

(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  
2013 年 5 月 10 日(10.05.2013)



(10) 国際公開番号  
**WO 2013/065713 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C25D 7/06* (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/078115
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 31 日(31.10.2012)
- (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 2011-240974 2011 年 11 月 2 日(02.11.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 新井 英太 (ARAI Hideta) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町 3 丁目 3 番 1 号 J X 日鉱日石金属株式会社 日立事業所 銅箔製造部内 Ibaraki (JP). 三木 敦史 (MIKI Atsushi) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町 3 丁目 3 番 1 号 J X 日鉱日石金属株式会社 日立事業所 銅箔製造部内 Ibaraki (JP).

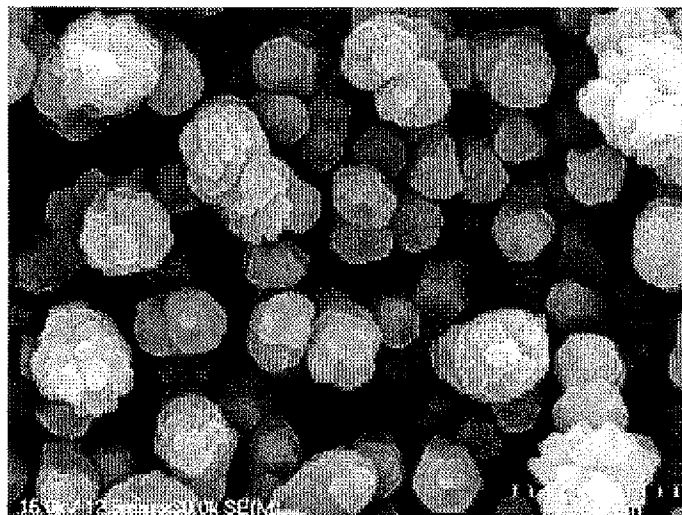
- (74) 代理人: 小越 勇, 外 (OGOSHI Isamu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2 丁目 9 番 1 4 号 発明会館 5 階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COPPER FOIL FOR PRINTING CIRCUIT

(54) 発明の名称: 印刷回路用銅箔



(57) Abstract: Provided is a copper foil for a printing circuit in which after a first particle layer of copper is formed on the surface of a copper foil, a second particle layer of a ternary alloy comprising copper, cobalt and nickel is formed on top of the first particle layer. The copper foil for a printing circuit is characterized by the ratio of the three-dimensional surface area with respect to the two-dimensional surface area for a given region of a roughened face being at least 2.0 and no more than 2.2 according to laser microscope. The copper foil for a printing circuit as described in claim 1 is characterized by an average particle diameter of 0.25 to 0.45 $\mu$ m for the first particle layer of copper, and an average particle diameter of 0.35 $\mu$ m or less for the second particle layer of a ternary alloy comprising copper, cobalt and nickel.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/065713 A1



銅箔の表面に、銅の一次粒子層を形成した後、該一次粒子層の上に、銅、コバルト及びニッケルからなる三元系合金の二次粒子層を形成した印刷回路用銅箔であって、粗化处理面の一定領域のレーザー顕微鏡による二次元表面積に対する三次元表面積の比が2.0以上2.2未満であることを特徴とする印刷回路用銅箔。前記銅の一次粒子層の平均粒子径が0.25-0.45  $\mu\text{m}$ であり、銅、コバルト及びニッケルからなる三元系合金からなる二次粒子層の平均粒子径が0.35  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の印刷回路用銅箔。

## 明 細 書

発明の名称：印刷回路用銅箔

### 技術分野

[0001] 本発明は、印刷回路用銅箔に関するものであり、特に銅箔の表面に、銅の一次粒子層を形成した後、その上に銅－コバルト－ニッケル合金めっきによる二次粒子層を形成した、銅箔からの粉落ちの発生を減少させ、ピール強度を高め、かつ耐熱性を向上させることのできる印刷回路用銅箔に関する。

本発明の印刷回路用銅箔は、例えばファインパターン印刷回路及びフレキシブルプリント配線板（Flexible Printed Circuit）に、特に適する。

### 背景技術

[0002] 銅及び銅合金箔（以下銅箔と称する）は、電気・電子関連産業の発展に大きく寄与しており、特に印刷回路材として不可欠の存在となっている。印刷回路用銅箔は一般に、合成樹脂ボード、フィルム等の基材に接着剤を介して、又は接着剤を使用せずに高温高圧下で積層接着して銅張積層板を製造し、その後目的とする回路を形成するために、レジスト塗布及び露光工程を経て必要な回路を印刷した後、不要部を除去するエッチング処理が施される。

最終的に、所要の素子が半田付けされて、エレクトロニクスデバイス用の種々の印刷回路板を形成する。印刷回路板用銅箔は、樹脂基材と接着される面（粗化面）と非接着面（光沢面）とで異なるが、それぞれ多くの方法が提唱されている。

[0003] 例えば、銅箔に形成される粗化面に対する要求としては、主として、１）保存時における酸化変色のないこと、２）基材との引き剥し強さが高温加熱、湿式処理、半田付け、薬品処理等の後でも充分なこと、３）基材との積層、エッチング後に生じる、いわゆる積層汚点のないこと等が挙げられる。

銅箔の粗化処理は、銅箔と基材との接着性を決定するものとして、大きな役割を担っている。この粗化処理としては、当初銅を電着する銅粗化処理が採用されていたが、その後、様々な技術が提唱され、耐熱剥離強度、耐塩酸性

及び耐酸化性の改善を目的として銅－ニッケル粗化处理が一つの代表的処理方法として定着するようになっている。

本件出願人は、銅－ニッケル粗化处理を提唱し（特許文献 1 参照）、成果を納めてきた。銅－ニッケル処理表面は黒色を呈し、特にフレキシブル基板用圧延処理箔では、この銅－ニッケル処理の黒色が商品としてのシンボルとして認められるに至っている。

[0004] しかしながら、銅－ニッケル粗化处理は、耐熱剥離強度及び耐酸化性並びに耐塩酸性に優れる反面で、近時ファインパターン用処理として重要となってきたアルカリエッチング液でのエッチングが困難であり、150  $\mu\text{m}$  ピッチ回路巾以下のファインパターン形成時に処理層がエッチング残となってしまう。

そこで、ファインパターン用処理として、本件出願人は、先に Cu－Co 処理（特許文献 2 及び特許文献 3 参照）及び Cu－Co－Ni 処理（特許文献 4 参照）を開発した。

これら粗化处理は、エッチング性、アルカリエッチング性及び耐塩酸性については、良好であったが、アクリル系接着剤を用いたときの耐熱剥離強度が低下することが改めて判明し、また耐酸化性も所期程充分ではなくそして色調も黒色までには至らず、茶乃至こげ茶色であった。

[0005] 最近の印刷回路のファインパターン化及び多様化への趨勢にともない、1) Cu－Ni 処理の場合に匹敵する耐熱剥離強度（特にアクリル系接着剤を用いたとき）及び耐塩酸性を有すること、2) アルカリエッチング液で 150  $\mu\text{m}$  ピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングできること、3) Cu－Ni 処理の場合と同様に、耐酸化性（180℃×30 分のオープン中での耐酸化性）を向上すること、4) Cu－Ni 処理の場合と同様の黒化处理であることが更に要求されるようになった。

[0006] 即ち、回路が細くなると、塩酸エッチング液により回路が剥離し易くなる傾向が強まり、その防止が必要である。回路が細くなると、半田付け等の処理時の高温により回路がやはり剥離し易くなり、その防止もまた必要である。

ファインパターン化が進む現在、例えばCuCl<sub>2</sub>エッチング液で150 μmピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングできることはもはや必須の要件であり、レジスト等の多様化にともないアルカリエッチングも必要要件となつつある。黒色表面も、位置合わせ精度及び熱吸収を高めることの点で銅箔の製作及びチップマウントの観点から重要となっている。

[0007] こうした要望に答えて、本出願人は、銅箔の表面に銅－コバルト－ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルトめっき層或いはコバルト－ニッケル合金めっき層を形成することにより、印刷回路銅箔として上述した多くの一般的特性を具備することは勿論のこと、特にCu－Ni処理と匹敵する上述した諸特性を具備し、しかもアクリル系接着剤を用いたときの耐熱剥離強度を低下せず、耐酸化性に優れそして表面色調も黒色である銅箔処理方法を開発することに成功した（特許文献5参照）。

好ましくは、前記コバルトめっき層或いはコバルト－ニッケル合金めっき層を形成した後に、クロム酸化物の単独皮膜処理或いはクロム酸化物と亜鉛及び（又は）亜鉛酸化物との混合皮膜処理を代表とする防錆処理が施される。

[0008] その後、電子機器の発展が進む中で、半導体デバイスの小型化、高集積化が更に進み、これらの印刷回路の製造工程で行われる処理が一段と高温となりまた製品となった後の機器使用中の熱発生により、銅箔と樹脂基材との間での接合力の低下があらためて問題となるようになった。

このようなことから、特許文献5において確立された銅箔の表面に銅－コバルト－ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルトめっき層或いはコバルト－ニッケル合金めっき層を形成する印刷回路用銅箔の処理方法において、耐熱剥離性を改善する発明を行った。

[0009] これは、銅箔の表面に銅－コバルト－ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバルト－ニッケル合金めっき層を形成し、更に亜鉛－ニッケル合金めっき層を形成する印刷回路用銅箔の処理方法である。非常に有効な発明であり、今日の、銅箔回路材料の主要製品のひとつとなっている。

[0010] 銅箔の表面に銅－コバルト－ニッケル合金めっきによる粗化処理後、コバル

トーニッケル合金めっき層を形成し、更に亜鉛－ニッケル合金めっき層を形成する印刷回路用銅箔の処理について、本発明者は多くの提案を行い、印刷回路用銅箔の特性に、いくつか大きな進展があった。銅－コバルト－ニッケル合金めっきによる粗化处理の初期の技術は、特許文献6、特許文献7、特許文献8に開示されている。

[0011] しかし、このような最も基本的な、銅箔の表面に形成された銅－コバルト－ニッケル合金めっきからなる粗化粒子の形状が樹枝状であるために、この樹枝の上部又は根元から剥がれ落ち、一般に粉落ち現象と言われる問題が発生した。

[0012] この粉落ち現象は厄介な問題であり、銅－コバルト－ニッケル合金めっきの粗化处理層は、樹脂層との密着性に優れており、耐熱性にも優れているという特徴を有しているにもかかわらず、上記の通り、外力により粒子が脱落し易く、処理中の「こすれ」による剥離、剥離粉によるロールの汚れ、剥離粉によるエッチング残渣が生ずるという問題を生じた。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0013] 特許文献1：特開昭52－145769号公報

特許文献2：特公昭63－2158号公報

特許文献3：特願平1－112227号公報

特許文献4：特願平1－112226号公報

特許文献5：特公平6－54831号公報

特許文献6：特許第2849059号公報

特許文献7：特開平4－96395号公報

特許文献8：特開平10－18075号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の課題は、最も基本的な、銅－コバルト－ニッケル合金めっきからな

る粗化处理において、樹枝状に形成される粗化粒子が銅箔の表面から剥がれ落ち、一般に粉落ちと言われる現象、処理ムラを抑制し、ピール強度を高め、かつ耐熱性を向上させることのできる印刷回路用銅箔を提供するものである。電子機器の発展が進む中で、半導体デバイスの小型化、高集積化が更に進み、これらの印刷回路の製造工程で行われる処理が一段と厳しい要求がなされている。本願発明をこれらの要求に応える技術を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0015] 本願発明は、以下の発明を提供する。

1) 銅箔の表面に、銅の一次粒子層を形成した後、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元系合金の二次粒子層を形成した印刷回路用銅箔であって、粗化处理面の一定領域のレーザー顕微鏡による二次元表面積に対する三次元表面積の比が2.0以上2.2未満であることを特徴とする印刷回路用銅箔。

2) 前記銅の一次粒子層の平均粒子径が0.25-0.45  $\mu\text{m}$ であり、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の平均粒子径が0.35  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記1)記載の印刷回路用銅箔。

3) 前記一次粒子層及び二次粒子層が、電気めっき層であることを特徴とする上記1)又は2)記載の印刷回路用銅箔。

4) 二次粒子が、前記一次粒子の上に成長した1又は複数個の樹枝状の粒子または前記一次粒子の上に成長した正常めっき層であることを特徴とする上記1)～3)のいずれか一項に記載の印刷回路用銅箔。

5) 一次粒子層及び二次粒子層の接着強度が0.80  $\text{kg}/\text{cm}$ 以上であることを特徴とする上記1)～4)のいずれか一項に記載の印刷回路用銅箔。

6) 一次粒子層及び二次粒子層の接着強度が0.90  $\text{kg}/\text{cm}$ 以上であることを特徴とする上記1)～4)のいずれか一項に記載の印刷回路用銅箔。

[0016] また、前記銅-コバルト-ニッケル合金めっきによる二次粒子層の上に、コ

バルトーニッケル合金めっき層を、また該コバルトーニッケル合金めっき層の上に、さらに亜鉛ーニッケル合金めっき層を形成した印刷回路用銅箔を提供することができる。

前記コバルトーニッケル合金めっき層は、コバルトの付着量を  $200 \sim 3000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  とし、かつコバルトの比率が  $60 \sim 66$  質量%とすることができる。

前記亜鉛ーニッケル合金めっき層においては、その総量を  $150 \sim 500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  の範囲とし、ニッケル量が  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  以上の範囲、かつニッケル比率が  $0.16 \sim 0.40$  の範囲にある亜鉛ーニッケル合金めっき層を形成することができる。

[0017] また、前記亜鉛ーニッケル合金めっき層の上に、防錆処理層を形成することができる。

この防錆処理については、例えばクロム酸化物の単独皮膜処理若しくはクロム酸化物と亜鉛及び（又は）亜鉛酸化物との混合皮膜処理層を形成することができる。さらに、前記混合皮膜処理層上には、シランカップリング層を形成することができる。

上記の印刷回路銅箔は、接着剤を介さずに熱圧着により、樹脂基板と接着させた銅張積層板を製造することが可能である。

## 発明の効果

[0018] 本発明は、最も基本的な、銅ーコバルトーニッケル合金めっきからなる粗化処理において、樹枝状に形成される粗化粒子が銅箔の表面から剥がれ落ち、一般に粉落ちと言われる現象を抑制し、ピール強度を高め、かつ耐熱性を向上させることのできる印刷回路用銅箔を提供するものである。

また、異常成長した樹枝状やくさび形の粒子が少なくなり、粒子径が揃うことになるので、エッチング性が良好となり、銅箔エッチング後の樹脂基板界面への粗化粒子残渣を無くすることが可能となる。

電子機器の発展が進む中で、半導体デバイスの小型化、高集積化が更に進み、これらの印刷回路の製造工程で行われる処理が一段と厳しい要求がなされ

ているが、本願発明をこれらの要求にこたえる技術的效果を有する。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]従来の銅箔上に、銅－コバルト－ニッケル合金めっきからなる粗化処理を行った場合の粉落ちの様子を示す概念説明図である。

[図2]本発明の、銅箔上に予め一次粒子層を形成し、この一次粒子層の上に銅－コバルト－ニッケル合金めっきからなる二次粒子層を形成した粉落ちのない銅箔処理層の概念説明図である。

[図3]従来の銅箔上に、銅－コバルト－ニッケル合金めっきからなる粗化処理を行った場合の表面の顕微鏡写真である。

[図4]本発明の、銅箔上に予め一次粒子層を形成し、この一次粒子層の上に銅－コバルト－ニッケル合金めっきからなる二次粒子層を形成した粉落ちのない銅箔処理面の層の顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 本発明において使用する銅箔は、電解銅箔或いは圧延銅箔いずれでも良い。通常、銅箔の、樹脂基材と接着する面即ち粗化面には積層後の銅箔の引き剥し強さを向上させることを目的として、脱脂後の銅箔の表面に、「ふしこぶ」状の電着を行なう粗化処理が施される。電解銅箔は製造時点で凹凸を有しているが、粗化処理により電解銅箔の凸部を増強して凹凸を一層大きくする。

圧延銅箔と電解銅箔とでは処理の内容を幾分異にすることもある。本発明においては、こうした前処理及び仕上げ処理をも含め、銅箔粗化と関連する公知の処理を必要に応じて含め、「粗化処理」と云っている。

[0021] この粗化処理を、銅－コバルト－ニッケル合金めっきにより行なおうとするのである（以下の説明においては、銅－コバルト－ニッケル合金めっきの粗化処理を、前工程との差異を明確にするために、「二次粒子層」と呼称する。）が、上記の通り、単純に銅箔の上に銅－コバルト－ニッケル合金めっき層を形成しただけでは、上記の通り粉落ち等の問題が発生する。

[0022] 銅箔の上に銅－コバルト－ニッケル合金めっき層を形成した銅箔の表面の顕

微鏡写真を図3に示す。この図3に示すように、樹枝状に発達した微細な粒子を見ることができる。一般に、この図3に示す樹枝状に発達した微細な粒子は高電流密度で作製される。

このような高電流密度で処理された場合には、初期電着における粒子の核生成が抑制されるため、粒子先端に新たな粒子の核が形成されるため、次第に樹枝状に、細く長く粒子が成長することになる。

したがって、これを防止するために、電流密度を下げて電気めっきすると、鋭い立ち上がりがなくなり、粒子が増加し、丸みを帯びた形状の粒子が成長する。このような状況下においても、粉落ちはやや改善されるが、十分なピール強度が得られず、本願発明の目的を達成するためには十分でない。

[0023] 図3に示すような銅－コバルト－ニッケル合金めっき層が形成された場合の、粉落ちの様子を、図1の概念説明図に示す。この粉落ちの原因は、上記の通り銅箔上に樹枝状に微細な粒子が生ずるためであるが、この樹枝状の粒子は、外力により樹枝の一部が折れ易く、又根元から脱落する。この微細な樹枝状の粒子は、処理中の「こすれ」による剥離、剥離粉によるロールの汚れ、剥離粉によるエッチング残渣が生ずる原因となる。

[0024] 本願発明においては、銅箔の表面に、事前に銅の一次粒子層を形成した後、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を形成するものである。銅箔上に、この一次粒子及び二次粒子を形成した表面の顕微鏡写真を図4に示す（詳細は後述する）。

これによって、処理中の「こすれ」による剥離、剥離粉によるロールの汚れ、剥離粉によるエッチング残渣が無くなり、すなわち粉落ちと言われる現象と処理ムラを抑制することができ、ピール強度を高め、かつ耐熱性を向上させることのできる印刷回路用銅箔を得ることができる。

[0025] 前記一次粒子層の平均粒子径を $0.25 - 0.45 \mu\text{m}$ 、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の平均粒子径を $0.35$ 以下 $\mu\text{m}$ とするのが、下記に示す実施例から明らかなように、粉落ちを防止する最適な条件である。

前記一次粒子層の平均粒子径の下限は、好ましくは $0.27\mu\text{m}$ 、さらに $0.29\mu\text{m}$ 、 $0.30\mu\text{m}$ 、 $0.33\mu\text{m}$ であることが好ましい。

前記一次粒子層の平均粒子径の上限は、好ましくは $0.44\mu\text{m}$ 、さらに $0.43\mu\text{m}$ 、 $0.40\mu\text{m}$ 、 $0.39\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、前記二次粒子層の平均粒子径の上限は、好ましくは $0.34\mu\text{m}$ 、さらに $0.33\mu\text{m}$ 、 $0.32\mu\text{m}$ 、 $0.31\mu\text{m}$ 、 $0.30\mu\text{m}$ 、 $0.28\mu\text{m}$ 、 $0.27\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、二次粒子層の平均粒子径の下限は特に限定する必要はないが、例えば $0.001\mu\text{m}$ 以上、あるいは $0.01\mu\text{m}$ 以上、あるいは $0.05\mu\text{m}$ 以上、あるいは $0.09\mu\text{m}$ 以上、あるいは $0.10\mu\text{m}$ 以上、あるいは $0.12\mu\text{m}$ 以上、あるいは $0.15\mu\text{m}$ 以上である。

上記一次粒子層及び二次粒子層は、電気めっき層により形成する。この二次粒子の特徴は、前記一次粒子の上に成長した1又は複数個の樹枝状の粒子である。または前記一次粒子の上に成長した正常めっきである。すなわち、本明細書において用語「二次粒子層」を用いた場合には、被せめっき等の正常めっき層も含まれるものとする。また、二次粒子層は粗化粒子により形成される層を一層以上有する層であってもよく、正常めっき層を一層以上有する層であってもよく、粗化粒子により形成される層と正常めっき層とをそれぞれ一層以上有する層であってもよい。

このようにして形成された一次粒子層及び二次粒子層の接着強度 $0.80\text{kg}/\text{cm}$ 以上、さらには接着強度 $0.90\text{kg}/\text{cm}$ 以上を達成することができる。

[0026] 一次粒子層及び二次粒子層を形成した銅箔において、さらに重要なことは、粗化处理面の一定領域のレーザー顕微鏡による二次元表面積に対する三次元表面積の比を $2.0$ 以上 $2.2$ 未満とすることである。

このような表面積比の制限と調整については、銅箔の粗化处理面が個々の粗化粒子の集合体である粒子層から形成されており、粒子層を粒子の成長制御よりもマクロな範囲で制御することで、ゆらぎの無い、すなわち安定したピ

ール強度の向上と安定した粉落ち現象を防止できる効果を有する。また、個々の粗化粒子サイズを制御しても、微細な粗化粒子が高さ方向に積み重なってしまった場合は粉落ちが発生してしまう。よって三次元的な粗化粒子構成となる表面積比の制限と調整が重要となる。

[0027] 前記表面積比が2.0未満ではピール強度が不十分となる。レーザー顕微鏡を用いて標準圧延銅箔の粗化处理前の無粗化の状態での三次元表面粗さを測定した結果 $20043\mu\text{m}^2$ であり、二次元表面積に対する三次元表面積比が2.02となったため、ピール強度確保のために少なくとも2.0以上が望ましいと言える。また2.20を超えると粉落ち現象が発生し易くなるので、上記の範囲とするのが望ましいと言える。なお、前記表面積比（二次元表面積に対する三次元表面積比）の上限は、好ましくは2.19、より好ましくは2.17、さらに好ましくは2.15である。また、前記表面積比（二次元表面積に対する三次元表面積比）の下限は、好ましくは2.02、さらに2.04、2.05、2.06であることが好ましい。

レーザー顕微鏡による測定法は、株式会社キーエンス製レーザーマイクロスコプVK8500を用いて粗化处理面の $100\times 100\mu\text{m}$ 相当面積、実データでは $9924.4\mu\text{m}^2$ における範囲の三次元表面積を測定して、三次元表面積÷二次元表面積＝表面積比とする手法により設定を行う。

[0028] （銅の一次粒子のめっき条件）

銅の一次粒子のめっき条件の一例を挙げると、下記の通りである。

なお、このめっき条件はあくまで好適な例を示すものであり、銅の一次粒子は銅箔上に形成される平均粒子径が粉落ち防止の役割を担うものである。したがって、平均粒子径が本願発明の範囲に入るものであれば、下記に表示する以外のめっき条件であることは何ら妨げるものではない。本願発明はこれらを包含するものである。

液組成       : 銅10～20g/L、硫酸50～100g/L

液温         : 25～50℃

電流密度     : 1～58A/dm<sup>2</sup>

クーロン量 :  $4 \sim 81 \text{ A s} / \text{dm}^2$

[0029] (二次粒子のめっき条件)

なお、上記と同様に、このめっき条件はあくまで好適な例を示すものであり、二次粒子は一次粒子の上に形成されるものであり、平均粒子径が粉落ち防止の役割を担うものである。したがって、平均粒子径が本願発明の範囲に入るものであれば、下記に表示する以外のめっき条件であることは何ら妨げるものではない。本願発明はこれらを包含するものである。

液組成 : 銅  $10 \sim 20 \text{ g} / \text{L}$ 、ニッケル  $5 \sim 15 \text{ g} / \text{L}$ 、コバルト  $5 \sim 15 \text{ g} / \text{L}$

pH :  $2 \sim 3$

液温 :  $30 \sim 50 \text{ C}$

電流密度 :  $24 \sim 50 \text{ A} / \text{dm}^2$

クーロン量 :  $34 \sim 48 \text{ A s} / \text{dm}^2$

[0030] (耐熱層1を形成するめっき条件)

本願発明は、上記二次粒子層の上に、さらに耐熱層を形成することができる。このめっき条件を下記に示す。

液組成 : ニッケル  $5 \sim 20 \text{ g} / \text{L}$ 、コバルト  $1 \sim 8 \text{ g} / \text{L}$

pH :  $2 \sim 3$

液温 :  $40 \sim 60 \text{ C}$

電流密度 :  $5 \sim 20 \text{ A} / \text{dm}^2$

クーロン量 :  $10 \sim 20 \text{ A s} / \text{dm}^2$

[0031] (耐熱層2を形成するめっき条件)

本願発明は、上記二次粒子層の上に、さらに次の耐熱層を形成することができる。このめっき条件を下記に示す。

液組成 : ニッケル  $2 \sim 30 \text{ g} / \text{L}$ 、亜鉛  $2 \sim 30 \text{ g} / \text{L}$

pH :  $3 \sim 4$

液温 :  $30 \sim 50 \text{ C}$

電流密度 :  $1 \sim 2 \text{ A} / \text{dm}^2$

クーロン量：  $1 \sim 2 \text{ A s} / \text{d m}^2$

[0032] (防錆層を形成するめっき条件)

本願発明は、さらに次の防錆層を形成することができる。このめっき条件を下記に示す。下記においては、浸漬クロメート処理の条件を示したが、電解クロメート処理でも良い。

液組成： 重クロム酸カリウム  $1 \sim 10 \text{ g} / \text{L}$ 、亜鉛  $0 \sim 5 \text{ g} / \text{L}$

pH：  $3 \sim 4$

液温：  $50 \sim 60 \text{ C}$

電流密度：  $0 \sim 2 \text{ A} / \text{d m}^2$  (浸漬クロメート処理のため)

クーロン量：  $0 \sim 2 \text{ A s} / \text{d m}^2$  (浸漬クロメート処理のため)

[0033] (耐候性層の種類)

一例として、ジアミノシラン水溶液の塗布を挙げることができる。

[0034] 上記二次粒子としての銅-コバルト-ニッケル合金めっきは、電解めっきにより、付着量が  $10 \sim 30 \text{ mg} / \text{d m}^2$  銅-  $100 \sim 3000 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  コバルト-  $50 \sim 500 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  ニッケルの3元系合金層を形成することができる。

C o 付着量が  $100 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  未満では、耐熱性が悪くなり、またエッチング性も悪くなる。C o 付着量が  $3000 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  を超えると、磁性の影響を考慮せねばならない場合には好ましくなく、エッチングシミが生じ、また、耐酸性及び耐薬品性の悪化が考慮され得る。

[0035] N i 付着量が  $50 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  未満であると、耐熱性が悪くなる。他方、N i 付着量が  $500 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  を超えると、エッチング性が低下する。すなわち、エッチング残ができ、またエッチングできないというレベルではないが、ファインパターン化が難しくなる。好ましいC o 付着量は  $500 \sim 2000 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  であり、そして好ましいニッケル付着量は  $50 \sim 300 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  である。

以上から、銅-コバルト-ニッケル合金めっきの付着量は、  $10 \sim 30 \text{ mg} / \text{d m}^2$  銅-  $100 \sim 3000 \mu \text{g} / \text{d m}^2$  コバルト-  $50 \sim 500 \mu \text{g} / \text{d m}^2$

m<sup>2</sup>ニッケルであることが望ましいと言える。この3元系合金層の各付着量はあくまで、望ましい条件であり、この量を超える範囲を否定するものではない。

[0036] ここで、エッチングシミとは、塩化銅でエッチングした場合、Coが溶解せずに残ってしまうことを意味し、そしてエッチング残とは塩化アンモニウムでアルカリエッチングした場合、Niが溶解せずに残ってしまうことを意味するものである。

一般に、回路を形成する場合には、下記の実施例の中で説明するようなアルカリ性エッチング液及び塩化銅系エッチング液を用いて行われる。このエッチング液及びエッチング条件は、汎用性のあるものであるが、この条件に限定されることはなく、任意に選択できることは理解されるべきことである。

[0037] 本発明は上記の通り、二次粒子を形成した後（粗化処理後）、粗化面上にコバルト-ニッケル合金めっき層を形成することができる。

このコバルト-ニッケル合金めっき層は、コバルトの付着量が200～3000 µg/dm<sup>2</sup>であり、かつコバルトの比率が60～66質量%とするのが望ましい。この処理は広い意味で一種の防錆処理とみることができる。

このコバルト-ニッケル合金めっき層は、銅箔と基板の接着強度を実質的に低下させない程度に行なう必要がある。コバルト付着量が200 µg/dm<sup>2</sup>未満では、耐熱剥離強度が低下し、耐酸化性及び耐薬品性が悪くなり、また処理表面が赤っぽくなってしまいうので好ましくない。

また、コバルト付着量が3000 µg/dm<sup>2</sup>を超えると、磁性の影響を考慮せねばならない場合には好ましくなく、エッチングシミが生じ、また、耐酸性及び耐薬品性の悪化が考慮される。好ましいコバルト付着量は400～2500 µg/dm<sup>2</sup>である。

[0038] また、コバルト付着量が多いと、ソフトエッチングの染み込み発生の原因となる場合がある。このことからコバルトの比率が60～66質量%とするのが望ましいと言える。

後述するように、ソフトエッチングの染み込み発生 of 直接の大きな原因は、

亜鉛－ニッケル合金めっき層からなる耐熱防錆層であるが、コバルトもソフトエッチングの際の染み発生の原因になることもあるので、上記に調整することが、より望ましいとする条件である。

一方、ニッケル付着量が少ない場合には、耐熱剥離強度が低下し、耐酸化性及び耐薬品性が低下する。また、ニッケル付着量が多すぎる場合には、アルカリエッチング性が悪くなるので、上記コバルト含有量とのバランスで決めることが望ましい。

[0039] 本発明は、コバルト－ニッケル合金めっき上に更に、亜鉛－ニッケル合金めっき層を形成することができる。亜鉛－ニッケル合金めっき層の総量を  $150 \sim 500 \mu\text{g} / \text{dm}^2$  とし、かつニッケルの比率を  $16 \sim 40$  質量%とする。これは、耐熱防錆層という役割を有するものである。この条件も、あくまで好ましい条件であって、他の公知の亜鉛－ニッケル合金めっきを使用することができる。この亜鉛－ニッケル合金めっきは、本願発明においては、好ましい付加的条件であることが理解されるであろう。

印刷回路の製造工程で行われる処理が一段と高温となり、また製品となった後の機器使用中の熱発生がある。例えば、樹脂に銅箔を熱圧着で接合する、いわゆる二層材では、接合の際に  $300^\circ\text{C}$  以上の熱を受ける。このような状況の中でも、銅箔と樹脂基材との間での接合力の低下を防止することが必要であり、この亜鉛－ニッケル合金めっきは有効である。

[0040] また、従来の技術では、樹脂に銅箔を熱圧着で接合した二層材における亜鉛－ニッケル合金めっき層を備えた微小な回路では、ソフトエッチングの際に、回路のエッジ部に染み込みによる変色が発生する。ニッケルは、ソフトエッチングの際に使用するエッチング剤 ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : 10 \text{ wt} \%$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 : 2 \text{ wt} \%$  のエッチング水溶液) の染み込みを抑制する効果がある。

上記の通り、前記亜鉛－ニッケル合金めっき層の総量を  $150 \sim 500 \mu\text{g} / \text{dm}^2$  とすると共に、当該合金層中のニッケル比率の下限値を  $16$  質量%に、上限値を  $40$  質量%とし、かつニッケルの含有量を  $50 \mu\text{g} / \text{dm}^2$  以上とすることが、耐熱防錆層という役割を備えると共に、ソフトエッチングの際

に使用するエッチング剤の染み込みを抑制し、腐食に回路の接合強度の弱体化を防止することができるという効果を有する。

[0041] なお、亜鉛－ニッケル合金めっき層の総量が  $150 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  未満では、耐熱防錆力が低下して耐熱防錆層としての役割を担うことが難しくなり、同総量が  $500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  を超えると、耐塩酸性が悪くなる傾向がある。

また、合金層中のニッケル比率の下限值が 16 質量%未満では、ソフトエッチングの際の染み込み量が  $9 \mu\text{m}$  を超えるので、好ましくない。ニッケル比率の上限值 40 質量%については、亜鉛－ニッケル合金めっき層を形成できる技術上の限界値である。

[0042] 上記の通り、本発明は、二次粒子層としての銅－コバルト－ニッケル合金めっき層上に、必要に応じてコバルト－ニッケル合金めっき層、さらには亜鉛－ニッケル合金めっき層を順次形成することができる。これら層における合計量のコバルト付着量及びニッケル付着量を調節することもできる。コバルトの合計付着量が  $300 \sim 4000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、ニッケルの合計付着量が  $150 \sim 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  とすることが望ましい。

コバルトの合計付着量が  $300 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  未満では、耐熱性及び耐薬品性が低下し、コバルトの合計付着量が  $4000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  を超えると、エッチングシミが生じることがある。また、ニッケルの合計付着量が  $150 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  未満では、耐熱性及び耐薬品性が低下する。ニッケルの合計付着量が  $1500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  を超えると、エッチング残が生じる。

好ましくは、コバルトの合計付着量は  $1500 \sim 3500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  であり、そしてニッケルの合計付着量は  $500 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  である。上記の条件を満たせば、特にこの段落に記載する条件に制限される必要はない。

[0043] この後、必要に応じ、防錆処理が実施される。本発明において好ましい防錆処理は、クロム酸化物単独の皮膜処理或いはクロム酸化物と亜鉛／亜鉛酸化物との混合物皮膜処理である。クロム酸化物と亜鉛／亜鉛酸化物との混合物皮膜処理とは、亜鉛塩または酸化亜鉛とクロム酸塩とを含むめっき浴を用いて電気めっきにより亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とより成る亜鉛－ク

ロム基混合物の防錆層を被覆する処理である。

めっき浴としては、代表的には、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $Na_2Cr_2O_7$ 等の重クロム酸塩や $CrO_3$ 等の少なくとも一種と、水溶性亜鉛塩、例えば $ZnO$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ など少なくとも一種と、水酸化アルカリとの混合水溶液が用いられる。代表的なめっき浴組成と電解条件例は次の通りである。

[0044] こうして得られた銅箔は、優れた耐熱性剥離強度、耐酸化性及び耐塩酸性を有する。また、 $CuCl_2$ エッチング液で $150\mu m$ ピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングでき、しかもアルカリエッチングも可能とする。また、ソフトエッチングの際の、回路エッジ部への染み込みを抑制できる。

ソフトエッチング液には、 $H_2SO_4$ ：10wt%、 $H_2O_2$ ：2wt%の水溶液が使用できる。処理時間と温度は任意に調節できる。

アルカリエッチング液としては、例えば、 $NH_4OH$ ：6モル／リットル、 $NH_4Cl$ ：5モル／リットル、 $CuCl_2$ ：2モル／リットル（温度 $50^\circ C$ ）等の液が知られている。

[0045] 上記の全工程で得られた銅箔は、黒色～灰色を有している。黒色～灰色は、位置合わせ精度及び熱吸収率の高いことの点から、意味がある。例えば、リジッド基板及びフレキシブル基板を含め印刷回路基板は、ICや抵抗、コンデンサ等の部品を自動工程で搭載していくが、その際センサーにより回路を読み取りながらチップマウントを行なっている。このとき、カプトンなどのフィルムを通して銅箔処理面での位置合わせを行なうことがある。また、スルーホール形成時の位置決めも同様である。

処理面が黒に近い程、光の吸収が良いため、位置決めの精度が高くなる。更には、基板を作製する際、銅箔とフィルムとを熱を加えながらキュワリングして接着させることが多い。このとき、遠赤外線、赤外線等の長波を用いることにより加熱する場合、処理面の色調が黒い方が、加熱効率が良くなる。

[0046] 最後に、必要に応じ、銅箔と樹脂基板との接着力の改善を主目的として、防錆層上の少なくとも粗化面にシランカップリング剤を塗布するシラン処理が施される。

このシラン処理に使用するシランカップリング剤としては、オレフィン系シラン、エポキシ系シラン、アクリル系シラン、アミノ系シラン、メルカプト系シランを挙げることができるが、これらを適宜選択して使用することができる。

塗布方法は、シランカップリング剤溶液のスプレーによる吹付け、コーターでの塗布、浸漬、流しかけ等いずれでもよい。例えば、特公昭60-15654号は、銅箔の粗面側にクロメート処理を施した後シランカップリング剤処理を行なうことによって銅箔と樹脂基板との接着力を改善することを記載している。詳細はこれを参照されたい。この後、必要なら、銅箔の延性を改善する目的で焼鈍処理を施すこともある。

## 実施例

[0047] 以下、実施例及び比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例のみに制限されるものではない。すなわち、本発明に含まれる他の態様または変形を包含するものである。なお、以下の実施例及び比較例の原箔には、標準圧延銅箔TPC（JIS H3100 C1100に規格されているタフピッチ銅）18 $\mu$ mを使用した。

[0048] （実施例1－実施例8）

圧延銅箔に、下記に示す条件範囲で、一次粒子層（Cu）、二次粒子層（銅－コバルト－ニッケル合金めっき）形成した。

使用した浴組成及びめっき条件は、次の通りである。

〔浴組成及びめっき条件〕

[0049] （A）一次粒子層の形成（Cuめっき）

液組成 : 銅15 g/L、硫酸75 g/L

液温 : 25～30℃

電流密度 : 1～70 A/dm<sup>2</sup>

クーロン量 : 2～90 As/dm<sup>2</sup>

（B）二次粒子層の形成（Cu－Co－Ni合金めっき）

液組成 : 銅15 g/L、ニッケル8 g/L、コバルト8 g/L

pH : 2

液温 : 40 ° C

電流密度 : 10 ~ 50 A / dm<sup>2</sup>

クーロン量 : 10 ~ 80 A s / dm<sup>2</sup>

[0050] 上記の一次粒子層の形成 (Cuめっき) 及び二次粒子層の形成 (Cu-C o -N i 合金めっき) の条件を調整して、粗化处理面の一定領域のレーザー顕微鏡による二次元表面積に対する三次元表面積の比が 2.0 以上 2.2 未満であるようにした。表面積の測定は、上記レーザー顕微鏡による測定法を用いた。

[0051] (比較例 1 - 比較例 5)

比較例において、使用した浴組成及びめっき条件は、次の通りである。

[浴組成及びめっき条件]

(A) 一次粒子層の形成 (銅めっき)

液組成 : 銅 15 g / L、硫酸 75 g / L

液温 : 25 ~ 35 ° C

電流密度 : 1 ~ 70 A / dm<sup>2</sup>

クーロン量 : 2 ~ 90 A s / dm<sup>2</sup>

(B) 二次粒子層の形成 (Cu-C o -N i 合金めっき条件)

液組成 : 銅 15 g / L、ニッケル 8 g / L、コバルト 8 g / L

pH : 2

液温 : 40 ° C

電流密度 : 20 ~ 50 A / dm<sup>2</sup>

クーロン量 : 30 ~ 80 A s / dm<sup>2</sup>

[0052] 上記実施例により形成した銅箔上の一次粒子層 (Cuめっき) 及び二次粒子層 (Cu-C o -N i 合金めっき) を形成した場合の、一次粒子の平均粒径、二次粒子の平均粒径、粉落ち、ピール強度、耐熱性、粗化处理面の一定領域のレーザー顕微鏡による二次元表面積に対する三次元表面積の比を測定した結果を表 1 に示す。粗化处理面の一次粒子および二次粒子の平均粒径は

、株式会社日立ハイテクノロジーズ製S4700を用いて、30000倍の倍率で粒子観察を行い、粒子径を測定した。粉落ち特性は銅箔の粗化処理面上に透明なメンディングテープを貼り付け、このテープを剥がした際にテープ粘着面に付着する脱落粗化粒子により、テープが変色する様子から粉落ち特性を評価した。すなわちテープの変色が無い、または僅かな場合は粉落ちOKとして、テープが灰色に変色する場合は粉落ちNGとした。常態ピール強度は銅箔粗化処理面とFR4樹脂基板を熱プレスにて張り合わせて銅張積層板を作製し、一般的な塩化銅回路エッチング液を使用して10mm回路を作製し、10mm回路銅箔を基板から剥いて、90°方向に引っ張りながら常態ピール強度を測定した。

また、比較例として、同様の結果を表1に示す。

なお、表1の一次粒子電流条件欄に電流条件、クーロン量が2つ記載されている例は、左に記載されている条件でめっきを行った後に、右に記載されている条件で更にめっきを行ったことを意味する。例えば、実施例1の一次粒子電流条件欄には「(65 A/dm<sup>2</sup>、80 A s/dm<sup>2</sup>) + (20 A/dm<sup>2</sup>、30 A s/dm<sup>2</sup>)」と記載されているが、これは一次粒子を形成する電流密度を65 A/dm<sup>2</sup>、クーロン量を80 A s/dm<sup>2</sup>でめっきを行った後に、更に一次粒子を形成する電流密度を20 A/dm<sup>2</sup>、クーロン量を30 A s/dm<sup>2</sup>としてめっきを行ったことを示す。

[0053]

[表1]

|      | 一次粒子電流条件                                | 二次粒子電流条件                     | 三次元表面積<br>( $\mu\text{m}^2$ ) | 表面積比<br>(=三次元表面積<br>/二次元表面積) | 一次粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 二次粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 粉落ち | ビール強度<br>( $\text{kg}/\text{cm}$ ) |
|------|-----------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----|------------------------------------|
| 比較例1 | (63A/dm2, 80As/dm2)+(10A/dm2, 30As/dm2) | -                            | 20804                         | 2.10                         | 0.50                       | -                          | ◎   | 0.94                               |
| 比較例2 | -                                       | (50A/dm2, 30As/dm2)          | 21834                         | 2.20                         | -                          | 0.30                       | ×   | 0.90                               |
| 比較例3 | (63A/dm2, 80As/dm2)+(1A/dm2, 2As/dm2)   | (28A/dm2, 73As/dm2)          | 21797                         | 2.20                         | 0.35                       | 0.60                       | ×   | 0.93                               |
| 比較例4 | (63A/dm2, 80As/dm2)+(1A/dm2, 2As/dm2)   | (31A/dm2, 40As/dm2)          | 22448                         | 2.26                         | 0.35                       | 0.40                       | ×   | 0.91                               |
| 比較例5 | (63A/dm2, 80As/dm2)+(10A/dm2, 30As/dm2) | (31A/dm2, 40As/dm2)          | 22086                         | 2.23                         | 0.50                       | 0.40                       | ×   | 0.91                               |
| 実施例1 | (65A/dm2, 80As/dm2)+(20A/dm2, 30As/dm2) | (28A/dm2, 20As/dm2)          | 21589                         | 2.18                         | 0.45                       | 0.30                       | ○   | 0.95                               |
| 実施例2 | (65A/dm2, 80As/dm2)+(2A/dm2, 4As/dm2)   | (25A/dm2, 15As/dm2)          | 20978                         | 2.11                         | 0.40                       | 0.15                       | ◎   | 0.89                               |
| 実施例3 | (60A/dm2, 80As/dm2)+(10A/dm2, 20As/dm2) | (25A/dm2, 30As/dm2)          | 21010                         | 2.12                         | 0.30                       | 0.25                       | ◎   | 0.92                               |
| 実施例4 | (55A/dm2, 75As/dm2)+(1A/dm2, 5As/dm2)   | (25A/dm2, 30As/dm2)          | 20847                         | 2.10                         | 0.35                       | 0.25                       | ◎   | 0.94                               |
| 実施例5 | (50A/dm2, 70As/dm2)+(5A/dm2, 10As/dm2)  | (25A/dm2, 30As/dm2)          | 20738                         | 2.09                         | 0.30                       | 0.25                       | ◎   | 0.91                               |
| 実施例6 | (50A/dm2, 70As/dm2)+(2A/dm2, 3As/dm2)   | (15A/dm2, 30As/dm2)<br>被せめっき | 20112                         | 2.03                         | 0.25                       | 被せめっき                      | ◎   | 0.90                               |
|      |                                         | (20A/dm2, 60As/dm2)<br>→粒子形成 |                               |                              |                            |                            |     |                                    |
| 実施例7 | (60A/dm2, 80As/dm2)+(15A/dm2, 20As/dm2) | (20A/dm2, 20As/dm2)          | 20975                         | 2.11                         | 0.35                       | 被せ+0.15                    | ◎   | 0.90                               |
| 実施例8 | (40A/dm2, 40As/dm2)+(1A/dm2, 2As/dm2)   | (20A/dm2, 20As/dm2)          | 20345                         | 2.05                         | 0.15                       | 0.15                       | ○   | 0.75                               |

[0054] 表 1 から明らかなように、本願発明の実施例の結果は、次の通りである。

実施例 1 は、一次粒子を形成する電流密度を  $65 \text{ A/dm}^2$  と  $20 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $80 \text{ As/dm}^2$  と  $30 \text{ As/dm}^2$  とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を  $28 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $20 \text{ As/dm}^2$  とした場合である。

なお、一次粒子を形成する電流密度とクーロン量が 2 段階になっているが、通常一次粒子を形成する場合には、2 段階の電気めっきが必要となる。すなわち、第 1 段階の核粒子形成のめっき条件と第 2 段階の核粒子の成長の電気めっきである。

最初のめっき条件は、第 1 段階の核形成粒子形成のための電気めっき条件であり、次のめっき条件は、第 2 段階の核粒子の成長のための電気めっき条件である。以下の実施例及び比較例についても同様なので、説明は省略する。

[0055] この結果、一次粒子の平均粒子径が  $0.45 \mu\text{m}$  で、二次粒子の平均粒子径が  $0.30 \mu\text{m}$  であり、粒子形成後のレーザー顕微鏡による三次元表面積は  $21589 \mu\text{m}^2$  となった。一方、同じ領域の二次元表面積は  $9924.4 \mu\text{m}^2$  である（これは  $100 \times 100 \mu\text{m}$  面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は 2.18 となり、本願発明の条件を満たしていた。

この結果、粉落ちが少なく、常態ピール強度が  $0.95 \text{ kg/cm}$  と高く、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に  $180^\circ\text{C}$  48 時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が 30% 以下と小さいという特徴を備えていた。

[0056] 実施例 2 は、一次粒子を形成する電流密度を  $65 \text{ A/dm}^2$  と  $2 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $80 \text{ As/dm}^2$  と  $4 \text{ As/dm}^2$  とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を  $25 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $15 \text{ As/dm}^2$  とした場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が  $0.40 \mu\text{m}$  で、二次粒子の平均粒子径が  $0.15 \mu\text{m}$  であり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の表面積は  $20978 \mu\text{m}^2$  となった。一方、同じ領域の二次元表面積は  $9924.4 \mu\text{m}^2$  で

ある（これは $100 \times 100 \mu\text{m}$ 面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は2.11となり、本願発明の条件を満たしていた。

この結果、粉落ちがなく、常態ピール強度が $0.89 \text{ kg/cm}$ と高く、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に $180^\circ\text{C}$  48時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が30%以下と小さいという特徴を備えていた。

[0057] 実施例3は、一次粒子を形成する電流密度を $60 \text{ A/dm}^2$ と $10 \text{ A/dm}^2$ とし、クーロン量を $80 \text{ As/dm}^2$ と $20 \text{ As/dm}^2$ とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を $25 \text{ A/dm}^2$ とし、クーロン量を $30 \text{ As/dm}^2$ とした場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が $0.30 \mu\text{m}$ で、二次粒子の平均粒子径が $0.25 \mu\text{m}$ であり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の三次元表面積は $21010 \mu\text{m}^2$ となった。一方、同じ領域の二次元表面積は $9924.4 \mu\text{m}^2$ である（これは $100 \times 100 \mu\text{m}$ 面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は2.12となり、本願発明の条件を満たしていた。

粉落ちは無かった。常態ピール強度が $0.92 \text{ kg/cm}$ と高く、また、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に $180^\circ\text{C}$  48時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が30%以下と小さいという特徴を備えていた。

[0058] 実施例4は、一次粒子を形成する電流密度を $55 \text{ A/dm}^2$ と $1 \text{ A/dm}^2$ とし、クーロン量を $75 \text{ As/dm}^2$ と $5 \text{ As/dm}^2$ とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を $25 \text{ A/dm}^2$ とし、クーロン量を $30 \text{ As/dm}^2$ とした場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が $0.35 \mu\text{m}$ で、二次粒子の平均粒子径が $0.25 \mu\text{m}$ であり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の表面積は $20847 \mu\text{m}^2$ となった。同じ領域の二次元表面積は $9924.4 \mu\text{m}^2$ である（これは $100 \times 100 \mu\text{m}$ 面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は2.10となり、本願発明の条件を満たしていた。

粉落ちがなく、常態ピール強度が $0.94 \text{ kg/cm}$ と高く、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に $180^{\circ}\text{C}$  48時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が30%以下と小さいという特徴を備えていた。

[0059] 実施例5は、一次粒子を形成する電流密度を $50 \text{ A/dm}^2$ と $5 \text{ A/dm}^2$ とし、クーロン量を $70 \text{ As/dm}^2$ と $10 \text{ As/dm}^2$ とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を $25 \text{ A/dm}^2$ とし、クーロン量を $30 \text{ As/dm}^2$ とした場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が $0.30 \mu\text{m}$ で、二次粒子の平均粒子径が $0.25 \mu\text{m}$ であり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の表面積は $20738 \mu\text{m}^2$ となった。同じ領域の二次元表面積は $9924.4 \mu\text{m}^2$ である（これは $100 \times 100 \mu\text{m}$ 面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は2.09となり、本願発明の条件を満たしていた。

粉落ちがなく、常態ピール強度が $0.91 \text{ kg/cm}$ と高く、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に $180^{\circ}\text{C}$  48時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が30%以下と小さいという特徴を備えていた。

[0060] 実施例6は、一次粒子を形成する電流密度を $50 \text{ A/dm}^2$ と $2 \text{ A/dm}^2$ とし、クーロン量を $70 \text{ As/dm}^2$ と $3 \text{ As/dm}^2$ とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を $15 \text{ A/dm}^2$ とし、クーロン量を $30 \text{ As/dm}^2$ とした場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が $0.25 \mu\text{m}$ で、二次粒子はほとんど被せ（正常）めっき状態（粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 未満）となり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の表面積は $20112 \mu\text{m}^2$ となった。同じ領域の二次元表面積は $9924.4 \mu\text{m}^2$ である（これは $100 \times 100 \mu\text{m}$ 面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は2.03となり、本願発明の条件を満たしていた。

粉落ちがなく、常態ピール強度が $0.90 \text{ kg/cm}$ と高く、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に $180^{\circ}\text{C}$  48時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が30%以下と小さいという特徴を備えていた。

[0061] 実施例 7 は、一次粒子を形成する電流密度を  $60 \text{ A/dm}^2$  と  $15 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $80 \text{ As/dm}^2$  と  $20 \text{ As/dm}^2$  とした場合で、二次粒子（二次粒子層）を形成する電流密度を  $20 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $60 \text{ As/dm}^2$  とし、被せめっき（正常めっき）をした後に、さらに電流密度を  $20 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量  $20 \text{ As/dm}^2$  とし、粒子を形成した場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が  $0.35 \mu\text{m}$  で、二次粒子は被せ（正常）めっき状態（粒径は  $0.1 \mu\text{m}$  未満）および平均粒子径  $0.15 \mu\text{m}$  の 2 段階構成となり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の表面積は  $20975 \mu\text{m}^2$  となった。同じ領域の二次元表面積は  $9924.4 \mu\text{m}^2$  である（これは  $100 \times 100 \mu\text{m}$  面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は  $2.11$  となり、本願発明の条件を満たしていた。

粉落ちがなく、常態ピール強度が  $0.90 \text{ kg/cm}$  と高く、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に  $180^\circ\text{C}$  48 時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が  $30\%$  以下と小さいという特徴を備えていた。

[0062] 実施例 8 は、一次粒子を形成する電流密度を  $40 \text{ A/dm}^2$  と  $1 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $40 \text{ As/dm}^2$  と  $2 \text{ As/dm}^2$  とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を  $20 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $20 \text{ As/dm}^2$  とした場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が  $0.15 \mu\text{m}$  で、二次粒子の平均粒子径が  $0.15 \mu\text{m}$  であり、粒子形成後の表面積  $20345 \mu\text{m}^2$  となった。同じ領域の二次元表面積は  $9924.4 \mu\text{m}^2$  である（これは  $100 \times 100 \mu\text{m}$  面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は  $2.05$  となり、本願発明の条件を満たしていた。

粉落ちは発生しなかった。また、常態ピール強度は  $0.75 \text{ kg/cm}$  であり、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に  $180^\circ\text{C}$  48 時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）は  $35\%$  であった。

[0063] これに対して、比較例は、次の結果となった。

比較例 1 は、一次粒子を形成する電流密度を  $63 \text{ A/dm}^2$  と  $10 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $80 \text{ As/dm}^2$  と  $30 \text{ As/dm}^2$  とした場合で、二次粒子は形成しなかった場合である。この結果、一次粒子の平均粒子径が  $0.50 \mu\text{m}$  となり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の表面積は  $20804 \mu\text{m}^2$  となった。同じ領域の二次元表面積は  $9924.4 \mu\text{m}^2$  である（これは  $100 \times 100 \mu\text{m}$  面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は  $2.10$  となり、本願発明の条件を満たしていた。

粉落ちはなく常態ピール強度が  $0.94 \text{ kg/cm}$  と高く実施例レベルであった。しかし耐熱性劣化率（常態ピール測定後に  $180^\circ \text{C}$  48 時間加熱後のピール強度を測定し手その差を劣化率とした）が  $60\%$  と著しく悪かった。全体的な印刷回路用銅箔としての評価は、不良であった。

[0064] 比較例 2 は、一次粒子径が存在せず、二次粒子層のみの従来例を示すものである。すなわち、二次粒子を形成する電流密度を  $50 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $30 \text{ As/dm}^2$  とした場合である。

この結果、二次粒子の平均粒子径が  $0.30 \mu\text{m}$  となり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の三次元表面積は  $21834 \mu\text{m}^2$  となった。同じ領域の二次元表面積は  $9924.4 \mu\text{m}^2$  である（これは  $100 \times 100 \mu\text{m}$  面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は  $2.20$  となり、本発明の条件を満たしていなかった。

粗化粒子の粉落ちが多量に発生した。常態ピール強度が  $0.90 \text{ kg/cm}$  と実施例レベルであり、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に  $180^\circ \text{C}$  48 時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が  $30\%$  以下と小さいと実施例レベルであった。上記の通り、粉落ちが多量に発生するという問題があるため、全体的な印刷回路用銅箔としての総合評価は、不良であった。

[0065] 比較例 3 は、一次粒子を形成する電流密度を  $63 \text{ A/dm}^2$  と  $1 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $80 \text{ As/dm}^2$  と  $2 \text{ As/dm}^2$  とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を  $28 \text{ A/dm}^2$  とし、クーロン量を  $73 \text{ As/dm}^2$  と

した場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が $0.35\ \mu\text{m}$ で、二次粒子の平均粒子径が $0.60\ \mu\text{m}$ であり、レーザー顕微鏡による粒子形成後の三次元表面積は $21797\ \mu\text{m}^2$ となった。同じ領域の二次元表面積は $9924.4\ \mu\text{m}^2$ である（これは $100\times 100\ \mu\text{m}$ 面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は $2.20$ となり、本発明の条件を満たしていなかった。粉落ちが多量に発生した。常態ピール強度が $0.93\ \text{kg}/\text{cm}$ と高く、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に $180^\circ\text{C}$  48時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が $30\%$ 以下と小さいと実施例レベルであったが、粉落ちが多量に発生した。全体的な印刷回路用銅箔としての評価は、不良であった。

[0066] 比較例4は、一次粒子を形成する電流密度を $63\ \text{A}/\text{dm}^2$ と $1\ \text{A}/\text{dm}^2$ とし、クーロン量を $80\ \text{As}/\text{dm}^2$ と $2\ \text{As}/\text{dm}^2$ とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を $31\ \text{A}/\text{dm}^2$ とし、クーロン量を $40\ \text{As}/\text{dm}^2$ とした場合である。

この結果、一次粒子の平均粒子径が $0.35\ \mu\text{m}$ で、二次粒子の平均粒子径が $0.40\ \mu\text{m}$ であり、粒子形成後の表面積 $22448\ \mu\text{m}^2$ となった。同じ領域の二次元表面積は $9924.4\ \mu\text{m}^2$ である（これは $100\times 100\ \mu\text{m}$ 面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は $2.26$ となり、本発明の条件を満たしていなかった。

常態ピール強度が $0.91\ \text{kg}/\text{cm}$ と高く、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に $180^\circ\text{C}$  48時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が $30\%$ 以下と小さいと実施例レベルであったが、粉落ちが多量に発生した。全体的な印刷回路用銅箔としての評価は、不良であった。

[0067] 比較例5は、一次粒子を形成する電流密度を $63\ \text{A}/\text{dm}^2$ と $10\ \text{A}/\text{dm}^2$ とし、クーロン量を $80\ \text{As}/\text{dm}^2$ と $30\ \text{As}/\text{dm}^2$ とした場合で、二次粒子を形成する電流密度を $31\ \text{A}/\text{dm}^2$ とし、クーロン量を $40\ \text{As}/\text{dm}^2$ とした場合である。この結果、一次粒子の平均粒子径が $0.50\ \mu\text{m}$ で、二

次粒子の平均粒子径が $0.40\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒子形成後の表面積 $22086\text{ }\mu\text{m}^2$ となった。同じ領域の二次元表面積は $9924.4\text{ }\mu\text{m}^2$ である（これは $100\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 面積相当）ので、二次元表面積に対する三次元表面積の比は $2.23$ となり、本発明の条件を満たしていなかった。

常態ピール強度が $0.91\text{ kg/cm}$ であり、耐熱性劣化率（常態ピール測定後に $180^{\circ}\text{C}$  48時間加熱後のピール強度を測定してその差を劣化率とした）が $30\%$ 以下と小さいと実施例レベルであったが、粉落ちが発生した。全体的な印刷回路用銅箔としての評価は、不良であった。

- [0068] 上記実施例及び比較例の対比から明らかなように、銅箔（原箔）の表面に、銅の一次粒子層を形成した後、該一次粒子層の上に、銅、コバルト及びニッケルからなる三元系合金からなる二次粒子層を形成した場合において、粗化处理面の一定領域のレーザー顕微鏡による二次元表面積に対する三次元表面積の比が $2.0$ 以上 $2.2$ 未満であるとするにより、粉落ちと言われる現象及び処理ムラを、安定して抑制することができるという優れた効果を有し、さらにピール強度を高め、かつ耐熱性を向上させることができる。
- また、一次粒子層の平均粒径を $0.25-0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、銅、コバルト及びニッケルからなる三元系合金からなる二次粒子層の平均粒子径を $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするのが、上記の効果を達成する上で、さらに有効である。

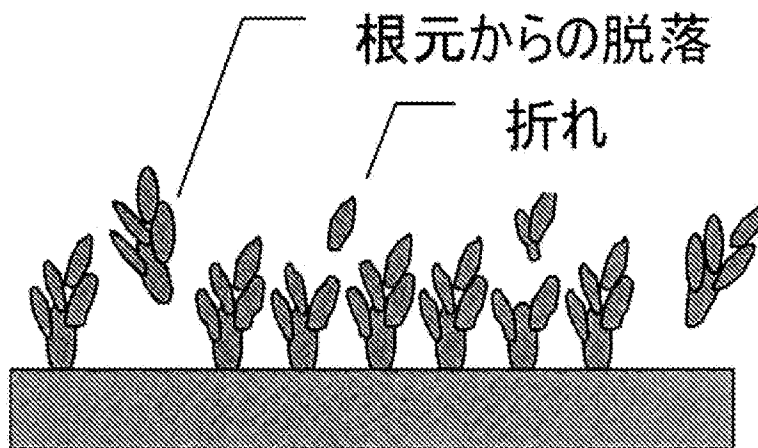
### 産業上の利用可能性

- [0069] 上記の通り、銅－コバルト－ニッケル合金めっきからなる二次粒子層（粗化处理）を形成する際に、樹枝状に形成される粗化粒子が銅箔の表面から剥がれ落ち、一般に粉落ちと言われる現象及び処理ムラを抑制することができるという優れた効果を有し、さらにピール強度を高め、かつ耐熱性を向上させることのできる印刷回路用銅箔を提供するものである。また、異常成長した粒子が少なくなり、粒子径が揃い、かつ全面を覆うことになるので、エッチング性が良好となり、精度の良い回路形成が可能となるので半導体デバイスの小型化、高集積化が進む電子機器用印刷回路材料として有用である。

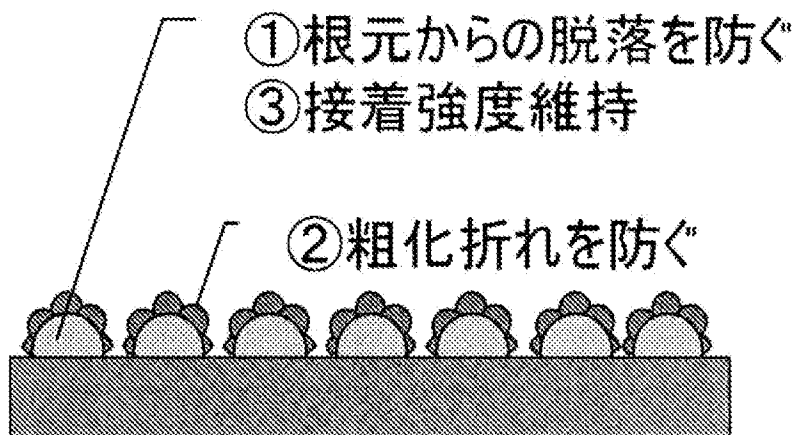
## 請求の範囲

- [請求項1] 銅箔の表面に、銅の一次粒子層を形成した後、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元系合金の二次粒子層を形成した印刷回路用銅箔であって、粗化处理面の一定領域のレーザー顕微鏡による二次元表面積に対する三次元表面積の比が2.0以上2.2未満であることを特徴とする印刷回路用銅箔。
- [請求項2] 前記銅の一次粒子層の平均粒子径が0.25-0.45  $\mu\text{m}$ であり、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の平均粒子径が0.35  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の印刷回路用銅箔。
- [請求項3] 前記一次粒子層及び二次粒子層が、電気めっき層であることを特徴とする請求項1又は2記載の印刷回路用銅箔。
- [請求項4] 二次粒子が、前記一次粒子の上に成長した1又は複数個の樹枝状の粒子または前記一次粒子の上に成長した正常めっき層であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の印刷回路用銅箔。
- [請求項5] 一次粒子層及び二次粒子層の接着強度が0.80  $\text{kg}/\text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の印刷回路用銅箔。
- [請求項6] 一次粒子層及び二次粒子層の接着強度が0.90  $\text{kg}/\text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の印刷回路用銅箔。

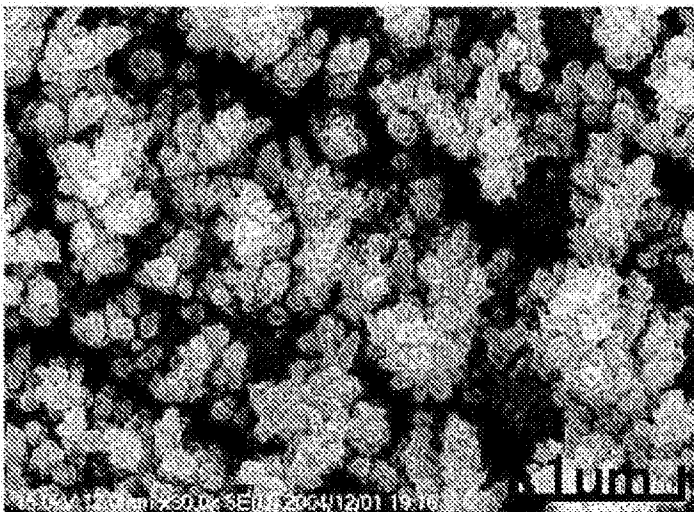
[図1]



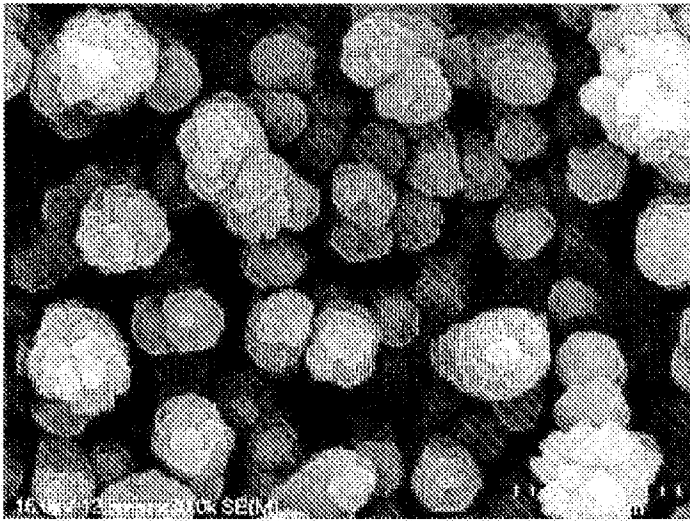
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/078115

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D7/06(2006.01) i, H05K1/09(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)

C25D7/06, H05K1/09

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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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<br>A    | JP 2008-285751 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.),<br>27 November 2008 (27.11.2008),<br>entire text<br>(Family: none) | 1, 3-6<br>2           |
| Y<br>A    | JP 3295308 B2 (Nikko Materials Co., Ltd.),<br>24 June 2002 (24.06.2002),<br>entire text<br>& JP 10-18075 A                | 1, 3-6<br>2           |
| P, A      | WO 2011/138876 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.),<br>10 November 2011 (10.11.2011),<br>& TW 201211326 A & SG 183311 A  | 1-6                   |



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

24 January, 2013 (24.01.13)

Date of mailing of the international search report

05 February, 2013 (05.02.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D7/06(2006.01)i, H05K1/09(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. C25D7/06, H05K1/09

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 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y<br>A          | JP 2008-285751 A (三井金属鉱業株式会社) 2008. 11. 27, 全文 (ファミリーなし)                        | 1, 3-6<br>2    |
| Y<br>A          | JP 3295308 B2 (株式会社日鉱マテリアルズ) 2002. 06. 24, 全文 & JP 10-18075 A                   | 1, 3-6<br>2    |
| P, A            | WO 2011/138876 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2011. 11. 10, & TW 201211326 A & SG 183311 A | 1-6            |

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

の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

2 4 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 2 . 2 0 1 3

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)

瀧口 博史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 0 3 2