

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年1月21日(21.01.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/007755 A1

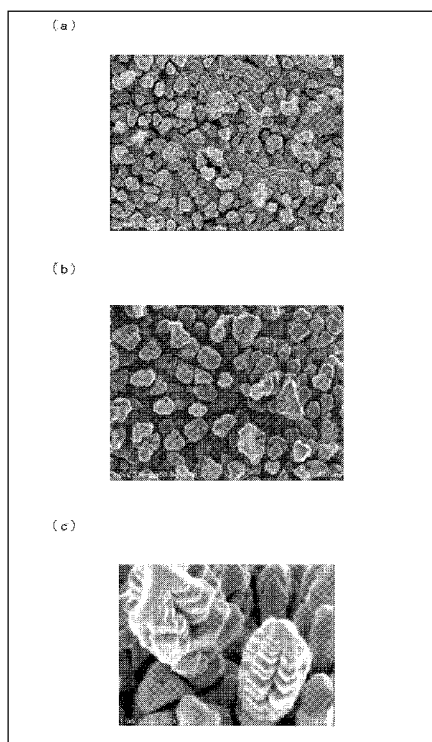
- (51) 国際特許分類:
C23C 18/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/003275
- (22) 国際出願日: 2009年7月13日(13.07.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-183795 2008年7月15日(15.07.2008) JP
特願 2008-305030 2008年11月28日(28.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ペイント株式会社(NIPPON PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5318511 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 印部俊雄 (INBE, Toshio). 宇都宮朗 (UTSUNOMIYA, Akira). 西田真也 (NISHIDA, Shinya).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: COPPER SURFACE PROCESSING AGENT, SURFACE PROCESSING METHOD, AND COPPER SURFACE FILM

(54) 発明の名称: 銅の表面処理剤および表面処理方法、並びに銅表面の皮膜

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a copper surface film that can be processed to a smooth surface without increasing the number of processing steps and without a roughening process such as etching of the copper surface, and in which the adhesion between the copper and an insulating material such as resin or the like can be maintained. Said film contains an alloy of copper and tin, the weight of the tin in the copper surface film is between 1 mg/m² and 2,000 mg/m², and within the composition in the outermost surface of the aforementioned film, the molar ratio of copper to tin is between 0.2 and 2.0.

(57) 要約: 処理工程を増加させることなく、銅の表面をエッチング等の粗化処理することなく平滑な状態に処理することができ、かつ銅と樹脂等の絶縁材との間の密着性を維持することができる銅表面の皮膜を提供する。銅とスズとの合金を含有し、銅表面の皮膜におけるスズの重量が1 mg/m²以上、2,000 mg/m²以下の範囲内であり、上記皮膜の最表面における組成のうちの、スズに対する銅のモル比が0.2以上、2.0以下の範囲内である。

WO 2010/007755 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

銅の表面処理剤および表面処理方法、並びに銅表面の皮膜

技術分野

[0001] 本発明は、銅の表面処理剤および表面処理方法、並びに、銅表面の皮膜、銅張り材料、多層配線基板および配線基板に関するものである。さらに詳しくは、銅の表面をエッチング等の粗化処理することなく平滑（フラット）な状態に処理することができる銅の表面処理剤および表面処理方法、並びに、上記表面処理方法により表面処理されてなる銅表面の皮膜、銅張り材料、多層配線基板および配線基板に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、一般的な多層配線基板（ビルドアップ配線基板）は、表面部に銅からなる導電層を有する内層基板が樹脂等の絶縁材を挟んで他の内層基板と積層プレスされることにより製造されている。上記導電層間は、孔壁が銅メッキされたスルーホールと呼ばれる貫通孔により、電氣的に接続されている。

[0003] ここで、上記多層配線基板の配線として上記内層基板の表面部に用いられている銅には、樹脂等の絶縁材との密着性が要求されている。それゆえ、上記内層基板の表面部に用いられている銅の表面と、樹脂等の絶縁材との密着性を向上させるために、銅の表面処理が行われるのが一般的である。

[0004] 銅の表面処理方法としては、例えば、銅の表面を塩化銅、硫酸・過酸化水素等でエッチングして銅の表面を粗化させ、銅の表面に凹凸形状の酸化皮膜を付ける方法等が挙げられる。この方法によれば、凹凸形状の酸化皮膜が樹脂等の絶縁材にくい込み、アンカー効果を生じて、銅と樹脂等の絶縁材との密着性が向上する。銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させるための他の方法として、粗化させた銅の表面を、スズ、シランカップリング剤等で処理する方法も開発されている（例えば、特許文献 1～3 参照）。

[0005] ここで、特許文献 1 1 には、粗化させた銅の表面をスズで処理し、合金化

スズを形成する方法、および該合金化スズを形成後にスズ皮膜を剥離し、銅スズ合金化皮膜を形成する方法が記載されているが、それらの方法を用いても、銅と樹脂等の絶縁材との密着が不十分である。

[0006] 近年の電子機器・電子部品の小型化、薄型化等に対応するために、多層配線基板を薄くすることが要求されている。さらに、近年の電子機器・電子部品の高周波化、高密度化等に対応するために、多層配線基板の配線の微細化（ファイン化）が要求されている。

[0007] また、上記多層配線基板の表面部に用いられている銅の表面が粗い場合には、該多層配線基板に表面電流が流れ、電氣的損失や信号の遅延が生じるという問題がある。

[0008] そこで、上記のエッチング等の粗化处理を用いる方法に代わる方法として、内層基板の表面部に用いられている銅の表面に、スズメッキ等によりスズ皮膜を形成する方法が示されている（例えば、特許文献4参照）。さらに、銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させるために、内層基板の表面部に用いられている銅の表面にスズメッキした後、硝酸、シランカップリング剤等で処理する方法が示されている（例えば、特許文献5～9参照）。さらに、pHを調整して銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させるために、スズ化合物と同時に酸および反応促進剤を添加する方法が示されている（例えば、特許文献5、10参照）。さらに、銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させるために、銅の表面に銅塩を添加することで、樹脂等の絶縁材との密着性の高い金属層を形成する方法が示されている（例えば、特許文献10参照）。さらに、銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させるために、スズによる処理後、シランによる処理を行い、水洗せず乾燥して、スズ皮膜の上にシラン皮膜をコーティングする方法が示されている（例えば、非特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平10-289838号公報（199

8年10月27日公開) 」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2000-340948号公報(2000年12月8日公開) 」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開平10-256736号公報(1998年9月25日公開) 」

特許文献4：日本国公開特許公報「特開平4-233793号公報(1992年8月21日公開) 」

特許文献5：日本国公開特許公報「特開2005-23301号公報(2005年1月27日公開) 」

特許文献6：日本国公開特許公報「特開平1-109796号公報(1989年4月26日公開) 」

特許文献7：日本国公開特許公報「特開平7-170064号公報(1995年7月4日公開) 」

特許文献8：日本国公開特許公報「特許第3135516号公報(特開平10-46359号公報、1998年2月17日公開) 」

特許文献9：日本国公開特許公報「特開2003-201585号公報(2003年7月18日公開) 」

特許文献10：日本国公開特許公報「特開2008-109111号公報(2008年5月8日公開) 」

特許文献11：日本国公開特許公報「特開2000-340948号公報(2000年12月8日公開) 」

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：Patrick Brooks, et al Atotech Deutschland 著 「プリント配線板／パッケージ基板の最新技術動向 めっき・表面処理プロセス技術編 次世代のICサブストレートに向けた革新的なノンエッチング・アドヒージョンプロモーター」 「電子材料」(工業調査会) 2007年 p.88-91

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、上記特許文献 1～3 に示される銅の表面処理方法では、いずれも性能、特に銅と樹脂等の絶縁材との密着性が不十分であるため、ほとんど実用化されていない。さらに、これらの方法では、粗化処理が銅を溶解するため銅幅が目減りし、これらの方法により表面処理された銅張り材料のファイン化が困難となり、かつ電気損失が大きくなる。さらに、これらの方法では、粗化処理後の経時変化に伴い酸化膜が成長するため不動態化が不十分となり、いずれも性能が劣化する。そのため、後処理としての防錆処理が一般的に行われている。
- [0012] また、上記特許文献 4 に示される銅の表面処理方法では、銅の表面をエッチング等の粗化処理する方法と比較して、銅と樹脂等の絶縁材との密着性が十分ではないという問題点を有している。
- [0013] また、上記特許文献 5～9 に示される銅の表面処理方法では、銅の表面にスズメッキした後、硝酸、シランカップリング剤等で処理するので、処理工程が増加する。さらに、これらの方法でも、銅の表面をエッチング等の粗化処理する方法と比較して、銅と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持できないという問題点がある。
- [0014] また、上記特許文献 5, 10 に示される銅の表面処理方法では、銅の表面にスズ化合物と同時に酸および反応促進剤を添加しているが、スズ化合物と酸 (pH) と反応促進剤とのバランスを考慮しておらず、銅の表面をエッチング等の粗化処理する方法と比較して、銅と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持できないという問題点がある。
- [0015] また、上記特許文献 10 に示される銅の表面処理方法では、十分な密着性を維持できないという問題点があるのに加え、銅表面への金属層の均一付着が難しく、さらに銅以外の部分にもコーティングされるため、実装時にメッキ性、電気導電性などの障害が懸念されるという問題点がある。
- [0016] また、上記特許文献 11 に示される銅の表面処理方法では、銅の表面をエッチングにて粗化した後にスズ化合物を添加しているが、従来のスズ皮膜形

成では粗化表面が埋まるなどして形状効果が期待できないとの理由により、銅と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持できないという問題点がある。

[0017] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、処理工程を増加させることなく、銅の表面をエッチング等の粗化处理することなく平滑な状態に処理することができ、かつ銅と樹脂等の絶縁材との間の密着性を維持することができる銅の表面処理剤および表面処理方法、並びに銅表面の皮膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、銅の表面処理に用いられる表面処理剤および表面処理方法、並びに銅表面の皮膜において、上記表面処理剤にスズ化合物と錯化剤（キレート剤）とpH調整剤とを含め、それらの濃度のバランスを制御することで、銅表面に存在する結晶の物性を変え、銅の表面に竹の子状の突起を有するCu-Sn合金皮膜（凹凸超マイクロ粗化皮膜）を形成し、その結果、表面積が飛躍的に向上し、銅と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができることを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。つまり、本発明者は、錯化剤により銅の電位を下げて銅を反応しやすい物質にして、銅の溶解速度を制御し、かつpH調整剤により銅の溶解を促進させることで、銅リッチのスズ皮膜を形成することができ、その結果、析出皮膜の結晶性質を変え、皮膜形状を自在に設計制御できることを独自に見出した。さらに、本発明者は、スズ化合物の濃度が低い場合には、銅表面へのスズの析出が銅の溶解に追いつかず、溶解された銅がスズと共析し、銅リッチのスズ皮膜が形成しやすいことも独自に見出した。ここで、通常のスズ処理はパーセントオーダーの濃度の処理液で処理されおり、スズが皮膜化に用いられる以外に排水中に残存して廃棄されることも多いということが一般的であるが、本発明では大幅な性能向上のみならず、排水負荷を飛躍的に減少させるため、環境対応としても大変優れている。

[0019] 即ち、本発明の銅表面の皮膜は、上記課題を解決するために、銅とスズとの合金を含有し、銅表面の皮膜におけるスズの重量が 1 mg/m^2 以上、2、

000 mg/m²以下の範囲内であり、上記皮膜の最表面における組成のうちの、スズに対する銅のモル比が0.2以上、2.0以下の範囲内であることを特徴としている。また、本発明の銅表面の皮膜は、銅表面の皮膜におけるスズの重量が20 mg/m²以上、2,000 mg/m²以下の範囲内であることが好ましい。

[0020] 上記の発明によれば、本発明の銅表面の皮膜は、銅とスズとの合金を含有し、銅表面の皮膜におけるスズの重量が1 mg/m²以上、2,000 mg/m²以下の範囲内であり、かつ銅表面の上記皮膜の最表面におけるスズに対する銅のモル比が0.2以上、2.0以下の範囲内であるので、該合金が銅の表面に生じる空隙および微細孔を埋めて、竹の子状の突起を有する皮膜（凹凸超マイクロ粗化皮膜）となる。それは、錯化剤および酸により銅の溶出量を増やし、スズの析出時に銅を共析出させることで、銅リッチのスズ皮膜を形成するためであると考えられる。Cu-Snの2元平衡状態図より、Cu-Sn合金にはCu₆Sn₅とCu₃Snとの単一層が存在する。通常のスズ処理では、Snの単一層を中心とした皮膜が形成し、スズ皮膜は層状に成長するため、表面形状は大きく変化しない。しかし、本発明におけるCu-Sn合金の主成分であるCu₆Sn₅は六方晶系の結晶であるから、結晶性が高く、成長過程において隣り合う結晶がぶつかれば、縦方向に成長しようとし、竹の子状の突起を有する皮膜（凹凸超マイクロ粗化皮膜）ができると考えられる。また、竹の子状の突起を有する皮膜の凹凸の大きさは、現行のエッチングによる凹凸の大きさの約1/10であるため、高周波での表皮効果による電気損失の影響を受けないと考えられる。また、現行技術であるエッチングによる凹凸制御に対し、本発明による凹凸制御は、結晶皮膜による1/10以下の凹凸超マイクロ粗化皮膜の形成であるので、表面積も飛躍的に向上するばかりか、配線の目減りをほとんどなくすため、密着性を維持向上させながら銅線のファイン化に大きく貢献できる技術であると考えられる。なお、本発明の銅表面の皮膜は、上記皮膜におけるスズの重量を1 mg/m²以上、2,000 mg/m²以下の範囲内とし、かつ上記皮膜の最表面におけるス

ズに対する銅のモル比を0.2以上、2.0以下の範囲内とすることにより、銅とスズとを効率的に合金化させることができる。また、皮膜重量を前記範囲内に制御することで、良好な密着性を付与することができる。さらに、本発明の銅表面の皮膜は、銅とスズとの合金を含有し、該皮膜中におけるスズ皮膜が樹脂等の絶縁材との密着性に優れているので、銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させることができる。また、本発明における銅表面の皮膜は、高周波対応およびファイン化対応が可能であり、環境にも優しい技術である。

[0021] ここで、上記特許文献10には、「樹脂と、銅又は銅合金層とを接着するための、銅又は銅合金からなる対樹脂接着層であって、前記対樹脂接着層は、多数の銅又は銅合金の粒子が集まり且つ粒子間に空隙が存在し、表面においては複数の微細孔が存在したサンゴ状構造の金属層で形成されている」という技術が示されている。これに対して、本発明の銅表面の皮膜は、空隙および微細孔が存在しない竹の子状の突起を有する皮膜（凹凸超マイクロ粗化皮膜）である。本発明における銅表面の皮膜の形状と上記特許文献10に示されている対樹脂接着層の形状とが異なるのは、皮膜（対樹脂接着層）表面の組成が異なっているからであると考えられる。その結果、本発明における銅表面の皮膜と上記特許文献10に示されている対樹脂接着層とは、樹脂等の絶縁材との密着性等の効果も異なると考えられる。要するに、本発明における銅表面の皮膜と上記特許文献10に示されている対樹脂接着層とは、技術的思想が相違していると考えられる。

[0022] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記銅表面の皮膜を形成し、スズ化合物と、錯化剤と、pH調整剤とを含有し、表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が20ppm以上、8,000ppm以下の範囲内であり、表面処理剤全体に対する上記錯化剤の濃度が10,000ppm以上、300,000ppm以下の範囲内であり、表面処理剤全体に対する上記pH調整剤の濃度が100ppm以上、300,000ppm以下の範囲内であるものである。

[0023] また、本発明の銅の表面処理剤は、下記（a）～（f）のいずれか1つの条件を満たしていることが好ましい。

（a）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppm以下であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が300ppm以上である。

（b）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppmよりも高く、1,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が3,000ppm以上である。

（c）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が1,000ppmよりも高く、2,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が20,000ppm以上である。

（d）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppm以下であり、上記錯化剤の濃度が60,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が200ppm以上である。

（e）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppmよりも高く、1,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が60,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が500ppm以上である。

（f）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が1,000ppmよりも高く、2,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が60,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が5,000ppm以上である。

[0024] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、錯化剤を含有しているので、銅の溶解速度を制御することができる。具体的には、上記銅の表面処理剤を溶液で用いた場合に、上記錯化剤が銅と錯体を形成して銅の表面の電位が低くなるため、銅が反応しやすくなり、スズ化合物と反応する。これにより、ス

ズ化合物中のスズが析出する。その結果、銅とスズとの置換メッキ反応が進行する。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、錯化剤を含有しているので、上記表面処理剤の溶液では、上記錯化剤が溶解した銅のキレートを形成することにより、銅とスズとの合金を含有する皮膜の均一性を向上させている可能性がある。また、本発明の銅の表面処理剤は、pH調整剤を含有しているので、上記表面処理剤の溶液中のpHを調整することで錯化剤の働きを助長し、銅の溶解を促進させることができる。具体的には、上記表面処理剤の溶液中におけるpHの値が小さいほど錯化剤の働きが活性化され、銅の溶解量が増加する。pH調整剤の濃度が下限を下回ると、錯化剤の働きが十分には活性化されないおそれがある。pH調整剤の濃度が上限を超えると、銅の溶解量が過剰となって皮膜中のスズに対する銅の比率が増加し、皮膜の密着性が不十分となるおそれがある。さらには、本発明の銅の表面処理剤は、含有しているスズ化合物などの濃度が低いので、使用後の環境負荷が小さい。

[0025] それゆえ、本発明の銅の表面処理剤は、スズ化合物と錯化剤とpH調整剤とを含有し、それらの濃度のバランスを調整することで、スズおよび銅を含有する皮膜（結晶）を形成することができる。その結果、本発明の銅の表面処理剤は、銅表面の組成を変えることができる。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、スズ化合物の濃度が低いほど、銅表面へのスズの析出が銅の溶解に追いつかず、溶解された銅によりスズおよび銅を含有する皮膜を形成しやすい。

[0026] また、本発明の銅の表面処理剤は、さらに金属化合物を含有することが好ましい。

[0027] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、金属イオンの緩衝作用により、銅の表面に銅とスズとの合金を含有する皮膜を均一・安定に形成することができると考えられる。

[0028] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記金属化合物が銅化合物であり、上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比が0.2以上、2.0以下の範囲内であることが好ましい。また、本発明の銅の表面処理剤は、上

記金属化合物が、さらに銀またはパラジウムを含有することが好ましい。

[0029] また、本発明の銅の表面処理剤は、下記 (g) ~ (i) のいずれか1つの条件を満たしていることが好ましい。

(g) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppmよりも高く、2,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、銅化合物の濃度が100ppmよりも高く、4,000ppm以下の範囲内であり、かつ上記pH調整剤の濃度が300ppm以上である。

(h) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が2,000ppmよりも高く、5,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、上記銅化合物の濃度が400ppmよりも高く、10,000ppm以下の範囲内であり、かつ上記pH調整剤の濃度が1,000ppm以上である。

(i) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が5,000ppmよりも高く、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、上記銅化合物の濃度が1,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が2,000ppm以上である。

[0030] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、銅化合物を含有しているので、銅イオンを生じる。その結果、銅イオンとスズ化合物との反応が進行する。

[0031] それゆえ、本発明の銅の表面処理剤は、スズ化合物と錯化剤と銅化合物とpH調整剤とを含有し、それらの濃度のバランスを調整することで、銅とスズとの合金を含有する皮膜（結晶）を形成することができる。その結果、本発明の銅の表面処理剤は、銅表面の組成を変えることができる。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、銅化合物を含有しているので、pH調整剤の含有量が少なくても、即ち銅表面からの銅の溶解量が少なくても、銅とスズとの合金を含有する皮膜を形成することができる。

[0032] また、本発明の銅の表面処理剤は、下記 (j) または (k) の条件を満たしていることが好ましい。

(j) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が2,000ppm以上、5,000ppm未満の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が20,000ppm以上、40,000ppm未満の範囲内であり、上記銅化合物の濃度が400ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が50,000ppm以上である。

(k) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が5,000ppm以上であり、上記錯化剤の濃度が20,000ppm以上、40,000ppm未満の範囲内であり、上記銅化合物の濃度が1,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が50,000ppm以上である。

[0033] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、pH調整剤の濃度を高くすることに伴い、錯化剤の濃度を低くすることができる。その結果、銅の溶解性がよくなり、銅の表面にスズおよび銅を含有する皮膜を形成する反応を促進させることができる。

[0034] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記錯化剤として、少なくともチオ尿素もしくはその誘導体を含有することが好ましい。

[0035] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、チオ尿素もしくはその誘導体を含有しているので、チオ尿素もしくはその誘導体が主に錯化剤として働き、銅との錯体を形成して銅表面の電位を下げて還元性を向上させる。さらに、チオ尿素もしくはその誘導体は副次的に還元剤としても働き、銅の表面に、銅とスズとの合金を含有する皮膜を形成する反応を促進させることができる。

[0036] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記pH調整剤として、少なくとも硫酸、硝酸、塩酸、メタンスルホン酸もしくはリン酸を含有することが好ましい。

[0037] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、強酸を含有することになり、銅の溶解を促進させやすくなる。

[0038] また、本発明の銅の表面処理剤は、さらにアミノ基、エポキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、リン酸基、イミノ基および

シラノール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する水溶性高分子または水分散性高分子を含有することが好ましい。

- [0039] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、上記官能基を有する水溶性高分子または水分散性高分子が、銅表面に析出したスズと架橋構造を形成し、該スズに抱き込まれる。その結果、本発明の銅の表面処理剤は、上記官能基が樹脂等の絶縁材と水素結合または共有結合を行い、銅と樹脂等の絶縁材との密着性をより一層向上させることができる。
- [0040] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記水溶性高分子または水分散性高分子の分子量が2,000以上であることが好ましい。
- [0041] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、銅と樹脂等の絶縁材との密着性をより効率的に向上させることができる。
- [0042] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記水溶性高分子がシランカップリング剤であることが好ましい。また、本発明の銅の表面処理剤は、上記シランカップリング剤が3量体以上のシランカップリング剤縮合体を含んでいることが好ましい。
- [0043] また、銅と絶縁材との両方に密着性が良好なメルカプトシラン含有シランカップリング剤縮合体を含んでいることが好ましい。
- [0044] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、銅の表面にシラン化合物を析出（付着）させることができる。それゆえ、樹脂等の絶縁材との密着官能基を有するシラン化合物の作用により、本発明の銅の表面処理剤は、銅と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を付与することができる。
- [0045] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記水溶性高分子として、少なくともポリアクリル酸、またはその誘導体を含有することが好ましい。
- [0046] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、銅と樹脂等の絶縁材との密着性をより一層向上させることができる。
- [0047] また、本発明の銅の表面処理剤は、さらにフッ素化合物を含有してもよい。
- [0048] これにより、本発明の銅の表面処理剤を溶液で用いた場合に、フッ素化合

物から遊離したフッ素がスズイオンを安定化する。その安定化のメカニズムは明らかではないが、可能性としては、スズイオンと遊離フッ素とが錯体を形成することにより、濁りの少ない安定な溶液になると考えられる。さらに、本発明の銅の表面処理剤を含む溶液は濁りの少ない安定な溶液となるので、銅の表面に、銅とスズとの合金を含有する皮膜を均一に形成することができ、銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させることができる。

[0049] また、本発明の銅の表面処理剤は、さらに還元剤を含有することが好ましい。

[0050] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、銅の表面に、銅とスズとの合金を含有する皮膜を形成する反応を促進させることができる。

[0051] また、本発明の銅の表面処理剤は、さらに防錆剤を含有することが好ましい。

[0052] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させるとともに、表面処理後に銅を長期間保存しても、銅の性能を変化させ難くすることができる。

[0053] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記防錆剤がテトラゾール、トリアゾール、イミダゾールおよびチオールからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることが好ましい。

[0054] これにより、本発明の銅の表面処理剤は、表面処理後に銅を長期間保存しても、銅の性能をより一層変化させ難くすることができる。

[0055] また、本発明の銅の表面処理方法は、銅の表面に上記銅の表面処理剤を接触させることが好ましい。

[0056] これにより、本発明の銅の表面処理方法は、銅の表面にスズメッキした後に硝酸、シランカップリング剤等で処理する表面処理方法と比較して、処理工程を一工程減らすことができる。また、本発明の銅の表面処理方法は、銅の表面をエッチング等の粗化处理しなくとも十分な密着性を担保できるため、銅の表面を平滑な状態に処理することができる。その結果、本発明の銅の表面処理方法は、多層配線基板の小型化、薄型化、高周波化、高密度化等に

対応するのに適している。

- [0057] 従来公知のシランカップリング剤を利用した密着性の向上は、スズ処理後、シランカップリング剤を塗布して水洗せずに乾燥させ、シロキサン結合によるシラン皮膜を形成するメカニズムである。しかし、配線板等のような構造物は、塗布液が均一に皮膜化することが難しく、また、銅以外のレジスト部にもシラン皮膜がコーティングされるため、実装時に電気導電性、金などのメッキ性に悪影響を及ぼすおそれがある。本発明は、銅のみに反応皮膜を析出させ、その後に水洗するため、上記のような悪影響がない。
- [0058] また、本発明の銅の表面処理方法は、銅の表面に酸洗処理、粗化処理（凹凸処理）、防錆処理、酸化処理、表面調整処理および脱脂処理からなる群より選ばれる少なくとも一種の前処理をした後に、上記表面処理剤を接触させることが好ましい。
- [0059] これにより、本発明の銅の表面処理方法は、酸洗処理、脱脂処理により銅表面の汚れ、酸化物等を除去することができ、粗化処理、防錆処理、酸化処理、表面調整処理により銅表面での化成性向上、銅の性能向上等を図ることができる。
- [0060] また、本発明の銅の表面処理方法は、銅の表面に上記表面処理剤を接触させた後に、防錆剤、後処理剤またはpH調整剤を接触させることが好ましい。
- [0061] 本発明の銅の表面処理方法は、銅の表面に上記表面処理剤を接触させた後に防錆剤を接触させることにより、表面処理後に銅を長期間保存しても、銅の性能をより一層変化させ難くすることができる。本発明の銅の表面処理方法は、銅の表面に上記表面処理剤を接触させた後に後処理剤、pH調整剤を接触させることにより、銅と樹脂等の絶縁材との密着性をより一層向上させることができる。
- [0062] 本発明の銅表面の皮膜は、上記銅の表面処理方法により形成され、スズおよび銅を含有することが好ましい。
- [0063] これにより、本発明の銅表面の皮膜は、銅とスズとの合金を含有する。そ

の結果、上述したように、本発明の銅表面の皮膜は、竹の子状の突起を有する皮膜（凹凸超マイクロ粗化皮膜）となり、銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させることができる。

[0064] 本発明の銅表面の皮膜は、銅表面 $1 \mu\text{m}^2$ 当たり、銅とスズとを含有する結晶を1個以上含んでおり、上記結晶の平均結晶径が 50nm 以上、 1000nm 以下の範囲内であることが好ましい。なお、平均結晶径は、X線小核散乱法による測定で求めた結晶径から算出することができる。

[0065] これにより、本発明の銅表面の皮膜は、銅とスズとを含有する合金を結晶化させ、さらに平均結晶径が 50nm 以上、 1000nm 以下の範囲内である結晶を1個以上含むことで、より確実に竹の子状の突起を有する皮膜（凹凸超マイクロ粗化皮膜）となる。その結果、本発明の銅表面の皮膜は、銅と樹脂等の絶縁材との密着性をより確実に向上させることができる。

[0066] 本発明の銅表面の皮膜は、厚さが $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $2 \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましい。

[0067] これにより、本発明の銅表面の皮膜は、より確実にマイクロレベルの凹凸を形成することができる。その結果、本発明の銅表面の皮膜は、銅と樹脂等の絶縁材との密着性をより確実に向上させることができる。

[0068] また、本発明の銅張り材料は、上記銅表面の皮膜を含んでいることが好ましい。さらに、本発明の多層配線基板は、上記銅張り材料を備えていることが好ましい。さらに、本発明の配線基板は、最外層に上記銅張り材料を備えていることが好ましい。

[0069] これにより、本発明の銅張り材料、多層配線基板および配線基板は、従来の銅の表面処理方法により表面処理された銅張り材料、多層配線基板および配線基板と比較して、銅と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することが可能となる。

発明の効果

[0070] 本発明の銅表面の皮膜は、以上のように、銅とスズとの合金を含有し、銅表面の皮膜におけるスズの重量が $1 \text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $2,000 \text{mg}/\text{m}^2$ 以

下の範囲内であり、上記皮膜の最表面における組成のうちの、スズに対する銅のモル比が0.2以上、2.0以下の範囲内であるものである。

[0071] それゆえ、本発明の銅表面の皮膜は、処理工程を増加させることなく、銅の表面をエッチング等の粗化处理することなく平滑な状態に処理することができ、かつ銅と樹脂等の絶縁材との間の密着性を維持することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0072] [図1]本発明における銅の表面処理方法により表面処理された銅のSEM外観を示す図である。

[図2]従来の銅の表面処理方法により表面処理された銅のSEM外観を示す図である。

[図3]従来の銅の表面処理方法により表面処理された銅のSEM外観を示す図である。

[図4]本発明における銅の表面処理方法により表面処理された銅のSEM外観を示す図である。

[図5]従来の銅の表面処理方法により表面処理された銅のSEM外観を示す図である。

発明を実施するための形態

[0073] 以下、本発明について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更して実施し得るものである。具体的には、本発明は下記の実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書等において、便宜上、「重量ppm」を単に「ppm」、「重量%」を単に「%」と記載する。

[0074] (I) 本発明における銅の表面処理剤で表面処理される物質等

本発明における銅の表面処理剤で表面処理される物質は、銅を50%以上

含有するものであれば特に限定されない。つまり、銅を50%以上含有していれば、銅以外の物質が含まれていても本発明に含まれる。例えば、銅単体、銅を含む銅合金材、クロメート等の表面処理された銅、メッキされた銅などが挙げられる。

[0075] 本発明における銅として、具体的には電子基板、リードフレーム等の電子部品、装飾品、建材等に使用される箔（電解銅箔、圧延銅箔）、めっき膜（無電解銅めっき膜、電解銅めっき膜）、線、棒、管、板など、種々の用途の銅を挙げることができる。上記銅は、黄銅、青銅、白銅、ヒ素銅、ケイ素銅、チタン銅、クロム銅等、その目的に応じて他の元素を含有したものであってもよい。また、近年の高周波の電気信号が流れる銅配線の場合には、銅の表面は平均粗さが0.1 μm 以下の平滑面であることが好ましい。

[0076] 本発明において、銅と密着する樹脂等の絶縁材は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、シアネートエステル等の熱硬化性樹脂などを挙げることができる。これらの樹脂は官能基によって変性されていてもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、その他の繊維等で強化されていてもよい。

[0077] (I I) 本発明における銅の表面処理剤に用いられる材料等

本発明の銅の表面処理剤は、スズ化合物と、錯化剤と、pH調整剤とを含有するものである。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、還元剤を含有することが好ましい。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、アミノ基、エポキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、リン酸基、イミノ基およびシラノール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する水溶性高分子または水分散性高分子を含有することが好ましい。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、フッ素化合物を含有していてもよい。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、防錆剤を含有することが好ましい。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、金属化合物を含有することが好ましい。また、本発明の銅の表面処理剤は、必要に応じて、添加剤を含有していてもよい。

[0078] また、本発明の銅の表面処理剤は、該表面処理剤の特性を阻害しない限り、上記物質以外の物質（以下、「他の物質」という）を含んでいてもよい。他の物質を含める方法としては、特に限定されるものではない。

[0079] <スズ化合物>

本発明の銅の表面処理剤は、スズ化合物を含有するものである。スズ化合物としては、後述する溶媒に対して可溶性のものであれば特に限定されないが、その溶解性から酸との塩類が好ましい。例えば、硫酸第一スズ、硫酸第二スズ、ホウフッ化第一スズ、フッ化第一スズ、フッ化第二スズ、硝酸第一スズ、硝酸第二スズ、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ギ酸第一スズ、ギ酸第二スズ、酢酸第一スズ、酢酸第二スズ等の第一スズ塩や第二スズ塩などが挙げられる。その中でも、スズを含有する皮膜の形成速度が速いという理由から第一スズ塩が好ましく、後述する溶媒との溶液中での安定性が高く、均一なスズを含有する皮膜を形成することができるという理由から、第一スズ塩が好ましい。さらに、銅のエッチングに悪影響を及ぼさないという理由から硫酸第一スズが特に好ましい。

[0080] 上記表面処理剤全体（表面処理剤の溶液全体）に対する上記スズ化合物の濃度は、好ましくは10ppm以上、より好ましくは25ppm以上、特に好ましくは100ppm以上である。上記表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が10ppm未満であると、銅および樹脂等の絶縁材との密着性が低下するおそれがあり、好ましくない。なお、上記スズ化合物の濃度の上限については下記で詳述するが、浴の安定性、経済性、および使用後における表面処理液の排水処理の観点から決定され、70%を超えないことが好ましい。

[0081] <pH調整剤>

本発明の銅の表面処理剤は、pH調整剤を含有するものである。pH調整剤としては、後述する溶媒に対して可溶性のものであれば特に限定されない。酸のpH調整剤としては、無機酸および有機酸から選択される少なくとも1種の酸を使用することができる。本発明で使用することができる酸として

は、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウフッ化水素酸、リン酸などの無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸等のカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等のアルカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸等の芳香族スルホン酸などの有機酸；が挙げられる。その中でも、pHを5以下に調整することができるとの理由から、硫酸、硝酸、塩酸、メタンスルホン酸、リン酸等の強酸が好ましい。なお、上記pH調整剤の濃度の下限については後述する。また、pH1以下では、遊離酸として滴定による測定をするほうが正確な濃度を制御できる点で望ましい。

[0082] 表面処理剤全体に対する遊離酸の濃度は、次のようにして評価することができる。調製した表面処理剤から10mlをサンプリングし、ブロモフェノールブルー（試薬）を3滴滴下し、さらに1/10NのNaOH（試薬）を滴下して、上記表面処理剤の溶液が青色に変色したときの上記NaOHの量により遊離酸の濃度を評価する。

[0083] 上記表面処理剤全体（表面処理剤の溶液全体）に対する上記遊離酸の濃度は、好ましくは2ml以上250ml以下、より好ましくは3ml以上100ml以下、特に好ましくは5ml以上30ml以下の範囲内である。

[0084] pH調整剤の濃度の上限は、浴の安定性、経済性、および使用後における表面処理液の排水処理の観点から決定されるが、70%を超えないことが好ましい。

[0085] <錯化剤>

本発明の銅の表面処理剤は、錯化剤を含有するものである。ここで、本明細書でいう錯化剤とは、銅に配位してキレートを形成し、銅表面の電位を下げ還元しやすいような状態にし、スズ表面に樹脂等の絶縁材密着層を形成しやすくするものを意味する。錯化剤としては、例えば、チオ尿素、エチレンチオウレア、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素等のチオ尿素誘導体、チオ硫酸、シアン類などが挙げられる。その中でも、上記表面処理剤を溶液で用いた場合に、より一層濁りの少ない安定な溶液とすることができ、かつ銅

との錯体を形成しやすく、銅の表面の電位を低くするためより一層スズおよび銅を含有する皮膜を形成しやすくするという理由から少なくともチオ尿素を含有することが好ましい。なお、錯化剤には、副次的に後述する還元剤としても働くものもある。その中で、チオ尿素は、副次的に後述する還元剤としても働くものである。

[0086] 上記表面処理剤全体（表面処理剤の溶液全体）に対する上記錯化剤の濃度は、好ましくは500,000ppm以下、より好ましくは300,000ppm以下、さらに好ましくは150,000ppm以下、特に好ましくは100,000ppm以下の範囲内である。上記表面処理剤全体に対する上記錯化剤の濃度が500,000ppmを超えると、銅の溶解性が悪くなり、銅の表面にスズおよび銅を含有する皮膜を形成する反応を阻害するおそれがあり、好ましくない。なお、上記錯化剤の濃度の下限については後述する。

[0087] <還元剤>

本発明の銅の表面処理剤は、還元剤を含有していることが好ましい。還元剤としては、例えば、チオ尿素、ジエチルチオ尿素、水素化ホウ素カリウム、ジメチルアミノボラン、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、ホルムアルデヒド等が挙げられる。その中でも、スズ化合物に電子を付加して、スズ単体、酸化スズ等からなるスズを含有する皮膜を形成しやすいという理由から少なくともチオ尿素を含有することが好ましい。

[0088] 上記表面処理剤全体（表面処理剤の溶液全体）に対する上記還元剤の濃度は、好ましくは100ppm以上500,000ppm以下、より好ましくは1,000ppm以上300,000ppm以下、特に好ましくは10,000ppm以上150,000ppm以下の範囲内である。上記表面処理剤全体に対する上記還元剤の濃度が100ppm未満であると、スズおよび銅を含有する皮膜を形成しないおそれがあり、好ましくない。一方、500,000ppmを超えると、スズが溶解し難くなるとの理由から銅の表面にスズおよび銅を含有する皮膜を形成し難くなるおそれがあり、好ましくない

。

[0089] <水溶性高分子または水分散性高分子>

本発明の銅の表面処理剤は、アミノ基、エポキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、リン酸基、イミノ基およびシラノール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する水溶性高分子または水分散性高分子を含有していることが好ましい。上記水溶性高分子または水分散性高分子の分子量は、2,000以上、500,000以下であることが好ましく、20,000以上であることがより好ましい。水溶性高分子または水分散性高分子の分子量が2,000未満であると銅表面に析出したスズとの架橋構造が不十分となるおそれがある。水溶性高分子または水分散性高分子の分子量が500,000を超えると、結晶形成を阻害するおそれがある。なお、本明細書等において、水溶性高分子または水分散性高分子の分子量とは重量平均分子量を意味する。重量平均分子量の測定は、ポリスチレンを標準とするゲル・パーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって求めることができる。水溶性高分子または水分散性高分子としては、例えば、アミノシラン縮合体、メルカプトシラン縮合体、エポキシシラン縮合体、ポリアクリル酸、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミン樹脂等が挙げられる。その中でも、皮膜結晶物性を阻害し難く、水溶液安定性に優れているという理由から少なくともポリアクリル酸もしくはその誘導体を含有することが好ましい。また、銅とエポキシ樹脂等の絶縁材との密着性を極めて向上させるという理由から少なくともメルカプトシランもしくはその誘導体を含有することが好ましい。

[0090] 上記表面処理剤全体（表面処理剤の溶液全体）に対する上記水溶性高分子または水分散性高分子の濃度は、好ましくは10ppm以上100,000ppm以下、より好ましくは20ppm以上10,000ppm以下、特に好ましくは50ppm以上2,000ppm以下の範囲内である。上記表面処理剤全体に対する上記水溶性高分子または水分散性高分子の濃度が10ppm未満であると、銅表面に析出しないおそれがあり、好ましくない。一方

、100,000 ppmを超えると、結晶形成を阻害するおそれがあり、好ましくない。

[0091] <防錆剤>

本発明の銅の表面処理剤は、防錆剤を含有していることが好ましい。防錆剤としては、例えば、アミノテトラゾール、メチルメルカプトテトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノメルカプトトリアゾール、イミダゾール、メチルイミダゾール、トリアジンチオール、トリメルカプトトリアジン若しくはこれらの塩、またはこれらの類似化合物；メルカプトシラン；チオグリコール酸；チオグリセロール；グアニルチオ尿素；チオ尿素類；等が挙げられる。その中でも、銅表面での防錆機能と化成性との両立という理由から、テトラゾール、トリアゾール、イミダゾール、チオール類の防錆剤が好ましい。

[0092] <金属化合物>

本発明の銅の表面処理剤は、金属化合物を含有していることが好ましい。これにより、本発明の銅の表面処理剤は、金属イオンの緩衝作用により、銅の表面に銅とスズとの合金を含有する皮膜を均一・安定に形成することができると考えられる。金属化合物としては、金属塩等が挙げられる。また、金属化合物としては、例えば、アルミニウム化合物、ジルコニル化合物、チタニウム化合物、カルシウム化合物、ナトリウム化合物、マグネシウム化合物、ストロンチウム化合物、マンガン化合物、バナジウム化合物、イットリウム化合物、ニオブ化合物、亜鉛化合物、インジウム化合物、銀化合物、鉄化合物、パラジウム化合物、コバルト化合物、銅化合物等が挙げられる。その中でも、スズと共析出しやすいと考えられ、より緻密なスズ膜を与えるという理由から銀化合物、パラジウム化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物、銅化合物が好ましい。さらにその中でも、スズとの合金を形成することができるという理由から銅化合物が特に好ましい。これらの金属化合物は、単独または複数を組み合わせて使用することができる。複数を組み合わせる場合は、銅と銀、または銅とパラジウム、を組み合わせて用いることが好ましい。

[0093] 上記表面処理剤全体（表面処理剤の溶液全体）に対する上記金属化合物の濃度は、好ましくは1 ppm以上10,000 ppm以下、より好ましくは10 ppm以上2,000 ppm以下、特に好ましくは100 ppm以上1,000 ppm以下の範囲内である。上記表面処理剤全体に対する上記金属化合物の濃度が1 ppm未満であると、効果が期待できず、好ましくない。一方、10,000 ppmを超えると、銅の表面にスズおよび銅を含有する皮膜を形成する反応を阻害するおそれがあり、好ましくない。

[0094] <他の物質>

本発明の銅の表面処理剤は、樹脂等の絶縁材との均一な密着層を形成するための界面活性剤、樹脂等の絶縁材との密着層の形成を促進するための重合開始剤等、必要に応じて、銅の表面にスズおよび銅を含有する皮膜を形成する反応を阻害しないような種々の添加剤を含有してもよい。

[0095] 例えば、本発明の銅の表面処理剤は、フッ素化合物を含有していてもよい。フッ素化合物としては、例えば、フッ化水素、ホウフッ化水素酸、酸性フッ化ナトリウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化アンモニウム、ケイフッ化水素等が挙げられる。その中でも、上記表面処理剤を溶液で用い、pHが0.1以上、5以下の範囲内である場合に、スズイオンが安定的に存在し、より一層濁りの少ない安定な溶液とすることができるという理由からフッ化水素、酸性フッ化ナトリウムが好ましい。

[0096] 上記表面処理剤全体（表面処理剤の溶液全体）に対する上記フッ素化合物の濃度は、好ましくは10 ppm以上200,000 ppm以下、より好ましくは25 ppm以上5000 ppm以下、特に好ましくは100 ppm以上2000 ppm以下の範囲内である。上記表面処理剤全体に対する上記フッ素化合物の濃度が10 ppm未満であると、スズイオンが安定化し難いおそれがあり、好ましくない。一方、200,000 ppmを超えると、銅の表面にスズを含有する皮膜を形成する反応を阻害するおそれがあり、好ましくない。上記表面処理剤全体に対する上記フッ素化合物の濃度が5,000 ppm以下であると、銅の表面に形成されるスズを含有する皮膜が厚くなる

こと、多孔質（ポーラス）になること等で不均一になるおそれがないため、より好ましい。

[0097] 上記表面処理剤全体（表面処理剤の溶液全体）に対する上記フッ素化合物に由来する遊離フッ素の濃度は、好ましくは0.1 ppm以上100 ppm以下、より好ましくは1 ppm以上50 ppm以下、特に好ましくは2 ppm以上20 ppm以下の範囲内である。上記表面処理剤全体に対する上記フッ素化合物中の遊離フッ素の濃度が0.1 ppm未満であると、スズイオンが安定的に存在し難くなるおそれがあり、好ましくない。一方、100 ppmを超えると、銅の表面にスズを含有する皮膜を形成する反応を阻害するおそれがあり、好ましくない。遊離のフッ素の濃度は、フッ素イオン量として通常のイオンメーターにより測定することができる。

[0098] ここで、遊離フッ素（フッ素イオン）について以下に説明する。本発明における銅の表面処理剤の溶液には、遊離フッ素が存在していることが好ましい。上記遊離フッ素を存在させるには、上記表面処理剤にフッ素化合物を含めておく。上記遊離フッ素は、上記表面処理剤の溶液中におけるスズ化合物の安定性を向上させる作用を有している。さらに、上記遊離フッ素は、上記表面処理剤の溶液による表面処理の対象である銅に対しての上記スズ化合物の反応を促進する作用も有している。

[0099] <各物質の濃度のバランス>

本発明の銅の表面処理剤は、表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が20 ppm以上、8,000 ppm以下の範囲内であり、表面処理剤全体に対する上記錯化剤の濃度が10,000 ppm以上、300,000 ppm以下の範囲内であり、表面処理剤全体に対する上記pH調整剤の濃度が100 ppm以上、300,000 ppm以下の範囲内であるものである。

[0100] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比が好ましくは0.2以上2.0以下の範囲内、より好ましくは0.4以上1.2以下の範囲内、特に好ましくは0.7以上1.0以下の範囲内である。上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比を

上記範囲内に制御することで、銅と樹脂等の絶縁材との密着性を向上させることのできる皮膜を長期にわたり安定して形成することが可能である。

[0101] 具体的には、本発明の銅の表面処理剤は、下記（a）～（k）のいずれか1つの条件を満たしていることが好ましい。

（a）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppm以下であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が300ppm以上である。ここで、表面処理剤全体に対する遊離酸の濃度は、表面処理剤10mlをサンプリングし、ブロモフェノールブルー（試薬）を3滴滴下し、さらに1/10NのNaOH（試薬）を滴下して、表面処理剤の溶液が青色に変色したときの上記NaOHの量をもって評価できる。前記表面処理剤における遊離酸の濃度は1/10NのNaOH（試薬）として3.0ml以上である。

（b）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppmよりも高く、1,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が3,000ppm以上である。ここで、上記遊離酸の濃度は1/10NのNaOH（試薬）として20ml以上である。

（c）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が1,000ppmよりも高く、2,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が20,000ppm以上である。ここで、上記遊離酸の濃度は1/10NのNaOH（試薬）として100ml以上である。

（d）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppm以下であり、上記錯化剤の濃度が60,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が200ppm以上である。ここで、上記遊離酸の濃度は1/10NのNaOH（試薬）として1.5ml以上である。

（e）表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppmよりも高く、1,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が60,0

00 ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が500 ppm以上である。ここで、上記遊離酸の濃度は1/10NのNaOH（試薬）として6.0 ml以上である。

(f) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が1,000 ppmよりも高く、2,000 ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が60,000 ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が5,000 ppm以上である。ここで、上記遊離酸の濃度は1/10NのNaOH（試薬）として20 ml以上である。

(g) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500 ppmよりも高く、2,000 ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000 ppm以上であり、銅化合物の濃度が100 ppmよりも高く、4,000 ppm以下の範囲内であり、かつ上記pH調整剤の濃度が300 ppm以上である。

(h) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が2,000 ppmよりも高く、5,000 ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000 ppm以上であり、上記銅化合物の濃度が400 ppmよりも高く、10,000 ppm以下の範囲内であり、かつ上記pH調整剤の濃度が1,000 ppm以上である。

(i) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が5,000 ppmよりも高く、上記錯化剤の濃度が40,000 ppm以上であり、上記銅化合物の濃度が1,000 ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が2,000 ppm以上である。

(j) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が2,000 ppm以上、5,000 ppm未満の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が20,000 ppm以上、40,000 ppm未満の範囲内であり、上記銅化合物の濃度が400 ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が50,000 ppm以上である。

(k) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が5,000 ppm以

上であり、上記錯化剤の濃度が20,000ppm以上、40,000ppm未満の範囲内であり、上記銅化合物の濃度が1,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が50,000ppm以上である。

[0102] 本発明の銅の表面処理剤は、上記(a)～(f)のいずれか1つの条件を満たしていることで、スズおよび銅を含有する皮膜を形成することができる。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、スズ化合物の濃度が低いほど、銅表面へのスズの析出が銅の溶解に追いつかず、溶解された銅によりスズおよび銅を含有する皮膜を形成しやすい。

[0103] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記(g)～(i)のいずれか1つの条件を満たしていることで、銅とスズとの合金を含有する皮膜を形成することができる。さらに、本発明の銅の表面処理剤は、pH調整剤の含有量が少なくても、即ち銅表面からの銅の溶解量が少なくても、銅とスズとの合金を含有する皮膜を形成することができる。

[0104] また、本発明の銅の表面処理剤は、上記(j)または(k)の条件を満たしていることで、pH調整剤の濃度を高くすることに伴い、錯化剤の濃度を低くすることができる。その結果、銅の溶解性がよくなり、銅の表面にスズおよび銅を含有する皮膜を形成する反応を促進させることができる。

[0105] (III) 本発明における銅の表面処理剤の製造方法

本発明の銅の表面処理剤は、従来公知の混合方法・混合装置により混合される。本発明の銅の表面処理剤に含有される物質を混合する順番は、特に限定されない。また、上記物質は、一度に混合してもよく、分割して混合してもよい。

[0106] (IV) 本発明における銅の表面処理剤を含む溶液

本発明における銅の表面処理方法は、銅の表面に、上記表面処理剤を溶液として接触させることが好ましい。上記溶液は、溶質である上記表面処理剤と溶媒とから構成される。本発明に用いられる溶媒は、上記表面処理剤を溶解することができれば特に限定されない。例えば、水、有機溶媒などが挙げられる。その中でも、上記表面処理剤の組成物の溶解性や上記表面処理剤使

用後の廃棄などの点で、水が好ましい。本発明における銅の表面処理剤は、従来の銅の表面処理剤と比較して、銅の表面をエッチング等の粗化处理しないという点で優れている。

[0107] (V) 本発明における銅の表面処理方法

本発明における銅の表面処理方法は、銅表面に銅とスズとの合金を含有する皮膜を形成し、上記皮膜におけるスズの重量を 1 mg/m^2 以上、 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内、好ましくは 20 mg/m^2 以上、 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内とし、上記皮膜の最表面におけるスズに対する銅のモル比を 0.2 以上、 2.0 以下の範囲内とする方法である。

[0108] 銅とスズとの合金は、銅を 6% 以上、スズを 10% 以上含有するものであれば特に限定されない。つまり、銅を 6% 以上、スズを 10% 以上含有していれば、銅およびスズ以外の物質が含まれていても本発明に含まれる。

[0109] 上記皮膜におけるスズの重量は、 1 mg/m^2 以上 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内であり、好ましくは 20 mg/m^2 以上 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下、より好ましくは 50 mg/m^2 以上 $1,500 \text{ mg/m}^2$ 以下、特に好ましくは 10 mg/m^2 以上 $1,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内である。

[0110] 上記皮膜の最表面におけるスズに対する銅のモル比は、 0.2 以上 2.0 以下の範囲内であり、好ましくは 0.4 以上 1.6 以下、より好ましくは 0.5 以上 1.2 以下の範囲内である。

[0111] 本発明における銅の表面処理方法は、銅とスズとの合金が銅の表面に生じる空隙および微細孔を埋めて、竹の子状の突起を有する皮膜（凹凸超マイクロ粗化皮膜）を形成する。ここで、マイクロ粗化とは、マイクロレベルの凹凸を有する状態をいう。

[0112] また、本発明の銅の表面処理方法は、銅の表面に上記表面処理剤を接触させることが好ましい。

[0113] 銅の表面に上記表面処理剤を接触させる方法としては特に限定されない。例えば、上記表面処理剤を含む溶液に銅を浸漬させる方法、銅の表面に上記表面処理剤を含む溶液をスプレーによって噴射する方法、銅の表面に上記表

面処理剤を含む溶液を塗布する方法等が挙げられる。その中でも、銅表面での上記表面処理剤を含む溶液の置換が早い方が好ましいとの理由から、上記表面処理剤を含む溶液に銅を浸漬させて強攪拌を行う方法、銅表面に上記表面処理剤を含む溶液をスプレーによって噴射する方法等が好ましい。なお、上記表面処理剤を含む溶液を攪拌する場合には、例えば50rpm以上、3000rpm以下の範囲内で攪拌することが好ましい。また、上記表面処理剤は、一度に接触させてもよく、分割して接触させてもよい。

[0114] 銅の表面に上記表面処理剤を接触させる際の温度は、上記表面処理剤の成分等によって決まり特に限定されるものではないが、反応性に優れているとの理由から、好ましくは10°C以上60°C以下、より好ましくは20°C以上50°C以下、特に好ましくは30°C以上40°C以下の範囲内である。

[0115] 銅の表面に上記表面処理剤を接触させる時間は、上記表面処理剤の成分等によって決まり特に限定されるものではないが、反応性に優れているとの理由から、好ましくは1秒以上600秒以下、より好ましくは5秒以上300秒以下、さらに好ましくは15秒以上180秒以下、さらにより好ましくは60秒以上180秒以下、特に好ましくは60秒以上120秒以下の範囲内である。

[0116] 本発明における銅の表面処理方法は、銅の表面に上記表面処理剤を接触させる前に、酸洗処理、粗化処理、防錆処理、酸化処理および脱脂処理からなる群より選ばれる少なくとも一種の前処理を行ってもよい。また、本発明における銅の表面処理方法は、銅の表面に上記表面処理剤を接触させた後に、さらに上記表面処理剤等により後処理してもよい。上記後処理後には、水洗してから乾燥させても、水洗せずに乾燥させてもよい。また、本発明における銅の表面処理方法は、銅の表面に上記表面処理剤を接触させた後に、熱処理等を行ってもよい。また、本発明における銅の表面処理方法は、銅の表面に上記表面処理剤を接触させた後に、防錆剤、後処理剤またはpH調整剤を接触させてもよい。

[0117] 後処理剤としては、例えば、メルカプトシラン、ビニルシラン、エポキシ

シラン、ステリルシラン、メタクリロキシシラン、アクリロキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン、クロロプロピルシラン、スルフィドシラン、イソシアネートシラン等のシランカップリング剤およびそれらの混合物、シランカップリング剤縮合物およびそれらの混合物、上記の少なくとも一種の官能基を有する水溶性高分子が好ましい。後処理方法としては、化成処理後、後処理剤をスプレー、浸漬、コーティング等により接触させ、その後水洗するまたは水洗せずに乾燥することにより、コーティング膜を形成してもよい。

[0118] (V I) 本発明における銅表面の皮膜

本発明における銅表面の皮膜は、銅とスズとの合金を含有し、銅表面の皮膜におけるスズの重量が 1 mg/m^2 以上、 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内、好ましくは 20 mg/m^2 以上、 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内であり、上記皮膜の最表面におけるスズに対する銅のモル比が 0.2 以上、 2.0 以下の範囲内であるものである。

[0119] ここで、皮膜の最表面とは、皮膜表面の極めて薄い層を意味し、具体的には皮膜表面から約 10 nm までの深さの層を意味する。皮膜の最表面におけるスズや銅の組成は、ナローキャンによって測定することができる。

[0120] 上記皮膜におけるスズの重量は、 1 mg/m^2 以上 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内であり、好ましくは 20 mg/m^2 以上 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下、より好ましくは 50 mg/m^2 以上 $1,500 \text{ mg/m}^2$ 以下、特に好ましくは 10 mg/m^2 以上 $1,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内である。

[0121] 上記皮膜の最表面におけるスズに対する銅のモル比は、 0.2 以上 2.0 以下の範囲内であり、好ましくは 0.4 以上 1.6 以下、より好ましくは 0.5 以上 1.2 以下の範囲内である。

[0122] また、本発明における銅表面の皮膜は、上記銅の表面処理方法により形成され、スズおよび銅を含有することが好ましい。

[0123] また、本発明における銅表面の皮膜は、銅表面 $1 \mu\text{m}^2$ 当たりに、銅とスズとを含有する結晶を、好ましくは 1 個以上、より好ましくは 10 個以上含ん

でいる。上記結晶の平均結晶径は、50 nm以上1,000 nm以下、好ましくは100 nm以上500 nm以下の範囲内である。銅表面1 μm^2 当たりの銅とスズとを含有する結晶の個数はSEM観察により数えることができ、平均結晶径はX線小核散乱法による測定で求めた結晶径から算出することができる。

[0124] また、本発明における銅表面の皮膜は、厚さが、好ましくは0.02 μm 以上2 μm 以下、より好ましくは0.04 μm 以上1 μm 以下、特に好ましくは0.06 μm 以上0.2 μm 以下の範囲内である。

[0125] (V I I) 本発明における銅張り材料

本発明の銅張り材料は、上記銅の表面処理方法により表面処理されてなるものであり、上記銅表面の皮膜を含んでいる。

[0126] 上記銅の表面処理方法により表面処理される前の銅張り材料としては、一般的な電子基板、リードフレーム等の電子部品、装飾品、建材等を挙げることができる。本発明の銅張り材料は、銅の表面全体が上記表面処理方法により表面処理されているものに限定されず、銅の表面の一部が上記表面処理方法により表面処理されているものも本発明に含まれる。

[0127] (V I I I) 本発明における多層配線基板

本発明の多層配線基板（ビルドアップ配線基板）は、上記銅張り材料を備えているものである。本発明の多層配線基板は、従来公知の多層配線基板の製造方法により製造されるものである。具体的には、表面部が銅からなる導電層を有する内層基板が、樹脂等の絶縁材を挟んで他の内層基板と積層プレスされることにより製造される。多層配線基板（ビルドアップ配線基板）には、一括ラミネーション方式のビルドアップ基板と、シーケンシャルビルドアップ方式のビルドアップ基板とがある。

[0128] 本発明における多層配線基板には、最外層に上記銅張り材料を備えている外層基板および単層基板を含む。また、上記外層基板には、最外層面に上記銅張り材料を片面または両面に備えている片面または両面の外層基板を含む。

実施例

[0129] 以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0130] [実施例 1]

<銅の表面処理工程>

厚さ 35 μm または 18 μm の電解銅箔（古河サーキットフォイル株式会社製、商品名：「F-WS箔」）を、水道水で希釈した硫酸および過酸化水素の水溶液（硫酸の濃度 4%、過酸化水素の濃度 1%）に 30°C・60 秒の条件で浸漬させた後、水道水で洗浄した。

[0131] 次に、上記処理を行った電解銅箔を、所定の表面処理剤（成分等については後述する）の溶液に 40°C・60 秒の条件で浸漬させた後、水道水で洗浄し、80°C・5 分の条件で乾燥させた。

[0132] <所定の表面処理剤の成分等>

上記所定の表面処理剤には、スズ化合物としての硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm、試薬）と、錯化剤としてのチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%、試薬）と、pH調整剤としての硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm、試薬）と、フッ素化合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm、試薬）とを含めた。ここで、pHメーター（株式会社堀場製作所製、商品名「F-21」）により pH を測定したところ、pH は 2.0 であった。また、上記表面処理剤 10 ml をサンプリングし、ブロモフェノールブルー（試薬）を 3 滴滴下し、さらに 1/10 N の NaOH（試薬）を滴下して遊離酸の濃度を測定したところ、上記表面処理剤の溶液が青色に変色したときの上記 NaOH の量は 2.7 ml であった。

[0133] <多層配線基板製造工程>

得られた電解銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性を評価するため、上記電解銅箔の両面にビルドアップ配線板用絶縁材 [A 材（日立化成工業株式会社製、FR-5）、B 材（松下電工株式会社製、R-1661T）、C 材（味の

素株式会社製、パッケージ用絶縁材 A G F - G X 1 3)] を重ねて、150°C・20kg/m²→150°C・30kg/m²・0.5時間→180°C・30kg/m²・1.5時間の条件で加熱しながら積層プレスし、その後に、80°C・1.5時間の条件で冷却した。その後プレスを終了し、20°C・20分間の条件で冷却した。また、A材およびB材は35μm銅箔で測定し、C材は絶縁材の密着性が高いため、18μ銅箔で測定した。

[0134] <銅の表面処理後の物性>

(1) 銅の表面処理後における電解銅箔のエッチング量

銅の表面処理後における電解銅箔のエッチング量は、精密天秤により、エッチング前後の重量変化を測定して求めた。その結果、エッチング量が0.1g/m²未満である状態を「○」とし、0.1g/m²以上1g/m²以下である状態を「△」とし、1g/m²を超える状態を「×」とした。

[0135] (2) 銅の表面処理後における電解銅箔のSEM外観

銅の表面処理後における電解銅箔の外観は、SEM (Scanning Electron Microscope、日本電子株式会社製、商品名：「JSM5310」)により、倍率を1000倍および5000倍にして目視にて評価した。その結果、凹凸がない(平坦な)状態を「○」とし、凹凸がある状態を「×」とした。

[0136] (3) 銅の表面処理後における電解銅箔のスズの皮膜量

銅の表面処理後における電解銅箔のスズの皮膜量は、蛍光X線(株式会社島津製作所製、商品名：「XRF1700」)による測定により、スズ元素の量として測定した。

[0137] (4) 銅表面の皮膜の組成

銅表面の皮膜における最表面の組成は、Cu, Sn, C, O, Sのナロースキャン(Kratos Analytical Ltd.(クレイトス アナリティカル リミテッド)製、商品名：「AXIS NOVA」)により、atomic%を測定しモル比に換算した。上記測定は、約10nmの表面組成分析ができるため、最表面組成とした。

[0138] (5) 銅の表面処理後における電解銅箔を備えた多層配線基板での銅箔と

樹脂等の絶縁材との密着性

多層配線基板の銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性、即ち多層配線基板における絶縁材からの銅箔の引き剥がし強さは、万能試験機（株式会社エー・アンド・デイ製、商品名：「テンシロン」）により、JIS C 6481に準拠してロードセル100kg/m²、レンジ2%、クロスヘッドスピード50mm/min、チャートスピード20mm/minの条件で測定した。なお、絶縁材としてA材またはB材を用いた場合には銅箔として厚さ35μmのものを用い、絶縁材としてC材を用いた場合には銅箔として厚さ18μmのものを用いた。

[0139] (6) はんだ耐熱性

はんだ耐熱性は、銅の表面処理後における電解銅箔を、121°C 100RH 2.1atmで8時間吸湿した後、「280°Cのはんだ浴に30秒間浸漬→冷却」のサイクルを5回繰り返す、膨れを目視にて評価した。その結果、膨れがない状態を「○」とし、膨れがわずかにある状態を「△」とし、膨れがある状態を「×」とした。

[0140] (7) 上記物性の評価結果

上記物性の評価結果を表1に示す。

[0141] また、図1は、実施例1における銅表面のSEM外観を示したものである。ここで、図1の(a)は倍率30,000、図1の(b)は倍率50,000、図1の(c)は倍率150,000での銅表面のSEM外観である。図1に示すように、本発明の銅の表面処理剤により表面処理を行った銅は、マイクロ粗化の状態であった。

[0142] これに対して、図2は、前処理として硫酸・過酸化水素の水溶液（従来の銅の表面処理剤）により表面処理を行った後の銅表面のSEM外観を示したものである。ここで、図2の(a)は倍率30,000、図2の(b)は倍率50,000での銅表面のSEM外観である。また、図3は、スズ化合物を含有する銅の表面処理剤（従来の銅の表面処理剤）により表面処理を行った銅表面のSEM外観を示したものである。ここで、図3の(a)は倍率3

0, 000、図3の(b)は倍率50, 000での銅表面のSEM外観である。

[0143] また、図4は、実施例1における銅断面のSEM外観を示したものである。ここで、図4の(a)は倍率5, 000、図4の(b)は倍率50, 000での銅断面のSEM外観である。図4に示すように、本発明の銅の表面処理剤により表面処理を行った銅の断面は、竹の子状の突起が認められた。

[0144] これに対して、図5は、スズ化合物を含有する銅の表面処理剤（従来の銅の表面処理剤）により表面処理を行った銅断面のSEM外観を示したものである。ここで、図5の(a)は倍率5, 000、図5の(b)は倍率50, 000での銅断面のSEM外観である。

[0145] また、実施例1における銅表面の皮膜の表面組成をX線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy)により分析した結果、スズが約29%であり、銅が約17%であった。

[0146] これに対して、スズ化合物を含有する銅の表面処理剤（従来の銅の表面処理剤）により表面処理を行った銅表面の皮膜の表面組成をX線光電子分光により分析した結果、スズが約26%であり、銅が約5%であった。

[0147] [実施例2]

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：500ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0148] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.8、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は3.3mlであった。

[0149] [実施例3]

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：2,000ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0150] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.3、

遊離酸濃度（1／10N NaOH滴定量）は6.0mlであった。

[0151] 〔実施例4〕

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：5,000ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0152] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度（1／10N NaOH滴定量）は12.3mlであった。

[0153] 〔実施例5〕

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：10,000ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0154] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.8、遊離酸濃度（1／10N NaOH滴定量）は24.8mlであった。

[0155] 〔実施例6〕

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：1,000ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：1,000ppm）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：3,000ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0156] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.3、遊離酸濃度（1／10N NaOH滴定量）は10.0mlであった。

[0157] 〔実施例7〕

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体

濃度：6%)に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：2,000ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0164] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.3、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は6.3mlであった。

[0165] [実施例11]

所定の表面処理剤に含まれる錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：6%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：5,000ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0166] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は13.9mlであった。

[0167] [実施例12]

所定の表面処理剤に含まれる錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：6%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：10,000ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0168] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.8、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は25.1mlであった。

[0169] [実施例13]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：50ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：50ppm）に変更し、錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4

%) からチオ尿素 (表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度: 6%) に変更し、pH調整剤を硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 300 ppm) から硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 10,000 ppm) に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0170] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.9、遊離酸濃度 (1/10N NaOH滴定量) は22.1mlであった。

[0171] [実施例14]

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 300 ppm) から硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 5,000 ppm) に変更し、さらに水溶性高分子としてのポリアクリル酸 (分子量2,000,000、表面処理剤全体に対するポリアクリル酸の濃度: 1,000 ppm) を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0172] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度 (1/10N NaOH滴定量) は12.5mlであった。

[0173] [実施例15]

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 300 ppm) から硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 5,000 ppm) に変更し、さらに水溶性高分子としてのポリアクリル酸 (分子量20,000、表面処理剤全体に対するポリアクリル酸の濃度: 1,000 ppm) を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0174] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.0、遊離酸濃度 (1/10N NaOH滴定量) は12.8mlであった。

[0175] [実施例16]

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 300 ppm) から硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 5,000 ppm) に変更し、さらに水溶性高分子としてのエポキシシラ

ン（表面処理剤全体に対するエポキシシランの濃度：1,000ppm、信越化学工業株式会社製、商品名：「KBM403」）を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0176] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は12.5mlであった。

[0177] [実施例17]

所定の表面処理剤に含まれる錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からジエチルチオ尿素（表面処理剤全体に対するジエチルチオ尿素の濃度：5%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：500ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0178] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は12.3mlであった。

[0179] [実施例18]

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）からメタンスルホン酸（表面処理剤全体に対するメタンスルホン酸の濃度：5,000ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0180] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は12.5mlであった。

[0181] [実施例19]

所定の表面処理剤に含まれるpH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：5,000ppm）に変更し、フッ素化合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0182] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、

遊離酸濃度（1／10N NaOH滴定量）は12.5mlであった。

[0183] [実施例20]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：1,000ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：1,000ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：500ppm）を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.5であった）。

[0184] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.3、遊離酸濃度（1／10N NaOH滴定量）は2.9mlであった。

[0185] [実施例21]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：3,000ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：3,000ppm）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：1,000ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：1,500ppm）を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.5であった）。

[0186] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.0、遊離酸濃度（1／10N NaOH滴定量）は4.5mlであった。

[0187] [実施例22]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：6,000 ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：6,000 ppm）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：2,000 ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：3,000 ppm）を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.5であった）。

[0188] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.0、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は8.8mlであった。

[0189] [実施例23]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：1,000 ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：1,000 ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：200 ppm）を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.2であった）。

[0190] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.3、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は2.9mlであった。

[0191] [実施例24]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理

剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：1,000ppm)に変更し、フッ素化合物をフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm)からフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：1,000ppm)に変更し、pH調整剤を硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm)からメタンサルホン酸(表面処理剤全体に対するメタンサルホン酸の濃度：100,000ppm)に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅(表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：2,000ppm)を添加したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った(表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は2であった)。

[0192] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.5以下、遊離酸濃度(1/10N NaOH滴定量)は100ml以上であった。

[0193] [実施例25]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ(表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm)から硫酸第一スズ(表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000ppm)に変更し、錯化剤をチオ尿素(表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%)からチオ尿素(表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：3%)に変更し、pH調整剤を硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm)から硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：100,000ppm)に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅(表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：400ppm)を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm)を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った(表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.2であった)。

[0194] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.5以下、遊離酸濃度(1/10N NaOH滴定量)は100ml以上であった。

[0195] [実施例 26]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000 ppm）に変更し、錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：3%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：100,000 ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：400 ppm）および硝酸銀（表面処理剤全体に対する硝酸銀の濃度：100 ppm）を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.2であった）。

[0196] 上記物性の評価結果を表 1 に示す。ここで、表面処理剤の pH は 0.5 以下、遊離酸濃度（1/10 N NaOH 滴定量）は 100 ml 以上であった。

[0197] [実施例 27]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000 ppm）に変更し、錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：3%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：100,000 ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：400 ppm）および還元剤としての次亜リン酸ナトリウム（表面処理剤全体に対する次亜リン酸ナトリウムの濃度：2,000 ppm）を添加し、フッ素化

合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.2であった）。

[0198] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.5以下、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は100ml以上であった。

[0199] [実施例28]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000 ppm）に変更し、錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：3%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：100,000 ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：400 ppm）および防錆剤としてのチオグリセロール（表面処理剤全体に対するチオグリセロールの濃度：5,000 ppm）を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.2であった）。

[0200] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.5以下、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は100ml以上であった。

[0201] [実施例29]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理

剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000ppm)に変更し、錯化剤をチオ尿素(表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%)からチオ尿素(表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：3%)に変更し、pH調整剤を硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm)からメタンスルホン酸(表面処理剤全体に対するメタンスルホン酸の濃度：100,000ppm)に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅(表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：400ppm)を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm)を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った(表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.2であった)。

[0202] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.5以下、遊離酸濃度(1/10N NaOH滴定量)は100ml以上であった。

[0203] [実施例30]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ(表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm)から硫酸第一スズ(表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000ppm)に変更し、錯化剤をチオ尿素(表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%)からチオ尿素(表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：3%)に変更し、pH調整剤を硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm)から硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：100,000ppm)に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅(表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：400ppm)および水溶性高分子としてのポリアクリル酸(分子量20,000、表面処理剤全体に対するポリアクリル酸の濃度：1,000ppm)を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm)を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った(表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.2であった)。

[0204] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.5以下、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は100ml以上であった。

[0205] [実施例31]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：5,000ppm）に変更し、錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：3%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：100,000ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：1,000ppm）を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は0.2であった）。

[0206] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは0.5以下、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は100ml以上であった。

[0207] [実施例32]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000ppm）に変更し、錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：2%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300,000ppm）に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：400

ppm) を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素 (表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度: 500 ppm) を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った (表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は 0.2 であった)。

[0208] 上記物性の評価結果を表 1 に示す。ここで、表面処理剤の pH は 0.5 以下、遊離酸濃度 (1/10N NaOH 滴定量) は 100ml 以上であった。

[0209] [実施例 33]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ (表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度: 500 ppm) から硫酸第一スズ (表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度: 2,000 ppm) に変更し、錯化剤をチオ尿素 (表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度: 4%) からチオ尿素 (表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度: 3%) に変更し、pH 調整剤を硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 300 ppm) から硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 50,000 ppm) に変更し、さらに金属化合物としての硫酸銅 (表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度: 400 ppm) を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素 (表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度: 500 ppm) を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った (表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は 0.2 であった)。

[0210] 上記物性の評価結果を表 1 に示す。ここで、表面処理剤の pH は 0.5 以下、遊離酸濃度 (1/10N NaOH 滴定量) は 100ml 以上であった。

[0211] [比較例 1]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物としての硫酸第一スズと、フッ素化合物としてのフッ化水素と、錯化剤としてのチオ尿素と、pH 調整剤としての硫酸とを、塩化銅 (表面処理剤全体に対する塩化銅の濃度: 5%、試薬) と、酢酸 (表面処理剤全体に対する酢酸の濃度: 10%、試薬) と、アミ

ノテトラゾール（表面処理剤全体に対するアミノテトラゾールの濃度：0.3%、試薬）とに変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。上記物性の評価結果を表1に示す。

[0212] 〔比較例2〕

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物としての硫酸第一スズと、フッ素化合物としてのフッ化水素と、錯化剤としてのチオ尿素と、pH調整剤としての硫酸とを、硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：10%、試薬）と、過酸化水素（表面処理剤全体に対する過酸化水素の濃度：3%、試薬）と、アミノテトラゾール（表面処理剤全体に対するアミノテトラゾールの濃度：0.3%）とに変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。上記物性の評価結果を表1に示す。

[0213] 〔比較例3〕

所定の表面処理剤に、pH調整剤としての硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0214] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは2.2、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は2.0mlであった。

[0215] 〔比較例4〕

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：1,000ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：1,000ppm）に変更し、pH調整剤としての硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0216] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.5、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は4.5mlであった。

[0217] [比較例 5]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：1,000 ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：1,000 ppm）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：500 ppm）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0218] 上記物性の評価結果を表 1 に示す。ここで、表面処理剤の pH は 1.3、遊離酸濃度（1/10N NaOH 滴定量）は 5.8 ml であった。

[0219] [比較例 6]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：1,000 ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：1,000 ppm）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：1,000 ppm）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0220] 上記物性の評価結果を表 1 に示す。ここで、表面処理剤の pH は 1.2、遊離酸濃度（1/10N NaOH 滴定量）は 6.3 ml であった。

[0221] [比較例 7]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：1,000 ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：1,0

00 ppm)に変更し、pH調整剤を硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 300 ppm)から硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 2,000 ppm)に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0222] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度(1/10N NaOH滴定量)は8.5mlであった。

[0223] [比較例8]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ(表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度: 500 ppm)から硫酸第一スズ(表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度: 2,000 ppm)に変更し、フッ素化合物をフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度: 500 ppm)からフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度: 2,000 ppm)に変更し、pH調整剤としての硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 300 ppm)を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0224] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度(1/10N NaOH滴定量)は9.2mlであった。

[0225] [比較例9]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ(表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度: 500 ppm)から硫酸第一スズ(表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度: 2,000 ppm)に変更し、フッ素化合物をフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度: 500 ppm)からフッ化水素(表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度: 2,000 ppm)に変更し、pH調整剤を硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 300 ppm)から硫酸(表面処理剤全体に対する硫酸の濃度: 500 ppm)に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0226] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.0、遊離酸濃度(1/10N NaOH滴定量)は10.5mlであった。

[0227] [比較例10]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000 ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：2,000 ppm）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：1,000 ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0228] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.0、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は11.0mlであった。

[0229] [比較例11]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000 ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：2,000 ppm）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：2,000 ppm）に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0230] 上記物性の評価結果を表1に示す。ここで、表面処理剤のpHは1.1、遊離酸濃度（1/10N NaOH滴定量）は13.2mlであった。

[0231] [比較例12]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000 ppm）に変更し、フッ素化合物をフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm）からフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：2,000 ppm）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の

濃度：300 ppm) から硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：5,000 ppm) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0232] 上記物性の評価結果を表 1 に示す。ここで、表面処理剤の pH は 0.9、遊離酸濃度 (1/10N NaOH 滴定量) は 19.1 ml であった。

[0233] [比較例 13]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ (表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm) から硫酸第一スズ (表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：2,000 ppm) に変更し、フッ素化合物をフッ化水素 (表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500 ppm) からフッ化水素 (表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：2,000 ppm) に変更し、pH 調整剤を硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm) から硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：10,000 ppm) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0234] 上記物性の評価結果を表 1 に示す。ここで、表面処理剤の pH は 0.7、遊離酸濃度 (1/10N NaOH 滴定量) は 31.6 ml であった。

[0235] [比較例 14]

所定の表面処理剤に含まれる錯化剤をチオ尿素 (表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%) からチオ尿素 (表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：6%) に変更し、pH 調整剤としての硫酸 (表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300 ppm) を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

[0236] 上記物性の評価結果を表 1 に示す。ここで、表面処理剤の pH は 2.2、遊離酸濃度 (1/10N NaOH 滴定量) は 2.3 ml であった。

[0237] [比較例 15]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ (表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500 ppm) から硫酸第一スズ (表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：18,000 ppm) に変更し、錯化剤をチオ尿素 (表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%) からチオ尿

素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：15%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：220,000ppm）に変更し、さらに硫酸ニッケル（表面処理剤全体に対する硫酸ニッケルの濃度：50,000ppm）、硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：20,000ppm）、ジエチレングリコール（表面処理剤全体に対するジエチレングリコールの濃度：300,000ppm）を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は1.1であった）。上記物性の評価結果を表1に示す。

[0238] また、比較例15における銅表面の皮膜の表面組成をX線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy）により分析した結果、スズが約40%であり、銅が約4%であった。

[0239] [比較例16]

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：18,000ppm）に変更し、錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：15%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：220,000ppm）に変更し、さらに硫酸ニッケル（表面処理剤全体に対する硫酸ニッケルの濃度：50,000ppm）、硫酸銅（表面処理剤全体に対する硫酸銅の濃度：20,000ppm）、ジエチレングリコール（表面処理剤全体に対するジエチレングリコールの濃度：300,000ppm）を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）を添加せず、後処理としてシランを添加したこと以外は、実施例1と同様の操

作を行った（表面処理剤中の上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比は1. 1であった）。上記物性の評価結果を表1に示す。

[0240] 〔比較例17〕

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物を硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：500ppm）から硫酸第一スズ（表面処理剤全体に対する硫酸第一スズの濃度：15,000ppm）に変更し、錯化剤をチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：4%）からチオ尿素（表面処理剤全体に対するチオ尿素の濃度：21%）に変更し、pH調整剤を硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：300ppm）から硫酸（表面処理剤全体に対する硫酸の濃度：150,000ppm）に変更し、さらに硫酸ニッケル（表面処理剤全体に対する硫酸ニッケルの濃度：35,000ppm）、ジエチレングリコール（表面処理剤全体に対するジエチレングリコールの濃度：300,000ppm）を添加し、フッ素化合物としてのフッ化水素（表面処理剤全体に対するフッ化水素の濃度：500ppm）を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。上記物性の評価結果を表1に示す。

[0241] また、比較例17における銅表面の皮膜の表面組成をX線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy）により分析した結果、スズが約38%であり、銅が約4%であった。

[0242] 〔比較例18〕

所定の表面処理剤に含まれるスズ化合物としての硫酸第一スズと、フッ素化合物としてのフッ化水素と、錯化剤としてのチオ尿素と、pH調整剤としての硫酸とを、塩化銅（表面処理剤全体に対する塩化銅の濃度：5%、試薬）と、酢酸（表面処理剤全体に対する酢酸の濃度：10%、試薬）と、アミノテトラゾール（表面処理剤全体に対するアミノテトラゾールの濃度：0.3%、試薬）とに変更し、その後ホウフッ化スズ0.1mol/リットルおよびチオ尿素1mol/リットルを添加し、次にホウフッ酸でpHが1.2になるように調整した合金形成置換スズめっき液に、銅を表面処理した後の

電解銅箔を45℃、30秒の条件で浸漬した後、水洗、乾燥したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。上記物性の評価結果を表1に示す。

[0243] また、比較例18における銅表面の皮膜の表面組成をX線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy）により分析した結果、スズが約40%であり、銅が約4%であった。

[0244] 〔実施例のまとめ〕

表1に、銅の表面処理後における上記物性の評価結果をまとめた。

[0245]

[表1]

	エッチング量	SEM 外観	スズ 皮膜量 (mg /m ²)	スズの 重量に 対する 銅の重 量の比	銅と絶縁材との密着性 (kN/m)			はんだ 耐熱性
					A材 (35μ)	B材 (35μ)	C材 (18μ)	
実施例 1	○	○	625	0.22	0.80	0.85	1.00	○
実施例 2	○	○	551	0.41	0.83	0.94	1.01	○
実施例 3	○	○	407	0.50	0.80	0.88	1.02	○
実施例 4	○	○	446	0.58	0.94	1.06	1.05	○
実施例 5	○	○	407	0.65	0.83	0.94	1.02	○
実施例 6	○	○	536	0.33	0.80	0.85	1.01	○
実施例 7	○	○	855	0.37	0.83	0.94	1.01	○
実施例 8	○	○	320	0.29	0.91	1.03	1.04	○
実施例 9	○	○	533	0.42	0.94	1.06	1.06	○
実施例 10	○	○	579	0.52	0.99	1.12	1.07	○
実施例 11	○	○	536	0.67	1.04	1.17	1.03	○
実施例 12	○	○	363	0.68	0.98	1.10	1.04	○
実施例 13	○	○	36	1.70	0.98	1.08	1.06	○
実施例 14	○	○	350	0.55	0.95	1.22	1.11	○
実施例 15	○	○	452	0.54	0.92	1.10	1.10	○
実施例 16	○	○	437	0.57	0.93	1.20	1.10	○
実施例 17	○	○	279	0.50	0.80	0.85	0.95	○
実施例 18	○	○	440	0.55	0.93	1.04	1.05	○
実施例 19	○	○	384	0.57	0.80	0.85	1.01	○
実施例 20	○	○	360	0.60	0.83	0.94	1.01	○
実施例 21	○	○	425	0.50	0.83	0.94	1.02	○
実施例 22	○	○	724	0.41	0.80	0.88	1.02	○
実施例 23	○	○	450	0.40	0.83	0.94	1.00	○
実施例 24	○	○	35	1.90	0.90	1.00	1.05	○
実施例 25	○	○	330	0.60	0.90	1.00	1.10	○
実施例 26	○	○	350	0.70	1.00	1.10	1.10	○
実施例 27	○	○	380	0.60	0.90	1.00	1.10	○
実施例 28	○	○	520	0.60	1.00	1.00	1.10	○
実施例 29	○	○	350	0.50	0.90	1.00	1.10	○
実施例 30	○	○	320	0.50	1.00	1.20	1.10	○
実施例 31	○	○	450	0.45	0.80	0.90	1.00	○
実施例 32	○	○	350	0.40	0.80	0.90	1.00	○
実施例 33	○	○	290	0.40	0.80	0.90	1.00	○

〔表 1 の続き〕

	エッチング量	SEM 外観	スズ 皮膜量 (mg /m ²)	スズの 重量に 対する 銅の重 量の比	銅と絶縁材との密着性 (kN/m)			はんだ 耐熱性
					A材 (35 μ)	B材 (35 μ)	C材 (18 μ)	
比較例 1	×	×	—	—	0.72	0.98	0.80	○
比較例 2	×	×	—	—	0.24	0.48	0.52	×
比較例 3	○	○	364	0.18	0.43	0.49	0.89	×
比較例 4	○	○	982	0.15	0.53	0.59	0.75	×
比較例 5	○	○	964	0.16	0.22	0.55	0.81	×
比較例 6	○	○	810	0.16	0.54	0.58	0.82	×
比較例 7	○	○	691	0.16	0.59	0.59	0.77	△
比較例 8	○	○	744	0.13	0.51	0.58	0.72	×
比較例 9	○	○	703	0.15	0.48	0.54	0.75	×
比較例 10	○	○	514	0.15	0.58	0.57	0.76	×
比較例 11	○	○	588	0.15	0.46	0.52	0.73	×
比較例 12	○	○	1000	0.15	0.58	0.58	0.77	×
比較例 13	○	○	771	0.17	0.66	0.58	0.84	△
比較例 14	○	○	660	0.18	0.58	0.57	0.88	△
比較例 15	○	○	680	0.09	0.19	0.48	0.68	×
比較例 16	○	○	680	0.09	0.25	0.56	0.78	×
比較例 17	○	○	612	0.09	0.15	0.44	0.66	×
比較例 18	×	○	520	0.09	0.20	0.49	0.69	×

実施例 1～5 を比較すると、所定の表面処理剤に含まれる pH 調整剤としての硫酸の濃度を高くすることにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が向上するという結果になった。

[0246] 実施例 6, 7 と実施例 5 とを比較すると、実施例 6, 7 では実施例 5 と比べてスズ化合物としての硫酸第一スズの濃度を高くすることにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が低下するという結果になった。

[0247] 実施例 8～12 と実施例 1～5 とを比較すると、実施例 8～12 では実施例 1～5 と比べて錯化剤としてのチオ尿素の濃度を高くすることにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が向上するという結果になった。

- [0248] 実施例 13 と実施例 12 とを比較すると、実施例 13 では実施例 12 と比べてスズ化合物としての硫酸第一スズの濃度を低くすることにより、銅表面における銅の比率が高くなるという結果になった。
- [0249] 実施例 14 ~ 16 と実施例 1 とを比較すると、実施例 14 ~ 16 では実施例 1 と比べて水溶性高分子としてのポリアクリル酸またはシランカップリング剤を添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が向上するという結果になった。
- [0250] 実施例 17 と実施例 1 とを比較すると、実施例 17 では実施例 1 と比べて錯化剤としてのチオ尿素の代わりにジエチルチオ尿素を添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。
- [0251] 実施例 18 と実施例 1 とを比較すると、実施例 18 では実施例 1 と比べて pH 調整剤としての硫酸の代わりにメタンスルホン酸を添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。
- [0252] 実施例 19 と実施例 1 とを比較すると、実施例 19 では実施例 1 と比べてフッ素化合物を添加しなくても、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。
- [0253] 実施例 20 ~ 24 と実施例 6 とを比較すると、実施例 20 ~ 24 では実施例 6 と比べて銅化合物としての硫酸銅を添加することにより、pH 調整剤としての硫酸の濃度が低い場合でも、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。
- [0254] 実施例 25, 33 と実施例 20 とを比較すると、実施例 25, 33 では実施例 20 と比べてフッ素化合物を添加せずに pH 調整剤としての硫酸の濃度を高くし、それに伴い錯化剤としてのチオ尿素の濃度を低くすることにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。
- [0255] 実施例 26 と実施例 25 とを比較すると、実施例 26 では実施例 25 と比

べて金属化合物としての硝酸銀を添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が向上するという結果になった。

[0256] 実施例 27 と実施例 25 とを比較すると、実施例 27 では実施例 25 と比べて還元剤としての次亜リン酸ナトリウムを添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。

[0257] 実施例 28 と実施例 25 とを比較すると、実施例 28 では実施例 25 と比べて防錆剤としてのチオグリセロールを添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。

[0258] 実施例 29 と実施例 25 とを比較すると、実施例 29 では実施例 25 と比べて pH 調整剤としての硫酸の代わりにメタンサルホン酸を添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。

[0259] 実施例 30 と実施例 25 とを比較すると、実施例 30 では実施例 25 と比べて水溶性高分子としてのポリアクリル酸を添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が向上するという結果になった。

[0260] 実施例 31 と実施例 25 とを比較すると、実施例 31 では実施例 25 と比べて銅化合物としての硫酸銅の濃度を高くすることにより、スズ化合物としての硫酸第一スズの濃度が高い場合でも、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。

[0261] 実施例 32 と実施例 25 とを比較すると、実施例 32 では実施例 25 と同様にフッ素化合物を添加せずに、実施例 25 よりも pH 調整剤としての硫酸の濃度を高くし、それに伴い錯化剤としてのチオ尿素の濃度を低くすることにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との十分な密着性を維持することができるという結果になった。

[0262] 比較例 1, 2 と実施例 1 ~ 33 とを比較すると、比較例 1, 2 では実施例 1 ~ 33 と比べてスズ化合物等を含んだ表面処理剤を用いておらず、エッチング等の粗化処理（凹凸処理）を行っているので、銅の表面処理後における

電解銅箔のSEM外観に凹凸が見られるという結果になった。

[0263] 比較例3と実施例1とを比較すると、比較例3では実施例1と比べてpH調整剤としての硫酸を添加しないことにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が低下するという結果になった。

[0264] 比較例4～7と実施例1～5とを比較すると、比較例4～7では実施例1～5と比べてスズ化合物としての硫酸第一スズの濃度を高くすることにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が低下するという結果になった。

[0265] 比較例8～13と実施例1～5とを比較すると、比較例8～13では実施例1～5と比べてスズ化合物としての硫酸第一スズの濃度をさらに高くすることにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が低下するという結果になった。

[0266] 比較例14と実施例1とを比較すると、比較例14では実施例1と比べてpH調整剤としての硫酸を添加しないことにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が低下するという結果になった。

[0267] 比較例15～17と実施例1とを比較すると、比較例15～17では実施例1と比べてスズ化合物としての硫酸第一スズの濃度を大幅に高くし、かつ銅イオンとしての硫酸銅（およびニッケル）を添加することにより、銅箔と樹脂等の絶縁材との密着性が大幅に低下するという結果になった。

[0268] 上述した具体的な実施形態および実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する請求の範囲内において、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用可能性

[0269] 本発明の銅の表面処理剤および表面処理方法、並びに銅表面の皮膜は、銅の表面をエッチング等の粗化处理することなく銅と樹脂等の絶縁材との間の密着性を維持することができるため、近年の電子機器・電子部品の高周波化、高密度化等に対応することができる。また、従来の粗化处理（凹凸処理）では、処理後に酸化膜が成長し、電子機器・電子部品としての機能を発揮し

ないため、多くの場合には後処理として防錆処理を施していた。本発明の銅の表面処理剤は、密着および防錆（不動態化）を同時に行うため、従来の粗化処理と比較して、電子機器・電子部品の生産工程を削減することができる。加えて、本発明の銅の表面処理剤および表面処理方法、並びに銅表面の皮膜は、スズ化合物を低濃度で使用するため、排水負荷を大幅に低減した環境対応技術である。具体的には、本発明の銅の表面処理剤および表面処理方法は、微細（ファイン）配線を有するプリント配線基板、半導体実装品、液晶デバイス、エレクトロルミネッセンス等の各種電子機器・電子部品に利用することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 銅とスズとの合金を含有し、
銅表面の皮膜におけるスズの重量が 1 mg/m^2 以上、 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内であり、
上記皮膜の最表面における組成のうちの、スズに対する銅のモル比が 0.2 以上、 2.0 以下の範囲内であることを特徴とする銅表面の皮膜。
- [請求項2] 上記銅表面の皮膜における上記スズの重量が 20 mg/m^2 以上、 $2,000 \text{ mg/m}^2$ 以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の銅表面の皮膜。
- [請求項3] スズ化合物と、錯化剤と、pH調整剤とを含有し、
表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が 20 ppm 以上、 $8,000 \text{ ppm}$ 以下の範囲内であり、
表面処理剤全体に対する上記錯化剤の濃度が $10,000 \text{ ppm}$ 以上、 $300,000 \text{ ppm}$ 以下の範囲内であり、
表面処理剤全体に対する上記pH調整剤の濃度が 100 ppm 以上、 $300,000 \text{ ppm}$ 以下の範囲内であることを特徴とする銅の表面処理剤。
- [請求項4] さらに、金属化合物を含有することを特徴とする請求項3に記載の銅の表面処理剤。
- [請求項5] 上記金属化合物が銅化合物であり、
上記スズ化合物の濃度に対する上記銅化合物の濃度の比が 0.2 以上、 2.0 以下の範囲内であることを特徴とする請求項4に記載の銅の表面処理剤。
- [請求項6] 上記金属化合物は、さらに銀またはパラジウムを含有することを特徴とする請求項5に記載の銅の表面処理剤。
- [請求項7] 下記(a)～(k)のいずれか1つの条件を満たしていることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載の銅の表面処理剤。

(a) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppm以下であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が300ppm以上である。

(b) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppmよりも高く、1,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が3,000ppm以上である。

(c) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が1,000ppmよりも高く、2,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が20,000ppm以上である。

(d) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppm以下であり、上記錯化剤の濃度が60,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が200ppm以上である。

(e) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppmよりも高く、1,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が60,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が500ppm以上である。

(f) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が1,000ppmよりも高く、2,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が60,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が5,000ppm以上である。

(g) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が500ppmよりも高く、2,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、銅化合物の濃度が100ppmよりも高く、4,000ppm以下の範囲内であり、かつ上記pH調整剤の濃度が300ppm以上である。

(h) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が2,000p

ppmよりも高く、5,000ppm以下の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、上記銅化合物の濃度が400ppmよりも高く、10,000ppm以下の範囲内であり、かつ上記pH調整剤の濃度が1,000ppm以上である。

(i) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が5,000ppmよりも高く、上記錯化剤の濃度が40,000ppm以上であり、上記銅化合物の濃度が1,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が2,000ppm以上である。

(j) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が2,000ppm以上、5,000ppm未満の範囲内であり、上記錯化剤の濃度が20,000ppm以上、40,000ppm未満の範囲内であり、上記銅化合物の濃度が400ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が50,000ppm以上である。

(k) 表面処理剤全体に対する上記スズ化合物の濃度が5,000ppm以上であり、上記錯化剤の濃度が20,000ppm以上、40,000ppm未満の範囲内であり、上記銅化合物の濃度が1,000ppm以上であり、かつ上記pH調整剤の濃度が50,000ppm以上である。

[請求項8] 上記錯化剤として、少なくともチオ尿素もしくはその誘導体を含有することを特徴とする請求項3～7のいずれか1項に記載の銅の表面処理剤。

[請求項9] 上記pH調整剤として、少なくとも硫酸、硝酸、塩酸、メタンスルホン酸もしくはリン酸を含有することを特徴とする請求項3～8のいずれか1項に記載の銅の表面処理剤。

[請求項10] さらに、アミノ基、エポキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、リン酸基、イミノ基およびシラノール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する水溶性高分子または水分散性高分子を含有することを特徴とする請求項3～9のいずれ

か 1 項に記載の銅の表面処理剤。

[請求項11] 上記水溶性高分子として、少なくともポリアクリル酸もしくはシランカップリング剤、またはその誘導体を含有することを特徴とする請求項 10 に記載の銅の表面処理剤。

[請求項12] 銅の表面に請求項 3 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の銅の表面処理剤を接触させることを特徴とする銅の表面処理方法。

[請求項13] 銅の表面に酸洗処理、粗化処理、防錆処理、酸化処理および脱脂処理からなる群より選ばれる少なくとも一種の前処理をした後に、上記表面処理剤を接触させることを特徴とする請求項 12 に記載の銅の表面処理方法。

[請求項14] 銅の表面に上記表面処理剤を接触させた後に、防錆剤、後処理剤または pH 調整剤を接触させることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の銅の表面処理方法。

[請求項15] 請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の銅の表面処理方法により形成され、

スズおよび銅を含有することを特徴とする銅表面の皮膜。

[請求項16] 銅表面 $1 \mu\text{m}^2$ 当たり、銅とスズとを含有する結晶を 1 個以上含んでおり、

上記結晶の平均結晶径が 50nm 以上、 1000nm 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1、2 または 15 に記載の銅表面の皮膜。

[請求項17] 厚さが $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $2 \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1、2、15 または 16 に記載の銅表面の皮膜。

[請求項18] 請求項 1、2、15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の銅表面の皮膜を含んでいることを特徴とする銅張り材料。

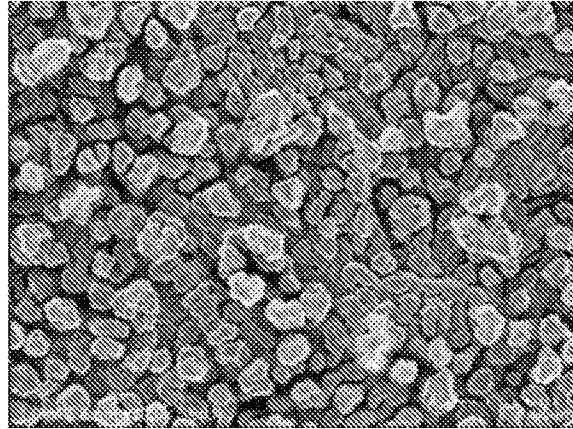
[請求項19] 請求項 18 に記載の銅張り材料を備えていることを特徴とする多層配線基板。

[請求項20] 最外層に請求項 18 に記載の銅張り材料を備えていることを特徴と

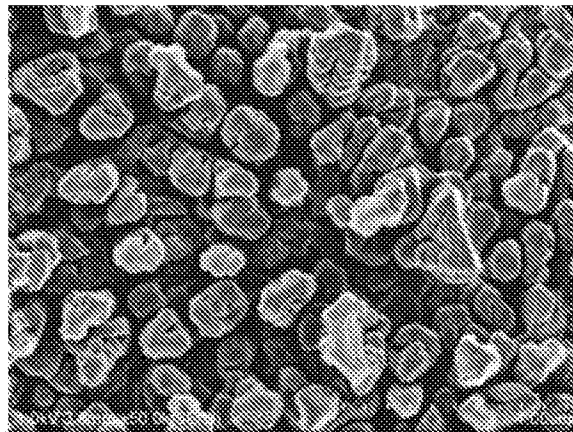
する配線基板。

[図1]

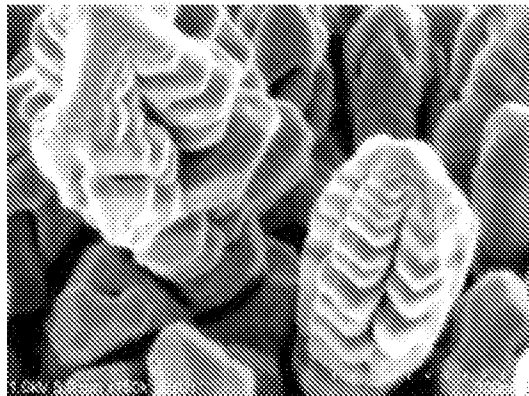
(a)



(b)

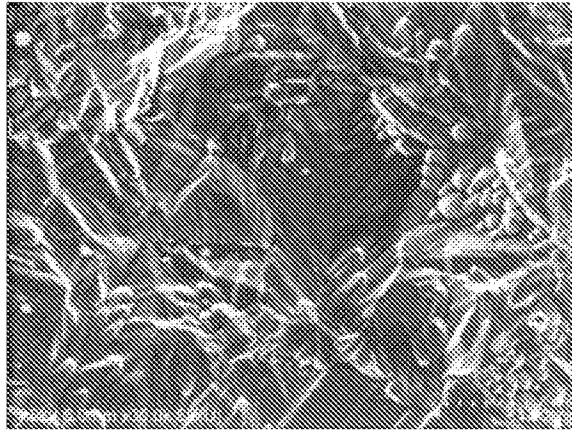


(c)

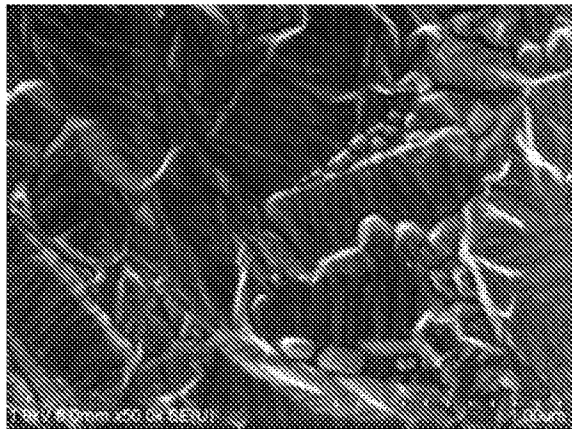


[図2]

(a)

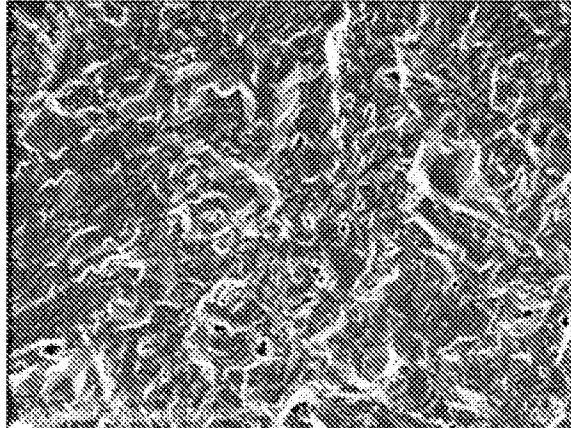


(b)

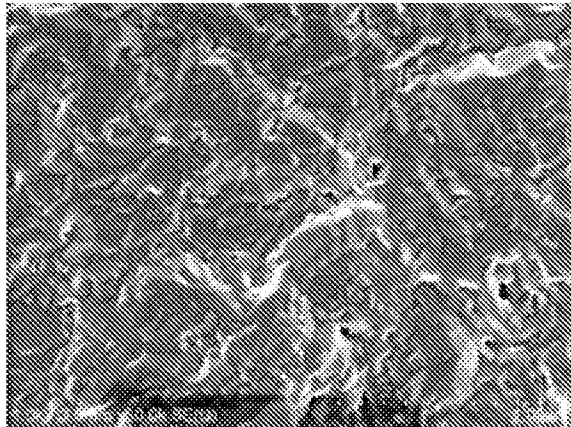


[図3]

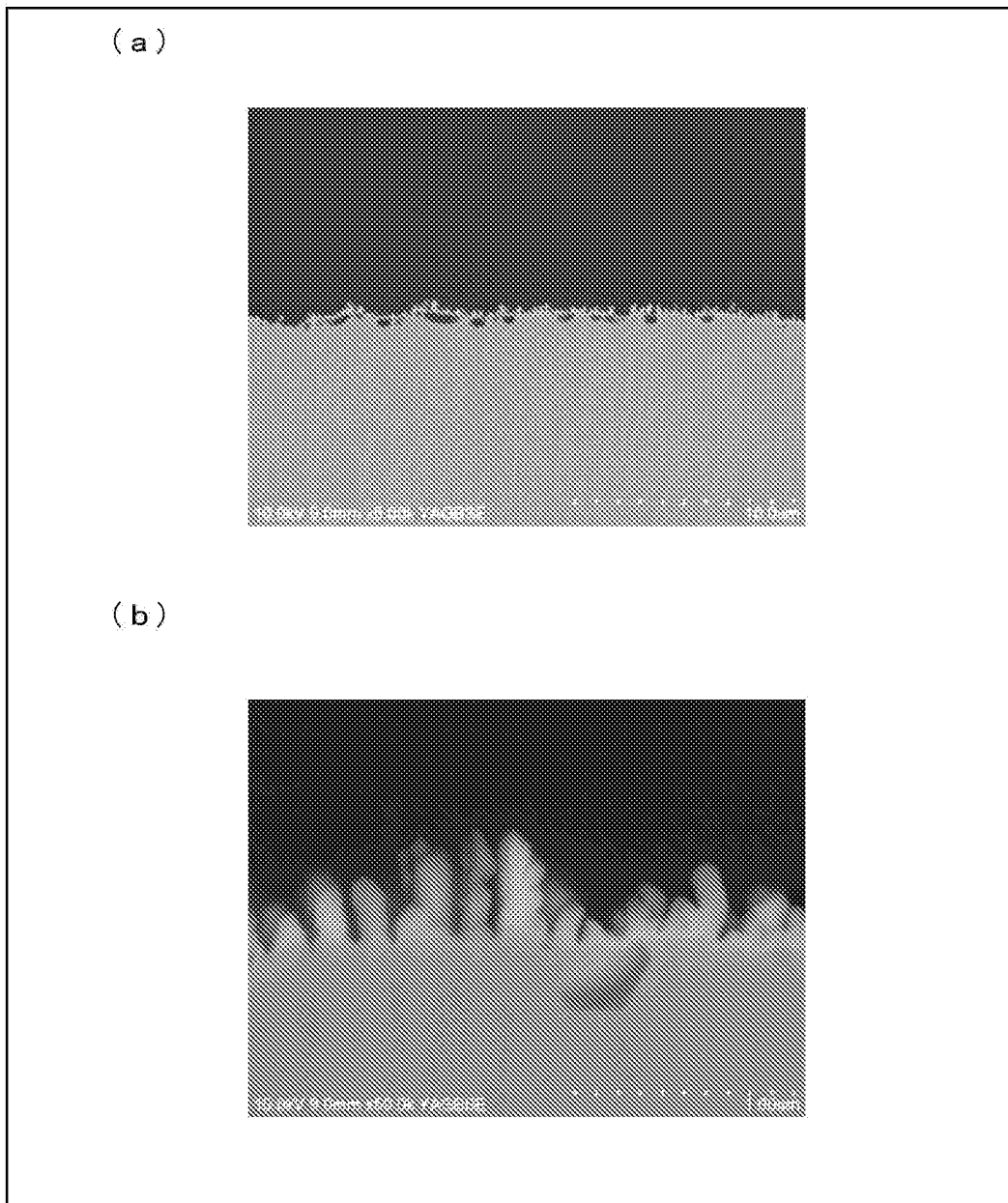
(a)



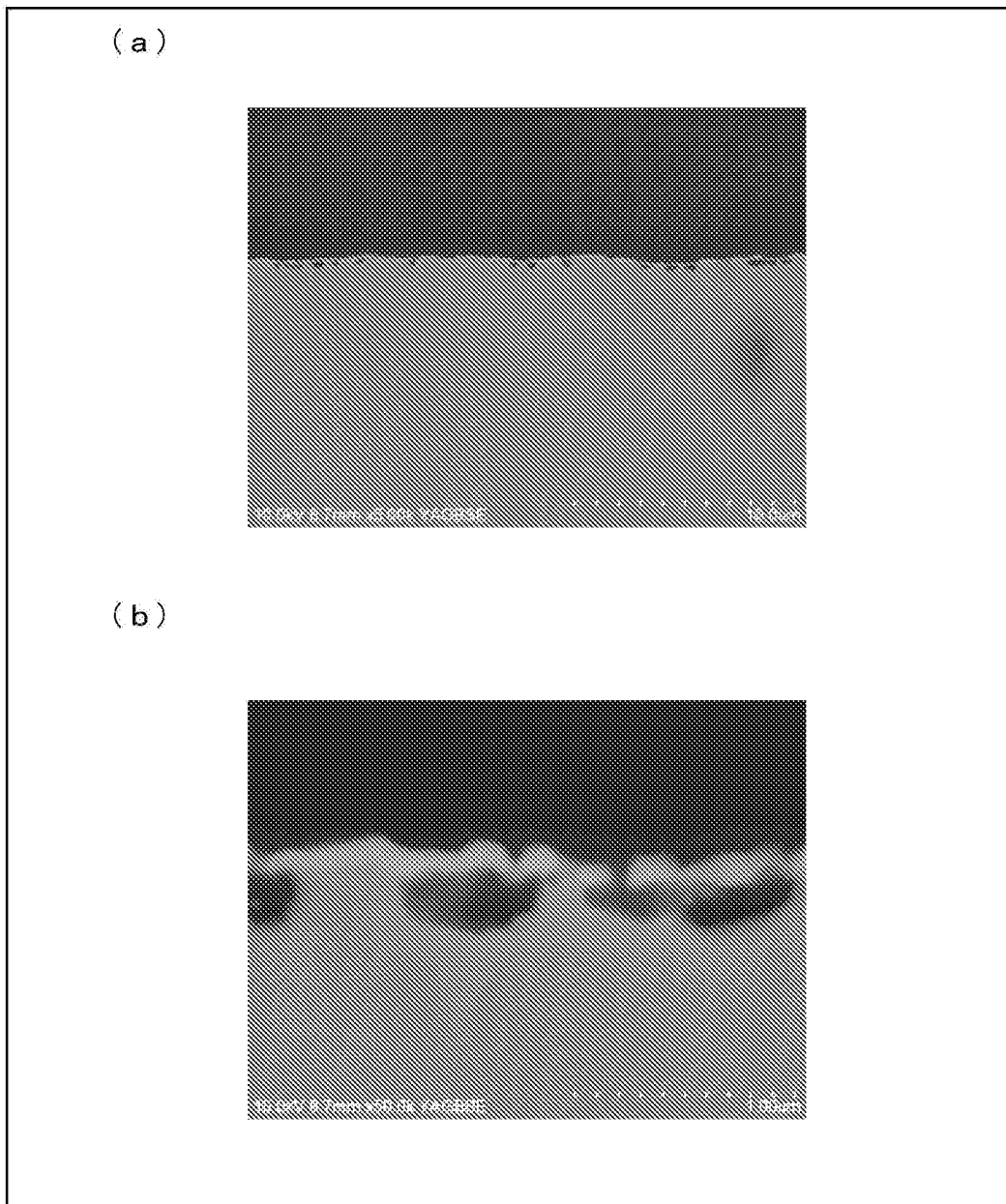
(b)



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/003275
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C18/48 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C18/48, C23C22/00-22/86, H05K3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-109111 A (MEC Co., Ltd.), 08 May, 2008 (08.05.08), Full text & US 2008/0261020 A1 & DE 102007045794 A & CN 101157837 A & KR 10-2008-0028819 A	1-20
A	JP 2006-225691 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 31 August, 2006 (31.08.06), Full text (Family: none)	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 August, 2009 (28.08.09)	Date of mailing of the international search report 08 September, 2009 (08.09.09)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003275

Although claims 1 and 2 relate to a copper-tin alloy coating film, the process for forming the film is not restricted, so that claims 1 and 2 include such films formed by all processes (such as electrolytic plating and PVD). However, only coating films formed by treatment with a surface treatment agent having a prescribed composition, that is, coating films formed a process of claims 12 are disclosed within the meaning of PCT Article 5. Thus, the inventions of claims 1 and 2 lack support within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, search has been made only about coating films supported by the description and disclosed in the description.

Although claim 3 relates to a surface treatment agent having a prescribed composition, there is no restriction on what compounds are specifically used as the "tin compound", "complexing agent" or "pH regulator". Thus, claim 3 includes use of extremely various compounds as the "tin compound", "complexing agent" or "pH regulator".

However, only specific compounds set forth in the description are disclosed as the "tin compound", "complexing agent" or "pH regulator" within the meaning of PCT Article 5. Thus, the inventions of claim 3 and dependent claims 4 to 20 referring thereto lack support within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, search has been made only about surface treatment agents supported by the description and disclosed in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C18/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C18/48, C23C22/00-22/86, H05K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-109111 A (メック株式会社) 2008.05.08, 全文 & US 2008/0261020 A1 & DE 102007045794 A & CN 101157837 A & KR 10-2008-0028819 A	1-20
A	JP 2006-225691 A (三井金属鉱業株式会社) 2006.08.31, 全文 (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.08.2009

国際調査報告の発送日

08.09.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

市枝 信之

4E

3548

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

請求項1、2は、銅-スズ合金皮膜に関するものであるが、当該皮膜の形成方法が限定されていないから、あらゆる方法（例えば、電解めっき、PVD等）で得られるものを包含している。しかし、PCT第5条の意味において開示されているのは、所定の組成を有する表面処理剤を用いた処理、すなわち、請求項12の係る発明の方法によって得られる皮膜のみである。よって、請求項1、2に係る発明はPCT第6条の意味での裏付けを欠いている。よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲についてのみ行った。

請求項3は、所定の組成を有する表面処理剤に関するものであるが、「スズ化合物」、「錯化剤」、及び「pH調整剤」として具体的にどのような化合物を使用するかは限定されていない。したがって、「スズ化合物」、「錯化剤」、及び「pH調整剤」として、きわめて広範な化合物を使用する場合を発明の範囲に包含する。

しかし、「スズ化合物」、「錯化剤」、及び「pH調整剤」としてPCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定の化合物のみである。よって、請求項3及びその従属項である請求項4～20に係る発明はPCT第6条の意味での裏付けを欠いている。よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲についてのみ行った。