

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4916154号
(P4916154)

(45) 発行日 平成24年4月11日(2012.4.11)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

| | | | |
|-------------------------|----------------|---------|------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C 2 2 C | 9/00 (2006.01) | C 2 2 C | 9/00 |
| C 2 2 C | 9/02 (2006.01) | C 2 2 C | 9/02 |
| C 2 2 C | 9/06 (2006.01) | C 2 2 C | 9/06 |
| C 2 2 F | 1/08 (2006.01) | C 2 2 F | 1/08 |
| H 0 5 K | 1/09 (2006.01) | H 0 5 K | 1/09 |
| | | B | |
| | | A | |
| 請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2005-298087 (P2005-298087) | (73) 特許権者 | 502362758 |
| (22) 出願日 | 平成17年10月12日(2005.10.12) | | J X 日鉱日石金属株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-107037 (P2007-107037A) | | 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 |
| (43) 公開日 | 平成19年4月26日(2007.4.26) | (74) 代理人 | 110000523 |
| 審査請求日 | 平成20年9月22日(2008.9.22) | | アクシス国際特許業務法人 |
| | | (74) 代理人 | 100067817 |
| | | | 弁理士 倉内 基弘 |
| | | (74) 代理人 | 100126527 |
| | | | 弁理士 遠藤 朱砂 |
| | | (74) 代理人 | 100130465 |
| | | | 弁理士 吉田 匠 |
| | | (74) 代理人 | 100129333 |
| | | | 弁理士 中島 拓 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 回路用銅又は銅合金箔

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

・板厚方向と板幅方向から形成される平面を観察した際に、結晶粒径及び同一方位を持つ組織の径が最大で5 μm以下であり、

・箔表面に対してX線回折で111面、200面、220面、及び311面の回折強度の積分値を測定した時に、これらの何れかの方位への配向率が90%以上であり、

$$\text{配向率}(\%) = I(hkl) / \sum I(hkl) \times 100$$

但し、I(hkl)：各面の回折強度積分値

・板厚方向と板幅方向から形成される平面を観察した際に、介在物の大きさが1 μm以下であり、かつ前記大きさ(μm)の算術平均と1000 μm²当たりの介在物の個数との積が10以下であり、且つ、

・箔表面の投影面積をSm、表面積をSaとした時、ハーフエッチング前にSa / Sm - 10.005である、

回路用銅又は銅合金箔。

【請求項2】

箔表面の投影面積をSm、表面積をSaとした時、ハーフエッチング後にSa / Sm - 10.01である請求項1に記載の回路用銅又は銅合金箔。

【請求項3】

圧延仕上がり状態である請求項1又は2に記載の回路用銅又は銅合金箔。

【請求項4】

再結晶組織に調質された状態である請求項 1 又は 2 に記載の回路用銅又は銅合金箔。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の銅又は銅合金箔を材料とした銅張積層板。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の銅張積層板を材料とし、ハーフエッチングを施す工程を経て製造したプリント配線板。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のプリント配線板を用いて製造したプリント回路板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は電気・電子回路用の銅又は銅合金箔に関する。とりわけ、本発明は高密度実装用途に好適な電気・電子回路用銅又は銅合金箔に関する。

【背景技術】

【0002】

昨今の電子機器の軽薄短小化及び多機能化の流れから、電子機器に搭載されるプリント配線板の高密度実装化、例えば多層化やファインピッチ化が求められている。多層化を進めるためには、導体に関して言えば層間の厚みを薄くするために、導体の厚みを薄くすることが必要である。一方、ファインピッチ化を進めるためには導体の幅及び導体間隔を狭める回路パターン形成方法の開発や回路形成に有利な導体の開発が必要となる。

20

【0003】

樹脂基材表面に回路パターンを形成する方法としては、代表的なものとして、樹脂基材と銅箔を張り合わせた後にエッチングレジストを塗布し、その後エッチングによって回路パターンを形成するサブトラクティブ法と、樹脂基材に銅箔膜などのシード層を作り、めっきレジストを形成して銅めっきで回路パターンを作製した後、めっきレジストとシード層を除去するセミアディティブ法、樹脂基材を触媒化した後にめっきレジストでパターンを形成し、無電解銅めっきで回路パターンを形成するアディティブ法がある。

【0004】

ファインピッチ化に適しているのはセミアディティブ法やアディティブ法であるが、これらの方法はサブトラクティブ法と比較して樹脂との密着性が低いという問題がある。また、銅箔の選択自由度は狭まり、製造コストも増加する。一方、サブトラクティブ法で配線をファインピッチ化するためには銅箔の厚みを薄くする必要があるため、ハンドリング性や製造性の観点から銅箔と樹脂とを張り合わせて銅張積層板とした後にエッチングで銅箔を薄くするハーフエッチング（「減肉エッチング」ともいう。）という手法が用いられる。例えば、銅箔の厚みが $9\ \mu\text{m}$ の銅張積層板は、まず厚みが $18\ \mu\text{m}$ 又は $12\ \mu\text{m}$ の銅箔を用いた銅張積層板を製造し、その後に酸化性の酸を用いたエッチングにより銅箔の厚みを $9\ \mu\text{m}$ に減肉するといった方法により製造されることが多い。

30

【0005】

しかしながら、従来使用されていた銅箔ではハーフエッチング面の凹凸が大きくなり、レジストパターンの形成時に気泡が混入し易くなるという問題があった。また、パソコンや移動体通信などの電子機器では電気信号が高周波化しているが、電気信号の周波数が $1\ \text{GHz}$ 以上になると、電流が導体の表面にだけ流れる表皮効果の影響が顕著になり、表面の凹凸で電流伝送経路が変化してインピーダンスが増加する影響が無視できなくなる。この点からもハーフエッチング面の表面の凹凸は小さいことが望まれる。

40

【0006】

これに対し、特開 2003 - 193211 号公報（特許文献 1）は（200）面への結晶配向性を高くすることでハーフエッチング後の表面を平滑とする技術を開示している。具体的には、 $20\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する圧延銅箔の圧延面を X 線回折することにより求めた（200）面の回折強度（ I ）が、微粉末銅を前記圧延銅箔と同一条件下で X 線回折することにより求めた（200）面の回折強度（ I_0 ）に対し、 $I / I_0 > 50$ であること

50

を特徴とする均一エッチング減肉性に優れた再結晶調質圧延銅箔を開示している。

また、特許文献1では更に、圧延面に(100)面((200)面と等価)が配向していても、結晶が圧延面放線を中心に回転している場合があり、このような回転が生じると結晶粒界における原子配列の乱れが大きくなり、粒界が粒内に対して選択的にエッチングされ粒界溝ができると指摘している。

そのため、特許文献1ではこの回転を抑制するために、結晶の〔100〕方向と圧延方向が成す角度を規定している。具体的には、全結晶個数に対して〔100〕方向と圧延方向とが成す角度が10°以内(10°)の結晶の個数割合を60%以上(60%)にすることで結晶粒界の段差が小さくなり、80%以上(80%)にすることで結晶粒界の段差はほとんど認められなくなることが記載されている。

また、銅を冷間圧延したときに、表面に生成する亀裂状のくぼみを腐食の起点に利用して平滑なエッチング面を得るために、小さいくぼみを高頻度で均一に分散させることが記載されている。

【0007】

【特許文献1】特開2003-193211号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1に記載の技術によってハーフエッチング面の表面形状の改善を図ることはできたが、十分に満足の行く表面形状とまではならなかった。より平滑なハーフエッチング面を得ることのできる技術が開発されればプリント配線板の高密度実装化に資することになる。

そこで、本発明の一課題は、ハーフエッチングを施した時に平滑な表面が得られる銅又は銅合金箔を提供することである。

また、本発明の別の一課題は、上記銅又は銅合金箔を用いた銅張積層板を提供することである。

本発明の更に別の一課題は、上記銅張積層板を用いたプリント配線板を提供することである。

本発明の更に別の一課題は、上記プリント配線板を用いたプリント回路板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は特許文献1に記載の技術では満足の行く表面形状を得られなかった原因を鋭意研究したところ、以下の知見を得た。

(1) 圧延銅箔や電解銅箔からスパッタで作製された銅箔に至るまで、金属は規則的な配列を持った原子格子の集合体であるセル組織や結晶粒から成っており、それらの持つ結晶方位によりエッチング速度が変化するため、結晶方位の異なる組織単位で段差が生じる。

(2) 同一方位を持つ組織や結晶粒の径が大きいと、それほど大きくない方位差であってもハーフエッチング後に有意な段差を生じさせる要因となる。逆に、同一方位を持つ組織や結晶粒の径が小さいと、周囲と異なる結晶方位だった場合でも、ハーフエッチング後に生じる段差を小さくすることができる。

(3) 大きな析出物(母材と異なる相)や不純物(混入異物)があると、これらは母材とのエッチング速度が異なるため、これらのあった部分が溶け残って凸部となったり、逆に先に溶けて凹部となったりする。

(4) ハーフエッチング前の銅箔表面が平滑であるほど、ハーフエッチング後の表面は平滑になる。そして銅箔表面の平滑度合いは所定のパラメータを使用して評価することが望ましい。

【0010】

従って、(1)に対しては銅箔を構成する結晶粒、又は同一方位を有する組織をそれぞれある特定の方位に配向させることが有効である。(2)に対しては結晶粒径を小さくし

10

20

30

40

50

、更には同一方位を有する組織であったとしてもその径を小さくすることが有効である。
 (3) に対しては大きな析出物の生成や不純物の混入を防止することが有効である。そして、(4) に対してはハーフエッチング前の銅箔表面を平滑にし、しかも所定のパラメータで平滑度合いを評価しておくことが有効である。

【0011】

以上のような知見を基礎として完成した本発明は一側面において、板厚方向と板幅方向から形成される平面(図1参照)を観察した際に、結晶粒径及び同一方位を持つ組織の径が最大で5 μm以下である回路用銅又は銅合金箔である。

【0012】

本発明は別の側面において、箔表面に対してX線回折で111面、200面、220面、及び311面の回折強度の積分値を測定した時に、これらの何れかの方位への配向率が90%以上である回路用銅又は銅合金箔である。

$$\text{配向率}(\%) = I(hkl) / \sum I(hkl) \times 100$$

但し、 $I(hkl)$: 各面の回折強度積分値

【0013】

また、本発明は更に別の側面において、板厚方向と板幅方向から形成される平面を観察した際に、介在物の大きさが1 μm以下であり、かつ前記大きさ(μm)の算術平均と1000 μm²当たりの介在物の個数との積が10以下である回路用銅又は銅合金箔である。

【0014】

また、本発明は更に別の側面において、箔表面の投影面積を S_m 、表面積を S_a とした時、ハーフエッチング前に $S_a / S_m - 1 < 0.005$ である回路用銅又は銅合金箔である。

【0015】

また、本発明は更に別の側面において、箔表面の投影面積を S_m 、表面積を S_a とした時、ハーフエッチング後に $S_a / S_m - 1 < 0.01$ である回路用銅又は銅合金箔である。

【0016】

また、本発明は更に別の側面において、圧延仕上りの回路用銅又は銅合金箔である。

【0017】

また、本発明は更に別の側面において、再結晶組織に調質された回路用銅又は銅合金箔である。

【0018】

また、本発明は更に別の側面において、本発明に係る銅又は銅合金箔を材料とした銅張積層板である。

【0019】

更に、本発明は別の側面において、前記銅張積層板を材料とし、ハーフエッチングを施す工程を経て製造したプリント配線板である。

【0020】

更に、本発明は別の側面において、上記プリント配線板に電子部品類を搭載したプリント回路板である。

【発明の効果】

【0021】

本発明に係る銅又は銅合金箔はハーフエッチングを施した時に平滑な表面が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

<銅箔の種類>

本発明に用いることのできる銅又は銅合金箔に特に制限はないが、典型的には圧延銅箔や電解銅箔の形態で用いることができる。一般的には、電解銅箔は硫酸銅めっき浴からチ

10

20

30

40

50

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プリント配線板の導体パターンとして通常使用されるタフピッチ銅や無酸素銅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。

【0023】

但し、特性（例：強度）向上等の目的で銅に加えらるる添加元素も本発明で必要とされる特性に影響を与えることに留意すべきである。そのため、本発明においては所望の特性の作り込み易さから好ましくはSn入り銅が用いられる。

10

【0024】

また、本発明では銅又は銅合金を圧延銅箔として使用する場合、これらは圧延仕上がり硬質状態であってもよく、又はこれを更に焼鈍して再結晶組織に調質した軟質状態であってもよい。当然にこれら以外の状態であってもよい。但し、銅又は銅合金箔を軟質状態とすることで屈曲性が上昇することから、軟質状態の銅又は銅合金箔は特にフレキシブルプリント配線板（FPC）に用いるときに好適である。

再結晶組織への調質は、限定的ではないが、FPCの製造性の観点から硬質状態で粗めつきして裁断した後に焼鈍して行うか、樹脂基板と接着する際の加熱と兼ねて行うのが通常である。

20

【0025】

樹脂基板との接着の際に再結晶組織へ調質する具体例を挙げると、例えば、三層FPCではエポキシ等の熱硬化性樹脂からなる接着剤を用いて、銅箔とポリイミド等の樹脂フィルムを貼り合わせる。この接着剤を硬化させるために、130～170の温度で数時間から数十時間の加熱処理を行う。この熱処理により銅箔を再結晶組織に調質することができる。また、二層FPCの製造方法の一つであるキャスト法では、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸を含むワニス、銅箔上に塗布して加熱硬化させ、銅箔上にポリイミド被膜を形成する。この加熱硬化処理では、300程度の温度で数十分から数時間加熱するが、この熱処理により銅箔を再結晶組織に調質することができる。

【0026】

なお、焼鈍工程や樹脂との加熱圧着工程の際に銅箔の特性が変化する場合があるが、これらの熱処理の前に本発明が規定する特性を銅箔が満足していれば、該銅箔はこれらの熱処理後にも本発明が規定する特性を満足させることが容易である。但し、熱処理によっては特性に悪影響を与える恐れがあるので、例えば、結晶粒や析出物が成長し過ぎて結晶粒径や析出物が規定範囲を超えないように留意する必要がある。従って、使用する銅又は銅合金の組成に応じて（再結晶温度も考慮しながら）加熱温度や加熱時間などを調整し、結晶粒や析出物の成長を適宜制御することが好ましい。一般には加熱温度が高く、加熱時間が長いほど結晶粒及び析出物が成長する。この際、SnやMgなどの添加元素は結晶粒の成長を抑制する作用もある。

30

【0027】

<結晶配向>

銅箔は結晶方位が揃っているほど場所毎のエッチング速度差が小さくなり、ハーフエッチングした銅箔表面は平滑になる。箔表面（圧延銅箔の場合は圧延面に相当。）に対してX線回折で111面、200面、220面、及び311面の回折強度の積分値を測定した時に、これらの面の何れかの方位への配向率が90%以上であることが均一なエッチング速度を与えるために必要であり、好ましくは95%以上である。通常は220面への配向率が高い。各方位の回折強度の積分値をI(hkl)、各方位の回折強度の積分値和をI(hkl)とすると、各方位の配向率(%)は次式で表される。

40

$$\text{配向率}(\%) = I(hkl) / I(hkl) \times 100$$

【0028】

50

結晶方位を揃える方法としては、当業者に知られた任意の方法を使用できるが、例えば圧延銅箔では最終冷間圧延時の加工度を高く（例えば90%以上、更には99%以上）すること、最終焼鈍前の結晶粒径を小さくすること等が挙げられる。電解銅箔では表面を特定の方位に揃えておいた電解ドラムや下地金属の上に電析させる方法が挙げられる。

【0029】

<結晶粒径及び同一方位を持つ組織の径>

上で説明した結晶配向の規定は、結晶方位を揃えることにより、エッチング速度差を小さくして銅箔表面を平滑にするというものであるが、工業的には結晶全部を同一方位に揃えることは困難である。そのため、例えば111面に配向している銅箔の中に別の結晶方位を持つ結晶粒や組織があると、その部分はハーフエッチング後に凸部や凹部となる。

しかしながら、それらの径が小さい場合はエッチング速度差によって生じた凹凸の量は少なくなるので、銅箔表面の平滑性は保たれる。従って、板厚方向に均一なエッチングを行うために、結晶粒径及び同一方位を持つ組織の径を最大で5 μm 以下、好ましくは3 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下とすることが有効である。但し、結晶や同一方向を持つ組織をあまり小さくすると材料が硬くなり柔軟性が損なわれるため、0.01 μm 以上が好ましい。

【0030】

結晶粒径の制御方法としては、当業者に知られた任意の方法を使用できるが、例えば圧延銅箔の場合は結晶粒の成長を抑制する元素の添加や最終焼鈍後の結晶粒径の制御といった方法がある。また、本発明で規定する5 μm 以下のセル組織（同一方位を持つ組織）を得るには最終焼鈍後の冷間圧延加工度を高く、例えば90%以上、好ましくは95%以上にすればよい。電解銅箔の結晶粒径制御方法としては、チオ尿素、デンプン、ニカワ等の添加剤をめっき液に添加する方法や電流密度の制御による方法が挙げられる。

【0031】

本明細書にて「結晶粒径」とは銅又は銅合金箔を板厚方向と板幅方向から形成される平面から観察したときの個々の結晶の板厚方向の径を指す。本明細書にて「同一方位を持つ組織」とは銅又は銅合金箔を板厚方向と板幅方向から形成される平面から観察したときに粒界角度が15度未満の小傾角粒界で囲まれた集合を指す。そして、本明細書にて「同一方位を持つ組織の径」とは銅又は銅合金箔を板厚方向と板幅方向から形成される平面から観察したときの同一方向を持つ組織ごとの板厚方向の径を指す。

【0032】

<析出物及び不純物の大きさ>

銅箔中に母材と組成が異なる析出物や不純物が存在すると、結晶方位の異なる結晶粒や組織よりも大きなエッチング速度差を生じ易い。析出物は銅箔の特性（例えば強度）向上のために意図的に添加され、不純物は不可避免的に銅箔に混入するものであるから全く存在しないようにすることは難しいが、その大きさが1 μm 以下であれば板厚方向に均一なエッチングを行う際にほとんど障害とならない。但し、1 μm 以下でもその個数が多ければ表面の凹凸に有意に悪影響を与えるため、析出物及び不純物の大きさの算術平均と1000 μm^2 当たりの個数の積が10以下であることが望ましく、5以下であることがより望ましい。

【0033】

本明細書にて「析出物」とは銅箔の特性（例えば強度）向上のために意図的に添加される当業者によって知られた各種元素の析出したものを主として指し、例えばNi、Si、Cr、Zr、Be、Fe、Ti、Co、Mg、Ag及びPなどの析出物である。また、本明細書にて「不純物」とは銅箔の製造過程で不可避免的に混入する微量元素、炉材、溶解時に溶湯に巻き込まれる耐火物、圧延時に材料表面に押し込まれる異物などを主として指す。但し、本発明では「析出物」と「不純物」の区別やこれらの厳密な定義は問題ではなく、これらは銅母相と異なる相全般を指すものとして一体的に介在物として理解すれば足りる。

【0034】

本明細書にて「析出物及び不純物の大きさ」とは、銅又は銅合金箔を板厚方向と板幅方向から形成される平面から観察したときの個々の析出物及び不純物の板厚方向の径を指す。

【0035】

析出物の大きさを制御する方法としては、当業者に知られた任意の方法を使用することができるが、例えば溶解鑄造の時の添加元素の投入タイミングや溶体化処理時の温度や時間の調整、時効処理の温度や時間の調整、冷間加工時の加工度などを適宜調整することで制御することができる。

【0036】

< ハーフエッチング前の銅箔表面の平滑さ >

これまで説明してきた本発明に係る銅又は銅合金箔の特性は、主としてエッチング速度差を小さくするためのものであるから、ハーフエッチングを行う前の表面形状の影響は避けられない。ハーフエッチング前の表面形状が悪いとハーフエッチング後の表面形状も悪くなるため、エッチング前の銅箔表面が平滑であることが求められる。平滑性を評価する際には、以下のパラメータを用いることが面の平滑性を評価を行う上でより有利である。すなわち、本発明では銅箔表面のハーフエッチング前の投影面積を S_m 、表面積を S_a とした時、 $S_a / S_m - 1 = 0.005$ とすることが望ましく、 $S_a / S_m - 1 = 0.004$ がより望ましい。

【0037】

ハーフエッチング前の銅箔表面の平滑さは当業者に知られた任意の方法を用いて制御することができるが、例えば圧延銅箔では圧延時のパス毎の加工度、通板速度、圧延油の種類、圧延油の粘度、圧延ロールの直径、圧延ロール表面の粗さ、及び圧下率（一回の圧延で潰す板厚）などを適宜変化させることによって調節することができる。電解銅箔ではS面が平滑であるが、S面は主にドラムの表面の平滑性に左右されるので該表面を平滑することで制御できる。より良好な平滑性を得るために銅箔に対して電解研磨を行うこともできる。

【0038】

なお、ハーフエッチングは銅張積層板とした後の銅箔の外側表面、すなわち基板と接着する側とは反対側の表面に対してのみ行われるのが通常であるから、本発明に係る銅又は銅合金箔の箔表面は少なくとも片面が上記平滑性を有していればよい。

【0039】

本発明の一実施形態によれば、ハーフエッチング後に得られる銅箔表面は $S_a / S_m - 1 = 0.01$ を満たし、好ましくは $S_a / S_m - 1 = 0.008$ を満たし、より好ましくは $S_a / S_m - 1 = 0.007$ を満たす。

【0040】

< 厚み >

本発明に係る銅又は銅合金箔の厚みは特に制限されるものではないが、主として回路をファインピッチ化する目的で行われるハーフエッチングによる銅箔の薄肉化を企図していることや、ハーフエッチングする厚みが厚いと長いエッチング時間を要して生産性が低下することに鑑みれば、ハーフエッチング前の厚さは通常は $50 \mu\text{m}$ 以下であり、例えば $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ であり、典型的には $12 \mu\text{m}$ や $18 \mu\text{m}$ 程度である。また、銅箔の厚みを薄くすると、屈曲の際の曲げ部外周に生じるひずみが減少して屈曲性が向上するため、FPCへの適用を考える上でも上記程度の厚さが好ましい。

回路形成のためのエッチングはハーフエッチング後に施されるのが通常であるが、ハーフエッチング後の銅箔の厚みが $20 \mu\text{m}$ を超えるとエッチングファクタが有意に低下してファインピッチ化に悪影響を与えるため、ハーフエッチング後の銅箔表面の厚さは $20 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0041】

本発明に係る銅又は銅合金箔を用いて、常法に従って銅張積層板、更にはプリント配線板を製造することができる。本発明に係る銅又は銅合金箔はハーフエッチングを施した時

10

20

30

40

50

に平滑な表面が得られることを特徴とするものであるから、該銅張積層板からプリント配線板を製造する過程においてハーフエッチングを施す工程が含まれる場合に特に好適に用いることができる。本発明に係る銅又は銅合金箔を用いてハーフエッチングすることにより、極薄（例えば10 μm以下）の平滑なエッチング面を得ることができるため、レジストパターン形成時も気泡の混入が少なく、プリント配線板の高密度実装化（例えば多層化やファインピッチ化）、及び高周波化などに貢献することができる。限定的ではないが、典型的には厚み5～10 μm程度、幅15～50 μm程度の回路パターンを形成する際に使用されることが期待される。

【0042】

本明細書にて「ハーフエッチング」とは銅又は銅合金箔の厚みを減少させるために施されるエッチングのことを指し、減肉エッチングと交換可能に使用され、厚みを半分にすることに限定されるものではない。ハーフエッチングの方法としては当業者に公知の任意の方法を使用でき、例えば、ソフトエッチング液（過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、硫酸+過酸化水素など）を用いて浸漬やスプレーなどの方法によって施すことができる。

10

【0043】

本発明に係る銅又は銅合金箔を用いて各種のプリント配線板（PWB）を製造することが可能であり、限定的ではないが、例えば、導体パターンの層数の観点からは片面PWB、両面PWB、多層PWB（3層以上）を製造可能であり、絶縁基板材料の種類からはリジッドPWB、フレキシブルPWB（FPC）、リジッド・フレックスPWBを製造可能である。なお、箔の厚みを薄くすることができるため、電子機器への高密度実装が可能なFPCにより好適である。これらのPWBに種々の電子部品類を半田付けなどによって搭載してプリント回路板を製造することができる。

20

【実施例】

【0044】

次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】

<発明例1～5、比較例1～4>

無酸素銅（ASTM H 170 Grade 2）に、Snを試料に応じて0.10～0.20質量%となるように添加し、厚さ200mmの銅インゴットを真空誘導加熱炉により溶製した。このインゴットを900 から熱間圧延し、厚さ10mmの板を得た。その後、冷間圧延と焼鈍を繰り返し、最後に冷間圧延で厚さ18 μmの銅箔に加工した。最終冷間圧延では加工度及び使用した圧延ロールの粗さを種々変更した。

30

【0046】

圧延加工度（R）は次式で定義する。

$$R = (t_0 - t) / t_0 \times 100 \quad (t_0: \text{圧延前の厚み、} t: \text{圧延後の厚み})$$

以上のように作製した銅箔について、以下の評価を行った。

【0047】

圧延ロールの表面粗さは算術平均粗さRaで規定した。

40

JIS B0601に従い、株式会社ミットヨ製型式SJ-301を用いて表面粗さ（Ra）を求めた。基準長さを0.25mmとし、ロール幅方向に測定した。Raの測定は場所を変えて3回行い、その平均値を求めた。

【0048】

(1) X線回折：銅箔表面における111面、200面、220面、311面の回折強度の積分値（I）を株式会社リガク製型式RINT2500を用いて、箔の幅方向へ等間隔に3箇所を測定した。そして、各方位の配向率（%）= $I(hkl) / I(hkl) \times 100$ を求めた。なおピーク強度の積分値の測定はCo管球を用い、111面は48° 2θ、200面は57° 2θ、220面は86° 2θ、311面は108° 2θ、113°（θは回折角度）の範囲で行った。

50

(2) 結晶粒径及び同一方位を持つ組織の径：銅箔を樹脂に埋め込んで研磨した後、断面をりん酸中で電解研磨し、測定用サンプルを作製した。その後、T S L社製のO I M (O r i e n t a t i o n I m a g i n g M i c r o g r a p h) を用い、図2に示す100 μ m \times 10 μ mの面積を0.5 μ mの間隔で3視野分を測定し、測定した表面の中で結晶粒径及び同一方位を持つ組織のうちで最大の径を測定した。

(3) 介在物の大きさと個数：銅箔を樹脂に埋め込んで研磨した後、断面をりん酸中で電解研磨し、測定用サンプルを作製した。その後、P h i l i p s社製のF E S E M (F i e l d E m i s s i o n S c a n n i n g E l e c t r o n M i c r o s c o p e) 型式X L 3 0 S F E G ので図2に示す100 μ m \times 10 μ mの面積を反射電子像で任意に3箇所観察し、介在物の大きさの算術平均と個数を計測した。

(4) 銅箔表面の平滑さ：E L I O N I X社製型式E R A - 8 0 0 0 の電子線三次元粗さ測定装置を用いて試料表面の中心付近の投影面積 $S_m = 4.3 \times 10^4 \mu m^2$ の範囲の表面積 S_a を測定し、表面の平滑さ $S_a / S_m - 1$ を求めた。

(5) ハーフエッチング：ハーフエッチングは片面のみを露出させた銅箔を硫酸100g/L、過酸化水素30g/Lのソフトエッチング液で浸漬により板厚が半分(9 μ m)になるまで行った。

【0049】

表1に作製したサンプルの各測定結果を示す。No. 1、2、4はハーフエッチング前の表面平滑さ $S_a / S_m - 1$ は0.005以下であったものの220面に90%以上配向せず、ハーフエッチング面は十分な平滑さを得られなかった。一方No. 3、5、6、7はハーフエッチング前の表面平滑さは $S_a / S_m - 1$ は0.005以下で220面に90%以上配向しており、ハーフエッチング面は十分な平滑さを得た。No. 8は220面に90%以上配向していたが、ハーフエッチング前の表面平滑さ $S_a / S_m - 1$ が0.005を越えていたため、ハーフエッチング面が十分な平滑さを得られなかった。最終冷間圧延における加工度、添加したSn及び圧延ロールの粗さの影響を反映したものと考えられる。

【0050】

【表1】

| 組成(質量%) | | | | 加工度 (%) | 圧延 ロール 粗さ Ra(μ m) | 配向率(%) | | | | 結晶粒 及び 組織の 最大径 (μ m) | 介在物 大きさ (μ m) | 介在物 の個数 (/1000 μ m ²) | 表面平滑さ Sa/Sm-1 | | |
|---------|------|-------|----|------------|---------------------------------|--------|------|------|------|---------------------------------------|--------------------------|---|------------------|--------|------|
| No. | Sn | O | Cu | | | 111面 | 200面 | 220面 | 311面 | | | | 前 | 後 | |
| 1 | 0.1 | 0.001 | 残 | 82 | 0.1 | 1 | 12 | 80 | 7 | 1 | - | 0 | 0.0033 | 0.0151 | 比較例1 |
| 2 | 0.1 | 0.001 | 残 | 90 | 0.1 | 1 | 6 | 87 | 6 | 1 | - | 0 | 0.0032 | 0.0125 | 比較例2 |
| 3 | 0.1 | 0.001 | 残 | 99 | 0.1 | 1 | 3 | 92 | 4 | 1 | - | 0 | 0.0035 | 0.0081 | 発明例1 |
| 4 | 0.15 | 0.001 | 残 | 82 | 0.1 | 1 | 6 | 88 | 5 | 1 | - | 0 | 0.0034 | 0.0116 | 比較例3 |
| 5 | 0.15 | 0.001 | 残 | 90 | 0.1 | 1 | 3 | 92 | 4 | 1 | - | 0 | 0.0034 | 0.0073 | 発明例2 |
| 6 | 0.15 | 0.001 | 残 | 99 | 0.1 | 1 | 1 | 96 | 2 | 1 | - | 0 | 0.0034 | 0.0073 | 発明例3 |
| 7 | 0.2 | 0.001 | 残 | 99 | 0.1 | 1 | 3 | 93 | 3 | 1 | - | 0 | 0.0034 | 0.0071 | 発明例4 |
| 8 | 0.2 | 0.001 | 残 | 99 | 0.5 | 1 | 3 | 93 | 3 | 1 | - | 0 | 0.0055 | 0.0131 | 比較例4 |

【0051】

続いてNo. 7のサンプルを樹脂との張り合わせを想定した熱処理(350で10分間、Ar雰囲気中)を施し、No. 9のサンプルを作製した。特性の評価結果を表2に示す。熱処理を施しても220面の配向は変わらず、ハーフエッチング面は十分な平滑さが得られた。

【0052】

【表2】

| 組成(質量%) | | | | 加工度 (%) | 圧延 ロール 粗さ Ra(μ m) | 配向率(%) | | | | 結晶粒 及び 組織の 最大径 (μ m) | 介在物 大きさ (μ m) | 介在物 の個数 (/1000 μ m ²) | 表面平滑さ Sa/Sm-1 | | |
|---------|-----|-------|----|------------|---------------------------------|--------|------|------|------|---------------------------------------|--------------------------|---|------------------|--------|------|
| No. | Sn | O | Cu | | | 111面 | 200面 | 220面 | 311面 | | | | 前 | 後 | |
| 9 | 0.2 | 0.001 | 残 | 99 | 0.1 | 1 | 3 | 93 | 3 | 1 | - | 0 | 0.0034 | 0.0081 | 発明例5 |

【0053】

< 発明例 6、比較例 5 >

次に、電気銅（JIS H2121-61）に、3.0質量% Ni、0.65質量% Si、0.15質量% Mgとなるように各元素を添加し、木炭被覆して大気溶解することで厚さ200mmの銅インゴットを溶製した。その後、800 で1時間焼鈍したものと900 で1時間焼鈍したものを作製し、各々熱間圧延で10mmまで圧延した後、500 で3時間の時効処理を施し、面削で表面酸化物を除去してから圧延と焼鈍を繰り返し、最終冷間圧延の加工度を99%として厚み18μmの銅箔に加工した。以上のように作製した銅箔について前記同様の評価を行った。

【0054】

表3に作製したサンプルの各測定結果を示す。No.10は鑄造後の焼鈍温度が低かったために、Ni-Siの粗大な析出物が生成し、ハーフエッチング時に溶け残って凹凸を生じてしまった。一方No.11は鑄造後の焼鈍温度が高かったのでNi-Siの析出物は小さく、ハーフエッチングしても十分な平滑さが得られた。

【0055】

【表3】

| No. | 鑄造後の焼鈍条件 | | 加工度 (%) | 圧延ロール粗さ Ra(μm) | 配向率(%) | | | | 結晶粒及び組織の最大径 (μm) | 介在物大きさ (μm) | 介在物の個数 (/1000μm ²) | 表面平滑さ Sa/Sm-1 | | |
|-----|----------|----|---------|----------------|--------|------|------|------|------------------|-------------|--------------------------------|---------------|--------|------|
| | 温度 | 時間 | | | 111面 | 200面 | 220面 | 311面 | | | | 前 | 後 | |
| 10 | 800 | 1 | 99 | 0.1 | 1 | 3 | 92 | 4 | 2 | 2 | 8 | 0.0033 | 0.0121 | 比較例5 |
| 11 | 900 | 1 | 99 | 0.1 | 1 | 2 | 94 | 3 | 2 | 0.1 | 20 | 0.0034 | 0.0083 | 発明例6 |

【0056】

< 発明例 7、比較例 7～9 >

硫酸銅五水和物280～320g/L、硫酸100～110g/Lのめっき液を建浴し、活性炭フィルターを通して清浄処理を行った。その後、結晶粒微細化のための添加剤としてチオ尿素0.2mg/L、デンプン1.0～1.2mg/L、ニカワ0.3～0.4mg/Lを添加しためっき液と、添加剤を入れなかっためっき液を用い、アノードに白金電極、カソードにステンレス板を用いて電流密度50～100A/dm²、液温50～60の条件で18μmの電解銅箔を作製した。

【0057】

以上のように作製した銅箔について前記同様の評価を行った結果を表4に示す。添加剤の有無が結晶粒径の差に表れている。しかしながら、No.12、13共にハーフエッチング前の表面が粗く、ハーフエッチング面は十分な平滑さを得られなかった。

【0058】

【表4】

| No. | 添加剤 | 配向率(%) | | | | 結晶粒及び組織の最大径 (μm) | 介在物大きさ (μm) | 介在物の個数 (/1000μm ²) | 表面平滑さ Sa/Sm-1 | | |
|-----|-----|--------|------|------|------|------------------|-------------|--------------------------------|---------------|--------|------|
| | | 111面 | 200面 | 220面 | 311面 | | | | 前 | 後 | |
| 12 | なし | 94 | 2 | 2 | 2 | 6 | - | 0 | 0.0061 | 0.0256 | 比較例6 |
| 13 | あり | 91 | 4 | 3 | 2 | 4 | - | 0 | 0.0055 | 0.0131 | 比較例7 |

【0059】

次にNo.12とNo.13と同じ方法で20μmの電解銅箔を作製し、表面を平滑にするためにりん酸で電解研磨を行って18μmの電解銅箔を製造した。このように作製した銅箔について前記同様の評価を行った結果を表5に示す。No.14、15共にハーフエッチング前平滑さは規定範囲内であったがNo.14は結晶粒が大きく、ハーフエッチングすると結晶方位の異なる部分と凹凸を生じ、ハーフエッチング面は十分な平滑さを得られなかった。一方、No.15は結晶粒径が小さいため、ハーフエッチングしても十分な平滑さを得ることができた。

【0060】

10

20

30

40

50

【表 5】

| No. | 添加剤 | 配向率(%) | | | | 結晶粒 及び組織 の最大径 (μm) | 介在物 大きさ (μm) | 介在物 の個数 (/1000 μm^2) | 表面平滑さ Sa/Sm-1 | | |
|-----|-----|--------|------|------|------|--|---------------------------------|--|------------------|--------|------|
| | | 111面 | 200面 | 220面 | 311面 | | | | 前 | 後 | |
| 14 | なし | 94 | 2 | 2 | 2 | 6 | - | 0 | 0.0021 | 0.0155 | 比較例8 |
| 15 | あり | 91 | 4 | 3 | 2 | 4 | - | 0 | 0.0020 | 0.0062 | 発明例7 |

【図面の簡単な説明】

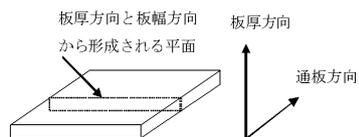
【0061】

【図 1】板厚方向と板幅方向から形成される平面を示す模式図である。

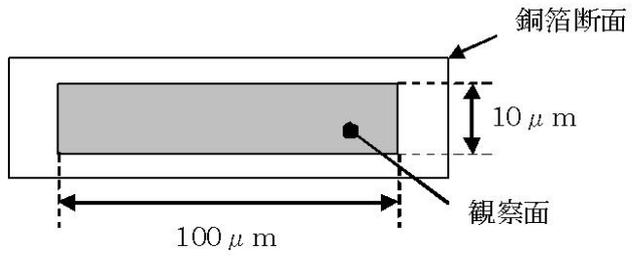
【図 2】実施例で用いた試験片の観察面を示す図である。

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

| | | | | | |
|----------------|-------------|------------------|---------|------|---------|
| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
| B 2 1 B | 1/40 | (2006.01) | B 2 1 B | 1/40 | |
| B 2 1 B | 3/00 | (2006.01) | B 2 1 B | 3/00 | L |
| C 2 3 F | 1/18 | (2006.01) | C 2 3 F | 1/18 | |
| C 2 2 F | 1/00 | (2006.01) | C 2 2 F | 1/00 | 6 0 4 |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 0 6 |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 1 3 |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 2 2 |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 2 7 |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 6 1 A |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 8 3 |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 8 5 Z |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 8 6 B |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 9 1 B |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 9 1 C |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 9 4 A |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 9 4 B |
| | | | C 2 2 F | 1/00 | 6 9 4 Z |

(72)発明者 洗川 智洋
茨城県日立市白銀町1-1-2日鉱金属株式会社技術開発センター内

審査官 相澤 啓祐

(56)参考文献 特開2005-211948(JP,A)
特開2005-005413(JP,A)
特開2003-193211(JP,A)
特開平07-090430(JP,A)
特開2002-167632(JP,A)
特開2002-294364(JP,A)
特開2005-113180(JP,A)
特開2004-027257(JP,A)
特開平11-323463(JP,A)
特開平06-041660(JP,A)
特開2004-256879(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 9 / 0 0 - 9 / 1 0
C 2 2 F 1 / 0 8