア側からCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種の元素からなる単一金属層、或いは、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素を含む合金層または前述の元素群から選択された一種又は二種以上の元素からなる合金層を形成し、その上にCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素の水和物または酸化物または有機物からなる層を形成することで構成することができる。

40

また、例えば、中間層はキャリア側からCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種の元素からなる単一金属層、或いは、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素を含む合金層または前述の元素群から選択された一種又は二種以上の元素からなる合金層を2層以上形成することで構成することが

50

できる。

また、例えば、中間層はキャリア側から有機物層を形成し、その上に、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種の元素からなる単一金属層、或いは、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P、Cu、Al、Znで構成された元素群から選択された一種又は二種以上の元素を含む合金層または前述の元素群から選択された一種又は二種以上の元素からなる合金層を形成することで構成することができる。

中間層を片面にのみ設ける場合、キャリアの反対面にはNiめっき層などの防錆層を設けることが好ましい。なお、中間層をクロメート処理や亜鉛クロメート処理やめっき処理で設けた場合には、クロムや亜鉛など、付着した金属の一部は水和物や酸化物となっている場合があると考えられる。

10

また、例えば、中間層は、キャリア上に、ニッケル、ニッケル-リン合金又はニッケル-コバルト合金と、クロムとがこの順で積層されて構成することができる。ニッケルと銅との接着力はクロムと銅の接着力よりも高いので、極薄銅層を剥離する際に、極薄銅層とクロムとの界面で剥離するようになる。また、中間層のニッケルにはキャリアから銅成分が極薄銅層へと拡散していくのを防ぐバリア効果が期待される。中間層におけるニッケルの付着量は好ましくは $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $40000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $4000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $2500\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であり、中間層におけるクロムの付着量は $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上 $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であることが好ましい。中間層を片面にのみ設ける場合、キャリアの反対面にはNiめっき層などの防錆層を設けることが好ましい。

20

なお、中間層がモリブデン、コバルト、タングステンのいずれか一種以上を含む場合には、当該元素の付着量はそれぞれ $5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上、 $50\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上であることが好ましく、 $3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、 $2000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、 $1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であることがキャリアと極薄銅層とのより良好な剥離性を得ることができるために好ましい。

中間層が含有する有機物としては、窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸の中から選択される一種又は二種以上からなるものを用いることが好ましい。窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸のうち、窒素含有有機化合物は、置換基を有する窒素含有有機化合物を含んでいる。具体的な窒素含有有機化合物としては、置換基を有するトリアゾール化合物である1,2,3-ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、N',N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリア、1H-1,2,4-トリアゾール及び3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール等を用いることが好ましい。

30

硫黄含有有機化合物には、メルカプトベンゾチアゾール、チオシアヌル酸及び2-ベンズイミダゾールチオール等を用いることが好ましい。

カルボン酸としては、特にモノカルボン酸を用いることが好ましく、中でもオレイン酸、リノール酸及びリノレイン酸等を用いることが好ましい。

前述の有機物は厚みで5nm以上80nm以下含有するのが好ましく、10nm以上70nm以下含有するのがより好ましい。

40

【0053】

<極薄銅層>

中間層の上には極薄銅層を設ける。中間層と極薄銅層の間には他の層を設けてもよい。極薄銅層は、硫酸銅、ピロリン酸銅、スルファミン酸銅、シアン化銅等の電解浴を利用した電気めっきにより形成することができ、一般的な電解銅箔で使用され、高電流密度での銅箔形成が可能であることから硫酸銅浴が好ましい。極薄銅層の厚みは特に制限はないが、一般的にはキャリアよりも薄く、例えば $12\mu\text{m}$ 以下である。典型的には $0.01\sim 12\mu\text{m}$ であり、より典型的には $0.05\sim 12\mu\text{m}$ であり、より典型的には $0.1\sim 12\mu\text{m}$ であり、より典型的には $0.15\sim 12\mu\text{m}$ であり、より典型的には $0.2\sim 12$

50

μm であり、より典型的には $0.3 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、より典型的には $0.5 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、より典型的には $1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、更に典型的には $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、更に典型的には $2 \sim 5 \mu\text{m}$ である。なお、プリント配線板等の製造時におけるキャリア付銅箔の加工のしやすさを考慮すると、極薄銅層の厚みは $1 \sim 7 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1.5 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $3 \sim 5 \mu\text{m}$ である。なお、キャリアの両面に極薄銅層を設けてもよい。

【0054】

本発明のキャリア付銅箔を用いて積層体（銅張積層体等）を作製することができる。当該積層体としては、例えば、「極薄銅層／中間層／キャリア／樹脂又はプリプレグ」の順に積層された構成であってもよく、「キャリア／中間層／極薄銅層／樹脂又はプリプレグ」の順に積層された構成であってもよく、「極薄銅層／中間層／キャリア／樹脂又はプリプレグ／キャリア／中間層／極薄銅層」の順に積層された構成であってもよく、「キャリア／中間層／極薄銅層／樹脂又はプリプレグ／極薄銅層／中間層／キャリア」の順に積層された構成であってもよく、「キャリア／中間層／極薄銅層／樹脂又はプリプレグ／キャリア／中間層／極薄銅層」の順に積層された構成であってもよい。前記樹脂又はプリプレグは後述する樹脂層であってもよく、後述する樹脂層に用いる樹脂、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。なお、キャリア付銅箔は平面視したときに樹脂又はプリプレグより小さくてもよい。

【0055】

<表面処理層>

表面処理層をZnまたはZn合金で構成し、且つ、表面処理層におけるZnの付着量を $30 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 以上に制御することで、極薄銅層表面の酸化変色を良好に抑制することができる。極薄銅層表面の一部が酸化変色していると、プリント配線板の製造工程中で用いられる各種の表面処理、エッチング処理が不均一になることがあるため、絶縁基板との加熱圧着後の酸化変色を抑制することは重要である。また、表面処理層におけるZnの付着量を $300 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 以下に制御することで、絶縁基板へ加熱圧着によって貼り合わせたときのフクレの発生を良好に抑制することができる。Znの付着量が $300 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ を超えるとフクレが発生しやすくなる理由は必ずしも明らかではないが、絶縁基板との加熱圧着時の熱により表面処理層中のZnが極薄銅層内に拡散して中間層に到達し、中間層の成分と反応してフクレが生じていると推察される。表面処理層におけるZnの付着量は、好ましくは $50 \sim 280 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 、より好ましくは $80 \sim 240 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ である。

本発明の表面処理層は、耐熱層または防錆層として用いることもできる。

【0056】

<その他の処理層>

極薄銅層と表面処理層との間に、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種以上の層を設けても良い。また、表面処理層表面に、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種以上の層を設けても良い。また、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、表面処理層表面にこの順で設けられたクロメート処理層及びシランカップリング処理層であってもよい。キャリア表面に、シランカップリング処理層を設けても良い。キャリア表面にシランカップリング処理層を設けることでキャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせる時の密着性を高めることができる。

【0057】

前記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した層のことをいう。クロメート処理層はCo、Fe、Ni、Mo、Zn、Ta、Cu、Al、P、W、Sn、AsおよびTi等の元素（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。

前記シランカップリング処理層は、公知のシランカップリング剤を使用して形成してもよく、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、ビニル系シラン、イミダゾール系シラン、トリアジン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。

また、極薄銅層、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。

【0058】

また、キャリア付銅箔は、表面処理層上に、樹脂層を備えてもよい。また、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層の上に、樹脂層を備えてもよい。樹脂層は絶縁樹脂層であってもよい。

【0059】

前記樹脂層は接着剤であってもよく、接着用樹脂であってもよく、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。

【0060】

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

【0061】

また前記エポキシ樹脂は、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものであって、電気・電子材料用途に用いることのできるものであれば、特に問題なく使用できる。また、前記エポキシ樹脂は分子内に2個以上のグリシジル基を有する化合物を用いてエポキシ化したエポキシ樹脂が好ましい。また、前記エポキシ樹脂はビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブロム化（臭素化）エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポ

10

20

30

40

50

キシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、N,N-ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミン化合物、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル化合物、リン含有エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、の群から選ばれる1種又は2種以上を混合して用いることができ、又は前記エポキシ樹脂の水素添加体やハロゲン化体を用いることができる。

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

【0062】

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（無機化合物及び/または有機化合物を含む誘電体、金属酸化物を含む誘電体等のような誘電体を用いてもよい）、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等を含んでよい。また、前記樹脂層は例えば国際公開番号WO2008/004399、国際公開番号WO2008/053878、国際公開番号WO2009/084533、特開平11-5828号、特開平11-140281号、特許第3184485号、国際公開番号WO97/02728、特許第3676375号、特開2000-43188号、特許第3612594号、特開2002-179772号、特開2002-359444号、特開2003-304068号、特許第3992225号、特開2003-249739号、特許第4136509号、特開2004-82687号、特許第4025177号、特開2004-349654号、特許第4286060号、特開2005-262506号、特許第4570070号、特開2005-53218号、特許第3949676号、特許第4178415号、国際公開番号WO2004/005588、特開2006-257153号、特開2007-326923号、特開2008-111169号、特許第5024930号、国際公開番号WO2006/028207、特許第4828427号、特開2009-67029号、国際公開番号WO2006/134868、特許第5046927号、特開2009-173017号、国際公開番号WO2007/105635、特許第5180815号、国際公開番号WO2008/114858、国際公開番号WO2009/008471、特開2011-14727号、国際公開番号WO2009/001850、国際公開番号WO2009/145179、国際公開番号WO2011/068157、特開2013-19056号に記載されている物質（樹脂、樹脂硬化剤、化合物、硬化促進剤、誘電体、反応触媒、架橋剤、ポリマー、プリプレグ、骨格材等）および/または樹脂層の形成方法、形成装置を用いて形成してもよい。

【0063】

これらの樹脂を例えばメチルエチルケトン（MEK）、トルエンなどの溶剤に溶解して樹脂液とし、これを前記極薄銅層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいは前記クロメート皮膜層、あるいは前記シランカップリング剤層の上に、例えばロールコート法などによって塗布し、ついで必要に応じて加熱乾燥して溶剤を除去しBステージ状態にする。乾燥には例えば熱風乾燥炉を用いればよく、乾燥温度は100～250、好ましくは130～200であればよい。

【0064】

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

【0065】

この樹脂付きキャリア付銅箔を使用すると、多層プリント配線基板の製造時におけるブ

10

20

30

40

50

リプレグ材の使用枚数を減らすことができる。しかも、樹脂層の厚みを層間絶縁が確保できるような厚みにしたり、リプレグ材を全く使用していなくても銅張り積層板を製造することができる。またこのとき、基材の表面に絶縁樹脂をアンダーコートして表面の平滑性を更に改善することもできる。

【0066】

なお、リプレグ材を使用しない場合には、リプレグ材の材料コストが節約され、また積層工程も簡略になるので経済的に有利となり、しかも、リプレグ材の厚み分だけ製造される多層プリント配線基板の厚みは薄くなり、1層の厚みが100 μm以下である極薄の多層プリント配線基板を製造することができるという利点がある。

この樹脂層の厚みは0.1 ~ 80 μmであることが好ましい。

10

【0067】

樹脂層の厚みが0.1 μmより薄くなると、接着力が低下し、リプレグ材を介在させることなくこの樹脂付きキャリア付銅箔を内層材を備えた基材に積層したときに、内層材の回路との間の層間絶縁を確保することが困難になる場合がある。

【0068】

一方、樹脂層の厚みを80 μmより厚くすると、1回の塗布工程で目的厚みの樹脂層を形成することが困難となり、余分な材料費と工数がかかるため経済的に不利となる。更には、形成された樹脂層はその可撓性が劣るので、ハンドリング時にクラックなどが発生しやすくなり、また内層材との熱圧着時に過剰な樹脂流れが起こって円滑な積層が困難になる場合がある。

20

【0069】

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

【0070】

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。

30

【0071】

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。

40

【0072】

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。

【0073】

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

50

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／およびブラインドビアを設ける工程、

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

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

前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、

10

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。

【 0 0 7 4 】

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、

20

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、前記絶縁樹脂基板とにスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、

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

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、

30

前記極薄銅層をエッチング等により除去することにより露出した前記樹脂および前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、

、

前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、

前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、

前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、

前記めっきレジストを除去する工程、

前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、

40

を含む。

【 0 0 7 5 】

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と、前記絶縁樹脂基板とにスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、

50

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

前記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マリア処理を行う工程、

前記極薄銅層をエッチング等により除去することにより露出した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。

【0076】

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

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

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

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

前記極薄銅層をエッチングにより除去することにより露出した前記樹脂の表面について無電解めっき層を設ける工程、

前記無電解めっき層の上にめっきレジストを設ける工程、

前記めっきレジストに対して露光し、その後、回路が形成される領域のめっきレジストを除去する工程、

前記めっきレジストが除去された前記回路が形成される領域に、電解めっき層を設ける工程、

前記めっきレジストを除去する工程、

前記回路が形成される領域以外の領域にある無電解めっき層及び極薄銅層をフラッシュエッチングなどにより除去する工程、

を含む。

【0077】

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。

【0078】

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マリア処理を行う

10

20

30

40

50

工程、
 前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について無電解めっき層を設ける工程、
 前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層表面にめっきレジストを設ける工程、
 前記めっきレジストを設けた後に、電解めっきにより回路を形成する工程、
 前記めっきレジストを除去する工程、
 前記めっきレジストを除去することにより露出した極薄銅層をフラッシュエッチングにより除去する工程、
 を含む。

【 0 0 7 9 】

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。

【 0 0 8 0 】

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

【 0 0 8 1 】

従って、パートリーアディティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の一実施形態においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたは／およびブラインドビアを設ける工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、前記スルーホールまたは／およびブラインドビアを含む領域について触媒核を付与する工程、前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層表面にエッチングレジストを設ける工程、前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、前記エッチングレジストを除去する工程、前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して露出した前記絶縁基板表面に、ソルダレジストまたはメッキレジストを設ける工程、

10

20

30

40

50

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。

【0082】

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。

【0083】

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、

10

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ノよびブラインドピアを含む領域についてデスマリア処理を行う工程、

前記スルーホールまたはノ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ノ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

20

、

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。

【0084】

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、

30

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ノよびブラインドピアを含む領域についてデスマリア処理を行う工程、

前記スルーホールまたはノ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、

40

前記電解めっき層またはノ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。

【0085】

スルーホールまたはノよびブラインドピアを設ける工程、及びその後のデスマリア工程は行わなくてもよい。

50

【 0 0 8 6 】

本発明のプリント配線板の製造方法は、本発明のキャリア付銅箔の前記表面処理層側表面又は前記キャリア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表面処理層側表面又は前記キャリア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、前記キャリア又は前記極薄銅層を剥離させる工程、及び、前記キャリア又は前記極薄銅層を剥離させた後に、前記極薄銅層又は前記キャリアを除去することで、前記表面処理層側表面又は前記キャリア側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程を含んでもよい。また、プリント配線板の製造方法は、本発明のキャリア付銅箔の前記表面処理層側表面又は前記キャリア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表面処理層側表面又は前記キャリア側表面に樹脂層を形成する工程、前記キャリア又は前記極薄銅層を剥離させる工程、及び、前記キャリア又は前記極薄銅層を剥離させた後に、前記極薄銅層又は前記キャリアを除去することで、前記表面処理層側表面又は前記キャリア側表面に形成した、前記樹脂層に埋没している回路を露出させる工程を含んでもよい。

10

【 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詳細に説明する。

まず、表面に表面処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。なお、当該工程で表面に表面処理層が形成されたキャリアを有するキャリア付銅箔（1層目）を準備してもよい。

20

次に、極薄銅層の表面処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。なお、当該工程でキャリアの表面処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してもよい。

次に、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、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）を表面処理層側から接着させる。なお、当該工程で回路めっきを覆うように（回路めっきが埋没するように）キャリア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）をキャリア側または表面処理層側から接着させてもよい。

30

次に、2層目のキャリア付銅箔からキャリアを剥がす。なお、2層目のキャリア付銅箔をキャリア側から接着させた場合には、2層目のキャリア付銅箔から極薄銅層を剥がしてもよい。

次に、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、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、ビアフィル上に回路めっきを形成する。

次に、1層目のキャリア付銅箔からキャリアを剥がす。なお、当該工程で1層目のキャリア付銅箔から極薄銅層を剥がしてもよい。

40

次に、フラッシュエッチングにより両表面の極薄銅層（2層目に銅箔を設けた場合には銅箔、1層目の回路用のめっきをキャリアの表面処理層上に設けた場合にはキャリア）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、樹脂層内の回路めっき上にバンプを形成し、当該はんだ上に銅ピラーを形成する。このようにして本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板を作製する。

なお、上述のプリント配線板の製造方法で、「極薄銅層」をキャリアに、「キャリア」を極薄銅層に読み替えて、キャリア付銅箔のキャリア側の表面に回路を形成して、樹脂で回路を埋め込み、プリント配線板を製造することも可能である。

【 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

50

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、上記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。

【0089】

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、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。

【0090】

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

【0091】

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表面に基板または樹脂層を有してもよい。当該基板または樹脂層を有することで一層目に用いられるキャリア付銅箔は支持され、しわが入りにくくなるため、生産性が向上するという利点がある。なお、前記基板または樹脂層には、前記一層目に用いられるキャリア付銅箔を支持する効果するものであれば、全ての基板または樹脂層を用いることができる。例えば前記基板または樹脂層として本願明細書に記載のキャリア、プリプレグ、樹脂層や公知のキャリア、プリプレグ、樹脂層、金属板、金属箔、無機化合物の板、無機化合物の箔、有機化合物の板、有機化合物の箔を用いることができる。また、基板又は樹脂基板又は樹脂又はプリプレグを中心として、当該基板又は樹脂基板又は樹脂又はプリプレグの両方の表面側に、キャリア/中間層/極薄銅層の順あるいは極薄銅層/中間層/キャリアの順でキャリア付銅箔が積層された構成を有する積層体を準備し、当該積層体のキャリア付銅箔を、一層目に用いられるキャリア付銅箔として用い、上述のプリント配線板の製造方法により、当該積層体の両側のキャリア付銅箔の表面に回路を形成することで、プリント配線板を製造してもよい。なお、本明細書において「回路」は配線を含む概念とする。

【0092】

また、本発明のプリント配線板の製造方法は、本発明のキャリア付銅箔の前記極薄銅層側表面または前記キャリア側表面と樹脂基板とを積層する工程、前記樹脂基板と積層した極薄銅層側表面または前記キャリア側表面とは反対側のキャリア付銅箔の表面に、樹脂層と回路との2層を、少なくとも1回設ける工程、及び、前記樹脂層及び回路の2層を形成した後に、前記キャリア付銅箔から前記キャリアまたは前記極薄銅層を剥離させる工程を含むプリント配線板の製造方法(コアレス工法)であってもよい。なお、樹脂層及び回路の2層は樹脂層、回路の順に設けてもよいし、回路、樹脂層の順に設けてもよい。当該コアレス工法について、具体的な例としては、まず、本発明のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面またはキャリア側表面と樹脂基板とを積層して積層体(銅張積層板、銅張積層体ともいう)を製造する。その後、樹脂基板と積層した極薄銅層側表面または前記キャリア側表面とは反対側のキャリア付銅箔の表面に樹脂層を形成する。キャリア側表面又は極薄銅層側表面に形成した樹脂層には、さらに別のキャリア付銅箔をキャリア側又は極薄銅層側から積層してもよい。また、樹脂基板又は樹脂又はプリプレグを中心として、当該樹脂基板又は樹脂又はプリプレグの両方の表面側に、キャリア/中間層/極薄銅層の順あるいは極薄銅層/中間層/キャリアの順でキャリア付銅箔が積層された構成を有する積層体あるい

10

20

30

40

50

は「キャリア/中間層/極薄銅層/樹脂基板又は樹脂又はプリプレグ/キャリア/中間層/極薄銅層」の順に積層された構成を有する積層体あるいは「キャリア/中間層/極薄銅層/樹脂基板/キャリア/中間層/極薄銅層」の順に積層された構成を有する積層体あるいは「極薄銅層/中間層/キャリア/樹脂基板/キャリア/中間層/極薄銅層」の順に積層された構成を有する積層体を上述のプリント配線板の製造方法(コアレス工法)に用いてもよい。そして、当該積層体の両端の極薄銅層あるいはキャリアの露出した表面には、別の樹脂層を設け、さらに銅層又は金属層を設けた後、当該銅層又は金属層を加工することで回路又は配線を形成してもよい。さらに、別の樹脂層を当該回路又は配線上に、当該回路又は配線を埋め込むように(埋没させるように)設けてもよい。また当該積層体の両端の極薄銅層あるいはキャリアの露出した表面に銅又は金属の配線または回路を設け、当該配線または回路上に別の樹脂層を設けて、当該配線又は回路を当該別の樹脂により埋め込んでよい(埋没させてもよい)。その後、別の樹脂層の上に回路又は配線と樹脂層の形成を行ってもよい。また、このような回路又は配線及び樹脂層の形成を1回以上行ってもよい(ビルドアップ工法)。そして、このようにして形成した積層体(以下、積層体Bとも言う)について、それぞれのキャリア付銅箔の極薄銅層またはキャリアをキャリアまたは極薄銅層から剥離させてコアレス基板を作製することができる。なお、前述のコアレス基板の作製には、2つのキャリア付銅箔を用いて、後述する極薄銅層/中間層/キャリア/キャリア/中間層/極薄銅層の構成を有する積層体や、キャリア/中間層/極薄銅層/極薄銅層/中間層/キャリアの構成を有する積層体や、キャリア/中間層/極薄銅層/キャリア/中間層/極薄銅層の構成を有する積層体を作製し、当該積層体を中心用いることもできる。これら積層体(以下、積層体Aとも言う)の両側の極薄銅層またはキャリアの表面に樹脂層及び回路の2層を1回以上設け、樹脂層及び回路の2層を1回以上設けた後に、それぞれのキャリア付銅箔の極薄銅層またはキャリアをキャリアまたは極薄銅層から剥離させてコアレス基板を作製することができる。なお、樹脂層及び回路の2層は樹脂層、回路の順に設けてもよいし、回路、樹脂層の順に設けてもよい。前述の積層体は、極薄銅層の表面、キャリアの表面、キャリアとキャリアとの間、極薄銅層と極薄銅層との間、極薄銅層とキャリアとの間には他の層を有してもよい。他の層は樹脂基板または樹脂層であってもよい。なお、本明細書において「極薄銅層の表面」、「極薄銅層側表面」、「極薄銅層表面」、「キャリアの表面」、「キャリア側表面」、「キャリア表面」、「積層体の表面」、「積層体表面」、「表面処理層表面」は、極薄銅層、キャリア、積層体、表面処理層が、極薄銅層表面、キャリア表面、積層体表面、表面処理層表面に他の層を有する場合には、当該他の層の表面(最表面)を含む概念とする。また、積層体は極薄銅層/中間層/キャリア/キャリア/中間層/極薄銅層の構成を有することが好ましい。当該積層体を用いてコアレス基板を作製した際、コアレス基板側に極薄銅層が配置されるため、モディファイドセミアディティブ法を用いてコアレス基板上に回路を形成しやすくなるためである。また、極薄銅層の厚みは薄いため、当該極薄銅層の除去がしやすく、極薄銅層の除去後にセミアディティブ法を用いて、コアレス基板上に回路を形成しやすくなるためである。

なお、本明細書において、「積層体A」または「積層体B」と特に記載していない「積層体」は、少なくとも積層体A及び積層体Bを含む積層体を示す。

【0093】

なお、上述のコアレス基板の製造方法において、キャリア付銅箔または上述の積層体(積層体Aを含む)の端面の一部または全部を樹脂で覆うことにより、ビルドアップ工法でプリント配線板を製造する際に、中間層または積層体を構成する1つのキャリア付銅箔ともう1つのキャリア付銅箔の間のへの薬液の染み込みを防止することができ、薬液の染み込みによる極薄銅層とキャリアの分離やキャリア付銅箔の腐食を防止することができ、歩留りを向上させることができる。ここで用いる「キャリア付銅箔の端面の一部または全部を覆う樹脂」または「積層体の端面の一部または全部を覆う樹脂」としては、樹脂層に用いることができる樹脂または公知の樹脂を使用することができる。また、上述のコアレス基板の製造方法において、キャリア付銅箔または積層体において平面視したときにキャリ

10

20

30

40

50

ア付銅箔または積層体の積層部分（キャリアと極薄銅層との積層部分、または、1つのキャリア付銅箔ともう1つのキャリア付銅箔との積層部分）の外周の少なくとも一部が樹脂又はプリプレグで覆ってもよい。また、上述のコアレス基板の製造方法で形成する積層体（積層体A）は、一对のキャリア付銅箔を互いに分離可能に接触させて構成されていてもよい。また、当該キャリア付銅箔において平面視したときにキャリア付銅箔または積層体の積層部分（キャリアと極薄銅層との積層部分、または、1つのキャリア付銅箔ともう1つのキャリア付銅箔との積層部分）の外周の全体又は積層部分の全面にわたって樹脂又はプリプレグで覆われてなるものであってもよい。また、平面視した場合に樹脂又はプリプレグはキャリア付銅箔または積層体または積層体の積層部分よりも大きい方が好ましく、当該樹脂又はプリプレグをキャリア付銅箔または積層体の両面に積層し、キャリア付銅箔または積層体が樹脂又はプリプレグにより袋とじ（包まれている）されている構成を有する積層体とすることが好ましい。このような構成とすることにより、キャリア付銅箔または積層体を平面視したときに、キャリア付銅箔または積層体の積層部分が樹脂又はプリプレグにより覆われ、他の部材がこの部分の側方向、すなわち積層方向に対して横からの方向から当たることを防ぐことができるようになり、結果としてハンドリング中のキャリアと極薄銅層またはキャリア付銅箔同士の剥がれを少なくすることができる。また、キャリア付銅箔または積層体の積層部分の外周を露出しないように樹脂又はプリプレグで覆うことにより、前述したような薬液処理工程におけるこの積層部分の界面への薬液の浸入を防ぐことができ、キャリア付銅箔の腐食や侵食を防ぐことができる。なお、積層体の一对のキャリア付銅箔から一つのキャリア付銅箔を分離する際、またはキャリア付銅箔のキャリアと銅箔（極薄銅層）を分離する際には、樹脂又はプリプレグで覆われているキャリア付銅箔又は積層体の積層部分（キャリアと極薄銅層との積層部分、または、1つのキャリア付銅箔ともう1つのキャリア付銅箔との積層部分）が樹脂又はプリプレグ等により強固に密着している場合には、当該積層部分等を切断等により除去する必要が生じる場合がある。

【0094】

本発明のキャリア付銅箔をキャリア側又は極薄銅層側から、もう一つの本発明のキャリア付銅箔のキャリア側または極薄銅層側に積層して積層体を構成してもよい。また、前記一つのキャリア付銅箔の前記キャリア側表面又は前記極薄銅層側表面と前記もう一つのキャリア付銅箔の前記キャリア側表面又は前記極薄銅層側表面とが、必要に応じて接着剤を介して、直接積層させて得られた積層体であってもよい。また、前記一つのキャリア付銅箔のキャリア又は極薄銅層と、前記もう一つのキャリア付銅箔のキャリア又は極薄銅層とが接合されていてもよい。ここで、当該「接合」は、キャリア又は極薄銅層が表面処理層を有する場合は、当該表面処理層を介して互いに接合されている態様も含む。また、当該積層体の端面の一部または全部が樹脂により覆われていてもよい。

【0095】

キャリア同士、極薄銅層同士、キャリアと極薄銅層、キャリア付銅箔同士の積層は、単に重ね合わせる他、例えば以下の方法で行うことができる。

（a）冶金的接合方法：融接（アーク溶接、TIG（タングステン・イナート・ガス）溶接、MIG（メタル・イナート・ガス）溶接、抵抗溶接、シーム溶接、スポット溶接）、圧接（超音波溶接、摩擦攪拌溶接）、ろう接；

（b）機械的接合方法：かしめ、リベットによる接合（セルフピアッシングリベットによる接合、リベットによる接合）、ステッチャー；

（c）物理的接合方法：接着剤、（両面）粘着テープ

【0096】

一方のキャリアの一部若しくは全部と他方のキャリアの一部若しくは全部若しくは極薄銅層の一部若しくは全部とを、上記接合方法を用いて接合することにより、一方のキャリアと他方のキャリアまたは極薄銅層を積層し、キャリア同士またはキャリアと極薄銅層を分離可能に接触させて構成される積層体を製造することができる。一方のキャリアと他方のキャリアまたは極薄銅層とが弱く接合されて、一方のキャリアと他方のキャリアまたは

極薄銅層とが積層されている場合には、一方のキャリアと他方のキャリアまたは極薄銅層との接合部を除去しないで、一方のキャリアと他方のキャリアまたは極薄銅層とは分離可能である。また、一方のキャリアと他方のキャリアまたは極薄銅層とが強く接合されている場合には、一方のキャリアと他方のキャリアまたは極薄銅層とが接合されている箇所を切断や化学研磨（エッチング等）、機械研磨等により除去することにより、一方のキャリアと他方のキャリアまたは極薄銅層を分離することができる。

【0097】

また、このように構成した積層体に樹脂層と回路との2層を、少なくとも1回設ける工程、及び、前記樹脂層及び回路の2層を少なくとも1回形成した後に、前記積層体のキャリア付銅箔から前記極薄銅層又はキャリアを剥離させる工程を実施することでコアを有さないプリント配線板を作製することができる。なお、当該積層体の一方または両方の表面に、樹脂層と回路との2層を設けてもよい。なお、樹脂層及び回路の2層は樹脂層、回路の順に設けてもよいし、回路、樹脂層の順に設けてもよい。

前述した積層体に用いる樹脂基板、樹脂層、樹脂、プリプレグは、本明細書に記載した樹脂層であってもよく、本明細書に記載した樹脂層に用いる樹脂、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。

なお、前述のキャリア付銅箔または積層体は平面視したときに樹脂又はプリプレグ又は樹脂基板又は樹脂層よりも小さくてもよい。

【実施例】

【0098】

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何ら限定されるものではない。

【0099】

1. キャリア付銅箔の作製

〔キャリア〕

以下の条件にて電解銅箔を作製し、キャリアとした。なお、キャリアの厚みは18～300μmとした。

(実施例および比較例のキャリアの製造条件)

・電解銅箔（通常）

<電解液組成>

銅：80～110g/L

硫酸：70～110g/L

塩素：10～100質量ppm

ニカワ：0.01～15質量ppm

<製造条件>

電流密度：50～200A/dm²

電解液温度：40～70

電解液線速：3～5m/sec

電解時間：0.5～10分間

なお、にかわ濃度を高くする、および又は、電流密度を低くすることで、電解銅箔の表面粗さRzの値を小さくすることができる。また、電解銅箔を製造する際に使用する電解ドラムの表面を研磨ブラシやバフ等で研磨して、通常よりも電解ドラムの表面の粗さを小さくすることで、電解銅箔の表面粗さRzの値を小さくすることができる。

【0100】

・電解銅箔（両面フラット）

<電解液組成>

銅：90～110g/L

硫酸：90～110g/L

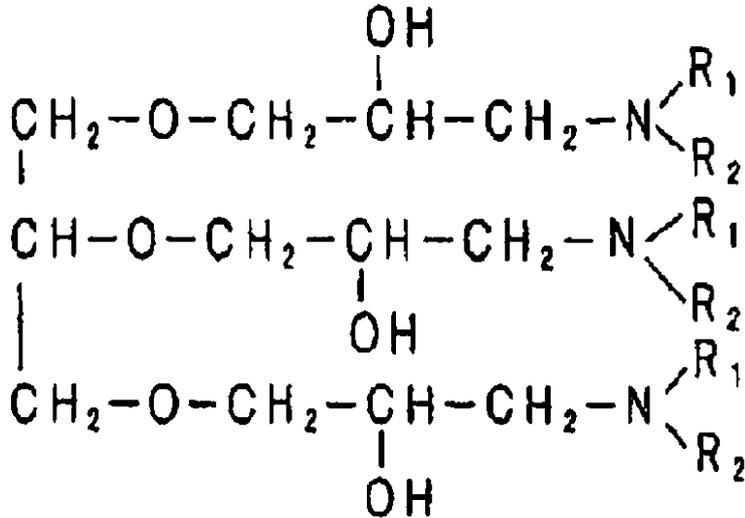
塩素：50～100mg/L

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。

【0101】



10

20

(上記化学式中、 R_1 及び 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。)

電流密度 : 50 ~ 200 A / dm²

電解液温度 : 40 ~ 70

電解液線速 : 3 ~ 5 m / sec

電解時間 : 0.5 ~ 10 分間

なお、レベリング剤 1 および / またはレベリング剤 2 の濃度を高くすることで、電解銅箔の表面粗さ Rz の値を小さくすることができる。

【0102】

30

・圧延銅箔

J X 日鉱日石金属株式会社製の J I S H3100 合金番号 C1100 で規格されるタフピッチ銅の組成を有する厚み 18 μm の圧延銅箔を用いた。

【0103】

〔中間層〕

各実施例、比較例について、キャリアの極薄銅層を設ける側の表面に Ni 層形成処理と電解クロメート処理とをこの順で行い、中間層を設けた。

・Ni 層形成処理

銅箔のシャイニー面に対して、以下の条件でロール・トウ・ロール型の連続めっきラインで電気めっきすることにより 8000 μg / dm² の付着量の Ni 層を形成した。

40

< 電解液組成 >

硫酸ニッケル : 270 ~ 280 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 ~ 25 g / L

光沢剤 : サッカリン、ブチンジオール等

ドデシル硫酸ナトリウム : 55 ~ 75 質量 ppm

pH : 4 ~ 6

< 製造条件 >

電解液温度 : 55 ~ 65

50

電流密度：7 ~ 11 A / dm²

【0104】

・電解クロメート処理

水洗及び酸洗後、引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、Ni層の上に11 μg / dm²の付着量のCr層を以下の条件で電解クロメート処理することにより付着させた。

<電解液組成>

重クロム酸カリウム 1 ~ 10 g / L

pH : 7 ~ 10

<製造条件>

電解液温度：40 ~ 60

電流密度：0.1 ~ 2.6 A / dm²

クーロン量：0.5 ~ 30 As / dm²

【0105】

〔極薄銅層〕

引き続き、ロール・トゥ・ロール型の連続めっきライン上で、中間層の上に厚み1 ~ 5 μm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。

・めっき浴A

銅濃度：30 ~ 120 g / L

H₂SO₄濃度：20 ~ 120 g / L

・めっき浴B

銅：90 ~ 110 g / L

H₂SO₄：90 ~ 110 g / L

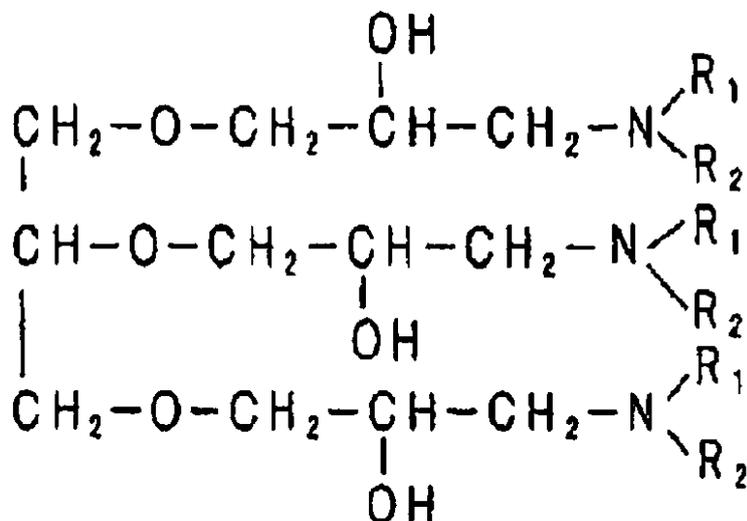
塩素：50 ~ 100 mg / L

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。

【0106】



（上記化学式中、R₁及びR₂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。）

・めっき条件

電解液温度：20 ~ 80

電流密度：10～100 A / dm²

【0107】

〔表面処理層〕

極薄銅層表面に以下の表面処理、電解クロメート処理、及び、シランカップリング処理をこの順に行った。なお、実施例11については電解クロメート処理及びシランカップリング処理を行わなかった。また、実施例9については電解クロメート処理を行わなかった。また、実施例10についてはシランカップリング処理を行わなかった。

・表面処理

表1に記載の表面処理条件にて、各実施例及び比較例の極薄銅層表面に表面処理を行った。

10

比較例8においては、表面処理を行う前に粗化処理を行い、粗化処理層を設けた。粗化処理は、下記に示す銅めっき浴ならびにめっき条件でやけめっきを行った。

・めっき浴

Cu：10 g / L

H₂SO₄：100 g / L

・めっき条件

電流密度：80 A / dm²

時間：2秒

液温：25

【0108】

20

・電解クロメート処理

<電解液組成>

K₂Cr₂O₇

(Na₂Cr₂O₇或いはCrO₃)：2～10 g / L

NaOH或いはKOH：10～50 g / L

ZnO或いはZnSO₄・7H₂O：0.05～10 g / L

pH：7～13

<製造条件>

電解液温度：20～80

電流密度：0.05～5 A / dm²

時間：5～30秒

Cr付着量：10～150 μg / dm²

30

【0109】

・シランカップリング処理

<電解液組成>

ビニルトリエトキシシラン水溶液

(ビニルトリエトキシシラン濃度：0.1～1.4 wt%)

pH：4～5

<製造条件>

電解液温度：25～60

浸漬時間：5～30秒

40

【0110】

2. キャリア付銅箔の評価

<極薄銅層側表面のZnおよびその他の元素の付着量の測定>

亜鉛(Zn)及びクロム付着量はサンプルを温度が100℃である濃度7質量%の塩酸にて溶解して、VARIAN社製の原子吸光分光光度計(型式：AA240FS)を用いて原子吸光法により定量分析を行うことで測定し、ニッケル付着量はサンプルを濃度20質量%の硝酸で溶解してSII社製のICP発光分光分析装置(型式：SPS3100)を用いてICP発光分析によって測定し、モリブデンおよびその他の元素の付着量はサンプルを硝酸と塩酸の混合液(硝酸濃度：20質量%、塩酸濃度：12質量%)にて溶解し

50

て、VARIAN社製の原子吸光分光光度計（型式：AA240FS）を用いて原子吸光法により定量分析を行うことで測定した。

なお、前記亜鉛およびその他の元素の付着量の測定は以下のようにして行った。まず、キャリア付銅箔から極薄銅層を剥離した後、極薄銅層に中間層の一部または全部が付着していない場合には、極薄銅層を上述の方法により溶解した後、上述の方法で測定した。

また、キャリア付銅箔から極薄銅層を剥離した際に、極薄銅層に中間層の一部または全部が付着している場合には、キャリア付銅箔の極薄銅層側表面以外の表面を耐酸性を有するテープ等によりマスキングした後に、マスキングされていないキャリア付銅箔の極薄銅層側表面を上述の方法により溶解した後、上述の方法で測定した。なお極薄銅層の厚みが1.5 μm以上である場合には、極薄銅層側表面を表面から0.5 μm厚みのみ溶解した。極薄銅層の厚みが1.5 μm未満である場合には、極薄銅層の厚みの30%の厚みを溶解する。

なお、サンプルが上記濃度20質量%の硝酸または上記濃度7質量%の塩酸に溶解しにくい場合には、硝酸と塩酸の混合液（硝酸濃度：20質量%、塩酸濃度：12質量%）にてサンプルを溶解した後、上述の方法によって、亜鉛およびその他の元素の付着量を測定することができる。

なお、「元素の付着量」とは、サンプル単位面積（1 dm²）当たりの当該元素の付着量（質量）のことを言う。

なお、Zn合金におけるZn比率は以下の式に基づいて算出した。

Zn比率（%）= Zn付着量（μg / dm²） / [Zn付着量（μg / dm²） + Zn以外の元素（Cuを除く）の付着量の合計（μg / dm²）] × 100

また、Zn合金であるか否かの判定が難しい場合には、XPS（エックス線光電子分光法）等の方法により深さ方向（極薄銅層の厚み方向）の各元素の濃度分析ができる装置を用いて、キャリア付銅箔の極薄銅層側表面から深さ方向の各元素の濃度分析を行い、同一の深さ位置においてZnとその他の元素が検出された場合には、Zn合金であると判定することができる。

【0111】

< 極薄銅層の厚みの測定 >

重量法による極薄銅層の厚みの測定

キャリア付銅箔の重量を測定した後、極薄銅層を引き剥がし、キャリアの重量を測定し、前者と後者との差を極薄銅層の重量と定義する。

- ・ 試料の大きさ：10 cm角シート（プレス機で打ち抜いた10 cm角シート）
- ・ 試料の採取：任意の3箇所

以下の式により各試料の重量法による極薄銅層の厚みを算出した。

重量法による極薄銅層の厚み（μm）= {（10 cm角シートのキャリア付銅箔の重量（g / 100 cm²）） - （前記10 cm角シートのキャリア付銅箔から極薄銅層を引き剥がした後の、キャリアの重量（g / 100 cm²））} / 銅の密度（8.96 g / cm³） × 0.01（100 cm² / cm²） × 10000 μm / cm

なお、試料の重量測定には、小数点以下4桁まで測定可能な精密天秤を使用した。そして、得られた重量の測定値をそのまま上記計算に使用した。

・ 3箇所の重量法による極薄銅層の厚みの算術平均値を、重量法による極薄銅層の厚みとした。

また、精密天秤にはアズワン株式会社 IBA-200を用い、プレス機は、野口プレス株式会社製HAP-12を用いた。

なお、極薄銅層の上に粗化处理層、表面処理層、クロメート処理層、シランカップリング処理層等の層を形成した場合には、当該粗化处理層、表面処理層、クロメート処理層、シランカップリング処理層等の層を形成した後に上記測定を行った。そのため、本願発明において「極薄銅層の厚み」は、極薄銅層の上に粗化处理層、表面処理層、クロメート処理層、シランカップリング処理層等の層を形成した場合には、極薄銅層の厚みと、粗化处理層、表面処理層、クロメート処理層、シランカップリング処理層等の層の厚みの合計の

厚みを意味する。

【0112】

<キャリア付銅箔の極薄銅層側の表面粗さRz、キャリアの極薄銅層を設ける側の表面の表面粗さRz、キャリアの極薄銅層を設ける側とは反対側の表面の表面粗さRzの評価>

所定の表面処理層を設けた後（クロメート処理層および/またはシランカップリング処理層を設けたキャリア付銅箔は、その後）のキャリア付銅箔の極薄銅層側表面の表面粗さRzを、JIS B0601-1994に準拠して、オリンパス社製レーザー顕微鏡OLS4000（LEXT OLS 4000）にて、測定した。Rzを任意に10箇所測定し、そのRzの10箇所の平均値をRzの値とした。また、同様にキャリアの極薄銅層を設ける側の表面の表面粗さRzおよびキャリアの極薄銅層を設ける側とは反対側の表面の表面粗さRzも測定した。

10

なお、上記Rzについては、極薄銅層及びキャリア表面の観察において評価長さ（基準長さ）257.9μm、カットオフ値ゼロの条件で、キャリアが圧延銅箔である場合は圧延方向と垂直な方向（TD）の測定で、または、キャリアが電解銅箔である場合は電解銅箔の製造装置における電解銅箔の進行方向と垂直な方向（TD）の測定で、それぞれ値を求めた。表面粗さRzの測定環境温度は23～25とした。

【0113】

<剥離強度の評価>

（1）極薄銅層側積層後の剥離強度（A）

作製したキャリア付銅箔の表面処理層側を絶縁基板上に貼り合わせて、真空中、圧力25kgf/cm²、220で2時間の条件下で加熱プレスした後、ロードセルにてキャリア側を引っ張り、90°剥離法（JIS C 6471 8.1）に準拠して測定した。

20

（2）キャリア側積層後、極薄銅層側めっきアップ後の剥離強度（B）

作製したキャリア付銅箔のキャリア側を絶縁基板上に貼り合わせて、表面処理層側の表目に極薄銅層の厚みと銅めっきの厚みとの合計厚みが18μmとなるように銅めっきを形成し、続いて、真空中、圧力25kgf/cm²、220で2時間の条件下で加熱プレスした後、ロードセルにて極薄銅層側を引っ張り、90°剥離法（JIS C 6471 8.1）に準拠して測定した。

（3）上記（1）及び（2）で測定した剥離強度の差の絶対値を算出した。

なお、表2の「剥離強度（A）」の欄および「剥離強度（B）」の欄の「x」はキャリア付銅箔からキャリアまたは極薄銅層が剥離できなかったことを意味する。

30

【0114】

<フクレの評価>

作製したキャリア付銅箔のキャリア側を絶縁基板上に貼り合わせて、真空中、圧力20kgf/cm²、220で2時間の条件下で加熱プレスした後、220の空气中で4時間保持し、常温まで冷却した。その後、光学顕微鏡で10cm四方の領域について5視野観察を行って極薄銅層側表面のフクレの個数を目視でカウントし、10cm四方の領域あたりのフクレ個数を、5視野で観察されたフクレ個数の合計値を算術平均することにより算出した。

フクレの評価基準は以下の通りである。

40

- x：10cm四方あたりのフクレ個数が2個以上
- ：10cm四方あたりのフクレ個数が1個以上より大きく2個未満
- ：10cm四方あたりのフクレ個数が0個より大きく1個未満
- ：10cm四方あたりのフクレ個数が0個

【0115】

<酸化変色の評価>

作製したキャリア付銅箔のキャリア側を絶縁基板上に貼り合わせて、20kgf/cm²、220で2時間の条件下で真空加熱プレスした後、極薄銅層表面を目視で確認し、酸化変色を評価した。評価基準は以下の通りである。

- x：酸化変色した部分があり、表面色調が不均一

50

：全体的に表面色調が茶色に変化

○：酸化変色していない

【0116】

<回路形成性の評価>

キャリア付銅箔（極薄銅層への表面処理を施されたキャリア付銅箔は、当該表面処理後のキャリア付銅箔）を極薄銅層側からビスマレイミドトリアジン樹脂基板に貼り合わせた後、キャリアを剥がし、極薄銅層の厚みが2 μmよりも厚い場合には露出した極薄銅層表面をエッチングして極薄銅層の厚みを2 μmとし、極薄銅層の厚みが2 μmよりも薄い場合には露出した極薄銅層表面に銅めっきを行って極薄銅層と銅めっきの合計厚みを2 μmとした。続いて、露出した極薄銅層表面（または露出した極薄銅層表面をエッチングして極薄銅層の厚みを2 μmとした極薄銅層表面、または、露出した極薄銅層表面に銅めっきを行って極薄銅層と銅めっきの合計厚みを2 μmとした極薄銅層表面）に29 μm幅のパターン銅めっき層をL/S = 29 μm / 11 μmとなるように形成し（極薄銅層とパターン銅めっき層との厚み合計18.0 μm）、続いて以下の条件で、パターン銅めっき層を回路上端幅20 μmの銅めっき層となるまでフラッシュエッチングを行った。続いて、図1に示すように、上面観察によって、平面視した際に銅めっき層の幅20 μmの回路上端から回路が伸びる方向と直角方向に伸びる銅および/または表面処理層の残渣で構成された裾引き部の、銅めっき層の回路上端から回路が伸びる方向と直角方向の最大長さL（μm）を測定し、裾引きが生じている各箇所を同様に測定し、最大長さが最大のものを採用した。観察は、SEMを用いて1000倍観察した後、100 μm × 100 μmの領域を3箇所観察した。

（エッチング条件）

- ・エッチング形式：スプレーエッチング
- ・スプレーノズル：フルコーン型
- ・スプレー圧：0.10 MPa
- ・エッチング液温：30
- ・エッチング液組成：

H₂O₂ 18 g / L

H₂SO₄ 92 g / L

Cu 8 g / L

添加剤 株式会社JCU製 FE-830IIW3C 適量

残部水

観察した最大裾引き長さLを用いて回路形成性の指標としてエッチングファクタ（EF）を以下の式を用いて計算した。

$$(EF) = 2 \times 18 / (L - 20)$$

エッチングファクタが6以上あれば回路断面形状が矩形と考えることができ、回路形成性が良好であると判断した。

試験条件及び試験結果を表1及び2に示す。

【0117】

10

20

30

【表 1】

	表面处理層 成分	表面处理条件				
		電解液 組成	電解液 pH	電解液温度	電流密度Dk	電解時間
				°C	A/dm ²	秒
実施例1	Zn	Zn: 20g/L	3	25	1	0.3
実施例2	Zn	Zn: 20g/L	3	25	1	0.5
実施例3	Zn	Zn: 20g/L	3	25	1	0.4
実施例4	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	2	0.4
実施例5	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	2	0.6
実施例6	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	2	0.8
実施例7	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	2	0.8
実施例8	Zn-Co-Ni	Zn: 22g/L Co: 1g/L Ni: 4g/L	2	40	4	0.9
実施例9	Zn	Zn: 20g/L	3	25	1	2.8
実施例10	Zn	Zn: 20g/L	3	25	1	3.0
実施例11	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	2	1
実施例12	Zn-Fe	Zn: 20g/L Fe: 5g/L	2	40	2	0.4
実施例13	Zn-Mo	Zn: 20g/L Mo: 5g/L	3	25	2	0.4
実施例14	Zn-Mn	Zn: 20g/L Mn: 5g/L	3	25	2	0.4
比較例1	なし	-	-	-	-	-
比較例2	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	0.5	0.5
比較例3	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	0.5	1.3
比較例4	Zn	Zn: 20g/L	3	25	1	0.25
比較例5	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	10	0.2
比較例6	Zn	Zn: 20g/L	3	25	1	3.2
比較例7	Zn	Zn: 20g/L	3	25	1	3.1
比較例8	Zn-Ni	Zn: 20g/L Ni: 5g/L	3	25	2	0.4
比較例9	Zn-Cu	Zn: 20g/L Cu: 2g/L	2	25	2	1
比較例10	Zn-Cu-Ni	Zn: 20g/L Cu: 2g/L Ni: 5g/L	2	40	4	1
比較例11	Zn-Co-Ni	Zn: 20g/L Co: 2g/L Ni: 5g/L	2	40	4	1

【 0 1 1 8 】

【 表 2 】

キャリア	キャリア厚み	キャリアの極薄銅層側とは反対側の表面の粗さRz	キャリアの極薄銅層側に用いためっき浴	極薄銅層厚み	表面処理層成分	Zn付着量 μg/dm ²	Zn比率 wt%	キャリア付銅箔の極薄銅層側表面のRz	極薄銅層側		(A)-(B)	フクレ	酸化変色	回路形成性(EF(-))
									粗さRz	剥離強度(A)				
実施例1	300	2.2	A	1	Zn	30	100	1.4	5	22	17	◎	○	12
実施例2	18	2.2	A	2	Zn	50	100	1.4	7	13	7	◎	○	12
実施例3	35	2.3	A	2	Zn	40	100	1.5	6	22	15	◎	○	12
実施例4	12	2.3	B	5	Zn-Ni	80	60	1.0	4	5	1	◎	○	13
実施例5	18	0.5	A	5	Zn-Ni	120	70	0.9	8	12	4	◎	○	9
実施例6	18	1.7	B	5	Zn-Ni	180	70	0.7	4	4	1	◎	○	12
実施例7	18	1.7	A	5	Zn-Ni	180	70	1.3	4	4	1	◎	○	11
実施例8	18	0.8	B	5	Zn-Co-Ni	280	52	0.8	28	28	0	◎	○	6
実施例9	18	0.8	B	5	Zn	280	100	0.8	28	28	0	◎	○	9
実施例10	18	2.3	A	2	Zn	300	100	1.5	30	30	0	◎	○	9
実施例11	18	2.4	A	2	Zn-Ni	240	80	1.6	22	14	7	◎	○	6
実施例12	18	2.4	A	2	Zn-Fe	120	90	1.6	12	10	2	◎	○	9
実施例13	12	2.3	B	5	Zn-Mo	80	60	1.0	5	6	1	◎	○	13
実施例14	12	2.3	B	5	Zn-Mn	80	60	1.0	5	6	1	◎	○	13
比較例1	18	0.7	B	5	なし	0	0	0.8	9	13	4	◎	x	9
比較例2	18	2.3	A	2	Zn-Ni	10	50	1.6	6	10	4	◎	x	4
比較例3	18	2.3	A	2	Zn-Ni	25	50	1.6	5	14	9	◎	x	4
比較例4	18	2.3	A	2	Zn-Ni	25	100	1.6	5	22	17	◎	x	12
比較例5	18	2.5	A	2	Zn-Ni	230	30	1.7	21	16	5	◎	○	3
比較例6	18	2.3	A	2	Zn	320	100	1.5	x	x	-	x	○	9
比較例7	18	2.3	A	2	Zn	310	100	1.5	x	x	-	x	○	9
比較例8	18	2.3	B	5	Zn-Ni	110	70	2.2	35	x	-	◎	x	5
比較例9	18	0.6	B	5	Zn-Cu	220	30	0.6	20	24	4	◎	○	3
比較例10	18	2.0	B	5	Zn-Cu-Ni	200	40	1.0	16	18	2	◎	○	3
比較例11	18	0.8	B	5	Zn-Co-Ni	280	50	0.8	28	28	0	◎	○	4

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

50

(評価結果)

実施例 1 ~ 14 では、剥離強度 (A) と剥離強度 (B) がともに $2 \sim 30 \text{ g f / cm}$ の範囲で剥離可能であり、かつ剥離強度 (A) と剥離強度 (B) の差が 20 g f / cm 以下であった。また、フクレの発生が抑制され、酸化変色も無く、回路形成性が良好であった。

比較例 1 では、表面処理層がないため、酸化変色が発生した。

比較例 2、3、4 では、それぞれ Zn 付着量が $10 \mu\text{g / dm}^2$ 、 $25 \mu\text{g / dm}^2$ 、 $25 \mu\text{g / dm}^2$ と少なく、酸化変色が発生した。また、比較例 2、3、5、9 ~ 11 は Zn 比率が 51 質量% 未満と低く、それぞれ回路形成性が不良であった。また、比較例 5 では、Zn 比率が 30 質量% と低く、回路形成性が不良であった。

比較例 6、7 では、それぞれ Zn 付着量が $320 \mu\text{g / dm}^2$ 、 $310 \mu\text{g / dm}^2$ と高いため、フクレが発生した。

比較例 8 では、粗化处理層を設けたため、酸化変色が発生した。

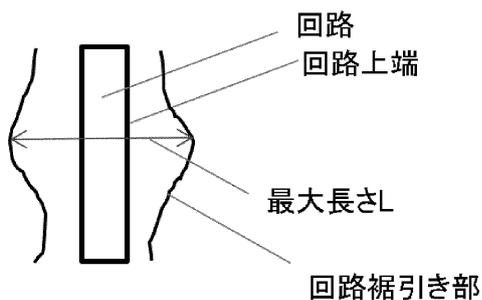
【要約】

【課題】極薄銅層側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、キャリアを剥離除去して使用する場合の剥離強度と、キャリア側の表面を絶縁基板に貼り合わせて加熱圧着した後、極薄銅層を剥離除去して使用する場合の剥離強度との差の絶対値が小さく、絶縁基板へ加熱圧着によって貼り合わせたときのフクレの発生が抑制され、極薄銅層表面の酸化変色が良好に抑制され、且つ、回路形成性が良好であるキャリア付銅箔を提供する。

【解決手段】キャリアと、中間層と、極薄銅層と、表面処理層とをこの順に備えたキャリア付銅箔であって、極薄銅層表面には粗化处理層が設けられておらず、表面処理層は Zn または Zn 合金からなり、且つ、表面処理層における Zn の付着量が $30 \sim 300 \mu\text{g / dm}^2$ であり、表面処理層が Zn 合金である場合には Zn 合金中の Zn 比率が 51 質量% 以上であるキャリア付銅箔。

【選択図】なし

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 古曳 倫也

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X金属株式会社日立事業所銅箔製造部内

審査官 久保田 葵

(56)参考文献 特開2014-198884(JP,A)
特開2008-182273(JP,A)
特開2009-099857(JP,A)
特開2008-140902(JP,A)
特開2013-030603(JP,A)
特開2015-010275(JP,A)
特開2013-213250(JP,A)
特開2014-133936(JP,A)
特開2009-149977(JP,A)
特開2005-344174(JP,A)
特開2001-226795(JP,A)
特開平5-235542(JP,A)
特開2005-48269(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
C25D 5/00 - 7/12
H05K 1/09、1/16