

明 細 書

発明の名称：粗化处理銅箔、銅張積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、粗化处理銅箔、銅張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板の製造工程において、銅箔は絶縁樹脂基材と張り合わされた銅張積層板の形態で広く使用されている。この点、プリント配線板製造時に配線の剥がれが生じるのを防ぐために、銅箔と絶縁樹脂基材とは高い密着力を有することが望まれる。そこで、通常のプリント配線板製造用銅箔では、銅箔の張り合わせ面に粗化处理を施して微細な銅粒子からなる凹凸を形成し、この凹凸をプレス加工により絶縁樹脂基材の内部に食い込ませてアンカー効果を発揮させることで、密着性を向上している。

[0003] ところで、近年の携帯用電子機器等の高機能化に伴い、大容量データの高速処理をすべくデジタルかアナログかを問わず信号の高周波化が進んでおり、高周波用途に適したプリント配線板が求められている。このような高周波用プリント配線板には、高周波信号を劣化させずに伝送可能とするために、伝送損失の低減が望まれる。プリント配線板は配線パターンに加工された銅箔と絶縁基材とを備えたものであるが、伝送損失における主な損失としては、銅箔に起因する導体損失及び絶縁基材に起因する誘電損失が挙げられる。

[0004] 導体損失は、高周波になるほど顕著に現れる銅箔の表皮効果によって増大しうる。したがって、高周波用途における伝送損失を抑制するには、銅箔の表皮効果を低減すべく粗化粒子の微細化が求められる。かかる微細な粗化粒子を有する銅箔として、例えば、特許文献1（国際公開第2014／133164号）には、粒径10nm以上250nm以下の銅粒子（例えば略球状銅粒子）を付着させて粗化した黒色粗化面を備える表面処理銅箔が開示されている。また、特許文献2（特開2011-168887号公報）には、高周波域における伝送特性に優れた銅箔として、粗化处理後の表面粗さR_zが

1. $1\ \mu\text{m}$ 以下である粗化处理面を有する粗化处理銅箔が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2014/133164号

特許文献2：特開2011-168887号公報

発明の概要

[0006] 上述のとおり、伝送特性（高周波特性）を向上すべく、銅箔の絶縁樹脂基材との接合面に対して微細な粗化处理が試みられている。しかしながら、単に微細粗化处理を行った銅箔を用いて銅張積層板の加工ないしプリント配線板の製造を行った場合、概して銅箔－基材間の剥離強度が低く、とりわけ耐熱信頼性（耐熱剥離強度）に劣るという問題が生じうる。

[0007] 本発明者らは、今般、粗化处理銅箔の表面において、平均高さ R_c 及び輪郭曲線要素の平均長さ RS_m に基づきそれぞれ算出される、粗さ傾き $\tan\theta$ 及び微小粗化投影面積を所定の範囲に制御することにより、これを用いて製造された銅張積層板ないしプリント配線板において、優れた伝送特性と高い剥離強度とを両立できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、銅張積層板ないしプリント配線板に用いられた場合に、優れた伝送特性と高い剥離強度とを両立可能な、粗化处理銅箔を提供することにある。

[0009] 本発明の一態様によれば、少なくとも一方の側に粗化处理面を有する粗化处理銅箔であって、

前記粗化处理面は、平均高さ R_c (μm) 及び輪郭曲線要素の平均長さ RS_m (μm) に基づき、 $R_c / (0.5 \times RS_m)$ の式により算出される、粗さ傾き $\tan\theta$ が0.58以下であり、かつ、前記平均高さ R_c (μm) 及び前記輪郭曲線要素の平均長さ RS_m (μm) の積である微小粗化投影面積 $R_c \times RS_m$ が $0.45\ \mu\text{m}^2$ 以上 $2.00\ \mu\text{m}^2$ 以下であり、

前記 R_c 及び RS_m は、JIS B0601-2013に準拠してカットオフ値 λ_s 及びカットオフ値 λ_c によるカットオフを行わない条件で測定さ

れる値である、粗化处理銅箔が提供される。

[0010] 本発明の他の一態様によれば、前記粗化处理銅箔を備えた、銅張積層板が提供される。

[0011] 本発明の更に別の一態様によれば、前記粗化处理銅箔を備えた、プリント配線板が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]三角関数により計算される粗さ傾き $\tan \theta$ を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0013] 定義

本発明を特定するために用いられる用語ないしパラメータの定義を以下に示す。

[0014] 本明細書において、「平均高さ R_c 」又は「 R_c 」とは、JIS B 0601-2013に準拠して測定される、基準長さにおける輪郭曲線要素の高さの平均を表すパラメータである。

[0015] 本明細書において、「平均長さ R_{Sm} 」又は「 R_{Sm} 」とは、JIS B 0601-2013に準拠して測定される、基準長さにおける輪郭曲線要素の長さの平均を表すパラメータである。平均長さ R_{Sm} は、表面の凹凸の高さではなく、スジ目や粒子の横方向の大きさを評価するパラメータである。

[0016] R_c 及び R_{Sm} に関して、輪郭曲線要素を構成する山ないし谷には、最低高さ及び最低長さが規定されており、高さが最大高さ R_z の10%以下、あるいは長さが基準長さの1%以下であるものはノイズとみなされて、前後に続く谷ないし山の一部分とされる。

[0017] 本明細書において、「粗さ傾き $\tan \theta$ 」とは、平均高さ R_c (μm) 及び輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} (μm) に基づき、 $R_c / (0.5 \times R_{Sm})$ の式により算出されるパラメータを意味する。また、本明細書において、「微小粗化投影面積」又は「SPA (small projected area)」とは、平均高さ R_c (μm) 及び輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm}

m (μm) の積 (すなわち $R_c \times R_{Sm}$) により算出されるパラメータを意味する。

[0018] 本明細書において、「界面の展開面積比 S_{dr} 」とは、ISO 25178 に準拠して測定される、定義領域の展開面積 (表面積) が、定義領域の面積に対してどれだけ増大しているかを百分率で表したパラメータである。この値が小さいほど、平坦に近い表面形状であることを示し、完全に平坦な表面の S_{dr} は 0% となる。一方、この値が大きいほど、凹凸が多い表面形状であることを示す。

[0019] 本明細書において「算術平均高さ S_a 」又は「 S_a 」とは、ISO 25178 に準拠して測定される、表面の平均面に対して、各点における高さの差の絶対値の平均を表すパラメータである。つまり、輪郭曲線の算術平均高さ R_a を面に拡張したパラメータに相当する。

[0020] 本明細書において、「二乗平均平方根高さ S_q 」又は「 S_q 」とは、ISO 25178 に準拠して測定される、平均面からの距離の標準偏差に相当するパラメータである。つまり、輪郭曲線の二乗平均平方根高さ R_q を面に拡張したパラメータに相当する。

[0021] R_{Sm} 及び R_c は、粗化処理面における所定の測定長さの表面プロファイルを市販のレーザー顕微鏡で測定することによりそれぞれ算出することができる。また、 S_{dr} 、 S_a 及び S_q は、粗化処理面における所定の測定面積の表面プロファイルを市販のレーザー顕微鏡で測定することによりそれぞれ算出することができる。本明細書において、 S_{dr} 、 S_a 及び S_q の各パラメータは、S フィルター及び L フィルターによるカットオフを行わず、 R_{Sm} 及び R_c の各パラメータは、カットオフ値 λ_s 及びカットオフ値 λ_c によるカットオフを行わない条件で測定されるものとする。その他、レーザー顕微鏡による表面プロファイルの好ましい測定条件及び解析条件については後述の実施例に示すものとする。

[0022] 本明細書において、電解銅箔の「電極面」とは電解銅箔製造時に陰極と接していた側の面を指す。

[0023] 本明細書において、電解銅箔の「析出面」とは電解銅箔製造時に電解銅が析出されていく側の面、すなわち陰極と接していない側の面を指す。

[0024] 粗化处理銅箔

本発明の銅箔は粗化处理銅箔である。この粗化处理銅箔は少なくとも一方の側に粗化处理面を有する。この粗化处理面は、平均高さ R_c (μm) 及び輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} (μm) に基づき、 $R_c / (0.5 \times R_{Sm})$ の式により算出される、粗さ傾き $\tan \theta$ が 0.58 以下である。また、粗化处理面は、平均高さ R_c (μm) 及び輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} (μm) の積である微小粗化投影面積 $R_c \times R_{Sm}$ が $0.45 \mu m^2$ 以上 $2.00 \mu m^2$ 以下である。このように粗化处理銅箔の表面において、平均高さ R_c 及び輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} に基づきそれぞれ算出される、粗さ傾き $\tan \theta$ 及び微小粗化投影面積を所定の範囲に制御することにより、これを用いて製造された銅張積層板ないしプリント配線板において、優れた伝送特性と高い剥離強度とを両立できる。

[0025] 上述のとおり、伝送特性（高周波特性）を向上すべく、銅箔の絶縁樹脂基材との接合面に対して微細な粗化处理が試みられている。しかしながら、単に微細粗化处理を行った銅箔を用いて銅張積層板の加工ないしプリント配線板の製造を行った場合、概して銅箔－基材間の剥離強度が低く、とりわけ耐熱信頼性（耐熱剥離強度）に劣るという問題が生じうる。

[0026] この問題に対して本発明者らが検討を行った結果、伝送特性が粗化处理面の粗さ傾き $\tan \theta$ と関係があることを見出すとともに、銅箔－基材間の剥離強度（とりわけ耐熱剥離強度）が粗化处理面の微小粗化投影面積（ S_{PA} ）と関係があることを見出した。これらのメカニズムは必ずしも定かではないが、以下のようなものと考えられる。ここで、図 1 に三角関数により計算される粗さ傾き $\tan \theta$ を示す。図 1 に示されるように、粗さ傾き $\tan \theta$ は $R_c / (0.5 \times R_{Sm})$ の式により算出されるものであり、換言すれば粗化处理面における山ないし谷の角度と対応する。すなわち、粗さ傾き $\tan \theta$ が小さいほど、この角度が小さくなる（つまり山ないし谷がなだらかに

なる)ため、電流がスムーズに流れることになる。反対に、粗さ傾き $\tan \theta$ が大きいほど、この角度が大きくなるため、抵抗が大きくなる(すなわち電流抵抗が高くなる)。このため、粗さ傾き $\tan \theta$ を 0.58 以下という小さい値に制御することで、優れた伝送特性を実現できるものと考えられる。また、SPA は粗化処理面におけるコブの大きさ(投影面積)を表しており、この値を大きくすることで基材とのアンカー効果(すなわち銅箔表面の凹凸を利用した物理的な密着性向上効果)を増大させることができる。一方、粗化処理面における SPA が大きすぎるとコブが粗大となる結果、伝送特性に劣るものとなりやすい。このため、SPA を $0.45 \mu\text{m}^2$ 以上 $2.00 \mu\text{m}^2$ 以下に制御することで、伝送特性という観点で有利な微細なコブでありながらも、基材との高い密着信頼性を確保することができる。その結果、本発明の粗化処理銅箔によれば、これを用いて製造された銅張積層板ないしプリント配線板において、優れた伝送特性と高い剥離強度(とりわけ耐熱剥離強度)による密着信頼性とを両立することが可能となる。

[0027] したがって、粗化処理銅箔の粗化処理面は、粗さ傾き $\tan \theta$ が 0.58 以下であり、かつ、微小粗化投影面積(SPA)が $0.45 \mu\text{m}^2$ 以上 $2.00 \mu\text{m}^2$ 以下である。好ましくは、粗化処理面は、粗さ傾き $\tan \theta$ が 0.30 以下であり、かつ、微小粗化投影面積が $0.45 \mu\text{m}^2$ 以上 $1.00 \mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは粗さ傾き $\tan \theta$ が 0.25 以下であり、かつ、微小粗化投影面積が $0.47 \mu\text{m}^2$ 以上 $0.80 \mu\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは粗さ傾き $\tan \theta$ が 0.05 以上 0.20 以下であり、かつ、微小粗化投影面積が $0.47 \mu\text{m}^2$ 以上 $0.80 \mu\text{m}^2$ 以下、特に好ましくは粗さ傾き $\tan \theta$ が 0.10 以上 0.15 以下であり、かつ、微小粗化投影面積が $0.50 \mu\text{m}^2$ 以上 $0.60 \mu\text{m}^2$ 以下である。

[0028] 粗化処理銅箔は、粗化処理面における界面の展開面積比 S_{dr} が 60% 以下であるのが好ましく、より好ましくは 1% 以上 40% 以下、さらに好ましくは 2% 以上 30% 以下、特に好ましくは 3% 以上 20% 以下、最も好ましくは 5% 以上 15% 以下である。上記範囲内の S_{dr} であると、優れた伝送

特性でありながら、粗化処理面がより高い密着信頼性を実現するのに好都合な凹凸に富んだ形状となる。

[0029] 粗化処理銅箔は、粗化処理面における平均高さ R_c が $0.15\ \mu\text{m}$ 以上 $0.80\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.16\ \mu\text{m}$ 以上 $0.60\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.16\ \mu\text{m}$ 以上 $0.50\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.17\ \mu\text{m}$ 以上 $0.40\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.17\ \mu\text{m}$ 以上 $0.30\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.18\ \mu\text{m}$ 以上 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内の R_c であると、粗さ傾き $\tan\theta$ 及び SPA を上述した範囲に制御しやすくなるとともに、高い密着信頼性を確保しながら、より優れた伝送特性を実現することができる。

[0030] 粗化処理銅箔は、粗化処理面における算術平均高さ S_a が $0.30\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.22\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.17\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.14\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内の S_a であると、より優れた伝送特性を実現することができる。

[0031] 粗化処理銅箔は、粗化処理面における二乗平均平方根高さ S_q が $0.35\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.30\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.20\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.17\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内の S_q であると、より優れた伝送特性を実現することができる。

[0032] 粗化処理銅箔は、粗化処理面における輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} が $2.40\ \mu\text{m}$ 以上 $3.50\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $2.60\ \mu\text{m}$ 以上 $3.50\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2.60\ \mu\text{m}$ 以上 $3.30\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内の R_{Sm} であると、粗さ傾き $\tan\theta$ 及び SPA を上述した範囲に制御しやすくなるとともに、高い密着信頼性を確保しながら、粗化処理面の山ないし谷の形状が十分になだらかとなり、より優れ

た伝送特性を実現することができる。

[0033] 粗化处理銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $210\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下である。なお、本発明の粗化处理銅箔は、通常の銅箔の表面に粗化处理を行ったものに限らず、キャリア付銅箔の銅箔表面に粗化处理ないし微細粗化处理を行ったものであってもよい。

[0034] 本発明の粗化处理銅箔は、平滑な銅箔表面（例えば電解銅箔（平滑箔）の析出面）に対して、所望の低粗化条件で粗化处理を行って微細な粗化粒子を形成することにより、好ましく製造することができる。したがって、本発明の好ましい態様によれば、粗化处理銅箔が電解銅箔であり、粗化处理面が電解銅箔の析出面側に存在する。なお、粗化处理銅箔は両側に粗化处理面を有するものであってもよいし、一方の側にのみ粗化处理面を有するものであってもよい。粗化处理面は、典型的には複数の粗化粒子を備えてなり、これら複数の粗化粒子はそれぞれ銅粒子からなるのが好ましい。銅粒子は金属銅からなるものであってもよいし、銅合金からなるものであってもよい。

[0035] 粗化处理面を形成するための粗化处理は、銅箔の上に銅又は銅合金で粗化粒子を形成することにより好ましく行うことができる。粗化处理を行う前の銅箔は、無粗化の銅箔であってよいし、予備的粗化を施したものであってもよい。粗化处理が行われることになる銅箔の表面は、JIS B0601-1994に準拠して測定される十点平均粗さ R_z が $0.10\mu\text{m}$ 以上 $1.20\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以上 $1.00\mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内であると、本発明の粗化处理銅箔に要求される表面プロファイルを粗化处理面に付与しやすくなる。

[0036] 粗化处理は、例えば銅濃度 3g/L 以上 20g/L 以下、硫酸濃度 50g/L 以上 200g/L 以下を含む硫酸銅溶液中、 20°C 以上 40°C 以下の温度で、 10A/dm^2 以上 200A/dm^2 以下にて電解析出を行うのが好ましい。この電解析出は 0.2 秒間以上 30 秒間以下行われるのが好ましく、 0.2 秒間以上 15 秒間以下行われるのがより好ましく、 0.5 秒間以上 1

0 秒間以下行われるのがさらに好ましい。電解析出の際、下記式：

$$F_{Cu} = F_{CuSO_4} \times C_{Cu} / S$$

(式中、 F_{Cu} は極間銅供給量 $[(g \cdot m) / (min \cdot L)]$ 、 F_{CuSO_4} は硫酸銅溶液の流量 (m^3 / min) 、 C_{Cu} は硫酸銅溶液の銅濃度 (g / L) 、 S は陽極－陰極間の断面積 (m^2) である)

により定義される極間銅供給量を $0.1 [(g \cdot m) / (min \cdot L)]$ 以上 $15.0 [(g \cdot m) / (min \cdot L)]$ 以下とするのが好ましい。こうすることで、粗化处理銅箔の表面に本発明の粗化处理銅箔に要求される表面プロファイルを付与しやすくなる。もっとも、本発明による粗化处理銅箔は、上記方法に限らず、あらゆる方法によって製造されたものであってよい。

[0037] 所望により、粗化处理は、上記粗化处理（第一粗化处理）後の表面に対して所定の条件にて電解析出を行う第二粗化处理と、第二粗化处理後の表面に対して所定の条件にて電解析出を行う第三粗化处理とをさらに含むものであってもよい。第二粗化处理の好ましい条件については、第一粗化处理に関して上述した好ましい条件がそのまま当てはまる。

[0038] 一方、第三粗化处理については、例えば銅濃度 $65 g / L$ 以上 $80 g / L$ 以下、硫酸濃度 $200 g / L$ 以上 $280 g / L$ 以下を含む硫酸銅溶液中、 $45^\circ C$ 以上 $55^\circ C$ 以下の温度で、 $1 A / dm^2$ 以上 $5 A / dm^2$ 以下にて電解析出を行うのが好ましい。この電解析出は 25 秒間以上 35 秒間以下行われるのが好ましく、 27 秒間以上 32 秒間以下行われるのがより好ましい。また、電解析出の際、極間銅供給量を $50 [(g \cdot m) / (min \cdot L)]$ 以上 $200 [(g \cdot m) / (min \cdot L)]$ 以下とするのが好ましい。

[0039] 所望により、粗化处理銅箔は防錆処理が施され、防錆処理層が形成されたものであってもよい。防錆処理は、亜鉛を用いためっき処理を含むのが好ましい。亜鉛を用いためっき処理は、亜鉛めっき処理及び亜鉛合金めっき処理のいずれであってもよく、亜鉛合金めっき処理は亜鉛－ニッケル合金処理が特に好ましい。亜鉛－ニッケル合金処理は少なくとも Ni 及び Zn を含むめっき処理であればよく、 Sn 、 Cr 、 Co 、 Mo 等の他の元素をさらに含ん

でいてもよい。例えば、防錆処理層がNi及びZnに加えてMoをさらに含むことで、粗化処理銅箔の処理表面が、樹脂との密着性、耐薬品性及び耐熱性により優れ、かつ、エッチング残渣が残りにくいものとなる。亜鉛－ニッケル合金めっきにおけるNi／Zn付着比率は、質量比で、1．2以上10以下が好ましく、より好ましくは2以上7以下、さらに好ましくは2．7以上4以下である。また、防錆処理はクロメート処理をさらに含むのが好ましく、このクロメート処理は亜鉛を用いためっき処理の後に、亜鉛を含むめっきの表面に行われるのがより好ましい。こうすることで防錆性をさらに向上させることができる。特に好ましい防錆処理は、亜鉛－ニッケル合金めっき処理とその後のクロメート処理との組合せである。

[0040] 所望により、粗化処理銅箔は表面にシランカップリング剤処理が施され、シランカップリング剤層が形成されたものであってもよい。これにより耐湿性、耐薬品性及び接着剤等との密着性等を向上することができる。シランカップリング剤層は、シランカップリング剤を適宜希釈して塗布し、乾燥させることにより形成することができる。シランカップリング剤の例としては、4－グリシジルブチルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性シランカップリング剤、又は3－アミノプロピルトリエトキシシラン、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、N－3－（4－（3－アミノプロポキシ）ブトキシ）プロピル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－フェニル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性シランカップリング剤、又は3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性シランカップリング剤又はビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン等のオレフィン官能性シランカップリング剤、又は3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル官能性シランカップリング剤、又はイミダゾールシラン等のイミダゾール官能性シランカップリング剤、又はトリアジンシラン等のトリアジン官能性シランカップリング剤等が挙げられる。

[0041] 上述した理由から、粗化处理銅箔は、粗化处理面に防錆処理層及び／又はシランカップリング剤層をさらに備えることが好ましく、より好ましくは防錆処理層及びシランカップリング剤層の両方を備える。防錆処理層及びシランカップリング剤層は、粗化处理銅箔の粗化处理面側のみならず、粗化处理面が形成されていない側に形成されてもよい。

[0042] 銅張積層板

本発明の粗化处理銅箔はプリント配線板用銅張積層板の製造に用いられるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、上記粗化处理銅箔を備えた銅張積層板が提供される。本発明の粗化处理銅箔を用いることで、銅張積層板において、優れた伝送特性と高い信頼性とを両立することができる。この銅張積層板は、本発明の粗化处理銅箔と、この粗化处理銅箔の粗化处理面に密着して設けられる樹脂層とを備えてなる。粗化处理銅箔は樹脂層の片面に設けられてもよいし、両面に設けられてもよい。樹脂層は、樹脂、好ましくは絶縁性樹脂を含んでなる。樹脂層はプリプレグ及び／又は樹脂シートであるのが好ましい。プリプレグとは、合成樹脂板、ガラス板、ガラス織布、ガラス不織布、紙等の基材に合成樹脂を含浸させた複合材料の総称である。絶縁性樹脂の好ましい例としては、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂（ＢＴ樹脂）、ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。また、樹脂シートを構成する絶縁性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等の絶縁樹脂が挙げられる。また、樹脂層には絶縁性を向上する等の観点からシリカ、アルミナ等の各種無機粒子からなるフィラー粒子等が含有されていてもよい。樹脂層の厚さは特に限定されないが、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下である。樹脂層は複数の層で構成されていてよい。プリプレグ及び／又は樹脂シート等の樹脂層は予め銅箔表面に塗布されるプライマー樹脂層を介して粗化处理銅箔に設けられていてもよい。

[0043] プリント配線板

本発明の粗化处理銅箔はプリント配線板の製造に用いられるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、上記粗化处理銅箔を備えたプリント配線板が提供される。本発明の粗化处理銅箔を用いることで、プリント配線板において、優れた伝送特性と高い信頼性とを両立することができる。本態様によるプリント配線板は、樹脂層と、銅層とが積層された層構成を含んでなる。銅層は本発明の粗化处理銅箔に由来する層である。また、樹脂層については銅張積層板に関して上述したとおりである。いずれにしても、プリント配線板は公知の層構成が採用可能である。プリント配線板に関する具体例としては、プリプレグの片面又は両面に本発明の粗化处理銅箔を接着させ硬化した積層体とした上で回路形成した片面又は両面プリント配線板や、これらを多層化した多層プリント配線板等が挙げられる。また、他の具体例としては、樹脂フィルム上に本発明の粗化处理銅箔を形成して回路を形成するフレキシブルプリント配線板、COF、TABテープ等も挙げられる。さらに他の具体例としては、本発明の粗化处理銅箔に上述の樹脂層を塗布した樹脂付銅箔(RCC)を形成し、樹脂層を絶縁接着材層として上述のプリント基板に積層した後、粗化处理銅箔を配線層の全部又は一部としてモディファイド・セミ・アディティブ法(MSAP)、サブトラクティブ法等の手法で回路を形成したビルドアップ配線板や、粗化处理銅箔を除去してセミ・アディティブ法(SAP)で回路を形成したビルドアップ配線板、半導体集積回路上へ樹脂付銅箔の積層と回路形成を交互に繰り返すダイレクト・ビルドアップ・オン・ウェハー等が挙げられる。

実施例

[0044] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0045] 例 1 ～ 9

本発明の粗化处理銅箔の製造を以下のように行った。

[0046] (1) 電解銅箔の製造

例 1 ～ 6 及び 9 について、銅電解液として以下に示される組成の硫酸酸性硫酸銅溶液を用い、陰極にチタン製の電極を用い、陽極にはDSA（寸法安

定性陽極)を用いて、溶液温度45℃、電流密度55A/dm²で電解し、表1に示した厚さの電解銅箔(平滑箔)を得た。このとき、陰極として、表面を#1000のバフで研磨して表面粗さを調整した電極を用いた。

＜硫酸酸性硫酸銅溶液の組成＞

- 銅濃度：80g/L
- 硫酸濃度：260g/L
- ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド濃度：30mg/L
- ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体濃度：50mg/L
- 塩素濃度：40mg/L

[0047] 例7及び8について、銅電解液として以下に示される組成の硫酸酸性硫酸銅溶液を用い、表1に示した厚さの電解銅箔(一般箔)を得た。このとき、硫酸酸性硫酸銅溶液の組成以外の条件は例1～6及び9と同様とした。

＜硫酸酸性硫酸銅溶液の組成＞

- 銅濃度：80g/L
- 硫酸濃度：300g/L
- ニカワ濃度：5mg/L
- 塩素濃度：30mg/L

[0048] (2) 粗化处理

上述の電解銅箔が備える電極面及び析出面の内、例1～6及び9については析出面側に対して、例7及び8については電極面側に対して、粗化处理を行った。なお、例1～6及び9に用いた電解銅箔の析出面、及び例7及び8に用いた電解銅箔の電極面における、接触式表面粗さ計を用いてJIS B 0601-1994に準拠して測定される十点平均粗さR_zは表1に示されるとおりであった。

[0049] 例1、2及び9については、以下に示される粗化处理(第一粗化处理)を行った。この粗化处理は、粗化处理用銅電解溶液(銅濃度：3g/L以上20g/L以下、硫酸濃度：50g/L以上200g/L以下、液温：30℃)中、各々の例ごとに表1に示した電流密度、時間及び極間銅供給量の条件

にて電解し、水洗することにより行った。

[0050] 例3～8については、以下に示される第一粗化处理、第二粗化处理及び第三粗化处理をこの順に行った。

- 第一粗化处理は、粗化处理用銅電解溶液（銅濃度：3 g/L以上20 g/L以下、硫酸濃度：50 g/L以上200 g/L以下、液温：30℃）中、各々の例ごとに表1に示した電流密度、時間及び極間銅供給量の条件にて電解し、水洗することにより行った。

- 第二粗化处理は、第一粗化处理と同じ組成の粗化处理用銅電解溶液中、各々の例ごとに表1に示した電流密度、時間及び極間銅供給量の条件にて電解し、水洗することにより行った。

- 第三粗化处理は、粗化处理用銅電解溶液（銅濃度：65 g/L以上80 g/L以下、硫酸濃度：200 g/L以上280 g/L以下、液温：45℃）中、各々の例ごとに表1に示した電流密度、時間及び極間銅供給量の条件にて電解し、水洗することにより行った。

[0051] (3) 防錆処理

粗化处理後の電解銅箔に表1に示した防錆処理を行った。この防錆処理として、例2及び4～9については、電解銅箔の両面に対し、ピロリン酸浴を用い、ピロリン酸カリウム濃度80 g/L、亜鉛濃度0.2 g/L、ニッケル濃度2 g/L、液温40℃、電流密度0.5 A/dm²として亜鉛－ニッケル系防錆処理を行った。一方、例1及び3については、電解銅箔の粗化处理を行った面に対して、ピロリン酸カリウム濃度100 g/L、亜鉛濃度1 g/L、ニッケル濃度2 g/L、モリブデン濃度1 g/L、液温40℃、電流密度0.5 A/dm²で亜鉛－ニッケル－モリブデン系防錆処理を行った。なお、例1及び3の電解銅箔の粗化处理を行っていない面に対しては、例2及び4～9と同様の条件で亜鉛－ニッケル系防錆処理を行った。

[0052] (4) クロメート処理

上記防錆処理を行った電解銅箔の両面に対して、クロメート処理を行い、防錆処理層の上にクロメート層を形成した。このクロメート処理は、クロム

酸濃度 1 g/L、pH 11、液温 25℃及び電流密度 1 A/dm²の条件で行った。

[0053] (5) シランカップリング剤処理

上記クロメート処理が施された銅箔を水洗し、その後直ちにシランカップリング剤処理を行い、粗化処理面のクロメート層上にシランカップリング剤を吸着させた。このシランカップリング剤処理は、純水を溶媒とするシランカップリング剤の溶液をシャワーリングにて粗化処理面に吹き付けて吸着処理することにより行った。シランカップリング剤として、例 1～3 及び 9 では 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、例 4 では 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、例 5～8 では 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた。シランカップリング剤の濃度はいずれも 3 g/L とした。シランカップリング剤の吸着後、最終的に電熱器により水分を蒸発させ、所定厚さの粗化処理銅箔を得た。

[0054]

[表1]

電解銅箔			粗化処理										防錆処理種類	Si処理種類
	種類	厚さ(μm)	Rz(μm)	処理面		第一粗化処理			第二粗化処理			第三粗化処理		
						電流密度(A/dm ²)	時間(s)	極間銅供給量(g·m)/(min·L)	電流密度(A/dm ²)	時間(s)	極間銅供給量(g·m)/(min·L)	電流密度(A/dm ²)	時間(s)	極間銅供給量(g·m)/(min·L)
例 1	平滑箔	18	0.5	析出面		117.0	0.9	0.1	-	-	-	-	-	-
例 2	平滑箔	18	0.5	析出面		142.5	0.9	0.1	-	-	-	-	-	-
例 3	平滑箔	18	0.5	析出面		14.1	7.4	7.3	19.8	7.4	7.3	1.7	29.5	79.5
例 4	平滑箔	18	0.5	析出面		14.7	7.4	12.2	22.0	7.4	12.8	4.5	29.5	106.4
例 5*	平滑箔	18	0.5	析出面		26.8	5.4	23.3	16.9	5.4	23.3	10.4	21.6	97.2
例 6*	平滑箔	18	0.6	析出面		24.3	5.1	15.8	31.3	5.1	15.8	12.1	20.3	83.2
例 7*	一般箔	12	0.7	電極面		29.9	3.1	21.6	21.5	3.1	21.6	10.4	12.5	82.5
例 8*	一般箔	18	1.1	電極面		36.1	2.6	20.1	36.1	2.6	19.1	20.6	10.5	116.0
例 9*	平滑箔	18	0.5	析出面		50.0	2.2	14.8	-	-	-	-	-	-

*は比較例を表す。

[0055] 評価

製造された粗化处理銅箔について、以下に示される各種評価を行った。

[0056] (a) 粗化处理面の表面性状パラメータ

レーザー顕微鏡を用いた表面粗さ解析により、粗化处理銅箔の粗化处理面の測定をISO 25178又はJIS B0601-2013に準拠して行った。具体的な測定条件は表2に示されるとおりとした。得られた粗化处理面の表面プロファイルに対して、表2に示される条件に従って解析を行い、 R_{Sm} 、 R_c 、 S_{dr} 、 S_a 及び S_q を算出した。また、得られた R_{Sm} 及び R_c の値に基づいて粗さ傾き $\tan \theta (=R_c / (0.5 \times R_{Sm}))$ 、及び微小粗化投影面積(SPA) ($=R_c \times R_{Sm}$)の値をそれぞれ算出した。結果は、表3に示されるとおりであった。

[0057] [表2]

表 2

測定条件	レーザー顕微鏡機種	オリンパス株式会社製、OLS-5000	
	対物レンズ倍率	100 倍	
	光学ズーム	2 倍	
	観察の向き	視野に対し銅箔の処理スジが垂直となる向き	
	測定方法	複数エリアモードを指定し、格子登録モードで、「行列」に $X=2$, $Y=2$, 「ピッチ」に $X=64\mu\text{m}$, $Y=64\mu\text{m}$ を指定し、互いに隣接する 2×2 箇所の領域を測定 (1 箇所あたり $64\mu\text{m}$ 角)	
解析条件	共通条件	表面プロファイル取り込み領域	縦 $64.419\mu\text{m}$ × 横 $64.397\mu\text{m}$ (領域指定画面上において 1024 画素 × 1024 画素の領域を指定)
		面傾き補正	「自動」により実施
		平均方法	同時に測定した 2×2 箇所の測定値を平均
	R_{Sm} R_c	対象領域	長さ $64.397\mu\text{m}$ の線を処理スジに垂直に 3 本、長さ $64.419\mu\text{m}$ の線を処理スジに平行に 3 本引き、各線上のプロファイルを算出して平均
		規格	JIS B0601-2013
		カットオフ値 λ_s	無し
		カットオフ値 λ_c	無し
	S_{dr} S_a S_q	対象領域	表面プロファイル取り込み時に指定された全領域 (1024 画素 × 1024 画素の領域)
		規格	ISO25178
		F 演算	形状除去方法を「多次元曲面」、次元を「1 次」とした。
		S フィルター	無し
		L フィルター	無し

[0058] (b) 銅箔－基材間の剥離強度

常態及び熱負荷後の粗化处理銅箔について、絶縁基材との密着性を評価す

るために、常態剥離強度、及び耐熱剥離強度の測定を以下のとおり行った。

[0059] (b-1) 常態剥離強度

絶縁基材として、ポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートとビスマレイミド樹脂とを主成分とするプリプレグ（厚さ $100\mu\text{m}$ ）2枚を用意して、積み重ねた。この積み重ねたプリプレグに、製造した表面処理銅箔をその粗化处理面がプリプレグと当接するように積層し、 $32\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 205°C で120分間のプレスを行って銅張積層板を製造した。次に、この銅張積層板にエッチング法により回路形成を行い、3mm幅の直線回路を備えた試験基板を製造した。なお、例7については、回路形成前に、銅箔の厚さが $18\mu\text{m}$ となるまで銅張積層板の銅箔側表面に対して銅めっきを行った。こうして得られた直線回路を、JIS C 5016-1994のA法（ 90° 剥離）に準拠して絶縁基材から引き剥がして常態剥離強度（ kgf/cm ）を測定した。得られた常態剥離強度の良否を以下の基準に従って評価した。結果は表3に示されるとおりであった。

<常態剥離強度評価基準>

- 良好：常態剥離強度が $0.54\text{kgf}/\text{cm}$ 以上
- 不良：常態剥離強度が $0.54\text{kgf}/\text{cm}$ 未満

[0060] (b-2) 耐熱剥離強度

剥離強度の測定に先立ち、直線回路を備えた試験基板を 288°C のはんだ浴に300秒間フローティングしたこと以外は、上述した常態剥離強度と同様の手順により、耐熱剥離強度（ kgf/cm ）を測定した。得られた耐熱剥離強度の良否を以下の基準に従って評価した。結果は表3に示されるとおりであった。

<耐熱剥離強度評価基準>

- 良好：耐熱剥離強度が $0.54\text{kgf}/\text{cm}$ 以上
- 不良：耐熱剥離強度が $0.54\text{kgf}/\text{cm}$ 未満

[0061] (c) 伝送特性

絶縁樹脂基材として高周波用基材（パナソニック製、MEGTRON6N

）を用意した。この絶縁樹脂基材の両面に粗化处理銅箔をその粗化处理面が絶縁樹脂基材と当接するように積層し、真空プレス機を使用して、温度 190℃、プレス時間 120 分の条件で積層し、絶縁厚さ 136 μm の銅張積層板を得た。その後、当該銅張積層板にエッチング加工を施し、特性インピーダンスが 50 Ω になるようマイクロストリップラインを形成した伝送損失測定用基板を得た。得られた伝送損失測定用基板に対して、ネットワークアナライザー（キーサイトテクノロジー製、N5225B）を用いて、50 GHz の伝送損失（dB/cm）を測定した。得られた伝送損失を以下の基準で格付け評価した。結果は表 3 に示されるとおりであった。

＜伝送損失評価基準＞

- 評価 A（最良）：伝送損失が -0.57 dB/cm 以上
- 評価 B（良好）：伝送損失が -0.63 dB/cm 以上 -0.57 dB/cm 未満
- 評価 C（不良）：伝送損失が -0.63 dB/cm 未満

[0062]

[表3]

表 3

	評価										
	粗化処理面の表面性状パラメータ						銅箔-基材間の剥離強度			伝送特性	
	RSm (μm)	Rc (μm)	粗さ傾き $\tan \theta$ $\text{Rc}/0.5\text{RSm}$ (-)	SPA $\text{Rc} \times \text{RSm}$ (μm^2)	Sdr (%)	Sa (μm)	Sq (μm)	常態剥離強度 (kgf/cm)	耐熱剥離強度 (kgf/cm)	50GHzにおける 伝送損失 (dB/cm)	
例 1	2.856	0.194	0.136	0.554	10.6	0.11	0.14	0.54 (良好)	0.55 (良好)	-0.52 (A)	
例 2	3.463	0.281	0.162	0.974	15.6	0.15	0.19	0.57 (良好)	0.56 (良好)	-0.57 (A)	
例 3	2.580	0.378	0.293	0.975	28.8	0.20	0.26	0.58 (良好)	0.58 (良好)	-0.57 (A)	
例 4	2.494	0.710	0.569	1.771	59.6	0.26	0.33	0.65 (良好)	0.58 (良好)	-0.61 (B)	
例 5*	3.534	1.223	0.692	4.323	97.7	0.49	0.60	0.70 (良好)	0.61 (良好)	-0.71 (C)	
例 6*	3.714	1.702	0.917	6.322	132.9	0.67	0.81	0.75 (良好)	0.64 (良好)	-0.78 (C)	
例 7*	3.037	0.917	0.604	2.786	72.2	0.37	0.46	0.72 (良好)	0.64 (良好)	-0.65 (C)	
例 8*	4.478	2.106	0.941	9.432	131.1	0.88	1.06	0.75 (良好)	0.63 (良好)	-0.80 (C)	
例 9*	4.401	0.097	0.044	0.427	2.2	0.06	0.07	0.52 (不良)	0.30 (不良)	-0.51 (A)	

*は比較例を表す。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一方の側に粗化処理面を有する粗化処理銅箔であって、
前記粗化処理面は、平均高さ R_c (μm) 及び輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} (μm) に基づき、 $R_c / (0.5 \times R_{Sm})$ の式により算出される、粗さ傾き $\tan \theta$ が 0.58 以下であり、かつ、前記平均高さ R_c (μm) 及び前記輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} (μm) の積である微小粗化投影面積 $R_c \times R_{Sm}$ が $0.45 \mu m^2$ 以上 $2.00 \mu m^2$ 以下であり、
前記 R_c 及び R_{Sm} は、JIS B 0601-2013 に準拠してカットオフ値 λ_s 及びカットオフ値 λ_c によるカットオフを行わない条件で測定される値である、粗化処理銅箔。
- [請求項2] 前記粗化処理面は、粗さ傾き $\tan \theta$ が 0.30 以下であり、かつ、前記微小粗化投影面積 $R_c \times R_{Sm}$ が $0.45 \mu m^2$ 以上 $1.00 \mu m^2$ 以下である、請求項 1 に記載の粗化処理銅箔。
- [請求項3] 前記粗化処理面は、界面の展開面積比 S_{dr} が 60% 以下であり、前記 S_{dr} は ISO 25178 に準拠して S フィルター及び L フィルターによるカットオフを行わない条件で測定される値である、請求項 1 又は 2 に記載の粗化処理銅箔。
- [請求項4] 前記粗化処理面は、前記平均高さ R_c が $0.15 \mu m$ 以上 $0.80 \mu m$ 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の粗化処理銅箔。
- [請求項5] 前記粗化処理面は、算術平均高さ S_a が $0.30 \mu m$ 以下であり、前記 S_a は ISO 25178 に準拠して S フィルター及び L フィルターによるカットオフを行わない条件で測定される値である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の粗化処理銅箔。
- [請求項6] 前記粗化処理面は、二乗平均平方根高さ S_q が $0.35 \mu m$ 以下であり、前記 S_q は ISO 25178 に準拠して S フィルター及び L フィルターによるカットオフを行わない条件で測定される値である、請

求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。

[請求項7] 前記粗化处理面は、前記輪郭曲線要素の平均長さ $R S m$ が $2.40 \mu m$ 以上 $3.50 \mu m$ 以下である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。

[請求項8] 前記粗化处理面に防錆処理層及び／又はシランカップリング剤層をさらに備えた、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。

[請求項9] 前記粗化处理銅箔が電解銅箔であり、前記粗化处理面が電解銅箔の析出面側に存在する、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔を備えた、銅張積層板。

[請求項11] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔を備えた、プリント配線板。