

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

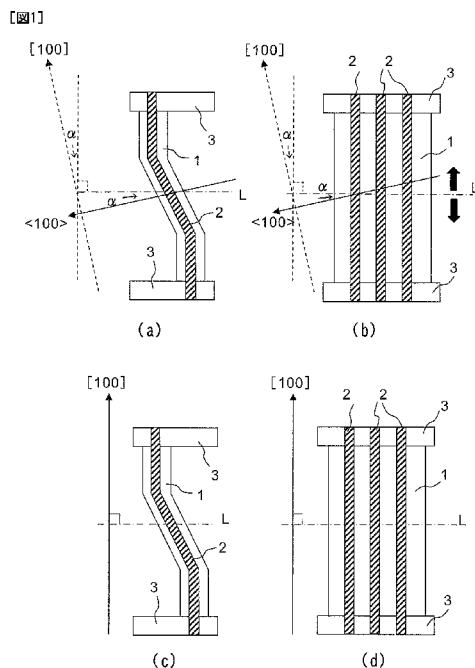
WO 2012/133518 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/05 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058108
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (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 2011-079588 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
特願 2011-127952 2011 年 6 月 8 日(08.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 圭一 (KIMURA Keiichi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 服部 公一 (HATTORI Koichi) [JP/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 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, 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, 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, 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, MD, 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).

[続葉有]

(54) Title: COPPER FOIL, COPPER-CLAD LAMINATE, FLEXIBLE CIRCUIT BOARD, AND MANUFACTURING METHOD FOR COPPER-CLAD LAMINATE

(54) 発明の名称: 銅箔、銅張積層板、可撓性回路基板、及び銅張積層板の製造方法



(57) Abstract: Provided are a copper foil, a copper-clad laminate, a flexible circuit board, and a manufacturing method for a copper-clad laminate that, even if wiring is formed on the flexible circuit board, show outstanding durability under harsh usage conditions involving repeated flexing with a small radius of curvature. The copper foil comprises 0.001 to 0.4% by mass of manganese, with the remainder consisting of unavoidable impurities and copper, or else comprises 0.005 to 0.4% by mass of at least one element selected from the group consisting of calcium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, and yttrium, with 99.6 to 99.999% by mass of copper in the remaining portion. Preferred orientation regions, in which fundamental crystal axes (100) of the unit lattices of the copper differ in orientation by no more than 15° respectively from two orthogonal axes, one of which is in the thickness direction of the copper foil and the other of which is in a certain direction within the foil surface, constitute at least 60% of the area of the foil. This copper foil is used in the copper-clad laminate, the flexible circuit board, and the manufacturing method for a copper-clad laminate.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

可撓性回路基板において配線を形成した場合にも、曲率半径の小さな繰り返し屈曲を伴うような過酷な使用条件下で優れた耐久性を示す銅箔、銅張積層板、可撓性回路基板、及び銅張積層板の製造方法を提供する。Mnを0.001質量%以上0.4質量%以下含有し、不可避不純物と残部のCuとを有した銅箔であるか、或いは、Ca、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びYからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を0.005質量%以上0.4質量%以下含有し、残部の銅が99.6質量%以上99.999質量%以下の銅箔であって、銅の単位格子の基本結晶軸<100>が、該銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差15°以内の優先配向領域が面積率で60%以上を占める銅箔であり、これを用いた銅張積層板及び可撓性回路基板、並びに銅張積層板の製造方法である。

明 細 書

発明の名称：

銅箔、銅張積層板、可撓性回路基板、及び銅張積層板の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、屈曲疲労に対して耐久性の高い銅箔、これを用いた銅張積層板及び可撓性回路基板、並びに銅張積層板の製造方法に関し、詳しくは、屈曲に対して耐久性を備え、かつ、屈曲性に優れた可撓性回路基板を得ることができる銅箔、これを用いた銅張積層板及び可撓性回路基板、並びに銅張積層板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 樹脂層と金属箔からなる配線とを有してなる可撓性回路基板（フレキシブルプリント基板）は、折り曲げて使用することが可能であることから、ハードディスク内の可動部、携帯電話のヒンジ部やスライド摺動部、プリンターのヘッド部、光ピックアップ部、ノートPCの可動部などをはじめ、各種電子・電気機器で幅広く使用されている。そして、近時では、特にこれらの機器の小型化、薄型化、高機能化等に伴い、限られたスペースに可撓性回路基板を小さく折り畳んで収納したり、電子機器等の様々な動きに対応した屈曲性が求められている。そのため、屈曲部における曲率半径がより小さくなるような折り曲げや、折り曲げが頻繁に繰り返されるような動作にも対応できるように、可撓性回路基板の更なる強度等の機械的特性の向上が必要になっている。

[0003] 一般に、折り曲げの繰り返しや曲率半径の小さい屈曲に対して強度が劣る等で不良要因となるのは樹脂層よりむしろ配線の方であり、これらに耐えられなくなると配線の一部に割れや破断が生じ、回路基板として利用できなくなってしまう。そこで、例えばヒンジ部における配線に対する曲げ応力を小さくするために、回動軸に対して斜めになるように配線された可撓性回路基板（特許文献1 参照）や、ヒンジ部の回動方向に1巻き以上螺旋させた螺旋

部を形成し、この巻き数を多くすることで開閉動作による螺旋部の直径の変化を小さくして損傷を少なくする方法（特許文献2参照）などが提案されている。しかしながら、これらの方法では、いずれも可撓性回路基板の設計が制約されてしまう。

[0004] 一方では、圧延銅箔の圧延面のX線回折（銅箔の厚み方向のX線回折）で求めた（200）面の強度（ I ）が、微粉末銅のX線回折で求めた（200）面の強度（ I_0 ）に対して $I / I_0 > 20$ である場合に屈曲性に優れることが報告されている（特許文献3及び4参照）。すなわち、銅の再結晶集合組織である立方体方位が発達するほど銅箔の屈曲性が向上するため、立方体集合組織の発達度を上記パラメータ（ I / I_0 ）で規定した、可撓性回路基板の配線材料として好適な銅箔が知られている。また、Fe、Ni、Al、Ag等の元素を銅に固溶する範囲の濃度で含有し、所定の条件で焼鈍して再結晶化して得た圧延銅合金箔が、すべり面に沿ったせん断変形を容易にして、屈曲性に優れることが報告されている（特許文献5参照）。

[0005] また、高屈曲特性が要求される可撓性回路基板には、酸素や銀などの不純物を含有させた銅箔が使用されることがあり、純度にとると99%～99.9質量%程度の銅箔である。本明細書では、特に断らない限り純度は、質量濃度で表記したものである。また、試験レベルでは、広くケーブルの導体として使われている純度99.5%程度のタフピッチ銅や酸化物を含まない無酸素銅が用いられている例がある（特許文献3、4参照）。タフピッチ銅の不純物は、数百ppmの酸素（多くは酸化銅として含）の他、銀、鉄、硫黄、リン等が含まれる。無酸素銅は、通常純度99.96～99.995%程度までの銅であって、10ppm以下まで大幅に酸素を減じた銅である。上述した特許文献3、4では、無酸素銅で製造した銅箔の屈曲疲労特性が、タフピッチ銅箔より優れ、酸化銅の含有の有無によるものと報告されている。なお、これらの銅の純度を更に高める場合は、銀、リン、硫黄等の不純物を除去する必要がある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2002-171033号公報
特許文献2：特開2002-300247号公報
特許文献3：特開2001-58203号公報
特許文献4：特許第3009383号公報
特許文献5：特開2007-107036号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] このような状況のもと、本発明者等は、可撓性回路基板の設計に制約が生じず、折り曲げの繰り返しや曲率半径の小さな屈曲に対しても耐久性を備えた可撓性回路基板を得るために鋭意検討した結果、合金成分を添加しても高度に配向する銅合金箔を用いることで、屈曲耐久性や屈曲性に優れた可撓性回路基板が得られることを見出し、本発明を完成した。
- [0008] したがって、本発明の目的は、耐久性に優れて、例えば可撓性回路基板において配線を形成した際、携帯電話や小型電子機器等のヒンジ部又はスライド摺動部など、曲率半径の小さな繰り返し屈曲を伴うような過酷な使用条件に対しても耐久性を示し、屈曲耐久性に優れる銅合金箔（以下、単に「銅箔」と言うこともある）を提供することにある。
- [0009] また、本発明の別の目的は、上記銅箔を用いて耐久性等に優れた可撓性回路基板を得ることができる銅張積層板、及びその可撓性回路基板を提供することにある。
- [0010] 更に、本発明の別の目的は、耐久性等に優れた可撓性回路基板を得るのに好適な銅張積層板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
- [0011] 本発明は、上記従来技術の問題を解決するために鋭意検討した結果、以下の構成を含むことを要旨とする。
- [0012] (1) Mnを0.001質量%以上0.4質量%以下含有し、不可避不純物

と残部のCuとを有した銅箔であって、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、該銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域が面積率で60%以上を占めることを特徴とする銅箔。

(2) Mnを0.001質量%以上0.1質量%以下含有すると共に、0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は、0.005質量%以上2質量%以下のAlの少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする(1)に記載の銅箔。

(3) Mnを0.06質量%以下含有する(1)又は(2)に記載の銅箔。

(4) Ca、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びYからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を0.005質量%以上0.4質量%以下含有し、残部の銅が99.6質量%以上99.999質量%以下である銅箔であり、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域が面積率で60%以上を占めることを特徴とする銅箔。

(5) 0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は0.005質量%以上0.395質量%以下のAlの少なくともどちらか一方を含有することを特徴とする(4)に記載の銅箔。

(6) 酸素の含有量が0.1質量%未満である(1)～(5)のいずれかに記載の銅箔。

[0013] (7) (1)～(6)のいずれかに記載の銅箔からなる銅箔層とこれに積層された樹脂層とを有することを特徴とする銅張積層板。

(8) 銅箔層の厚みが $5\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下であり、樹脂層の厚みが $5\mu\text{m}$ 以上 $75\mu\text{m}$ 以下である(7)に記載の銅張積層板。

(9) 樹脂層がポリイミドからなる(7)又は(8)に記載の銅張積層板。

[0014] (10) (7)～(9)のいずれかに記載の銅張積層板の銅箔層をエッチングして所定の配線を形成し、該配線の少なくとも一箇所に屈曲部を形成して

使用することを特徴とする可撓性回路基板。

(11) 摺動屈曲、折り曲げ屈曲、ヒンジ屈曲、及びスライド屈曲からなる群から選ばれたいずれかの繰り返し動作を伴う屈曲部が形成されるように使用される(10)に記載の可撓性回路基板。

(12) (10)又は(11)に記載の可撓性回路基板を搭載した電子機器。

[0015] (13) 銅箔層と樹脂層とを有した銅張積層板の製造方法であって、Mnを0.001質量%以上0.1質量%以下含有し、不可避不純物と残部のCuとを組成に有した冷間圧延銅箔の表面に対して、ポリアミド酸溶液を塗布して加熱処理し、又はポリイミドフィルムを重ねて熱圧着することで、冷間圧延銅箔上にポリイミドからなる樹脂層を形成すると共に冷間圧延銅箔を再結晶化して、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、該銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域を面積率で60%以上占める銅箔層にすることを特徴とする銅張積層板の製造方法。

(14) 冷間圧延銅箔が、0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は、0.005質量%以上2質量%以下のAlの少なくともいずれか一方を更に含有する(13)に記載の銅張積層板の製造方法。

(15) 冷間圧延銅箔が、0.06質量%以下のMnを含有する(13)又は(14)に記載の銅張積層板の製造方法。

(16) 銅箔層と樹脂層とを有した銅張積層板の製造方法でありCa、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びYからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を0.005質量%以上0.4質量%以下含有し、残部の銅が99.6質量%以上99.999質量%以下である冷間圧延銅箔の表面に対して、ポリアミド酸溶液を塗布して加熱処理し、又はポリイミドフィルムを重ねて熱圧着することで、冷間圧延銅箔上にポリイミドからなる樹脂層を形成すると共に冷間圧延銅箔を再結晶化して、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、該銅箔の厚さ方向と箔面

内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域を面積率で60%以上占める銅箔層にすることを特徴とする銅張積層板の製造方法。

(17) 冷間圧延銅箔が、0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は0.005質量%以上0.395質量%以下のAlの少なくともどちらか一方を含有する(16)に記載の銅張積層板の製造方法。

(18) 塗布したポリアミド酸溶液を加熱処理して樹脂層を形成する温度が 280°C 以上 400°C 以下である(13)～(17)のいずれかに記載の銅張積層板の製造方法。

(19) ポリイミドフィルムを熱圧着して樹脂層を形成する温度が 280°C 以上 400°C 以下である(13)～(17)のいずれかに記載の銅張積層板の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明の銅箔によれば、可撓性回路基板を屈曲させた際の屈曲部において配線を形成したとしても、金属疲労が生じ難く、応力及び歪みに対して優れた耐久性を有する。そのため、可撓性回路基板の設計に制約が生じず、折り曲げの繰り返しや曲率半径の小さな屈曲に対しても耐え得る強度を備えて、屈曲性に優れた可撓性回路基板を得ることができ、薄型携帯電話、薄型ディスプレイ、ハードディスク、プリンター、DVD装置等をはじめ、耐久性の高い電子機器が実現可能になる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、可撓性回路基板の銅箔層からなる配線と屈曲部の稜線との関係を示す平面模式図である。

[図2]図2は、可撓性回路基板を屈曲させた状態を示す断面説明図である。

[図3]図3は、MIT屈曲試験装置の説明図である。

[図4]図4(a)はIPC屈曲試験装置の説明図であり、図4(b)はIPC屈曲試験に用いた試験用可撓性回路基板のX-X'断面図である。

[図5]図5は、片面銅張積層板の斜視説明図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の銅箔は、繰り返しの荷重（負荷）や歪みに対して、疲労破断が生じにくいものであり、このような銅箔を実現するために、2種類の合金組成を採用することで、それぞれ金属疲労が生じ難く、応力及び歪みに対して優れた耐久性を有して、銅張積層板や可撓性回路基板を好適に得ることに成功している。第1の合金組成を有する銅箔は、組成としてMnを0.001質量%以上0.4質量%以下含有すると共に、不可避不純物と残部のCuとを有したものであり、かつ、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域が面積率で60%以上を占める組織を有することを特徴とする（以下、「第1の発明に係る銅箔」と言う場合がある）。また、第2の合金組成を有する銅箔は、Ca、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びYからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.005質量%以上0.4質量%以下含有して、残部の銅が99.6質量%以上99.999質量%以下のものであり、かつ、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域が面積率で60%以上を占める組織を有することを特徴とする（以下、「第2の発明に係る銅箔」と言う場合がある）。

[0019] まず、第1及び第2の発明に係る銅箔の材料組織上の規定について説明する。

一般に、材料組織は材料の疲労特性に影響を与える。組織が微細である場合、強度や破断伸びは向上するが、一方で結晶粒界は、転位の集積面となる。また、結晶粒の方位による結晶粒毎の異方性による変形時の微視的な応力集中は、疲労特性を悪化させる。本発明では、特に、可撓性回路基板の配線を形成して曲率半径2mm以下の屈曲部を有するような歪み値1%を超える高歪み領域でも、優れた疲労特性を有する銅箔を提供することから、銅箔に

結晶粒界がない方が良く、高度に配向し、銅の3つの基本結晶軸が揃っていることが望ましい。3つの基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ は互いに直交しているため、このうち2つの軸が決まれば全ての軸が決まる。すなわち、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域が面積率で60%以上、好適には80%以上を占める必要がある。特に、曲率半径が0.8mm以下になる屈曲部が形成されるような厳しい屈曲用途には95%以上を占めるのが好適であり、より好適には98%以上を占めるようにするのがよい。

[0020] 優先配向の中心にある結晶方位を集合組織の主方位と呼ぶことから、本発明に係る第1及び第2の銅箔は、いずれも銅箔の厚さ方向が $\langle 100 \rangle$ の主方位を有すると共に、銅箔の箔面内が $\langle 100 \rangle$ の主方位を有することができる。すなわち、これら本発明の銅箔は、箔の厚さ方向に $\langle 100 \rangle$ 方位を有し、また、箔面内にはそれに直交する $\langle 100 \rangle$ 方位を主方位とする高度に配向した立方体方位と呼ばれる集合組織を呈している必要がある。立方体方位の集積度は高い方が良く、この集合組織が発達することによって、本発明における銅箔は、いずれも好適には箔面内の結晶粒径は $800\mu\text{m}$ 以上であるのがよく、それが箔の厚さ方向に貫通している組織を有する方が望ましい。以下、特に断りがない限り、それらの説明の内容は第1及び第2の発明に係る銅箔について共通するものである。

[0021] 第1及び第2の発明に係る銅箔は、それぞれ圧延箔又は電解箔のいずれであってもよいが、高い配向性を得る上で、好ましくは圧延箔であるのがよい。銅の場合、圧延条件と熱処理条件を工夫することにより、具体的には、大きな冷間加工率（最終圧化率90%以上）で圧延加工を施し、加工硬化により歪みを蓄積した後、熱を加えることで再結晶させるのが好適である。圧延加工した銅の再結晶組織の一つが、箔の厚さ方向に $\langle 100 \rangle$ 、圧延方向に $\langle 100 \rangle$ 方位が揃う立方体集合組織である。

[0022] 集合組織の優先配向の優先度、すなわち配向度又は集積度を表す指標は幾

つかあるが、電子線回折で得られる局所的な3次元方位データの統計データを用いた、客観的なデータに基づいた指標を用いることができる。そこで、集合組織を3次元的な集積度で規定するために、集合組織の主方位に対して 15° 以内に入る優先配向領域の面積率を用いて特定することができる。

[0023] すなわち、銅箔の所定の面がどのような結晶方位を有するかについては、例えばEBSD (Electron Back Scattering Diffraction) 法、ECP (Electron Channeling Pattern) 法等の電子線回折法やマイクロラウエ法等のX線回折法等により確認することができる。なかでも、EBSD法は、測定対象である試料表面に収束電子ビームを照射した際に発生する個々の結晶面から回折される擬菊池線と呼ばれる回折像から結晶を解析し、方位データと測定点の位置情報から測定対象の結晶方位分布を測定する方法であり、X線回折法よりもミクロな領域の集合組織の結晶方位を解析することができる。例えば、個々の微小領域でその結晶方位を特定し、それらをつなぎあわせてマッピングすることができ、各マッピング点間の面方位の傾角（方位差）が一定値以下のものを同色で塗り分け、ほぼ同一の面方位を有する領域（結晶粒）の分布を浮かび上がらせることにより方位マッピング像を得ることができる。また、特定の面方位に対して所定の角度以内の方位を有する方位面を含めてその方位であると規定し、各面方位の存在割合を面積率で抽出することもできる。EBSD法では、ある特定の方位から、特定の角度以内にある領域の面積率を出すことから、本発明では、可撓性回路基板における配線を形成することを考慮すると、配線が屈曲される部分の領域より大きな領域で、面積率を出すために十分な点数になるように細かく電子線を走査し、その平均的な情報を得るのが望ましい。本発明では、一般に可撓性回路基板に形成される配線回路の大きさを考慮して、 0.005 mm^2 程度の領域を選択して、平均的な面積率を出すために1000点以上測定すればよい。

[0024] <第1の発明に係る銅箔>

次に、第1の発明に係る銅箔に関して、合金成分の規定について述べる。

一般的に合金元素は、固溶強化によって金属の強度を向上させる。しかし

、一方で、面心立方構造を有する銅に対する殆どの合金元素は、積層欠陥エネルギーを低下させ、転位を拡張しやすくする。そのため、変形時に転位が交差すべりを起こし難く、局所的に転位の集積が起り易くなる。その結果、繰り返し変形時の疲労特性を減少させる作用も有する。その中でMnは、他の合金に比較して銅の積層欠陥エネルギーを減少させる効果が小さいと考えられる。同一の組織を有する場合において、Mnを規定量含有した銅と含有しない銅とで比較した場合、Mnを含有した銅では箔面内の一方向に引張応力を加えた時の破断伸びを増大させる効果があり、すなわち、合金成分を添加しても高度に配向し、かつその破断伸びが大きな面心立方晶系の結晶構造を有する銅合金箔を実現でき、箔面内の一方向に繰り返しの引張応力、または歪みを加えた時の疲労特性を向上させることが分かった。

[0025] そこで、本発明者等が、銅箔におけるMnの含有量について検討した結果、Mnの含有量は0.001質量%以上でその効果を発現するが、特に0.005質量%以上含有した時、効果が大きくなることを見出した。また、以下の理由により、その上限値は0.4質量%と規定する。

[0026] 上述したように、第1の発明に係る銅箔は、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域が面積率で60%以上を占める組織を有する。このような組織を得るための有力な手段として、圧延によって加工した銅箔を熱処理することにより、箔の厚さ方向と圧延方向に $\langle 100 \rangle$ 方位が高度に配向した再結晶集合組織を形成させる方法を採用することができる。その際、合金元素の濃度を増していくと、再結晶温度は上昇する。その程度は成分種によって異なる。また、成分種や濃度によっては、再結晶は起るが、 $\langle 100 \rangle$ 再結晶組織、立方体集合組織を形成しなくなる。

[0027] Mnは、第1の発明に係る銅箔で規定する範囲内の添加量である場合、立方体集合組織が得られるが、含有量が大きくなるに従い、再結晶温度が上昇し、0.4質量%を超える量で含有した場合、例えば500℃の熱処理を行

っても、強い立方体方位の形成が困難になる。この500℃以上の熱処理は、簡単な雰囲気制御では酸化が起り易くなり、酸素濃度を極めて小さくして熱処理を行う必要があり、ロールツウロールのような連続的な熱処理を行う場合、大掛かりな設備が必要になり、製造コストが大きくなる。そのため、第1の発明に係る銅箔では、Mnの含有量の上限値は、500℃、1時間の熱処理で本発明で言う規定の集合組織が得られなくなる上限の含有量で規定した。

[0028] 更に本発明は、可撓性回路基板用の銅箔の提供を主たる目的としている。したがって、可撓性回路基板の製造プロセス時の熱履歴を利用して、銅箔を再結晶させることもでき、このようにすることでコストの点で有利である。勿論、あらかじめ加工硬化した銅箔を熱処理して、再結晶集合組織を形成させた後、可撓性回路基板を形成させても良いが、加工硬化した銅箔に樹脂層を形成する方が、ハンドリングの点でも容易である。可撓性回路基板の製造方法は、キャスト法、熱プレス法、ラミネート法等、様々なものがあるが、このうち、キャスト法によりポリアミド酸溶液を塗布し、加熱処理してポリイミドからなる樹脂層を形成する場合、その温度は高くても400℃である。また、ポリイミドフィルムを重ねて熱圧着して銅箔上に樹脂層を形成する場合、その熱圧着の温度は一般に300～400℃程度である。そこで、これらの加熱処理や熱圧着における温度で再結晶を完了することが好適であることから、冷間圧延銅箔の組成におけるMn濃度は0.1質量%を超えないことがより好ましい。更に、連続的にこれを製造しようとした時には、熱処理の時間は短くなるため、工業的な可撓性回路基板用の銅箔のMn濃度は0.06質量%以下であることが、ハンドリングの点、また銅箔とポリイミドの積層工程前の銅箔の焼鈍工程が省ける点でより好ましい。

[0029] 一方で、銅の電気抵抗値は室温で約 $1.7 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ である。可撓性回路基板に使用する場合、配線を形成する銅箔は、信号や電力の伝達に使われるため、電気抵抗は低い方が望ましい。Mn濃度が0.1質量%を超えて添加されると、室温の電気抵抗が $2.0 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ を超え、IACSが85%

を下回ることから、この点からもMn濃度は0.1質量%を超えないことがより好ましい。また、Mn濃度が0.06質量%以下であれば、更に電気抵抗値が下がって $1.9 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ 以下になるため、更に好ましい。

[0030] また、上記のようにMnの含有量を0.1質量%以下に抑える場合について、第1の発明に係る銅箔では、0.001質量%以上、0.1質量%以下のMnを含有すると共に、0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は、0.005質量%以上2質量%以下のAlの少なくともどちらか一方を含有し、不可避不純物と残部のCuとを有するようにしてもよい。このような組成の銅箔にすることで、更に破断伸びを向上させ、疲労特性を向上させることができる。上記範囲でTi又はAlを添加することによって、特に0.001質量%以上0.005質量%以下の少量のMn添加量でも耐久性に関して大きな効果を得ることができる。

[0031] ここで、Ti含有量の上限は、Mnと同じく再結晶温度で規定される。Tiは、Mnよりも再結晶温度は高める作用が大きく、500℃、1時間の熱処理で本発明で言う規定の集合組織が得られなくなる値であり、具体的にTi含有量の上限値は0.2質量%である。また、好ましくは400℃以下で再結晶を完了することが望ましく、その場合のTiの含有量の上限は0.05質量%であることが望ましい。

[0032] 一方のAlは、銅の再結晶温度を上昇させる効果は小さく、銅に対するAlの最大固溶限である9質量%まで原理的には添加可能であるが、通常の鑄造凝固では、2質量%を超えて添加するとCuAl化合物相を形成し易くなる。この化合物相が形成された場合、歪みを加えたときに、銅箔内のCuAl化合物近傍に応力が集中し、疲労特性は著しく低下する。

[0033] 第1の発明に係る銅箔には、Mn、Ti及びAl以外に不可避不純物を含むが、特に、原料銅中の不純物元素として含有される銀、鉄、ニッケルは、本発明で明らかにした効果に影響を与えない。ただし、酸素については、酸化銅として酸素を多く含有している場合、銅箔に応力をかけた時、酸化銅に応力集中を起こすことから、酸素の含有量は最大でも0.1質量%を超えない

い必要があり、望ましくは一般的なタフピッチ銅で含有されるレベルである 0.05 質量%以下、更に望ましくは無酸素銅の酸素不純物濃度レベルである 0.001 質量%以下であることが望ましい。

[0034] <第2の発明に係る銅箔>

また、第2の発明に係る銅箔の合金成分の規定について述べる。

銅箔を高度に配向されるために、好適には冷間圧延により歪みを蓄積し、加熱して再結晶させることによって、再結晶集合組織である立方体方位を形成させるのがよい。上述したように、合金元素は再結晶後の立方体方位の形成を阻害する場合があるが、その中でCa、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びYは、立方体方位の形成を促進する。同一の熱処理条件で加熱した場合において、Ca、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びYについてはこれらを規定量含有した銅と含有しない銅とで比較すると、上記合金元素を含有した場合には銅の立方体方位の集積度は大きくなると考えられる。また、合金元素は、固溶強化によって強度を向上させる。しかし、一方で、面心立方構造を有する銅に対する殆どの合金元素は、積層欠陥エネルギーを低下させ、転位を拡張しやすくする。そのため、変形時に転位が交差すべりを起こし難く、局所的に転位の集積が起り易くなる。その結果、繰り返し変形時の疲労特性を減少させる作用も有する。その中でもCa、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びYは、他の合金に比較して銅の積層欠陥エネルギーを減少させる効果が小さく、繰り返し変形時の疲労特性を減少させる作用も小さいことを見出した。

[0035] Ca、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びYからなる群から選ばれる1種以上の合金元素の含有量は、微量な添加量でその効果を発現するが、特に0.005質量%以上含有した時、効果が大きくなる。またこれらの元素は、総量で0.4質量%を超えて添加すると、立方体方位の集積度は逆に小さくなる。また、これらの元素が銅に固溶しない場合は、銅箔に歪みを加えると析出相の近傍に応力集中が生

じ、これが破壊起点となることから、上記合金元素の最大固溶限が0.4質量%より小さい場合は、それを超えないことが望ましい。

[0036] 第2の発明に係る銅箔で規定するCa、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びYは化学的性質が似ており、いずれも銅箔の<100>配向度を向上させる作用がある。したがって、これらの元素は2種類以上の元素を混合させて含有されていてもよい。このうちLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びYは希土類元素であり、それぞれの元素を分類するのにコストがかかり、高価なものが多い。これらの元素を精錬して分離する前の金属はミッシュメタルと呼ばれ、Ce、La、Pr、Ndを主成分とする混合体であり、比較的安価である。ミッシュメタルに多く含有する金属はいずれも同じ作用を奏することから、ミッシュメタルとして添加されることで、コスト削減に有効である。

[0037] 第1の発明に係る銅箔においても説明したが、本発明は、可撓性回路基板用の銅箔の提供を主たる目的としている。したがって、銅張積層板又は可撓性回路基板の製造プロセス時の熱履歴を利用して、銅箔を再結晶させることもでき、コストの点で有利である。勿論、あらかじめ加工硬化した銅箔を熱処理して、再結晶集合組織を形成させた後、銅張積層板を得るようにしてもよいが、加工硬化した銅箔に樹脂層を形成する方が、ハンドリングの点でも容易である。銅張積層板の製造方法は、キャスト法、熱プレス法、ラミネート法等、様々なものがあるが、樹脂層を形成させる温度は、高くても400℃程度であり、この温度で第2の発明に係る銅箔の再結晶を完了することが好ましい。

[0038] 第2の発明に係る銅箔について、上記以外の元素は不可避不純物として含んでもよい。特に、Al、Ti、Ag、Fe、Ni、Mn、Hf、Ta、B、又はVは、第2の発明に係る銅箔で規定する銅箔の純度以内（銅の含有量）であれば、本発明の効果は維持される。これらの元素の中でもAlとTiは、Ca、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er

、Tm、Yb、及びYからなる群から選ばれた1種以上の元素と組み合わせることで、詳しくは0.005質量%以上0.2質量%以下のTi又は0.005質量%以上0.395質量%以下のAlの少なくともどちらか一方を含有することで、同じ条件で銅箔を再結晶化した時の<100>配向度を向上させる作用がある。なお、不可避不純物の中でMgは、第2の発明に係る銅箔で規定する元素群と化学的性質は似ているが、<100>配向度を低下させるため、その含有量は0.001質量%以下であることが望ましい。

[0039] また、不可避不純物の中で、酸素については、酸化銅として酸素を多く含有している場合、銅箔に応力をかけた時、酸化銅に応力集中を起こすことから、酸素の含有量は最大でも0.1質量%を超えない必要があり、望ましくは一般的なタフピッチ銅で含有されるレベルである0.05質量%、更に望ましくは無酸素銅の酸素不純物濃度レベルである0.001質量%以下であることが望ましい。また、硫黄についても銅と親和性が高く、不純物として取り込まれやすいが、銅を脆化させる作用があるため、含有量は小さい方が望ましい。第2の発明に係る銅箔で規定される元素であるCa、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びYと、必要に応じて添加されるAl及びTiは、それぞれ酸素や硫黄との親和性が高く、銅を溶解し合金化させる際に、耐屈曲疲労特性に有害な酸素や硫黄と化合物を形成して、酸素や硫黄を材料の外に出す副次的な効果もある。そのため、上記のような添加する合金元素は、銅の原料中の酸素や硫黄の含有量に応じて、化合物として除去される分を考慮して、多めに添加することが望ましい。

[0040] 上述したように、第2の発明に係る銅箔でのCa、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Y、Al、及びTiの含有量は、キャスト法、熱プレス法、ラミネート法等により樹脂層を形成して銅張積層板を製造するような熱処理温度で、銅箔が十分な<100>優先配向領域を得られる条件で規定するが、銅箔に加えられる熱履歴が同じである場合、上記の元素による<100>立方体方位の集積度を向上させる

効果を得ることができる。

[0041] <銅張積層板、可撓性回路基板>

上述した第1の発明に係る銅箔又は第2の発明に係る銅箔を用いて、本発明では、いずれかの銅箔からなる銅箔層に樹脂層を積層して銅張積層板とし、この銅張積層板の銅箔層をエッチングして所定の配線を形成することにより、屈曲耐久性や屈曲性に優れた可撓性回路基板を得ることができる。この可撓性回路基板の配線の少なくとも一箇所に屈曲部を形成して使用するのに好適であり、特に、屈曲部の曲率半径が2 mm以下であるような高歪み領域においても優れた疲労特性を有する。この目的を達成するために、本発明では、銅箔が第1又は第2の発明で規定された組織と成分値を有するようにし、加えて、下記に示す構成であるのが好ましい。なお、以下の内容は第1及び第2の発明に係る銅箔に共通し、いずれか一方の銅箔を用いた場合を本発明に係る銅張積層板、及び可撓性回路基板と言う。

[0042] すなわち、本発明において、特に高屈曲性を求める場合には、可撓性回路基板の配線を形成する銅箔は、厚さ5～18 μm の圧延銅箔を用いるのがよく、好ましくは厚さ9～12 μm の圧延銅箔を用いるのがよい。圧延銅箔が18 μm より厚くなると、曲率半径が2 mm以下であるような高歪み領域で優れた疲労特性を有する可撓性回路基板を得るのが難しくなる。また、厚さが5 μm より薄くなると、銅箔と樹脂層とを積層させる上でのハンドリングが困難であり、均質な銅張積層板を形成することが困難である。なお、上述したように、銅箔層を圧延銅箔から形成する場合、その圧延銅箔は予め熱処理されて、銅の単位格子の基本結晶軸<100>が、該銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差15°以内の優先配向領域を面積率で60%以上占めるように再結晶化されたものを用いてもよく、或いは、上記厚み範囲で冷間圧延されたものがキャスト法やラミネート法等による樹脂層形成の熱履歴によって再結晶化されるようにしてもよい。

[0043] 本発明における銅張積層板の樹脂層については、樹脂層を形成する樹脂の

種類は特に制限されないが、例えばポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、液晶ポリマー、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン等を例示することができる。なかでも、回路基板とした場合に良好な可撓性を示し、かつ、耐熱性にも優れることから、ポリイミドや液晶ポリマーが好適である。

[0044] 樹脂層の厚さは、銅張積層板の用途、形状等に応じて適宜設定することができるが、可撓性の観点から $5 \sim 75 \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましく、 $9 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。樹脂層の厚さが $5 \mu\text{m}$ に満たないと、絶縁信頼性が低下するおそれがあり、反対に $75 \mu\text{m}$ を超えると可撓性回路基板として小型機器等へ搭載する場合に回路基板全体の厚みが厚くなり過ぎるおそれがあり、屈曲性の低下も考えられる。

[0045] また、可撓性回路基板として小型機器等へ搭載する場合の多くは、銅箔層から形成された配線上に下記に示すようなカバー材を形成することもある。その場合には、配線に掛かる応力のバランスを考慮してカバー材と樹脂層の構成を設計するのが良い。本発明者らの知見によれば、例えば、樹脂層を形成するポリイミド樹脂が 25°C における引張弾性率 $4 \sim 6 \text{ GPa}$ であると共に、厚みが $14 \sim 17 \mu\text{m}$ の範囲であるとする、使用するカバー材は厚さ $8 \sim 17 \mu\text{m}$ の熱硬化性樹脂からなる接着層と、厚さ $7 \sim 13 \mu\text{m}$ のポリイミド層との2層を有して、接着層とポリイミド層全体の引張弾性率が $2 \sim 4 \text{ GPa}$ となる構成が望ましい。また、樹脂層を形成するポリイミドが 25°C における引張弾性率 $6 \sim 8 \text{ GPa}$ であると共に、厚みが $12 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲であるとする、使用するカバー材は厚さ $8 \sim 17 \mu\text{m}$ の熱硬化性樹脂からなる接着層と、厚さ $7 \sim 13 \mu\text{m}$ のポリイミド層との2層を有して、接着層とポリイミド層全体の引張弾性率が $2 \sim 4 \text{ GPa}$ となる構成が望ましい。

[0046] 樹脂層と銅箔層とを積層させる手段については、例えば樹脂層がポリイミドからなる場合、ポリイミドフィルムに熱可塑性のポリイミドを塗布し又は介在させて銅箔を熱ラミネートするようにしてもよい（所謂ラミネート法）

。ラミネート法で用いられるポリイミドフィルムとしては、例えば、“カプトン”（東レ・デュポン株式会社）、“アピカル”（鐘淵化学工業株式会社）、“ユーピレックス”（宇部興産株式会社）等が例示できる。ポリイミドフィルムと銅箔とを加熱圧着する際には、熱可塑性を示す熱可塑性ポリイミド樹脂を介在させるのがよい。このようなラミネート法によってポリイミドフィルムを熱圧着して樹脂層を形成する際、その熱圧着の温度は 280°C 以上 400°C 以下であるのが良く、好ましくは 300°C 以上 400°C 以下であるのが良い。

[0047] 一方、樹脂層の厚みや折り曲げ特性等を制御しやすい観点から、銅箔にポリイミド前駆体溶液（ポリアミド酸溶液ともいう）を塗布した後、乾燥・硬化させて樹脂層を形成することも可能である（所謂キャスト法）。このようなキャスト法において、ポリイミド前駆体溶液をイミド化して樹脂層を形成するための加熱処理の温度は 280°C 以上 400°C 以下であるのが良く、好ましくは 300°C 以上 400°C 以下であるのが良い。

[0048] 樹脂層は、複数の樹脂を積層させて形成してもよく、例えば線膨張係数等の異なる2種類以上のポリイミドを積層させるようにしてもよいが、その際には耐熱性や屈曲性を担保する観点から、エポキシ樹脂等を接着剤として使用することなく、樹脂層のすべてが実質的にポリイミドから形成されるようにするのが望ましい。単独のポリイミドからなる場合及び複数のポリイミドからなる場合を含めて、樹脂層の引張弾性率は $4\sim 10\text{ GPa}$ となるようにするのがよく、好ましくは $5\sim 8\text{ GPa}$ となるようにするのがよい。

[0049] 本発明の銅張積層板では、樹脂層の線膨張係数が $10\sim 30\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲となるようにするのが好ましい。樹脂層が複数の樹脂からなる場合には、樹脂層全体の線膨張係数がこの範囲になるようにすればよい。このような条件を満たすためには、例えば、線膨張係数が $25\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $5\sim 20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の低線膨張性ポリイミド（低熱膨張性ポリイミド）層と、線膨張係数が $26\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $30\sim 80\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の高線膨張性ポリイミド（高熱膨張性ポリイミド）層とからなる樹脂層であ

って、これらの厚み比を調整することによって $10 \sim 30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ のものとすることができる。好ましい低線膨張性ポリイミド層と高線膨張性ポリイミド層の厚みの比は $70 : 30 \sim 95 : 5$ の範囲である。また、低線膨張性ポリイミド層は、樹脂層の主たる樹脂層となり、高線膨張性ポリイミド層は銅箔と接するように設けることが好ましい。なお、線膨張係数は、イミド化反応が十分に終了したポリイミドを試料とし、サーモメカニカルアナライザー（TMA）を用いて 250°C に昇温後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却し、 $240 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲における平均の線膨張係数から求めることができる。

[0050] また、本発明における銅張積層板から得られる可撓性回路基板は、樹脂層と銅箔層から形成された配線とを備え、いずれかに屈曲部を有して使用されるものである。すなわち、ハードディスク内の可動部、携帯電話のヒンジ部やスライド摺動部、プリンターのヘッド部、光ピックアップ部、ノートPCの可動部などをはじめ各種電子・電気機器等で幅広く使用され、回路基板自体が折り曲げられたり、ねじ曲げられたり、或いは搭載された機器の動作に応じて変形したりして、いずれかに屈曲部が形成されるものである。特に、本発明の可撓性回路基板は屈曲耐久性に優れた屈曲部構造を有することから、摺動屈曲、折り曲げ屈曲（ハゼ折り含む）、ヒンジ屈曲、スライド屈曲等の繰り返し動作を伴い頻繁に折り曲げられたりする場合や、或いは搭載される機器の小型化に対応すべく、曲率半径が折り曲げ挙動で $0.38 \sim 2.0 \text{ mm}$ であり、摺動屈曲で $1.25 \sim 2.0 \text{ mm}$ であり、ヒンジ屈曲で $3.0 \sim 5.0 \text{ mm}$ であり、スライド屈曲で $0.3 \sim 2.0 \text{ mm}$ であるような厳しい使用条件の場合に好適であり、 $0.3 \sim 1 \text{ mm}$ の狭いギャップで屈曲性能の要求が厳しいスライド用途、なかでも曲率半径が 0.8 mm 以下になる屈曲部が形成されるような厳しい屈曲用途において特に効果を発揮する。

[0051] 配線の幅、形状、パターン等については特に制限はなく、可撓性回路基板の用途、搭載される電子機器等に応じて適宜設計すればよい。図1は、例えば携帯電話のヒンジ部等に使用される可撓性回路基板を示し、樹脂層1と銅箔から形成した配線2とコネクタ端子3とを有する例である。図1の可撓性

回路基板を稜線LができるようにU字型に屈曲させた場合の模式図を図2に示す。図2に示すように、例えば可撓性回路基板をU字状に屈曲させると、その外側（曲率半径を有した内接円が形成される方とは反対側）に稜線Lが形成される。図1(a)、図1(b)、及び図2で示されるこの稜線Lは、銅配線2を形成する銅箔の優先配向領域の $[100]$ 軸方向に対して α° の角度を有する。ここで、図1(a)は、両端のコネクタ端子3の途中、稜線L付近で配線が斜めに形成された例であるが、図1(b)のようにコネクタ端子3間を最短距離で配線することも可能である。なお、折り畳み式携帯電話等のように、屈曲部における稜線Lの位置が固定される場合のほか、スライド式携帯電話等のように屈曲部における稜線Lが移動するようなスライド摺動屈曲（図1(b)に記した太線矢印方向）であってもよい。なお、本発明における可撓性回路基板は、樹脂層の少なくとも片面に銅箔からなる配線を備えるが、必要に応じて樹脂層の両面に銅箔を備えるようにしてもよい。

[0052] 図1に示すように、本発明の可撓性回路基板内の銅箔から形成した配線2はどの方向を向いていてもかまわない。 α° はいかなる角度も取り得る。すなわち、本発明の可撓性回路基板において、銅配線内の優先配向領域の1つの $\langle 100 \rangle$ 軸は、銅箔の厚さ方向であり、樹脂層1と垂直であるが、これ以外の2つの $\langle 100 \rangle$ 軸は、銅配線面内のどの方向を向いていても良い。また、図1に示した可撓性回路基板について稜線Lを形成するようU字状に屈曲させて疲労試験を行った場合、図1中の $[100]$ 軸と屈曲時の主応力が一致する図1(c)及び図1(d)が最も厳しい方向である。これは、次の理由による。

[0053] 可撓性回路基板について稜線Lを形成するようU字状に屈曲させた場合、可撓性回路基板の構成によるが銅回路にかかる主応力は、稜線Lが銅配線を切る断面垂直な引張、又は圧縮応力である。屈曲部における稜線から厚み方向に切った際の配線の断面方位を (100) にすると、屈曲させた際、8つのすべり面のシュミット因子が等価となって8つのすべり系が同時に働き、局所的に転位が蓄積し易くなる。図1(a)や(b)に示すように、 $[100]$

]軸と稜線Lの角度を 90° 以外の角度にした場合、銅箔のすべり面である8つの $\{111\}$ のなかでも、シュミット因子が最も大きな主すべり面が4面となることから、せん断滑りが良好になり、局所的な加工硬化が起こり難くなる。

[0054] 従来用いられている公知の圧延銅箔では、銅箔の長手方向が圧延方向に相当し、図1(c)や(d)に示すように、その主方位 $\langle 100 \rangle$ に沿って回路を形成するのが通常である。そして、従来の銅箔を用いてこのような方向に回路を形成すると、耐久性に問題が生じるところ、本発明ではこのような場合であっても、繰り返しの屈曲に対して破断し難い。勿論、図1(a)や(b)のように銅箔配線を形成した場合、更に屈曲疲労特性の高い可撓性回路基板となる。

[0055] 以上、説明してきたように、本発明の銅箔は高度に配向していると共に、規定の合金成分を含有することによって、金属疲労が生じ難く、応力及び歪みに対して優れた耐久性を有する。また、このような銅箔を用いて銅張積層板を形成し、公知の方法によってその銅箔をエッチングして配線を形成することによって得られた可撓性回路基板は、折り曲げの繰り返しや曲率半径の小さな屈曲に対しても耐え得る強度を備えて、屈曲性に優れることから、屈曲部における配線の形状等を考慮するなどの可撓性回路基板の設計に制約が生じることもない。

実施例

[0056] 以下、実施例及び比較例に基づき、本発明をより具体的に説明する。以下は本発明の例を示すものであって、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。本実施例では、様々な合金元素を有する銅箔を作製し、それを用いて得た試験用片面銅張積層板から銅箔組織の解析を行うと共に、試験用片面銅張積層板から試験用可撓性回路基板を作製して、屈曲疲労特性を測定した。

[0057] [実施例1]

本実施例では、Mnを合金元素とする銅箔を作製して、それを用いた試験

用片面銅張積層板から破断伸びを測定すると共に、その試験用片面銅張積層板からから試験用可撓性回路基板を作製して、屈曲疲労特性を測定した。

[0058] 本実施例で使用した試料番号1～16に係る銅箔は、次のようにして製造した。純度99.99%、酸素含有量0.0008%の無酸素銅と、表1に示したように所定の量に秤量した純度99.9%のMnとを黒鉛坩堝中でアルゴン雰囲気中にて溶解させ、攪拌し、幅50mm、長さ100mm、厚さ15mmの直方体の黒鉛鑄型に流し込んでインゴットを作製した。次いで、幅方向に厚さ10mmになるように幅出し圧延を行い、最大600℃で熱間圧延を行い、更に2mmの厚さまで長さ方向に同じ条件で熱間圧延を行った。その後、厚さ9μmになるまで冷間圧延を行った。その間厚さ0.5mmのところスリット加工により、両端を切断し、幅を60mmに揃えた。したがって得られた銅箔は幅60mm、厚さ9μmであった。

[0059] その後、一部の銅箔は、真空炉で500℃、1時間の再結晶熱処理を実施した。得られた銅箔の両端、及び中央部のMnの濃度を化学分析した結果、再結晶熱処理を行った銅箔も行っていない銅箔についても場所による濃度はらつきが殆どないことを確認した。

[0060] また、実施例1に係る試験用可撓性回路基板の樹脂層を構成するポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液は次の方法で2種類合成した。

[0061] (合成例1)

熱電対及び攪拌機を備えると共に窒素導入が可能な反応容器に、N,N-ジメチルアセトアミドを入れた。この反応容器に2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)を容器中で攪拌しながら溶解させた。次に、ピロメリット酸二無水物(PMDA)を加えた。モノマーの投入総量が15質量%となるように投入した。その後、3時間攪拌を続け、ポリアミド酸aの樹脂溶液を得た。このポリアミド酸aの樹脂溶液の溶液粘度は3,000cpsであった。

[0062] (合成例2)

熱電対及び攪拌機を備えると共に窒素導入が可能な反応容器に、N,N-ジメ

チルアセトアミドを入れた。この反応容器に2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(m-TB)を投入した。次に、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)及びピロメリット酸二無水物(PMDA)を加えた。モノマーの投入総量が15質量%であり、各酸無水物のモル比率(BPDA:PMDA)が20:80となるように投入した。その後、3時間攪拌を続け、ポリアミド酸bの樹脂溶液を得た。このポリアミド酸bの樹脂溶液の溶液粘度は20,000cpsであった。

[0063] 次に、銅箔とポリイミドとの複合体である銅張積層板の形成方法を説明する。

上記で準備した試料番号1～16に係る銅箔の表面に、上記で準備したポリアミド酸溶液aを塗布し、乾燥させ(硬化後は膜厚2 μ mの熱可塑性ポリイミドを形成)、その上にポリアミド酸bを塗布し、乾燥させ(硬化後は膜厚9 μ mの低熱膨張性ポリイミドを形成)、更にその上にポリアミド酸aを塗布し乾燥させ(硬化後は膜厚2 μ mの熱可塑性ポリイミドを形成)、最高温度を400℃として、360～400℃の温度範囲での積算時間が5分となる加熱条件による加熱処理を経て、3層構造のポリイミドからなる樹脂層を形成した。

[0064] 次いで、銅箔の圧延方向(MD方向)に沿って長さ250mm、圧延方向に対して直交する方向(TD方向)に幅40mmの長方形サイズとなるように切り出し、厚さ13 μ mの樹脂層(ポリイミド)1と厚さ9 μ mの銅箔層2とを有した試験用片面銅張積層板を得た(図5)。そのときの樹脂層全体の引張弾性率は7.5GPaであった。

[0065] 上記で得られた試験用片面銅張積層板内の銅箔(銅箔層)について、破断伸びと組織解析を行った。

銅箔の破断伸びは、試験用片面銅張積層板のポリイミドからなる樹脂層を化学的に除去して得た銅箔の圧延方向に長さ150mm、箔面内においてこの圧延方向と直交する方向に幅10mmに切り出した試料を使用し、長さ方向に標点間距離100mm、引張速さ10mm/min.で測定して得た。

測定には銅箔の種類ごとにそれぞれ試料を7本用意し、破断伸びの平均値を求めた。

[0066] 銅箔の組織は、それぞれの銅箔の圧延面に対してコロイダルシリカを使用し、機械的、化学的研磨を行なった後、EBSD装置にて方位解析を行って得た。使用した装置は、日立製作所製FE-SEM (S-4100)、TSL社製のEBSD装置、及びソフトウェア (OIM Analysis 5.2) である。測定領域はおよそ $800\mu\text{m} \times 1600\mu\text{m}$ の領域であり、測定時加速電圧 20 kV 、測定ステップ間隔 $4\mu\text{m}$ とした。すなわち、測定点数は 80000 点となる。本発明の立方体集合組織の集積度、すなわち $\langle 100 \rangle$ 優先配向領域の評価は、箔の厚さ方向、及び箔の圧延方向の両方に対して $\langle 100 \rangle$ が 15° 以内に入っている測定点の全体の測定点に対する割合で示することができる。測定数は各品種個体の異なる5つの試料について実施し、百分率の小数点以下を四捨五入した。また、得られたデータを用いて、隣り合う結晶粒の方位差が 15° 以上であるものを結晶粒界として結晶粒径の評価を行なった。

[0067] 次に、上記で得られた試験用片面銅張積層板の銅箔層側に所定のマスクを被せ、塩化鉄／塩化銅系溶液を用いてエッチングを行い、線幅 (l) が $150\mu\text{m}$ の直線状の配線の配線方向が、圧延方向に平行になるように、かつ、スペース幅が $250\mu\text{m}$ となるように配線パターンを形成した。そして、後述する耐屈曲試験用のサンプルを兼ねるように、JIS 6471に準じて、回路基板の配線方向Hに沿って長手方向に 150 mm 、配線方向Hに直交する方向に幅 40 mm を有した試験用可撓性回路基板を得た。エッチングによる回路形成の前後で銅箔の組織に変化のないことを確認した。

[0068] 上記で得られた試験用可撓性回路基板を用い、JIS C5016に準じてMIT屈曲試験を行った。試験の模式図を図3に示す。装置は東洋精機製作所製 (STROGRAPH-R1) を使用し、試験用可撓性回路基板の長手方向の一端を屈曲試験装置のくわえ治具に固定し、他端をおもりで固定して、くわえ部を中心として、振動速度 150 回／分の条件で左右に交互に 135 ± 5 度ずつ回転させながら、曲率半径 0.8 mm となるように屈曲させ、回路基板の配線の導通が

遮断されるまでの回数を屈曲回数として求めた。

[0069] この試験条件において、屈曲部に形成される稜線が試験用可撓性回路基板の配線の配線方向Hに対して直交するよう屈曲を受けることから、銅回路に印加される主応力、主歪みは、圧延方向に平行な引張応力、引張歪みとなる。屈曲試験後に銅箔の厚さ方向から回路を観察すると屈曲部の稜線付近で圧延方向とほぼ垂直にクラックが入り、破線したことが確認された。

[0070] 以上に述べた試験によって得られた銅箔中のMn量、銅箔の破断伸び、＜100＞優先配向面積率、及び屈曲寿命を表1に示す。屈曲寿命は、銅箔の種類ごとにそれぞれ5本用意した試験用可撓性回路基板の結果の平均である。

[0071] [表1]

試料番号	再結晶熱処理の有無	Mn濃度 (質量%)	<100>優先配向領域の 面積率(%)	破断伸び (%)	疲労寿命 (回)	参考
1	○	未添加	99.8	1.9	1751	比較例
2	○	0.0008	99.9	1.9	1804	比較例
3	○	0.001	99.4	2.1	2024	発明例
4	○	0.005	99.8	2.4	2398	発明例
5		0.005	99.6	2.5	2412	発明例
6	○	0.01	99.7	2.6	2520	発明例
7		0.015	99.5	2.7	2540	発明例
8		0.02	99.6	2.9	2550	発明例
9		0.06	95.0	3.1	2405	発明例
10		0.07	84.1	3.0	1506	発明例
11	○	0.1	90.1	3.0	2251	発明例
12		0.1	80.2	3.5	1201	発明例
13	○	0.3	87.9	4.1	2104	発明例
14	○	0.4	60.6	4.5	2006	発明例
15	○	0.42	55.8	5.2	1426	比較例
16	○	0.5	12.3	5.2	1105	比較例

表中の「再結晶熱処理の有無」とは、事前に真空炉で行った500℃、1時間の再結晶熱処理の有無を意味する。

[0072] 表1から、疲労寿命が2000回を超えるような高い耐屈曲特性が得られるのは、Mn濃度が0.001質量%以上、0.4質量%以下であって、かつ＜100＞優先配向領域の面積率が、60%以上の時であることが分かった。Mn濃度が0.02質量%以下の濃度では、500℃、1時間の再結晶

熱処理の有無にかかわらず、極めて高い集積度を有する立方体集合組織が得られた。この範囲では、集積度に有意な差は認められず、Mn濃度が大きくなるに従い疲労寿命は長くなり、特に0.005質量%以上で良好な耐屈曲特性が得られた。これは、Mnを添加することによって、屈曲時の主応力方向である配線の長さ方向、すなわち圧延方向の破断伸びが大きくなるためである。Mn濃度が0.001質量%以上の試料では、立方体方位を有する結晶粒が銅箔面内で800 μ m以上の大きさに発達しており、箔の厚さ方向には貫通していることが分かった。

[0073] Mn濃度が0.1質量%の試料番号11と12の試料を比較すると、試料番号11の試料の耐屈曲特性が比較的高いのに対して、試料番号12の試料の破断に至るまでの回数は小さかった。これは、試料番号11の試料の銅箔は、500℃、1時間の再結晶熱処理が施されていることにより、再結晶が進み、 $\langle 100 \rangle$ 優先配向領域の面積率が比較的大きかったことによる。また、Mn濃度が0.42質量%以上の試料では、可撓性回路基板を形成する前に再結晶熱処理を施したのかかわらず、 $\langle 100 \rangle$ 優先配向領域の面積率が60%以下となり、破断に至るまでの屈曲回数も大きく低下した。これはMnの過剰な添加により、再結晶温度が高くなったためである。

[0074] 本実施例におけるポリイミドの形成時間は5分であり、これはロールトゥロールの連続生産を模擬した試験である。あらかじめ500℃、1時間の再結晶熱処理が施されていない試料を比較すると、Mn濃度が0.005質量%以上、0.06質量%以下の時に、屈曲寿命が大きくなった。すなわち、この濃度範囲の銅箔は、ポリイミドからなる樹脂層を備えたポリイミド系可撓性回路基板を得る際に用いる銅箔として、特に好適である。

[0075] [実施例2]

本実施例では、Mn、Ti、及びAlを合金元素とする銅箔を作製し、それを用いた試験用片面銅張積層板から破断伸びを測定すると共に、その試験用片面銅張積層板から試験用可撓性回路基板を作製して、屈曲疲労特性を測定した。

[0076] 本実施例で使用した試料番号 17～38 に係る銅箔は、次のようにして製造した。純度 99.9%、酸素含有量 0.015% のタフピッチ銅と、所定の量に秤量した、それぞれ純度 99.9% の Mn、Ti、及び Al とを、表 2 に示したように黒鉛坩堝中でアルゴン雰囲気中にて溶解して攪拌し、幅 50 mm、長さ 100 mm、厚さ 15 mm の直方体の黒鉛鑄型に流し込んでインゴットを作製した。その後、幅方向に厚さ 10 mm になるように幅出し圧延を行い、最大 600℃ で熱間圧延を行い、更に 2 mm の厚さまで長さ方向に同じ条件で熱間圧延を行った。その後、厚さ 9 μ m になるまで冷間圧延を行った。その間厚さ 0.5 mm のところでスリット加工により、両端を切断し、幅を 60 mm に揃えた。したがって得られた銅箔は幅 60 mm、厚み 12 μ m であった。

[0077] その後、一部の銅箔は、真空炉で 500℃、1 時間の再結晶熱処理を実施した。得られた銅箔の両端、及び中央部の Mn、Ti、Al の濃度を化学分析した結果、再結晶熱処理を行った銅箔も行っていない銅箔についても場所による濃度ばらつきが殆どないことを確認した。

[0078] 次に、実施例 1 の合成例 1 及び合成例 2 と同じ方法で準備したポリアミド酸溶液を用いて、上記で準備した試験番号 17～38 に係る銅箔の表面に、先ず、ポリアミド酸溶液 a を塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚 2 μ m の熱可塑性ポリイミドを形成）、その上にポリアミド酸 b を塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚 8 μ m の低熱膨張性ポリイミドを形成）、更にその上にポリアミド酸 a を塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚 2 μ m の熱可塑性ポリイミドを形成）、最高温度を 400℃ として、360～400℃ の温度範囲での積算時間が 5 分となる加熱条件による加熱処理を経て、3 層構造のポリイミドからなる樹脂層を形成した。

[0079] 次いで、銅箔の圧延方向に沿って長さ 250 mm、圧延方向に対して直交する方向に幅 40 mm の長方形サイズとなるように切り出し、厚さ 12 μ m の樹脂層（ポリイミド）と厚さ 12 μ m の銅箔層とを有した実施例 2 に係る試験用片面銅張積層板を得た。

[0080] 上記で得られた試験用片面銅張積層板内の銅箔（銅箔層）について、実施例 1 と同様にして破断伸びと組織解析を行った。また、試験用片面銅張積層板の銅箔側に所定のマスクを被せ、塩化鉄／塩化銅系溶液を用いてエッチングを行い、実施例 1 と同様の配線パターンを形成した。そして、後述する耐屈曲試験用のサンプルを兼ねるように、JIS 6471 に準じて、回路基板の配線方向 H に沿って長手方向に 150 mm、配線方向 H に直交する方向に幅 40 mm を有した試験用可撓性回路基板を得た。なお、エッチングによる回路形成の前後で銅箔の組織に変化のないことを確認した。

[0081] 次いで、上記樹脂層 1 と配線（銅箔）2 とを有した試験用可撓性回路基板について、図 4（b）に示したように、それぞれの配線パターン側の面に、エポキシ系接着剤を用いてカバー材 7（有沢製作所製 CVK-0515KA：厚さ 12.5 μm ）を積層した。接着剤からなる接着層 6 の厚さは、銅箔回路のない部分では 15 μm であり、銅箔回路が存在する部分では 6 μm であった。そして、配線方向（H 方向）に沿って長手方向に 15 cm、配線方向に直交する方向に幅 8 mm となるように切り出して、IPC 試験サンプルとするための試験用可撓性回路基板を得た。

[0082] IPC 試験は、図 4 にその模式図を示したように、携帯電話等に使用される屈曲形態のひとつであるスライド屈曲を模擬した試験である。IPC 試験は、図 4 のように、決められたギャップ長 8 で屈曲部を設け、片側を固定部 9 で固定し、反対側のスライド稼動部 10 を図のように繰り返し往復運動させる試験である。したがって、往復運動させる部分のストローク量に応じた領域において、基板は繰り返しの屈曲を受ける。本実施例では、樹脂層（ポリイミド）1 を外側にして、キャップ長を 1 mm、すなわち屈曲半径を 0.5 mm、ストロークを 38 mm として繰り返しスライドさせ試験を行なった。試験中、試験用可撓性回路基板の回路の電気抵抗の測定を行ない、電気抵抗の増加で銅箔回路の疲労クラックの進展の度合いをモニタリングした。本実施例では、回路の電気抵抗が初期値の 2 倍に達したストローク回数を回路破断寿命とした。この試験条件において、屈曲部に形成される稜線が試験用

可撓性回路基板の配線 2 の配線方向に対して直交するよう屈曲を受けることから、銅回路に印加される主応力、主歪みは、圧延方向に平行な引張応力、引張歪みとなる。

[0083] 回路破断寿命後の銅箔について、スライド方向に直交するようにして銅箔を厚さ方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、程度の差はあるが、樹脂層側及びカバー材側のそれぞれの銅箔表面にはクラックが発生し、特に屈曲部の外側にあたる樹脂層側の銅箔表面には多数のクラックが導入されていることが観察された。

[0084] 以上に述べた試験によって得られた銅箔中の Mn、Ti、Al 量、銅箔の破断伸び、＜100＞優先配向面積率、及び屈曲寿命について、結果を表 2 に示す。

[0085]

[表2]

試料番号	再結晶熱処理 の有無	Mn濃度 (質量%)	Ti濃度 (質量%)	Al濃度 (質量%)	<100>優先配向領域の 面積率(%)	破断伸び (%)	疲労寿命 (回)	参考
17		0	0	0	98.9	2.0	28600	比較例
18		0.001			99.1	2.2	30400	実施例
19		0.001	0.005		99.8	3.0	36900	実施例
20		0.017	0.03		99.9	3.2	37800	実施例
21		0.025	0.035		99.8	3.3	38100	実施例
22		0.025	0.05		97.1	3.3	35100	実施例
23	○	0.025	0.05		99.1	3.0	37200	実施例
24	○	0.01	0.2		61.4	3.9	32100	実施例
25	○	0.01	0.21		51.0	4.8	26900	比較例
26		0.001		0.005	99.9	2.9	36200	実施例
27		0.005		0.8	99.7	3.2	37800	実施例
28		0.015		0.1	99.8	3.4	38900	実施例
29	○	0.015		1.0	99.8	4.2	35400	実施例
30	○	0.015		2.0	71.2	4.8	30200	実施例
31	○	0.015		2.1	58.0	4.5	14200	比較例
32		0.02		0.5	99.2	3.3	38200	実施例
33		0.02		1.5	95.0	4.1	35200	実施例
34		0.015	0.01	0.01	99.8	3.8	39400	実施例
35		0.02	0.05	0.01	99.7	4.1	40200	実施例
36		0.01	0.01	0.05	99.8	4.0	41000	実施例
37		0.01	0.04	0.08	98.0	3.9	39800	実施例
38		0.01	0.005	0.3	99.1	4.0	40800	実施例

表中の「再結晶熱処理の有無」とは、事前に真空炉で行った500℃、1時間の再結晶熱処理の有無を意味する。

[0086] 表2から分かるように、IPC試験において、疲労寿命が30000回を超えるような高い耐屈曲特性が得られるのは、Mn濃度が0.001質量%

以上であると共に、Ti濃度が0.005質量%以上0.2質量%以下、または、Al濃度が0.005質量%以上2質量%以下であって、かつ<100>優先配向領域の面積率が60%以上の時であることが分かった。Ti濃度、もしくはAl濃度がそれぞれ0.2質量%、2質量%以上の濃度では、500℃、1時間の再結晶熱処理にもかかわらず、極めて高い集積度を有する立方体集合組織が得られなかった。このような試料の耐屈曲特性は低い。IPC試験が終わった後の、Alの濃度が2.1質量%である試料番号31の試料の組織を観察するとCuとAlで構成される金属間化合物が存在し、この近傍からクラックが生じていた。疲労寿命が低下した原因は、通常の溶解では単相とすることができず、銅よりも硬い金属間化合物の周囲に金属間化合物が形成したためである。

[0087] Mnに加えて、Ti、又はAlを規定量添加することによって、破断伸びは増大した。特にMn単独で添加した場合に比較して、低いMn濃度で大きな効果が得られた。また、Mnに加えて、TiとAlを両方添加した時、IPC屈曲試験において、疲労寿命が大きく改善した。

[0088] [実施例3]

本実施例で使用した銅箔は、次のようにして製造した。原料には、板厚15mm、純度99.99%以上であって、酸素含有量0.0008%の無酸素銅を使用した。この原料銅と、所定の濃度になるように秤量した各合金元素とを、黒鉛坩堝中でアルゴン雰囲気において溶解し、攪拌して、幅50mm、長さ100mm、厚さ15mmの直方体の黒鉛鑄型に流し込んでインゴットを作製した。合金元素のうちイットリウム、カルシウム、及びイッテルビウムの純度は99.9%以上である。また、合金元素としてミッシュメタルも用いた。ミッシュメタルの主な成分は、Laが25質量%、Ceが53質量%、Prが6質量%、Ndが15質量%であり、これら元素を合計した純度は99質量%であって、残部は他の希土類金属等を含む他の不可避不純物である。

[0089] 鑄造されたインゴットは、幅方向に厚さ10mmになるように幅出し圧延

を行い、最大600℃で熱間圧延を行い、更に1.5mmの厚さまで長さ方向に同じ条件で熱間圧延を行った。合金元素を添加しない試料は、原料銅板をそのまま鋳造インゴットと同じ大きさに切断したものを同じ条件で熱間圧延した。その後、これらの熱間圧延板を厚さ9μmになるまで冷間圧延を行った。その間、厚さ0.5mmのところでスリット加工により、両端を切断し、幅を60mmに揃えた。したがって、得られた銅箔は幅60mm、厚さ9μmであった。また、合金元素を添加しないで、溶解、鋳造し、同じプロセスで作製した比較材を作製した。得られた銅箔の両端、及び中央部の合金元素の濃度を化学分析した結果、場所による合金元素の濃度ばらつきが殆どないことを確認した。本実施例で用いた銅箔（試料番号39～70）の合金濃度を表3にまとめて示す。表3の中で銅の含有量は、分析した合金元素と原料由来の不純物量とから下記のようにして求めた計算値であり、理論的な範囲である。

[0090] すなわち、表3に示した銅含有量の下限値は「(原料純度の最小値)－(合金元素含有量)－(合金元素由来の不純物)」から求めた。例えば試料番号41の場合は「 $99.99 - 0.0042 - 0.0042 \times 1/999 = 99.9858(\%)$ 」であり、試料番号61の場合は「 $99.99 - (0.0026 + 0.0012 + 0.0002 + 0.005) - (0.0026 + 0.0012 + 0.0002 + 0.005) \times 1/99 = 99.9854$ 」である。一方、上限値は「 $100 - (\text{合金元素含有量})$ 」から求めた。この上限値を算出する際、合金元素由来の不純物は合金化の過程で精錬されるガス成分として扱い、計算式には含めなかった。例えば試料番号41の場合は「 $100 - 0.0042 = 99.9958(\%)$ 」である。但し、試料番号39、40のように合金元素を添加しない銅箔の場合は酸素含有量を差し引くようにした。また、小数点第5位以下の数値が出る場合は、下限値では第5位を切り捨てることによって算出した。

[0091] また、本実施例の試験用可撓性回路基板の樹脂層を構成するポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液は、実施例1で記載した2種類の合成例に従って得た。

[0092] 次に、銅箔とポリイミドとの複合体である銅張積層板の形成方法を説明

する。

上記で準備した銅箔の片側表面に合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液 a を塗布し、乾燥させ（硬化後は膜厚 $2\mu\text{m}$ の熱可塑性ポリイミドを形成）、その上に合成例 2 で得られたポリアミド酸 b を塗布し、乾燥させ（硬化後は膜厚 $9\mu\text{m}$ の低熱膨張性ポリイミドを形成）、更にその上にポリアミド酸 a を塗布し乾燥させ（硬化後は膜厚 $2\mu\text{m}$ の熱可塑性ポリイミドを形成）、 280°C 又は 350°C の温度が積算時間で 5 分以上負荷されるような加熱条件を経て、3 層構造のポリイミドからなる樹脂層を形成した。なお、本熱処理温度をポリイミド形成温度とする。

[0093] 次いで、銅箔の圧延方向（MD 方向）に沿って長さ 250mm 、圧延方向に対して直交する方向（TD 方向）に幅 40mm の長方形サイズとなるように切り出し、厚さ $13\mu\text{m}$ の樹脂層（ポリイミド）1 と厚さ $9\mu\text{m}$ の銅箔層 2 とを有した試験用片面銅張積層板を得た（図 5）。そのときの樹脂層全体の引張弾性率は 7.5GPa であった。

[0094] 上記で得られた片面銅張積層板内の銅箔（銅箔層）について、実施例 1 と同様にして組織解析を行った。また、上記で得られた試験用片面銅張積層板の銅箔側に所定のマスクを被せ、塩化鉄／塩化銅系溶液を用いてエッチングを行い、実施例 1 と同様の配線パターンを形成した。そして、耐屈曲試験用のサンプルを兼ねるように、JIS 6471 に準じて、回路基板の配線方向 H に沿って長手方向に 150mm 、配線方向 H に直交する方向に幅 40mm を有した試験用可撓性回路基板を得た。エッチングによる回路形成の前後で銅箔の組織に変化のないことを確認した。

[0095] 上記で得られた試験用可撓性回路基板を用い、実施例 1 と同様にして JIS C 5016 に準じて M I T 屈曲試験を行った。この試験条件において、屈曲部に形成される稜線が試験用可撓性回路基板の配線の配線方向 H に対して直交するよう屈曲を受けることから、銅箔回路に印加される主応力、主歪みは、圧延方向に平行な引張応力、引張歪みとなる。屈曲試験後に銅箔の厚さ方向から回路を観察すると屈曲部の稜線付近で圧延方向とほぼ垂直にクラックが入り

、破線したことが確認された。

[0096] 以上に述べた試験によって得られた銅箔中の合金元素量、＜１００＞優先配向面積率、及び屈曲寿命を、試料番号とポリイミド形成温度と共に表３に示す。屈曲寿命は、銅箔の種類ごとにそれぞれ５本用意した試験用可撓性回路基板の結果の平均である。成分値で－と表記されているものは、化学分析の測定限界値以下であることを示す。

[0097]

[表3]

試料番号	ポリイミド 形成温度(°C)	Y	Ca	Ce	La	Pr	Nd	Yb	銅濃度 (質量%)	<100>優先配向 領域の面積率(%)	疲労寿命 (回)	参考
39	280	—	—	—	—	—	—	—	99.99~99.9992	59.3	1201	比較例
40	350	—	—	—	—	—	—	—	99.99~99.9992	97.6	1904	比較例
41	280	0.0042	—	—	—	—	—	—	99.9857~99.9958	59.4	1204	比較例
42	350	0.0042	—	—	—	—	—	—	99.9857~99.9958	97.7	1908	比較例
43	280	0.0051	—	—	—	—	—	—	99.9848~99.9949	63.1	1508	発明例
44	350	0.0051	—	—	—	—	—	—	99.9848~99.9949	98.9	2201	発明例
45	280	0.12	—	—	—	—	—	—	99.8698~99.88	70.2	1604	発明例
46	350	0.12	—	—	—	—	—	—	99.8698~99.88	99.5	2550	発明例
47	280	0.38	—	—	—	—	—	—	99.6096~99.62	60.8	1250	発明例
48	350	0.38	—	—	—	—	—	—	99.6096~99.62	97.6	1950	発明例
49	350	0.41	—	—	—	—	—	—	99.5795~99.59	55.1	1102	比較例
50	350	0.41	—	—	—	—	—	—	99.5795~99.59	85.1	1708	比較例
51	350	—	0.0043	—	—	—	—	—	99.9856~99.9957	97.6	1905	比較例
52	350	—	0.0051	—	—	—	—	—	99.9848~99.9949	98.9	2220	発明例
53	350	—	0.12	—	—	—	—	—	99.8698~99.88	99.5	2501	発明例
54	350	—	0.4	—	—	—	—	—	99.5895~99.6	98.1	2203	発明例
55	350	—	0.42	—	—	—	—	—	99.5695~99.58	97.5	1899	比較例
56	350	—	—	—	—	—	—	0.0044	99.9855~99.9956	97.6	1908	比較例
57	350	—	—	—	—	—	—	0.0052	99.9847~99.9948	98.8	2218	発明例
58	350	—	—	—	—	—	—	0.14	99.8498~99.86	99.4	2488	発明例
59	350	—	—	—	—	—	—	0.18	99.8098~99.82	99	2301	発明例
60	350	—	—	—	—	—	—	0.41	99.5795~99.59	97.3	1880	比較例
61	280	—	—	0.0026	0.0012	0.0002	0.0005	—	99.9854~99.9955	59.9	1208	比較例
62	350	—	—	0.0026	0.0012	0.0002	0.0005	—	99.9854~99.9955	97.8	1908	比較例
63	280	—	—	0.004	0.0019	0.0005	0.0009	—	99.9826~99.9927	65.1	1608	発明例
64	350	—	—	0.004	0.0019	0.0005	0.0009	—	99.9826~99.9927	99.1	2258	発明例
65	280	—	—	0.01	0.0049	0.0015	0.0032	—	99.9702~99.9804	68.1	1650	発明例
66	350	—	—	0.01	0.0049	0.0015	0.0032	—	99.9702~99.9804	99	2301	発明例
67	280	—	—	0.21	0.096	0.0031	0.052	—	99.6252~99.6389	63.8	1350	発明例
68	350	—	—	0.21	0.096	0.0031	0.052	—	99.6252~99.6389	98.8	1990	発明例
69	280	—	—	0.32	0.15	0.0031	0.078	—	99.4333~99.4489	55	1102	比較例
70	350	—	—	0.32	0.15	0.0031	0.078	—	99.4333~99.4489	84.8	1704	比較例

[0098] 表3に示した結果から明らかなように、合金元素を何も添加しないで作製した銅箔に比較して、Ca、La、Ce、Pr、Nd、Yb及びYからなる群から選ばれた1種以上を0.005質量%以上0.4質量%以下の量で含有させることによって、同じ熱処理温度で比較した時に<100>優先配向領域の面積率が大きくなったことが分かり、疲労寿命が向上した。CaやYに加え、ランタノイド属の中で金属半径の大きなLaと、最も小さなYbにおいても効果が見られたことから、化学的特性が類似しており、中間の金属半径を有するSm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、及びTmにおいても同じ効果があると判断できる。

[0099] また、銅箔の<100>優先配向領域の面積率は、試験用片面銅張積層板を形成する温度、すなわち本実施例ではポリイミド形成温度で大幅に異なるが、280℃、5分の熱履歴においても、上記の合金成分の範囲内においては、<100>優先配向領域の面積率が60%以上得られており、合金元素を添加しないで作製した銅箔に比較して、<100>優先配向領域の面積率、疲労寿命共に上回ることが分かった。なお、試料番号52～54においてはCaを0.4質量%添加した場合（試料番号54）に<100>優先配向領域の面積率が低下したのは、合金元素の添加により、再結晶温度高くなり<100>再結晶集合組織の形成が阻害されたためであると考えられる。

[0100] [実施例4]

本実施例では、ミッシュメタル、Ti、及びAlを用いてこれらを合金元素とする銅箔を作製し、それを用いて得た試験用片面銅張積層板から銅箔組織の解析を行うと共に、試験用片面銅張積層板から試験用可撓性回路基板を作製して、屈曲疲労特性を測定した。なお、本実施例で用いたミッシュメタルの主な成分は、Laが25質量%、Ceが54質量%、Prが6質量%、Ndが14質量%であり、これらの元素の総和の純度は99質量%である。それ以外の成分は、他の希土類金属を含む他の不可避不純物である。

[0101] 本実施例で使用した銅箔は、次のようにして製造した。厚さ1.5mm、純

度 99.9% 以上であって、酸素含有量 0.015 質量%、硫黄含有量 0.03 質量%、及び銀含有量 0.02% の電気銅板と、所定の量に秤量した純度 99.9% 以上の Ti 及び Al 合金元素、並びに上記構成元素とその純度を有するミッシュメタルとを所定の濃度になるよう秤量して黒鉛坩堝中でアルゴン雰囲気において溶解し、攪拌して、幅 50 mm、長さ 100 mm、厚さ 15 mm の直方体の黒鉛鑄型に流し込んでインゴットを作製した。

[0102] 鑄造されたインゴットは、幅方向に厚さ 10 mm になるように幅出し圧延を行い、最大 600℃ で熱間圧延を行い、更に 1 mm の厚さまで長さ方向に同じ条件で熱間圧延を行った。その後、厚さ 12 μ m になるまで冷間圧延を行った。その間厚さ 0.5 mm のところでスリット加工により、両端を切断し、幅を 60 mm に揃えた。したがって得られた銅箔は幅 60 mm、12 μ m であった。また、合金元素を添加しないで、溶解、鑄造し、同じプロセスで作製した比較材を作製した。なお、得られた銅箔について、合金成分の濃度を化学分析した結果、いずれの銅箔についても場所による濃度ばらつきが殆どないことを確認した。本実施例で用いた銅箔（試料番号 71～84）の合金濃度を表 4 にまとめて示す。表 4 の中で銅の含有量は、実施例 3 で説明したとおり、分析した合金元素と原料の不純物量から求めた計算値であり、理論的な範囲である。

[0103] このうち、銅の含有量の上限值はそれ以外の不純物がガス成分等であり、合金化の過程で、ガスあるいは希土類元素との反応により、全て系外に排出した場合として算出した。

一方、下限値は原料中の不純物が全て合金内に残留したとして算出した。すなわち、原料銅の純度下限値から、銀を除く合金元素の含有量を差し引き、更に希土類元素中の La、Ce、Pr、Nd 以外の 1% が表 4 に示される元素以外であり、これらが全て残留したものとして、また同様に Al と Ti の不純物分 0.1% が残留したものとして差し引いた。なお、銀は、合金元素として添加したものではなく、主として原料銅中不純物として混入したものであり、差し引いた値に対して加算した。例えば、試料番号 72 の下限

値は「 $99.9 - (0.053 + 0.024 + 0.0061 + 0.014 + 0.0042) - 1/99 \times (0.053 + 0.024 + 0.0061 + 0.014) - 1/999 \times 0.0042 + 0.018 = 99.8147$ 」となる。

[0104] 次に、実施例1の合成例1と同じ方法で準備したポリアミド酸溶液aを塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚 $2\mu\text{m}$ の熱可塑性ポリイミドを形成）、その上に実施例1の合成例2と同じ方法で準備したポリアミド酸bを塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚 $8\mu\text{m}$ の低熱膨張性ポリイミドを形成）、更にその上にポリアミド酸aを塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚 $2\mu\text{m}$ の熱可塑性ポリイミドを形成）、最高温度 320°C の温度が積算時間で10分付加されるような加熱条件を経てポリイミド層（樹脂層）を形成した。

[0105] 次に、銅箔の圧延方向（MD方向）に沿って長さ 250mm 、圧延方向に対して直交する方向（TD方向）に幅 40mm の長方形サイズとなるように切り出し、厚さ $12\mu\text{m}$ のポリイミド層（樹脂層）1と厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔層2とを有した実施例2に係る試験用片面銅張積層板を得た（図5）。そのときの樹脂層全体の引張弾性率は 7.5GPa であった。

[0106] 上記で得られた片面銅張積層板内の銅箔（銅箔層）について、実施例1と同様にして組織解析を行った。また、試験用片面銅張積層板の銅箔層側に所定のマスクを被せ、塩化鉄／塩化銅系溶液を用いてエッチングを行い、実施例1と同様の配線パターンを形成した。そして、後述する耐屈曲試験用のサンプルを兼ねるように、JIS 6471に準じて、回路基板の配線方向Hに沿って長手方向に 150mm 、配線方向Hに直交する方向に幅 40mm を有した試験用可撓性回路基板を得た。なお、エッチングによる回路形成の前後で銅箔の組織に変化のないことを確認した。

[0107] 次に、上記樹脂層1と配線（銅箔）2とを有した試験用可撓性回路基板について、図4（b）に示したように、それぞれの配線パターン側の面に、エポキシ系接着剤を用いてカバー材7（有沢製作所製 CVK-0515KA：厚さ $12.5\mu\text{m}$ ）を積層した。接着剤からなる接着層6の厚さは、銅箔回路のない部分では $15\mu\text{m}$ であり、銅箔回路が存在する部分では $6\mu\text{m}$ であった。そして、配線方向（H方向）に沿って長手方向に 15cm 、配線方向に直交する方

向に幅 8 mm となるように切り出して、I P C 試験サンプルとするための試験用可撓性回路基板を得た。そして、実施例 2 と同様にして I P C 試験を行い、回路の電気抵抗が初期値の 2 倍に達したストローク回数を回路破断寿命として求めた。なお、回路破断寿命後の銅箔について、スライド方向に直交するようにして銅箔を厚さ方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、実施例 2 と同様に、程度の差はあるが、樹脂層側及びカバー材側のそれぞれの銅箔表面にはクラックが発生し、特に屈曲部の外側にあたる樹脂層側の銅箔表面には多数のクラックが導入されていることが観察された。

[0108] 以上に述べた試験によって得られた銅箔中の合金成分値、＜1 0 0＞優先配向面積率、屈曲寿命を試料番号、ポリイミド形成温度と共に表 4 に示す。成分値で－と表記されているものは、化学分析の測定限界値以下であることを示す。本実施例で使用した原料銅は比較的純度が低いため、銅箔中には、添加した合金元素以外に、A g が比較的多く検出された。またこれ以外の不可避的不純物としては酸素と硫黄が検出された。

[0109]

[表4]

試料番号	ポリアミド 形成温度(°C)	合金濃度(質量%)							銅濃度 (質量%)	<100>優先配向 領域の面積率(%)	疲労寿命 (回)	参考
		Ce	La	Pr	Nd	Al	Ti	Ag				
71	320	—	—	—	—	—	—	0.018	99.918~99.982	92.1	25008	比較例
72	320	0.053	0.024	0.0061	0.014	0.0042	—	0.017	99.8147~99.8817	93.1	28124	発明例
73	320	0.054	0.024	0.0062	0.014	0.0015	—	0.018	99.8173~99.8823	98.9	32102	発明例
74	320	0.054	0.025	0.0062	0.015	0.12	—	0.018	99.6966~99.7618	99	33800	発明例
75	320	0.053	0.024	0.006	0.014	0.29	—	0.018	99.5297~99.595	99.7	34501	発明例
76	320	0.053	0.023	0.0061	0.014	0.41	—	0.017	99.4095~99.4769	87.5	20014	比較例
77	320	0.053	0.024	0.0061	0.014	—	0.0042	0.017	99.8147~99.8817	93.1	28847	発明例
78	320	0.055	0.024	0.0063	0.015	—	0.0051	0.017	99.8105~99.8776	98.5	30987	発明例
79	320	0.053	0.024	0.0061	0.014	—	0.045	0.018	99.7748~99.8399	99.8	35210	発明例
80	320	0.053	0.023	0.0061	0.014	—	0.19	0.018	99.6307~99.6959	95.4	29870	発明例
81	320	0.054	0.024	0.0061	0.014	—	0.21	0.017	99.6076~99.6749	92	25152	発明例
82	320	0.055	0.024	0.0063	0.015	0.032	0.038	0.017	99.7456~99.8127	99	33901	発明例
83	320	0.053	0.024	0.0061	0.014	0.11	0.054	0.017	99.6547~99.7219	99.7	34821	発明例
84	320	0.053	0.024	0.0061	0.014	0.053	0.16	0.018	99.6067~99.6719	98.2	31245	発明例

[0110] 表4に示した結果から明らかなように、ミッシメタルや合金元素の添加によって、これらを全く添加しなかった場合に比較して、銅箔の<100>優先配向領域の面積率、及びIPC試験で測定した疲労寿命が高くなっていることが分かる。また、Ce、La、Pr、Ndの合金濃度がほぼ同じ試料で比較した時、Al、Tiまたはその両方を添加すると、本発明で規定する範囲内で濃度が増えるに従い<100>優先配向領域の面積率、及びIPC試験で測定した疲労寿命が高くなっていることが分かる。Alを0.41質量%添加した試料番号76の試料と、Tiを0.21質量%添加した試料番号81の試料は、逆に疲労寿命が低下した。合金元素の過剰な添加により、再結晶温度高くなり<100>再結晶集合組織の形成が阻害されたためであると考えられる。

[0111] [実施例5]

本実施例では、合金元素としてCe、La、Y、Sm、Ca、及びAlを用いてこれらの銅合金箔を作製し、その合金箔を用いて得た試験用片面銅張積層板から銅箔組織の解析を行うと共に、試験用片面銅張積層板から試験用可撓性回路基板を作製して、屈曲疲労特性を測定した。なお、本実施例で用いた合金元素の純度はいずれも99.9%以上であり、それぞれ2~3mmの粒状の形状を有したものである。

[0112] 本実施例で使用した銅箔は、次のようにして製造した。原料銅は、直径5mm、長さ約20mmのタフピッチ銅であって、純度は99.96%、酸素含有量0.029質量%である。また、合金元素の溶解前に投入する仕込組成（秤量組成）は固定して0.01%とした。すなわち、下記表5に示した試料番号89の試料は、原料銅が99.8%、Ceが0.1%、Alが0.1%である。

[0113] 原料銅と合金元素の溶解、鑄造は次の2つの方法で製造した。

1つは、あらかじめ原料銅を圧延して得た銅箔にくるんだ合金元素を坩堝に入れ、真空炉内で一旦真空引きした後、99.99%のアルゴンを導入し、1気圧に制御したアルゴン雰囲気中で、1200℃に溶解し、攪拌した後

、その炉内で幅50 mm、長さ100 mm、厚さ15 mmの直方体の黒鉛鑄型に流し込んでインゴットを作製した。作製したインゴットは、純水に20%の塩酸、0.1%の過酸化水素水を加えた酸洗液内で超音波洗浄して表面のスケールを取り除いた。

[0114] 2つ目は、原料銅を圧延した銅箔にくるんだ合金元素を坩堝に入れ、箱型炉内に99.99%のアルゴンを導入しながら1200℃に溶解し、坩堝を取り出し、大気中で幅50 mm、長さ100 mm、厚さ15 mmの直方体の黒鉛鑄型に流し込んでインゴットを作製した。作製したインゴットは、純水に20%の塩酸、0.1%の過酸化水素水を加えた酸洗液内で超音波洗浄して表面のスケールを取り除いた。

[0115] その後のインゴットの加工方法は、上記のような鑄造時の雰囲気によらず、いずれも同じ条件とした。インゴットは、幅方向に厚さ10 mmになるように幅出し圧延を行い、最大600℃で熱間圧延を行い、更に1 mmの厚さまで長さ方向に同じ条件で熱間圧延を行った。その後、厚さ12 μ mになるまで冷間圧延を行った。その間厚さ0.5 mmのところでスリット加工により、両端を切断し、幅を60 mmに揃えた。したがって得られた銅箔は幅60 mm、12 μ mであった。また、合金元素を添加しないで、溶解、鑄造し、同じプロセスで作製した比較材を作製した。なお、得られた銅箔について、合金成分の濃度を化学分析した結果、いずれの銅箔についても場所による濃度ばらつきが殆どないことを確認した。本実施例で用いた銅箔（試料番号85～98）の合金濃度を表5にまとめて示す。

[0116]

[表5]

試料番号	溶解・凝固条件	合金濃度(質量%)							銅濃度 (質量%)	<100>優先配向 領域の面積率(%)	疲労寿命 (回)	参考
		Ce	La	Y	Sm	Ca	Al	O				
85	Ar中	—	—	—	—	—	—	0.0029	99.9861~99.9971	97.6	31203	比較例
86	大気(Ar吹付)	—	—	—	—	—	—	0.0429	99.9461~99.9571	96.8	28963	比較例
87	Ar中	0.083	—	—	—	—	—	0.0021	99.9038~99.9149	99.7	38025	発明例
88	大気(Ar吹付)	0.069	—	—	—	—	—	0.0097	99.9102~99.9213	98.1	32894	発明例
89	大気(Ar吹付)	0.079	—	—	—	—	0.1	0.0067	99.8031~99.8143	99.5	36214	発明例
90	大気(Ar吹付)	—	0.071	—	—	—	—	0.0101	99.9078~99.9189	98	32084	発明例
91	Ar中	—	—	0.085	—	—	—	0.0025	99.9014~99.9125	99.5	35101	発明例
92	大気(Ar吹付)	—	—	0.0063	—	—	—	0.0112	99.9714~99.9825	98	31987	発明例
93	大気(Ar吹付)	—	—	0.077	—	—	0.099	0.0088	99.8040~99.8152	98.9	34050	発明例
94	Ar中	—	—	—	0.079	—	—	0.0031	99.9068~99.9179	99.3	35200	発明例
95	Ar中	—	—	—	0.081	—	0.098	0.0025	99.8073~99.8185	99.7	37223	発明例
96	Ar中	—	—	—	—	0.081	—	0.0028	99.9051~99.9167	99.6	36321	発明例
97	大気(Ar吹付)	—	—	—	—	0.066	—	0.0112	99.9117~99.9228	98	32010	発明例
98	大気(Ar吹付)	—	—	—	—	0.075	0.1	0.0081	99.8057~99.8169	99.3	35102	発明例

[0117] 表5の中で銅の含有量は、分析した元素と原料の不純物量から求めた計算値であり、理論的な範囲である。銅の含有量の上限値は表中の合金元素と酸素と銅だけで構成されるとして計算したものである。したがって、例えば試料番号89の場合、上限値は「 $100 - 0.079 - 0.1 - 0.0067 = 99.8143(\%)$ 」である。一方の下限値は、原料銅と原料銅中に含有する酸素を合計した99.989%以外の0.011%と合金元素中の不純物濃度0.01%に含有する元素が全て合金元素と酸素以外の成分で構成され、それが全て銅箔中に持ち込まれたとして、上限値から引いて算出した。例えば試料番号89の場合、下限値は「 $99.8143 - 0.998 \times 0.011 - 0.001 \times 0.1 - 0.001 \times 0.1 = 99.8031(\%)$ 」である。

[0118] 合金元素の分析値は、例えば試料番号89の結果で示すように、0.1%より小さくなっているが、これは主に不純物中に含有する酸素や硫黄、また溶解・鋳造時に雰囲気中の酸素と反応して、酸化物あるいは硫化物を形成して、インゴットの上部や表層部に吐き出され、酸洗の際スケールとして系外に出たものである。アルミニウムにも多量の脱酸効果は認められたが、今回の条件では希土類元素の方が大きかったものと考えられる。

[0119] 次に、実施例1の合成例1と同じ方法で準備したポリアミド酸溶液aを塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚2 μm の熱可塑性ポリイミドを形成）、その上に実施例1の合成例2と同じ方法で準備したポリアミド酸bを塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚8 μm の低熱膨張性ポリイミドを形成）、更にその上にポリアミド酸aを塗布して乾燥させ（硬化後は膜厚2 μm の熱可塑性ポリイミドを形成）、最高温度360℃の温度が積算時間で10分付加されるような加熱条件を経てポリイミド層（樹脂層）を形成した。

[0120] 次いで、銅箔の圧延方向（MD方向）に沿って長さ250mm、圧延方向に対して直交する方向（TD方向）に幅40mmの長方形サイズとなるように切り出し、厚さ12 μm のポリイミド層（樹脂層）1と厚さ12 μm の銅箔層2とを有した実施例3に係る試験用片面銅張積層板を得た（図5）。そのと

きの樹脂層全体の引張弾性率は7.5 GPaであった。

[0121] 上記で得られた片面銅張積層板内の銅箔（銅箔層）について、実施例1と同様にして組織解析を行った。また、試験用片面銅張積層板の銅箔層側に所定のマスクを被せ、塩化鉄／塩化銅系溶液を用いてエッチングを行い、実施例1と同様の配線パターンを形成した。そして、後述する耐屈曲試験用のサンプルを兼ねるように、JIS 6471に準じて、回路基板の配線方向Hに沿って長手方向に150 mm、配線方向Hに直交する方向に幅40 mmを有した試験用可撓性回路基板を得た。なお、エッチングによる回路形成の前後で銅箔の組織に変化のないことを確認した。

[0122] 次いで、上記樹脂層1と配線（銅箔）2とを有した試験用可撓性回路基板について、実施例2と同様にしてIPC試験サンプルとするための試験用可撓性回路基板を得た。そして、本実施例では、ポリイミド層（樹脂層）1を外側にして、キャップ長を1.5 mm、すなわち屈曲半径を0.75 mm、ストロークを38 mmとした以外は実施例2と同様にしてIPC試験を行い、回路の電気抵抗が初期値の2倍に達したストローク回数を回路破断寿命として求めた。なお、回路破断寿命後の銅箔について、スライド方向に直交するようにして銅箔を厚さ方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、実施例2と同様に、程度の差はあるが、樹脂層側及びカバー材側のそれぞれの銅箔表面にはクラックが発生し、特に屈曲部の外側にあたる樹脂層側の銅箔表面には多数のクラックが導入されていることが観察された。

[0123] 以上に述べた試験によって得られた銅箔中の合金成分値、＜100＞優先配向面積率、屈曲寿命を試料番号、ポリイミド形成温度と共に表5に示す。成分値で－と表記されているものは、未測定であることを示す。試料番号85の試料に示されるように、Ar気流中で溶解鑄造したものは銅箔の酸素濃度が原料銅より小さくなっている。これは、低酸素濃度で溶解・鑄造したことによる脱酸効果である。また、試料番号87、91、94、96の試料は、Ce、Y、Sm、Caを添加して、同じ条件で溶解・鑄造したものであるが、これらの元素の添加により、＜100＞優先配向領域の面積率が向上し

、結果として、IPC試験で測定した疲労寿命が高くなっていることが分かる。更には、試料番号94と試料番号95との結果を比較するとSmに更にAlを添加することで、IPC試験で測定した疲労寿命が高くなっていることが分かる。

- [0124] 一方、試料番号86の場合に示したように、大気中で鑄造したものは、銅箔の酸素濃度が原料銅より大きくなっている。これに対して、試料番号88、90、92、及び96の結果をみると、Ce、La、Y、Caを添加することによって、銅箔中の酸素濃度が低下していることが分かる。これは、これらの元素が脱酸効果を有するためである。これらの試料においてIPC試験で測定した疲労寿命が高くなっているのは、希土類元素が<100>優先配向領域の面積率を向上させる直接的効果と溶解・鑄造時の酸化反応による脱酸効果によるものと考えられる。また、試料番号89、93、及び98の結果は、アルミニウムがその効果を更に強めていることを示すと考えられる。

産業上の利用可能性

- [0125] 本発明の銅箔は、可撓性回路基板として各種電子・電気機器で幅広く使用することができ、回路基板自体が折り曲げられたり、ねじ曲げられたり、或いは搭載された機器の動作に応じて変形したりして、いずれかに屈曲部を有して使用するのに適している。特に、本発明の可撓性回路基板は屈曲耐久性に優れた屈曲部構造を有することから、摺動屈曲、折り曲げ屈曲、ヒンジ屈曲、スライド屈曲等の繰り返し動作を伴い頻繁に折り曲げられたりする場合や、或いは搭載される機器の小型化に対応すべく、曲率半径が極めて小さくなることが求められるような屈曲部を形成するような場合に好適である。そのため、耐久性が要求される薄型携帯電話、薄型ディスプレイ、ハードディスク、プリンター、DVD装置をはじめ、各種電子機器に好適に利用することができる。

符号の説明

- [0126] 1：樹脂層

2 : 配線 (金属箔)

3 : コネクタ端子

6 : 接着層

7 : カバー材

8 : ギャップ長

9 : 固定部

10 : スライド稼動部

21 : 断面 P の法線方向

L : 稜線

P : 屈曲部における稜線から厚み方向に切った際の配線の断面

請求の範囲

- [請求項1] Mnを0.001質量%以上0.4質量%以下含有し、不可避不純物と残部のCuとを有した銅箔であって、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、該銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域が面積率で60%以上を占めることを特徴とする銅箔。
- [請求項2] Mnを0.001質量%以上0.1質量%以下含有すると共に、0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は、0.005質量%以上2質量%以下のAlの少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする請求項1に記載の銅箔。
- [請求項3] Mnを0.06質量%以下含有する請求項1又は2に記載の銅箔。
- [請求項4] Ca、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びYからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を0.005質量%以上0.4質量%以下含有し、残部の銅が99.6質量%以上99.999質量%以下である銅箔であり、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域が面積率で60%以上を占めることを特徴とする銅箔。
- [請求項5] 0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は0.005質量%以上0.395質量%以下のAlの少なくともどちらか一方を含有することを特徴とする請求項4に記載の銅箔。
- [請求項6] 酸素の含有量が0.1質量%未満である請求項1～5のいずれかに記載の銅箔。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の銅箔からなる銅箔層とこれに積層された樹脂層とを有することを特徴とする銅張積層板。
- [請求項8] 銅箔層の厚みが $5\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下であり、樹脂層の厚みが $5\mu\text{m}$ 以上 $75\mu\text{m}$ 以下である請求項7に記載の銅張積層板。

- [請求項9] 樹脂層がポリイミドからなる請求項7又は8に記載の銅張積層板。
- [請求項10] 請求項7～9のいずれかに記載の銅張積層板の銅箔層をエッチングして所定の配線を形成し、該配線の少なくとも一箇所に屈曲部を形成して使用することを特徴とする可撓性回路基板。
- [請求項11] 摺動屈曲、折り曲げ屈曲、ヒンジ屈曲、及びスライド屈曲からなる群から選ばれたいずれかの繰り返し動作を伴う屈曲部が形成されるように使用される請求項10に記載の可撓性回路基板。
- [請求項12] 請求項10又は11に記載の可撓性回路基板を搭載した電子機器。
- [請求項13] 銅箔層と樹脂層とを有した銅張積層板の製造方法であって、Mnを0.001質量%以上0.1質量%以下含有し、不可避不純物と残部のCuとを組成に有した冷間圧延銅箔の表面に対して、ポリアミド酸溶液を塗布して加熱処理し、又はポリイミドフィルムを重ねて熱圧着することで、冷間圧延銅箔上にポリイミドからなる樹脂層を形成すると共に冷間圧延銅箔を再結晶化して、銅の単位格子の基本結晶軸<100>が、該銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差15°以内の優先配向領域を面積率で60%以上占める銅箔層にすることを特徴とする銅張積層板の製造方法。
- [請求項14] 冷間圧延銅箔が、0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は、0.005質量%以上2質量%以下のAlの少なくともいずれか一方を更に含有する請求項13に記載の銅張積層板の製造方法。
- [請求項15] 冷間圧延銅箔が、0.06質量%以下のMnを含有する請求項13又は14に記載の銅張積層板の製造方法。
- [請求項16] 銅箔層と樹脂層とを有した銅張積層板の製造方法でありCa、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びYからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を0.005質量%以上0.4質量%以下含有し、残部の銅が99.6質量%以上99.999質量%以下である冷間圧延銅箔の表面に対して、ポ

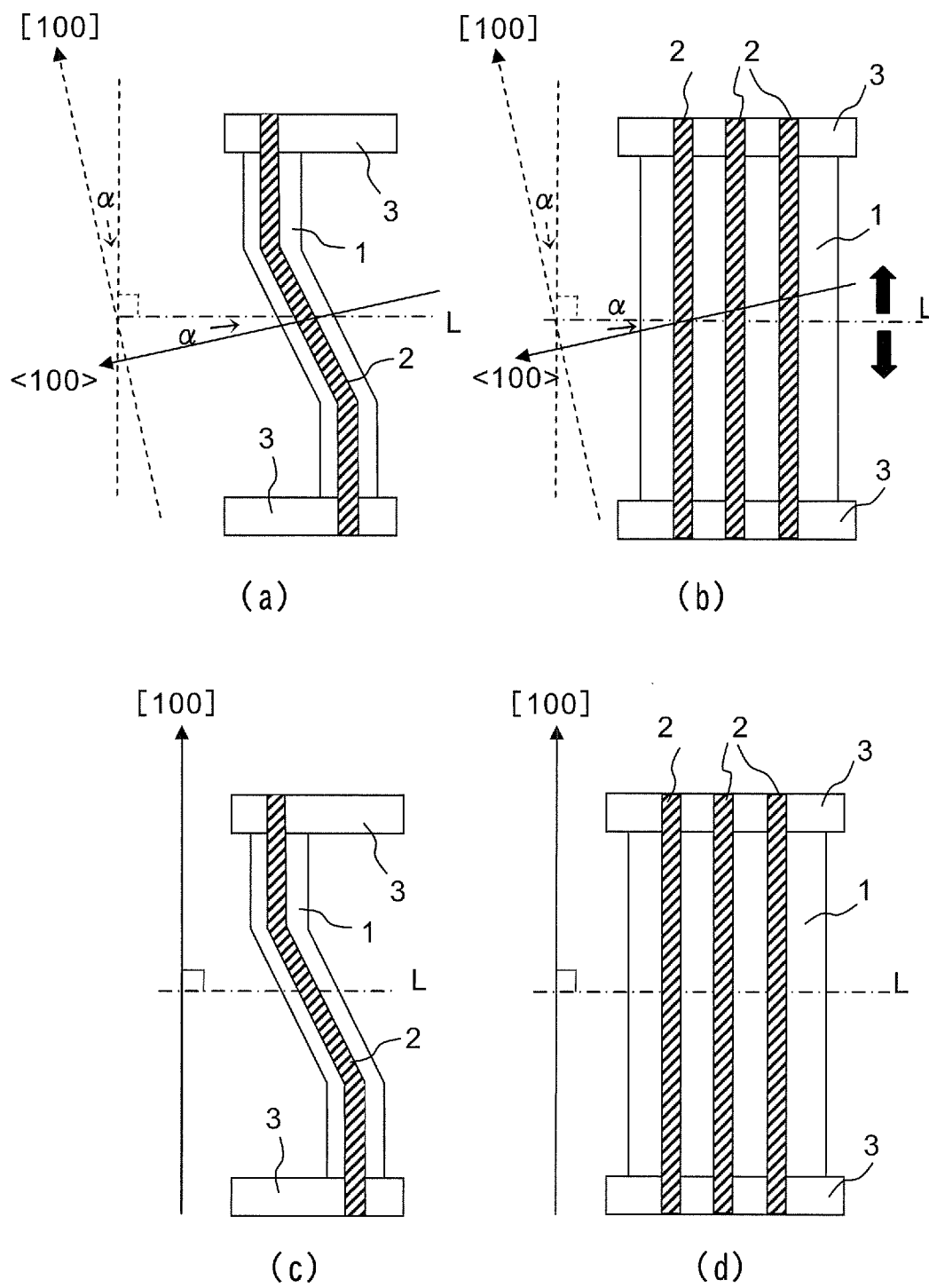
リアミド酸溶液を塗布して加熱処理し、又はポリイミドフィルムを重ねて熱圧着することで、冷間圧延銅箔上にポリイミドからなる樹脂層を形成すると共に冷間圧延銅箔を再結晶化して、銅の単位格子の基本結晶軸 $\langle 100 \rangle$ が、該銅箔の厚さ方向と箔面内に存在するある一方向との2つの直交軸に対して、それぞれ方位差 15° 以内の優先配向領域を面積率で60%以上占める銅箔層にすることを特徴とする銅張積層板の製造方法。

[請求項17] 冷間圧延銅箔が、0.005質量%以上0.2質量%以下のTi、又は0.005質量%以上0.395質量%以下のAlの少なくともどちらか一方を含有する請求項16に記載の銅張積層板の製造方法。

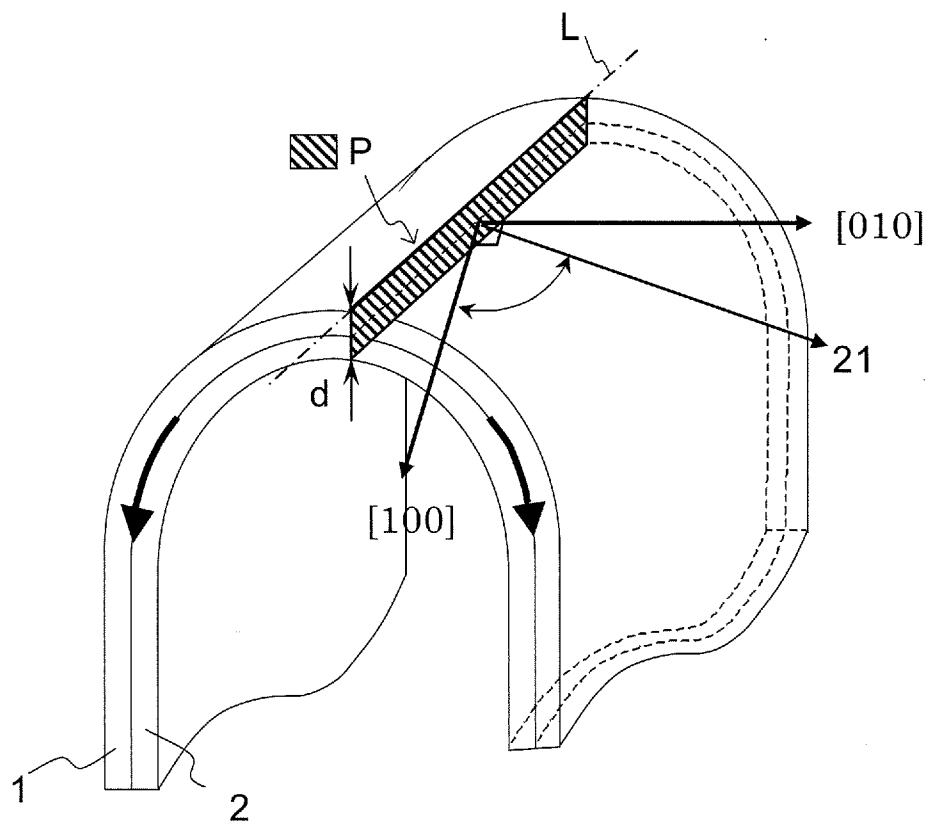
[請求項18] 塗布したポリアミド酸溶液を加熱処理して樹脂層を形成する温度が 280°C 以上 400°C 以下である請求項13～17のいずれかに記載の銅張積層板の製造方法。

[請求項19] ポリイミドフィルムを熱圧着して樹脂層を形成する温度が 280°C 以上 400°C 以下である請求項13～17のいずれかに記載の銅張積層板の製造方法。

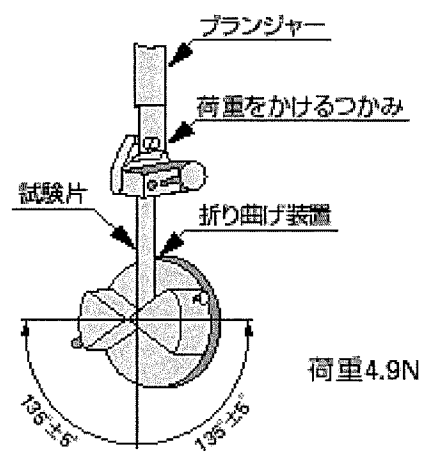
[図1]



[図2]

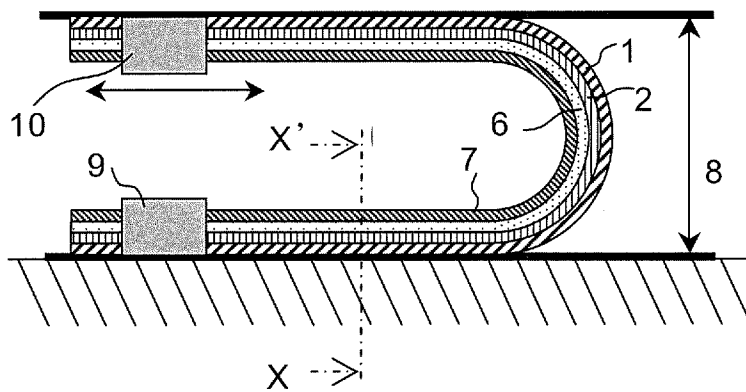


[図3]

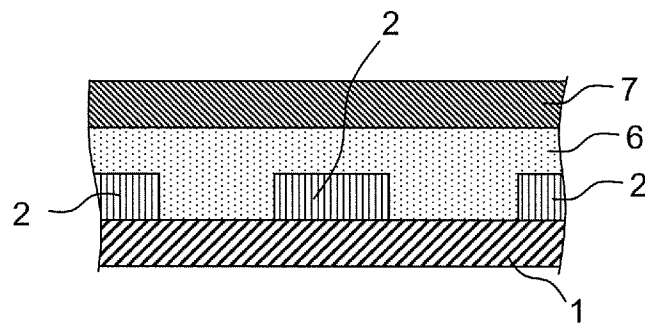


[図4]

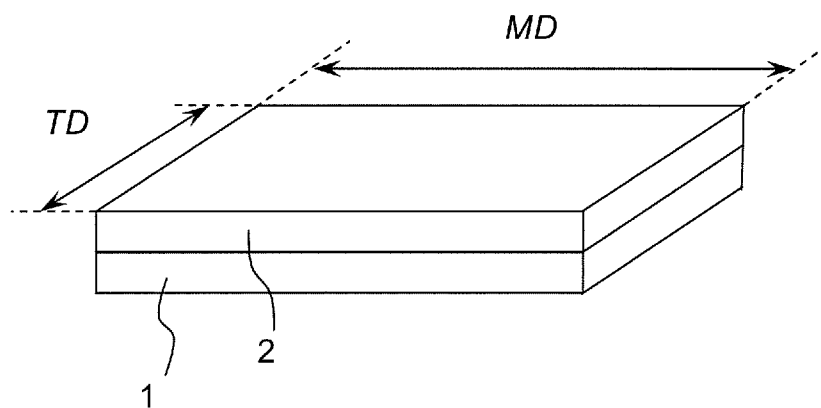
(a)



(b)



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/05(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22F1/08
(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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)

C22C9/05, C22C9/00, C22C9/01, C22F1/08, H05K1/09, C22F1/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 62-243727 A (Hitachi Cable, Ltd.), 24 October 1987 (24.10.1987), claims; page 1, lower left column, lines 10 to 11 (Family: none)	4, 6-12 1-3, 5, 13-19
Y A	JP 2006-152392 A (Kobe Steel, Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims (Family: none)	4, 6-12 1-3, 5, 13-19
Y A	JP 2007-107036 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 26 April 2007 (26.04.2007), paragraphs [0025], [0028] (Family: none)	8-12 1-7, 13-19



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
21 June, 2012 (21.06.12)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058108

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 6-104543 A (Nippon Steel Corp.), 15 April 1994 (15.04.1994), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 64-11931 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 17 January 1989 (17.01.1989), entire text (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C9/05(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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. C22C9/05, C22C9/00, C22C9/01, C22F1/08, H05K1/09, C22F1/00

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 62-243727 A (日立電線株式会社) 1987. 10. 24, 特許請求の範囲, 第 1 頁左下欄第 10~11 行 (ファミリーなし)	4, 6-12 1-3, 5, 13-19
Y A	JP 2006-152392 A (株式会社神戸製鋼所) 2006. 06. 15, 【特許請求 の範囲】 (ファミリーなし)	4, 6-12 1-3, 5, 13-19
Y A	JP 2007-107036 A (日鉱金属株式会社) 2007. 04. 26, 【0025】, 【0028】 (ファミリーなし)	8-12 1-7, 13-19

☒ 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 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

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)

岸 智之

4 K

4 4 2 7

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

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 6-104543 A (新日本製鐵株式会社) 1994. 04. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 64-11931 A (古河電気工業株式会社) 1989. 01. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-19