

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/006739 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/06 (2006.01) C25D 5/16 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067972
- (22) 国際出願日: 2016年6月16日(16.06.2016)
- (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 2015-134707 2015年7月3日(03.07.2015) 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: 小島 真一(OBATA Shinichi); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 立岡 歩(TATEOKA Ayumu); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 吉川 和広(YOSHIKAWA Kazuhiro); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号

ユニティフォーラム I I 3階 マクスウェル
国際特許事務所 Tokyo (JP).

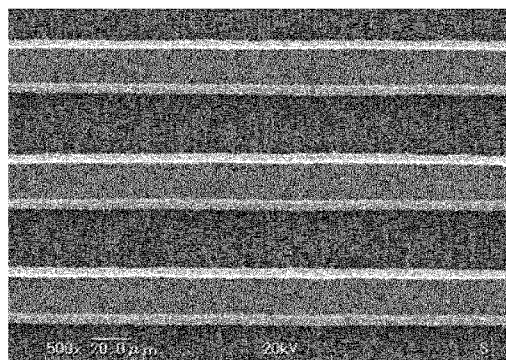
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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), 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))

(54) Title: ROUGHENED COPPER FOIL, COPPER-CLAD LAMINATE AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 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



(57) Abstract: Provided is a roughened copper foil with which both microcircuit formation (particularly circuit linearity) and close adhesion to resin can be achieved in processing of copper-clad laminates and manufacturing of printed wiring boards. This roughened copper foil has a roughened surface on at least one side, and for said roughened surface, $Sa \times Spd$, which is the product of the arithmetic mean height Sa (μm) and the density of peaks Spd (peaks/ mm^2) that are measured according to ISO 25178, is at least $250000 \mu m/mm^2$, and the arithmetic mean waviness Wa measured according to JIS B0601-2001 is $0.030-0.060 \mu m$.

(57) 要約: 銅張積層板の加工ないしプリント配線板の製造において、微細回路形成性(特に回路直線性)と、樹脂との密着性とを両立可能な、粗化处理銅箔が提供される。本発明の粗化处理銅箔は、少なくとも一方の側に粗化处理面を有し、前記粗化处理面は、ISO 25178に準拠して測定される算術平均高さ Sa (μm) と山の頂点密度 Spd (個/ mm^2) の積である $Sa \times Spd$ が $250000 \mu m/mm^2$ 以上であり、かつ、JIS B0601-2001に準拠して測定される算術平均うねり Wa が $0.030 \sim 0.060 \mu m$ である。



WO 2017/006739 A1

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ものである。

背景技術

[0002] 従来より、プリント配線板の製造工法として、サブトラクティブ法が広く採用されている。サブトラクティブ法は、銅箔を用いて微細な回路形成を行える手法である。例えば、図1A及び1Bに示されるように、下地基材12a上に下層回路12bを備えた絶縁樹脂基板12にプリプレグ14を介して銅箔10の粗化面を接着させ（工程（a））、必要に応じてハーフエッチングにより銅箔10を極薄化した後（工程（b））、必要に応じてレーザー穴開け加工又はドリル穴開け加工によりビアホール16を形成し（工程（c））、必要に応じて化学銅めっき18（工程（d））及び電気銅めっき20（工程（e））を施す。次いで、ドライフィルム22を用いた露光及び現像により所定のパターンでマスキングし（工程（f））、エッチングによりドライフィルム22の開口部直下の不要な銅箔等を溶解除去した（工程（g））後、ドライフィルム22を剥離して（工程（h））、所定のパターンで形成された配線24を得る。この配線24は略台形状の断面を有し、頂部に対して底部が広がる。この頂部の端を基準とした底部の延出部分（裾野部分）の距離（トップーボトム間距離という）のばらつきが大きいと、回路パターンの直線性に劣ることになる。この場合、その隣り合う配線24間の間隔が局所的に狭くなるため、短絡等の不具合が生じやすくなる。また、特性インピーダンスが所定の抵抗と合わなくなり、高周波特性に劣ることになる。

[0003] 近年、配線パターンの直線性を向上すべく、表面粗さを低減した表面処理銅箔が提案されている。例えば、特許文献1（特開2008-285751号公報）には、絶縁樹脂基材と張り合わせる接着表面は、表面粗さ（ R_z ）が

i s) が $2.5 \mu\text{m}$ 以下で、且つ、2次元表面積が $6550 \mu\text{m}^2$ の領域をレーザー法で測定したときの3次元表面積 (A) μm^2 と当該2次元表面積との比 $[(A) / (6550)]$ の値である表面積比 (B) が $1.2 \sim 2.5$ であることを特徴とする表面処理銅箔が開示されている。この特許文献1では、未処理の電解銅箔の析出面に対して粗化処理及び防錆処理が行われている。

[0004] また、絶縁樹脂基材との密着性及び高周波特性の向上に対処した粗化処理銅箔も提案されている。例えば、特許文献2（国際公開第2015/033917号）には、電解銅箔の電極面側に粗化処理を施した表面処理銅箔であって、表面粗さ R_z が $2.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であり且つ $[R_{\text{max}} - R_a]$ が $3.5 \mu\text{m}$ である粗化処理表面を備えたものが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-285751号公報

特許文献2：国際公開第2015/033917号

発明の概要

[0006] ところで、最近、電子回路の小型軽量化及び高速伝送化に伴い、回路形成性により優れた（例えばライン／スペース = $30 \mu\text{m} / 30 \mu\text{m}$ の程度）粗化処理銅箔が求められている。かかる要求を満たすためには、粗化処理銅箔の粗化処理面における表面粗さを低くして、配線パターンの直線性（以下、回路直線性という）をさらに向上させることが考えられる。しかしながら、粗化処理面における表面粗さを単に小さくした場合、銅箔と樹脂基材との密着性が低下して、回路剥がれが生じやすくなる。このように、微細回路形成性（特に回路直線性）と、樹脂基材との密着性とを両立することは容易なことではない。

[0007] 本発明者らは、今般、粗化処理銅箔の粗化処理面に、ISO 25178に準拠して測定される算術平均高さ S_a (μm) と山の頂点密度 S_{pd} (個/ mm^2) の積である $S_a \times S_{pd}$ が $250000 \mu\text{m} / \text{mm}^2$ 以上であり、か

つ、J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 に準拠して測定される算術平均うねり W_a が $0.030 \sim 0.060 \mu m$ であるという特有の表面プロファイルを付与することにより、銅張積層板の加工ないしプリント配線板の製造において、微細回路形成性（特に回路直線性）と、樹脂との密着性とを両立できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、銅張積層板の加工ないしプリント配線板の製造において、微細回路形成性（特に回路直線性）と、樹脂との密着性とを両立可能な、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、I S O 2 5 1 7 8 に準拠して測定される算術平均高さ S_a (μm) と山の頂点密度 S_{pd} (個/ mm^2) の積である $S_a \times S_{pd}$ が $250000 \mu m/mm^2$ 以上であり、かつ、J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 に準拠して測定される算術平均うねり W_a が $0.030 \sim 0.060 \mu m$ である、粗化处理銅箔が提供される。

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

[0011] 本発明の他の一態様によれば、上記態様の粗化处理銅箔を備えた、プリント配線板が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1A]サブトラクティブ法を説明するための工程流れ図であり、前半の工程（工程（a）～（d））を示す図である。

[図1B]サブトラクティブ法を説明するための工程流れ図であり、後半の工程（工程（e）～（h））を示す図である。

[図2]粗さ曲線とうねり曲線を説明するための図である。

[図3]粗さ曲線とうねり曲線の関係を説明するための図である。

[図4A]例1で得られた配線パターンの断面SEM画像である。

[図4B]例1で得られた配線パターンを上から観察したSEM画像である。

[図5A]例4で得られた配線パターンの断面SEM画像である。

[図5B]例4で得られた配線パターンを上から観察したSEM画像である。

[図6A]例5で得られた配線パターンの断面SEM画像である。

[図6B]例5で得られた配線パターンを上から観察したSEM画像である。

[図7]回路直線性の評価方法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「算術平均高さ S_a 」とは、ISO 25178に準拠して測定される、表面の平均面に対して、各点の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、粗さ曲線の算術平均高さ R_a を面に拡張したパラメータに相当する。算術平均高さ S_a は、粗化处理面における所定の測定面積（例えば $22500 \mu m^2$ の領域）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算出することができる。

[0015] 本明細書において「山の頂点密度 S_{pd} 」とは、ISO 25178に準拠して測定される、単位面積当たりの山頂点の数を表すパラメータである。この値が大きいと他の物体との接触点の数が多いことを示唆する。山の頂点密度 S_{pd} は、粗化处理面における所定の測定面積（例えば $22500 \mu m^2$ の領域）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算出することができる。

[0016] 本明細書において「算術平均うねり W_a 」は、JIS B 0601-2001に準拠して測定される、輪郭曲線としてのうねり曲線の基準長さにおける算術平均高さである。図2及び3に示されるように、うねり曲線は断面曲線にカットオフ値 λ_f 及び λ_c の輪郭曲線フィルタを順次かけることによって得られる輪郭曲線であり、粗さ曲線によって表される微細な凹凸ではなく、より大きなスケールの凹凸（すなわちうねり）を表すものである。

[0017] 本明細書において、電解銅箔の「電極面」とは電解銅箔作製時に陰極と接していた側の面を指す。

[0018] 本明細書において、電解銅箔の「析出面」とは電解銅箔作製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。

[0019] 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。粗化处理面は、ISO 25178に準拠して測定される算術平均高さ S_a (μm)と山の頂点密度 S_{pd} (個/ mm^2)の積である $S_a \times S_{pd}$ が $250000 \mu\text{m}/\text{mm}^2$ 以上であり、かつ、JIS B 0601-2001に準拠して測定される算術平均うねり W_a が $0.030 \sim 0.060 \mu\text{m}$ である。このように、粗化处理銅箔の粗化处理面に、 $S_a \times S_{pd}$ が $250000 \mu\text{m}/\text{mm}^2$ 以上であり、かつ、算術平均うねり W_a が $0.030 \sim 0.060 \mu\text{m}$ であるという特有の表面プロファイルを付与することにより、銅張積層板の加工ないしプリント配線板の製造において、微細回路形成性（特に回路直線性）と、樹脂との密着性とを両立することが可能となる。前述したとおり、回路直線性と樹脂との密着性は、銅箔の表面プロファイルに対してトレードオフの関係にあるため、本来的に両立が難しいとの問題があったが、本発明の粗化处理銅箔によれば、良好な回路直線性と樹脂との高い密着性を予想外にも両立することができる。

[0020] 微細回路形成性（特に回路直線性）と、樹脂との密着性と両立を可能とする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。まず、粗化处理面の算術平均うねり W_a を $0.030 \sim 0.060 \mu\text{m}$ と低くしたことで、うねりという観点から評価して高い平滑性が実現されており、この高い平滑性が回路パターンの直線性に寄与するものと考えられる。その上、 $S_a \times S_{pd}$ が $250000 \mu\text{m}/\text{mm}^2$ 以上であることで、算術平均高さ S_a と山の頂点密度 S_{pd} の相乗効果により、上記のとおりうねりの観点から高い平滑性がありながらも、樹脂との密着性が有意に向上されるものと考えられる。すなわち、算術平均高さ S_a は粗化处理面における粗化粒子の樹脂への食い込みに寄与する一方、山の頂点密度 S_{pd} は粗化处理面における粗化粒子と樹脂との接点の確保に寄与する。したがって、 $S_a \times S_{pd}$

を上記所定値以上にすることで粗化粒子の樹脂への所望の食い込みを多くの接点数で確保できるといえ、うねりの観点から高い平滑性がありながらも樹脂との高い密着性を実現できるものと考えられる。

[0021] ところで、特許文献1のような従来技術においては、電解銅箔の析出面側に粗化処理が行われるのが一般的であるが、本発明における上記のような低い算術平均うねり W_a と高い $S_a \times S_{p d}$ の両立は、電解銅箔の析出面側では実現が困難なものと考えられる。これは、電解銅箔の析出面側では銅析出に従い凹凸が生じ、それ故うねりが大きくならざるを得ないためである。この点、本発明においては、(i) 回転陰極の表面を予め所定の番手のバフで研磨して平滑化しておき、こうして研磨した回転陰極を用いた電解により電解銅箔を製造し、さらに(ii) 得られた未処理の電解銅箔の(析出面側ではなく) 電極面側に所望の低粗化条件で粗化処理を行うことにより、上記低い W_a 及び高い $S_a \times S_{p d}$ を備えた特有の粗化処理面を望ましく実現することができる。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。

[0022] 粗化処理面における $S_a \times S_{p d}$ は $250000 \mu m / mm^2$ 以上であり、好ましくは $280000 \sim 500000 \mu m / mm^2$ である。これらの範囲内の $S_a \times S_{p d}$ であると、所望の微細回路形成性（特に回路直線性）を確保しながら樹脂との密着性をより一層高めることができる。

[0023] 粗化処理面における算術平均うねり W_a は $0.030 \sim 0.060 \mu m$ であり、好ましくは $0.030 \sim 0.050 \mu m$ であり、より好ましくは $0.030 \sim 0.045 \mu m$ である。これらの範囲内の W_a であると、樹脂との高い密着性を確保しながら、微細回路形成性（特に回路直線性）をより一層向上させることができる。

[0024] 本発明の粗化処理銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1 \sim 35 \mu m$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 18 \mu m$ 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の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

。

[0025] 製造方法

本発明による粗化处理銅箔の好ましい製造方法の一例を説明する。この好ましい製造方法は、算術平均うねり W_a が $0.030 \sim 0.060 \mu m$ の表面を有する銅箔を用意する工程と、上記表面に対して所定の条件にて電解析出を行う第一粗化工程と、上記表面に対して所定の条件にて電解析出を行う第二粗化工程と、上記表面に対して所定の条件にて電解析出を行って粗化处理面を形成する第三粗化工程とを含んでなる。もっとも、本発明による粗化处理銅箔は以下に説明する方法に限らず、あらゆる方法によって製造されたものであってよい。特に、前述したように、本発明の粗化处理銅箔においては、(i) 回転陰極の表面を予め所定の番手のバフで研磨して平滑化しておき、こうして研磨した陰極を用いた電解により電解銅箔を製造し、さらに(ii) 得られた未処理の電解銅箔の(析出面側ではなく)電極面側に所望の低粗化条件で粗化处理を行うことにより、上記低い W_a 及び高い $S_a \times S_p d$ を備えた特有の粗化处理面を望ましく実現することができる。具体的には以下のとおりである。

[0026] (1) 銅箔の準備

粗化处理銅箔の製造に使用する銅箔としては電解銅箔が好ましい。また、銅箔は、無粗化の銅箔であってもよいし、予備的粗化を施したものであってもよい。銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1 \sim 35 \mu m$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 18 \mu m$ である。銅箔がキャリア付銅箔の形態で準備される場合には、銅箔は、無電解銅めっき法及び電解銅めっき法等の湿式成膜法、スパッタリング及び化学蒸着等の乾式成膜法、又はそれらの組合せにより形成したものであってよい。

[0027] 粗化处理が行われることになる銅箔の表面は、JIS B0601-2001に準拠して測定される算術平均うねり W_a が $0.030 \sim 0.060 \mu m$ の表面を有するのが好ましく、より好ましくは $0.030 \sim 0.045 \mu m$ である。上記範囲内であると、本発明の粗化处理銅箔に要求される表面プ

ロファイル、特に $0.030 \sim 0.060 \mu\text{m}$ の算術平均うねり W_a を粗化処理面に付与しやすくなる。

[0028] 電解銅箔の電極面が上記算術平均うねり W_a を有するのが好ましい。そのためには、電解銅箔の製造に用いる回転陰極の表面を予めバフで研磨して平滑化しておくのが好ましく、そのようなバフの好ましい番手は $\#1000$ より大きく、より好ましくは $\#1200 \sim \#2500$ 、さらに好ましくは $\#1500 \sim \#2500$ である。このようなバフを用いることで上記のような低い W_a を電解銅箔の電極面に付与することが可能となる。

[0029] (2) 粗化処理

こうして上記低い W_a が付与された電解銅箔の表面（すなわち電極面）に対して、第一粗化工程、第二粗化工程、第三粗化工程の3段階の粗化工程を施すのが好ましい。第一粗化工程では、銅濃度 $8 \sim 12 \text{ g/L}$ 及び硫酸濃度 $200 \sim 280 \text{ g/L}$ を含む硫酸銅溶液中、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度で、 $20 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ にて電解析出を行うのが好ましく、この電解析出は $2 \sim 5$ 秒間行われるのが好ましい。第二粗化工程では、銅濃度 $8 \sim 12 \text{ g/L}$ 及び硫酸濃度 $200 \sim 280 \text{ g/L}$ を含む硫酸銅溶液中、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度で、 $15 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ にて電解析出を行うのが好ましく、この電解析出は $2 \sim 5$ 秒間行われるのが好ましい。すなわち、第一粗化工程と第二粗化工程は同じ条件であることができる。第三粗化工程では、銅濃度 $65 \sim 80 \text{ g/L}$ 及び硫酸濃度 $200 \sim 280 \text{ g/L}$ を含む硫酸銅溶液中、 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ の温度で、 $10 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ にて電解析出を行って粗化処理面を形成するのが好ましく、この電解析出は $5 \sim 25$ 秒間行われるのが好ましい。

[0030] (3) 微細粗化処理

所望により、第三粗化工程で形成された粗化処理面に対して微細粗化処理がさらに行われてもよい。微細粗化処理は、銅濃度 $10 \sim 20 \text{ g/L}$ 、硫酸濃度 $30 \sim 130 \text{ g/L}$ 、9-フェニルアクリジン濃度 $100 \sim 200 \text{ mg/L}$ 、塩素濃度 $20 \sim 100 \text{ mg/L}$ の硫酸銅溶液中、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度で、電流密度 $10 \sim 40 \text{ A/dm}^2$ で微細銅粒子を電解析出させることにより

行われるのが好ましく、この電解析出は0.3～1.0秒間行われるのが好ましい。

[0031] (4) 防錆処理

所望により、粗化処理後の銅箔に防錆処理を施してもよい。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等の他の元素をさらに含んでもよい。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、1.2～10が好ましく、より好ましくは2～7、さらに好ましくは2.7～4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。

[0032] (5) シランカップリング剤処理

所望により、銅箔にシランカップリング剤処理を施し、シランカップリング剤層を形成してもよい。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。

[0033] 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作製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用いて得られた銅張積層板が提供される。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、1～1000 μm が好ましく、より好ましくは2～400 μm であり、さらに好ましくは3～200 μm 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。

[0034] 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作製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用いて得られたプリント配線板が提供される。本態様によるプリント配線板は、樹脂層と、銅層とがこの順に積層された層構成を含んでなる。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(MSAP)法、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(SAP)法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

[0035] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0036] 例 1 ～ 3

本発明の粗化处理銅箔の作製を以下のようにして行った。

[0037] (1) 電解銅箔の作製

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、陰極にチタン製の回転電極を用い、陽極にはDSA(寸法安定性陽極)を用いて、溶液温度45℃、電流密度55A/dm²で電解し、厚さ12μmの電解銅箔を得た。このとき、回転陰極として、表面を#1200(例1)、#200

0（例2）又は#1500（例3）のホイールバフで研磨して表面粗さを調整した電極を用いた。この電解銅箔の電極面の算術平均うねり W_a を後述する手法にて測定したところ、表2に示される値が得られた。

＜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

[0038] （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、電極面側に対して、以下に示される3段階のプロセスで粗化处理を行った。すなわち、以下に示される第一粗化工程、第二粗化工程及び第三粗化工程をこの順に行った。

- 第一粗化工程は、表1Aに示される組成の粗化处理用銅電解溶液（銅濃度：10.5～10.8 g/L、硫酸濃度：230～240 g/L）中、表1Aに示される条件にて電解し、水洗することにより行った。
- 第二粗化工程は、第一粗化工程と同じ組成の粗化处理用銅電解溶液中、表1Aに示される条件にて電解し、水洗することにより行った。
- 第三粗化工程は、粗化处理用銅電解溶液（銅濃度：70 g/L、硫酸濃度：240 g/L）中、表1Bに示される条件にて電解し、水洗することにより行った。

[0039] （3）防錆処理

粗化处理後の電解銅箔の両面に、無機防錆処理及びクロメート処理からなる防錆処理を行った。まず、無機防錆処理として、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で亜鉛-ニッケル合金防錆処理を行った。次いで、クロメート処理として、亜鉛-ニッケル合金防錆処理の上に、更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

度が 1 g/L、pH 11、溶液温度 25℃、電流密度 1 A/dm²で行った。

[0040] (4) シランカップリング剤処理

上記防錆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、粗化処理面の防錆処理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、純水を溶媒とし、3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度が 3 g/L の溶液を用い、こ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の吸着後、最終的に電熱器により水分を蒸発させ、厚さ 18 μm の粗化処理銅箔を得た。

[0041] 例 4 (比較)

表 1 A 及び 1 B に示されるとおり、回転陰極の研磨に用いたバフの番手を # 600 としたこと以外は、例 1 と同様にして、粗化処理銅箔の作製を行った。

[0042] 例 5 (比較)

i) 電解銅箔の析出面側（すなわち電極面側と反対側）に粗化処理等の処理を行ったこと、及び ii) 粗化処理を表 1 A 及び 1 B に示される条件に従って行ったこと以外は例 1 と同様にして、粗化処理銅箔の作製を行った。なお、本例においては電解銅箔の析出面側に粗化処理等を行ったため、粗化処理銅箔の粗化処理面は回転陰極の研磨に用いたバフの番手の影響を基本的に受けなため、表 1 A 及び 2 においてバフの番手の記載を省略した。

[0043] 例 6 (比較)

i) 電解銅箔の析出面側（すなわち電極面側と反対側）に粗化処理等の処理を行ったこと、及び ii) 第一、第二及び第三粗化工程の代わりに以下の 1 段階の微細粗化処理を行ったこと以外は例 1 と同様にして、粗化処理銅箔の作製を行った。なお、本例においては電解銅箔の析出面側に粗化処理等を行ったため、粗化処理銅箔の粗化処理面は回転陰極の研磨に用いたバフの番手の影響を基本的に受けなため、表 1 A 及び 2 においてバフの番手の記載を省略した。

[0044] (微細粗化处理)

上述の電解銅箔が備える電極面及び析出面の内、析出面側に対して、粗化处理用銅電解溶液（銅濃度：13 g/L、硫酸濃度：70 g/L、9-フェニルアクリジン濃度：140 mg/L、塩素濃度：35 mg/L）中、表1 Bに示される条件にて電解し、水洗することにより、微細粗化处理を行った。

[0045] 例7 (比較)

表1 A及び1 Bに示されるとおり、回転陰極の研磨に用いたバフの番手を#3000としたこと以外は、例1と同様にして、粗化处理銅箔の作製を行った。

[0046] 例8 (比較)

i) 回転陰極の研磨に用いたバフの番手を#600としたこと、ii) 電解銅箔の電極面側に粗化处理等の処理を行ったこと、iii) 第一粗化工程を、銅濃度：8 g/L、硫酸濃度：230 g/L、及びニカワ濃度：2 mg/Lの粗化处理用電解溶液中、表1 Aに示される条件に従って行ったこと、及びiv) 第三粗化工程を、銅濃度：70 g/L及び硫酸濃度：230 g/Lの粗化处理用電解溶液中、表1 Bに示される条件に従って行ったこと以外は例1と同様にして、粗化处理銅箔の作製を行った。

[表1A]

表 1A

	電解銅箔 における 粗化処理 が行われた面	ドラム研磨 に使用した バフの番手	第一粗化工程					第二粗化工程				
			銅濃度 (g/L)	硫酸濃度 (g/L)	液温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (秒)	銅濃度 (g/L)	硫酸濃度 (g/L)	液温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (秒)
例 1	電極面	#1200	10.5	230	30	24	3	10.5	230	30	16	3
例 2	電極面	#2000	10.8	240	35	27	3	10.8	240	35	27	3
例 3	電極面	#1500	10.5	230	30	24	3	10.5	230	30	16	3
例 4*	電極面	#600	10.5	230	30	24	3	10.5	230	30	16	3
例 5*	析出面	—	10.8	240	30	24	4	10.8	240	30	16	4
例 6*	析出面	—	なし									
例 7*	電極面	#3000	10.5	230	30	24	3	10.5	230	30	16	3
例 8*	電極面	#600	8.0	130	25	20	10	なし				

*は比較例を示す。

[表1B]

表 1B

	第三粗化工工程					微細粗化工工程				
	銅濃度 (g/L)	硫酸濃度 (g/L)	液温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (秒)	銅濃度 (g/L)	硫酸濃度 (g/L)	液温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (秒)
例 1	70	240	52	10	10			なし		
例 2	70	240	52	21	10			なし		
例 3	70	240	52	10	10			なし		
例 4*	70	240	52	10	10			なし		
例 5*	70	240	52	21	18			なし		
例 6*			なし			13	70	28	50	1
例 7*	70	240	52	10	10			なし		
例 8*	70	230	45	25	10			なし		

*は比較例を示す。

[0047] 評価

例 1 ～ 7 において作製された粗化处理銅箔について、以下に示される各種評価を行った。

[0048] <算術平均うねりW a>

レーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製、VK-X100）を用いた表面粗さ解析により、粗化处理銅箔の粗化处理面における算術平均うねり W_a の測定をJIS B0601-2001に準拠して行った。具体的には、粗化处理銅箔の粗化处理面における面積 $22500\mu\text{m}^2$ の領域（ $150\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}$ ）の表面プロファイルを上記レーザー顕微鏡にて倍率1000倍で測定した。得られた粗化处理面の表面プロファイルに対して面傾き補正を行った後、フィルター処理にてサイズ 5×5 に平滑化し、表面粗さ解析によりうねり測定を実施した。フィルタータイプはメディアンとした。また、各輪郭曲線フィルターのカットオフ値は、 $\lambda_s=0.25\mu\text{m}$ 、 $\lambda_c=0.08\text{mm}$ 、 $\lambda_f=80\mu\text{m}$ とした。なお、前述した各例における粗化处理前の電解銅箔の析出面又は電極面の算術平均うねり W_a の測定も上記同様の手順にて行われた。

[0049] <Sa×Spd>

レーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製、VK-X100）を用いた表面性状解析により、粗化处理銅箔の粗化处理面における算術平均高さ S_a （ μm ）と山の頂点密度 S_{pd} （個/ mm^2 ）のISO25178に準拠して行った。具体的には、粗化处理銅箔の粗化处理面における面積 $22500\mu\text{m}^2$ の領域（ $150\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}$ ）の表面プロファイルを、上記レーザー顕微鏡を用いて倍率1000倍で測定した。得られた粗化处理面の表面プロファイルに対して面傾き補正を行った後、表面性状解析により S_a 及び S_{pd} の測定を実施した。この測定は、Sフィルターによるカットオフ波長を $0.8\mu\text{m}$ とし、Lフィルターによるカットオフ波長を $0.1\mu\text{m}$ として行った。こうして得られた S_a 及び S_{pd} の値に基づいて $S_a\times S_{pd}$ の値を算出した。

[0050] <剥離強度>

厚さ $50\mu\text{m}$ のプリプレグ（EM355（D）、ELITE MATERIAL CO.， LTD製）2枚を重ねて厚さ $100\mu\text{m}$ の樹脂基材を得た。この樹脂基材に粗化处理銅箔をその粗化处理面が樹脂基材と当接するよ

うに積層し、圧力4.0 MPa及び温度185℃で60分間の熱間プレス成形を行って銅張積層板サンプルを作製した。この銅張積層板サンプルに対して、JIS C 6481-1996に準拠して、樹脂基材面に対して90°方向に剥離して常態剥離強度(kgf/cm)を測定した。

[0051] <回路直線性>

回路直線性の評価を次のようにして行った。まず、上述の銅張積層板の表面に回路高さが20 μmになるまで電気めっきを行った。こうして形成された電気めっき層の表面にドライフィルムを貼り付け、露光及び現像を行い、エッチングレジストを形成した。塩化銅エッチング液で処理することにより、レジスト間から銅を溶解除去し、回路高さ20 μm、ライン/スペース(L/S) = 30 μm/30 μmの直線状配線パターンを形成した。こうして得られた直線状配線パターンをSEMで観察した。例1、4及び5で得られた配線パターンの断面SEM画像をそれぞれ図4A、5A及び6Aに示す。また、例1、4及び5で得られた配線パターンを上から観察したSEM画像を図4B、5B及び6Bに示す。図4A、5A及び6Aにおいて中央に観察される2つの略台形状の部分が配線パターンである。また、図4B、5B及び6Bにおいて横方向に3本観察される直線部分が配線パターンである。これらの図から分かるように、配線パターンの断面は略台形状であり、頂部における幅よりも底部における幅は長くなる。そして、配線パターンの頂部の端を基準とした底部の延出部分(裾野部分)の距離(以下、トップーボトム間距離という)のばらつきが少ない程、回路パターンの直線性が高いといえる。この点、比較例である例4及び5に相当する図5A～5B及び6A～6Bに示される配線パターンよりも、実施例である例1に相当する図4A～4Bに示される配線パターンの方が、直線性が高いことが分かる。

[0052] このような配線パターンの直線性、すなわち回路直線性をより客観的な指標により評価すべく、以下の測定を行った。得られた直線状配線パターンについて、図7に示されるように、回路100の頂部(top)102と底部(bottom)104の片側における差分、すなわち上述したトップーボ

トム間距離 D を $4\ \mu\text{m}$ 間隔で 100 点測定した。得られた 100 点の測定値の内、値の大きい方から数えて 26 番目のトップーボトム間距離 D_{26} （すなわち上位 25% の測定値をノイズとして除去した最大値）から、値の小さい方から数えて 26 番目（値の大きい方から数えて 75 番目）のトップーボトム間距離 D_{75} （すなわち下位 25% の測定値をノイズとして除去した最小値）を引いた値、すなわち $D_{26} - D_{75}$ を回路直線性の客観的な指標として算出した。

[0053] 結果

例 $1 \sim 7$ において得られた評価結果は表 2 に示されるとおりであった。表 2 に示されるように、本発明の条件を満たす例 $1 \sim 3$ で作製した粗化处理銅箔は、微細回路形成性（特に回路直線性）と、樹脂との密着性との両方に優れるものであった。

[0054]

[表2]

表 2

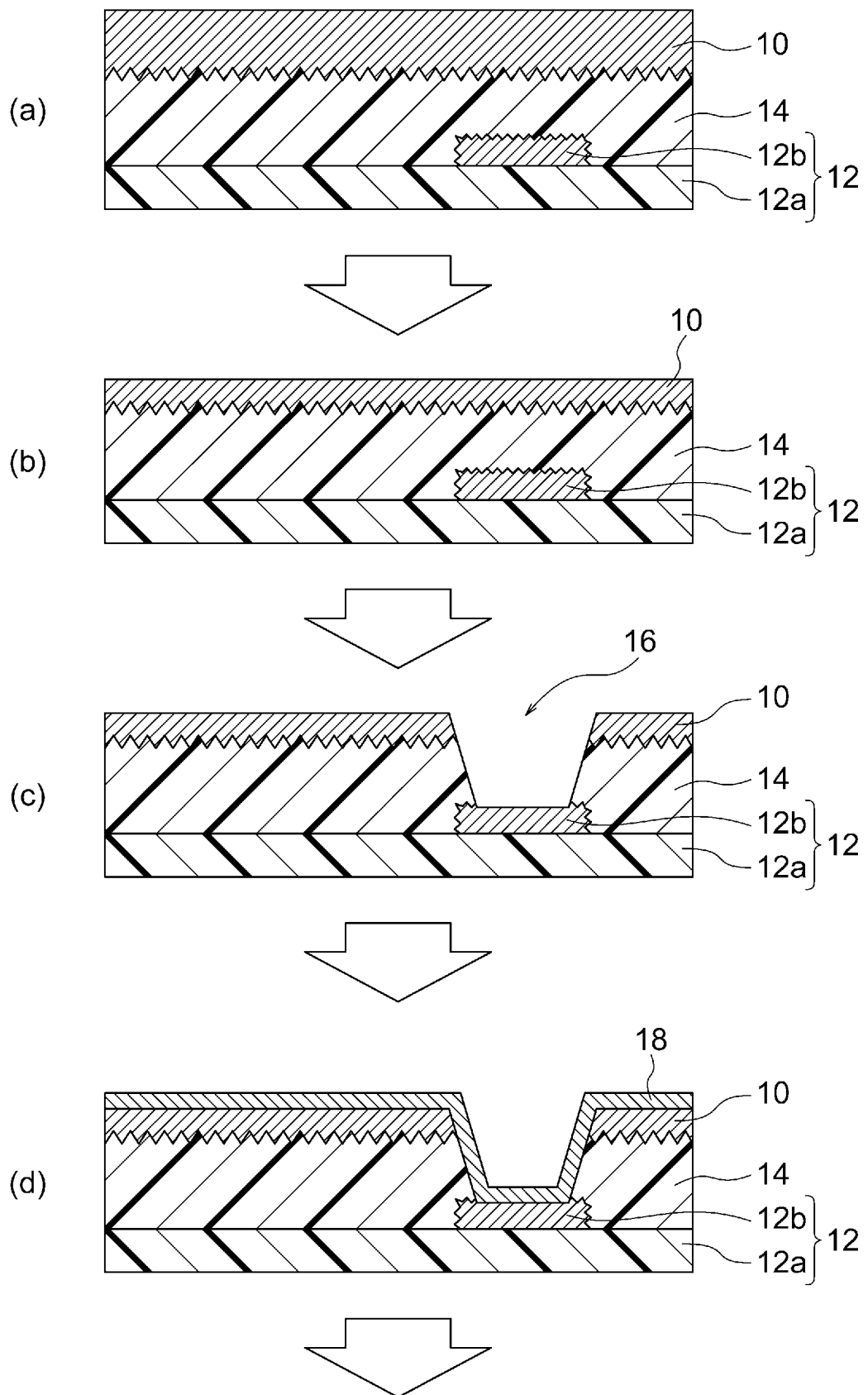
	電解銅箔 における 粗化処理 が行われた面	ドラム研磨 に使用した ハブの番号	粗化処理前の 電解銅箔における 粗化される面の 算術平均うねり Wa (μm)	粗化処理面の 諸特性		粗化処理銅箔の 評価	
				算術平均うねり Wa (μm)	Sa × Spd ($\mu\text{m}/\text{mm}^2$)	回路直線性 D ₂₆ - D ₇₅ (μm)	剥離強度 (kgf/cm)
例 1	電極面	#1200	0.050	0.046	294318	0.28 (良好)	0.75 (良好)
例 2	電極面	#2000	0.041	0.035	360916	0.15 (良好)	0.74 (良好)
例 3	電極面	#1500	0.045	0.040	333851	0.20 (良好)	0.72 (良好)
例 4*	電極面	#600	0.067	0.090	329593	0.76 (劣る)	0.74 (良好)
例 5*	析出面 (平滑箔)	—	0.072	0.066	273147	0.69 (劣る)	0.70 (良好)
例 6*	析出面 (平滑箔)	—	0.072	0.062	58900	0.67 (劣る)	0.45 (劣る)
例 7*	電極面	#3000	0.026	0.022	162377	0.14 (良好)	0.65 (劣る)
例 8*	電極面	#600	0.067	0.092	430256	0.76 (劣る)	0.74 (良好)

*は比較例を示す。

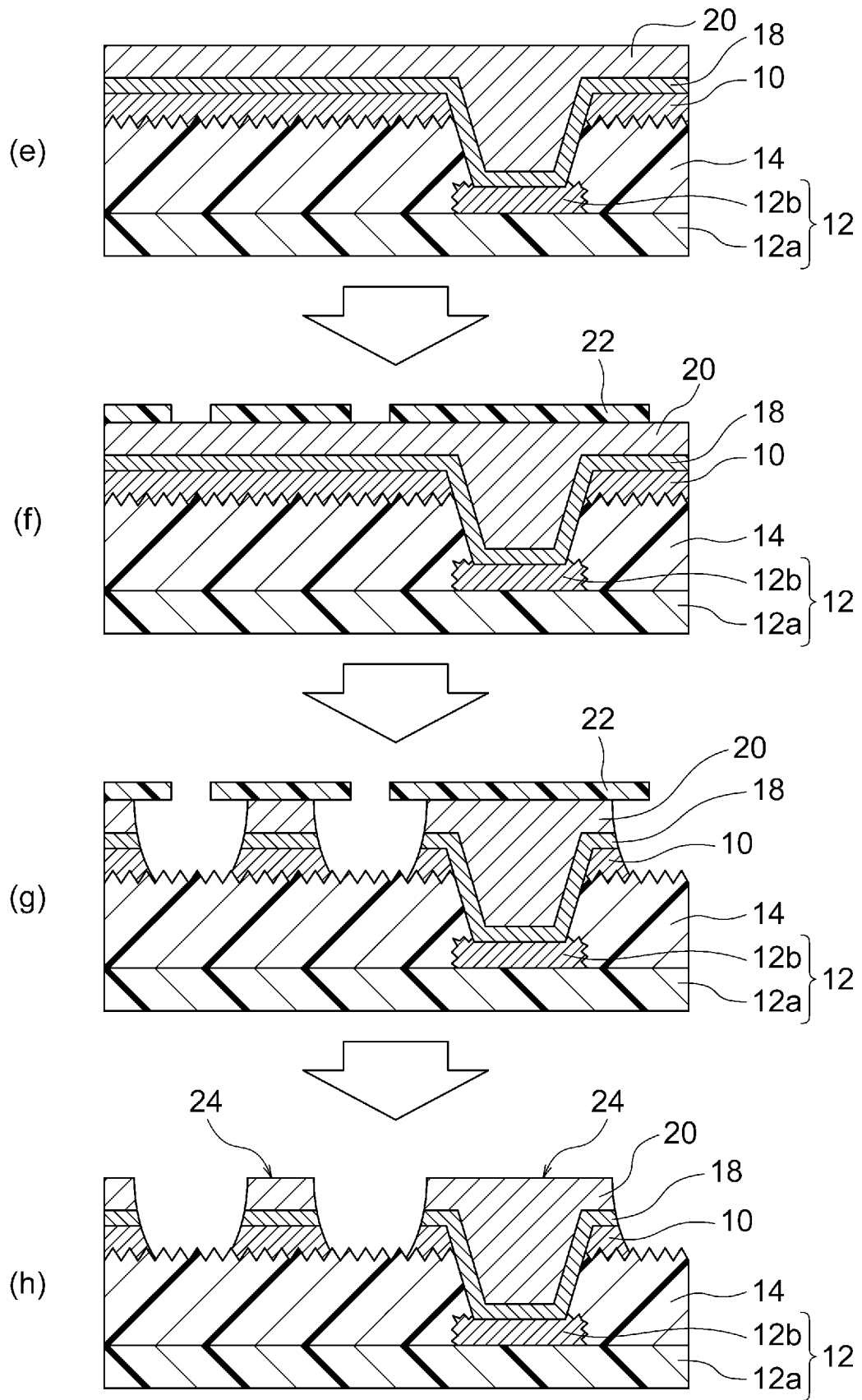
請求の範囲

- [請求項1] 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、ISO 25178に準拠して測定される算術平均高さ S_a (μm) と山の頂点密度 S_{pd} (個/ mm^2) の積である $S_a \times S_{pd}$ が $250000 \mu\text{m}/\text{mm}^2$ 以上であり、かつ、JIS B 0601-2001に準拠して測定される算術平均うねり W_a が $0.030 \sim 0.060 \mu\text{m}$ である、粗化处理銅箔。
- [請求項2] 前記 $S_a \times S_{pd}$ が $280000 \sim 500000 \mu\text{m}/\text{mm}^2$ である、請求項1に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項3] 前記算術平均うねり W_a が $0.033 \sim 0.050 \mu\text{m}$ である、請求項1又は2に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項4] 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1～3のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項5] 請求項1～4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6] 請求項1～4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。

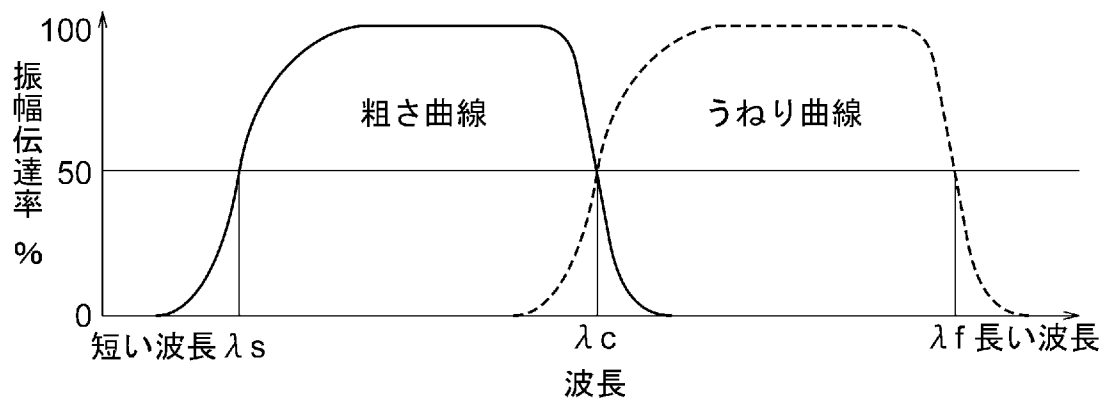
[図1A]



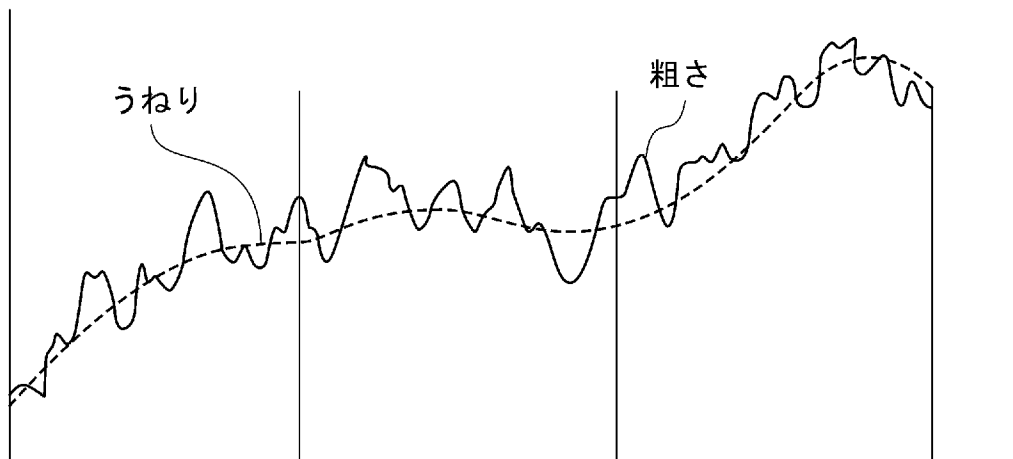
[図1B]



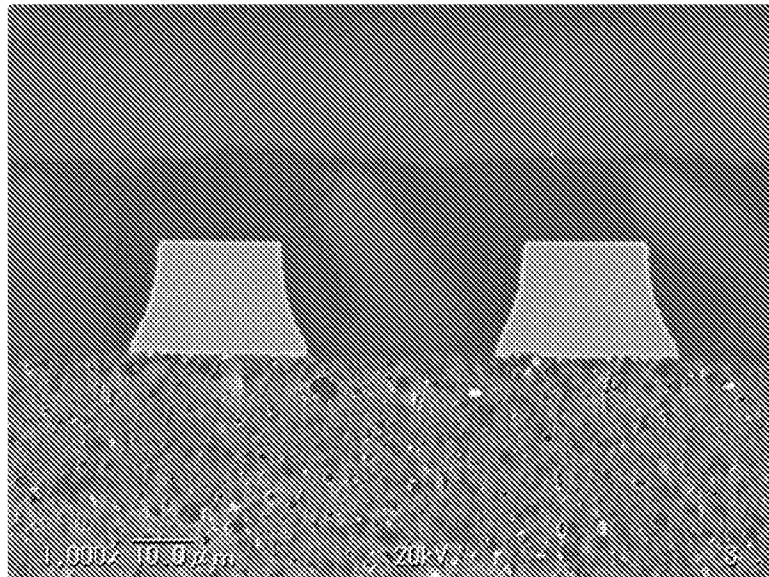
[図2]



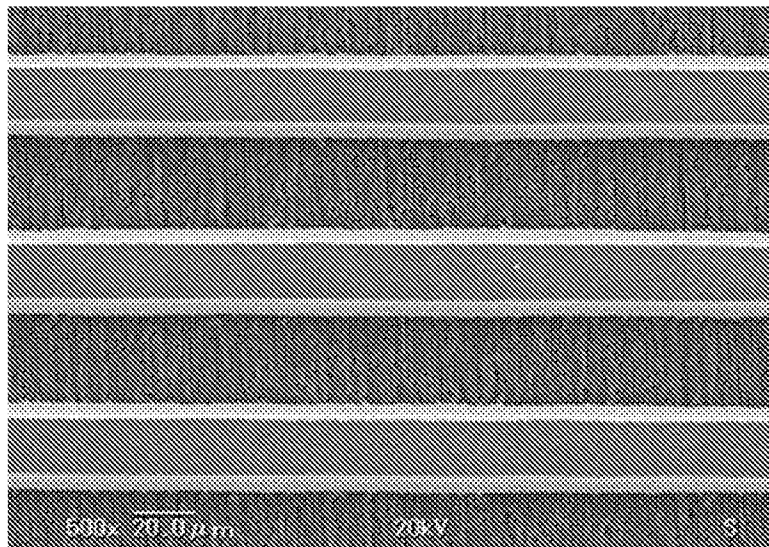
[図3]



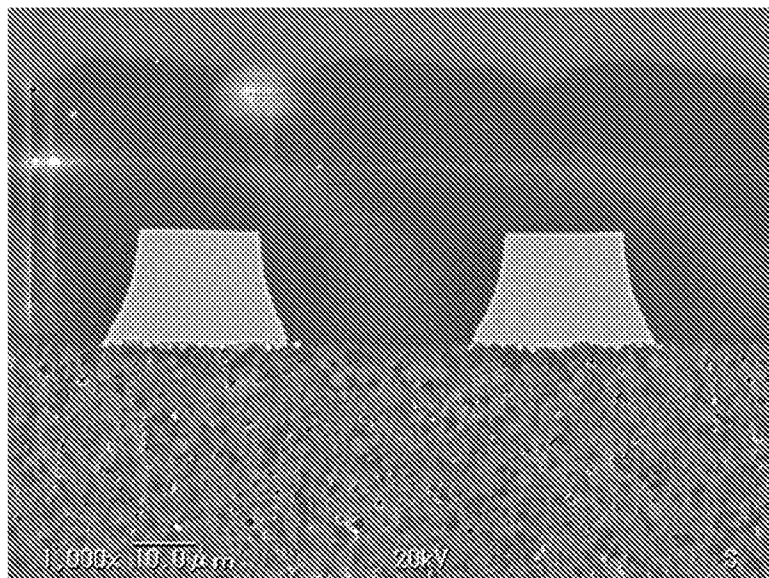
[図4A]



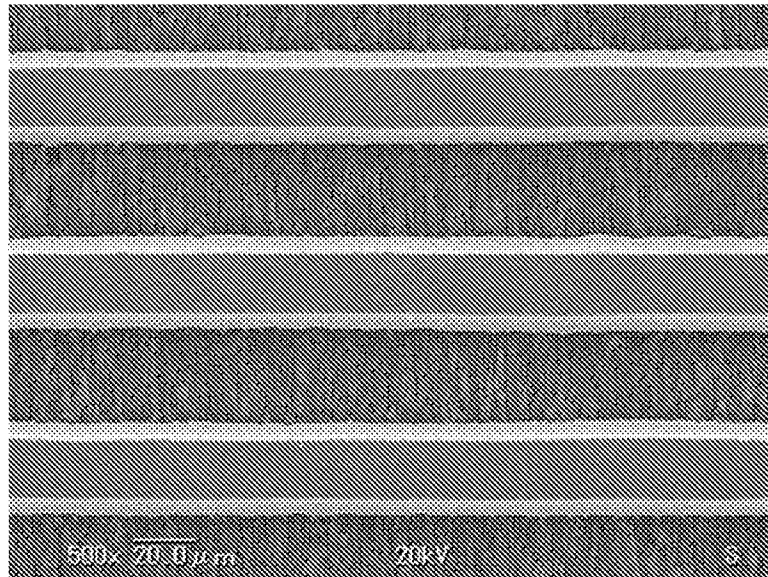
[図4B]



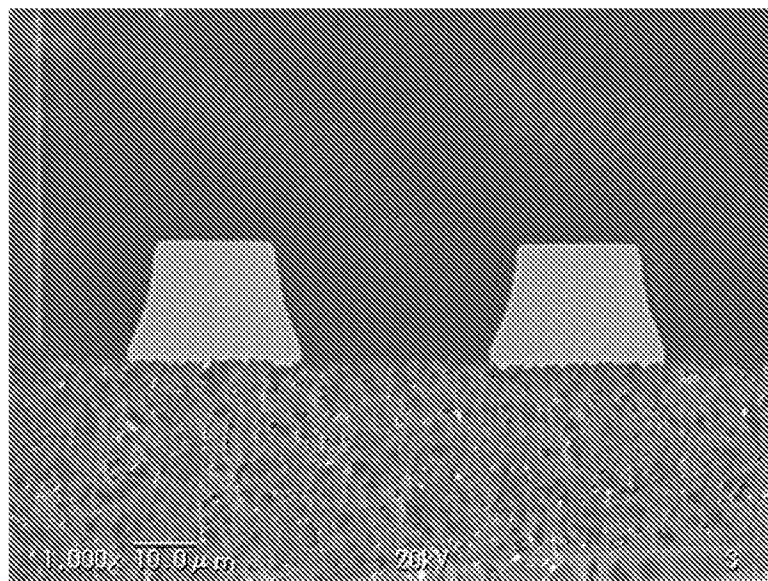
[図5A]



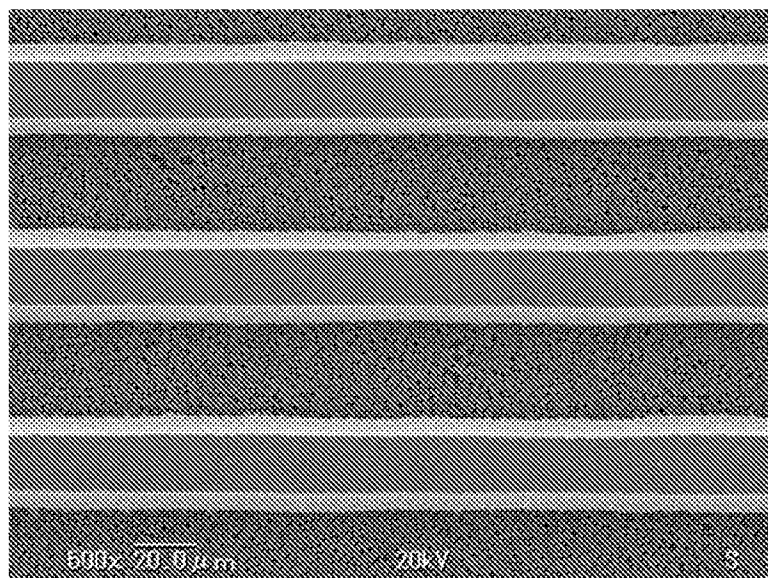
[図5B]



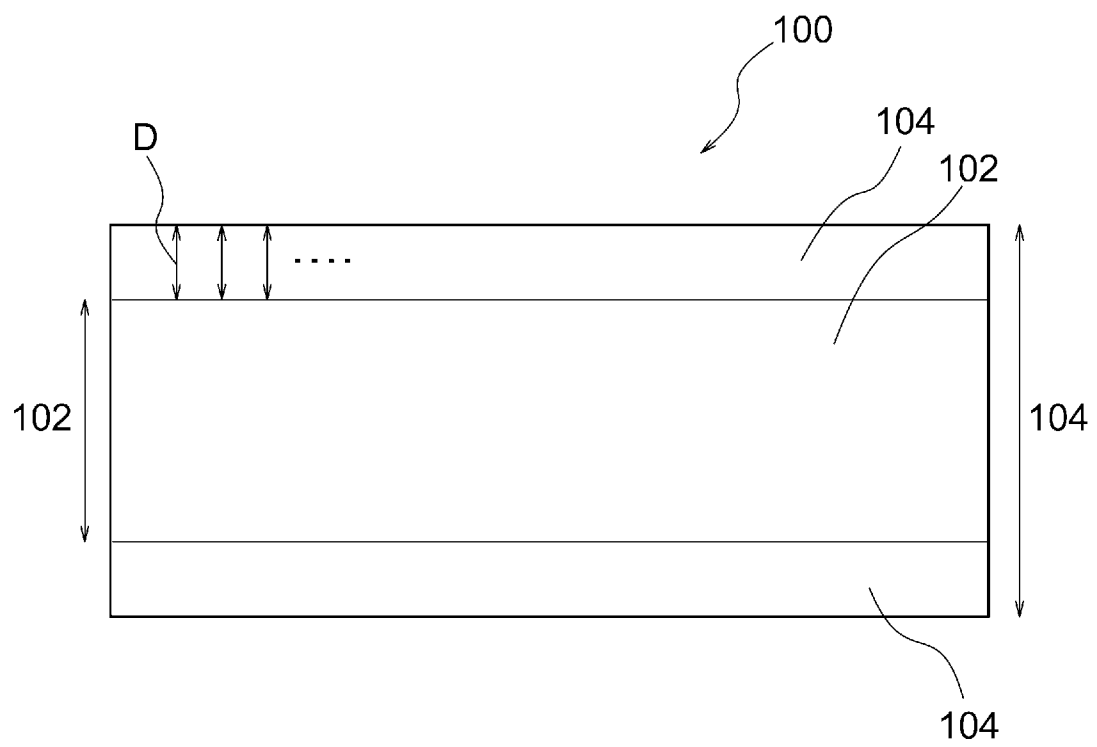
[図6A]



[図6B]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D7/06(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C25D5/16(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, B32B15/08, B32B15/20, C25D5/16, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2013-19056 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims; paragraphs [0023] to [0088]; fig. 1 to 3, 5 to 6 & US 2009/0047539 A1 claims; paragraphs [0046] to [0104]; fig. 1 to 3, 5 to 6	1-6
A	JP 2004-263296 A (Furukawa Techno-Research Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), paragraphs [0021] to [0024]; fig. 6 & US 2004/0157080 A1 paragraphs [0044] to [0051]; fig. 7	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
06 July 2016 (06.07.16)

Date of mailing of the international search report
09 August 2016 (09.08.16)

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/JP2016/067972

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-201777 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 27 October 2014 (27.10.2014), paragraphs [0038] to [0041]; table 1-2 (Family: none)	1-6
A	US 2013/0220679 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraphs [0016] to [0034]; table 1; fig. 2A to 2B & WO 2012/046804 A1 paragraphs [0009] to [0019]; table 1; fig. 2	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D7/06(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C25D5/16(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 (IPC))

Int.Cl. C25D7/06, B32B15/08, B32B15/20, C25D5/16, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2013-19056 A (三井金属鉱業株式会社) 2013.01.31, 特許請求の範囲, 段落[0023]-[0088], [図1]-[図3], [図5]-[図6] & US 2009/0047539 A1, 特許請求の範囲, 段落[0046]-[0104], 図1-3, 5-6	1-6
A	JP 2004-263296 A (古河テクノロジー株式会社) 2004.09.24, 段落[0021]-[0024], [図6] & US 2004/0157080 A1, 段落[0044]-[0051], 図7	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

06.07.2016

国際調査報告の発送日

09.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

宮本 靖史

4E

3760

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 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
A	JP 2014-201777 A (J X 日 鉱 日 石 金 属 株 式 会 社) 2014. 10. 27, 段落[0038]-[0041], [表 1-2] (ファミリーなし)	1-6
A	US 2013/0220679 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 2013. 08. 29, 段落[0016]-[0034], 表 1, 図 2A-2B & WO 2012/046804 A1, 段落[0009]-[0019], [表 1], [図 2]	1-6