

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955105号
(P4955105)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.		F I	
H05K 3/06	(2006.01)	H05K 3/06	A
C23F 1/00	(2006.01)	C23F 1/00	I O I
C23F 1/02	(2006.01)	C23F 1/02	
C23C 28/00	(2006.01)	C23C 28/00	C

請求項の数 11 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2010-519294 (P2010-519294)	(73) 特許権者	502362758 J X 日鉱日石金属株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(86) (22) 出願日	平成21年12月22日(2009.12.22)	(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/071293	(72) 発明者	山西 敬亮 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 日鉱 金属株式会社 白銀工場内
(87) 国際公開番号	W02010/074061	(72) 発明者	神永 賢吾 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 日鉱 金属株式会社 白銀工場内
(87) 国際公開日	平成22年7月1日(2010.7.1)	(72) 発明者	福地 亮 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 日鉱 金属株式会社 白銀工場内
審査請求日	平成22年6月4日(2010.6.4)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-334343 (P2008-334343)		
(32) 優先日	平成20年12月26日(2008.12.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔及びこれらを用いた電子回路の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エッチングにより回路形成を行う電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔において、該圧延銅箔又は電解銅箔のエッチング面側に形成された銅よりもエッチングレートの低いニッケル又はニッケル合金層(A)及び該ニッケル又はニッケル合金層(A)上に形成された亜鉛若しくは亜鉛合金又はこれらの酸化物からなる耐熱層(B)を備えていることを特徴とする電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

【請求項2】

前記耐熱層(B)は、亜鉛又は亜鉛合金からなる層であり、該亜鉛合金はニッケル、コバルト若しくはクロムの中から選ばれる、少なくとも一種以上を合金元素として含有することを特徴とする請求項1記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

【請求項3】

前記銅よりもエッチングレートの低い合金がニッケル合金である場合において、該ニッケル合金層(A)中のニッケル比率が50wt%を超えることを特徴とする請求項1又は2電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

【請求項4】

前記銅よりもエッチングレートの低い合金がニッケル合金である場合において、該ニッケル合金に含まれる合金成分が亜鉛又はコバルトであることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

【請求項5】

前記耐熱層 (B) 及びニッケル合金層 (A) に含まれる合計の垂鉛含有量が、金属垂鉛換算で、 $30 \mu\text{g} / \text{dm}^2 \sim 1000 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ であり、ニッケルの合計量を超えないことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

【請求項 6】

前記ニッケル又はニッケル合金層 (A) に含まれるニッケル量が、 $100 \mu\text{g} / \text{dm}^2 \sim 3000 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

【請求項 7】

前記耐熱層 (B) 上に、さらにクロム層若しくはクロメート層及び又はシラン処理層を備えていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

10

【請求項 8】

前記クロム層若しくはクロメート層を備える場合において、クロム量が金属クロム換算で、 $100 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

【請求項 9】

前記シラン処理層を備える場合において、シリコン単体換算で、 $20 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

【請求項 10】

20

圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅張り積層板の、該銅箔をエッチングし電子回路を形成する方法において、銅箔のエッチング面側に、銅よりもエッチングレートの低い金属又は合金であるニッケル又はニッケル合金層 (A) を形成し、次にこのニッケル又はニッケル合金層 (A) 上に、垂鉛若しくは垂鉛合金又はこれらの酸化物からなる耐熱層 (B) を形成した後、塩化第二鉄水溶液又は塩化第二銅水溶液を用いて該銅箔をエッチングし、銅の不必要部分を除去して、銅の回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法。

【請求項 11】

圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅張り積層板の、該銅箔をエッチングし電子回路を形成する方法において、請求項 1 ~ 9 の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔を、塩化第二鉄水溶液又は塩化第二銅水溶液を用いて該銅箔をエッチングし、銅の不必要部分を除去して、銅の回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エッチングにより回路形成を行う電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔及びこれらを用いた電子回路の形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子・電気機器に印刷回路用銅箔が広く使用されているが、この印刷回路用銅箔は、一般に合成樹脂ボードやフィルム等の基材に接着剤を介して、あるいは接着剤を用いずに高温高圧下で接着して銅張り積層板を製造し、その後、目的とする回路を形成するためにレジスト塗布及び露光工程により回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を経、またさらに各種の素子が半田付けされてエレクトロデバイス用の印刷回路が形成されている。

40

【0003】

このような印刷回路に使用する銅箔は、その製造方法の種類の違いにより電解銅箔及び圧延銅箔に大別されるが、いずれも印刷回路板の種類や品質要求に応じて使用されている。

これらの銅箔は、樹脂基材と接着される面と非接着面があり、それぞれ特殊な表面処理 (トリート処理) が施されている。また、多層プリント配線板の内層に使用する銅箔のよ

50

うに両面に樹脂との接着機能をもつようにされる（ダブルトリート処理）場合もある。

【0004】

電解銅箔は一般に回転ドラムに銅を電着させ、それを連続的に剥がして銅箔を製造しているが、この製造時点で回転ドラムに接触する面は光沢面で、その反対側の面は多数の凹凸を有している（粗面）。しかし、このような粗面でも樹脂基板との接着性を一層向上させるために、 $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の銅粒子を付着させるのが一般的である。

さらに、このような凹凸を増強した上に銅粒子の脱落を防止するために薄いめっき層を形成する場合もある。これらの一連の工程を粗化処理と呼んでいる。このような粗化処理は、電解銅箔に限らず圧延銅箔でも要求されることであり、同様な粗化処理が圧延銅箔においても実施されている。

10

【0005】

以上のような銅箔を使用してホットプレス法や連続法により銅張り積層板が製造される。この積層板は、例えばホットプレス法を例にとると、エポキシ樹脂の合成、紙基材へのフェノール樹脂の含浸、乾燥を行ってプリプレグを製造し、さらにこのプリプレグと銅箔を組合せプレス機により熱圧成形を行う等の工程を経て製造されている。これ以外にも、銅箔にポリイミド前駆体溶液を乾燥及び固化させて、前記銅箔上にポリイミド樹脂層を形成する方法もある。

【0006】

このようにして製造された銅張り積層板は、目的とする回路を形成するためにレジスト塗布及び露光工程により回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を経るが、エッチングして回路を形成する際に、その回路が意図した通りの幅にならないという問題がある。

20

それは、エッチング後の銅箔回路の銅部分が、銅箔の表面から下に向かって、すなわち樹脂層に向かって、末広がりにエッチングされる（ダレを発生する）ことである。大きな「ダレ」が発生した場合には、樹脂基板近傍で銅回路が短絡し、不良品となる場合もある。

【0007】

このような「ダレ」は極力小さくすることが必要であるが、このような末広がりのエッチング不良を防止するために、エッチング時間を延長して、エッチングをより多くして、この「ダレ」を減少させることも考えた。

30

しかし、この場合は、すでに所定の幅寸法に至っている箇所があると、そこがさらにエッチングされることになるので、その銅箔部分の回路幅がそれだけ狭くなり、回路設計上目的とする均一な線幅（回路幅）が得られず、特にその部分（細線化された部分）で発熱し、場合によっては断線するという問題が発生する。

電子回路のファインパターン化がさらに進行する中で、現在もなお、このようなエッチング不良による問題がより強く現れ、回路形成上で、大きな問題となっている。

【0008】

本発明者らは、これらを改善するために、エッチング面側の銅箔に銅よりもエッチングレートの低い金属又は合金層を形成した銅箔を提案した（特許文献1参照）。この場合の金属又は合金としては、ニッケル、コバルト及びこれらの合金である。

40

回路設計に際しては、レジスト塗布側、すなわち銅箔の表面からエッチング液が浸透するので、レジスト直下にエッチングレートの低い金属又は合金層があれば、その近傍の銅箔部分のエッチングが抑制され、他の銅箔部分のエッチングが進行するので、「ダレ」が減少し、より均一な幅の回路が形成できるという効果をもたらした。この結果は、従来技術から見ると、大きな進歩があった。

【0009】

ここで、さらに改良を進める段階で、問題がいくつか浮上した。それは回路を形成した後、レジンの除去、さらには「ダレ」防止用に形成したエッチングレートの低い金属又は合金層をソフトエッチングにより除去する必要があること、さらには前記エッチングレートの低い金属又は合金層（ニッケル又はニッケル合金層）付き銅箔を、銅張積層板とし電

50

子回路を形成する工程で、樹脂の貼付けなどの工程で銅箔を、高温処理する必要があることである。

【0010】

前者については、エッチング除去の時間をなるべく短縮し、きれいに除去するためには、ニッケル又はニッケル合金層の厚さを極力薄くすることが必要である。また、後者の場合には、熱を受けるために、ニッケル又はニッケル合金層が酸化され（変色するので、通称「ヤケ」と言われている。）、レジストの塗布性（均一性、密着性）の不良やエッチング時の界面酸化物の過剰エッチングなどにより、パターンエッチングでのエッチング性、ショート、回路幅の制御性などの不良が発生するという問題があるので、さらに改良を進めるか又は他の材料に置換することが要求されている。

10

【0011】

ここで、銅箔が熱を受ける場合に、耐熱酸化性を抑制するために亜鉛又は亜鉛合金等を、印刷回路用銅箔の光沢面に形成するという発明がいくつか見られる。例えば、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7である。また、エッチングする側ではなく、樹脂と接着する側に、ニッケル、ニッケル合金を被覆する方法の提案もある。

【0012】

しかし、これらは、エッチングによる銅箔回路設計の際に、銅箔のエッチング部分が、銅箔の表面から下に向かって、末広がりエッチングされる（ダレを発生する）ということ防止又は抑制しようとして、提案されたものではないので、上記の問題を解決することはできなかった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

- 特許文献1：特開2002-176242号公報
- 特許文献2：特開平5-140765号公報
- 特許文献3：特開平6-85416号公報
- 特許文献4：特開平6-85417号公報
- 特許文献5：特開平6-280047号公報
- 特許文献6：特開平7-74464号公報
- 特許文献7：特開平7-278883号公報
- 特許文献8：特開2005-15861号公報
- 特許文献9：特開2006-261270号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、銅張り積層板の銅箔をエッチングにより回路形成を行うに際し、エッチングによるダレを防止し、目的とする回路幅の均一な回路を形成でき、エッチングによる回路形成の時間をなるべく短縮すると共に、ニッケル又はニッケル合金層の厚さを極力薄くし、ソフトエッチングにより除去を容易とすることができ、さらにエッチング後の被覆層の溶け残りを防止すること、さらに熱を受けた場合に酸化を抑制し、通称「ヤケ」と言われる変色を防止すると共に、かつパターンエッチングでのエッチング性の向上、ショートや回路幅の不良の発生を防止できる電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔及びこれらを用いた電子回路の形成方法を得ることを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、圧延銅箔又は電解銅箔のエッチング面に、複数の層を形成して、銅箔の厚み方向のエッチング速度を調節し、ダレのない回路幅の均一な回路を形成すると共に、熱を受けた場合に酸化を防止して「ヤケ」と言われる変色を防止でき、その他電子回路を設計する際の、いくつかの問題を同時に解決できるとの知見を得た。

50

【0016】

本発明はこの知見に基づいて、

1 エッチングにより回路形成を行う電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔において、該圧延銅箔又は電解銅箔のエッチング面側に形成された銅よりもエッチングレートの低いニッケル又はニッケル合金層(A)及び該ニッケル又はニッケル合金層(A)上に形成された亜鉛若しくは亜鉛合金又はこれらの酸化物からなる耐熱層(B)を備えていることを特徴とする電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔

2 前記耐熱層(B)は、亜鉛又は亜鉛合金からなる層であり、該亜鉛合金はニッケル、コバルト若しくはクロムの中から選ばれる、少なくとも一種以上を合金元素として含有することを特徴とする上記1記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔

3 前記銅よりもエッチングレートの低い合金がニッケル合金である場合において、該ニッケル合金層(A)中のニッケル比率が50wt%を超えることを特徴とする上記1又は2電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔、を提供する。

【0017】

また、本発明は、

4 前記銅よりもエッチングレートの低い合金がニッケル合金である場合において、該ニッケル合金に含まれる合金成分が亜鉛又はコバルトであることを特徴とする上記1~3のいずれか一項に記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔

5 前記耐熱層(B)及びニッケル合金層(A)に含まれる合計の亜鉛含有量が、金属亜鉛換算で、 $30\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 1000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、ニッケルの合計量を超えないことを特徴とする上記1~4のいずれか一項に記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔、を提供する。

【0018】

また、本発明は、

6 前記ニッケル又はニッケル合金層(A)に含まれるニッケル量が、 $100\mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 3000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であることを特徴とする上記1~5のいずれか一項に記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔。

7 前記耐熱層(B)上に、さらにクロム層若しくはクロメート層及び又はシラン処理層を備えていることを特徴とする上記1~6のいずれか一項に記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔、を提供する。

【0019】

また、本発明は、

8 前記クロム層若しくはクロメート層を備える場合において、クロム量が金属クロム換算で、 $100\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であることを特徴とする上記7記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔

9 前記シラン処理層を備える場合において、シリコン単体換算で、 $20\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であることを特徴とする上記7記載の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔、を提供する。

【0020】

また、本発明は、

10 圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅張り積層板の、該銅箔をエッチングし電子回路を形成する方法において、銅箔のエッチング面側に、銅よりもエッチングレートの低い金属又は合金であるニッケル又はニッケル合金層(A)を形成し、次に、このニッケル又はニッケル合金層(A)上に、亜鉛若しくは亜鉛合金又はこれらの酸化物からなる耐熱層(B)を形成した後、塩化第二鉄水溶液又は塩化第二銅水溶液を用いて該銅箔をエッチングし、銅の不必要部分を除去して、銅の回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法、を提供する。

【0021】

さらに、本発明は、

11 圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅張り積層板の、該銅箔をエッチングし電子回路を

10

20

30

40

50

形成する方法において、上記 1 ~ 9 の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔を、塩化第二鉄水溶液又は塩化第二銅水溶液を用いて該銅箔をエッチングし、銅の不必要部分を除去して、銅の回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法、を提供する。

【発明の効果】

【0022】

本発明は、銅張り積層板の銅箔をエッチングにより回路形成を行うに際し、目的とする回路幅のより均一な回路を形成できるという効果を有する。また、エッチングによるダレの発生を防止し、エッチングによる回路形成の時間を短縮することが可能であり、またニッケル又はニッケル合金層の厚さを極力薄くし、ソフトエッチングにより除去を容易とすることができ、さらにエッチング後の被覆層の溶け残りを防止すること、さらに熱を受けた場合に酸化を抑制し、通称「ヤケ」と言われる変色を防止することができるという効果を有する。

10

これによってパターンエッチングでのエッチング性の向上、ショートや回路幅の不良の発生を防止できる電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔を提供することができ、優れた電子回路の形成方法を提供することができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】エッチングファクター（EF）の計算方法の概略説明図である。

【図2】深さ方向に測定されたニッケル、亜鉛、銅の濃度プロファイルの模式図である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0024】

本発明のエッチングにより回路形成を行う電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔は、圧延銅箔又は電解銅箔のエッチング面側に形成された銅よりもエッチングレートの低い金属又は合金であるニッケル又はニッケル合金層と、このニッケル又はニッケル合金層上に形成された亜鉛若しくは亜鉛合金又はこれらの酸化物からなる耐熱層を有する。

この圧延銅箔又は電解銅箔を樹脂と接合して銅張り積層板とする。この銅箔は、電解銅箔及び圧延銅箔のいずれにも適用できる。また、粗化面（M面）又は光沢面（S面）にも同様に適用できる。通常は、光沢面側を使用する。圧延銅箔の中には高純度銅箔又は強度を向上させた合金銅箔も存在するが、本件発明はこれらの銅箔の全てを包含する。

【0025】

30

エッチングを抑制するニッケル又はニッケル合金は、銅箔上のレジスト部分に近い位置にあり、レジスト側の銅箔のエッチング速度は、このニッケル又はニッケル合金の層により抑制され、逆にニッケル又はニッケル合金の層から遠ざかるに従い、銅のエッチングは通常で進行する。これによって、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かってほぼ垂直にエッチングが進行し、矩形の銅箔回路が形成される。

【0026】

このように、回路のエッチングに際して、レジスト塗布側、すなわち銅箔の表面からエッチング液が浸透するので、銅箔上に亜鉛若しくは亜鉛合金層を形成した場合には、ニッケル又はニッケル合金と同等機能を持つものではない。むしろ、亜鉛若しくは亜鉛合金層は、回路を設計する場合に、エッチングされ易いので、技術常識から見て、むしろ上記のような「ダレ」を増加させ、均一な幅の回路設計には、妨害になると考えられる。

40

【0027】

しかし、予想外に、銅箔の上に形成したエッチングレートの低い金属又は合金であるニッケル又はニッケル合金層の上に亜鉛若しくは亜鉛合金層を形成した場合、すなわち、両者を併用することにより、ヤケを防止することができる上に、目的とする回路幅の均一な回路を形成できるという確証を得た。これは、極めて大きな効果を有するものである。

【0028】

銅張り積層板は、電子回路を形成する樹脂の貼り付けなどの工程で、高温処理することが必要となるが、この場合に、ニッケル若しくはニッケル合金層は酸化され、レジストの塗布性（均一性、密着性）の不良を発生し易い。また、エッチング時に、加熱時に形成さ

50

れる界面酸化物は、エッチングのばらつきを生じ易く、ショート又は回路幅の不均一性をもたらす原因となる。

【0029】

特許文献9には、酸素濃度を制御する銅張り積層板の製造工程が提案されており、今後ますます高温処理に対する耐酸化性が求められると考えられる。

ここで、銅箔とニッケル若しくはニッケル合金層の上に形成した亜鉛若しくは亜鉛合金層は、耐熱酸化性を有する材料なので、これを薄く被覆しただけで、耐熱酸化、変色防止を著しく高めるといった効果を与えるものである。

【0030】

ニッケル若しくはニッケル合金層を厚く形成することにより、熱酸化による影響を防止できるが、厚く形成すること自体が問題である。これはエッチング後に除去する必要があるため、この除去工程に時間がかかることを意味する。

ところが、上記亜鉛若しくは亜鉛合金層を薄く形成することにより、ニッケル若しくはニッケル合金層の厚さを軽減することができるという、さらに大きな効果を得ることができた。これによって、ソフトエッチングによるニッケル若しくはニッケル合金層の除去が容易になった。

【0031】

このように、ニッケル又はニッケル合金は、銅よりもエッチングレートが低い金属層として特に効果があるが、一般に銅張積層板に電子回路パターンを形成するために用いるエッチング液（塩化第二銅水溶液、塩化第二鉄水溶液など）に対しては、ニッケルを主成分とする合金であればエッチング速度はニッケルと同程度であるか、あるいは大きくても銅よりも小さいため、エッチングファクターを改善する効果を有する。

【0032】

上記の通り、亜鉛はエッチングされ易い金属なので、量的には少なくすることが必要である。本願発明においては、あくまでも回路のエッチング幅を均一にし、「ダレ」を発生させないようにすることが、主要な目的なので、亜鉛等の、腐食され易い金属の量が多いことは避けなければならない。この意味から、ニッケル合金であり、ニッケルが主成分であることが必要である。

【0033】

なお、エッチングレートの低い金属層（A）、耐熱層（B）の二層からなることの見分け方については、銅箔の表面処理は非常に薄いため、層構造を明確に分けることは難しいが、一例として、銅よりもエッチングが遅い金属または合金層（A）と耐熱層（B）の区別の方法について以下に示す。

【0034】

（装置）K r a t o s 製 A X I S - H S

- ・アルゴンスパッタ条件：加速電圧15kV、エミッション電流10mA
- ・スパッタ速度：酸化シリコンにて3nm/min相当
- ・測定頻度：2点/min

（判定）ニッケル、亜鉛、エッチングレートの低い合金層（A）に含まれる元素、耐熱層（B）に含まれる元素のat%におけるピーク位置が異なることにより総合的に二層であることを確認ができる。

さらに、この測定において、エッチングレートの低い金属層または合金層（A）のat%を確認し、wt%に換算し、ニッケル比率を算出し、ニッケル比率が50wt%を超えているかどうかを確認することができる。

【0035】

このように、電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔よりもエッチングレートの低い合金としてのニッケル合金に含まれる合金成分は通常知られている合金であれば何れも使用できる。例えば、亜鉛、リン、ホウ素、モリブデン、タングステン又はコバルトから選ばれた少なくとも一種以上との合金は、エッチング速度が銅より遅く、エッチングファクターを改善する効果があることを確認できる。

10

20

30

40

50

特に、亜鉛との合金が望ましい。この場合、ニッケル合金に含まれる亜鉛は、金属亜鉛だけでなく、水酸化亜鉛又は酸化亜鉛状態のものも含まれる。

【0036】

また、前記耐熱層は、亜鉛又は亜鉛合金であり、該亜鉛合金は、ニッケル若しくはコバルトの一種又は2種を合金元素として含有することが望ましい。

前記ニッケル又はニッケル合金層上には、さらにクロム層若しくはクロメート層及び又はシラン処理層を形成することができる。この場合は、パターンエッチング液に対するエッチング速度の相異が生ずる可能性はあるが、この量を適宜選択することにより、同様にニッケル又はニッケル合金の表面の酸化を押さえることができるので、安定した回路幅のパターンの形成が可能となる。

10

【0037】

本発明の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔における、前記耐熱層及びニッケル合金層に含まれる合計の亜鉛含有量が、金属亜鉛換算で、 $30 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であり、ニッケルの合計量を超えないようにすることが望ましい。

$30 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満では、耐酸化性(焼け性改善)に効果がない。また、 $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ を超えると、効果が飽和すると共に、ニッケル又はニッケル合金の効果を減殺させてしまう。さらに、亜鉛層が厚すぎる場合には、銅箔とレジストの間の亜鉛層が優先的にエッチングされ、さらに銅層もエッチングされるため、正常な回路が困難もある。従って、金属亜鉛換算で、 $30 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが好ましい。

20

【0038】

また、電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔における、前記ニッケル又はニッケル合金層に含まれるニッケル量は、 $100 \mu\text{g}/\text{dm}^2 \sim 3000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とすることが望ましい。これは回路エッチングの際にダレを生ずるのを抑制し、均一な回路のエッチングに必要な量である。 $100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満では、その効果がない。好ましくは $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上である。

また、上限は $3000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ とする。多すぎる場合には、ソフトエッチングの際に、ニッケル又はニッケル合金層除去の工程の負荷が大きくなり、場合によっては処理残りが発生し、銅回路の設計上支障となる。したがって、上記の範囲とすることが必要である。

30

【0039】

また、本発明の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔において、前記クロム層若しくはクロメート層を設ける場合には、クロム量を金属クロム換算で、 $100 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下とする。また、前記シラン処理層を形成する場合には、シリコン単体換算で、 $20 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下であることが望ましい。これは、パターンエッチング液に対するエッチング速度の相異が生ずるのを抑制するためである。

しかしながら、適度な量は、ニッケル又はニッケル合金層の、熱酸化を防止するのに有効である。

【0040】

また、本発明は、圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅張り積層板の、該銅箔をエッチングし電子回路を形成する方法において、銅箔のエッチング面側に、銅よりもエッチングレートの低い金属又は合金であるニッケル又はニッケル合金層を形成し、次にこのニッケル又はニッケル合金層上に、亜鉛若しくは亜鉛合金又はこれらの酸化物からなる耐熱層を形成した後、塩化第二鉄水溶液又は塩化第二銅水溶液を用いて該銅箔をエッチングし、回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法、を提供することができる。

40

エッチング液は、いずれも使用可能であるが、特に塩化第二鉄水溶液が有効である。これは微細回路はエッチングに時間が掛かるが、塩化第二鉄水溶液の方が塩化第二銅水溶液よりもエッチング速度が速いという理由による。

【0041】

さらに、本発明は、圧延銅箔又は電解銅箔からなる銅張り積層板の、該銅箔をエッチン

50

グし電子回路を形成する方法において、上記の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔を、塩化第二鉄水溶液又は塩化第二銅水溶液を用いて該銅箔をエッチングし、銅の不必要部分を除去して、銅の回路を形成することを特徴とする電子回路の形成方法、を提供するものである。この方法は、上記の電子回路用の圧延銅箔又は電解銅箔をいずれも使用することができる。

【0042】

下記に好適なめっき条件の例を示す。

(ニッケルめっき)

Ni : 10 ~ 40 g / L

pH : 2.5 ~ 3.5

温度 : 常温 ~ 60 °C

電流密度 Dk : 2 ~ 50 A / dm²

時間 : 1 ~ 4 秒

10

【0043】

(ニッケル - 亜鉛合金めっき、その1)

この場合は、基本的に金属、合金状態のめっき膜が得られる。

Ni : 5 ~ 40 g / L

Zn : 4 ~ 25 g / L

pH : 3 ~ 3.7

温度 : 常温 ~ 60 °C

電流密度 Dk : 2 ~ 50 A / dm²

時間 : 1 ~ 4 秒

20

【0044】

(ニッケル - 亜鉛合金めっき、その2)

この場合は、Znは0価の金属状態と2価の酸化状態(酸化物又は水酸化物)からなり、このニッケル - 亜鉛めっきにおける、総亜鉛中の0価の金属状態の亜鉛の比率は50%以下である。また、めっき後1~20秒程度、浴中に保持することで、Znの化学状態(金属亜鉛/酸化亜鉛比)を制御できる。

Ni : 10 ~ 40 g / L

Zn : 0.5 ~ 7 g / L

H₂SO₄ : 2 ~ 20 g / L

温度 : 常温 ~ 60 °C

電流密度 Dk : 10 ~ 50 A / dm²

時間 : 1 ~ 4 秒

30

【0045】

(ニッケル - コバルト合金めっき)

Ni : 1 ~ 20 g / L

Co : 1 ~ 20 g / L

温度 : 常温 ~ 60 °C

電流密度 Dk : 1 ~ 15 A / dm²

時間 : 1 ~ 10 秒

40

【0046】

(ニッケル - 燐合金めっき)

Ni : 50 ~ 100 g / L

P : 1 ~ 25 g / L

HBO₃ : 0 ~ 30 g / L

pH : 0.5 ~ 2.5

温度 : 常温 ~ 95 °C

電流密度 Dk : 5 ~ 40 A / dm²

時間 : 1 ~ 10 秒

50

【 0 0 4 7 】

(ニッケル - モリブデン合金めっき)

Ni : 5 ~ 25 g / L
 Mo : 0 . 0 1 ~ 5 g / L
 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 160 g / L
 pH : 8 ~ 9
 温度 : 常温 ~ 40 ° C
 電流密度 D_k : 1 ~ 5 A / dm^2
 時間 : 1 ~ 10 秒

【 0 0 4 8 】

(ニッケル - タングステン合金めっき)

Ni : 1 ~ 10 g / L
 W : 20 ~ 50 g / L
 クエン酸 : 60 g / L
 pH : 8 ~ 9
 温度 : 常温 ~ 50 ° C
 電流密度 D_k : 0 . 1 ~ 5 A / dm^2
 時間 : 1 ~ 10 秒

10

【 0 0 4 9 】

(亜鉛めっき)

Zn : 1 ~ 20 g / L
 pH : 3 ~ 3 . 7
 温度 : 常温 ~ 60 ° C
 電流密度 D_k : 1 ~ 15 A / dm^2
 時間 : 1 ~ 10 秒

20

【 0 0 5 0 】

(亜鉛 - コバルト合金めっき)

Zn : 10 ~ 40 g / L
 Co : 10 ~ 40 g / L
 pH : 1 ~ 4
 温度 : 常温 ~ 60 ° C
 電流密度 D_k : 10 ~ 50 A / dm^2
 時間 : 1 ~ 4 秒

30

【 0 0 5 1 】

(亜鉛 - ニッケル合金めっき)

Zn : 0 . 1 ~ 30 g / L
 Ni : 0 . 1 ~ 25 g / L
 pH : 3 ~ 4
 温度 : 40 ~ 50 ° C
 電流密度 D_k : 0 . 5 ~ 5 A / dm^2
 時間 : 1 ~ 3 秒

40

【 0 0 5 2 】

(無電解ニッケル - ホウ素合金めっき)

硫酸ニッケル : 25 ~ 35 g / L
 ジメチルアミンボラン : 2 ~ 3 g / L
 グリコール酸 : 25 ~ 35 g / L
 酢酸 : 15 g / L
 pH : 6 ~ 7
 温度 : 50 ~ 70

【 0 0 5 3 】

50

(クロムめっきの条件)

$K_2Cr_2O_7$ ($Na_2Cr_2O_7$ 或いは CrO_3)

Cr : 40 ~ 300 g / L

H_2SO_4 : 0.5 ~ 10.0 g / L

浴温 : 40 ~ 60 °C

電流密度 D_k : 0.01 ~ 50 A / dm²

時間 : 1 ~ 100 秒

アノード : Pt-Ti 板、ステンレス鋼板、鉛板等

【0054】

(クロメート処理の条件)

10

(a) 電解クロメート処理の例

CrO_3 又は $K_2Cr_2O_7$: 1 ~ 12 g / L

$Zn(OH)_2$ 又は $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: 0 (0.05) ~ 10 g / L

Na_2SO_4 : 0 (0.05) ~ 20 g / L

pH : 2.5 ~ 12.5

温度 : 20 ~ 60 °C

電流密度 : 0.5 ~ 5 A / dm²

時間 : 0.5 ~ 20 秒

【0055】

(シラン処理の条件)

20

下記のような色々な系列のシランから選択。

濃度は 0.01 wt% ~ 5 wt%

種類 : オレフィン系シラン、エポキシ系シラン、アクリル系シラン、アミノ系シラン

、メルカプト系シラン

アルコールに溶解したシランを所定の濃度まで水で希釈し、銅箔表面へ塗布するもの。

【0056】

(ニッケルの付着量分析方法)

ニッケルの処理面を分析するため、反対面を FR - 4 樹脂でプレス作製し、マスキングする。そのサンプルを濃度 30% の硝酸にて表面処理被膜が溶けるまで溶解させ、ピーカー中の溶解液を 10 倍に希釈し、原子吸光分析によりニッケルの定量分析を行う。

30

【0057】

(亜鉛、クロムの付着量分析方法)

処理面を分析するため、反対面を FR - 4 樹脂でプレス作製し、マスキングする。そのサンプルを濃度 10% の塩酸にて 3 分間煮沸して処理層を溶解させ、その溶液を原子吸光分析により亜鉛、クロムの定量分析を行う。

【0058】

なお、亜鉛は、エッチングレートの低い金属層 (A)、耐熱層 (B) の二層の亜鉛量の合計を規定しているため、分析値が、そのまま二層の亜鉛量である。一方、ニッケルは、ニッケル又はニッケル合金層 (A) に含まれるニッケル量を規定している。

40

耐熱層 (B) がニッケルを含まない亜鉛合金であれば、前記分析方法による分析値が、ニッケル又はニッケル合金層 (A) に含まれるニッケル量となる。しかし、耐熱層 (B) がニッケルを含む亜鉛合金である場合には、本発明では、ニッケル又はニッケル合金層 (A) に含まれるニッケル量を以下のように算出する。

【0059】

上述したエッチングレートの低い金属層または合金層 (A) と耐熱層 (B) の区別の方法として Kratos 製 AXIS - HS による深さ方向の濃度プロファイルにおいて、たとえば、図 2 に示す濃度プロファイルの模式図において、ニッケルの濃度 max (ピーク) が外 (表面) 側、亜鉛の濃度 max (ピーク) が内 (銅) 側であることの情報からニッケル又はニッケル合金層 (A) が外、と耐熱層 (B) が内と分かる。更に O、C を除く元素

50

の内、ニッケルが50wt%を超える部分をニッケル又はニッケル合金層(A)、50wt%以下が耐熱層(B)、更に銅が最も主な元素となる所からベース箔と見る。ニッケル又はニッケル合金層(A)のニッケル量は、最外層からニッケルを50wt%を超える部分、耐熱層(B)のニッケル量を50wt%を切ったところから銅が最も主になるまでとして、二層のニッケル量の比率をもとめ、分析によって求められたニッケル量からニッケル又はニッケル合金層(A)のニッケル量を算出することとする。

【0060】

(熱影響の考慮)

銅張り積層板(CCL)の製造の段階で、銅箔に熱がかかる。この熱によって、銅箔表層に設けられたエッチング改善処理層は銅層へ拡散する。そのため、当初期待したエッチング改善効果が減退し、エッチングファクターは減少する傾向がある。このことから、拡散していない状態と同等の効果を出すには、CCL作製時の銅箔にかかる熱量を考慮して、改善処理層の付着量を1.1~2倍程度増やすことが必要である。

10

【0061】

銅張り積層板の銅箔のエッチングに際しては、銅箔のエッチング面側に銅よりエッチングレートの低い金属又は合金層を形成した後、塩化第二銅水溶液又は塩化第二鉄水溶液を用いて該銅箔をエッチングする。

上記の条件でエッチングすることにより、エッチングファクターを2以上、すなわち銅箔回路のエッチング側面と樹脂基板との間の傾斜角度を63度以上とすることができる。望ましくは70度以上とすることができる。特に望ましい傾斜角度は85~90度の範囲である。これによって、ダレのない矩形のエッチング回路が形成できる。

20

【0062】

(ソフトエッチング性)

一般に、ソフトエッチング性は、硫酸-過酸化水素混合系に2分間浸漬し、めっき物が除去されているか外観で検査する。ソフトエッチング液の例として、例えば硫酸165g/L、過酸化水素21g/Lを用いる。そして通常35°Cで処理する。外観観察としては、完全除去の場合は良好とし、除去残が見られた場合には不良と評価する。

ソフトエッチングで特に、注意すべき点はNi合金層が残るケースである。このようなNi合金層が残存すると、めっき性が変化する虞がある。このような観点から、ソフトエッチング性にも注意を払う必要である。

30

【実施例】

【0063】

次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本実施例はあくまで1例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

【0064】

(実施例1)

箔厚18 μ mの圧延銅箔を用いた。この圧延銅箔の表面粗さRz:0.7 μ mであった。この圧延銅箔に、上記ニッケルめっき条件で、1100 μ g/dm²のニッケルめっき層を形成した。次に、この上に、上記亜鉛めっき条件で、耐熱層となる亜鉛200 μ g/dm²を形成した。

40

さらに、この亜鉛めっき層及びニッケルめっき層を設けた面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

【0065】

次に、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。エッチング条件、回路形成条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、次の通りである。

(エッチング条件)

塩化第二鉄水溶液:(37wt%、ボーメ度:40°)

液温:50°C

50

スプレー圧：0.15 MPa

【0066】

(回路形成条件)

回路ピッチ：30 μmピッチ、50 μmピッチの2種であるが、銅箔の厚みによって変更する。本実施例1の場合は、18 μm厚の銅箔を用いたので、次の条件である。

(50 μmピッチ回路形成)

レジストL/S = 33 μm / 17 μm、仕上がり回路トップ(上部)幅：15 μm、エッチング時間：105秒前後

【0067】

(エッチングファクターの測定条件)

エッチングファクターは、未広がりエッチングされた場合(ダレが発生した場合)、回路が垂直にエッチングされたと仮定した場合の、銅箔上面からの垂線と樹脂基板との交点をP点とし、このP点からのダレの長さの距離をaとした場合において、このaと銅箔の厚さbとの比：b/aを示すものであり、この数値が大きいくほど、傾斜角は大きくなり、エッチング残渣が残らず、ダレが小さくなることを意味する。

エッチングファクター(EF)の計算方法の概略を図1に示す。この図1に示すように、 $EF = b/a$ として計算する。このエッチングファクターを用いることにより、エッチング性の良否を簡単に判定できる。

【0068】

(ヤケ試験)

大気雰囲気下で、240°Cに10分間保持して、変色の有無を確認する。この亜鉛めっき層及びニッケルめっき層を設けた銅箔をエッチング側として樹脂基板に接着し、銅張り積層板とする条件を想定した条件である。

【0069】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、ほぼ垂直にエッチングが進行し、矩形の銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した(なお、この測定値は、回路長100 μmにおける傾斜角の最小値である)。

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色(ヤケ)を調べた。以上の結果を、表1に示す。

【0070】

表1に示すように、左右の傾斜角の平均値は73度となり、ほぼ矩形の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは50 μmピッチで3.3となった。

この結果、良好なエッチング回路が得られた。また、ニッケルめっき面の酸化変色(ヤケ)は、全く認められなかった。これは、銅箔上のニッケルめっき層の上に形成した亜鉛めっき層により、樹脂との接着工程時の加熱によるニッケルめっき層の酸化変色が防止できたと考えられる。

さらに、この亜鉛めっき層の存在により、エッチングファクターが悪くなることはなかったが、このことは、特筆すべきことである。

【0071】

(実施例2)

5 μm電解銅箔を用いた。この電解銅箔の表面粗さRz：3 μmであった。この電解銅箔の光沢(S)面に、上記ニッケルめっき条件で、850 μg/dm²のニッケルめっき層を形成した。次に、この上に、上記亜鉛-コバルト合金めっき条件で、耐熱層となる亜鉛700 μg/dm²を形成した。このニッケルめっき層及び亜鉛めっき層を設けた銅箔をエッチング側として、樹脂基板に接着した。

【0072】

次に、実施例1と同様に、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は

10

20

30

40

50

、実施例 1 と同様にして実施した。実施例 1 と同様の条件については、記載を省略する。

【 0 0 7 3 】

(3 0 μm ピッチ回路形成)

本実施例 2 の場合は、5 μm 厚の銅箔を用いたので、次の条件である。

レジスト $L / S = 25 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$ 、仕上がり回路トップ (上部) 幅 : 1 0 μm 、エッチング時間 : 4 8 秒前後

【 0 0 7 4 】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、ほぼ垂直にエッチングが進行し、矩形の銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した (なお、回路長 1 0 0 μm における傾斜角の最小値である) 。

10

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色 (ヤケ) を調べた。以上の結果を、表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

表 1 に示すように、左右の傾斜角の平均値は 7 4 度となり、ほぼ矩形の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは 3 0 μm ピッチで 3 . 5 となった。

この結果、良好なエッチング回路が得られた。また、ニッケルめっき面の酸化変色 (ヤケ) は、全く認められなかった。これは、銅箔上のニッケルめっき層上に、さらに形成した亜鉛めっき層により、樹脂との接着工程時の加熱によるニッケルめっき層の酸化変色が防止できたと考えられる。

20

さらに、この亜鉛めっき層の存在により、実施例 1 と同様に、エッチングファクターが悪くなることはなかった。

【 0 0 7 6 】

(実施例 3)

9 μm 圧延銅箔を用いた。この電解銅箔の表面粗さ R_z は 0 . 5 μm であった。この圧延銅箔面に、上記ニッケル - 亜鉛合金めっき条件 (その 1) により、めっき層を形成した。次に、この上に、上記亜鉛 - ニッケル合金めっき条件で、耐熱層を形成した。分析と深さ方向の濃度のプロファイルから算出した二層の比率により、ニッケル合金層 (A) のニッケル量は、1 1 0 0 $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ であった。また、ニッケル合金層 (A) と耐熱層 (B) との合計の亜鉛量は、3 2 0 $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ であった。このニッケルめっき層及び亜鉛めっき層を設けた面の逆側を接着面として、銅箔を樹脂基板に接着した。

30

【 0 0 7 7 】

次に、実施例 1 と同様に、レジスト塗布及び露光工程により 1 0 本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例 1 と同様にして実施した。実施例 1 と同様の条件については、記載を省略する。

【 0 0 7 8 】

(3 0 μm ピッチ回路形成)

レジスト $L / S = 25 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$ 、仕上がり回路トップ (上部) 幅 : 1 0 μm 、エッチング時間 : 4 8 秒前後

40

【 0 0 7 9 】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、ほぼ垂直にエッチングが進行し、矩形の銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した (なお、回路長 1 0 0 μm における傾斜角の最小値である) 。

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色 (ヤケ) を調べた。以上の結果を、表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

表 1 に示すように、左右の傾斜角の平均値は 7 2 度となり、ほぼ矩形の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは 3 0 μm ピッチで 3 . 1 となった。

50

この結果、良好なエッチング回路が得られた。また、ニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）は、全く認められなかった。これは、銅箔上のニッケルめっき層上に、さらに形成した亜鉛めっき層により、樹脂との接着工程時の加熱によるニッケルめっき層の酸化変色が防止できたと考えられる。

さらに、この亜鉛めっき層の存在により、実施例 1 と同様に、エッチングファクターが悪くなることはなかった。

【 0 0 8 1 】

（実施例 4）

18 μm 圧延銅箔を用いた。この電解銅箔の表面粗さ R_z は 0.7 μm であった。この圧延銅箔面に、上記ニッケル - 亜鉛合金めっき条件（その 2）により、530 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のニッケルめっき層を形成した。次に、この上に、上記亜鉛 - クロメート条件で、耐熱層を形成した。なお、亜鉛量は、ニッケル合金層（A）と耐熱層（B）との合計として 120 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であった。このニッケルめっき層及び亜鉛めっき層を設けた面の逆側を接着面として、銅箔を樹脂基板に接着した。

【 0 0 8 2 】

次に、実施例 1 と同様に、レジスト塗布及び露光工程により 10 本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例 1 と同様にして実施した。実施例 1 と同様の条件については、記載を省略する。

【 0 0 8 3 】

（50 μm ピッチ回路形成）

レジスト $L/S = 33 \mu\text{m} / 17 \mu\text{m}$ 、仕上がり回路トップ（上部）幅：15 μm 、エッチング時間：105 秒前後

【 0 0 8 4 】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、ほぼ垂直にエッチングが進行し、矩形の銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した（なお、回路長 100 μm における傾斜角の最小値である）。

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）を調べた。以上の結果を、表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

表 1 に示すように、左右の傾斜角の平均値は 72 度となり、ほぼ矩形の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは 50 μm ピッチで 3.0 となった。

この結果、良好なエッチング回路が得られた。また、ニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）は、全く認められなかった。これは、銅箔上のニッケルめっき層上に、さらに形成した亜鉛めっき層により、樹脂との接着工程時の加熱によるニッケルめっき層の酸化変色が防止できたと考えられる。

さらに、この亜鉛めっき層の存在により、実施例 1 と同様に、エッチングファクターが悪くなることはなかった。

【 0 0 8 6 】

（実施例 5 - 実施例 8）

次に、表 1 に示す条件で、実施例 5 については 5 μm 厚の電解銅箔、実施例 6 については 9 μm 厚の圧延銅箔、実施例 7 については 18 μm 厚の圧延銅箔、実施例 8 については 5 μm 厚の電解銅箔を用い、銅よりもエッチングレートの低い各種のニッケル合金めっきを、耐熱層としての亜鉛めっきを実施した。これらのニッケル合金めっき及び亜鉛めっきについては、上記に示す条件で実施した。ニッケル合金層（A）のニッケル量、および、ニッケル合金層（A）と耐熱層（B）との合計の亜鉛量を表 1 に示した。また、表 1 に示す条件以外については、実施例 1 と同条件で実施した。

【 0 0 8 7 】

この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、ほぼ垂直にエッチン

10

20

30

40

50

グが進行し、矩形の銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した（なお、回路長100 μm における傾斜角の最小値である）。また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）を調べた。以上の結果を、表1に示す。

表1に示すように、左右の傾斜角の平均値は68度～75度となり、ほぼ矩形の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは30 μm ピッチで2.7～3.7、50 μm ピッチで2.5となった。この結果、良好なエッチング回路が得られた。

【0088】

また、ニッケル合金めっき面の酸化変色（ヤケ）は、全く認められなかった。これは、ニッケル合金めっき層上に形成された亜鉛めっき層により、樹脂との接着工程時の加熱によるニッケルめっき層の酸化変色が防止できたと考えられる。さらに、この亜鉛めっき層の存在により、実施例1と同様に、エッチングファクターが悪くなることはなかった。

なお、上記実施例において、ソフトエッチングを実施し、めっき残渣を観察したが、いずれも残渣が見られず、良好な結果が得られた。

【0089】

（実施例9 - 実施例10）

次に、表1に示す条件で、実施例9については18 μm 厚の圧延銅箔、実施例10については9 μm 厚の圧延銅箔を用い、銅よりもエッチングレートの低い表1に示すニッケル合金めっきを、耐熱層としての亜鉛めっきを実施した。これらのニッケル合金めっき及び亜鉛めっきについては、上記に示す条件で実施した。ニッケル合金層（A）のニッケル量、および、ニッケル合金層（A）と耐熱層（B）との合計の亜鉛量を表1に示した。また、表1に示す条件以外については、実施例1と同条件で実施した。

【0090】

この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、ほぼ垂直にエッチングが進行し、矩形の銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した（なお、回路長100 μm における傾斜角の最小値である）。また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）を調べた。以上の結果を、表1に示す。

表1に示すように、左右の傾斜角の平均値は、実施例9で72度、実施例10で71度となり、ほぼ矩形の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは実施例9の50 μm ピッチで3.1、実施例10の30 μm ピッチで2.9となった。この結果、良好なエッチング回路が得られた。

【0091】

また、ニッケル合金めっき面の酸化変色（ヤケ）は、全く認められなかった。これは、ニッケル合金めっき層上に形成された亜鉛めっき層により、樹脂との接着工程時の加熱によるニッケルめっき層の酸化変色が防止できたと考えられる。さらに、この亜鉛めっき層の存在により、実施例1と同様に、エッチングファクターが悪くなることはなかった。

なお、上記実施例において、ソフトエッチングを実施し、めっき残渣を観察したが、いずれも残渣が見られず、良好な結果が得られた。

【0092】

（比較例1）

9 μm 圧延銅箔を用いた。上記の条件でニッケルめっきを施した。この圧延銅箔の表面粗さRz：0.5 μm であった。この圧延銅箔に、亜鉛めっきを実施することなく、上記ニッケルめっき条件で、550 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のニッケルめっき層を形成した。さらに、このニッケルめっき層を設けた面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

【0093】

次に、実施例1と同様に、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例1と同様にして実施した。実施例1と同様の条件については、記載を省略する。

【0094】

（30 μm ピッチ回路形成）

レジスト $L/S = 25 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$ 、仕上がり回路トップ（上部）幅： $10 \mu\text{m}$ 、エッチング時間：76秒前後

【0095】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、ほぼ垂直にエッチングが進行したが、やや末広がりに銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した（なお、回路長 $100 \mu\text{m}$ における傾斜角の最小値である）。

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）を調べた。以上の結果を、同様に表1に示す。

【0096】

表1に示すように、左右の傾斜角の平均値は68度となり、ほぼ矩形の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは $30 \mu\text{m}$ ピッチで2.5となった。

この結果、やや良好なエッチング回路が得られた。しかしながら、ニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）が大きく現れた。これは、その後の処置である、パターンエッチングでのエッチング性の不良、ショートや回路幅の不良を発生させる原因となる可能性があった。

【0097】

（比較例2）

$18 \mu\text{m}$ 圧延銅箔を使用した。この電解銅箔の表面粗さ $R_z : 0.7 \mu\text{m}$ であった。この圧延銅箔に、 $270 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ の亜鉛めっき層を形成した。ニッケルめっき層は形成せず、この亜鉛めっき層を形成した銅箔をエッチング側として、樹脂基板に接着した。

【0098】

次に、実施例1と同様に、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例1と同様にして実施した。実施例1と同様の条件については、記載を省略する。

（ $50 \mu\text{m}$ ピッチ回路形成）

レジスト $L/S = 33 \mu\text{m} / 17 \mu\text{m}$ 、仕上がり回路トップ（上部）幅： $15 \mu\text{m}$ 、エッチング時間：105秒前後

【0099】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、エッチングが進行したが、末広がりに銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した（なお、回路長 $100 \mu\text{m}$ における傾斜角の最小値である）。

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）を調べた。以上の結果を、同様に表1に示す。表に1示すように、左右の傾斜角の平均値は48度となり、エッチング性が悪い台形状の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは $50 \mu\text{m}$ ピッチで1.1となり、不良となった。しかしながら、銅箔面の酸化変色（ヤケ）はなかった。

【0100】

（比較例3）

$5 \mu\text{m}$ 電解銅箔を用いた。この電解銅箔の表面粗さ $R_z : 3 \mu\text{m}$ であった。この電解銅箔の光沢（S）面に、 $240 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ の亜鉛めっき層を形成した。この上にニッケルめっき層は形成せず、亜鉛めっき層を形成した面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

【0101】

次に、実施例1と同様に、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例1と同様にして実施した。実施例1と同様の条件については、記載を省略する。

10

20

30

40

50

(30 μmピッチ回路形成)

レジストL/S = 25 μm / 5 μm、仕上がり回路トップ(上部)幅: 15 μm、エッチング時間: 48秒前後

【0102】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、エッチングが進行したが、未広がり銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した(なお、回路長100 μmにおける傾斜角の最小値である)。

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色(ヤケ)を調べた。以上の結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、左右の傾斜角の平均値は54度となり、エッチング性が悪い台形状の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは30 μmピッチで1.4となり、不良となった。しかしながら、銅箔面の酸化変色(ヤケ)はなかった。

【0103】

(比較例4)

9 μm圧延銅箔を用いた。この圧延銅箔の表面粗さRz: 3 μmであった。この圧延銅箔に、上記亜鉛-コバルト合金めっき条件で、270 μg/dm²の亜鉛めっき層を形成した。この上にニッケルめっき層は形成せずに、亜鉛めっき層を形成した面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

【0104】

次に、実施例1と同様に、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例1と同様にして実施した。実施例1と同様の条件については、記載を省略する。

(30 μmピッチ回路形成)

レジストL/S = 25 μm / 5 μm、仕上がり回路トップ(上部)幅: 10 μm、エッチング時間: 76秒前後

【0105】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、エッチングが進行したが、未広がり銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した(なお、回路長100 μmにおける傾斜角の最小値である)。

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色(ヤケ)を調べた。以上の結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、左右の傾斜角の平均値は59度となり、エッチング性が悪い台形状の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは30 μmピッチで1.8となり、不良となった。しかしながら、銅箔面の酸化変色(ヤケ)はなかった。

【0106】

(比較例5)

18 μm圧延銅箔を用いた。この圧延銅箔の表面粗さRz: 0.7 μmであった。この圧延銅箔に、500 μg/dm²のニッケルめっき層を形成し、さらにこの上に、20 μg/dm²の亜鉛めっき層を形成した。このニッケルめっき層と亜鉛めっき層を形成した面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

【0107】

次に、実施例1と同様に、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例1と同様にして実施した。実施例1と同様の条件については、記載を省略する。

(50 μmピッチ回路形成)

レジストL/S = 33 μm / 17 μm、仕上がり回路トップ(上部)幅: 15 μm、エ

10

20

30

40

50

エッチング時間：105秒前後

【0108】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、エッチングが進行したが、末広がりになり銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した（なお、回路長100 μm における傾斜角の最小値である）。

【0109】

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）を調べた。以上の結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、左右の傾斜角の平均値は68度となり、ほぼ矩形の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは50 μm ピッチで2.5と

10

なった。
この結果、やや良好なエッチング回路が得られた。しかしながら、亜鉛量が少ないため、ニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）が大きく現れた。これは、その後の処置である、パターンエッチングでのエッチング性の不良、ショートや回路幅の不良を発生させる原因となる可能性があった。

【0110】

（比較例6）

比較例6では、5 μm 厚の電解銅箔を用いた。この電解銅箔に、記ニッケル-亜鉛合金めっき条件（その1）により、80 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のニッケルめっき層を形成し、さらにこの上に、亜鉛めっき層を形成した。ニッケル合金層（A）と耐熱層（B）との合計の亜鉛量は100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であった。このニッケルめっき層と亜鉛めっき層を形成した面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

20

【0111】

次に、実施例1と同様に、レジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例1と同様にして実施した。実施例1と同様の条件については、記載を省略する。

（30 μm ピッチ回路形成）

レジストL/S = 33 $\mu\text{m}/17\mu\text{m}$ 、仕上がり回路トップ（上部）幅：15 μm 、エッチング時間：105秒前後

30

【0112】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、エッチングが進行したが、末広がりになり銅箔回路が形成された。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した（なお、回路長100 μm における傾斜角の最小値である）。

【0113】

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色（ヤケ）を調べた。以上の結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、銅箔面の酸化変色（ヤケ）はなかったが、左右の傾斜角の平均値は58度となり、エッチング性が悪い台形状の銅箔回路が形成された。エッチングファクターは30 μm ピッチで1.6となり、不良となった。

40

これは、亜鉛の合計量が、Ni量よりも多く、これが原因となって、エッチング不良を発生したと考えられる。したがって、亜鉛量は、適度に制限する必要がある。

【0114】

（比較例7）

比較例7では、9 μm 厚の圧延銅箔を用いた。この圧延銅箔に、1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のニッケルめっき層を形成し、さらにこの上に、1500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の亜鉛めっき層を形成した。このニッケルめっき層と亜鉛めっき層を形成した面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

【0115】

50

次に、実施例 1 と同様に、レジスト塗布及び露光工程により 10 本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例 1 と同様に実施した。実施例 1 と同様の条件については、記載を省略する。

(50 μm ピッチ回路形成)

レジスト $L/S = 33 \mu\text{m} / 17 \mu\text{m}$ 、仕上がり回路トップ(上部)幅: 15 μm 、エッチング時間: 105 秒前後

【0116】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、エッチングによる回路形成ができなかった。これは、亜鉛層が厚すぎるために、銅箔とレジストの間の亜鉛層が優先的にエッチングされ、さらに銅層もエッチングされるため、正常な回路が困難であった。したがって、亜鉛量は、適度に制限する必要がある。

10

【0117】

(比較例 8)

比較例 8 では、18 μm 厚の圧延銅箔を用いた。この圧延銅箔に、3500 $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ のニッケルめっき層を形成し、さらにこの上に、100 $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ の亜鉛めっき層を形成した。このニッケルめっき層と亜鉛めっき層を形成した面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

【0118】

次に、実施例 1 と同様に、レジスト塗布及び露光工程により 10 本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

20

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例 1 と同様に実施した。実施例 1 と同様の条件については、記載を省略する。

(50 μm ピッチ回路形成)

レジスト $L/S = 33 \mu\text{m} / 17 \mu\text{m}$ 、仕上がり回路トップ(上部)幅: 15 μm 、エッチング時間: 105 秒前後

【0119】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、エッチングが進行した。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した(なお、回路長 100 μm における傾斜角の最小値である)。

30

【0120】

また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色(ヤケ)を調べた。以上の結果を、同様に表 1 に示す。表 1 に示すように、銅箔面の酸化変色(ヤケ)はなく、左右の傾斜角の平均値は 74 度、エッチングファクターは 50 μm ピッチで 3.6 となり、良好であった。

しかし、ソフトエッチング性は不良であった。これは Ni 量が過剰に存在することが原因となっているのが確認できた。したがって、ニッケル量は、適度に制限する必要がある。

【0121】

(比較例 9)

40

比較例 9 では、5 μm 厚の電解銅箔を用いた。この電解銅箔に、300 $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ のニッケル-亜鉛合金めっき層を形成し、さらにこの上に、亜鉛めっき層を形成した。ニッケル合金層(A)と耐熱層(B)との合計の亜鉛量は 800 $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ であった。このニッケル合金めっき層と亜鉛めっき層を形成した面の逆側を接着面として銅箔を樹脂基板に接着した。

【0122】

次に、実施例 1 と同様に、レジスト塗布及び露光工程により 10 本の回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を実施した。

回路形成条件を除き、エッチング条件、エッチングファクターの測定条件、ヤケ試験は、実施例 1 と同様に実施した。実施例 1 と同様の条件については、記載を省略する。

50

(30 μmピッチ回路形成)

レジストL/S = 33 μm / 17 μm、仕上がり回路トップ(上部)幅: 15 μm、エッチング時間: 105秒前後

【0123】

上記の条件でエッチングを行った。この結果、銅回路の側面のレジスト側から樹脂基板側に向かって、末広がりエッチングが進行した。次に、エッチングした銅箔の傾斜角度を測定した(なお、回路長100 μmにおける傾斜角の最小値である)。また、エッチングファクター及びニッケルめっき面の酸化変色(ヤケ)を調べた。

【0124】

以上の結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、銅箔面の酸化変色(ヤケ)はなく、ソフトエッチング性も良好であったが、左右の傾斜角の平均値は56度、エッチングファクターは30 μmピッチで1.5となり、不良であった。これはニッケル合金層(A)中のNi比率が少ないことが原因となっていると考えられた。したがって、ニッケル比の適度な値が必要であることが確認できた。

10

【0125】

表1から明らかのように、銅箔上に形成された銅よりもエッチングレートの低いニッケル又はニッケル合金層とその上に形成された亜鉛若しくは亜鉛合金又はこれらの酸化物からなる耐熱層を備えている場合には、圧延銅箔又は電解銅箔のいずれも、ほぼ矩形の銅箔回路が形成され、極めて良好なエッチング回路が得られた。

これに対して、本願発明の条件に合わないものは、ダレが大きく台形状の銅箔回路が形成され、エッチング不良であった。また、亜鉛又は亜鉛合金層を設けないものは、ヤケの発生が見られた。

20

実施例では、ニッケル層及びニッケル合金層で効果があることを確認した。合金層に比べ、ニッケル単独層はめっき液及びめっき条件の管理が容易である。

【0126】

【 表 1 】

	ベース箔	箔厚 (μm)	金属層 (B)の 種類	金属層 (A)の 種類	Ni量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Zn ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Ni比率 wt%	EF 30 μm ピッチ	EF 50 μm ピッチ	傾斜角 (度)	ヤケの 発生	ソフトエッ チング性
実施例1	圧延銅箔	18	A0	B0	1100	200	85		3.3	73	無	○
実施例2	電解銅箔	5	A0	B1	850	700	88	3.5		74	無	○
実施例3	圧延銅箔	9	A1	B2	1100	320	59	3.1		72	無	○
実施例4	圧延銅箔	18	A2	B3	530	120	63		3	72	無	○
実施例5	電解銅箔	5	A3	B0	1500	1000	60	3.7		75	無	○
実施例6	圧延銅箔	9	A4	B0	700	500	58	2.7		70	無	○
実施例7	圧延銅箔	18	A5	B0	300	100	75		2.5	68	無	○
実施例8	電解銅箔	5	A6	B0	100	100	50	2.8		70	無	○
実施例9	圧延銅箔	18	A7	B0	800	500	62		3.1	72	無	○
実施例10	圧延銅箔	9	A8	B0	900	150	78	2.9		71	無	○
比較例1	圧延銅箔	9	A0		550		100	2.5		68	有	○
比較例2	圧延銅箔	18		B0		270	0		1.1	48	無	○
比較例3	電解銅箔	5		B0		240	0	1.4		54	無	○
比較例4	圧延銅箔	9		B1		270	0	1.8		59	無	○
比較例5	圧延銅箔	18	A0	B0	500	20	100		2.5	68	有	○
比較例6	電解銅箔	5	A1	B0	80	100	88	1.6		58	無	○
比較例7	圧延銅箔	9	A0	B0	1000	1500	100			回路が形成できず		
比較例8	圧延銅箔	18	A0	B0	3500	100	100		3.6	74	無	×
比較例9	電解銅箔	5	A1	B0	300	800	45	1.5		56	無	○

EF:エッチングブアクター

* 金属層(B)の種類
 B0 亜鉛めっき
 B1 亜鉛-コバルト合金めっき
 B2 亜鉛-ニッケル合金めっき
 B3 亜鉛-クロメート

* 金属層(A)の種類
 A0 ニッケルめっき
 A1 ニッケル-亜鉛合金めっき、その1
 A2 ニッケル-亜鉛合金めっき、その2
 A3 ニッケル-コバルト合金めっき
 A4 ニッケル-燐合金めっき
 A5 ニッケル-モリブデン合金めっき
 A6 ニッケル-タンゲンステン合金めっき
 A7 ニッケル-ホウ素合金めっき
 A8 ニッケル-亜鉛-コバルト合金めっき

【 産業上の利用可能図 】

【 0 1 2 7 】

10

20

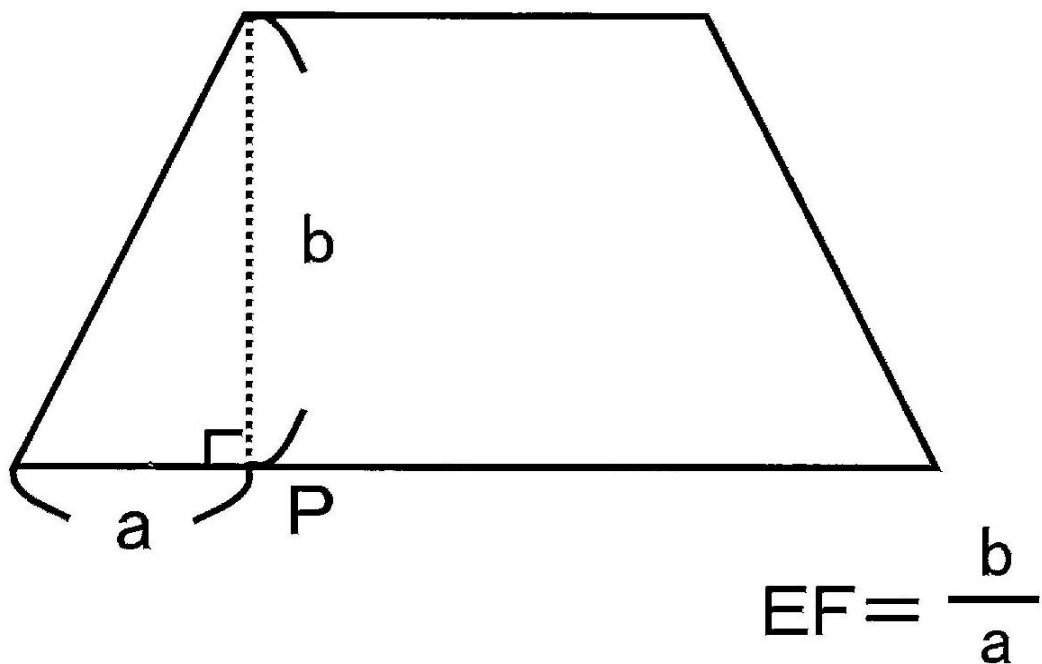
30

40

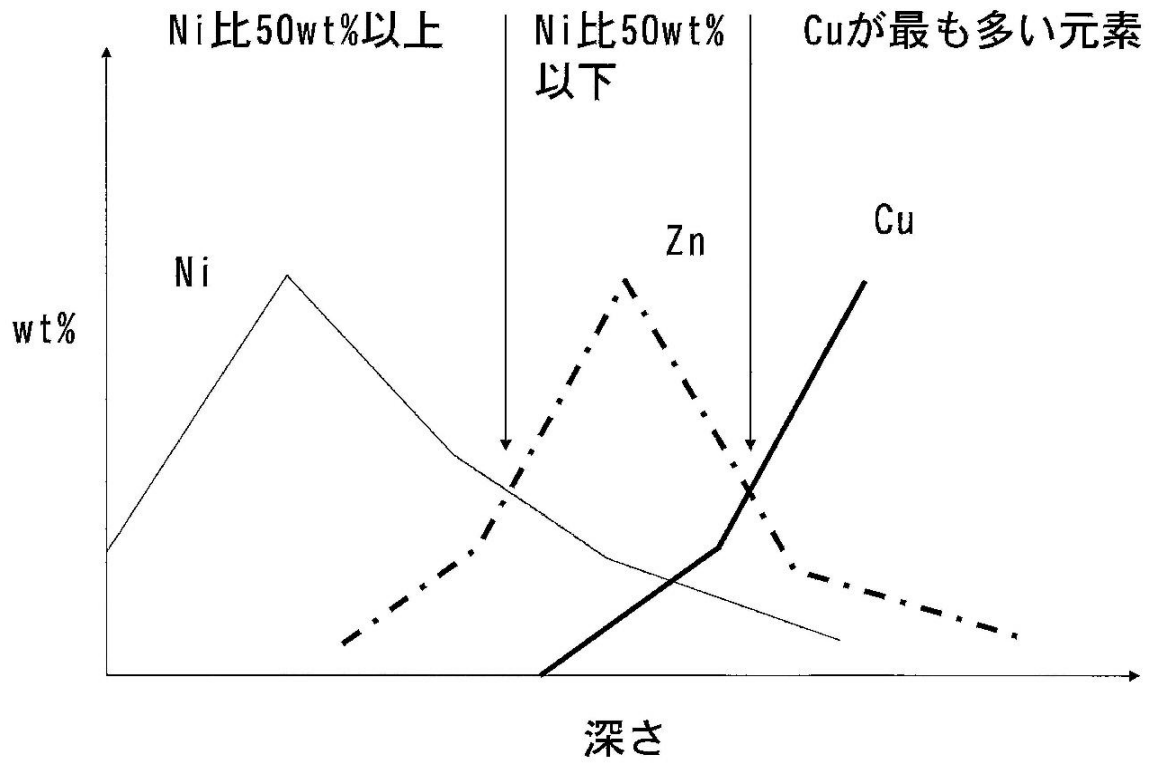
50

本発明は、銅箔のエッチングにより回路形成を行うに際し、目的とする回路幅のより均一な回路を形成できるという効果を有し、エッチングによるダレの発生を防止し、エッチングによる回路形成の時間を短縮することが可能であり、またニッケル又はニッケル合金層の厚さを極力薄くし、ソフトエッチングにより除去を容易とすることができ、さらにエッチング後の被覆層の溶け残りを防止すること、さらに熱を受けた場合に酸化を抑制し、通称「ヤケ」と言われる変色を防止することができるという効果を有する。これによってパターンエッチングでのエッチング性の向上、ショートや回路幅の不良の発生を防止できるので、銅張り積層板（リジッド及びフレキ用）としての利用、プリント基板の電子回路の形成への利用が可能である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開2005-039097(JP,A)
特開2002-176242(JP,A)
特開2005-344174(JP,A)
特開2004-244656(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K 3/06
C23C 24/00 ~ 30/00
C23F 1/00 ~ 4/04
C25D 5/00 ~ 7/12