

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6557493号
(P6557493)

(45) 発行日 令和1年8月7日(2019.8.7)

(24) 登録日 令和1年7月19日(2019.7.19)

(51) Int.Cl.	F I	
C 2 5 D 1/04 (2006.01)	C 2 5 D	1/04 3 1 1
B 3 2 B 15/01 (2006.01)	B 3 2 B	15/01 Z
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B	15/08 J
C 2 5 D 7/06 (2006.01)	C 2 5 D	7/06 A
C 2 5 D 5/12 (2006.01)	C 2 5 D	5/12

請求項の数 44 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-70141 (P2015-70141)	(73) 特許権者	502362758 J X 金属株式会社 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成27年3月30日(2015.3.30)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(65) 公開番号	特開2016-191086 (P2016-191086A)	(72) 発明者	澁谷 義孝 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X日鉱 日石金属株式会社技術開発センター内
(43) 公開日	平成28年11月10日(2016.11.10)	(72) 発明者	本多 美里 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X日鉱 日石金属株式会社技術開発センター内
審査請求日	平成29年12月19日(2017.12.19)	審査官	印出 亮太

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャリア付銅箔、積層体、プリント配線板、電子機器、キャリア付銅箔の製造方法及びプリント配線板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キャリア、中間層、極薄銅層をこの順に有するキャリア付銅箔であって、
前記中間層はニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素及びクロムを含み、

前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJIS C 6471に準拠して剥離させて、前記剥離させたキャリアの中間層側表面から、幅方向(TD方向)に20mm間隔で10箇所および長手方向(MD方向)に20mm間隔で10箇所の合計20箇所についてAESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記20箇所において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが以下の

- (A) 2nm以上5nm以下、
- (B) 1nm以上3nm以下、
- (C) 1.5nm以上5nm以下、
- (D) 4nm以上9nm以下。

【請求項2】

キャリア、中間層、極薄銅層をこの順に有するキャリア付銅箔であって、
前記中間層はニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素及びクロムを含み、

前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJIS C 6471に準拠して剥離させて、

前記剥離させたキャリアの中間層側表面から、幅方向（TD方向）に20mm間隔で10箇所および長手方向（MD方向）に20mm間隔で10箇所の合計20箇所についてAESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下であり、且つ、以下の（E）および（F）を満たすキャリア付銅箔。

（E）前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJIS C 6471に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、幅方向（TD方向）に20mm間隔で10箇所および長手方向（MD方向）に20mm間隔で10箇所の合計20箇所についてAESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が70at%以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度（at%）<クロムの原子濃度（at%）である部分を有する測定箇所が12箇所以上である、

10

（F）前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力20kgf/cm²、220×2時間の条件下で熱圧着させ、前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJIS C 6471に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、幅方向（TD方向）に20mm間隔で10箇所および長手方向（MD方向）に20mm間隔で10箇所の合計20箇所についてAESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が70at%以下となるまでの深さが1nm以上である。

20

【請求項3】

前記20箇所の内16箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下である請求項2に記載のキャリア付銅箔。

【請求項4】

前記20箇所の内18箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下である請求項3に記載のキャリア付銅箔。

【請求項5】

前記20箇所の内20箇所全てにおいて、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下である請求項4に記載のキャリア付銅箔。

30

【請求項6】

前記20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.5nm以上9nm以下である請求項2～5のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項7】

前記20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが1nm以上9nm以下である請求項6に記載のキャリア付銅箔。

40

【請求項8】

前記20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが1.5nm以上8nm以下である請求項7に記載のキャリア付銅箔。

【請求項9】

前記20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが2nm以上5nm以下である請求項8に記載のキャリア付銅箔。

【請求項10】

前記中間層が更に銅を含む請求項1～9のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

50

【請求項 1 1】

前記中間層が更に亜鉛を含む請求項 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 2】

前記キャリア付銅箔から前記キャリアを J I S C 6 4 7 1 に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、A E S による深さ方向の分析を行ったとき、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が 7 0 a t % 以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度 (a t %) < クロムの原子濃度 (a t %) である部分を有する請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 3】

前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力 2 0 k g f / c m²、2 2 0 × 2 時間の条件下で熱圧着させ、前記キャリア付銅箔から前記キャリアを J I S C 6 4 7 1 に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、幅方向 (T D 方向) に 2 0 m m 間隔で 1 0 箇所および長手方向 (M D 方向) に 2 0 m m 間隔で 1 0 箇所の合計 2 0 箇所について A E S による深さ方向の分析を行ったとき、2 0 箇所の内 1 2 箇所以上において、クロムの原子濃度が 5 a t % 以下となるまでの S i O₂ 換算での表面からの深さが 0 . 2 n m 以上 1 0 n m 以下である請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 4】

前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力 2 0 k g f / c m²、2 2 0 × 2 時間の条件下で熱圧着させ、前記キャリア付銅箔から前記キャリアを J I S C 6 4 7 1 に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、A E S による深さ方向の分析を行ったとき、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が 7 0 a t % 以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度 (a t %) < クロムの原子濃度 (a t %) である部分を有する請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 5】

前記中間層において、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計付着量が 1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 μ g / d m²、クロムの付着量が 5 ~ 2 0 0 μ g / d m² を満たす請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 6】

前記中間層は、キャリア上に、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウム、又は、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムからなる群から選択される 1 種以上の元素を含む合金のいずれか 1 種の層と、クロム、クロム合金及びクロムの酸化物のいずれか 1 種以上を含む層とをこの順で有する請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 7】

前記クロム、クロム合金及びクロムの酸化物のいずれか 1 種以上を含む層がクロメート処理層を含む請求項 1 6 に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 8】

前記キャリアは、前記極薄銅層を有する面とは反対側の面に、更に中間層及び極薄銅層をこの順で有する請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 1 9】

前記キャリアが電解銅箔または圧延銅箔で形成されている請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 2 0】

前記極薄銅層表面及び前記キャリアの表面のいずれか一方または両方に粗化処理層を有する請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項 2 1】

前記粗化処理層が、銅、ニッケル、りん、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム、鉄、バナジウム、コバルト及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれ

10

20

30

40

50

か1種以上を含む合金からなる層である請求項20に記載のキャリア付銅箔。

【請求項22】

前記粗化処理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する請求項20又は21に記載のキャリア付銅箔。

【請求項23】

前記極薄銅層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する請求項1～22のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項24】

前記極薄銅層上に樹脂層を備える請求項1～22のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項25】

前記粗化処理層上に樹脂層を備える請求項20又は21に記載のキャリア付銅箔。

【請求項26】

前記耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層の上に樹脂層を備える請求項22又は23に記載のキャリア付銅箔。

【請求項27】

前記樹脂層が接着用樹脂である請求項24～26のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項28】

前記樹脂層が半硬化状態の樹脂である請求項24～27のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔。

【請求項29】

請求項1～28のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔を用いて製造した積層体。

【請求項30】

請求項1～28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31】

請求項1～28のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント配線板。

【請求項32】

請求項31に記載のプリント配線板を用いて製造した電子機器。

【請求項33】

一つの請求項1～28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から、もう一つの請求項1～28のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔のキャリア側に積層した積層体。

【請求項34】

前記一つのキャリア付銅箔のキャリアと前記もう一つのキャリア付銅箔のキャリアとが、必要に応じて接着剤を介して、直接積層させて構成されている請求項33に記載の積層体。

【請求項35】

前記一つのキャリア付銅箔のキャリアと前記もう一つのキャリア付銅箔のキャリアとが接合されている請求項33又は34に記載の積層体。

【請求項36】

請求項29、30、33～35のいずれか一項に記載の積層体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を剥離させる工程

10

20

30

40

50

を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項 37】

請求項 29、30、33 ~ 35 のいずれか一項に記載の積層体を用いたプリント配線板の製造方法。

【請求項 38】

前記キャリア上に、ニッケルを含むめっき層を形成した後、クロムを含むめっき層またはクロメート処理層を形成することで前記中間層を形成する工程と、前記中間層上に電解めっきにより前記極薄銅層を形成する工程とを含む請求項 1 ~ 28 のいずれか一項に記載のキャリア付銅箔の製造方法。

【請求項 39】

前記極薄銅層上に粗化処理層を形成する工程をさらに含む請求項 38 に記載のキャリア付銅箔の製造方法。

【請求項 40】

請求項 1 ~ 28 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。

【請求項 41】

請求項 1 ~ 28 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

を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項 42】

請求項 1 ~ 28 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

を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項 43】

請求項 1 ~ 28 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

10

20

30

40

50

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44】

請求項1～28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プリント配線板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【0002】

プリント配線板はここ半世紀に亘って大きな進展を遂げ、今日ではほぼすべての電子機器に使用されるまでに至っている。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。

20

【0003】

プリント配線板はまず、銅箔とガラスエポキシ基板、BT樹脂、ポリイミドフィルムなどを主とする絶縁基板を貼り合わせた銅張積層体として製造される。貼り合わせは、絶縁基板と銅箔を重ね合わせて加熱加圧させて形成する方法（ラミネート法）、または、絶縁基板材料の前駆体であるワニスに銅箔の被覆層を有する面に塗布し、加熱・硬化する方法（キャスト法）が用いられる。

【0004】

ファインピッチ化に伴って銅張積層体を使用される銅箔の厚みも9 μ m、さらには5 μ m以下になるなど、箔厚が薄くなりつつある。ところが、箔厚が9 μ m以下になると前述のラミネート法やキャスト法で銅張積層体を形成するときのハンドリング性が極めて悪化する。そこで、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形成し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に、キャリアを、剥離層を介して剥離するというのがキャリア付銅箔の一般的な使用方法である。

30

【0005】

従来、キャリア箔の表面に、拡散防止層、剥離層、電気銅めっきをこの順番に形成し、剥離層としてCrまたはCr水和酸化物層を、拡散防止層としてNi、Co、Fe、Cr、Mo、Ta、Cu、Al、Pの単体または合金を用いることで加熱プレス後の良好な剥離性を保持する方法が特許文献1に開示されている。

40

【0006】

または、剥離層としてCr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、Pまたはこれらの合金またはこれらの水和物で形成することが知られている。更に、加熱プレス等の高温使用環境における剥離性の安定化を図る上で、剥離層の下地にNi、Feまたはこれらの合金層をもうけると効果的であることが特許文献2および3に記載されている。

【0007】

または、キャリアと、キャリア上に積層された中間層と、中間層上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔であって、前記中間層はニッケル、クロムを含み、前記中間層/極薄銅層間でJIS C 6471に準拠して剥離させたとき、XPSによる表面

50

からの深さ方向分析から得られた深さ方向（ x ：単位 nm ）のクロムの原子濃度（％）を $e(x)$ とし、亜鉛の原子濃度（％）を $f(x)$ とし、ニッケルの原子濃度（％）を $g(x)$ とし、銅の原子濃度（％）を $h(x)$ とし、酸素の合計原子濃度（％）を $i(x)$ とし、炭素の原子濃度（％）を $j(x)$ とし、その他の原子濃度（％）を $k(x)$ とし、前記キャリアの中間層側表面からの深さ方向分析の区間 $[0, 1.0]$ において、 $E(x) = e(x)dx / (e(x)dx + f(x)dx + g(x)dx + h(x)dx + i(x)dx + j(x)dx + k(x)dx)$ とし、前記 $E(x)$ を幅方向に 20mm 間隔で 10 点および長手方向に 20mm 間隔で 10 点測定したときの $E(x)$ の標準偏差を σ_E とし、クロム濃度の変動係数を $X_E = \sigma_E \times 100 / (E(x) \text{ の } 20 \text{ 点の算術平均値})$ とすると、 X_E が 40.0% 以下を満たし、前記 $E(x)$ の 20 点の算術平均値が $1 \sim 30\%$ を満たすキャリア付銅箔が特許文献 4 に記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2006 - 022406 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 006071 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 007937 号公報

【特許文献 4】特開 2014 - 195871 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

キャリア付銅箔においては、絶縁基板への積層工程前にはキャリアから極薄銅箔が容易に剥離してはならず、一方、絶縁基板への積層工程後に極薄銅箔からキャリアが容易に剥離する必要がある。

【0010】

特許文献 1 については、加熱プレス後の剥離性は良好であるが、極薄銅箔表面の状態に関しては言及されていない。また、同特許文献では、拡散防止層と剥離層の順番はどちらでも良いと記載されているが、記載の実施例は全てキャリア箔、剥離層、拡散防止層、電気銅めっきの順番であり、剥離の際に剥離層 / 拡散防止層界面は剥離する恐れがある。そうすると電気銅めっき（極薄銅層）の表面に拡散防止層が残り、回路を形成する際のエッチング不良に繋がる。

30

【0011】

特許文献 2、3 については、キャリア / 極薄銅箔間の剥離強度等の特性を十分に検討したと考えられる記載が見られず、未だ改善の余地が残っている。

【0012】

特許文献 4 については、XPS による表面からの深さ方向分析から得られた情報を基に検討されているが XPS の検出面積は $800\mu\text{m}^2$ であり、クロムの付着量が $5 \sim 100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ である中間層の構造を把握するためには検出面積が広いと言う問題があった。結果として特許文献 4 に記載されたキャリア付銅箔でもキャリア / 極薄銅層間の剥離強度が強いものまたは弱いものが存在した。

【0013】

40

そこで、本発明は、絶縁基板への積層工程前にはキャリアと極薄銅箔の密着力が高い一方で、絶縁基板への積層工程によるキャリアと極薄銅箔の密着性の極端な上昇や低下が無く、キャリア / 極薄銅箔界面で容易に剥離できるキャリア付銅箔を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するため、本発明者は鋭意研究を重ねたところ、クロムを必須成分として含む中間層を形成し、中間層 / 極薄銅層間で所定の方法にて剥離させてキャリアの中間層側表面から深さ方向に AES による深さ方向の分析を行ったとき、クロムの原子濃度が $5\text{at}\%$ 以下となるまでの SiO_2 換算でのキャリアの中間層側表面からの深さが所定範

50

困となるように制御することで、上記課題を解決することが可能な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。

【0015】

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、中間層、極薄銅層をこの順に有するキャリア付銅箔であって、前記中間層はニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素及びクロムを含み、前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJIS C 6471に準拠して剥離させて、前記剥離させたキャリアの中間層側表面から、幅方向(TD方向)に20mm間隔で10箇所および長手方向(MD方向)に20mm間隔で10箇所の合計20箇所についてAESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下であるキャリア付銅箔である。

10

【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20箇所の内16箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下である。

【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20箇所の内18箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下である。

20

【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20箇所の内20箇所全てにおいて、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下である。

【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20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.5nm以上9nm以下である。

【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20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが1nm以上9nm以下である。

30

【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20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが1.5nm以上8nm以下である。

【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20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが2nm以上5nm以下である。

40

【0023】

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、前記中間層が更に銅を含む。

【0024】

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、前記中間層が更に亜鉛を含む。

【0025】

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から前記キャリアをJIS C 6471に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、AESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記中間層側表面からニッケル、コバルト

50

、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が70 at%以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度(at%) < クロムの原子濃度(at%)である部分を有する。

【0026】

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、前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力20 kgf/cm²、220 × 2時間の条件下で熱圧着させ、前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJIS C 6471に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、幅方向(TD方向)に20mm間隔で10箇所および長手方向(MD方向)に20mm間隔で10箇所の合計20箇所についてAESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5 at%以下となるまでのSiO₂換算での表面からの深さが0.2nm以上10nm以下である。

10

【0027】

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、前記極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力20 kgf/cm²、220 × 2時間の条件下で熱圧着させ、前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJIS C 6471に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、AESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が70 at%以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度(at%) < クロムの原子濃度(at%)である部分を有する。

20

【0028】

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、前記中間層において、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計付着量が1000~40000 μg/dm²、クロムの付着量が5~200 μg/dm²を満たす。

【0029】

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、前記中間層は、キャリア上に、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウム、又は、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金のいずれか1種の層と、クロム、クロム合金及びクロムの酸化物のいずれか1種以上を含む層とをこの順で有する。

30

【0030】

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、前記クロム、クロム合金及びクロムの酸化物のいずれか1種以上を含む層がクロメート処理層を含む。

【0031】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記キャリアは、前記極薄銅層を有する面とは反対側の面に、更に中間層及び極薄銅層をこの順で有する。

【0032】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記キャリアが電解銅箔または圧延銅箔で形成されている。

【0033】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記極薄銅層表面及び前記キャリアの表面のいずれか一方または両方に粗化処理層を有する。

40

【0034】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記粗化処理層が、銅、ニッケル、りん、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム、鉄、バナジウム、コバルト及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか1種以上を含む合金からなる層である。

【0035】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記粗化処理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する。

50

【 0 0 3 6 】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記極薄銅層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を有する。

【 0 0 3 7 】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記極薄銅層上に樹脂層を備える。

【 0 0 3 8 】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記粗化处理層上に樹脂層を備える。

【 0 0 3 9 】

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

【 0 0 4 0 】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記樹脂層が接着用樹脂である。

【 0 0 4 1 】

本発明に係るキャリア付銅箔は更に別の一実施形態において、前記樹脂層が半硬化状態の樹脂である。

【 0 0 4 2 】

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用いて製造した積層体である。

【 0 0 4 3 】

本発明は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。

【 0 0 4 4 】

本発明は更に別の一側面において、本発明のキャリア付銅箔を用いて製造したプリント配線板である。

【 0 0 4 5 】

本発明は更に別の一側面において、本発明のプリント配線板を用いて製造した電子機器である。

【 0 0 4 6 】

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から、もう一つの本発明のキャリア付銅箔のキャリア側に積層した積層体である。

【 0 0 4 7 】

本発明の積層体は一実施形態において、前記一つのキャリア付銅箔のキャリアと前記もう一つのキャリア付銅箔のキャリアとが、必要に応じて接着剤を介して、直接積層させて構成されている。

【 0 0 4 8 】

本発明の積層体は別の一実施形態において、前記一つのキャリア付銅箔のキャリアと前記もう一つのキャリア付銅箔のキャリアとが接合されている。

【 0 0 4 9 】

本発明は更に別の一側面において、本発明のいずれか一項に記載の積層体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 5 0 】

本発明は更に別の一側面において、本発明の積層体を用いたプリント配線板の製造方法

10

20

30

40

50

である。

【0051】

本発明のキャリア付銅箔の製造方法は一実施形態において、前記キャリア上に、ニッケルを含むめっき層を形成した後、クロムを含むめっき層またはクロメート処理層を形成することで前記中間層を形成する工程と、前記中間層上に電解めっきにより前記極薄銅層を形成する工程とを含む。

【0052】

本発明のキャリア付銅箔の製造方法は別の実施形態において、前記極薄銅層上に粗化処理層を形成する工程をさらに含む。

【0053】

本発明は更に別の側面において、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、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。

【0054】

本発明は更に別の側面において、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プリント配線板の製造方法である。

【0055】

本発明は更に別の側面において、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、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プリント配線板の製造方法である。

【0056】

本発明は更に別の側面において、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、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。

【0057】

本発明は更に別の側面において、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、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プリント配線板の製造方法である。

【発明の効果】

【0058】

本発明によれば、絶縁基板への積層工程前にはキャリアと極薄銅箔の密着力が高い一方で、絶縁基板への積層工程によるキャリアと極薄銅箔の密着性の極端な上昇や低下が無く、キャリア/極薄銅箔界面で容易に剥離できるキャリア付銅箔を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】A～Cは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、回路めっき・レジスト除去までの工程における配線板断面の模式図である。

【図2】D～Fは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、樹脂及び2層目キャリア付銅箔積層からレーザー穴あけまでの工程における配線板断面の模式図である。

【図3】G～Iは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、ビアフィル形成から1層目のキャリア剥離までの工程における配線板断面の模式図である。

【図4】J～Kは、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例に係る、フラッシュエッチングからバンプ・銅ピラー形成までの工程における配線板断面の模式図である。

【図5】実施例2の一部サンプルの中間層側表面の基板貼り合わせ前の深さ方向のAES分析結果である。

【発明を実施するための形態】

【0060】

<キャリア>

本発明に用いることのできるキャリアは典型的には金属箔または樹脂フィルムであり、例えば銅箔、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、絶縁樹脂フィルム、ポリイミドフィルム、LCD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。

【0061】

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35 μ m以下とするのが好ましい。従って、キャリアの厚みは典型的には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

10

20

30

40

50

しく、25 μm以上150 μm以下であることが好ましく、35 μm以上100 μm以下であることが好ましく、35 μm以上70 μm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。

【0062】

以下に、キャリアとして電解銅箔を使用する場合の製造条件の一例を示す。

<電解液組成>

銅：90～110 g/L

硫酸：90～110 g/L

塩素：50～100 ppm

レベリング剤1（ビス（3スルホプロピル）ジスルフィド）：10～30 ppm

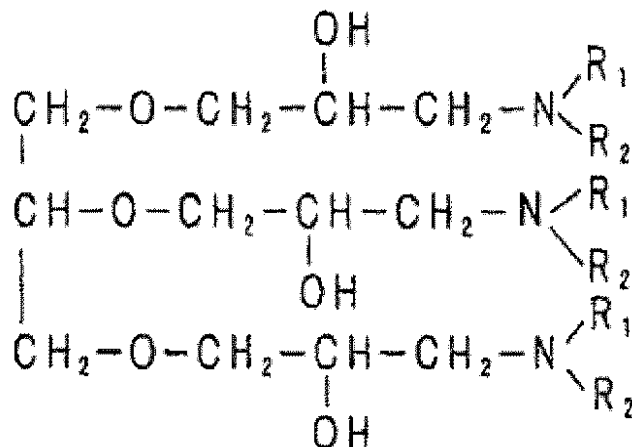
レベリング剤2（アミン化合物）：10～30 ppm

上記のアミン化合物には以下の化学式のアミン化合物を用いることができる。

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。

【0063】

【化1】



（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。）

【0064】

<製造条件>

電流密度：70～100 A/dm²

電解液温度：50～60

電解液線速：3～5 m/sec

電解時間：0.5～10分間

【0065】

<中間層>

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、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素及びクロムを含む。導電率が良好であるため、中間層の上に極薄銅層や他の層を設けやすくなることから、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素の一部または全部が金属であることが好ましい。中間層は、キャリア上に

10

20

30

40

50

、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウム、又は、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金のいずれか1種の層と、クロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層とをこの順で有してもよい。中間層は更に銅を含んでいることが好ましい。中間層が銅を含んでいるとキャリア/極薄銅層界面での剥離強度の調整がしやすくなる。また、中間層は更に亜鉛を含んでいることが好ましい。中間層が亜鉛を含んでいるとキャリア/極薄銅層界面での剥離強度の調整がよりしやすくなる。亜鉛はクロメート液に添加すると中間層の制御がしやすい。なお、クロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層は、剥離強度を適切な値に制御しやすいことから、クロメート処理層であることが好ましい。

10

【0066】

ここで、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金とは、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素と、ニッケル、コバルト、タングステン、モリブデン、バナジウム、鉄、クロム、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、錫、砒素及びチタンからなる群から選択された一種以上の元素とからなる合金のことをいう。ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金は3種以上の元素からなる合金でもよい。また、クロム合金とはクロムと、コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素、バナジウムおよびチタンからなる群から選択された一種以上の元素とからなる合金のことをいう。クロム合金は3種以上の元素からなる合金でもよい。また、クロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層はクロメート処理層であってもよい。ここで、クロメート処理層とは無水クロム酸、クロム酸、二クロム酸、クロム酸塩または二クロム酸塩を含む液で処理された層のことをいう。クロメート処理層はコバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、砒素、バナジウムおよびチタン等の元素(金属、合金、酸化物、窒化物、硫化物等のような形態でもよい)を含んでもよい。クロメート処理層の具体例としては、純クロメート処理層や亜鉛クロメート処理層等が挙げられる。本発明においては、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を純クロメート処理層という。また、本発明においては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を亜鉛クロメート処理層という。

20

30

【0067】

ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウム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、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層(例えばクロメート処理層)との界面で剥離するようになる。また、中間層のニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウム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。また、中間層にクロムめっきではなくクロメート処理層を形成するのがより好ましい。クロムめっきは表面に緻密なクロム酸化物層を形成するため、電気めっきで極薄銅箔を形成する際に電気抵抗が上昇し、ピンホールが発生しやすくなる恐れがある。クロメート処理層を形成した表面は、クロムめっきとくらべ緻密ではないクロム酸化物層が形成されるため、極薄銅箔を電気めっきで形成する際の抵抗になり難く、ピンホールを減少させることができる。ここで、クロメート処理層として、亜鉛クロメート処理層を形成することにより、極薄銅箔を電気めっきで形成する際の抵抗が、通常クロメート処理層より低くなり、よりピンホールの発生を抑制することができる。なお、キャリアとして電解銅箔を使用する場合には、ピンホールを減少させる観点からシャイニー面に中間層を設けることが好ましい。

40

【0068】

中間層のうちクロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれ

50

か1種以上を含む層(例えばクロメート処理層)は極薄銅層の界面に薄く存在することが、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ない一方で、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であるという特性を得る上で好ましい。ニッケル層、コバルト層、鉄層、タングステン層、モリブテン層及びバナジウム層またはニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金層(例えばニッケル-亜鉛合金層)を設けずにクロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層(例えばクロメート処理層)をキャリアと極薄銅層の境界に存在させた場合は、剥離性はほとんど向上しない場合がある。また、クロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層(例えばクロメート処理層)が無く、ニッケル層、コバルト層、鉄層、タングステン層、モリブテン層及びバナジウム層またはニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金層(例えばニッケル-亜鉛合金層)と極薄銅層とを積層した場合は、ニッケル層、コバルト層、鉄層、タングステン層、モリブテン層及びバナジウム層またはニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金層(例えばニッケル-亜鉛合金層)におけるニッケル量、コバルト量、鉄量、タングステン量、モリブテン量、バナジウム量に応じて剥離強度が強すぎたり弱すぎたりして適切な剥離強度は得られない場合がある。

10

【0069】

また、クロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層(例えばクロメート処理層)がキャリアとニッケル層、コバルト層、鉄層、タングステン層、モリブテン層及びバナジウム層またはニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金層(例えばニッケル-亜鉛合金層)の境界に存在すると、極薄銅層の剥離時に中間層も付随して剥離されてしまう、すなわちキャリアと中間層の間で剥離が生じる恐れがある。このような状況は、キャリアとの界面にクロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層(例えばクロメート処理層)を設けた場合のみならず、極薄銅層との界面にクロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層(例えばクロメート処理層)を設けたとしてもクロム量が多すぎると生じ得る。これは、銅とニッケルは固溶しやすいので、これらが接触していると相互拡散によって接着力が高くなり剥離しにくくなる一方で、クロムと銅は固溶し難く、相互拡散が生じ難いので、クロムと銅の界面では接着力が弱く、剥離しやすいことが原因と考えられる。また、中間層のニッケル量、コバルト量、鉄量、タングステン量、モリブテン量、バナジウム量が不足している場合、キャリアと極薄銅層の間には微量のクロムしか存在しないので両者が密着して剥がれ難くなる恐れがある。

20

30

【0070】

中間層のニッケル層、コバルト層、鉄層、タングステン層、モリブテン層及びバナジウム層またはニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン及びバナジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含む合金層(例えばニッケル-亜鉛合金層)およびクロム、クロム合金及びクロムの酸化物からなる群から選択されるいずれか1種以上を含む層は、例えば電気めっき、無電解めっき及び浸漬めっきのような湿式めっき、或いはスパッタリング、CVD及びPDVのような乾式めっきにより形成することができる。コストの観点から電気めっきが好ましい。なお、キャリアが樹脂フィルムの場合には、CVD及びPDVのような乾式めっきまたは無電解めっき及び浸漬めっきのような湿式めっきにより中間層を形成することができる。

40

【0071】

また、クロメート処理層は、例えば電解クロメートや浸漬クロメート等で形成することができるが、クロム濃度を高くすることができ、キャリアからの極薄銅層の剥離強度が良好となるため、電解クロメートで形成するのが好ましい。なお、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。

50

【 0 0 7 2 】

また、中間層におけるニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウムの合計付着量が $1000 \sim 40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、クロムの付着量が $5 \sim 200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのが好ましい。ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウムの合計付着量の付着量が $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であると、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウムがキャリアの銅と極薄銅層の銅の十分な拡散防止機能をならないため剥離強度の調整が難しくなる恐れがある。一方、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウムの合計付着量が $40000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ を超えると、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウムの電着応力の関係で反りが発生する恐れがある。ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウムの合計付着量はより好ましくは $3000 \sim 20000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、更により好ましくは $5000 \sim 10000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。クロムの付着量が $5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満であると剥離強度が目標よりも高くなる可能性がある。一方、クロムの付着量が $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ を超えると剥離強度が目標よりも低くなる可能性がある。クロムの付着量は $10 \sim 110 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのがより好ましく、 $10 \sim 70 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのが更により好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのが更により好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であるのが更により好ましい。

中間層は有機物を含んでもよい。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1種又は2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'-ピス(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。

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、8nm以上50nm以下含有するのがより好ましい。中間層は前述の有機物を複数種類(一種以上)含んでもよい。

【 0 0 7 3 】

中間層が含有する有機物の使用方法について、以下に、キャリア箔上への中間層の形成方法についても述べつつ説明する。銅箔キャリア上への中間層の形成は、上述した有機物を溶媒に溶解させ、その溶媒中に銅箔キャリアを浸漬させるか、中間層を形成しようとする面に対するシャワーリング、噴霧法、滴下法及び電着法等を用いて行うことができ、特に限定した手法を採用する必要はない。このときの溶媒中の有機系剤の濃度は、上述した有機物の全てにおいて、濃度 $0.01 \text{g}/\text{L} \sim 30 \text{g}/\text{L}$ 、液温 $20 \sim 60$ の範囲が好ましい。有機物の濃度は、特に限定されるものではなく、本来濃度が高くとも低くとも問題のないものである。

【 0 0 7 4 】

< 極薄銅層 >

中間層の上には極薄銅層を設ける。中間層と極薄銅層との間には他の層を設けてもよい。極薄銅層は、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 $0.5 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、より典型的には $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、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、キャリアの両面に極薄銅層を設けてもよい。

【 0 0 7 5 】

< キャリア付銅箔 >

本発明のキャリア付銅箔は、キャリア、中間層、極薄銅層をこの順に有する。キャリア付銅箔自体の使用方法は当業者に周知であるが、例えば極薄銅層の表面を紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、合成繊維布基材エポキシ樹脂、ガラス布・紙複合基材エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂及びガラス布基材エポキシ樹脂、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の絶縁基板に貼り合わせて熱圧着後にキャリアを剥がし、絶縁基板に接着した極薄銅層を目的とする導体パターンにエッチングし、最終的にプリント配線板を製造することができる。

【 0 0 7 6 】

本発明のキャリア付銅箔は、キャリア付銅箔から前記キャリアを J I S C 6 4 7 1 に準拠して剥離させて、前記剥離させたキャリアの中間層側表面から、幅方向 (T D 方向) に 2 0 m m 間隔で 1 0 箇所および長手方向 (M D 方向) に 2 0 m m 間隔で 1 0 箇所の合計 2 0 箇所について A E S による深さ方向の分析を行ったとき、前記 2 0 箇所の内 1 2 箇所以上において、クロムの原子濃度が 5 a t % 以下となるまでの S i O ₂ 換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが 0 . 2 n m 以上 1 0 n m 以下である。前記 2 0 箇所の内、9 箇所以上においてクロムの原子濃度が 5 a t % 以下となるまでの S i O ₂ 換算でのキャリアの中間層側表面からの深さが 0 . 2 n m 未満の場合には剥離強度が目標よりも高くなる。一方、前記 2 0 箇所の内、9 箇所以上においてクロムの原子濃度が 5 a t % 以下となるまでの S i O ₂ 換算でのキャリアの中間層側表面からの深さが 1 0 n m を超える場合には剥離強度が目標よりも小さくなる。剥離強度のばらつきをより小さくするという目的から、好ましくは前記 2 0 箇所の内 1 6 箇所以上において、より好ましくは前記 2 0 箇所の内 1 8 箇所以上において、更により好ましくは前記 2 0 箇所の内 2 0 箇所全てにおいて、クロムの原子濃度が 5 a t % 以下となるまでの S i O ₂ 換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが 0 . 2 n m 以上 1 0 n m 以下である。また、剥離強度のばらつきをより小さくするという目的から、クロムの原子濃度が 5 a t % 以下となるまでの S i O ₂ 換算でのキャリアの中間層側表面からの深さは、好ましくは 0 . 5 n m 以上 9 n m 以下であり、より好ましくは 1 n m 以上 9 n m 以下であり、更により好ましくは 1 . 5 n m 以上 8 n m 以下であり、更により好ましくは 2 n m 以上 5 n m 以下である。

【 0 0 7 7 】

本発明のキャリア付銅箔はキャリア付銅箔から前記キャリアを J I S C 6 4 7 1 に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、幅方向 (T D 方向) に 2 0 m m 間隔で 1 0 箇所および長手方向 (M D 方向) に 2 0 m m 間隔で 1 0 箇所の合計 2 0 箇所について A E S による深さ方向の分析を行ったとき、1 箇所以上の測定箇所において、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウムの合計原子が 7 0 a t % 以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度 (a t %) < クロムの原子濃度 (a t %) である部分を有することが好ましい。このような構成によれば、剥離強度を目標の値としやすくなるという利点がある。また、好ましくは 5 箇所以上の測定箇所、より好ましくは 1 0 箇所以上の測定箇所、より好ましくは 2 0 箇所すべての測定箇所において、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウムの合計原子が 7 0 a t % 以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度 (a t %) < クロムの原子濃度 (a t %) である部分を有することが好ましい。また、1 箇所以上の測定箇所において、好ましくは 5 箇所以上の測定箇所、より好ましくは 1 0 箇所以上の測定箇所、より好ましくは 2 0 箇所すべての測定箇所において、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウムの合計原子が 7 0 a t % 以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度 (a t %) < クロムの原子濃度 (a t %) である部分において、当該銅の原子濃度 (a t %) とクロムの原子濃度 (a t %) は、銅の原子濃度 (a t %) / クロムの原子濃度 (a t %) × 0 . 8 であることがより好ましい。

【 0 0 7 8 】

本発明のキャリア付銅箔は、極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力 2 0 k g f / c m ²、

10

20

30

40

50

220 × 2時間の条件下で熱圧着させ、前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJISC 6471に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、幅方向(TD方向)に20mm間隔で10箇所および長手方向(MD方向)に20mm間隔で10箇所の合計20箇所についてAESによる深さ方向の分析を行ったとき、前記20箇所の内12箇所以上において、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での表面からの深さが0.2nm以上10nm以下であることが好ましい。前記20箇所の内、9箇所以上においてクロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での表面からの深さが0.2nm未満の場合には剥離強度が目標よりも高くなる恐れがある。一方、前記20箇所の内、9箇所以上においてクロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での表面からの深さが10nmを超える場合には剥離強度が目標よりも小さくなる恐れがある。なお、「圧力20kgf/cm²、220 × 2時間の条件下で熱圧着」は、キャリア付銅箔を絶縁基板に貼り合わせる場合の典型的な熱圧着、加熱条件を示している。剥離強度のばらつきをより小さくするという目的から、好ましくは前記20箇所の内16箇所以上において、より好ましくは前記20箇所の内18箇所以上において、更により好ましくは前記20箇所の内20箇所全てにおいて、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さが0.2nm以上10nm以下である。また、剥離強度のばらつきをより小さくし、また、剥離強度をより好ましい範囲にするという目的から、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算でのキャリアの中間層側表面からの深さは、好ましくは0.5nm以上9nm以下であり、より好ましくは1nm以上9nm以下であり、更により好ましくは1.5nm以上8nm以下であり、更により好ましくは2nm以上5nm以下である。

【0079】

本発明のキャリア付銅箔は、極薄銅層に絶縁基板を大気中、圧力20kgf/cm²、220 × 2時間の条件下で熱圧着させ、前記キャリア付銅箔から前記キャリアをJISC 6471に準拠して剥離させて前記キャリアの中間層側表面から、幅方向(TD方向)に20mm間隔で10箇所および長手方向(MD方向)に20mm間隔で10箇所の合計20箇所についてAESによる深さ方向の分析を行ったとき、1箇所以上の測定箇所において、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウムの合計原子濃度が70at%以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度(at%) < クロムの原子濃度(at%) である部分を有するのが好ましい。このような構成によれば、剥離強度を目標の値としやすくなるという利点がある。また、好ましくは5箇所以上の測定箇所、より好ましくは10箇所以上の測定箇所、より好ましくは20箇所すべての測定箇所において、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウムの合計原子濃度が70at%以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度(at%) < クロムの原子濃度(at%) である部分を有するのが好ましい。また、1箇所以上の測定箇所において、好ましくは5箇所以上の測定箇所、より好ましくは10箇所以上の測定箇所、より好ましくは20箇所すべての測定箇所において、前記中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン、バナジウムの合計原子濃度が70at%以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度(at%) < クロムの原子濃度(at%) である部分において、当該銅の原子濃度(at%) とクロムの原子濃度(at%) は、銅の原子濃度(at%) / クロムの原子濃度(at%) × 0.8であることがより好ましい。

【0080】

<粗化処理およびその他の表面処理>

極薄銅層の表面には、例えば絶縁基板との密着性を良好にすること等のために粗化処理を施すことで粗化処理層を設けてもよい。粗化処理は、例えば、銅又は銅合金で粗化粒子を形成することにより行うことができる。粗化処理は微細なものであっても良い。粗化処理層は、銅、ニッケル、りん、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム、鉄、バナジウム、コバルト及び亜鉛からなる群から選択されたいずれかの単体又はいずれか1種以上を含む合金からなる層などであってもよい。また、銅又は銅合金で粗化粒子を形成した後、

更にニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で二次粒子や三次粒子を設ける粗化処理を行うこともできる。その後、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で耐熱層または防錆層を形成しても良く、更にその表面にクロメート処理、シランカップリング処理などの処理を施してもよい。または粗化処理を行わずに、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で耐熱層又は防錆層を形成し、さらにその表面にクロメート処理、シランカップリング処理などの処理を施してもよい。すなわち、粗化処理層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を形成してもよく、極薄銅層の表面に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択された1種以上の層を形成してもよい。なお、上述の耐熱層、防錆層、クロメート処理層、シランカップリング処理層はそれぞれ複数の層で形成されてもよい(例えば2層以上、3層以上など)。

10

【0081】

例えば、粗化処理としての銅 - コバルト - ニッケル合金めっきは、電解めっきにより、付着量が $15 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$ の銅 - $100 \sim 3000 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ のコバルト - $100 \sim 1500 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ のニッケルであるような三元系合金層を形成するように実施することができる。Co付着量が $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ 未満では、耐熱性が悪化し、エッチング性が悪くなることがある。Co付着量が $3000 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ を超えると、磁性の影響を考慮せねばならない場合には好ましくなく、エッチングシミが生じ、また、耐酸性及び耐薬品性の悪化がすることがある。Ni付着量が $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ 未満であると、耐熱性が悪くなることがある。他方、Ni付着量が $1500 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ を超えると、エッチング残が多くなることがある。好ましいCo付着量は $1000 \sim 2500 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ であり、好ましいニッケル付着量は $500 \sim 1200 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ である。ここで、エッチングシミとは、塩化銅でエッチングした場合、Coが溶解せずに残ってしまうことを意味し、そしてエッチング残とは塩化アンモニウムでアルカリエッチングした場合、Niが溶解せずに残ってしまうことを意味するものである。

20

【0082】

このような三元系銅 - コバルト - ニッケル合金めっきを形成するための一般的浴及びめっき条件の一例は次の通りである：

めっき浴組成：Cu $10 \sim 20 \text{ g/L}$ 、Co $1 \sim 10 \text{ g/L}$ 、Ni $1 \sim 10 \text{ g/L}$

pH：1～4

温度：30～50

電流密度 D_k ：20～30 A/dm²

めっき時間：1～5秒

30

【0083】

<キャリア付銅箔の製造方法>

本発明のキャリア付き銅箔の製造方法は、キャリア上に、ニッケルを含むめっき層を形成した後、クロムを含むめっき層またはクロメート処理層を形成することで前記中間層を形成する工程と、前記中間層上に電解めっきにより前記極薄銅層を形成する工程とを含む。また、前記極薄銅層上に粗化処理層を形成する工程をさらに含んでもよい。

本発明では、クロムを含むめっき層またはクロメート処理層を形成するためのめっき液または処理液の液温を40～60に制御することが好ましい。クロムを含むめっき層またはクロメート処理層を形成するためのめっき液または処理液の液温が40未満であるとCrの濃度分布によりキャリア/極薄銅層間の剥離強度にばらつきが大きくなるおそれがある。クロムを含むめっき層またはクロメート処理層を形成するためのめっき液または処理液の液温が60を超えると耐熱塩ビ配管の使用がし難いなど生産ライン構成部材の選択性が狭まる問題が生じるおそれがある。クロムを含むめっき層またはクロメート処理層を形成する際の電流密度CrDkは0.1A/dm²よりも大きく、1.5A/dm²以下であることが好ましい。CrDkを0.1A/dm²以下とするとCrの深さ方向の濃度分布のばらつきによりキャリア/極薄銅層間の剥離強度にばらつきが大きくなるおそれがある。CrDkが1.5A/dm²を超えるとクロムの原子濃度が5at%以下となるまでの

40

50

SiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さを好ましい範囲に制御することが難しくなるおそれがある。また、クロムを含むめっき層またはクロメート処理層を形成するための処理の処理時間は2秒以上、100秒以下であることが好ましい。処理時間が100秒を超えるとCrの深さ方向の濃度分布のばらつきによりキャリア/極薄銅層間の剥離強度にばらつきが大きくなるおそれがある。また、処理時間が2秒未満であると、クロムの原子濃度が5at%以下となるまでのSiO₂換算での前記キャリアの中間層側表面からの深さを好ましい範囲に制御することが難しくなるおそれがある。

【0084】

<プリント配線板、積層体、電子機器>

このようにして、キャリアと、キャリア上に積層された中間層と、中間層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔が製造される。キャリア付銅箔自体の使用方法は当業者に周知であるが、例えば極薄銅層の表面を紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、合成繊維布基材エポキシ樹脂、ガラス布・紙複合基材エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂及びガラス布基材エポキシ樹脂、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の絶縁基板に貼り合わせて熱圧着後にキャリアを剥がして銅張積層板とし、絶縁基板に接着した極薄銅層を目的とする導体パターンにエッチングし、最終的にプリント配線板を製造することができる。

10

【0085】

また、キャリアと、キャリア上に中間層が積層され、中間層の上に積層された極薄銅層とを備えたキャリア付銅箔は、前記極薄銅層上に粗化处理層を備えても良く、前記粗化处理層上に、耐熱層、防錆層、クロメート処理層およびシランカップリング処理層からなる群の中から選択された層を一つ以上備えても良い。

20

また、前記極薄銅層上に粗化处理層を備えても良く、前記粗化处理層上に、耐熱層、防錆層を備えてもよく、前記耐熱層、防錆層上にクロメート処理層を備えてもよく、前記クロメート処理層上にシランカップリング処理層を備えても良い。

また、前記キャリア付銅箔は前記極薄銅層上、あるいは前記粗化处理層上、あるいは前記耐熱層、防錆層、あるいはクロメート処理層、あるいはシランカップリング処理層の上に樹脂層を備えても良い。前記樹脂層は絶縁樹脂層であってもよい。

【0086】

前記樹脂層は接着剤であってもよく、接着用の半硬化状態(Bステージ)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。

30

【0087】

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、ウレタン樹脂などを含む樹脂を好適なものとしてあげることができる。

【0088】

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、骨格材等を含んでもよい。また、前記樹脂層は例えば国際公開番号WO2008/004399、国際公開番号WO2008/053878、国際公開番号WO2009/084533、特開平11-5828号、特開平11-140281号、特許第3184485号、国際公開番号WO97/02728、特許第3676375号、特開2000-43188号、特許第3612594号、特開2002-179772号、特開2002-359444号、特開2003-304068号、特許第3992225号、特開2003-249739号、特許第4136509号、特開2004-82687号、特許第4025177号、特開2004-34

40

50

9654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。

10

【0089】

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。

20

【0090】

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。

【0091】

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プ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、プ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。

30

【0092】

なお、プリプレグ材を使用しない場合には、プ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、プ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100μm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。

【0093】

この樹脂層の厚みは0.1～80μmであることが好ましい。樹脂層の厚みが0.1μmより薄くなると、接着力が低下し、プ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。

40

【0094】

一方、樹脂層の厚みを80μm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。

【0095】

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

50

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。

【0096】

更に、プリント配線板に電子部品類を搭載することで、プリント回路板が完成する。本発明において、「プリント配線板」にはこのように電子部品類が搭載されたプリント配線板およびプリント回路板およびプリント基板も含まれることとする。

また、当該プリント配線板を用いて電子機器を作製してもよく、当該電子部品類が搭載されたプリント回路板を用いて電子機器を作製してもよく、当該電子部品類が搭載されたプリント基板を用いて電子機器を作製してもよい。以下に、本発明に係るキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造工程の例を幾つか示す。

10

【0097】

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。

【0098】

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。

20

【0099】

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

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

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

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

30

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/およびブラインドピアを設ける工程、

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

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

前記無電解めっき層の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、

40

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。

【0100】

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と、前記絶縁樹脂基板と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、

10

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。

【0101】

20

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ノおよびブラインドビアを設ける工程、

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、

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、

40

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。

【0102】

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

50

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。

10

【0103】

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。

【0104】

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、

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絶縁基板にスルーホールまたはノ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よびブラインドビアを含む領域についてデスミア処理を行う工程、

前記スルーホールまたはノ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、

30

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。

【0105】

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、

40

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、

50

を含む。

【 0 1 0 6 】

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ビ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、スルーホールやビ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 1 0 7 】

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、

10

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、

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触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して、回路を形成する工程、

前記エッチングレジストを除去する工程、

前記極薄銅層および前記触媒核を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズマなどの方法により除去して露出した前記絶縁基板表面に、ソルダレジストまたはメッキレジストを設ける工程、

前記ソルダレジストまたはメッキレジストが設けられていない領域に無電解めっき層を設ける工程、

30

を含む。

【 0 1 0 8 】

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。

【 0 1 0 9 】

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

前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、

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

40

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工程、

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

前記無電解めっき層の表面に、電解めっき層を設ける工程、

前記電解めっき層またはノおよび前記極薄銅層の表面にエッチングレジストを設ける工程、

前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、

前記極薄銅層および前記無電解めっき層および前記電解めっき層を酸などの腐食溶液を用

50

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。

【0110】

サブトラクティブ法を用いた本発明に係るプリント配線板の製造方法の別の一実施形態
においては、本発明に係るキャリア付銅箔と絶縁基板とを準備する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層する工程、
前記キャリア付銅箔と絶縁基板を積層した後に、前記キャリア付銅箔のキャリアを剥がす
工程、
前記キャリアを剥がして露出した極薄銅層と絶縁基板にスルーホールまたはノおよびブラ
インドピアを設ける工程、
前記スルーホールまたはノおよびブラインドピアを含む領域についてデスミア処理を行う
工程、
前記スルーホールまたはノおよびブラインドピアを含む領域について無電解めっき層を設
ける工程、
前記無電解めっき層の表面にマスクを形成する工程、
マスクが形成されいない前記無電解めっき層の表面に電解めっき層を設ける工程、
前記電解めっき層またはノおよび前記極薄銅層の表面にエッチングレジストを設ける工程
、
前記エッチングレジストに対して露光し、回路パターンを形成する工程、
前記極薄銅層および前記無電解めっき層を酸などの腐食溶液を用いたエッチングやプラズ
マなどの方法により除去して、回路を形成する工程、
前記エッチングレジストを除去する工程、
を含む。

10

20

【0111】

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

【0112】

ここで、本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板の製造方法の具体例を図面を
用いて詳細に説明する。なお、ここでは粗化处理層が形成された極薄銅層を有するキャ
リア付銅箔を例に説明するが、これに限らず、粗化处理層が形成されていない極薄銅層を有
するキャリア付銅箔を用いても同様に下記のプリント配線板の製造方法を行うことができ
る。

30

まず、図1-Aに示すように、表面に粗化处理層が形成された極薄銅層を有するキャ
リア付銅箔(1層目)を準備する。

次に、図1-Bに示すように、極薄銅層の粗化处理層上にレジストを塗布し、露光・現
像を行い、レジストを所定の形状にエッチングする。

次に、図1-Cに示すように、回路用のめっきを形成した後、レジストを除去すること
で、所定の形状の回路めっきを形成する。

次に、図2-Dに示すように、回路めっきを覆うように(回路めっきが埋没するよう
に)極薄銅層上に埋め込み樹脂を設けて樹脂層を積層し、続いて別のキャリア付銅箔(2層
目)を極薄銅層側から接着させる。

40

次に、図2-Eに示すように、2層目のキャリア付銅箔からキャリアを剥がす。

次に、図2-Fに示すように、樹脂層の所定位置にレーザー穴あけを行い、回路めっき
を露出させてブラインドピアを形成する。

次に、図3-Gに示すように、ブラインドピアに銅を埋め込みピアフィルを形成する。

次に、図3-Hに示すように、ピアフィル上に、上記図1-B及び図1-Cのよう
にして回路めっきを形成する。

次に、図3-Iに示すように、1層目のキャリア付銅箔からキャリアを剥がす。

次に、図4-Jに示すように、フラッシュエッチングにより両表面の極薄銅層を除去し

50

、樹脂層内の回路めっきの表面を露出させる。

次に、図4 - Kに示すように、樹脂層内の回路めっき上にバンブを形成し、当該はんだ上に銅ピラーを形成する。このようにして本発明のキャリア付銅箔を用いたプリント配線板を作製する。

【0113】

上記別のキャリア付銅箔(2層目)は、本発明のキャリア付銅箔を用いてもよく、従来のキャリア付銅箔を用いてもよく、さらに通常の銅箔を用いてもよい。また、図3 - Hに示される2層目の回路上に、さらに回路を1層或いは複数層形成してもよく、それらの回路形成をセミアディティブ法、サブトラクティブ法、パトリ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。

10

【0114】

上述のようなプリント配線板の製造方法によれば、回路めっきが樹脂層に埋め込まれた構成となっているため、例えば図4 - Jに示すようなフラッシュエッチングによる極薄銅層の除去の際に、回路めっきが樹脂層によって保護され、その形状が保たれ、これにより微細回路の形成が容易となる。また、回路めっきが樹脂層によって保護されるため、耐マイグレーション性が向上し、回路の配線の導通が良好に抑制される。このため、微細回路の形成が容易となる。また、図4 - J及び図4 - Kに示すようにフラッシュエッチングによって極薄銅層を除去したとき、回路めっきの露出面が樹脂層から凹んだ形状となるため、当該回路めっき上にバンブが、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。

20

【0115】

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。

【0116】

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。

30

【0117】

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。

40

【0118】

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

50

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。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から積層してもよい。この場合、樹脂基板を中心として当該樹脂基板の両表面側に、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となっている。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、さらに銅層を設けた後、当該銅層を加工することで回路を形成してもよい。さらに、別の樹脂層を当該回路上に、当該回路を埋め込むように設けても良い。また、このような回路及び樹脂層の形成を1回以上設けてもよい(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、当該積層体を中心に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。

10

20

。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。

【0119】

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積層体(積層体A)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。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

30

40

50

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）を切断等により除去する必要がある。

【0120】

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、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つてもよい。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。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。

10

【0121】

キャリア同士の積層は、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

20

【0122】

一方のキャリアの一部または全部と他方のキャリアの一部または全部とを、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を積層し、キャリア同士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とが弱く接合されて、一方のキャリアと他方のキャリア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との接合部を除去しなくても、一方のキャリアと他方のキャリア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を分離することができる。

30

【0123】

また、このように構成した積層体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を剥離させる工程を実施することで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。

【実施例】

【0124】

以下に、本発明の実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

40

【0125】

（実施例1～2、5、7～9、11～13、16、18～24、26、参考例3、4、6、10、14、15、17、25、比較例1～7）

1. キャリア付銅箔の製造

キャリアとして、厚さ35 μ mの長尺の電解銅箔（JX日鉱日石金属社製JTC）及び圧延銅箔（JX日鉱日石金属社製タフピッチ銅箔JISH3100合金番号C1100）を用意し、表面に中間層を形成した。なお、中間層はキャリアの片面に設けた。中間層の形成は、表1の「中間層形成方法」の項目に記載の処理順により行った。すなわち、例えば「Niめっき/亜鉛クロメート」と表記されているものは、まず「Niめっき

50

」の処理を行った後、「亜鉛クロメート」の処理を行ったことを示している。また、当該「中間層」の項目において、「Niめっき」と表記されているのは純ニッケルめっきを行ったことを意味し、「純クロメート」と表記されているのは純クロメート処理を行ったことを意味し、「亜鉛クロメート」と表記されているのは亜鉛クロメート処理を行ったことを意味する。以下に、各処理条件を示す。なお、Ni、Zn、Cr等の各元素の付着量を多くする場合には、電流密度を高め設定すること、および/または、湿式めっき、乾式めっきを含めめっき時間を長めに設定すること、および/または、めっき液中の各元素の濃度を高くすることを行った。また、Ni、Zn、Cr等の付着量を少なくする場合には、電流密度を低めに設定すること、および/または、湿式めっき、乾式めっきを含めめっき時間を短めに設定すること、および/または、めっき液中の各元素の濃度を低くすることを行った。また、めっき液等の液組成の残部は水である。

10

【0126】

・「Niめっき」：ニッケルめっき

(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 ppm

(pH) 4～6

(液温) 55～65

(電流密度) 1～11 A/dm²

(通電時間) 1～20 秒

20

【0127】

・「純クロメート(電解)」：電解純クロメート処理

(液組成) 重クロム酸カリウム：1～10 g/L、亜鉛：0 g/L

(pH) 2～4、7～10

(液温) 30～60

(電流密度) 0.1～1.5 A/dm²

(通電時間) 0.5～100 秒

【0128】

・「Niスパッタ」、「Coスパッタ」、「Feスパッタ」、「Wスパッタ」、「Moスパッタ」、「Vスパッタ」、「Crスパッタ」

30

各金属99mass%以上の組成のスパッタリングターゲットを用いて各金属の層を形成した。

・「Co-Niスパッタ」

Co49mass%以上、Ni49mass%以上の組成のスパッタリングターゲットを用いて各金属の層を形成した。

装置：株式会社アルバック製のスパッタ装置

出力：DC50W

アルゴン圧力：0.2 Pa

【0129】

・「亜鉛クロメート(電解)」：電解亜鉛クロメート処理

40

上記電解純クロメート処理条件において、液中に硫酸亜鉛(ZnSO₄)の形態の亜鉛を添加し、亜鉛濃度：0.05～5 g/Lの範囲で調整して亜鉛クロメート処理を行った。

【0130】

中間層の形成後、中間層の上に厚み1～10 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。なお、実施例12については極薄銅層の厚みを10 μmとした場合のキャリア付銅箔を製造し評価した結果、極薄銅層の厚みを5 μmとした場合のキャリア付銅箔と同じ評価結果となった。

【0131】

・極薄銅層

50

銅濃度：30～120 g/L
 H_2SO_4 濃度：20～120 g/L
 電解液温度：20～80
 電流密度：10～100 A/dm²

【0132】

なお、参考例 14には実施例1の極薄銅層の上に更に、粗化処理層、耐熱処理層、クロメート層、シランカップリング処理層を設けた。参考例 15には実施例1の極薄銅層の上に更に、耐熱処理層、クロメート層、シランカップリング処理層を設けた。実施例16には実施例1の極薄銅層の上に更に、クロメート層、シランカップリング処理層を設けた。

・粗化処理

Cu：10～20 g/L
 Co：1～10 g/L
 Ni：1～10 g/L
 pH：1～4
 温度：40～50
 電流密度Dk：20～30 A/dm²
 時間：1～5秒
 Cu付着量：15～40 mg/dm²
 Co付着量：100～3000 μg/dm²
 Ni付着量：100～1000 μg/dm²

・耐熱処理

Zn：0～20 g/L
 Ni：0～5 g/L
 pH：3.5
 温度：40
 電流密度Dk：0～1.7 A/dm²
 時間：1秒
 Zn付着量：5～250 μg/dm²
 Ni付着量：5～300 μg/dm²

・クロメート処理

$K_2Cr_2O_7$
 ($Na_2Cr_2O_7$ 或いは CrO_3)：2～10 g/L
 NaOH 或いは KOH：10～50 g/L
 ZnO 或いは $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ：0.05～10 g/L
 pH：7～13
 浴温：30～60
 電流密度：0.1～1.5 A/dm²
 時間：0.5～100秒

Cr付着量：

・シランカップリング処理

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
 時間：5～30秒

【0133】

上記のようにして得られた実施例及び比較例のキャリア付銅箔について、以下の方法で各評価を実施した。

【0134】

<極薄銅層の厚み>

作製したキャリア付銅箔の極薄銅層の厚みは、重量法により測定した。

10

20

30

40

50

まず、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、得られた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した。測定対象となる極薄銅層片はプレス機で打ち抜いた10cm角シートとした。そして以下の式により極薄銅層の厚みを算出した。

$$\text{極薄銅層の厚み}(\mu\text{m}) = \text{極薄銅層の重量}(\text{g}) / \{ \text{銅の密度}(8.94\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{極薄銅層の面積}(100\text{cm}^2) \} \times 10^4(\mu\text{m}/\text{cm})$$

また、重量計は、株式会社エー・アンド・デイ製HF-400を用い、プレス機は、野口プレス株式会社製HAP-12を用いた。

【0135】

<中間層の金属付着量>

ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウム及びクロム付着量はサンプルを濃度20質量%の塩酸で溶解してICP発光分析によって測定した。なお、サンプルの分析は、中間層を形成する面(キャリアのS面)とは逆側の面(キャリアのM面)に若干付着するニッケル及びクロム付着量を排除するため、中間層を形成する面とは逆側の面に絶縁基板を積層し、大気中、圧力20kgf/cm²、220×2時間の条件下で熱圧着させた。その後、キャリア付銅箔から極薄銅層側を剥離した後に、中間層が完全に溶解するように(例えば厚みで1μm~3μm溶解する)、露出したキャリアの表面を上記濃度20質量%の塩酸で溶解して測定を行った。

なお、上述のニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウム及びクロムが濃度20質量%の塩酸で十分に溶解しない場合には、ニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブテン、バナジウム及びクロムが溶解する液(王水、塩酸と硝酸の混合水溶液等)を用いて溶解した後にICP発光分析によって測定してもよい。

【0136】

<AES分析>

キャリア付銅箔からキャリアを90°剥離法(JISC6471)に準拠して剥離させ、剥離されることにより露出したキャリアの中間層側表面から、幅方向(TD方向)に20mm間隔で10箇所および長手方向(MD方向)に20mm間隔で10箇所の合計20箇所について下記のAES測定装置を用いて深さ方向(キャリアの厚み方向と平行な方向)にAES分析を行った。

- ・装置：AES測定装置(日本電子株式会社製、型式JAMP-7800F)
- ・真空到達度：2.0×10⁻⁸Pa
- ・試料傾斜角：30度
- ・フィラメント電流：2.22A
- ・プローブ電圧：10kV
- ・プローブ電流：2.8×10⁻⁸A
- ・プローブ径：約500nm
- ・スパッタリングレート1.9nm/min(SiO₂換算)

分析した元素は、中間層構成金属(Ni、Co、Fe、W、Mo、V、Cr)とCu、Zn、C及びOであった。これら元素を指定元素とした。また、指定元素の合計を100at%として、各元素の濃度(at%)を分析した。深さ(nm)は、SiO₂をスパッタリングの対象物とした際のスパッタリングレート1.9nm/min(SiO₂換算)を用い、スパッタリングを行った時間(min)に基づいて以下の式から算出した。

$$\text{測定している箇所の深さ}(\text{nm}) = \text{スパッタリングレート}1.9\text{nm}/\text{min}(\text{SiO}_2\text{換算}) \times \text{スパッタリングを行った時間}(\text{min})$$

そのため、深さ(nm)はSiO₂をスパッタリングした場合における深さ(nm)(SiO₂換算深さ(nm))を意味する。得られたデータについて、データ処理ソフト「Spectra Investigator(Version1.08)」を使用して各元素の濃度(at%)を得た。

また、キャリア付き銅箔の極薄銅層側に絶縁基板BT樹脂(トリアジン-ビスマレイミド系樹脂、三菱瓦斯化学株式会社製)を大気中、圧力20kgf/cm²、220×2

10

20

30

40

50

時間の条件下で熱圧着させた後のキャリア付銅箔についても同様に測定した。

そして、各測定箇所において、クロムの原子濃度が5 at %以下となるまでのSiO₂換算での、キャリアの中間層側表面からの深さ(距離)(nm)を測定し、キャリアの中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が70 at %以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度(at %) < クロムの原子濃度(at %)である部分の有無を確認した。

表2、3の「ASE分析」欄の「Cr 5 at %となるまでの最表面からの深さ[nm]」欄の例えば「2~5」は上述の合計20箇所の測定における、クロムの原子濃度が5 at %以下となるまでのSiO₂換算での、キャリアの中間層側表面からの深さの最小値と最大値を示す。すなわち、クロムの原子濃度が5 at %以下となるまでのSiO₂換算での、キャリアの中間層側表面からの深さが最も小さかった測定箇所では、当該深さは2 nmであり、最も大きかった測定箇所では、当該深さは5 nmであったことを意味する。

また、表2、3の「ASE分析」欄の「Cr at %とCu at %の関係」欄の「Cu < Cr」は、上述の合計20箇所の測定点の内12箇所以上において、キャリアの中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が70 at %以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度(at %) < クロムの原子濃度(at %)である部分が有ったことを意味する。また、「Cu > Cr」は、上述の合計20箇所の測定箇所の内、1箇所以上の箇所において、キャリアの中間層側表面からニッケル、コバルト、鉄、タングステン、モリブデン及びバナジウムの合計原子濃度が70 at %以下となる深さまでの範囲で、銅の原子濃度(at %) < クロムの原子濃度(at %)である部分が無かったことを意味する。

【0137】

< XPS分析 >

キャリア付銅箔からキャリアを90°剥離法(JIS C 6471)に準拠して剥離させてキャリアの中間層側表面から、幅方向(TD方向)に20mm間隔で10箇所および長手方向(MD方向)に20mm間隔で10箇所の合計20箇所について下記のXPS測定装置を用いて深さ方向のXPS分析を行った。

そして、XPSによるキャリアの中間層側表面からの深さ方向分析から得られた深さx(単位nm)におけるクロムの原子濃度(%)をe(x)とし、亜鉛の原子濃度(%)をf(x)とし、ニッケルの原子濃度(%)をg(x)とし、銅の原子濃度(%)をh(x)とし、酸素の合計原子濃度(%)をi(x)とし、炭素の原子濃度(%)をj(x)とし、その他の原子濃度(%)をk(x)とし、前記キャリアの中間層側表面からの深さ方向分析の深さx(nm)の区間[0, 1.0]において、 $E(x) = e(x)dx / (e(x)dx + f(x)dx + g(x)dx + h(x)dx + i(x)dx + j(x)dx + k(x)dx)$ とし、各測定箇所において、E(x)を算出した。

その後、幅方向(TD方向)に20mm間隔で10箇所および長手方向(MD方向)に20mm間隔で10箇所の合計20箇所におけるE(x)の算術平均値をCr(%)平均値とし、E(x)の標準偏差をCr(%)標準偏差とした。なお、深さx(nm)は前述のAES分析と同様SiO₂換算の深さである。

・装置：XPS測定装置(アルバックファイ社、型式5600MC)

・到達真空度： 3.8×10^{-7} Pa

・X線：単色AlK または非単色MgK、エックス線出力300W、検出面積800μm²、試料と検出器のなす角度45°

・イオン線：イオン種Ar⁺、加速電圧3kV、掃引面積3mm×3mm、スパッタリングレート2.8nm/min(SiO₂換算)

また、極薄銅層に絶縁基板BT樹脂(トリアジン-ビスマレイミド系樹脂、三菱瓦斯化学株式会社製)を大気中、圧力20kgf/cm²、220×2時間の条件下で熱圧着させたキャリア付銅箔についても同様に測定した。

表2、3のXPS分析の「Cr(%)平均値」欄、「Cr(%)標準偏差」欄にそれぞれ、幅方向に20mm間隔で10点および長手方向に20mm間隔で10点、合計20箇

10

20

30

40

50

所測定して得られたCr(%)平均値、Cr(%)標準偏差を示す。

【0138】

<剥離強度>

キャリア付銅箔を極薄銅層側をBT樹脂(トリアジン-ビスマレイミド系樹脂、三菱瓦斯化学株式会社製)に、大気中、圧力:20kgf/cm²、220×2時間の条件下で熱圧着させて貼り付けた。続いて、ロードセルにてキャリア側を引っ張り、90°剥離法(JISC6471)に準拠して、長手方向に30mm間隔で10点および幅方向に30mm間隔で10点測定した。目標とする剥離強度は2~30N/mである。

試験条件及び結果を表1~3に示す。

【0139】

【表 1】

	中間層形成各条件										処理時間 [s]			
	中間層													
	基材	極薄銅層厚み (μm)	形成方法	Ni	Co	Fe	W	Mo	V	液温 [°C]		Dk [A/dm ²]	付着量 [μg/dm ²]	
実施例1	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	1.5	24	10
実施例2	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							55	1.5	24	12
参考例3	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							50	1.5	24	15
参考例4	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							45	1.5	21	17
実施例5	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	0.7	24	20
参考例6	電解銅箔	1.5	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	0.4	24	40
実施例7	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	1000							60	1.5	24	10
実施例8	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	4000							60	1.5	24	10
実施例9	電解銅箔	1	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	1.5	12	5
参考例10	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	1.5	50	20
実施例11	電解銅箔	2	Niめっき/純クロメート(電解)	8000							60	1.5	24	10
実施例12	圧延銅箔	5	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	1.5	24	10
実施例13	圧延銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	1000							60	1.5	13	5
参考例14	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	500							60	1.5	24	10
参考例15	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	1.5	<10	2.5
実施例16	電解銅箔	3	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	1.5	70	25
参考例17	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							30	0.15	30	210
実施例18	電解銅箔	2	Niスバツタ/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	1.5	24	10
実施例19	電解銅箔	2	Coスバツタ/亜鉛クロメート(電解)		8000						60	1.5	24	10
実施例20	電解銅箔	2	Feスバツタ/亜鉛クロメート(電解)			8000					60	1.5	24	10
実施例21	電解銅箔	2	Wスバツタ/亜鉛クロメート(電解)				8000				60	1.5	24	10
実施例22	電解銅箔	2	Moスバツタ/亜鉛クロメート(電解)					8000			60	1.5	24	10
実施例23	電解銅箔	2	Vスバツタ/亜鉛クロメート(電解)						8000		60	1.5	24	10
実施例24	電解銅箔	2	Co-Niスバツタ/純クロメート(電解)	4000	4000						60	1.5	24	10
参考例25	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							55	0.3	22	50
実施例26	電解銅箔	2	Niめっき/Coスバツタ	8000									24	
比較例1	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							30	1.5	21	25
比較例2	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							60	0.1	16	120
比較例3	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	500							40	0.1	24	180
比較例4	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							40	0.1	<10	60
比較例5	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							40	0.1	70	600
比較例6	電解銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	8000							30	0.15	<10	70
比較例7	圧延銅箔	2	Niめっき/亜鉛クロメート(電解)	1000							30	1.5	13	13

【 0 1 4 0 】

【 表 2 】

	XPS分析				AES分析										キヤリア/極薄銅層 剥離速度[N/m]
	中間層側 (基板貼り合せ前)		中間層側 (基板貼り合せ後)		中間層側(基板貼り合せ前)					中間層側(基板貼り合せ後)					
	表面深さ1.0nmまで (SiO2換算)	Cr平均 値(%)	Cr標準 偏差(%)	表面深さ1.0nmまで (SiO2換算)	Cr標準 偏差(%)	Cr5at%となるま での最深さが 0.2nm未満であ る測定箇所数 (箇所/20箇 所)	Cr5at%となるま での最深さが 0.2~10nmであ る測定箇所数 (箇所/20箇 所)	Cr5at%となるま での最深さが 10nm超である 測定箇所数 (箇所/20箇 所)	Crat%と Cuat%の 関係	Ni, Co, Fe, W, Mo, Vの 合計が $\leq 70at\%$ とな るまでの最深 さ[nm]	Cr5at%となるま での最深さか らの深さ[nm]	Crat%と Cuat%の 関係	Ni, Co, Fe, W, Mo, Vの合計が $\leq 70at\%$ とな るまでの最深 さ[nm]		
実施例1	6.8	1.6	3.2	1.1	0	20	0	0	Cu<Cr	2~5	1~4	Cu<Cr	1~4	10~15	
実施例2	6.9	1.4	3.4	1.2	0	20	0	0	Cu<Cr	2~7	1~6	Cu<Cr	1~6	5~15	
参考例3	7.1	1.5	3.6	0.7	0	20	0	0	Cu<Cr	1~9	0.5~7	Cu<Cr	0.5~7	2~20	
参考例4	5.9	1.3	2.4	0.8	0	20	0	0	Cu<Cr	0.2~10	0.2~8	Cu<Cr	0.5~8	2~25	
実施例5	8.7	1.7	2.4	1.3	0	20	0	0	Cu<Cr	2~7	1~6	Cu<Cr	1~6	5~15	
参考例6	7.6	1.5	2.5	1.4	0	20	0	0	Cu<Cr	1~9	0.5~7	Cu<Cr	0.5~7	2~20	
実施例7	7.6	1.6	2.5	0.7	0	20	0	0	Cu<Cr	2~7	1~6	Cu<Cr	1~6	5~15	
実施例8	7.9	1.7	2.3	1.3	0	20	0	0	Cu<Cr	2~5	1~4	Cu<Cr	1~4	10~15	
実施例9	7.8	1.4	3.6	1.4	0	20	0	0	Cu<Cr	1~3	0.7~3	Cu<Cr	0.5~4	5~15	
参考例10	8.1	1.8	3.2	1.2	0	20	0	0	Cu<Cr	3~7	2~7	Cu<Cr	0.5~7	2~25	
実施例11	8.4	2.1	3.4	1.1	0	20	0	0	Cu<Cr	2~5	1~4	Cu<Cr	1~4	10~15	
実施例12	7.9	0.9	3.5	0.8	0	20	0	0	Cu<Cr	2~5	1~4	Cu<Cr	1~4	10~15	
実施例13	7.2	1.5	2.7	1.0	0	20	0	0	Cu<Cr	1.5~5	1~4	Cu<Cr	1~4	10~15	
参考例14	8.7	1.9	2.7	1.0	0	20	0	0	Cu<Cr	0.3~4	0.3~3	Cu<Cr	0.5~3	10~30	
参考例15	3.2	0.5	1.5	0.3	0	20	0	0	Cu<Cr	0.3~3	0.3~2	Cu<Cr	0.5~2	15~30	
実施例16	7.6	1.7	2.2	0.8	0	20	0	0	Cu<Cr	4~9	3~7	Cu<Cr	3~7	2~10	
目標									Cu<Cr	$0.2 \leq Cr < 10$	$0.2 \leq Cr < 10$	Cu<Cr	$0.2 \leq Cr < 10$	2~30	

【 0 1 4 1 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

XPS分析	AES分析										キャリア/極薄銅層 剥離強度[N/m]			
	中間層側 (基板貼り合せ前)		中間層側 (基板貼り合せ後)		中間層側 (基板貼り合せ前)		中間層側 (基板貼り合せ後)							
	表面深さ1.0nmまで (SiO ₂ 概算)	Cr-標準 偏差(%)	Cr-平均 値(%)	Cr-標準 偏差(%)	表面深さ1.0nmまで (SiO ₂ 概算)	Cr-標準 偏差(%)	Cr5at%となるま での最深面か らの深さが0.2- 10nmである測 定箇所数(箇所 /20箇所)	Cr5at%となるま での最深面か らの深さが 10nm超である 測定箇所数 (箇所/20箇 所)	Crat%と Cuat%の 関係	Ni, Co, Fe, W, Mo, Vの合計が 70at%となるま での最深面か らの深さ[nm]		Cr5at%となるま での最深面か らの深さ[nm]	Crat%と Cuat%の 関係	Ni, Co, Fe, W, Mo, Vの合計が 70at%となるま での最深面か らの深さ[nm]
参考例17	7.7	1.3	2.5	0.8	2~7	0	20	0	Cu>Cr	2~7	0	Cu>Cr	1~6	10~30
実施例18	6.5	1.6	3	0.9	2~5	0	20	0	Cu<Cr	2~5	0	Cu<Cr	1~4	10~15
実施例19	6.7	1.4	2.9	0.7	2~5	0	20	0	Cu<Cr	2~5	0	Cu<Cr	1~4	10~15
実施例20	7.1	1.3	3.2	1.1	2~5	0	20	0	Cu<Cr	2~5	0	Cu<Cr	1~4	10~15
実施例21	6.5	1.7	3.1	1.2	2~5	0	20	0	Cu<Cr	2~5	0	Cu<Cr	1~4	10~15
実施例22	6.9	1.6	3.2	0.9	2~5	0	20	0	Cu<Cr	2~5	0	Cu<Cr	1~4	10~15
実施例23	7.3	1.8	3.4	1.0	2~5	0	20	0	Cu<Cr	2~5	0	Cu<Cr	1~4	10~15
実施例24	8.3	2.0	3.3	1.0	2~5	0	20	0	Cu<Cr	2~5	0	Cu<Cr	1~4	10~15
参考例25	7.3	1.6	3.3	1.3	0.1~13	4	12	4	Cu<Cr	0.1~13	4	Cu<Cr	0.2~10	2~25
実施例26	6.8	1.5	3.6	1.1	2~7	0	20	0	Cu<Cr	2~7	0	Cu<Cr	1~6	10~20
比較例1	6.6	2.1	3.4	0.9	0.1~17	1	9	10	Cu<Cr	0.2~17	10	Cu<Cr	0.2~15	0.5~剥離不可
比較例2	8.7	2.2	3.5	1	0.1~15	2	9	9	Cu<Cr	0.2~15	9	Cu<Cr	0.2~13	0.5~剥離不可
比較例3	7.7	1.6	3.6	1.3	0.1~5	14	6	0	Cu<Cr	0.2~5	6	Cu<Cr	0.2~4	10~剥離不可
比較例4	5.0	1.3	2.4	0.9	0.1~3	17	3	0	Cu<Cr	0.2~3	3	Cu<Cr	0.2~2	15~剥離不可
比較例5	7.8	1.4	2.6	1.3	7~20	0	6	14	Cu<Cr	7~20	14	Cu<Cr	5~17	≤5
比較例6	8.1	1.5	2.8	0.8	0.1~5	13	7	0	Cu>Cr	0.2~5	0	Cu>Cr	0.2~4	15~剥離不可
比較例7	6.0	1.3	2.4	0.7	0.1~18	1	6	13	Cu<Cr	0.2~18	13	Cu<Cr	0.2~15	0.5~剥離不可
目標					0.2≤Cr<10				Cu<Cr			Cu<Cr	0.2≤Cr<10	2~30

【 0 1 4 2 】

10

20

30

40

50

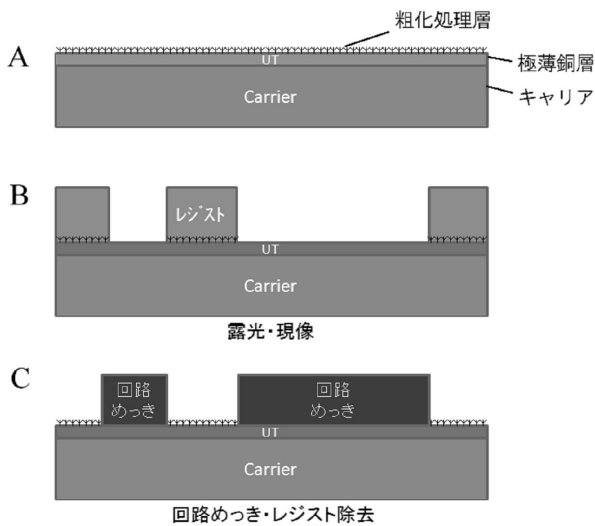
(評価結果)

実施例 1 ~ 2、5、7 ~ 9、11 ~ 13、16、18 ~ 24、26、参考例 3、4、6、10、14、15、17、25 は、いずれも、AES による深さ方向の分析を行ったとき、クロムの原子濃度が 5 at % 以下となるまでの SiO₂ 換算でのキャリアの中間層側表面からの深さが 0.2 nm 以上 10 nm 以下であったため、良好な剥離強度を示した。

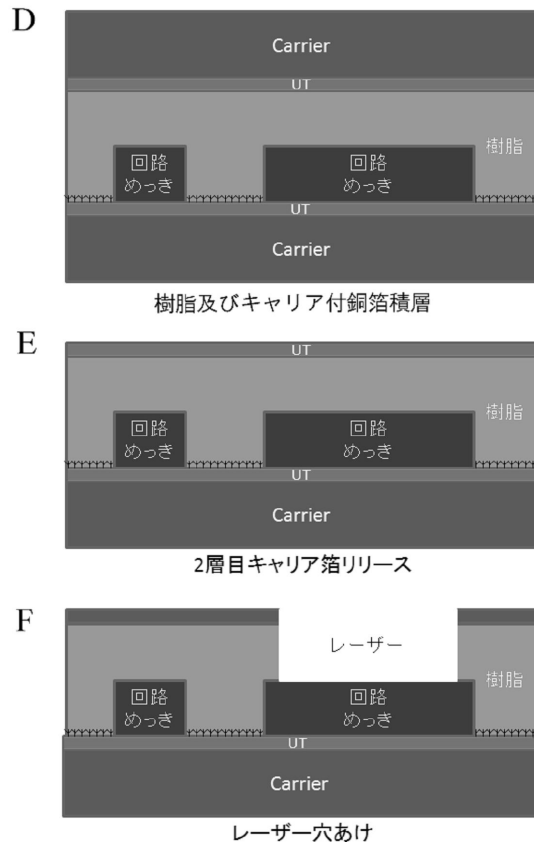
比較例 1 ~ 7 は、いずれも、クロムの原子濃度が 5 at % 以下となるまでの SiO₂ 換算でのキャリアの中間層側表面からの深さが 0.2 nm 以上 10 nm 以下の範囲外であったため、剥離強度にばらつきが生じた。

図 5 に、実施例 2 の一部サンプルの中間層側表面の基板貼り合わせ前の深さ方向の AES 分析結果を示す。

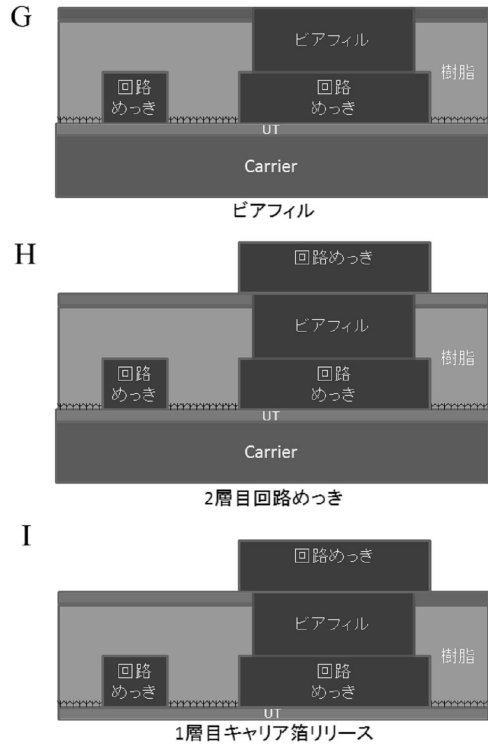
【 図 1 】



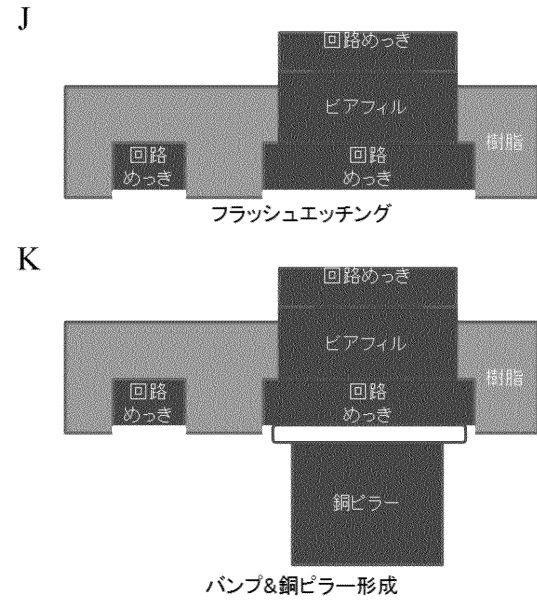
【 図 2 】



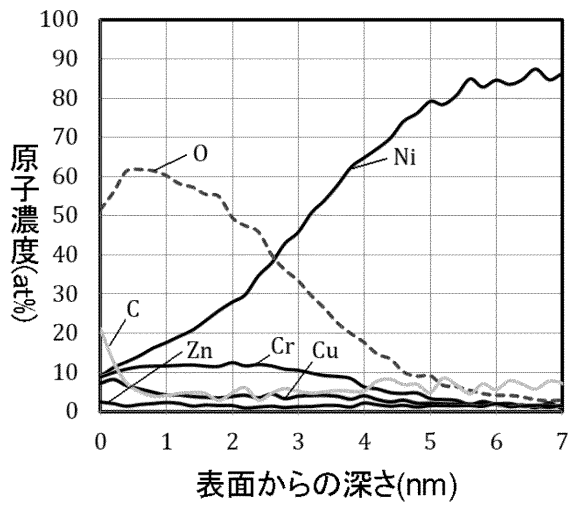
【図3】



【図4】



【図5】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 3 0 H
H 0 5 K	3/42	(2006.01)	H 0 5 K	3/42	6 1 0 A

(56) 参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 9 5 8 7 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 0 2 4 5 1 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 0 9 9 8 5 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 8 2 4 9 0 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB名)

C 2 5 D	1 / 0 0	-	7 / 0 0
C 2 3 C	2 4 / 0 0	-	3 0 / 0 0
B 3 2 B	1 / 0 0	-	4 3 / 0 0
H 0 5 K	1 / 0 9		
H 0 5 K	1 / 1 6		
H 0 5 K	3 / 1 0	-	3 / 2 6
H 0 5 K	3 / 3 8		
H 0 5 K	3 / 4 6		