

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/178455 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01) B32B 15/20 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064630
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 21 日(21.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-105579 2014 年 5 月 21 日(21.05.2014) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 立岡 歩(TATEOKA, Ayumu); 〒3620017 埼玉県上尾市ニツ宮 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社 電子材料事業本部内 Saitama (JP). 小島 真一(OBATA, Shinichi); 〒3620017 埼玉県上尾市ニツ宮 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社 電子材料事業本部内 Saitama (JP). 飯田 浩人(IIDA, Hiroto); 〒3620017 埼玉県上尾市ニツ宮 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社 電子材料事業本部内 Saitama (JP). 渡邊 広幸(WATANABE, Hiroyuki); 〒3620017 埼玉県上尾市ニツ宮 6 5 6

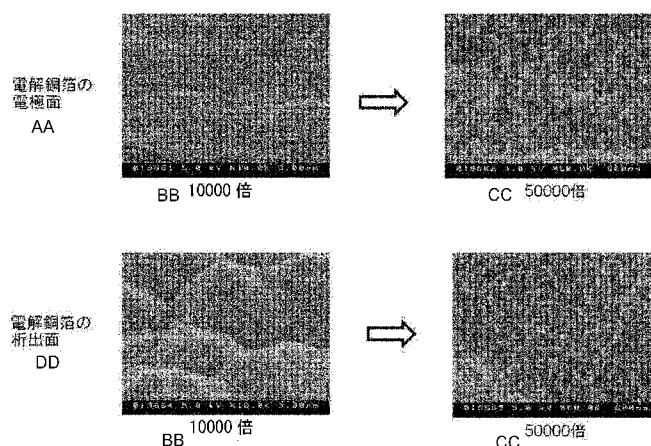
— 2 三井金属鉱業株式会社 電子材料事業本部内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 吉村 勝博(YOSHIMURA, Katsuhiko); 〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町 2 丁目 5 - 4 大宮 F ビル 吉村国際特許事務所 Saitama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: COPPER FOIL FOR TRANSPARENT RESIN BASE MATERIAL, AND TRANSPARENT RESIN BASE MATERIAL HAVING FINE COPPER WIRING

(54) 発明の名称: 透明樹脂基材用銅箔及び微細銅配線付透明樹脂基材



AA Electrode surface of electrolytic copper foil
BB 10,000 times magnification
CC 50,000 times magnification
DD Deposition surface of electrolytic copper foil

(57) Abstract: The invention of the present application addresses the problem of providing: a copper foil for a transparent resin base material, which is suitable for use when forming, on a surface of a transparent resin base material, ultrafine copper wiring having a high scratch resistance, high resistance to dissolution in acids and a high anti-reflection effect; a transparent resin base material having fine copper wiring; and a method for producing a transparent resin base material having fine copper wiring. In order to solve this problem, as a copper foil for a transparent resin base material which is for forming copper wiring on a surface of a transparent resin base material, provided is a copper foil for a transparent resin base material which is characterized by providing a surface of a copper foil with a layer having a fine uneven structure, which contains cuprous oxide and cupric oxide and which has a fine uneven structure consisting of these complex copper compounds and formed from needle-like or plate-like protruding portions having a maximum length of 500 nm or less.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/178455 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本願発明の課題は、透明樹脂基材の表面に耐擦傷性及び耐酸溶解性が高く、反射防止効果の高い極微細な銅配線を形成する際に好適な透明樹脂基材用銅箔、微細配線付透明樹脂基材及び微細配線付透明樹脂基材の製造方法を提供することにある。上記課題を解決するために、透明樹脂基材の表面に銅配線を形成するための透明樹脂基材用銅箔として、銅箔の表面に、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を備えたことを特徴とする透明樹脂基材用銅箔を用いる。

明 細 書

発明の名称：透明樹脂基材用銅箔及び微細銅配線付透明樹脂基材 技術分野

[0001] 本願発明は、透明樹脂基材用銅箔及び微細銅配線付透明樹脂基材に関し、特にタッチパネル等の微細配線型透明電極の製造材料に好適な透明樹脂基材用銅箔及び微細銅配線付透明樹脂基材に関する。

背景技術

[0002] 従来より、スマートフォン等の携帯電話、携帯ゲーム機などの携帯用電子機器の入力装置としてタッチパネルが広く採用されている。また、近年では、タブレット端末やパーソナルコンピュータなどの比較的ディスプレイサイズの大きな電子機器の入力装置としても、タッチパネルが採用されるようになってきており、タッチパネルの面積化が進行している。スマートフォン等の静電容量式のタッチパネルでは、表面の静電容量の変化を検知するため、主にITO（酸化インジウムスズ）電極材料を利用した透明電極が用いられてきたが、近年、タッチパネルの面積化に伴い、透明樹脂フィルムの表面に銅等の金属からなる微細配線パターンを設けた微細配線型透明電極を用いることが提案されている。ITO電極と比較すると微細配線型透明電極は表面抵抗が小さく、タッチパネルの面積化を図ることが容易になるためである。

[0003] このような微細配線型透明電極として、特許文献1には、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略する。）フィルムの片面にX方向に延びる等間隔のストライプ状銅配線を設け、当該PETフィルム他面には、当該X方向と交差するY方向に延びる等間隔のストライプ状銅配線を設けた微細配線型透明電極（メッシュ電極）が開示されている。従来、この種の微細配線型電極では、PETフィルムの片面に所定方向に延びるストライプ状銅配線を備えた電極材を二組用意し、各ストライプ状銅配線が交差するように電極材を積層させた微細配線型透明電極が提案されてきた。この従来の

微細配線型透明電極と比較すると、特許文献 1 に記載の微細配線型透明電極は、PET フィルムの両面にストライプ状銅配線を設けることにより、PET フィルムの層を二層から一層に削減することができる。このため、微細配線型透明電極の可視光の透過率を従来よりも高くすることができ、さらに工数及びコストを削減することができる。

[0004] また、特許文献 1 に記載の微細配線型透明電極では、ストライプ状銅配線において、ディスプレイ上に当該微細配線型透明電極を搭載したときにユーザーから視認される側となる面に、それぞれ黒色酸化銅被膜が設けられている。これにより、ユーザー側からストライプ状銅配線に入射した光が鏡面反射するのを防止し、コントラストを向上させ、画質の低下を抑制するものとしている。この黒色酸化銅被膜を銅配線に設ける方法として、特許文献 1 には、銅箔又は銅配線の表面に黒化処理を施す方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2013-206315 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、配線パターン形成後に黒化処理を施した場合、銅配線の表面がエッチングされる。このため銅配線の表面が黒色化されるまでの間に、銅配線の線幅や厚みが減少する。近年、タッチパネルの面積化等に伴い、微細配線型透明電極においては、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下の極微細な銅配線を形成することが求められている。このような極微細な銅配線を形成する場合、配線パターン形成後に黒化処理を施したのでは、銅配線の表面が黒色化されるまでの間に銅配線がエッチングにより除去されてしまう恐れがある。従って、当該方法では、極微細な銅配線を実現することは困難である。

[0007] 一方、予め黒化処理が施された銅箔を用い、この黒色酸化銅皮膜側の面を

ユーザーから視認される側に配置してパターン形成を行えば、配線パターン形成後に黒化処理を施す必要がない。しかしながら、この場合、次の問題が生じる。銅箔に対して黒化処理を施した場合、銅箔の表面には酸化銅の針状結晶が形成される。黒化処理で生成される針状結晶は、一般に、長く脆いため、銅箔の表面に他の物体が接触すると、針状結晶が折れて、酸化銅の微粉が周囲に飛散又は付着する粉落ちと称される現象が生じやすい。この粉落ちが生じた場合、銅箔の表面の凹凸構造が崩れるため、当該黒色酸化銅被膜表面の光の反射防止効果にムラが生じる恐れがある。また、銅配線間に酸化銅の微粉が付着した場合には、絶縁不良等の問題が生じる恐れがある。

[0008] さらに、特許文献1には、上記黒色酸化銅被膜の表面が黒色であることが記載されている。従って、特許文献1に記載の黒色酸化銅被膜の主成分は酸化第二銅 (CuO) であると考えられる。しかしながら、酸化第二銅は、酸化第一銅 (Cu_2O) と比較するとエッチング液等の酸に対する溶解性が高い。このため、当該黒色酸化銅被膜側をPETフィルムに張り合わせて配線パターンを形成した場合、エッチング液に黒色酸化銅被膜が溶解して、銅配線と透明樹脂基材との界面が一部剥離し、両者の密着性が低下する恐れがある。これを回避するために、例えば、黒化処理の後に還元処理を施して、酸化第二銅の一部を酸化第一銅に還元することが考えられる。しかしながら、この場合、酸化第一銅の成分比率に応じて当該黒色酸化銅被膜の表面の明度が高くなり、茶色味又は赤味を帯びてくることから、十分な反射防止効果を得ることができない恐れがある。

[0009] 本願発明の課題は、透明樹脂基材の表面に、耐擦傷性及び耐酸溶解性が高く反射防止効果の高い極微細な銅配線を形成する際に好適な透明樹脂基材用銅箔、微細配線付透明樹脂基材及び微細配線付透明樹脂基材の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] そこで、本願発明者等の鋭意研究の結果、以下に示す微細凹凸構造層を銅箔の表面に設けることにより、上記課題を解決するに至った。

[0011] 本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔は、透明樹脂基材の表面に銅配線を形成するための透明樹脂基材用銅箔であって、銅箔の表面に、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を備えたことを特徴とする。

[0012] 本願発明に係る微細銅配線付透明樹脂基材は、透明樹脂基材の表面に、線幅が10μm以下の銅配線が設けられた微細銅配線付透明樹脂基材であって、当該銅配線は、銅箔層と、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層とを備えたことを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本願発明によれば、透明樹脂基材用銅箔は、銅箔の表面に酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を備えている。すなわち、当該微細凹凸構造は、最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成されていることから、銅箔の表面から500nmを超えて長く突出する針状又は板状の凸状部が存在しない。このため、当該微細凹凸構造層の表面に他の物体が接触したとしても、これらの針状又は板状の凸状部は短いため折れにくく、耐擦傷性が高い。従って、当該透明樹脂基材用銅箔は、ハンドリングの際等にいわゆる粉落ちが生じにくく、表面の微細凹凸構造を維持することができ、周囲に酸化銅の微粉が飛散したり、付着するのを防止することができる。従って、当該透明樹脂基材用銅箔を用いて、タッチパネル等の微細配線型透明電極を製造した場合、粉落ちに起因した反射防止効果のムラや、配線間の絶縁不良を生じにくくすることができる。このため、銅箔の両面に当該微細凹凸構造層を設けることも容易になる。

[0014] また、本願発明において、当該微細凹凸構造層は、酸化第一銅及び酸化第

二銅を含むため、従来の黒色酸化銅被膜と比較すると、酸化第一銅を含有する比率に応じて、エッチング液等に対する耐酸溶解性を向上させることができる。従って、微細凹凸構造層側を透明樹脂基材側に張り合わせて、エッチング法により銅配線を形成する際に微細凹凸構造層が溶解して、透明樹脂基材と銅配線との密着性が低下するのを抑制することができる。

[0015] さらに、当該微細凹凸構造は最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部からなるため、凸状部間の最大ピッチは可視光の波長域よりも短くなる傾向にある。最大ピッチが可視光の波長域以下である場合、当該微細凹凸構造層に入射した可視光の表面反射率を極めて小さくすることができ、高い反射防止機能を有する層とすることができる。

[0016] 本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔において、銅箔の両面に当該微細凹凸構造層を設けた場合、両面が暗褐色～黒色の両面黒色銅箔とすることができる。これを利用すれば、銅箔の片面側に設けられた微細凹凸構造層により、透明樹脂基材との密着性を担保すると共に、銅箔の他面側に設けられた微細凹凸構造層により銅箔の他面側に入射した可視光の鏡面反射を抑制することができる。つまり、両面に微細凹凸構造層を備えた銅箔を用いて、上記微細配線型透明電極を製造すれば、透明樹脂基材との密着性が良好であり、且つ、透明樹脂基材側及びその反対側のいずれにも高い反射防止機能を有する層を備えた銅配線を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔（透明樹脂基材用電解銅箔）の電極面側と析出面側の表面を示す走査型電子顕微鏡観察像である。

[図2]本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔（透明樹脂基材用電解銅箔）の断面の走査型電子顕微鏡観察像である。

[図3]本願発明に係る微細銅配線付透明樹脂基材の第一の態様を説明するための図である。

[図4]本願発明に係る微細銅配線付透明樹脂基材の第一の態様を説明するための図である。

[図5]本願発明に係る微細銅配線付透明樹脂基材の第二の態様を説明するための図である。

[図6]本願発明に係る微細銅配線付透明樹脂基材の第二の態様を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔及び微細銅配線付透明樹脂基材について説明する。

[0019] 1. 透明樹脂基材用銅箔

まず、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔について説明する。本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔は、透明樹脂基材の表面に銅配線を形成するための透明樹脂基材用銅箔であって、銅箔の表面に、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を備えたことを特徴とする。

[0020] 当該透明樹脂基材用銅箔は、例えば、静電容量式のタッチパネルの微細配線型透明電極等を製造する際に用いることができる。透明樹脂基材に対して、微細凹凸構造側を張り合わせれば、ナノアンカー効果により、透明樹脂基材と銅箔とを良好に密着させることができる。すなわち、当該微細凹凸構造層は透明樹脂基材との密着層として機能させることができる。

[0021] また、当該微細凹凸構造層の表面は、その極微細な凹凸形状に起因して暗褐色～黒色を呈し、当該微細凹凸構造層に入射した可視光の表面反射率を極めて小さくすることができる。すなわち、当該微細凹凸構造層を光が入射する側に配置すれば、当該微細凹凸構造層を反射防止層として機能させることができる。従って、当該透明樹脂基材用銅箔を用いてタッチパネル等の微細配線型透明電極を製造する際に、タッチパネル等の最終製品態様において、当該微細配線型透明電極に対して光が入射する側に、微細凹凸構造層が配置されるようにして銅配線を形成すれば、銅配線形成後に黒化处理等による銅配線表面に対する反射防止処理を施す必要がなく、工程数を削減することが

できる。また、銅配線形成後に黒化処理を施した場合、黒化処理の過程で銅配線の表面がエッチングされて、配線幅が狭くなったり、銅配線自体が除去される恐れがある。しかしながら、最終製品態様において、当該微細凹凸構造層側を光が入射する側に配置して、銅配線を形成すれば、反射防止層を備えた $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下の線幅の極微細な銅配線を透明樹脂基材上に良好に形成することができる。以下、各要素毎に説明する。

[0022] (1) 透明樹脂基材

まず、透明樹脂基材について説明する。透明樹脂基材は、例えば、可視光の透過率が80%以上の透明な樹脂製の板状基材又はフィルム状基材であり、当該可視光の透過率は85%以上であることが好ましく、90%以上であることが好ましい。当該条件を満たす樹脂基材であれば、透明樹脂基材の材質は特に限定されるものではなく、当該透明樹脂基材用銅箔の用途に応じて、適宜適切なものを用いることができる。例えば、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔を用いて、タッチパネル等の微細配線型透明電極を製造する場合、可視光の透過率が80%以上のポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)基材、ポリエチレンナフタレート樹脂(PEN)基材、ポリイミド樹脂(PI)基材等を好適に用いることができる。

[0023] (2) 銅箔

本願発明において、銅箔についても特に限定されるものではなく、電解銅箔、圧延銅箔のいずれであってもよい。また、本願発明において、銅箔の厚さについても、特に限定されるものではない。しかしながら、当該透明樹脂基材上に、例えば、現在主流である $5\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ の銅配線を形成することを考慮すると、当該銅箔の厚みは $35\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。但し、銅箔の厚みが薄い方が、極微細な配線パターンを良好なエッチングファクタで形成することが容易になる。従って、より線幅の狭い配線パターンを良好なエッチングファクタで形成するには、銅箔の厚みは $18\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $12\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。厚みのより薄い銅箔を用いることにより、例えば、ボトム幅が $3\mu\text{m}$ の極微細な配線パタ

ーンの形成も可能になる。しかしながら、透明樹脂基材の表面に形成された銅配線の厚みが薄くなると、電気抵抗が大きくなるため大型のタッチパネル等に適用できなくなる。従って、電気抵抗を小さくするという観点から、銅箔の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0024] (3) 微細凹凸構造層

次に、微細凹凸構造層について説明する。本願発明において、微細凹凸構造層は上述したとおり、銅箔の表面に設けられた酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが 500 nm 以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層である。

[0025] 本願発明では、最大長さが 500 nm 以下の針状又は板状の凸状部により微細凹凸構造を形成することにより、当該微細凹凸構造層の表面に他の物体が接触したとしても、凸状部の長さが短いため、折れる等の損傷が生じにくい。つまり、当該微細凹凸構造層は、従来の黒色酸化銅皮膜と比較すると、表面の凸状部（若しくは針状結晶）の長さが短く、耐擦傷性が高いため、ハンドリングの際等にいわゆる粉落ちが生じず、表面の微細凹凸構造を維持することができ、周囲に酸化銅の微粉が飛散したり付着するのを防止することができる。従って、当該透明樹脂基材用銅箔を用いて、上記微細配線型透明電極等を製造した場合、粉落ちに起因する反射防止効果のムラを防止することができ、配線間の絶縁不良を生じにくくすることができる。

[0026] 次に、図1及び図2を参照しながら、当該微細凹凸構造についてより詳細に説明する。図1は、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔の一例として、電解銅箔の両面に微細凹凸構造層を備えた透明樹脂基材用銅箔の表面を示した走査型電子顕微鏡観察像であり、電極面側及び析出面側の微細凹凸構造層の表面をそれぞれ示している。より具体的には、図1は、電界放射タイプの走査型電子顕微鏡を用いて、 10000 倍及び 50000 倍の倍率で、平面的（走査型電子顕微鏡観察時の試料の傾斜角 45° ）に観察したときの微細凹

凸構造層の表面の一例を示したものである。また、図2は、図1に示す透明樹脂基材用銅箔の断面を示す走査型電子顕微鏡観察像である。図1及び図2に示すように、当該透明樹脂基材用銅箔の表面には、銅複合化合物からなる微細な針状又は板状の凸状部が無数に観察され、これらの凸状部が互いに隣接しながら密集することにより表面に極微細な凹凸構造を形成していることが確認できる。

[0027] ここで、上記凸状部とは、図1に示すように銅箔の表面形状に沿って、当該銅箔の表面から針状又は板状に延びた突出部分をいい、当該突出部分は銅複合化合物の単結晶又は複数の結晶の集合体により構成されている。そして、当該凸状部の最大長さとは、当該微細凹凸構造層の断面を電界放射タイプの走査型電子顕微鏡で観察したときに、この針状又は板状の凸状部の長さを測定したときの最大値を示したものである。具体的には、図2に示すように、当該透明樹脂基材の断面を上記走査型電子顕微鏡で観察したときに、その断面において銅箔の表面から針状又は板状に延びた凸状部が観察される。この凸状部の基端部から先端部までの長さの最大値をいう。本願発明において、当該凸状部の最大長さは400nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましい。凸状部の最大長さが短くなる程、当該微細凹凸構造の表面に他の物体がより大きな力で接触した場合にも、凸状部が損傷を受けにくくなり、当該微細凹凸構造の表面形状を維持することが容易になる。また、最大長さが短くなるほど表面がより微細な凹凸構造となり、その表面形状に起因して、当該微細凹凸構造層の密着層としての機能、反射防止層としての機能をより良好なものにすることができる。

[0028] また、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔において、走査型顕微鏡を用いて、傾斜角45°、50000倍以上の倍率で当該微細凹凸構造層の表面を平面的に観察したときに、互いに隣接する凸状部のうち、他の凸状部と分離観察可能な先端部分の長さが250nm以下であることが好ましい。ここで、「他の凸状部と分離観察可能な先端部分の長さ（以下、「先端部分の長さ」と略する場合があるものとする）」とは、以下に示す長さをいう。走査型

電子顕微鏡により微細凹凸構造層の表面を平面的に観察すると、図1を参照しながら説明したとおり、凸状部が互いに隣接しながら密集して設けられているため、凸状部の基端部、すなわち銅複合化合物からなる凸状部と銅箔との界面を観察することができない。そこで、上述のように微細凹凸構造層の表面を平面的に観察したときに、互いに密集しながら隣接する凸状部のうち、他の凸状部と分離して、一つの凸状部として独立に存在し得ると観察することが可能な部分を上記「他の凸状部と分離観察可能な先端部分」と称し、この先端部分の長さとは、当該凸状部の先端（すなわち先端部分の先端）から、他の凸状部と分離観察可能な最も基端側の位置までの長さをいうものとする。

[0029] 当該凸状部の先端部分の長さが250nm以下である場合、上記凸状部の最大長さは概ね500nm以下となり、上述した当該微細凹凸構造層の密着層としての機能、反射防止層としての機能を得ることができる。

[0030] さらに、当該凸状部の上記最大長さに対して、当該凸状部の上記先端部分の長さが1/2以下であることが好ましい。当該比率が1/2以下である場合、他の凸状部と分離しながら、当該微細凹凸構造によるナノアンカー効果を発揮させることができると共に、当該凸状部の基端部において隣接する凸状部同士が互いに接触しながら銅箔表面に密集するため、銅箔表面をこの微細凹凸構造により密に被覆することができる。

[0031] また、当該微細凹凸構造層の平均厚さは、400nm以下であることが好ましく、350nm以下であることがより好ましい。図2に示す微細凹凸構造層の平均厚さは250nmである。微細凹凸構造を形成する各凸状部の長さや突出方向は一定ではなく、各凸状部の突出方向は銅箔の厚さ方向に対して平行ではない。このため、上記凸状部の最大長さと、当該微細凹凸構造層の最大厚さとは一致せず、「当該微細凹凸構造層の最大厚さ $\leq$ 上記凸状部の最大長さ」の関係を有する。当該微細凹凸構造層の平均厚さが、400nm以下の場合、上記凸状部の最大長さは概ね500nm以下となる。微細凹凸構造層の平均厚みが100nm～400nmの範囲内であれば、当該透明樹

脂基材用銅箔を透明樹脂基材に張り合わせたときに、当該透明樹脂基材用銅箔と透明樹脂基材との良好な密着性を得ることができる。

[0032] 当該微細凹凸構造層において、各凸状部間のピッチを厳密に測定することは不能である。しかしながら、凸状部の最大長さが500nm以下であり、且つ、当該凸状部の基端部において隣接する凸状部同士が互いに接触しながら密集していることを考慮すると、これらの凸状部は可視光の波長域（780nm～380nm）よりも短いピッチで互いに隣接していると考えられる。最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部が可視光の波長域よりも短いピッチで配列されているため、当該微細凹凸構造層に入射した可視光は当該微細凹凸構造内で乱反射を繰り返して減衰する。このため、当該微細凹凸構造層の表面反射率は極めて小さくなる。その結果、微細凹凸構造層は、赤色又は赤褐色を呈する酸化第一銅を含むが、その表面は酸化第二銅を主成分とする黒色酸化被膜と同等以上の明度の低い暗褐色～黒色を呈する。なお、酸化第一銅と酸化第二銅の成分比については、後述する。

[0033] 当該微細凹凸構造層の表面のCIE-L*a*b*表色系におけるL*値（明度）が30以下となり、25以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましい。微細凹凸構造層の表面のL*値が30を超える場合、当該微細凹凸構造層を形成する上記凸状部の最大長さが500nmよりも長くなる可能性があり、本願発明に係る微細凹凸構造を有しない可能性が高い。このL*値の測定は、日本電色工業株式会社製 分光色差計 SE2000を用いて、明度の校正には測定装置に付属の白色板を用い、JIS Z8722：2000に準拠して行うことができる。そして、同一部位に関して3回の測定を行い、各測定値の平均値を、本願発明のL*値とすることができる。

[0034] また、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔において、X線光電子分光分析法（X-ray Photoelectron Spectroscopy；以下、「XPS」と称する。）により上記微細凹凸構造層の構成元素を分析したときに得られるCu(1)のピーク面積と、Cu(11)のピーク面

積との合計面積に対して、Cu (I) のピーク面積が占める割合（以下、占有面積率）が50%以上であることが好ましい。

[0035] ここで、XPSにより、上記微細凹凸構造層の構成元素を分析する方法を説明する。XPSにより微細凹凸構造層の構成元素を分析すると、Cu (I) 及びCu (II) の各ピークを分離して検出できる。但し、Cu (I) 及びCu (II) の各ピークを分離して検出した場合、大きなCu (I) ピークのショルダー部分に、Cu (0) ピークが重複して観測される場合がある。このようにCu (0) のピークが重複して観測された場合は、このショルダー部分を含めてCu (I) ピークとみなすものとする。すなわち、本願発明では、XPSを用いて微細凹凸構造層を形成する銅複合化合物の構成元素を分析し、Cu 2p 3/2の結合エネルギーに対応する932.4 eVに現れるCu (I)、及び934.3 eVに現れるCu (II) の光電子を検出して得られる各ピークを波形分離して、各成分のピーク面積からCu (I) ピークの占有面積率を特定する。但し、XPSの分析装置としてアルバック・ファイ株式会社製のQuantum 2000（ビーム条件：40W、2000 µm径）を用い、解析ソフトウェアとして「MultiPack ver. 6.1A」を用いて状態・半定量用ナロー測定を行うことができる。

[0036] ここで、Cu (I) ピークは、酸化第二銅 (Cu₂O) を構成する1価の銅に由来すると考えられる。そして、Cu (II) ピークは、酸化第一銅 (CuO) を構成する2価の銅に由来すると考えられる。更に、Cu (0) ピークは、金属銅を構成する0価の銅に由来すると考えられる。従って、Cu (I) ピークの占有面積率が50%未満の場合には、当該微細凹凸構造層を構成する銅複合化合物における酸化第一銅が占める割合が酸化第二銅が占める割合よりも小さいと考えられる。ここで、酸化第一銅は、酸化第二銅と比較すると、エッチング液等の酸に対する溶解性が高い。従って、Cu (I) ピークの占有面積率が50%未満の場合には、その透明樹脂基材用銅箔の微細凹凸構造層側を透明樹脂基材に張り合わせ、エッチング法により銅配線を形成した場合、エッチング液に微細凹凸構造層が溶解し易くなり、銅配線と透

明樹脂基材との間の密着性が低下する場合がある。当該観点から、XPSにより当該微細凹凸構造層を形成する銅複合化合物の構成元素を分析したときの、上記Cu(1)ピークの占有面積率が70%以上であることが好ましく、80%以上であることが更に好ましく、90%以上であることが特に好ましい。Cu(1)ピークの占有面積率が増加する程、酸化第一銅よりもエッチング液等に対する対酸溶解性の高い酸化第二銅の成分比が高くなる。従って、当該微細凹凸構造層のエッチング液等に対する耐酸溶解性が向上し、銅配線形成時におけるエッチング液の差し込みを低減することが可能になり、透明樹脂基材と密着性の良好な銅配線を形成することができる。一方、Cu(1)ピークの占有面積率の上限値は特に限定されるものではないが、99%以下とする。Cu(1)ピークの占有面積率が低くなるほど、透明樹脂基材に対して当該透明樹脂基材用銅箔の微細凹凸構造層側を張り合わせたときの両者の密着性が向上する傾向にある。このため、両者の良好な密着性を得るため、Cu(1)ピークの占有面積率は98%以下が好ましく、95%以下がより好ましい。なお、Cu(1)ピークの占有面積率は、 $Cu(1) / \{ Cu(1) + Cu(11) \} \times 100 (\%)$ の計算式で算出するものとする。

[0037] また、本願発明において、当該微細凹凸構造の表面にクリプトンを吸着させて測定したときの比表面積（以下、単に「比表面積」と称する。）が、 $0.035 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。このように測定した比表面積が、 $0.035 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、当該微細凹凸構造層の前記平均厚さが200nm以上になり、当該微細凹凸構造層を介して透明樹脂基材に銅箔（当該透明樹脂基材用銅箔）を張り合わせたときに、良好な密着性を確保することができる。比表面積の上限値は特に限定されるものではないが、当該微細凹凸構造は、最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部が密集して形成されたものであり、当該凹凸形状を満足する上で上記比表面積の上限値は計算上 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度となり、実際には $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度が上限値となる。なお、当該比表面積は、マイクロメリティクス社製 比表面積・細孔

分布測定装置 3 Flexを用いて、試料に300℃×2時間の加熱を前処理として行い、吸着温度に液体窒素温度、吸着ガスにクリプトン（Kr）を用いることにより、上記測定を行うことができる。

[0038] （４）透明樹脂基材用銅箔の製造方法

上述した透明樹脂基材用銅箔は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、銅箔の表面に対して酸化処理を施し、銅箔表面に酸化第二銅を主成分とする銅複合化合物からなる針状又は板状の凸状部による微細凹凸構造を形成する。ここで、酸化処理は、例えば、後述する処理溶液と銅箔とを接触させる湿式法により行うことができる。次に、当該微細凹凸構造を成す酸化第二銅の一部を酸化第一銅に還元する還元処理を施し、これにより銅箔の表面に、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を形成することができる。

[0039] ここで、銅箔の表面に酸化処理を施す際に用いる処理溶液として、例えば、銅表面を酸化すると共に、酸化第一銅を浸食しにくいアルカリ性の溶液（以下、アルカリ溶液）を用いることができる。但し、銅箔の表面をこのアルカリ溶液により酸化した場合、表面で生成した酸化第二銅の針状結晶が500nmを超えて長く成長し、上記微細凹凸構造層を形成することが困難になる。つまり、本願発明にいう微細凹凸構造層を形成するには、酸化第二銅の針状結晶が成長しすぎないように制御する必要がある。そこで、当該処理溶液としては、銅箔表面における酸化を抑制可能な酸化抑制剤を含むアルカリ溶液を用いることが好ましい。

[0040] 上記酸化抑制剤として、例えば、アミノ系シランカップリング剤を挙げることができる。アミノ系シランカップリング剤を含むアルカリ溶液を用いて、銅箔表面の酸化処理を施せば、当該アルカリ溶液中のアミノ系シランカップリング剤が銅箔の表面に吸着し、アルカリ溶液による銅箔表面の酸化を抑制することができる。その結果、酸化第二銅の針状結晶の成長を抑制することができ、nmオーダーの極めて微細な凹凸構造を有する上記微細凹凸構造

層を形成することができる。

[0041] 上記アミノ系シランカップリング剤として、具体的には、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、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-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等を用いることができる。これらはいずれもアルカリ性溶液に溶解し、アルカリ性溶液中に安定に保持されると共に、上述した銅箔表面の酸化を抑制する効果を発揮する。

[0042] 以上のように、アミノ系シランカップリング剤を含むアルカリ溶液により、銅箔の表面に酸化処理を施すことにより形成された微細凹凸構造は、その後、還元処理を施してもその形状がほぼ維持される。その結果、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成されたnmオーダーの微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を得ることができる。なお、還元処理において、還元剤濃度、溶液pH、溶液温度等を調整することにより、上述した当該微細凹凸構造層を形成する銅複合化合物の構成元素を分析したときに得られるCu(I)のピーク面積と、Cu(II)のピーク面積との合計面積に対して、Cu(I)のピークの占有面積率を適宜調整できる。また、アミノ系シランカップリング剤を含むアルカリ溶液により、銅箔の表面に酸化処理を施した場合、XPSによる微細凹凸構造層の構成元素分析を行うと、COO-基の痕跡が確認される。従って、微細凹凸構造層は、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、且つ、極微量の金属銅の他、極微量の炭酸銅を含む蓋然性が高い。

[0043] 上述したように酸化処理及び還元処理は、各処理溶液を用いた湿式法により行うことができるため、処理溶液中に銅箔を浸漬する等の方法により銅箔の両面に上記微細凹凸構造層を簡易に形成することができる。

[0044] 2. 微細配線付透明樹脂基材

次に、本願発明に係る微細配線付透明樹脂基材の実施の形態を説明する。

本願発明に係る微細配線付透明樹脂基材は、透明樹脂基材の表面に、線幅が $10\ \mu\text{m}$ 以下の銅配線が設けられており、当該銅配線は、銅箔層と、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが $500\ \text{nm}$ 以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層とを備えたことを特徴とする。当該微細配線付透明樹脂基材は、静電容量式のタッチパネル等の微細配線型透明電極の製造材料として好適に用いることができる。当該微細配線付透明樹脂基材には、種々の態様が考えられるが、ここでは、主に、図 3 (B) に示す第一の態様、図 5 (B) に示す第二の態様について説明する。

[0045] (1) 第一の態様

まず、図 3 及び図 4 を参照しながら第一の態様の微細配線付透明樹脂基材 10 について説明する。第一の態様の微細配線付透明樹脂基材 10 は、透明樹脂基材 11 の片面に、銅箔 12 a の片面に微細凹凸構造層 12 b を備えた透明樹脂基材用銅箔 12 を張り合わせた後（図 3 (A) 参照）、エッチング法により配線パターンを形成することにより得られたもので、図 3 (B) に示すように、透明樹脂基材 11 の片面 11 a に線幅が $10\ \mu\text{m}$ 以下の銅配線 13 が複数設けられている。図 3 (B) に示す例では、銅配線 13 は、銅箔層 12 a の片面に設けられた微細凹凸構造層 12 b を介して透明樹脂基材 11 に密着している。これらの透明樹脂基材 11 及び微細凹凸構造層 12 b は、上述した透明樹脂基材用銅箔において説明した透明樹脂基材及び微細凹凸構造層と同様の構成等を有し、銅箔層 12 a は上述した銅箔と同様の構成等を有する。従って、第一の態様において、これらに関して、上記と重複する内容の説明を省略するが、これらは上記と同様の構成等を有する以上、上記と同様の機能及び効果を発現するのは勿論である。

[0046] 第一の態様では、銅配線 13 が備える微細凹凸構造層 12 b は、透明樹脂基材 11 と銅箔層 12 a とを密着させるための密着層として機能する。微細凹凸構造層 12 b は透明樹脂基材 11 に張り合わされる際に、透明樹脂基材 11 を構成する樹脂材料が熱により熔融硬化する過程で、その針状又は板状

の凸状部が透明樹脂基材 1 1 の内部に埋まり込んだ状態となり、透明樹脂基材 1 1 と銅箔層 1 2 a とはこの微細凹凸構造層 1 2 b により良好な密着性を有する。

[0047] また、透明樹脂基材 1 1 の他面 1 1 b 側から可視光が入射すると、透明樹脂基材 1 1 を透過した可視光は透明樹脂基材 1 1 の片面 1 1 a 側に設けられた銅配線 1 3 の微細凹凸構造層 1 2 b に入射する。この場合、微細凹凸構造層 1 2 b は上述したとおり反射防止層としても機能するため、この入射光の反射を抑制する。例えば、透明樹脂基材 1 1 の片面 1 1 a に、片面 1 1 a の露出部分及び銅配線 1 3 を被覆するように、透明光学粘着フィルム層（以下、OCA 層）1 4 を設けて一組の電極材 1 5 とする（図 3（C）参照）。これを二組用意し、図 4（D）に示すように、一方の電極部材 1 5 のOCA 層 1 4 の表面に他の電極部材 1 5 の透明樹脂基材 1 1 の他面 1 1 b 側が密着するようにこれらを積層することにより、タッチパネル等の微細配線型透明電極を得ることができる。そして、銅配線 1 3 の微細凹凸構造層 1 2 b が設けられた側をユーザーからの視認側とし、一方の電極部材 1 5 の透明樹脂基材 1 1 の他面 1 1 b 側の面にカバーガラス 1 6 を設け、他方の電極部材 1 5 のOCA 層 1 4 の表面に更に別の透明樹脂基材 1 7 を積層することにより、静電容量式のタッチパネルとすることができる。

[0048] 上記第一の態様によれば、銅配線 1 3 において、ユーザーからの視認側に微細凹凸構造層 1 2 b が設けられているため、銅配線 1 3 に入射する光の反射を防止することができ、ディスプレイに表示される画像のコントラストの低下等を防止して、画質の低下を防ぐことができる。さらに、ユーザーからの視認側に微細凹凸構造層 1 2 b が設けられているため、配線パターン形成後に改めて黒化処理を施す必要がない。このため、線幅 10 μm 以下、好ましくは線幅 6 μm 以下の極微細な銅配線についても良好に形成することができる。

[0049] また、当該微細配線付透明樹脂基材 1 0 を用いて、図 4（E）に示すタッチパネルを製造した場合、微細凹凸構造層 1 2 b により透明樹脂基材 1 1 と

銅配線 1 3 とを良好に密着させることができる。ここで、ユーザーがタッチパネルを押下した場合、透明樹脂基材 1 1 が撓み、透明樹脂基材 1 1 と銅配線 1 3 との間に応力が負荷される。タッチパネルの操作が繰り返し行われると、透明樹脂基材 1 1 と銅配線 1 3 との間にも応力が繰り返し負荷される。しかしながら、第一の態様では、上述のとおり、微細凹凸構造層 1 2 b を介して透明樹脂基材 1 1 と銅配線 1 3 とを密着させているため、両者の間に応力が繰り返し負荷されても銅配線 1 3 が透明樹脂基材 1 1 から剥離するのを防止することができる。

[0050] ここで、上述した第一の態様の微細配線付透明樹脂基材 1 0 は、銅箔層 1 2 a の片面にのみ微細凹凸構造層 1 2 b が設けられているが、第一の態様において銅箔層 1 2 a の両面に微細凹凸構造層 1 2 b を設けてもよい。この場合、その後、図 3 (A) において、銅箔 1 2 a の両面に微細凹凸構造層 1 2 b を備えた透明樹脂基材用銅箔を透明樹脂基材 1 1 に張り合わせて、図 3 (A) と同様の積層体を得た後、図 3 (B) と同様にエッチング法により配線パターンを形成すれば、銅箔層 1 2 a の両面に微細凹凸構造層 1 2 b を備えた銅配線 1 3 を得ることができる。銅箔層 1 2 a の両面に微細凹凸構造層 1 2 b を設ければ、銅配線 1 3 と透明樹脂基材 1 1 との間だけではなく、銅配線 1 3 と O C A 層 1 4 との間を微細凹凸構造層 1 2 b を介して良好に密着させることができる。従って、タッチパネルが繰り返し操作された場合にも、銅配線 1 3 と透明樹脂基材 1 1 との密着性を維持すると共に、銅配線 1 3 と O C A 層 1 4 との密着性を維持することができる。

[0051] また、第一の態様の当該微細銅配線付透明樹脂基材 1 0 では、エッチング法により銅配線 1 3 が形成されるため、銅配線 1 3 の側面では銅箔層が露出している。従って、当該微細配線付透明樹脂基材 1 0 を用いて、タッチパネル等の微細配線型透明電極を製造した場合、ユーザーの視認方向によっては、この銅箔層 1 2 a の側面に入射した可視光の反射光により、コントラストが低下する場合がある。従って、銅箔層 1 2 a の厚みは、銅箔層 1 2 a の側面における入射光の鏡面反射を抑制するという観点からも、当該銅箔層 1 2

aの厚みは薄い方が好ましく、 $12\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。銅箔層12aの厚みは、上述した銅箔の厚みと同様であり、銅箔層12aの厚みが薄い方が良好なエッチングファクタで銅配線13を形成する上でも好ましい。

[0052] (2) 第二の態様

次に、図5及び図6を参照しながら第二の態様の微細配線付透明樹脂基材20について説明する。第二の態様の微細配線付透明樹脂基材20は、図5(A)に示すように、透明樹脂基材21の両面に、銅箔22aの両面に微細凹凸構造層22bを備えた透明樹脂基材用銅箔22を張り合わせた後、エッチング法により透明樹脂基材21の両面に配線パターンを形成することにより得られたもので、図5(B)に示すように、透明樹脂基材21の両面に、それぞれ線幅が $10\mu\text{m}$ 以下の銅配線22が複数設けられている。ここで、透明樹脂基材21、銅配線23、銅箔層22a、微細凹凸構造層22b及び透明樹脂基材用銅箔22は、それぞれ上述した透明樹脂基材用銅箔又は第一の態様の微細配線付透明樹脂基材10において説明した透明樹脂基材11、銅配線13、銅箔層12a、微細凹凸構造層12b及び透明樹脂基材用銅箔12と同様の構成を有するため、上記と重複する内容の説明を省略する。しかしながら、これらは上記と同様の構成を有する以上、同様の機能及び効果を発現するのは勿論である。

[0053] 第二の態様の微細配線付透明樹脂基材20では、透明樹脂基材21の両面に銅配線23が設けられているため、この状態で微細配線型透明電極とすることができる。次に、この両面にそれぞれ第一の態様と同様にOCA層24を設け(図5(C)参照)、このOCA層24が設けられた積層体25において、ユーザーからの視認側となる側のOCA層24の表面にカバーガラス26を設け、他面側のOCA層24の表面に更に別の透明樹脂基材27を積層することにより、静電容量式のタッチパネルとすることができる。

[0054] この第二の態様では、透明樹脂基材21の両面に銅配線23を設けることにより、微細配線型透明電極としたときに、第一の態様の微細配線型透明電

極とは異なり、透明樹脂基材 2 1 の層を一層削減することができる。このため、第二の態様の微細配線型透明電極における可視光の透過率を第一の態様の微細配線型透明電極よりも高くすることができる。また、第二の態様の微細配線型電極は、第一の態様の微細配線型電極と比較すると、透明樹脂基材 2 1 の積層数が少なくなるため、工程及びコストを低減することができる。

[0055] また、第二の態様においては、透明樹脂基材 2 1 の両面に、両面に微細凹凸構造層 2 2 b 2 を備えた銅配線 2 3 を設けている。このため、当該微細配線型樹脂基材 2 0 を用いれば、いずれの面をユーザーからの視認側としても、銅配線 2 3 に入射する光の反射を防止することができる。また、いずれの面をユーザーからの視認側としても、銅配線 2 3 のユーザーからの視認側には微細凹凸構造層 2 2 b が設けられているため、配線パターン形成後に黒化処理を施す必要がない。

[0056] 但し、銅配線 2 3 に対する入射光の反射を防止するという観点からは、透明樹脂基材 2 1 のユーザーからの視認側とは反対側の面に設ける銅配線 2 3 については、透明樹脂基材 2 1 との張り合わせ面にのみ微細凹凸構造層 2 2 b を備えた銅配線 2 3 とすれば足りる。しかしながら、第一の態様において述べたとおり、ユーザーからの視認側とは反対側の面に設ける銅配線 2 3 についても、その両面に微細凹凸構造層 2 2 b を設けることにより、透明樹脂基材 2 1 とだけではなく、OCA 層 2 4 とともに密着性の良好な銅配線とすることができる。

[0057] 以下、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔の実施例について説明するが、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔は以下の実施例に限定されるものではなく、本願発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能であるのは勿論である。

実施例

[0058] 実施例では、以下に記載した組成の銅電解液を用い、陽極に D S A、陰極（表面を 2 0 0 0 番の研磨紙で研磨したチタン板電極）を用い、液温 5 0 °C、電流密度 6 0 A / d m ² の条件で電解して、1 8 μ m 厚さの電解銅箔を得た。

。そして、以下の手順で、電解銅箔の両面に微細凹凸構造層を形成し、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔とした。

[0059] 〔銅電解液組成〕

銅濃度	: 80 g/L
フリー硫酸濃度	: 140 g/L
ビス（３－スルホプロピル）ジスルフィド濃度	: 5 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	: 30 mg/L
塩素濃度	: 25 mg/L

[0060] 予備処理： 当該電解銅箔を、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して、アルカリ脱脂処理を行い、水洗を行った。そして、このアルカリ脱脂処理の終了した電解銅箔を、過酸化水素濃度が1質量%、硫酸濃度が5質量%の硫酸系溶液に5分間浸漬した後、水洗を行った。

[0061] 酸化処理： 上記予備処理の終了した電解銅箔を、液温70℃、pH=12、亜塩素酸濃度が150 g/L、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濃度が10 g/Lを含む水酸化ナトリウム溶液に、所定の酸化処理時間（1分間、2分間、4分間、10分間）浸漬して、電解銅箔の両面に酸化処理を施して、酸化処理時間の異なる4種類の試料を得た。

[0062] 還元処理： 酸化処理の終了した各試料について、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを用いてpH=12に調整したジメチルアミンボラン濃度が20 g/Lの水溶液（室温）中に1分間浸漬して還元処理を行い、水洗し、乾燥して、電解銅箔の両面に、銅複合化合物からなる最大長さが500 nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を形成した。この微細凹凸構造を形成する凸状部の先端部分の長さを当該凸状部の最大長さと共に表1に示す。なお、当該凸状部の最大長さ及び先端部分の長さは、上述したとおりである。

[0063] 当該実施例で得られた透明樹脂基材用銅箔の微細凹凸構造層の表面をXPSを用いて状態分析をすると、「Cu (I)」、「Cu (II)」及び「-

「 COO 基」の存在が確認された。更に、この実施例で得られた透明樹脂基材用銅箔の Cu(I) ピークの占有面積率、比表面積及び明度(L^* 値)を以下の表1に示す。

比較例

[0064] 比較例では、実施例と同じ電解銅箔を用い、実施例と同様に予備処理を行った後、以下の条件で電解銅箔の両面に黒化処理を施し、これを比較例の透明樹脂基材用銅箔とした。

[0065] 黒化処理： ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製の酸化処理液である「PRO BOND 80A OXIDE SOLUTION」10vol%、「PRO BOND 80B OXIDE SOLUTION」20vol%含有する液温85℃の水溶液に上記予備処理の終了した電解銅箔を5分間浸漬し、黒化処理を施した。当該黒化処理により銅箔表面に形成された凸状部(針状結晶)の最大長さ及び先端部分の長さを表1に示す。

[0066] 当該比較例で得られた透明樹脂基材用銅箔の黒化処理層の表面をXPSを用いて状態分析をした。当該黒化処理層では「 Cu(I) 」、「 Cu(II) 」の存在は確認されたが、「 COO 基」の存在は確認されなかった。更に、この比較例で得られた透明樹脂基材用銅箔の Cu(I) ピークの占有面積率、比表面積及び明度(L^* 値)を表1に示す。

[0067] [表1]

	酸化処理時間 (分)	最大長さ	先端部分の長さ	Cu(I) ピークの占有面積率(%)	比表面積 (m^2/g)	明度 L^*
実施例1	1	500nm以下	100nm	97	0.04	18
	2			94	0.05	19
	4			95	0.06	19
	10			92	0.12	20
比較例	—	650nm	500nm	15	0.15	15

産業上の利用可能性

[0068] 本願発明によれば、透明樹脂基材用銅箔は、銅箔の表面に酸化第一銅及び

酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を備えている。すなわち、当該微細凹凸構造は、最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成されており、銅箔の表面から長く突出する針状又は板状の凸状部が存在しない。このため、当該微細凹凸構造層の表面に他の物体が接触したとしても、これらの針状又は板状の凸状部は短いため、折れにくく、耐擦傷性が高い。従って、当該透明樹脂基材用銅箔は、ハンドリングの際等にいわゆる粉落ちが生じにくく、表面の微細凹凸構造を維持することができ、周囲に酸化銅の微粉が飛散したり、付着するのを防止することができる。従って、当該透明樹脂基材用銅箔を用いて、タッチパネル等の微細配線型透明電極を製造した場合、粉落ちに起因した反射防止効果のムラや、配線間の絶縁不良を生じにくくすることができる。このため、銅箔の両面に当該微細凹凸構造層を設けることも容易になる。

[0069] また、本願発明において、当該微細凹凸構造層は、酸化第一銅及び酸化第二銅を含むため、従来の黒色酸化銅被膜と比較すると、酸化第一銅を含有する比率に応じて、エッチング液等に対する耐酸溶解性を向上することができる。従って、微細凹凸構造層側を透明樹脂基材側に張り合わせて、エッチング法により銅配線を形成する際に微細凹凸構造層が溶解して、透明樹脂基材と銅配線との密着性が低下するのを抑制することができる。

[0070] さらに、当該微細凹凸構造は最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部からなるため、凸状部間の最大ピッチは可視光の波長域よりも短くなる傾向にある。最大ピッチが可視光の波長域以下である場合、当該微細凹凸構造層に入射した可視光の表面反射率を極めて小さくすることができ、高い反射防止機能を有する層とすることができる。

[0071] さらに、本願発明に係る透明樹脂基材用銅箔において、銅箔の両面に当該微細凹凸構造層を設けた場合、両面が暗褐色～黒色の両面黒色銅箔とすることができる。これを利用すれば、銅箔の片面側に設けられた微細凹凸構造層により、透明樹脂基材との密着性を担保すると共に、銅箔の他面側に設けら

れた微細凹凸構造層により銅箔の他面側に入射した可視光の鏡面反射を抑制することができる。つまり、両面に微細凹凸構造層を備えた銅箔を用いて、上記微細配線型透明電極を製造すれば、透明樹脂基材との密着性が良好であり、且つ、透明樹脂基材側及びその反対側のいずれにも高い反射防止機能を有する層を備えた銅配線を形成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 透明樹脂基材の表面に銅配線を形成するための透明樹脂基材用銅箔であって、
- 銅箔の表面に、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層を備えたこと、
- を特徴とする透明樹脂基材用銅箔。
- [請求項2] X線光電子分光分析法により前記微細凹凸構造層の構成元素を分析したときに得られるCu(1)のピーク面積と、Cu(11)のピーク面積との合計面積に対して、Cu(1)のピーク面積が占める割合が50%以上である請求項1に記載の透明樹脂基材用銅箔。
- [請求項3] 前記微細凹凸構造層の表面のCIE-L*a*b*表色系におけるL*値が30以下である請求項1又は請求項2に記載の透明樹脂基材用銅箔。
- [請求項4] 走査型電子顕微鏡を用いて、傾斜角45°、50000倍以上の倍率で前記微細凹凸構造層の表面を観察したときに、互いに隣接する凸状部のうち、他の凸状部と分離観察可能な先端部分の長さが250nm以下である請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の透明樹脂基材用銅箔。
- [請求項5] 前記凸状部の前記最大長さに対して、前記凸状部の前記先端部分の長さが1/2以下である請求項4に記載の透明樹脂基材用銅箔。
- [請求項6] 前記銅箔の両面に前記微細凹凸構造層を備える請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の透明樹脂基材用銅箔。
- [請求項7] 透明樹脂基材の表面に、線幅が10μm以下の銅配線が設けられた微細銅配線付透明樹脂基材であって、
- 当該銅配線は、銅箔層と、酸化第一銅及び酸化第二銅を含み、これら銅複合化合物からなる最大長さが500nm以下の針状又は板状の凸状部により形成された微細凹凸構造を有する微細凹凸構造層とを備

えたこと、

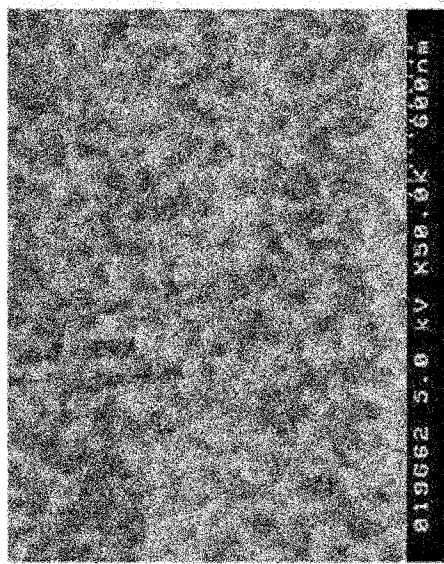
を特徴とする微細銅配線付透明樹脂基材。

[請求項8] 前記銅配線は、前記微細凹凸構造層を介して透明樹脂基材の表面に密着されている請求項7に記載の微細銅配線付透明樹脂基材。

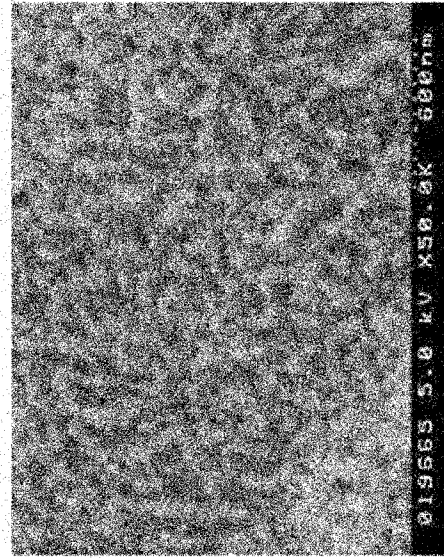
[請求項9] 前記微細凹凸構造層が、前記銅箔層の前記透明樹脂基材との密着面とは反対側の面に設けられている請求項7又は請求項8に記載の微細銅配線付透明樹脂基材。

[請求項10] 前記銅配線の側面において、前記銅箔層の断面が露出している請求項7～請求項9のいずれか一項に記載の微細銅配線付樹脂基材。

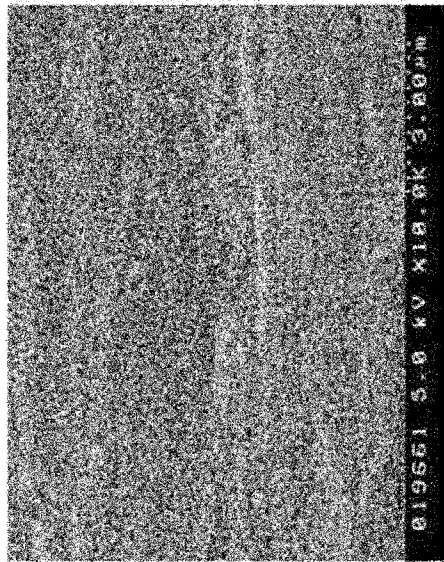
[図1]



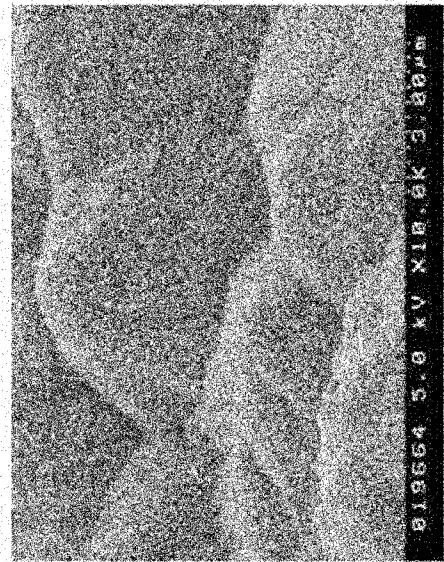
50000倍



50000倍



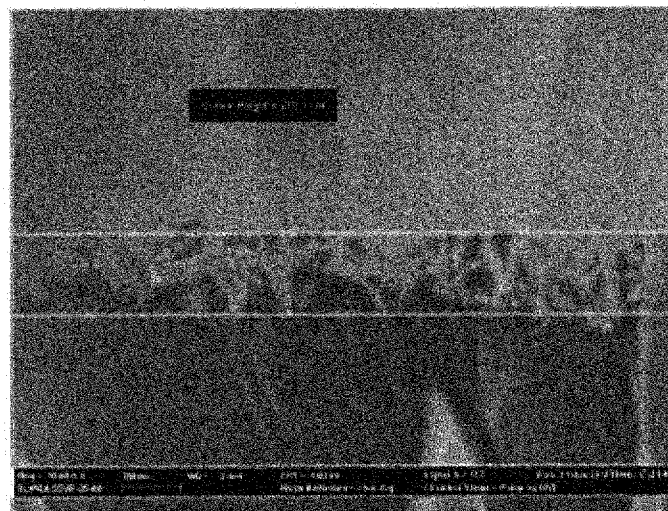
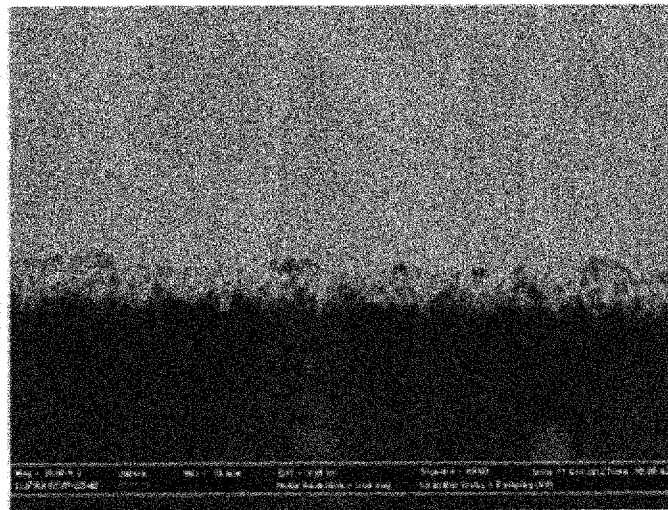
10000倍



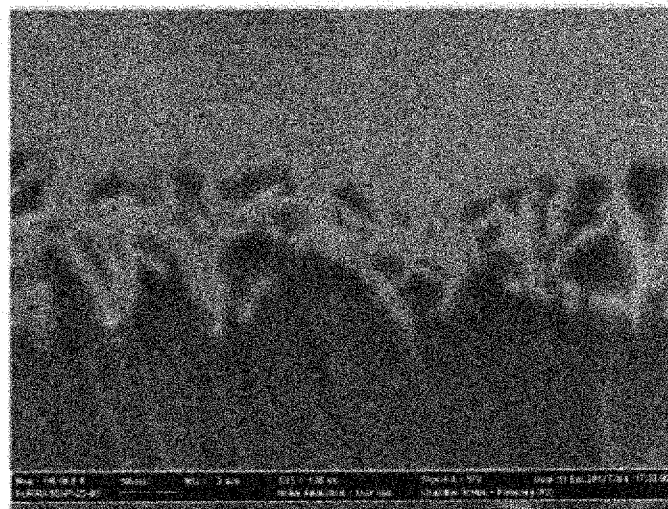
10000倍

電解銅箔の
電極面電解銅箔の
析出面

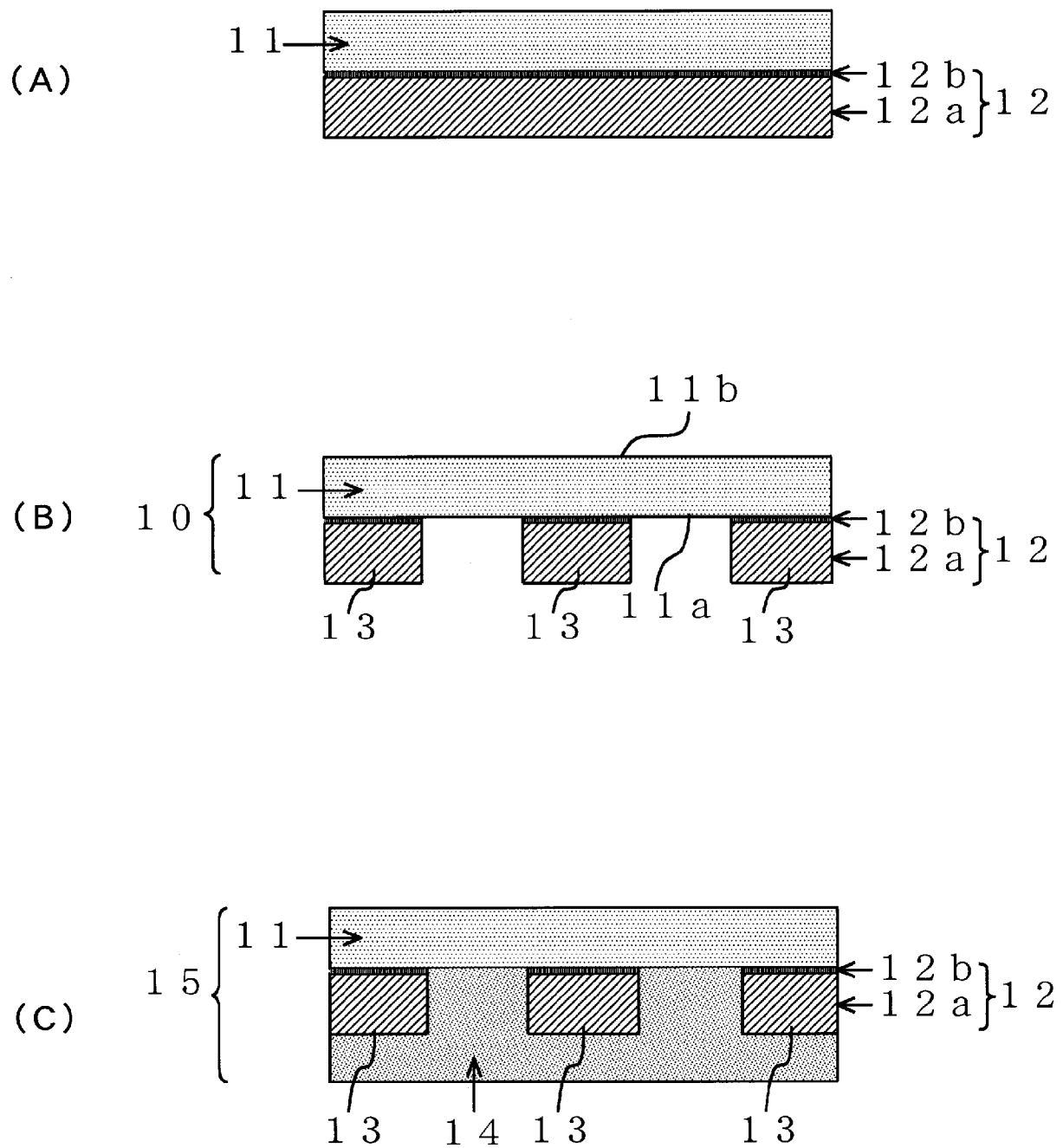
[図2]



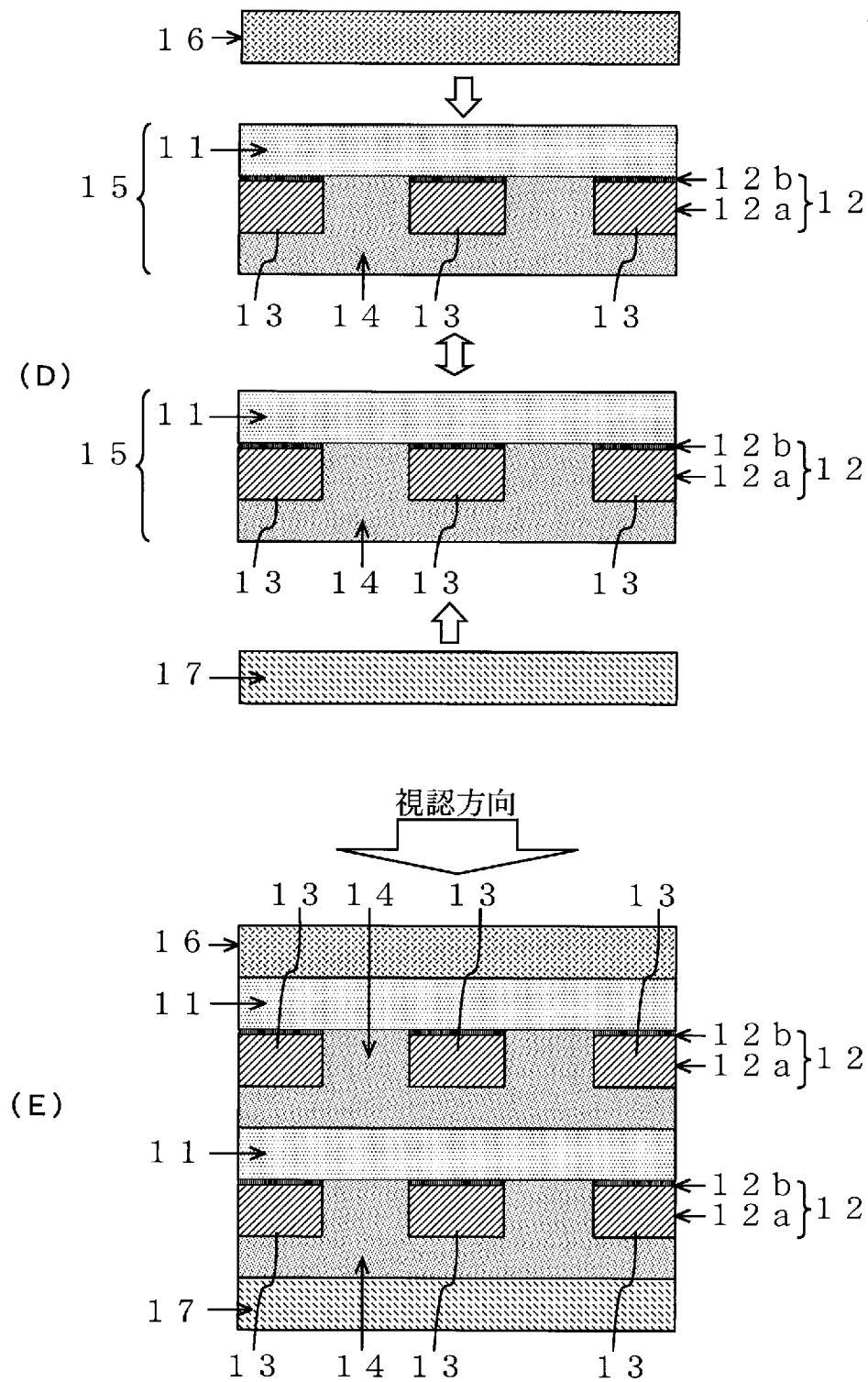
250nm



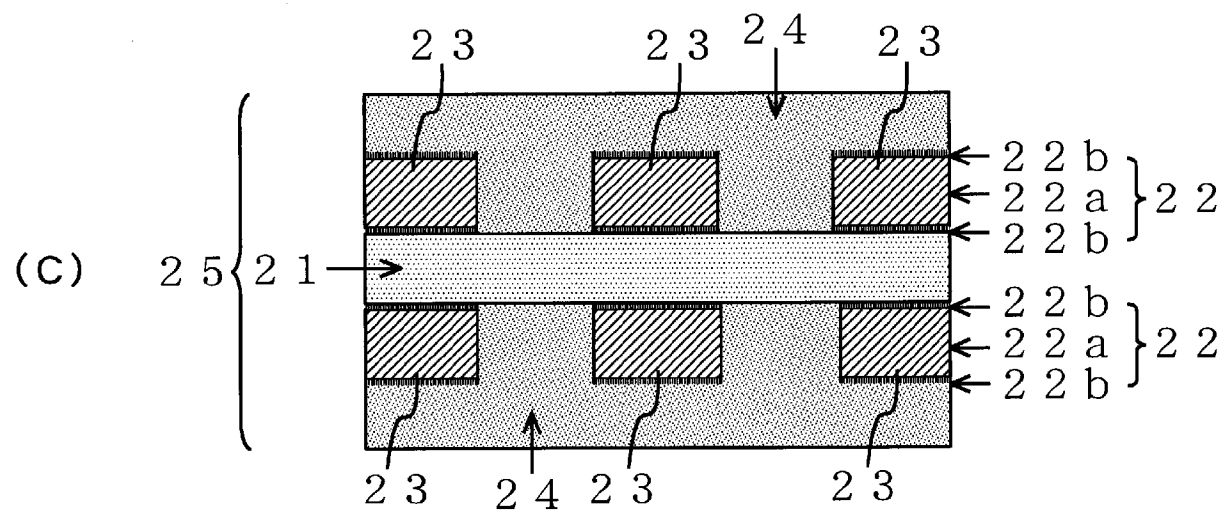
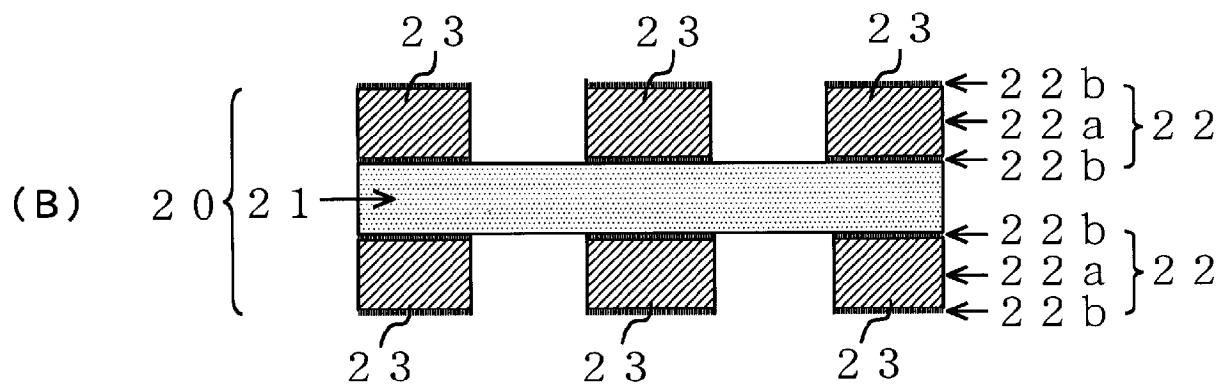
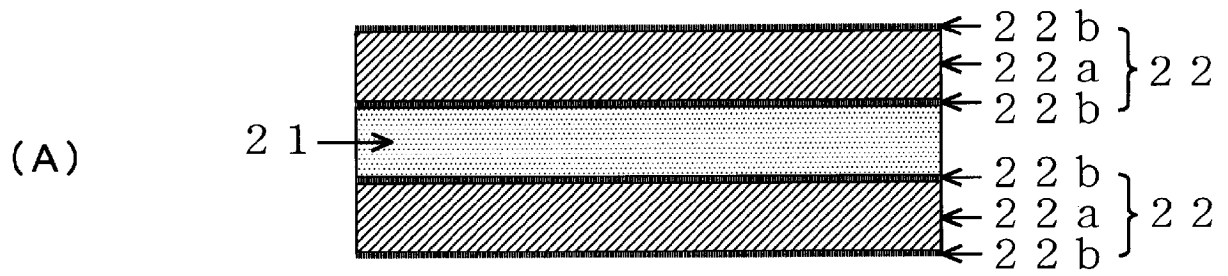
[図3]



[図4]



[図5]



(E)

Diagram (E) shows a cross-sectional view of a substrate with a grid of openings. The substrate consists of several layers: a top layer (26), a middle layer (21), and a bottom layer (27). The middle layer (21) contains a grid of openings (22). The openings are defined by a grid of walls (23) and are filled with a material (24). The walls (23) are composed of two sub-layers: 22a and 22b. The openings (22) are also composed of two sub-layers: 22a and 22b. The top layer (26) and bottom layer (27) are composed of a material (23). A large arrow labeled "視認方向" (Viewing Direction) points downwards from the top of the diagram.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C26/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C26/00, B32B15/08, B32B15/20, H01B5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 56-153797 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 November 1981 (27.11.1981), claims; page 1, lower right column, lines 15 to 19; page 2, lower right column, lines 4 to 9 (Family: none)	1-4, 6-10 5
Y A	JP 2008-248269 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraphs [0002], [0018], [0019], [0185], [0187] (Family: none)	1-4, 6-10 5
Y A	JP 2006-021455 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 January 2006 (26.01.2006), paragraphs [0001] to [0010] & US 2005/0048297 A1 & KR 10-2005-0022377 A & CN 1592540 A	1-4, 6-10 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 August 2015 (11.08.15)Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y <u>A</u>	WO 2013/176133 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), paragraphs [0001] to [0004] & TW 201406227 A	1-4, 6-10 <u>5</u>
Y <u>A</u>	JP 2011-174132 A (Hitachi Cable, Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), paragraphs [0001] to [0006], [0025], [0038] (Family: none)	6-10 <u>1-5</u>

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C26/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C26/00, B32B15/08, B32B15/20, H01B5/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y A	JP 56-153797 A（日立化成工業株式会社）1981. 11. 27, 特許請求の範囲、第 1 頁右下欄第 15-19 行、第 2 頁右下欄第 4-9 行 （ファミリーなし）	1-4, 6-10 <u>5</u>	
Y A	JP 2008-248269 A（日立化成工業株式会社）2008. 10. 16, 【0002】、【0018】、【0019】、【0185】、【0187】（ファミリーなし）	1-4, 6-10 <u>5</u>	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 1 . 0 8 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 1 8 . 0 8 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 栗野 正明 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5	4 E 5 3 7 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y <u>A</u>	JP 2006-021455 A (三井化学株式会社) 2006. 01. 26, 【0001】 - 【0010】 & US 2005/0048297 A1 & KR 10-2005-0022377 A & CN 1592540 A	1-4, 6-10 <u>5</u>
Y <u>A</u>	WO 2013/176133 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2013. 11. 28, [0001] - [0004] & TW 201406227 A	1-4, 6-10 <u>5</u>
Y <u>A</u>	JP 2011-174132 A (日立電線株式会社) 2011. 09. 08, 【0001】 - 【0006】、【0025】、【0038】 (ファミリーなし)	6-10 <u>1-5</u>