

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、伝送損失の抑制が望まれる。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、銅箔の表皮効果を抑制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. $1\text{ }\mu\text{m}$ 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、銅箔に対して単に微細粗化处理を行った場合、物理的な接触による微細粗化粒子の剥がれ落ち（いわゆる粉落ち）が発生しやすいとの問題がある。

[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 R_{Sm} に基づき算出される粗さ傾き $\tan\theta$ 、並びに平均高さ R_c 及びクルトシス S_{ku} に基づき算出される尖り指数をそれぞれ所定の範囲に制御することにより、優れた伝送特性と粉落ちの抑制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、優れた伝送特性と粉落ちの抑制とを両立可能な、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 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) 及びクルトシス S_{ku} の積である尖り指数 $R_c \times S_{ku}$ が2.35以下であり、

前記 R_c 及び R_{Sm} 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り、前記 S_{ku} はISO25178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、粗化

処理銅箔が提供される。

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

[0011] 本発明の更に別の態様によれば、前記粗化処理銅箔を備えた、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。

[0018] 本明細書において、「クルトシス S_{ku} 」又は「 S_{ku} 」とは、ISO 25178に準拠して測定される、高さ分布の鋭さを表すパラメータである。

$Sku = 3$ は高さ分布が正規分布であることを意味し、 $Sku > 3$ であると表面に鋭い山や谷が多く、 $Sku < 3$ であると表面が平坦であることを意味する。

[0019] 本明細書において、「尖り指数」とは、平均高さ Rc (μm) 及びクルトシス Sku の積 (すなわち $Rc \times Sku$) により算出されるパラメータを意味する。

[0020] 本明細書において、「界面の展開面積比 Sdr 」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 Sdr 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。

[0021] 本明細書において「算術平均高さ Sa 」又は「 Sa 」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 Ra を面に拡張したパラメータに相当する。

[0022] 本明細書において、「二乗平均平方根高さ Sq 」又は「 Sq 」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 Rq を面に拡張したパラメータに相当する。

[0023] RSm 及び Rc は、粗化处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、 Sku 、 Sdr 、 Sa 及び Sq は、粗化处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、 RSm 及び Rc 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、 Sku 、 Sdr 、 Sa 及び Sq 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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) 及びクルトシス S_{ku} の積である尖り指数 $R_c \times S_{ku}$ が 2.35 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} に基づき算出される粗さ傾き $\tan \theta$ 、並びに平均高さ R_c 及びクルトシス S_{ku} に基づき算出される尖り指数をそれぞれ所定の範囲に制御することにより、優れた伝送特性と粉落ちの抑制とを両立できる。

[0027] 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、銅箔に対して単に微細粗化处理を行った場合、粉落ちが発生しやすいとの問題がある。特に、平滑な電解銅箔の電極面に微細粗化处理を行うことによって伝送特性を向上することが考えられるものの、かかる平滑な電極面においては粉落ちの発生がより顕著なものとなりうる。このように優れた伝送特性と粉落ちの抑制とを両立することは容易なことではない。

[0028] 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、粉落ちの発生が粗化处理面の尖り指数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、換言すれば粗化処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、尖り指数は粗化処理面における山ないし谷の高さ及び鋭さに対応する。すなわち、尖り指数が大きいほど粗化処理面に高く鋭い山ないし谷が多く存在することになる。一般に、高く鋭い山ほど粗化処理面におけるコブ（粗化粒子）の折れや脱落等が起こりやすくなる。このため、尖り指数を 2.35 以下という小さい値に制御することで、コブの折れや脱落等が効果的に防止されるものと考えられる。その結果、本発明の粗化処理銅箔によれば、優れた伝送特性と粉落ちの抑制とを両立することが可能となる。

[0029] 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、好ましくは 0.05 以上 0.45 以下、より好ましくは 0.07 以上 0.35 以下、さらに好ましくは 0.10 以上 0.30 以下である。

[0030] また、粗化処理銅箔の粗化処理面は、尖り指数が 2.35 以下であり、好ましくは 0.05 以上 2.00 以下、より好ましくは 1.00 以上 2.00 以下、さらに好ましくは 1.30 以上 2.00 以下である。

[0031] 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 15.0 % 以上 30.0 % 以下であるのが好ましく、より好ましくは 15.0 % 以上 28.0 % 以下、さらに好ましくは 15.0 % 以上 27.0 % 以下、特に好ましくは 15.0 % 以上 26.0 % 以下である。上記範囲内の S_{dr} であると、粉落ちを効果的に防止しながら、より優れた伝送特性を実現することができる。

- [0032] 粗化处理銅箔は、粗化处理面における平均高さ R_c が $0.40\ \mu\text{m}$ 以上 $0.60\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.40\ \mu\text{m}$ 以上 $0.50\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内の R_c であると、粗さ傾き $\tan\theta$ 及び尖り指数を上述した範囲に制御しやすくなるとともに、粉落ちを効果的に防止しながら、より優れた伝送特性を実現することができる。
- [0033] 粗化处理銅箔は、粗化处理面における算術平均高さ S_a が $0.15\ \mu\text{m}$ 以上 $0.33\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.15\ \mu\text{m}$ 以上 $0.31\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.16\ \mu\text{m}$ 以上 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内の S_a であると、粉落ちを効果的に防止しながら、より優れた伝送特性を実現することができる。
- [0034] 粗化处理銅箔は、粗化处理面における二乗平均平方根高さ S_q が $0.23\ \mu\text{m}$ 以上 $0.40\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.23\ \mu\text{m}$ 以上 $0.35\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.23\ \mu\text{m}$ 以上 $0.28\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内の S_q であると、粉落ちを効果的に防止しながら、より優れた伝送特性を実現することができる。
- [0035] 粗化处理銅箔は、粗化处理面における輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} が $2.80\ \mu\text{m}$ 以上 $6.00\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $2.80\ \mu\text{m}$ 以上 $5.50\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3.50\ \mu\text{m}$ 以上 $4.80\ \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内の R_{Sm} であると、粗さ傾き $\tan\theta$ を上述した範囲に制御しやすくなるとともに、粉落ちを効果的に防止しながら、粗化处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。
- [0036] 粗化处理銅箔は、粗化处理面におけるクルトシス S_{ku} が 2.50 以上 4.00 以下であるのが典型的であり、より典型的には 2.70 以上 4.00 以下、さらに典型的には 2.90 以上 4.00 以下である。上記範囲内の S_{ku} であると、尖り指数を上述した範囲に制御しやすくなる。なお、上述のとおり S_{ku} は高さ分布の鋭さを表すパラメータであるが、これは確率分布であり、粉落ちへの影響とは必ずしも一致しない。つまり、 S_{ku} のみで粗

化処理銅箔における粉落ちの発生を制御することは困難である。これに対し、本発明は、尖り指数という R_c と Sku とを組み合わせたパラメータ ($R_c \times Sku$) を所定の範囲に制御することにより、上述のとおり粗化処理銅箔の粉落ちを効果的に抑制することができる。

[0037] 粗化処理銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1\ \mu m$ 以上 $210\ \mu m$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.5\ \mu m$ 以上 $70\ \mu m$ 以下である。なお、本発明の粗化処理銅箔は、通常の銅箔の表面に粗化処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処理ないし微細粗化処理を行ったものであってもよい。

[0038] 本発明の粗化処理銅箔は、平滑な銅箔表面（例えば電解銅箔の電極面）に対して、所望の低粗化条件で粗化処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、粗化処理銅箔が電解銅箔であり、粗化処理面が電解銅箔の電極面側に存在する。なお、粗化処理銅箔は両側に粗化処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処理面を有するものであってもよい。粗化処理面は、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。

[0039] 粗化処理面を形成するための粗化処理は、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。粗化処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。粗化処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 $0.50\ \mu m$ 以上 $1.50\ \mu m$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.60\ \mu m$ 以上 $1.50\ \mu m$ 以下である。上記範囲内であると、本発明の粗化処理銅箔に要求される表面プロファイルを粗化処理面に付与しやすくなる。

[0040] 粗化処理は、例えば銅濃度 $3\ g/L$ 以上 $20\ g/L$ 以下、硫酸濃度 $50\ g/L$ 以上 $200\ g/L$ 以下を含む硫酸銅溶液中、 $20^\circ C$ 以上 $40^\circ C$ 以下の温

度で、 1 A/dm^2 以上 7 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 0.5 秒間以上 30 秒間以下行われるのが好ましく、 1 秒間以上 30 秒間以下行われるのがより好ましく、 1 秒間以上 3 秒間以下行われるのがさらに好ましい。このとき、電流密度 (A/dm^2) 及び電解時間 (秒) の積で表される粗化処理量 (クーロン量) を 50 C/dm^2 以下とするのが好ましく、 3 C/dm^2 以上 30 C/dm^2 以下とするのがより好ましい。

[0041] 上記電解析出の際、下記式：

$$F_{\text{Cu}} = F_{\text{CuSO}_4} \times C_{\text{Cu}} / S$$

(式中、 F_{Cu} は極間銅供給量 [$(\text{g} \cdot \text{m}) / (\text{min} \cdot \text{L})$]、 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 $0.1 [(\text{g} \cdot \text{m}) / (\text{min} \cdot \text{L})]$ 以上 $15.0 [(\text{g} \cdot \text{m}) / (\text{min} \cdot \text{L})]$ 以下とするのが好ましく、 $0.1 [(\text{g} \cdot \text{m}) / (\text{min} \cdot \text{L})]$ 以上 $10.0 [(\text{g} \cdot \text{m}) / (\text{min} \cdot \text{L})]$ 以下とするのがより好ましい。こうすることで、粗化処理銅箔の表面に本発明の粗化処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、本発明による粗化処理銅箔は、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。

[0042] 粗化処理は、上記粗化処理（第一粗化処理）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処理をさらに含むのが好ましい。第一粗化処理及び第二粗化処理を有する粗化処理を行うことで、コブの縦方向（高さ方向）の成長を抑制することができ、これにより粗化処理銅箔の表面に本発明の粗化処理銅箔に要求される表面プロファイルをより一層付与しやすくなる。この第二粗化処理における粗化処理量（クーロン量）は 85 C/dm^2 以下であるのが好ましく、より好ましくは 30 C/dm^2 以上 80 C/dm^2 以下である。第二粗化処理におけるその他の好ましい条件については、第一粗化処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。

[0043] 所望により、粗化処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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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、優れた伝送特性と粉落ち抑制による高い剥離強度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 μ m以上

1000 μm 以下が好ましく、より好ましくは2 μm 以上400 μm 以下であり、さらに好ましくは3 μm 以上200 μm 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。

[0047] 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、優れた伝送特性と粉落ち抑制による高い剥離強度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

[0048] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0049] 例 1 ～ 10

本発明の粗化处理銅箔の製造を以下のようにして行った。

[0050] (1) 電解銅箔の製造

例 1、2 及び 4 ～ 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 D S A (寸法安定性陽極) を用いて、溶液温度 45℃、電流密度 55 A / d m² で電解し、厚さ 18 μm の電解銅箔 A 1 を得た。このとき、陰極として、表面を # 1000 のバフで研磨して十点平均粗さ R z を 1.2 μm に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 : 80 g / L
- 硫酸濃度 : 300 g / L
- ニカワ濃度 : 5 mg / L
- 塩素濃度 : 30 mg / L

[0051] 例 3 については、陰極として、表面を # 2500 のバフで研磨して十点平均粗さ R z を 0.8 μm に調整した電極を用いたこと以外は、電解銅箔 A 1 と同様の条件で電解を行い、厚さ 18 μm の電解銅箔 A 2 を得た。

[0052] 例 10 については、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、厚さ 18 μm の電解銅箔 B 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電解銅箔 A 1 と同様とした。

<硫酸酸性硫酸銅溶液の組成>

- 銅濃度 : 80 g / L
- 硫酸濃度 : 260 g / L
- ビス (3-スルホプロピル) ジスルフィド濃度 : 30 mg / 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 : 50 mg / L
- 塩素濃度 : 40 mg / L

[0053] (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１～９については電極面側に対して、例１０については析出面側に対して、粗化处理を行った。なお、例１～９に用いた電解銅箔の電極面、及び例１０に用いた電解銅箔の析出面における、接触式表面粗さ計を用いてＪＩＳ Ｂ０６０１－１９９４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。

[0054] 例１～６については、以下に示される第一粗化处理及び第二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：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、極間銅供給量及びクーロン量（電流密度×時間）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、極間銅供給量及びクーロン量の条件にて電解し、水洗することにより行った。

[0055] 例７及び１０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：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、極間銅供給量及びクーロン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、極間銅供給量及びクーロン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：６５ｇ／Ｌ以上８０ｇ／Ｌ以下、硫酸濃度：５０ｇ／Ｌ以上２００ｇ／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。

[0056] 例８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。この粗化処理は、粗化処理用銅電解溶液（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、極間銅供給量及びクーロン量の条件にて電解し、水洗することにより行った。

[0057] (3) 防錆処理

粗化処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 3～6 及び 10 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、2 及び 7～9 については、電解銅箔の粗化処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、2 及び 7～9 の電解銅箔の粗化処理を行っていない面に対しては、例 3～6 及び 10 と同様の条件で亜鉛－ニッケル系防錆処理を行った。

[0058] (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。

[0059] (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、2、4、6 及び 7 では 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、例 3 及び 8～10 では

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、例5では3-アクリロ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、所定厚さの粗化处理銅箔を得た。

[0060]

[表1]

	電解銅箔		粗化処理												防錆 処理 種類	Si 処理 種類
	種類	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 ($\text{g}\cdot\text{m})/$ ($\text{min}\cdot\text{L}$)	クロン量 (C/dm^2)	電流 密度 (A/dm^2)	時間 (s)	極間銅 供給量 ($\text{g}\cdot\text{m})/$ ($\text{min}\cdot\text{L}$)	クロン量 (C/dm^2)	電流 密度 (A/dm^2)	時間 (s)	極間銅 供給量 ($\text{g}\cdot\text{m})/$ ($\text{min}\cdot\text{L}$)		
例 1	A1	1.4	電極面	5.6	2.7	0.1	15.3	16.9	2.7	0.1	45.8	-	-	-	Zn-Ni-Mo	アミノ
例 2	A1	1.2	電極面	5.6	2.7	0.1	15.3	22.6	2.7	0.1	61.1	-	-	-	Zn-Ni-Mo	アミノ
例 3	A2	0.6	電極面	5.6	2.7	0.1	15.3	22.6	2.7	0.1	61.1	-	-	-	Zn-Ni	エポキシ
例 4	A1	1.3	電極面	2.8	2.7	0.1	7.7	22.6	2.7	0.1	61.1	-	-	-	Zn-Ni	アミノ
例 5	A1	1.4	電極面	5.6	2.7	0.1	15.3	28.2	2.7	0.1	76.3	-	-	-	Zn-Ni	アクリル
例 6*	A1	1.4	電極面	5.6	2.7	0.1	15.3	33.9	2.7	0.1	91.6	-	-	-	Zn-Ni	アミノ
例 7*	A1	1.3	電極面	38.4	3.2	20.8	124.6	8.5	3.2	20.8	27.5	0.4	13.0	118.0	Zn-Ni-Mo	アミノ
例 8*	A1	1.1	電極面	33.9	2.7	0.1	91.5	-	-	-	-	-	-	-	Zn-Ni-Mo	エポキシ
例 9*	A1	1.3	電極面	28.2	2.7	0.1	76.1	-	-	-	-	-	-	-	Zn-Ni-Mo	エポキシ
例 10*	B	0.5	析出面	14.7	7.4	12.2	108.8	22.0	7.4	12.8	162.8	4.5	29.5	106.4	Zn-Ni	エポキシ

*は比較例を表す。

[0061] 評価

製造された粗化処理銅箔について、以下に示される各種評価を行った。

[0062] (a) 粗化処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、粗化処理銅箔の粗化処理面の測定を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。得られた粗化処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 、 S_q 及び S_{ku} 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 $\tan \theta (=R_c / (0.5 \times R_{Sm}))$ を算出するとともに、 R_c 及び S_{ku} の値に基づいて尖り指数 $(=R_c \times S_{ku})$ の値を算出した。結果は、表3に示されるとおりであった。

[0063] [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 μ m, Y=64 μ 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 μ 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 μ m×横 64.397 μ 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 μ m の線を処理スジに垂直に 3 本、長さ 64.419 μ 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 S_{ku}	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

[0064] (b) 銅箔－基材間の剥離強度

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 μ 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、製造した粗化処理

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 kg f/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、3 mm幅の直線回路を備えた試験基板を製造した。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(kg f/cm)を測定した。結果は表3に示されたとおりであった。

[0065] (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°C 、プレス時間120分の条件で積層し、絶縁厚さ $136\text{ }\mu\text{m}$ 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 $50\text{ }\Omega$ 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、 20 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に示されたとおりであった。

<伝送損失評価基準>

- 評価A(最良): 伝送損失が -0.23 dB/cm 以上
- 評価B(良好): 伝送損失が -0.24 dB/cm 以上 -0.23 dB/cm 未満
- 評価C(不良): 伝送損失が -0.24 dB/cm 未満

[0066] (d) 粉落ち試験

IPC-TM-650に準拠して粗化处理銅箔の粉落ち試験を実施した。具体的には、製造した粗化处理銅箔の粗化处理面上に $10\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ の濾紙(ADVANTEC社製、No. 2)を配置し、濾紙上に直径 2 cm の分銅 250 g を載せた後、濾紙を水平方向に 15 cm スライドさせた。その後

、濾紙表面の粗化粒子（銅粒子）の転写状態を観察し、以下の基準で粉落ちグレード（１～４）を判定した。そして、粉落ちグレードが１又は２である場合を合格とし、それ以外の場合を不合格とした。結果は表３に示されておりであった。

＜粉落ちグレード判定基準＞

- グレード１：粗化粒子が濾紙に全く転写しないか、ごく少量転写する
- グレード２：粗化粒子が濾紙に少量転写する
- グレード３：粗化粒子が濾紙に中程度の量転写する
- グレード４：粗化粒子が濾紙に多量に転写する

[0067]

[表3]

表 3

	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	粉落ち
	評価														
	RSm (μm)	Rc (μm)	粗さ傾き tan θ Rc/0.5RSm (-)	Sdr (%)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sku (-)	尖り指数 Rc×Sku	常態剥離強度 (kgf/cm)						
例 1	3.826	0.427	0.223	15.4	0.20	0.26	3.46	1.48	0.54	-0.22 (A)	1 (合格)				
例 2	5.680	0.748	0.263	23.6	0.32	0.40	2.89	2.17	0.55	-0.23 (A)	2 (合格)				
例 3	2.819	0.473	0.336	27.6	0.18	0.23	3.40	1.61	0.54	-0.23 (A)	1 (合格)				
例 4	4.574	0.767	0.335	28.5	0.33	0.40	2.60	1.99	0.54	-0.23 (A)	1 (合格)				
例 5	3.905	0.598	0.306	26.8	0.24	0.30	3.29	1.97	0.55	-0.24 (B)	1 (合格)				
例 6*	3.766	0.739	0.339	31.0	0.26	0.33	3.34	2.47	0.56	-0.24 (B)	3 (不合格)				
例 7*	4.015	0.933	0.465	46.9	0.36	0.45	2.83	2.64	0.57	-0.23 (A)	3 (不合格)				
例 8*	3.976	0.976	0.491	50.0	0.38	0.48	2.99	2.92	0.54	-0.23 (A)	4 (不合格)				
例 9*	5.573	1.131	0.406	43.1	0.51	0.67	3.70	4.18	0.54	-0.23 (A)	4 (不合格)				
例 10*	2.494	0.710	1.771	59.6	0.26	0.33	3.25	2.31	0.62	-0.25 (C)	1 (合格)				

*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) 及びクルトシス S_{ku} の積である尖り指数 $R_c \times S_{ku}$ が 2.35 以下であり、
 前記 R_c 及び R_{Sm} 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り、前記 S_{ku} 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、粗化処理銅箔。
- [請求項2] 前記粗化処理面は、界面の展開面積比 S_{dr} が 15.0% 以上 30.0% 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 に記載の粗化処理銅箔。
- [請求項3] 前記粗化処理面は、前記平均高さ R_c が $0.40 \mu\text{m}$ 以上 $0.60 \mu\text{m}$ 以下である、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、算術平均高さ S_a が $0.15 \mu\text{m}$ 以上 $0.33 \mu\text{m}$ 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 ～ 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、二乗平均平方根高さ S_q が $0.23 \mu\text{m}$ 以上 $0.40 \mu\text{m}$ 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 ～ 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、前記輪郭曲線要素の平均長さ R_{Sm} が $2.80 \mu\text{m}$ 以上 $6.00 \mu\text{m}$ 以下である、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1～6のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項8] 前記粗化处理銅箔が電解銅箔であり、前記粗化处理面が電解銅箔の電極面側に存在する、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] 請求項1～8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10] 請求項1～8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。