

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-122274

(P2017-122274A)

(43) 公開日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 28/00 (2006.01)	C23C 28/00 C	4E351
C23C 22/24 (2006.01)	C23C 22/24	4F100
B32B 15/04 (2006.01)	B32B 15/04 Z	4K026
H05K 1/09 (2006.01)	H05K 1/09 A	4K044
H05K 1/03 (2006.01)	H05K 1/03 630H	

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-230684 (P2016-230684)	(71) 出願人	502362758 J X 金属株式会社
(22) 出願日	平成28年11月28日 (2016.11.28)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(31) 優先権主張番号	特願2016-119 (P2016-119)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(32) 優先日	平成28年1月4日 (2016.1.4)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	三木 敦史 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 金属株式会社日立事業所銅箔製造部内
		(72) 発明者	福地 亮 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 金属株式会社日立事業所銅箔製造部内
		(72) 発明者	新井 英太 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 J X 金属株式会社日立事業所銅箔製造部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理銅箔

(57) 【要約】

【課題】 常温における絶縁基板との密着性に優れ、且つ、銅張積層板を構成してはんだリフローの熱負荷を与えたときにプリスターの発生を抑制可能な表面処理銅箔を提供する。

【解決手段】 表面処理面を有する表面処理銅箔であって、表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算) 条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定により、(1) N濃度が1.5~7.5atom%であること、(2) C濃度が12~30atom%であること、(3) Si濃度が3.1atom%以上であり、且つ、O濃度が40~48atom%であることの何れか一つ以上の条件を満たす表面処理銅箔。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面処理面を有する表面処理銅箔であって、表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるN濃度が1.5~7.5atom%である表面処理銅箔。

【請求項 2】

表面処理面を有する表面処理銅箔であって、表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるC濃度が12~30atom%である表面処理銅箔。

【請求項 3】

表面処理面を有する表面処理銅箔であって、表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるSi濃度が3.1atom%以上であり、且つ、O濃度が40~48atom%である表面処理銅箔。

【請求項 4】

表面処理面を有する表面処理銅箔であって、以下の何れか二つ以上の条件を満たす表面処理銅箔。

- ・表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるN濃度が1.5~7.5atom%である；
- ・表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるC濃度が12~30atom%である；
- ・表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるSi濃度が3.1atom%以上であり、且つ、O濃度が40~48atom%である。

【請求項 5】

表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で1.0minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるN濃度が0.5~6.0atom%である請求項1~4のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項 6】

表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で1.0minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるC濃度が8~25atom%である請求項1~5のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項 7】

表面処理面のRzが1.5μm以下である請求項1~6のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項 8】

銅箔が圧延銅箔又は電解銅箔である請求項1~7のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項 9】

液晶ポリマーとの接合用である請求項1~8のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項 10】

ポリイミド樹脂との接合用である請求項1~8のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項 11】

1GHzを超える高周波数下で使用されるプリント回路板に用いられる請求項1~10のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項 12】

銅箔表面に粗化处理層、耐熱処理層、防錆処理層、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1~11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

銅箔表面に耐熱処理層、防錆処理層、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1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項14】

銅箔表面に耐熱処理層若しくは防錆処理層を有し、前記耐熱処理層若しくは防錆処理層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する請求項1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項15】

銅箔表面に耐熱処理層を有し、前記耐熱処理層の上に防錆処理層を有し、前記防錆処理層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する請求項1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

10

【請求項16】

銅箔表面にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する請求項1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項17】

銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する請求項1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項18】

銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層の上に防錆処理層及び耐熱処理層からなる群から選択される1種以上の層を有し、前記防錆処理層及び耐熱処理層からなる群から選択される1種以上の層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する請求項1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

20

【請求項19】

銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層の上に防錆処理層を有し、前記防錆処理層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する請求項1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項20】

銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層の上にシランカップリング処理層を有する請求項1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

30

【請求項21】

銅箔表面にシランカップリング処理層を有する請求項1～11のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項22】

銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層が一次粒子層と、該一次粒子層の上に、二次粒子層を有する請求項1～12、17～20のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。

【請求項23】

前記二次粒子層が銅、コバルト及びニッケルからなる3元系合金で形成されている請求項22に記載の表面処理銅箔。

【請求項24】

前記一次粒子層の平均粒子径が0.25～0.45 μm であり、前記二次粒子層の平均粒子径が0.05～0.25 μm である請求項22又は23に記載の表面処理銅箔。

40

【請求項25】

請求項1～24のいずれか一項に記載の表面処理銅箔の表面処理面を絶縁基材と貼り合わせてなる銅箔積層板。

【請求項26】

請求項1～24のいずれか一項に記載の表面処理銅箔を用いたプリント配線板。

【請求項27】

請求項26に記載のプリント配線板を用いた電子機器。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅張積層板用表面処理銅箔に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板は銅及び銅合金箔（以下、「銅箔」と称する。）に絶縁基材を接着させて銅張積層板とした後に、エッチングにより銅箔面に導体パターンを形成するという工程を経て製造されるのが一般的である。そして、プリント配線板上に電子部品をはんだ等で接続して実装することでプリント回路板が製造される。

【0003】

プリント配線板用の銅箔に要求される特性の一つとして、絶縁基材との良好な密着性が挙げられており、銅箔表面の粗化处理技術を中心に、これまで種々の技術が開発されてきた（例えば、WO2011/138876、特開2011-168887号公報）。

【0004】

一方で、銅箔表面をシランカップリング剤で処理することで、絶縁基材との密着性が向上することも知られている（例えば、特開2011-168887号公報、特開2008-118163号公報）。更に、銅箔表面のN濃度及びSi濃度が絶縁基材との密着性に有意な影響を与えるとして、銅箔表面を所定濃度のシランカップリング剤で処理することなどによってN濃度及びSi濃度を制御した技術も知られている（例えば、WO2013/147116）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO2011/138876

【特許文献2】特開2011-168887号公報

【特許文献3】特開2008-118163号公報

【特許文献4】WO2013/147116

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

WO2013/147116に記載される銅箔表面のN濃度及びSi濃度を制御した技術は絶縁基材との密着性を向上させる上で有効な技術である。一方、上述したようにプリント回路板の製造工程においては、電子部品の実装をはんだで行うことが多く、はんだリフローの際に銅箔及び絶縁基材にも熱負荷がかかる。最近では、はんだリフローによる高温熱負荷に対する信頼性について、300以上の耐性が要求されつつある。しかしながら、WO2013/147116に記載されるようなシランカップリング剤による表面処理を行った銅張積層板は、良好な密着性が得られるも、300以上のはんだリフローの熱負荷によって銅張積層板にプリスター（膨れ）が生じやすいことが分かった。熱負荷によってプリスターが生じやすい銅張積層板では、電子部品の実装時に回路の変形や剥離が起きやすい。このため、常温での良好な密着性に加え、熱負荷時にプリスターの発生が抑制された銅張積層板が提供されることが有利であろう。

【0007】

本発明は上記事情に鑑みて創作されたものであり、常温における絶縁基板との密着性に優れ、且つ、銅張積層板を構成してはんだリフローの熱負荷を与えたときにプリスターの発生を抑制可能な表面処理銅箔を提供することを課題の一つとする。また、本発明はそのような表面処理銅箔を備えた銅張積層板を提供することを別の課題の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、WO2013/147116では表面処理銅箔の表面のXPS survey測定におけるN及びSiの濃度を制御

10

20

30

40

50

しているが、加熱時のブリストアを抑制するためには、表面処理銅箔の表面の深さ方向におけるN濃度、C濃度、又は、Si及びO濃度の組み合わせを制御することが重要であることを見出した。

【0009】

本発明は一側面において、表面処理面を有する表面処理銅箔であって、表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるN濃度が1.5~7.5atom%である表面処理銅箔である。

【0010】

本発明は別の側面において、表面処理面を有する表面処理銅箔であって、表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるC濃度が12~30atom%である表面処理銅箔である。

10

【0011】

本発明は更に別の側面において、表面処理面を有する表面処理銅箔であって、表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるSi濃度が3.1atom%以上であり、且つ、O濃度が40~48atom%である表面処理銅箔である。

【0012】

本発明は更に別の側面において、表面処理面を有する表面処理銅箔であって、以下の何れか二つ以上の条件を満たす表面処理銅箔である。

- ・表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるN濃度が1.5~7.5atom%である；
- ・表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるC濃度が12~30atom%である；
- ・表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるSi濃度が3.1atom%以上であり、且つ、O濃度が40~48atom%である。

20

【0013】

本発明に係る表面処理銅箔は一実施形態において、表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で1.0minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるN濃度が0.5~6.0atom%である。

30

【0014】

本発明に係る表面処理銅箔は別の実施形態において、表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で1.0minスパッタ後の深さにおけるXPS測定によるC濃度が8~25atom%である。

【0015】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の実施形態において、表面処理面のRzが1.5μm以下である。

【0016】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の実施形態において、銅箔が圧延銅箔又は電解銅箔である。

40

【0017】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の実施形態において、液晶ポリマーとの接合用である。

【0018】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の実施形態において、ポリイミド樹脂との接合用である。

【0019】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の実施形態において、1GHzを超える高周波数下で使用されるプリント回路板に用いられる。

【0020】

50

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に粗化処理層、耐熱処理層、防錆処理層、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。

【0021】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に耐熱処理層、防錆処理層、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。

【0022】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に耐熱処理層若しくは防錆処理層を有し、前記耐熱処理層若しくは防錆処理層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する。

10

【0023】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に耐熱処理層を有し、前記耐熱処理層の上に防錆処理層を有し、前記防錆処理層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する。

【0024】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する。

【0025】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する。

20

【0026】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層の上に防錆処理層及び耐熱処理層からなる群から選択される1種以上の層を有し、前記防錆処理層及び耐熱処理層からなる群から選択される1種以上の層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する。

【0027】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層の上に防錆処理層を有し、前記防錆処理層の上にクロメート処理層を有し、前記クロメート処理層の上にシランカップリング処理層を有する。

30

【0028】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層の上にシランカップリング処理層を有する。

【0029】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面にシランカップリング処理層を有する。

【0030】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、銅箔表面に粗化処理層を有し、前記粗化処理層が一次粒子層と、該一次粒子層の上に、二次粒子層を有する。

40

【0031】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記二次粒子層が銅、コバルト及びニッケルからなる3元系合金で形成されている。

【0032】

本発明に係る表面処理銅箔は更に別の一実施形態において、前記一次粒子層の平均粒子径が $0.25 \sim 0.45 \mu\text{m}$ であり、前記二次粒子層の平均粒子径が $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である。

【0033】

本発明は更に別の一側面において、本発明に係る表面処理銅箔の表面処理面を絶縁基材

50

と貼り合わせてなる銅箔積層板である。

【0034】

本発明は更に別の一側面において、本発明に係る表面処理銅箔を用いたプリント配線板である。

【0035】

本発明は更に別の一側面において、本発明に係るプリント配線板を用いた電子機器である。

【発明の効果】

【0036】

本発明によれば、常温における絶縁基板との密着性に優れ、且つ、銅張積層板を構成して熱負荷を与えたときにプリスターの発生を抑制可能な表面処理銅箔を提供することができる。このため、プリント配線板にはんだ付けによって電子部品を実装する際に発生する熱によって回路の変形や剥離が抑制されるので、品質信頼性の高いプリント回路板の製造に貢献する。

【発明を実施するための形態】

【0037】

本発明の一実施形態においては、表面処理銅箔の表面処理面からレート1.1nm/min (SiO₂換算)条件で0.5minスパッタ後の深さ(以下、「0.5minスパッタ深さ」という。)におけるXPS測定によるN原子濃度、C原子濃度、並びに、Si及びOの原子濃度の組み合わせから選択される少なくとも一つを制御している。本発明者の検討結果によれば、0.5minスパッタ深さにおけるN原子濃度、C原子濃度、並びに、Si及びOの原子濃度の組み合わせから選択される少なくとも一つを制御することが、常温における絶縁基板との密着性に優れ、且つ、銅張積層板を構成して熱負荷を与えたときにプリスターの発生を抑制する上で有効である。

【0038】

0.5minスパッタ深さにおけるXPS測定によるN濃度は、絶縁基材との密着強度を高めるという観点から1.5atom%以上であることが好ましく、3.7atom%以上であることがより好ましく、4.0atom%以上であることが更により好ましい。また、上記深さにおけるXPS測定によるN濃度は、プリスターの発生を抑制するという観点から7.5atom%以下であることが好ましく、6.7atom%以下であることがより好ましく、6.6atom%以下であることが更により好ましい。

【0039】

また、0.5minスパッタ深さにおけるXPS測定によるC濃度は、絶縁基材との密着強度を高めるという観点から12atom%以上であることが好ましく、18atom%以上であることがより好ましく、21.6atom%以上であることが更により好ましい。また、上記深さにおけるXPS測定によるC濃度は、プリスターの発生を抑制するという観点から30atom%以下であることが好ましく、28.6atom%以下であることがより好ましく、23.8atom%以下であることが更により好ましい。

【0040】

また、0.5minスパッタ深さにおけるXPS測定によるSi及びO濃度の組み合わせは、絶縁基材との密着強度を高めるという観点からSi:3.1atom%以上、O:40atom%以上であることが好ましく、Si:4.3atom%以上、O:43.4atom%以上であることがより好ましく、Si:5.8atom%以上、O:44.6atom%以上であることが更により好ましい。また、上記深さにおけるXPS測定によるSi及びO濃度の組み合わせは、プリスターの発生を抑制するという観点からSi:12.6atom%以下、O:48atom%以下であることが好ましく、Si:12.4atom%以下、O:47atom%以下であることがより好ましく、Si:11.9atom%以下、O:46.4atom%以下であることが更により好ましい。

【0041】

0.5minスパッタ深さにおけるXPS測定によるN原子濃度、C原子濃度、並びに、

Si及びOの原子濃度の組み合わせの少なくとも一つが上記濃度条件を満たしていることにより、絶縁基材との密着強度が向上するとともにプリスターの発生を有意に抑制可能であるが、これら三種類の濃度要件のうち、二種類以上の濃度要件を満たしていることが好ましく、三種類すべての濃度要件を満たしていることがより好ましい。

【0042】

本発明の好ましい一実施形態においては、表面処理銅箔の表面処理面からレート1.1nm/min(SiO₂換算)条件で1.0minスパッタ後の深さ(以下、「1.0minスパッタ深さ」という。)におけるXPS測定によるN及びCの原子濃度から選択される少なくとも一つを制御している。本発明者の検討結果によれば、0.5minスパッタ深さに加えて、1.0minスパッタ深さにおけるN及びCの原子濃度から選択される少なくとも一方、好ましくは両者を制御することが、常温における絶縁基板との密着性に優れ、且つ、銅張積層板を構成して熱負荷を与えたときにプリスターの発生を抑制する上で更に有効である。

10

【0043】

1.0minスパッタ深さにおけるXPS測定によるN濃度は、絶縁基材との密着強度を高めるという観点から0.5atom%以上であることが好ましく、1.0atom%以上であることがより好ましく、1.8atom%以上であることが更により好ましい。また、上記深さにおけるXPS測定によるN濃度は、プリスターの発生を抑制するという観点から6.0atom%以下であることが好ましく、4.7atom%以下であることがより好ましく、4.2atom%以下であることが更により好ましい。

20

【0044】

また、1.0minスパッタ深さにおけるXPS測定によるC濃度は、絶縁基材との密着強度を高めるという観点から8atom%以上であることが好ましく、16.8atom%以上であることがより好ましく、18.4atom%以上であることが更により好ましい。また、上記深さにおけるXPS測定によるC濃度は、プリスターの発生を抑制するという観点から25atom%以下であることが好ましく、21.3atom%以下であることがより好ましく、20.7atom%以下であることが更により好ましい。

【0045】

XPS測定による上記深さにおける各元素の原子濃度の測定は、表面処理銅箔の表面処理面に対してXPS深さ方向分析を実施することにより可能である。

30

実施例では以下の条件で分析した。

装置：アルバック・ファイ株式会社製5600MC

到達真空度：5.7×10⁻⁷Pa

励起源：単色化 MgK

出力：400W

検出面積：800μm

入射角：81°度

取り出し角：45°度

中和銃なし

<スパッタ条件>

イオン種：Ar⁺

加速電圧：1kV

掃引領域：3mm×3mm

レート：1.1nm/min(SiO₂換算)

40

【0046】

本発明において、XPS測定におけるN、C、Si及びOの原子濃度は、N1s、O1s、C1s、Si2s、Cr2p³、Zn2p³、Cu2p³、Ni2p³、Co2p³を測定対象とし、これらの合計モル数を100%としたときのN1s、C1s、Si2s及びO1sのそれぞれのモル分率として与えられる。

【0047】

50

N濃度、C濃度、並びに、Si及びO濃度の組み合わせが上記範囲に制御された表面処理面を形成するための1つの手段として、銅箔表面をシランカップリング剤で処理する方法が挙げられる。シランカップリング剤で銅箔表面を処理する際には、シランカップリング剤の種類、シランカップリング剤の水中濃度、及び攪拌時間を適切に選定することが重要である。

【0048】

シランカップリング剤としては特に制限はないが、分子中にN及びSiが含まれるアミノシランが好適に使用できる。アミノシランとして、1個以上のアミノ基又はイミノ基を含むシランを使用することができる。アミノシランに含まれるアミノ基又はイミノ基の数は、例えばそれぞれ1~4個、好ましくはそれぞれ1~3個、さらに好ましくは1~2個とすることができる。好適な実施の態様において、アミノシランに含まれるアミノ基及び/又はイミノ基の数は、それぞれ1個とすることができる。

10

【0049】

アミノシランに含まれるアミノ基及びイミノ基の数の合計が、1個であるアミノシランは特にモノアミノシラン、2個であるアミノシランは特にジアミノシラン、3個であるアミノシランは特にトリアミノシランと、呼ぶことができる。モノアミノシラン、ジアミノシランは、本発明において好適に使用することができる。好適な実施の態様において、アミノシランとして、アミノ基1個を含むモノアミノシランを使用することができる。好適な実施の態様において、アミノシランは、少なくとも1個、例えば1個のアミノ基を、分子の末端に、好ましくは直鎖状又は分枝状の鎖状分子の末端に、含むものとするこ

20

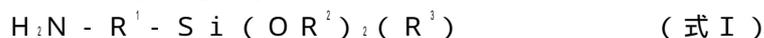
【0050】

アミノシランとしては、例えば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、1-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、1,2-ジアミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノ-1-プロペニルトリメトキシシラン、3-アミノ-1-プロピニルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

30

【0051】

また、好ましい実施態様において、以下の式Iの構造式を有するシランカップリング剤を用いることができる。



(ただし、上記式Iにおいて、

R¹は、直鎖状又は分枝を有する、飽和又は不飽和の、置換又は非置換の、環式又は非環式の、複素環を有する又は複素環を有しない、C₁~C₁₂の炭化水素の二価基であり

40

R²は、C₁~C₃のアルキル基であり、

R³は、C₁~C₃のアルキル基、又はC₁~C₃のアルコキシ基である。)

【0052】

R¹は、置換又は非置換の、C₁~C₁₂の直鎖状飽和炭化水素の二価基、置換又は非置換の、C₁~C₁₂の分枝状飽和炭化水素の二価基、置換又は非置換の、C₁~C₁₂の直鎖状不飽和炭化水素の二価基、置換又は非置換の、C₁~C₁₂の分枝状不飽和炭化水素の二価基、置換又は非置換の、C₁~C₁₂の環式炭化水素の二価基、置換又は非置換の、C₁~C₁₂の複素環式炭化水素の二価基、置換又は非置換の、C₁~C₁₂の芳香族炭化水素の二価基

50

、からなる群から選択された基であることが好ましい。

【0053】

R^1 は、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-(CH)_m-$ 、 $-(CH_2)_{j1}-$ 、 $-(CH_2)_n-(CC)-(CH_2)_{n1}-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_{j1}-$ 、 $-(CH_2)_{n1}-(CH)NH_2-(CH_2)_{n1}-$ 、 $-(CH_2)_{n1}-(CH)NH_2-(CH_2)_{n1}-NH-(CH_2)_{j1}-$ からなる群から選択される基である（ただし、 n 、 m 、 j は、1以上の整数である）ことが好ましい。

R^1 は、 $-(CH_2)_n-$ 、又は $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ であることがより好ましい。

n 、 m 、 j は、それぞれ独立に、1、2又は3であることが好ましい。

R^2 は、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

R^3 は、メチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基であることが好ましい。

【0054】

シランカップリング剤の水中濃度は通常よりも高濃度（例えば、1.0 vol %以上）として、シランカップリング処理を行うことが絶縁基材との高い密着性を得る上では重要であるが、高すぎるとN、C又はO濃度が過剰になり、プリスターの抑制が困難となるので注意する。例示的には、シランカップリング剤の水中濃度は1.5～6 vol %とすることができ、好ましくは2.0～4.0 vol %とすることができる。

【0055】

シランカップリング剤はシランと水を混合して水溶液として提供することができる。両者を混合する際の攪拌時間を、シランカップリング剤の種類及び濃度に応じて適切に設定することが重要である。最適な攪拌時間はシランカップリング剤の種類及び濃度に応じて変動するため一般化して議論することは困難であるが、目安としては、1～24時間の範囲で選定することができる。0.5時間未満のように攪拌時間が短い場合は、シランカップリング剤の加水分解が十分に進行しないことで、上述の（式I）で示される $Si(OR^2)_2(R^3)$ における OR^2 または R^3 がOH基（水酸基）に十分に置換されないことで、想定する密着性が得られないことがある。この場合、シランカップリング層には、 R^2 または R^3 に該当する C_1 ～ C_3 のアルキル基が多く残存する。さらに密着性を増加させるために、最適以上量のシランカップリング剤を使用すると、C濃度だけでなく、N濃度やO濃度も増加することとなる。好ましい攪拌時間は2時間以上であり、より好ましい攪拌時間5時間以上であり、より好ましい攪拌時間は12時間以上である。長時間の攪拌により、pHや温度の変動を受けやすくなり、Nを含むアミノ基やOを含む水酸基などは、シランカップリング剤同士で水素結合を形成してしまい、想定する金属と樹脂の間の架橋構造を有しなくなる。さらにアミノ基や水酸基は、pHの影響を受けやすいことから、シランカップリング剤が変質する可能性もある。このような場合には、工業的に使用が難しくなる。

攪拌時間としてはシランカップリング剤中のアミノ基及びイミノ基の合計数が多い場合には攪拌時間を短く、逆に少ない場合には攪拌時間を長くすることが、上述した本発明に係る表面処理面の濃度条件を満たしやすい。また、シランカップリング剤の水中濃度が高い場合には攪拌時間を短く、逆に低い場合には攪拌時間を長くすることで、上述した本発明に係る表面処理面の濃度条件を満たしやすい。

【0056】

シランカップリング剤による銅箔の表面処理方法はシランカップリング剤水溶液のスプレー吹き付け、コーター塗布、浸漬、流しかけ等いずれでも良い。また、シランカップリング処理後は、乾燥温度を高くしすぎず、また乾燥時間を長くしすぎないことが必要である。乾燥温度を高くしすぎたり、乾燥時間を長くしすぎたりした場合、銅箔表面に存在するシランカップリング剤が分解する場合があるからである。例示的には、乾燥温度は70～150、乾燥時間は1秒～10分とすることができる。

【0057】

表面処理の対象となる銅箔（原箔）の種類には特に制限はないが、圧延銅箔及び電解銅

10

20

30

40

50

箔を好適に使用可能である。銅箔には純銅箔及び銅合金箔が含まれ、回路形成用途として公知の任意の組成とすることができる。なお、表面処理の対象となる銅箔はキャリア、剥離層、極薄銅層をこの順で有するキャリア付銅箔の極薄銅層であってもよく、表面処理の対象となる銅箔はキャリアを有しても良い。上述のキャリア付銅箔、キャリアにはどのようなキャリア付銅箔、キャリアを用いてもよく、公知のキャリア付銅箔、キャリアを用いることができる。

【 0 0 5 8 】

また、本発明においては、表面処理面におけるN濃度、C濃度、並びに、Si及びO濃度の組み合わせの一種以上を制御することで絶縁基材との密着性を向上させていることから、絶縁基材との密着性を高めるために表面粗さを大きくする必要性は少ない。このため、絶縁基材との密着性を確保しつつ、表面処理銅箔の表面処理面における表面粗さを小さくすることで導体損失を少なくできる。導体損失が少ないというのは、例えば1GHzを超える高周波数下での使用されるようなプリント回路板への適用に有利である。表面処理面における表面粗さとしては具体的には、JIS B 0 6 0 1 - 1 9 8 2に準拠して触針式粗度計を用いて測定したときに、十点平均粗さRzが1.5μm以下であることが好ましく、1.2μm以下であることがより好ましく、1.0μm以下であることが更に好ましく、例えば0.2~1.5μmとすることができる。

10

【 0 0 5 9 】

N濃度、C濃度、並びに、Si及びO濃度の組み合わせが上記範囲に制御された表面処理面を形成するための別の手段として、スパッタリング、CVD及びPVDなどの乾式めっきによって銅箔の表面にN、C、Si及びOを付着させ、その後、温度及び時間を適切に設定して加熱する方法も挙げられる。加熱条件を調節することによって表面処理面のN、C、Si及びO濃度を制御可能である。

20

【 0 0 6 0 】

本発明に係る表面処理銅箔は一実施形態において、銅箔表面に粗化处理層、耐熱処理層、防錆処理層、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ことができる。また、本発明に係る表面処理銅箔は一実施形態において、銅箔表面に耐熱処理層、防錆処理層、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ことができる。

【 0 0 6 1 】

前記粗化处理層は特に限定はされず、あらゆる粗化处理層や公知の粗化处理層を適用することが出来る。前記耐熱処理層は特に限定はされず、あらゆる耐熱処理層や公知の耐熱処理層を適用することが出来る。前記防錆処理層は特に限定はされず、あらゆる防錆処理層や公知の防錆処理層を適用することが出来る。前記めっき処理層は特に限定はされず、あらゆるめっき処理層や公知のめっき処理層を適用することが出来る。前記クロメート処理層は特に限定はされず、あらゆるクロメート処理層や公知のクロメート処理層を適用することが出来る。

30

【 0 0 6 2 】

本発明に係る表面処理銅箔の一実施形態においては、銅箔表面に、例えば絶縁基板との密着性を良好にすること等のための粗化处理を施すことにより粗化处理層を設けてもよい。粗化处理は、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。粗化处理は微細なものであっても良い。粗化处理層は、銅、ニッケル、りん、タンゲステン、ヒ素、モリブデン、クロム、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处理を行うこともできる。とりわけ、銅の一次粒子層と、該一次粒子層の上に、銅、コバルト及びニッケルからなる3元系合金からなる二次粒子層とが形成された粗化处理層が好ましい。該一次粒子層の平均粒子径が0.25~0.45μmであり、該二次粒子層の平均粒子径が0.05~0.25μmであることがより好ましい。

40

50

【0063】

本発明に係る表面処理銅箔の一実施形態においては、粗化処理後に、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛の単体または合金等で耐熱処理層または防錆処理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処理層又は防錆処理層を形成し、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。

【0064】

すなわち、粗化処理層の表面に、耐熱処理層、防錆処理層、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、銅箔表面に、耐熱処理層、防錆処理層、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、防錆処理層、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)。なお、本発明において「防錆処理層」は「クロメート処理層」を含む。樹脂との密着性を考慮すると、表面処理銅箔の最外層にシランカップリング処理層を設けることが好ましい。

10

【0065】

防錆処理またはクロメート処理として以下の処理を用いることができる。

< Niめっき >

(液組成) Niイオン: 10 ~ 40 g / L

(pH) 1.0 ~ 5.0

(液温) 30 ~ 70

(電流密度) 1 ~ 9 A / dm²

(通電時間) 0.1 ~ 3 秒

20

【0066】

< Ni - Coめっき > : Ni - Co合金めっき

(液組成) Co: 1 ~ 20 g / L、Ni: 1 ~ 20 g / L

(pH) 1.5 ~ 3.5

(液温) 30 ~ 80

(電流密度) 1 ~ 20 A / dm²

(通電時間) 0.5 ~ 4 秒

30

【0067】

< Zn - Niめっき > : Zn - Ni合金めっき

(液組成) Zn: 10 ~ 30 g / L、Ni: 1 ~ 10 g / L

(pH) 3 ~ 4

(液温) 40 ~ 50

(電流密度) 0.5 ~ 5 A / dm²

(通電時間) 1 ~ 3 秒

【0068】

< Ni - Moめっき > : Ni - Mo合金めっき

(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、モリブデン(モリブデン酸ナトリウムとして添加): 0.1 ~ 10 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

40

【0069】

< Cu - Znめっき > : Cu - Zn合金めっき

50

(液組成) $\text{NaCN} : 10 \sim 30 \text{ g/L}$ 、 $\text{NaOH} : 40 \sim 100 \text{ g/L}$ 、 $\text{Cu} : 60 \sim 120 \text{ g/L}$ 、 $\text{Zn} : 1 \sim 10 \text{ g/L}$

(液温) $60 \sim 80$

(電流密度) $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$

(通電時間) $1 \sim 10$ 秒

【0070】

<電解クロメート>

(液組成) 無水クロム酸、クロム酸、または重クロム酸カリウム： $1 \sim 10 \text{ g/L}$ 、亜鉛（添加する場合は硫酸亜鉛の形で添加）： $0 \sim 5 \text{ g/L}$

(pH) $0.5 \sim 1.0$

(液温) $40 \sim 60$

(電流密度) $0.1 \sim 2.6 \text{ A/dm}^2$

(クーロン量) $0.5 \sim 90 \text{ As/dm}^2$

(通電時間) $1 \sim 30$ 秒

10

【0071】

<浸漬クロメート>

(液組成) 無水クロム酸、クロム酸、または重クロム酸カリウム： $1 \sim 10 \text{ g/L}$ 、亜鉛（添加する場合は硫酸亜鉛の形で添加）： $0 \sim 5 \text{ g/L}$

(pH) $2 \sim 1.0$

(液温) $20 \sim 60$

(処理時間) $1 \sim 30$ 秒

20

【0072】

本発明に係る表面処理銅箔の表面処理面を絶縁基材と貼り合わせることで銅箔積層板を形成可能である。絶縁基材が単層である単層銅張積層板としてもよく、絶縁基材が二層以上である多層銅張積層板としてもよい。銅箔積層板はフレキシブル及びリジッドの何れとすることも可能である。絶縁基材としては、特に制限はないが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリイミドアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、フッ素樹脂、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、及びそれらを混合させたものが挙げられる。この他、ガラスクロスにエポキシ樹脂、ビスマレイドトリアジン樹脂、又はポリイミド樹脂等を含浸させた絶縁基材が挙げられる。とりわけ、液晶ポリマーは低誘電率、低誘電正接、低吸水性、電気特性の変化が少ない、更には寸法変化が少ないという大きな利点を持ち、高周波用途に好適である。

30

【0073】

本発明に係る表面処理銅箔は液晶ポリマーに銅箔を積層したフレキシブルプリント基板（ＦＰＣ）用銅箔として特に有用である。絶縁基材の中でも、液晶ポリマーは強度が弱く、銅箔を積層した材料はピール強度が出難いという大きな問題を有している。銅箔表面の粗さを大きくすると、物理的なアンカー効果が得られることからピール強度は高くなる傾向にあるが、前述の表皮効果の影響によって、高周波における電気特性が悪化してしまう。しかしながら、本発明に係る表面処理銅箔の一実施形態によれば、表面粗さが小さくても絶縁基材との密着性を確保することができるため、上述した液晶ポリマーの利点を活かすことができるのである。

40

【0074】

銅張積層板を用いてプリント配線板を作製することができる。銅張積層板からプリント配線板への加工方法には、特段の限定はなく、公知のエッチング加工プロセスを用いれば足りる。プリント配線板に各種電子部品を実装することでプリント回路板を作製することもできる。また、プリント回路板は種々の電子機器に搭載可能である。

【実施例】

【0075】

以下、実施例により本発明を説明する。なお、本実施例は好適な一例を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。したがって、本発明の技術思想に含ま

50

れる変形、他の実施例又は態様は、全て本発明に含まれる。なお、本発明との対比のために、比較例を併記する。また、本願の実験例に記載されている粗化处理、めっき、シランカップリング処理、耐熱処理、防錆処理などに用いられる液の残部も特に記載が無い限り水とした。

【0076】

(実施例1、4～6及び比較例1、3、4)

厚み12 μm の圧延銅箔(JX日鉱日石金属株式会社製 タフピッチ銅(JIS H3100 合金番号C1100))を用意した。当該圧延銅箔の表面を電解脱脂、水洗、酸洗を行った後、当該圧延銅箔の表面に銅の一次粒子を設ける処理を行い、その後、二次粒子を設ける処理を行うことにより粗化处理を行った。粗化处理の詳細条件は以下である。

【0077】

<粗化处理条件>

(銅の一次粒子のめっき条件)

液組成 : 銅10g/L、硫酸50g/L

液温 : 26

電流密度 : 50A/dm²

めっき時間 : 1.5秒

【0078】

(二次粒子のめっき条件)

液組成 : 銅16g/L、ニッケル9g/L、コバルト8g/L

pH : 2.4

液温 : 35

電流密度 : 25A/dm²

めっき時間 : 1.5秒

【0079】

上記粗化处理を施した後に、Ni-Co合金めっき(耐熱防錆処理)及びクロメート処理を順に行った。

<Ni-Coめっき> : Ni-Co合金めっき

(液組成) Co : 4g/L、Ni : 12g/L

(pH) 2.3

(液温) 50

(電流密度) 12A/dm²

(通電時間) 0.8秒

【0080】

<電解クロメート>

(液組成) 重クロム酸カリウム : 4g/L、亜鉛(硫酸亜鉛の形で添加) : 0.5g/L

(pH) 3.5

(液温) 60

(電流密度) 2.0A/dm²

(通電時間) 2秒

【0081】

クロメート処理面に対して走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて写真撮影を行った。そして当該写真を用いて粗化处理の粒子の観察を行った。その結果、銅の一次粒子層の平均粒子径は0.25～0.45 μm であり、二次粒子層の平均粒子径は0.05～0.25 μm であった。なお、粒子を取り囲む最小円の直径を粒子径として測定し、平均粒子径を算出した。なお、耐熱防錆処理及びクロメート処理の前後で粗化粒子の大きさはほとんど変化しない。

【0082】

次いで、クロメート処理後の表面にシランカップリング処理を行った。表1に示す種類

10

20

30

40

50

のシランを25の水と表1に記載のシラン濃度となるように混合して表1に記載の時間攪拌速度を900rpmで攪拌することによりシランカップリング剤を調製した。得られたシランカップリング剤溶液を銅箔の表面処理表面に塗布後、SUS棒を銅箔表面に当てて転がしながら、余分なシランカップリング剤溶液の液切りを行った。その後、100×5分の条件で乾燥することにより、シランカップリング処理を実施した。

【0083】

(実施例2、7、8及び比較例5、6、9)

無酸素銅(OFC)にAgを50~100質量ppm添加した組成を有する厚み12μmの圧延銅箔(JX日鉱日石金属株式会社製)を用意した。当該圧延銅箔の表面に実施例1と同様の粗化处理、耐熱防錆処理及びクロメート処理を順に行った。クロメート処理後の表面にシランカップリング処理を行った。表1に示す種類のシランを25の水と表1に記載のシラン濃度となるように混合して表1に記載の時間攪拌速度を900rpmで攪拌することによりシランカップリング剤を調製した。得られたシランカップリング剤溶液を銅箔の表面処理表面に塗布後、SUS棒を銅箔表面に当てて転がしながら、余分なシランカップリング剤溶液の液切りを行った。その後、100×5分の条件で乾燥することにより、シランカップリング処理を実施した。

10

【0084】

(実施例3、9~11及び比較例2、7、8)

無酸素銅に1200ppmのSnを添加したインゴットを溶製し、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、最終的に9μm厚の銅箔に冷間圧延し、圧延銅箔を得た。

20

【0085】

次に、前記圧延銅箔に、次の条件でNiめっきを実施した(粗化处理は実施せず)。

Niイオン:40g/L

温度:50

電流密度:7.0A/dm²

めっき時間:2.0秒

pH:4.0

【0086】

次いで、Niめっき面にシランカップリング処理を行った。表1に示す種類のシランを25の水と表1に記載のシラン濃度となるように混合して表1に記載の時間攪拌速度を900rpmで攪拌することによりシランカップリング剤を調製した。得られたシランカップリング剤溶液を銅箔の表面処理表面に塗布後、SUS棒を銅箔表面に当てて転がしながら、余分なシランカップリング剤溶液の液切りを行った。その後、100×5分の条件で乾燥することにより、シランカップリング処理を実施した。

30

<XPS深さ方向分析>

得られた各表面処理銅箔の表面処理面に対して、アルバック・ファイ株式会社製5600MCを用いて、先述した条件で、レート1.1nm/min(SiO₂換算)でスパッタしながらXPS深さ方向分析を実施した。分析対象元素はN1s、O1s、C1s、Si2s、Cr2p³、Zn2p³、Cu2p³、Ni2p³、Co2p³とした。0.5minスパッタ後及び1.0minスパッタ後のN、C、Si及びOの原子濃度を表1に示す。

40

【0087】

<表面処理銅箔の表面粗さ>

得られた各表面処理銅箔の表面処理面の十点平均粗さRzをJIS B0601-1982に準拠して、株式会社小阪研究所製のSurfcorder SE-3C触針式粗度計を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0088】

<ピール強度>

得られた各表面処理銅箔の表面処理面を厚さ50μmの液晶ポリマー(Kuraray

50

製、Vecstar CT-Z、ヒドロキシ安息香酸（エステル）とヒドロキシナフトエ酸（エステル）との共重合体）に熱プレスにて貼り合わせ、銅張積層板を得た。

熱条件：約5.1 /分の昇温スピードにて加熱（60分後に305 に到達）

10分間保持後に自然冷却

圧力条件：加熱開始から50分後に、4.0MPa加圧

30分加圧保持後に圧力ゼロ

【0089】

このようにして得た銅張積層板を用いて常温（25 ）における90度ピール強度を測定した。ピール強度は、回路幅3mmとし、90度の角度で50mm/minの速度で液晶ポリマーから銅箔を引き剥がした場合の値である。このピール強度の測定は、JIS C6471-1995に準拠するものである（以下、同様である）。2回測定し、その平均値を測定値とした。結果を表1に示す。

10

【0090】

<はんだプリスター試験>

得られた各表面処理銅箔の表面処理面を厚さ50μmの液晶ポリマー（Kuraray製、Vecstar CT-Z）の両面に熱プレスにて貼り合わせ、銅張積層板を得た。

熱条件：約5.1 /分の昇温スピードにて加熱（60分後に305 に到達）

10分間保持後に自然冷却

圧力条件：加熱開始から50分後に、4.0MPa加圧

30分加圧保持後に圧力ゼロ

20

【0091】

この銅張積層板を40mm×40mmサイズにカットした後、銅張積層板表面に、はんだ付着予防のためのグリースを塗った。その後、10秒間、300 ~ 330 のハンダ浴に浮かべた時に銅張積層板の表面に生じたプリスターの様子について、目視により以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

：40mm×40mmサンプルにてプリスターが発生しなかった場合

：40mm×40mmサンプルにて、プリスターの発生は見られたが、プリスターの占める面積が10%以下であった場合

：40mm×40mmサンプルにて、プリスターの占める面積が10%を超え、20%以下であった場合

30

x：40mm×40mmサンプルにて、プリスターの占める面積が20%を超えた場合

【0092】

<高周波特性試験>

得られた各表面処理銅箔の表面処理面を50μmの液晶ポリマー（Kuraray製、Vecstar CT-Z）の両面に熱プレスにて貼り合わせ後、高周波特性を調べるために、マイクロストリップライン構造を形成した。このとき、特性インピーダンスは50 になるようエッチングによる回路形成を行った。この回路を用いて伝送損失の測定を行い、30GHzの周波数における伝送損失（TL：単位dB/cm）が0 TL - 0.8の場合、高周波特性を とした。また、当該伝送損失が-0.8 > TL - 1.2の場合を 、当該伝送損失が-1.2 > TL - 1.0の場合はxとした。結果を表1に示す。

40

【0093】

（実施例12、13及び比較例10）

実施例12は実施例1と同様の方法で表面処理銅箔を作製した。実施例13は実施例6と同様の方法で表面処理銅箔を作製した。比較例10は比較例1と同様の方法で表面処理銅箔を作製した。

【0094】

得られた各表面処理銅箔の表面処理面上に、ポリアミック酸（約20wt%）及びN-メチル-2-ピロリドン（約80wt%）から成る宇部興産株式会社製U-ワニスAをヨシミツ精機製ドクターブレードYD-3型を用いて塗工した。塗工後に100 のオープンで20分間乾燥した後、窒素置換オープンにて、約3 /分の昇温スピードで350

50

まで約2時間で昇温した後、350 × 30分間保持することで、ポリイミド樹脂のキュア工程を行うことで、銅箔積層板を得た。

【0095】

<ピール強度>

このようにして得た銅張積層板を用いて常温(25)における90度ピール強度を測定した。ピール強度は、回路幅3mmとし、90度の角度で50mm/minの速度でポリイミド樹脂から銅箔を引き剥がした場合の値である。このピール強度の測定は、JISC6471-1995に準拠するものである(以下、同様である)。2回測定し、その平均値を測定値とした。結果を表1に示す。

【0096】

<はんだブリストア試験>

このようにして得た銅張積層板を40mm×40mmサイズにカットした後、銅張積層板表面に、はんだ付着予防のためのグリースを塗った。その後、10秒間、300 ~ 330 のハンダ浴に浮かべた時に銅張積層板の表面に生じたブリストアの様子について、目視により以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

：40mm×40mmサンプルにてブリストアが発生しなかった場合

：40mm×40mmサンプルにて、ブリストアの発生は見られたが、ブリストアの占める面積が10%以下であった場合

：40mm×40mmサンプルにて、ブリストアの占める面積が10%を超え、20%以下であった場合

×：40mm×40mmサンプルにて、ブリストアの占める面積が20%を超えた場合

【0097】

10

20

【表 1 - 1】

XPS (Depth profile測定)													
		レート: 1.1 nm/min (SiO ₂ 換算)で 0.5minスバッタ後						レート: 1.1 nm/min (SiO ₂ 換算)で 1.0minスバッタ後					
実施例	シラン種類	シラン濃度 (vol%)	シラン攪拌時間	N濃度 (atomic %)	C濃度 (atomic %)	O濃度 (atomic %)	Si濃度 (atomic %)	N濃度 (atomic %)	C濃度 (atomic %)	O濃度 (atomic %)	Si濃度 (atomic %)		
実施例1	3-アミノプロピロトリエトキシシラン	4	12	6.4	23.5	44.8	10.5	4.1	18.9	46.8	9.3		
実施例2	"	5	5	6.7	28.6	46.6	10.1	4.7	21.3	48.5	9.5		
実施例3	"	6	24	7.5	30	48	12.6	6.5	27	50.3	10.8		
実施例4	"	2.5	5	3.7	21.6	43.4	4.3	1.8	18.4	44.4	3.8		
実施例5	"	1.8	2	1.5	18.1	40	3.1	1	16.8	41.7	2.2		
実施例6	3-アミノプロピロトリメトキシシラン	4	12	4	23.8	46.4	11.9	3.8	19.7	47.4	11.1		
実施例7	"	6	24	7.6	31.3	47	12.4	6.3	26.1	52	11.7		
実施例8	"	3.5	5	5	22.7	44.6	5.8	4.2	20.7	45.7	5.1		
実施例9	"	4.5	12	6.6	29.8	47.6	10.8	6.4	27.6	44.2	9.9		
実施例10	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピロトリメトキシシラン	1.8	24	1.6	11.1	29.3	2.7	1.9	8.7	28.7	2.2		
実施例11	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピロメチルジメトキシシラン	1.7	1	1.4	13.2	25.3	2.5	0.5	8	28.6	2		
実施例12	3-アミノプロピロトリエトキシシラン	4	12	6.4	23.5	44.8	10.5	4.1	18.9	46.8	9.3		
実施例13	3-アミノプロピロトリメトキシシラン	4	12	4	23.8	46.4	11.9	3.8	19.7	47.4	11.1		

【表 1 - 2】

	シランカップリング処理後 銅箔表面粗さRz (μm)	90度 ピール 強度 (kg/cm)	はんだプリスター試験				高周波 特性
			300°C	310°C	320°C	330°C	
実施例1	1.1	1.08(○)	◎	◎	◎	◎	○
実施例2	0.95	0.95(○)	◎	◎	○	○	○
実施例3	0.59	0.72(○)	◎	○	△	△	○
実施例4	0.9	0.65(○)	◎	◎	◎	○	○
実施例5	0.92	0.54(○)	◎	◎	○	△	○
実施例6	1.05	1.10(○)	◎	◎	◎	◎	○
実施例7	0.96	1.13(○)	◎	△	△	△	○
実施例8	0.97	0.73(○)	◎	◎	◎	◎	○
実施例9	0.59	0.61(○)	◎	◎	○	○	○
実施例10	0.62	0.53(○)	○	○	○	△	○
実施例11	0.6	0.50(○)	○	○	○	△	○
実施例12	1.1	0.85(○) ポリイミド	◎	◎	◎	◎	-
実施例13	1.05	0.75(○) ポリイミド	◎	◎	◎	◎	-

【 0 0 9 9 】

【表 1 - 3】

XPS (Depth profile測定)											
		レート: 1.1 nm/min (SiO ₂ 換算)で 0.5minスハッタ後				レート: 1.1 nm/min (SiO ₂ 換算)で 1.0minスハッタ後					
比較例	シラン種類	シラン濃度 (vol%)	シラン 攪拌時間 時間	N濃度 (atomic %)	O濃度 (atomic %)	O濃度 (atomic %)	Si濃度 (atomic %)	N濃度 (atomic %)	C濃度 (atomic %)	O濃度 (atomic %)	Si濃度 (atomic %)
比較例1	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル トリメトキシシラン	6	12	11.1	36.7	37.2	10.2	9.9	32.4	41.5	9.4
比較例2	"	5	0.1	10.8	33.8	36.9	9.6	7.8	28.5	43.7	8.9
比較例3	"	3.5	0.1	7.7	31.1	35.1	5.2	6.2	29.3	36.1	4.7
比較例4	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル メチルジメトキシシラン	4	12	10.3	36.6	32.5	10	8	27.6	36.9	9.9
比較例5	"	3	0.1	7.9	32.3	30.6	7.2	6.4	26.1	33.1	6.6
比較例6	"	8	15	8.7	36.8	49.4	12.1	6.9	31.3	50.2	11.1
比較例7	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	7	0.1	8.5	35.4	48.3	11.6	6.1	29.8	50.4	10.9
比較例8	"	0.5	0.1	0.8	8.9	19.7	1.1	0.67	4.1	18.4	0.7
比較例9	"	1	0.1	1.1	10.9	23.4	1.8	0.78	6.3	21.7	1
比較例10	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル トリメトキシシラン	6	12	11.1	36.7	37.2	10.2	9.9	32.4	41.5	9.4

【 0 1 0 0 】

【表 1 - 4】

	シランカップリング処理後 銅箔表面粗さRz (μm)	90度 ピール 強度 (kg/cm)	はんだプリスター試験				高周波 特性
			300°C	310°C	320°C	330°C	
比較例1	1.12	1.23(○)	×	×	×	×	○
比較例2	0.61	0.77(○)	×	×	×	×	○
比較例3	1.15	0.71(○)	×	×	×	×	○
比較例4	1.07	0.73(○)	×	×	×	×	○
比較例5	0.98	0.68(○)	×	×	×	×	○
比較例6	0.91	1.33(○)	×	×	×	×	○
比較例7	0.65	0.81(○)	×	×	×	×	○
比較例8	0.61	0.15(×)	○	○	×	×	○
比較例9	0.91	0.35(×)	○	○	×	×	○
比較例10	1.12	1.23(○) ポリイミド	×	×	×	×	-

【0101】

30

< 考察 >

本発明で規定する表面処理面からの0.5minスパッタ深さにおけるN濃度、C濃度、並びに、Si及びO濃度の組み合わせから選択される少なくとも一つの濃度要件を満たす表面処理銅箔は常温での液晶ポリマーとの密着性が高く、銅張積層板を構成して熱負荷を与えたときにプリスターの発生が抑制されることが分かる。また、0.5minスパッタ深さに加えて、1.0minスパッタ深さにおけるN及びCの原子濃度が好ましい実施例1、2、4~6、8、10及び11では、320の熱負荷を与えたときにもプリスターの抑制効果が優れていた。更に、0.5minスパッタ深さにおけるN濃度、C濃度、並びに、Si及びO濃度がより好ましい実施例1、6及び8は、330の熱負荷を与えたときにもプリスターの抑制効果が優れていた。なお、実験データは示していないが、絶縁基板としてポリアミドやプリプレグやフッ素樹脂を使用しても同様の傾向が見られたことから、本発明の効果は液晶ポリマーと貼り合わせた時のみならず、他の絶縁基材と貼り合わせた時でも得られるといえる。

40

【0102】

一方、比較例1、2、4、6、7はシランカップリング濃度が高いことで、表面処理の最表層に厚いシランカップリング膜が形成された理由により、比較例2、3、5、7は攪拌時間が十分でないために、シランカップリング剤の加水分解反応が不十分であった理由により、比較例8、9はシランカップリング濃度が薄いことで、表面処理の最表層に十分な厚みのシランカップリング膜が形成されなかった理由により、何れも本発明で規定する表面処理面からの0.5minスパッタ深さにおけるN濃度、C濃度、並びに、Si及び

50

○濃度の組み合わせに関する要件を満たすことはできなかった。このため、常温での液晶ポリマーとの密着性が高い場合でも銅張積層板を構成して熱負荷を与えたときにブリストアの発生を抑制することはできなかった。また、比較例 8 及び 9 はブリストアの発生は抑制されていたが、常温での液晶ポリマーとの密着性が不十分であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 K 1/03 6 7 0

F ターム(参考) 4E351 AA01 AA02 AA03 AA04 AA18 BB01 BB30 BB38 DD04 DD54
GG07
4F100 AB15E AB16E AB17A AB17E AB31E AH06B AH06C BA02 BA03 BA04
BA05 BA07 BA10A BA10C DE01B DE01E EJ69B EJ69D GB43 JB02B
JG05E JJ03B JK06 JK14 YY00B YY00E
4K026 AA06 AA12 BA06 BA12 BB06 BB10 CA21 CA22 DA03 EB07
4K044 AA06 AB02 BA06 BA10 BA15 BA19 BA21 BB01 BB03 BB04
BB05 BB06 BC04 BC11 CA16 CA18 CA53