



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、レーザー穴開け加工性と微細回路形成性とを両立可能な、キャリア付極薄銅箔が提供される。本発明のキャリア付極薄銅箔は、キャリア箔、剥離層及び極薄銅箔をこの順に備えたものである。極薄銅箔の剥離層側の面は、表面ピーク間の平均距離（Peak Spacing）が $2.5 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差（core roughness depth） R_k が $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。極薄銅箔の剥離層と反対側の面は、うねりの最大高低差 W_{max} が $4.0 \mu\text{m}$ 以下である。

明 細 書

発明の名称：

キャリア付極薄銅箔、その製造方法、銅張積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、キャリア付極薄銅箔、その製造方法、銅張積層板及びプリント配線板に関する。

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1及び2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））、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によりビアホール16を形成する（工程（c））。次いで、化学銅めっき18（工程（d））及び電気銅めっき20（工程（e））を施し、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。

[0003] また、近年、銅張積層板のビアホール加工には、レーザーを極薄銅箔に直接照射してビアホールを形成するダイレクトレーザー穴開け加工が多用されている。例えば、特許文献1（特開2001-326467号公報）には、銅張積層板にビアホール等の凹部を形成することを含むプリント配線板の製造方法が開示されており、銅張積層板の外層銅箔として波形状の銅箔を採用することで、炭酸ガスレーザーを用いて銅箔と基材樹脂とを同時に除去するダイレクトレーザー穴開けを可能にしたことが開示されている。また、特許文献2（特開平11-346060号公報）には、極薄銅箔の表面に黒化処

理を施した後、この黒化処理された表面に炭酸ガスレーザーを照射して極薄銅箔及びその直下の絶縁層の穴開けを行う方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-326467号公報

特許文献2：特開平11-346060号公報

特許文献3：特開平9-241882号公報

発明の概要

[0005] しかしながら、特許文献1に開示されるような波形状の銅箔を用いた手法は、レーザー穴開け加工性が高いものの、微細回路形成性は劣ることがあり、高いレーザー穴開け加工性を確保しながら微細回路形成性を更に向上させることが望まれる。一方、特許文献2に開示されるような黒化処理は時間とコストを要する上、歩留まりも低下しうするため、黒化処理を行わずに極薄銅箔表面にダイレクトレーザー穴開け加工を望ましく施すことができれば好都合である。

[0006] 本発明者らは、今般、キャリア付極薄銅箔において、極薄銅箔の剥離層側の面の表面ピーク間の平均距離（Peak Spacing）が2.5～20.0 μm であり、かつ、コア部のレベル差（core roughness depth）Rkが1.5～3.0 μm であり、極薄銅箔の剥離層と反対側の面のうねりの最大高低差Wmaxが4.0 μm 以下である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、レーザー穴開け加工性と微細回路形成性とを両立できるとの知見を得た。

[0007] 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、レーザー穴開け加工性と微細回路形成性とを両立可能な、キャリア付極薄銅箔を提供することにある。

[0008] 本発明の一態様によれば、キャリア箔、剥離層及び極薄銅箔をこの順に備えたキャリア付極薄銅箔であって、

前記極薄銅箔の剥離層側の面は、表面ピーク間の平均距離 (Peak Spacing) が $2.5 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差 (core roughness depth) R_k が $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、

前記極薄銅箔の剥離層と反対側の面は、うねりの最大高低差 W_{max} が $4.0 \mu\text{m}$ 以下である、キャリア付極薄銅箔が提供される。

[0009] 本発明の他の一態様によれば、上記態様によるキャリア付極薄銅箔の製造方法であって、

谷間の平均距離 (Valley Spacing) が $2.5 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差 (core roughness depth) R_k が $2.0 \sim 3.8 \mu\text{m}$ である表面を有するキャリア箔を用意する工程と、

前記キャリア箔の前記表面に剥離層を形成する工程と、

前記剥離層上に極薄銅箔を形成する工程と、

を含んでなる、方法が提供される。

[0010] 本発明の更に別の一態様によれば、上記態様によるキャリア付極薄銅箔を備えた銅張積層板が提供される。

[0011] 本発明の更に別の一態様によれば、上記態様によるキャリア付極薄銅箔を用いてプリント配線板を製造することを特徴とする、プリント配線板の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]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2]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3]コア部のレベル差 (core roughness depth) R_k の定義を説明するための断面図である。

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パラメータの定義を以下に示す。

[0014] 本明細書において「表面ピーク間の平均距離 (Peak spacing)」とは、三次元表面構造解析顕微鏡を用いて得られる試料表面の凹凸に関する情報から、うねり成分を除去したのち、ピークに係る波形データをフィルタリングして抽出したデータにおける、ピーク間の平均距離をいう。

[0015] 本明細書において「谷間の平均距離 (Valley spacing)」は、三次元表面構造解析顕微鏡を用いて得られる試料表面の凹凸に関する情報から、うねり成分を除去したのち、谷に係る波形データをフィルタリングして抽出したデータにおける、谷間の平均距離をいう。

[0016] 本明細書において「コア部のレベル差 (core roughness depth) R_k 」とは、JIS B 0671-2:2002に準拠して決定されうるパラメータであり、図3に示されるように、粗さ曲線30のコア部 (roughness core profile) 32の上側レベル32aと下側レベル32bとの差をいい、この「粗さ曲線のコア部」30とは、高い突出山部34及び深い突出谷部36を粗さ曲線から取り除いた曲線をいう。なお、図3には示される粗さ曲線30は評価長さ l_n 相当の部分を抜き出したものであり、参考のため右側に等価曲線38も示してある。

[0017] 本明細書において「うねりの最大高低差 W_{max} 」とは、三次元表面構造解析顕微鏡を用いて得られる試料表面の凹凸に係る情報から、うねりに係る波形データをフィルタを用いて抽出したときの波形データの高低差の最大値 (波形の最大ピーク高さと最大バレー深さの和) をいう。

[0018] 本明細書において「十点平均粗さ R_{zjis} 」とは、JIS B 0601:2001に準拠して決定されうるパラメータであり、基準長さの粗さ曲線において、最高の山頂から高い順に5番目までの山高さの平均と、最深の谷底から深い順に5番目までの谷深さの平均との和をいう。

[0019] 表面ピーク間の平均距離 (Peak spacing)、谷間の平均距離 (Valley spacing)、コア部のレベル差 (core rou

ghness depth) R_k 、うねりの最大高低差 W_{max} 及び十点平均粗さ R_{zjis} は、いずれも、市販の三次元表面構造解析顕微鏡（例えば、zygo New View 5032 (Zygo社製)）と市販の解析ソフト（例えばMetro Pro Ver. 8.0.2）を用い、低周波フィルタを $11\mu m$ の条件に設定して測定することができる。このとき、箔の非測定面を試料台に密着させて固定し、試料片の $1cm$ 角の範囲内の中で $108\mu m \times 144\mu m$ の視野を6点選択して測定し、6箇所の測定点から得られた測定値の平均値を代表値として採用するのが好ましい。

[0020] 本明細書において、キャリア箔の「電極面」とはキャリア箔作製時に陰極と接していた側の面を指す。

[0021] 本明細書において、キャリア箔の「析出面」とはキャリア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。

[0022] キャリア付極薄銅箔及びその製造方法

本発明のキャリア付極薄銅箔は、キャリア箔、剥離層及び極薄銅箔をこの順に備えてなる。そして、極薄銅箔の剥離層側の面は、表面ピーク間の平均距離 (Peak Spacing) が $2.5 \sim 20.0\mu m$ であり、かつ、コア部のレベル差 (core roughness depth) R_k が $1.5 \sim 3.0\mu m$ である。また、極薄銅箔の剥離層と反対側の面は、うねりの最大高低差 W_{max} が $4.0\mu m$ 以下である。これにより、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、レーザー穴開け加工性と微細回路形成性とを両立することが可能となる。しかも、レーザー穴開け加工性を確保するためにこれまで一般的に採用されている黒化処理を本発明においては不要にすることができる。

[0023] 本来、極薄銅箔は黒化処理を施さないかぎりレーザー穴開け加工性と微細回路形成性とを両立が難しいものであるが、本発明によれば予想外にもそれらが両立可能となる。本来、優れた微細回路形成性を得るためには剥離層と反対側の表面が平滑な極薄銅箔が求められる。そして、そのような極薄銅箔を得るためには、剥離層側の面が平滑な極薄銅箔が求められるところ、表面

が平滑になるほどレーザーが反射されやすくなり、それ故、レーザーが極薄銅箔に吸収されにくくなってレーザー穴開け加工性が低下するからである。実際、前述のとおり、特許文献1に開示されるような波形状の銅箔を用いた手法は、レーザー穴開け加工性が高いものの、微細回路形成性は劣ることがある。このような問題に対し、本発明のキャリア付極薄銅箔によれば、高いレーザー穴開け加工性を確保しながら、微細回路形成性を向上することができる。このようなレーザー穴開け加工性と微細回路形成性との両立は以下のようにして実現されるものと考えられる。すなわち、極薄銅箔の剥離層側の面におけるコア部のレベル差 R_k を $1.5\mu\text{m}$ 以上とし、かつ、極薄銅箔の剥離層側の面における表面ピーク間の平均距離（Peak Spacing）を $2.5\sim 20.0\mu\text{m}$ とすることにより、高いダイレクトレーザー穴開け加工性が実現されるものと考えられる。特に、図3に示されるように、コア部32のレベル差 R_k は、十点平均粗さ R_{zjis} とは異なり、高い突出山部34及び深い突出谷部36を粗さ曲線30から取り除いた曲線に基づく上側レベル32aと下側レベル32bとの差であるため、箔表面の微小な空間を規定しうるパラメータといえる。このため、 R_k の値が高いほど空間が大きくなることを意味し、レーザーが反射して当該空間に熱がこもり易くなる（すなわちレーザーが反射して熱がこもる空間が大きくなる）といえる。また、表面ピーク間の平均距離（Peak Spacing）が $2.5\sim 20.0\mu\text{m}$ であることで粗さピーク間が密となり、照射されたレーザーを吸収しやすくする、すなわち熱に変換しやすくすることができる。こうして、 R_k 制御とPeak Spacing制御との相乗効果として、ダイレクトレーザー穴開け加工性が向上するものと考えられる。その上で、極薄銅箔の剥離層側の面におけるコア部のレベル差 R_k を $3.0\mu\text{m}$ 以下とし、かつ、極薄銅箔の剥離層と反対側の面におけるうねりの最大高低差 W_{max} を $4.0\mu\text{m}$ 以下としたことで、そのような高いレーザー穴開け加工性を損なうことなく、微細回路形成性の向上が実現されるものと考えられる。すなわち、本発明者らは、微細回路形成性を低下させる主たる要因は、極薄銅箔の剥離

層と反対側の面のうねりであることを突き止めており、うねりの最大高低差 (W_{max}) を $4.0\ \mu\text{m}$ 以下に制御することが微細回路形成性の改善に寄与することを知見した。特に、うねりの最大高低差 W_{max} の上限値である $4.0\ \mu\text{m}$ は極度に低い値という訳ではなく、それ故、銅箔の剥離層と反対側の面に極度な平滑性が要求されない（典型的には粗化される）サブトラクティブ法に特に適した表面プロファイルであるといえる。もっとも、サブトラクティブ法以外の方法（例えばMSAP（モディファイド・セミ・アディティブ・プロセス）法）に適用してもよい。いずれにせよ、本発明のキャリア付極薄銅箔によれば、極薄銅箔（特にサブトラクティブ法用極薄銅箔）においてPeak spacing、 R_k 、及び W_{max} を制御することにより、優れたダイレクトレーザー穴開け加工性を有しながらも、ライン／スペース＝ $30\ \mu\text{m}$ 以下／ $30\ \mu\text{m}$ 以下の回路を形成するのに適した望ましい微細回路形成性を実現することが可能となる。

[0024] このように、極薄銅箔は、表面ピーク間の平均距離（Peak Spacing）が $2.5\sim 20.0\ \mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差（core roughness depth） R_k が $1.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$ である表面を剥離層側の面に有し、かつ、うねりの最大高低差 W_{max} が $4.0\ \mu\text{m}$ 以下である表面を剥離層と反対側の面に有する。これらのパラメータが上記範囲内となるようにすることで、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、レーザー穴開け加工性と微細回路形成性とを両立することが可能となる。極薄銅箔の剥離層側の面における表面ピーク間の平均距離（Peak spacing）は $2.5\sim 20.0\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $6.5\sim 15.0\ \mu\text{m}$ である。極薄銅箔の剥離層側の面におけるコア部のレベル差（core roughness depth） R_k は $1.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $2.0\sim 3.0\ \mu\text{m}$ である。また、極薄銅箔の剥離層と反対側の面におけるうねりの最大高低差 W_{max} は $4.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $3.0\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.5\ \mu\text{m}$ 以下である。特に、ライン／スペース＝ $25\ \mu\text{m}$ 以下／ $25\ \mu\text{m}$ 以下の微細回路形成を行うた

めには、極薄銅箔表面の W_{max} が $3.0\mu m$ 以下であるのが好ましい。 W_{max} は低ければ低い方が良いため、その下限値は特に限定されないが、 W_{max} は典型的には $0.1\mu m$ 以上であり、より典型的には $0.2\mu m$ 以上である。

[0025] 極薄銅箔の剥離層側の面は、十点平均粗さ R_{zjis} が好ましくは $2.0\sim 4.0\mu m$ 、より好ましくは $2.5\sim 4.0\mu m$ である。このような範囲であるとレーザー穴開け加工性と微細回路形成性のバランス向上に寄与する。一方、極薄銅箔の剥離層と反対側の面は、十点平均粗さ R_{zjis} が好ましくは $4.0\mu m$ 以下、より好ましくは $3.0\mu m$ 以下、さらに好ましくは $2.5\mu m$ 以下である。この範囲内であると微細回路形成性の向上に寄与する。十点平均粗さ R_{zjis} は、樹脂層との密着性の観点から典型的には $0.5\mu m$ 以上であり、より典型的には $1.0\mu m$ 以上である。

[0026] 極薄銅箔の剥離層と反対側の面は粗化面であるのが好ましい。すなわち、極薄銅箔の一方の面には粗化処理がされていることが好ましい。こうすることで銅張積層板やプリント配線板製造時における樹脂層との密着性を向上することができる。この粗化処理は、極薄銅箔の上に微細銅粒を析出付着させる焼けめっき工程と、この微細銅粒の脱落を防止するための被せめっき工程とを含む少なくとも2種類のめっき工程を経る公知のめっき手法に従って行われるのが好ましい。極薄銅箔の剥離層と反対側の面は粗化面であり、なおかつ、上述した十点平均粗さ R_{zjis} を満たすのがより好ましい。

[0027] 極薄銅箔は、上記特有の表面プロファイルを有すること以外はキャリア付極薄銅箔に採用される公知の構成であってよく特に限定されない。例えば、極薄銅箔は、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。極薄銅箔の好ましい厚さは $0.5\sim 5.0\mu m$ である。例えば、ライン／スペース＝ $25\mu m$ 以下／ $25\mu m$ 以下の微細回路形成を行うためには、極薄銅箔の厚さは $3.0\mu m$ 以下が特に好ましい。

[0028] 剥離層は、キャリア箔の引き剥がし強度を弱くし、該強度の安定性を担保

し、さらには高温でのプレス成形時にキャリア箔と銅箔の間で起こりうる相互拡散を抑制する機能を有する層である。剥離層は、キャリア箔の一方の面に形成されるのが一般的であるが、両面に形成されてもよい。剥離層は、有機剥離層及び無機剥離層のいずれであってもよい。有機剥離層に用いられる有機成分の例としては、窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、カルボン酸等が挙げられる。窒素含有有機化合物の例としては、トリアゾール化合物、イミダゾール化合物等が挙げられ、中でもトリアゾール化合物は剥離性が安定し易い点で好ましい。トリアゾール化合物の例としては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、N', N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)ユリア、1H-1, 2, 4-トリアゾール及び3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール等が挙げられる。硫黄含有有機化合物の例としては、メルカプトベンゾチアゾール、チオシアヌル酸、2-ベンズイミダゾールチオール等が挙げられる。カルボン酸の例としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸等が挙げられる。一方、無機剥離層に用いられる無機成分の例としては、Ni、Mo、Co、Cr、Fe、Ti、W、P、Zn、クロメート処理膜等が挙げられる。なお、剥離層の形成はキャリア箔の少なくとも一方の表面に剥離層成分含有溶液を接触させ、剥離層成分をキャリア箔の表面に固定されること等により行えばよい。キャリア箔を剥離層成分含有溶液に接触させる場合、この接触は、剥離層成分含有溶液への浸漬、剥離層成分含有溶液の噴霧、剥離層成分含有溶液の流下等により行えばよい。その他、蒸着やスパッタリング等による気相法で剥離層成分を被膜形成する方法も採用可能である。また、剥離層成分のキャリア箔表面への固定は、剥離層成分含有溶液の吸着や乾燥、剥離層成分含有溶液中の剥離層成分の電着等により行えばよい。剥離層の厚さは、典型的には1 nm～1 μmであり、好ましくは5 nm～500 nmである。

[0029] キャリア箔は、極薄銅箔を支持してそのハンドリング性を向上させるための箔である。キャリア箔の例としては、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス(SUS)箔、表面をメタルコーティングした樹脂フィルム等が挙げられ、

好ましくは銅箔である。銅箔は圧延銅箔及び電解銅箔のいずれであってもよい。キャリア箔の厚さは典型的には $250\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $12\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ である。

[0030] キャリア箔の剥離層側の面は、谷間の平均距離 (Valley spacing) が $2.5\sim 20.0\mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差 (core roughness depth) R_k が $2.0\sim 3.8\mu\text{m}$ であるのが好ましい。キャリア付極薄銅箔の製造プロセスにおいて、キャリア箔の剥離層側の面には極薄銅箔が形成されることになるため、キャリア箔の表面に上記のように低いValley spacingと R_k を付与しておくことで、極薄銅箔の剥離層側の面と剥離層と反対側の面に前述した望ましい表面プロファイルを付与することができる。すなわち、本発明のキャリア付極薄銅箔は、谷間の平均距離 (Valley spacing) が $2.5\sim 20.0\mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差 (core roughness depth) R_k が $2.0\sim 3.8\mu\text{m}$ の表面を有するキャリア箔を用意し、このキャリア箔の表面に剥離層を形成し、この剥離層上に極薄銅箔を形成することにより製造することができる。キャリア箔の剥離層側の面は、十点平均粗さ R_{zjis} が $2.0\sim 5.0\mu\text{m}$ であるのが好ましい。また、キャリア箔の剥離層側の面における谷間の平均距離 (Valley spacing) は $4.5\sim 10.0\mu\text{m}$ であるのが好ましい。キャリア箔の表面における上記範囲内のValley spacing、 R_k 及び R_{zjis} の実現は、電解液（例えば硫酸酸性硫酸銅溶液）を活性炭処理して電解液中の残留添加剤を取り除いた後、活性炭処理後の電解液中にニカワ又はゼラチン等の添加剤を新たに添加して公知の条件で電解を行い、厚さ約 $15\sim 35\mu\text{m}$ 程度の電解銅箔を製造することにより好ましく行うことができる（例えば特許文献3（特開平9-241882号公報）に記載される製造方法が参照可能である）。こうして望ましい表面プロファイルが付与されたキャリア箔の析出面上に剥離層を介して極薄銅箔を形成することで、極薄銅箔の剥離層側の面に上述した表面プロファイルを付与することができる。

[0031] 所望により、剥離層とキャリア箔及び／又は極薄銅箔の間に他の機能層を設けてもよい。そのような他の機能層の例としては補助金属層が挙げられる。補助金属層はニッケル及び／又はコバルトからなるのが好ましい。このような補助金属層をキャリア箔の表面側及び／又は極薄銅箔の表面側に形成することで、高温又は長時間の熱間プレス成形時にキャリア箔と極薄銅箔の間で起こりうる相互拡散を抑制し、キャリア箔の引き剥がし強度の安定性を担保することができる。補助金属層の厚さは、 $0.001 \sim 3 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

[0032] 所望により、極薄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、 $1.2 \sim 10$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 7$ 、さらに好ましくは $2.7 \sim 4$ 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。

[0033] 所望により、極薄銅箔の表面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、耐薬品性及び樹脂層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、 γ －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 γ －アミノプロピルトリメトキシ

シラン、N-β（アミノエチル）γ-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-γ-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γ-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γ-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。

[0034] 銅張積層板

本発明のキャリア付極薄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、キャリア付極薄銅箔を用いて得られた銅張積層板が提供される。本発明のキャリア付極薄銅箔を用いることで、銅張積層板の加工において、レーザー穴開け加工性と微細回路形成性とを両立することができる。この銅張積層板は、本発明のキャリア付極薄銅箔と、該表面処理層に密着して設けられる樹脂層とを備えてなる。キャリア付極薄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、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 400 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 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キャリア付極薄銅箔に設けられていてもよい。

[0035] プリント配線板

本発明のキャリア付極薄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、キャリア付極薄銅箔を用いて得られたプリント配線板が提供される。本発明のキャリア付極薄銅箔を用いることで、プリント配線板の製造において、レーザー穴開け加工性と微細回路形成性とを両立することができる。本態様によるプリント配線板は、樹脂層と、銅層とがこの順に積層された層構成を含んでなる。銅層は本発明のキャリア付極薄銅箔の極薄銅箔に由来する層である。また、樹脂層については銅張積層板に関して上述したとおりである。いずれにしても、プリント配線板は、本発明のキャリア付極薄銅箔を用いること以外は、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極薄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極薄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、C O F、T A Bテープ等も挙げられる。さらに他の具体例としては、本発明の極薄銅箔に上述の樹脂層を塗布した樹脂付銅箔（R C C）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、極薄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（M S A P）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、極薄銅箔を除去してセミアディティブ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。より発展的な具体例と

して、上記樹脂付銅箔を基材に積層し回路形成したアンテナ素子、接着剤層を介してガラスや樹脂フィルムに積層しパターンを形成したパネル・ディスプレイ用電子材料や窓ガラス用電子材料、本発明の極薄銅箔に導電性接着剤を塗布した電磁波シールド・フィルム等も挙げられる。特に、本発明のキャリア付極薄銅箔はサブトラクティブ法に適している。例えば、サブトラクティブ法により回路形成した場合には図 1 及び 2 に示されるような構成が採用可能である。

実施例

[0036] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0037] 例 1

キャリア箔の析出面側に剥離層及び極薄銅箔層を順に形成した後、防錆処理及びシランカップリング剤処理を行うことで、キャリア付極薄銅箔を作製した。そして、得られたキャリア付極薄銅箔について各種評価を行った。具体的な手順は以下のとおりである。

[0038] (1) キャリア箔の作製

陰極に算術平均粗さ R_a (JIS B 0601:2001 に準拠) が $0.20\ \mu\text{m}$ の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、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活性炭処理した後、活性炭処理後の電解液中水溶性ゼラチンの濃度が $5\ \text{mg/L}$ となるように添加し、溶液温度 50°C 、電流密度 $60\ \text{A/dm}^2$ で電解し、厚さ $18\ \mu\text{m}$ の電解銅箔をキャリア箔として得た。

<硫酸酸性硫酸銅溶液の組成>

- 銅濃度: $85\ \text{g/L}$
- 硫酸濃度: $270\ \text{g/L}$
- 塩素濃度: $30\ \text{mg/L}$

[0039] (2) 剥離層の形成

酸洗処理されたキャリア箔の析出面を、CBTA (カルボキシベンゾトリアゾール) 濃度 $1\ \text{g/L}$ 、硫酸濃度 $150\ \text{g/L}$ 及び銅濃度 $10\ \text{g/L}$ の C

B T A 水溶液に、液温 30℃ で 30 秒間浸漬し、C B T A 成分をキャリア箔の析出面に吸着させた。こうして、キャリア箔の析出面に C B T A 層を有機剥離層として形成した。

[0040] (3) 補助金属層の形成

有機剥離層が形成されたキャリア箔を、硫酸ニッケルを用いて作製されたニッケル濃度 20 g/L を含む溶液に浸漬して、液温 45℃、pH 3、電流密度 5 A/dm² の条件で、厚さ 0.001 μm 相当の付着量のニッケルを有機剥離層上に付着させた。こうして有機剥離層上にニッケル層を補助金属層として形成した。

[0041] (4) 極薄銅箔の形成

補助金属層が形成されたキャリア箔を、以下に示される組成の銅溶液に浸漬して、溶液温度 50℃、電流密度 5 ~ 30 A/dm² で電解し、厚さ 3 μm の極薄銅箔を補助金属層上に形成した。

<溶液の組成>

- 銅濃度：60 g/L
- 硫酸濃度：200 g/L

[0042] (5) 粗化处理

こうして形成された極薄銅箔の表面に粗化处理を行った。この粗化处理は、極薄銅箔の上に微細銅粒を析出付着させる焼けめっき工程と、この微細銅粒の脱落を防止するための被せめっき工程とから構成される。焼けめっき工程では、銅濃度 10 g/L 及び硫酸濃度 120 g/L を含む酸性硫酸銅溶液を用いて、液温 25℃、電流密度 15 A/dm² で粗化处理を行った。その後の被せめっき工程では、銅濃度 70 g/L 及び硫酸濃度 120 g/L を含む酸性硫酸銅溶液を用いて、液温 40℃ 及び電流密度 15 A/dm² の平滑めっき条件で電着を行った。

[0043] (6) 防錆処理

得られたキャリア付極薄銅箔の粗化处理層の表面に、亜鉛-ニッケル合金めっき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、亜鉛濃度

0. 2 g/L、ニッケル濃度 2 g/L 及びピロリン酸カリウム濃度 300 g/L の電解液を用い、液温 40℃、電流密度 0. 5 A/dm² の条件で、粗化処理層及びキャリア箔の表面に亜鉛-ニッケル合金めっき処理を行った。次いで、クロム酸濃度 3 g/L 水溶液を用い、pH 10、電流密度 5 A/dm² の条件で、亜鉛-ニッケル合金めっき処理を行った表面にクロメート処理を行った。

[0044] (7) シランカップリング剤処理

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン濃度 2 g/L の水溶液をキャリア付極薄銅箔の極薄銅箔側の表面に吸着させ、電熱器により水分を蒸発させることにより、シランカップリング剤処理を行った。このとき、シランカップリング剤処理はキャリア箔側には行わなかった。

[0045] (8) 評価

こうして得られたキャリア付極薄銅箔について、各種特性の評価を以下のとおり行った。

[0046] <表面性状パラメータ>

測定機器として z y g o New View 5032 (Z y g o 社製) を用い、解析ソフトとして M e t r o Pro Ver. 8. 0. 2 を用いて、低周波フィルタを 11 μm の条件を採用して、キャリア箔と極薄銅箔について、表面ピーク間の平均距離 (P e a k s p a c i n g)、谷間の平均距離 (V a l l e y s p a c i n g)、十点平均粗さ R z j i s、コア部のレベル差 R k、及び/又はうねりの最大高低差 W m a x の測定を行った。このとき、極薄銅箔又はキャリア箔を試料台に密着させて固定し、試料片の 1 c m 角の範囲の中で 108 μm × 144 μm の視野を 6 点選択して測定し、6 箇所 の測定点から得られた測定値の平均値を代表値として採用した。なお、極薄銅箔の剥離層側の面については、後述するレーザー穴開け加工性評価用の銅張積層板を作製した後に測定を行った。

[0047] <レーザー穴開け加工性>

キャリア付極薄銅箔を用いて銅張積層板を作製し、レーザー穴開け加工性

を評価した。まず、内層基板の表面に、プリプレグ（三菱瓦斯化学株式会社製、830NX-A、厚さ0.2mm）を介してキャリア付極薄銅箔の極薄銅箔を積層し、4.0MPa、220℃で90分間、熱圧着させた後、キャリア箔を剥離し、銅張積層板を作製した。その後、上記銅張積層板に炭酸ガスレーザーを用い、パルス幅12μsec.、パルスエネルギー8mJ、レーザー光径97μmの条件でレーザー穴開け加工を行った。レーザー穴開け加工により形成した10個の穴に対してx方向とy方向の直径を測定し、それらの平均値を算出して加工後の穴径とした。加工後の穴径が70μm以上となったものをAと判定し、65μm以上70μm未満をBと判定し、65μm未満をCと判定した。

[0048] <回路形成性>

回路形成性の評価は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15μm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15μm、ライン／スペース＝25μm／25μmの配線パターンを形成した。回路を真上からSEM観察し、回路の頂部から裾引きの長さを4μm間隔で50点測定し、それらの平均値を算出して裾引きの長さとした。裾引きの長さが4.5μm未満となったものをAと判定し、4.5μm以上5.0μm未満をBと判定し、5.0μm以上をCと判定した。

[0049] 例2

極薄銅箔の形成を以下の手順で行ったこと以外は、例1と同様にしてキャリア付極薄銅箔の作製及び評価を行った。

[0050] (極薄銅箔の形成)

補助金属層が形成されたキャリア箔を、以下に示される組成の光沢めっき液に浸漬して、溶液温度45～50℃、電流密度33A/dm²で電解し、厚さ3μmの極薄銅箔を補助金属層上に形成した。

＜光沢めっき液の組成＞

- 銅濃度：65 g / L
- 硫酸濃度：200 g / L
- ジアリルジメチルアンモニウムクロライド濃度：40 mg / L
- ビス（3－スルホプロピル）ジスルフィド濃度：30 mg / L
- 塩素濃度：30 mg / L

[0051] 例3

厚さ35 μ mのキャリア箔を作製したこと以外は、例2と同様にしてキャリア付極薄銅箔の作製及び評価を行った。

[0052] 例4（比較）

キャリア箔の作製を以下の手順で行ったこと以外は、例1と同様にしてキャリア付極薄銅箔の作製及び評価を行った。

[0053] （キャリア箔の作製）

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、陰極に表面粗さRaが0.20 μ mの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50℃、電流密度60 A / dm²で電解し、厚さ35 μ mの電解銅箔をキャリア箔として得た。

＜硫酸酸性硫酸銅溶液の組成＞

- 銅濃度：80 g / L
- 硫酸濃度：250 g / L
- ゼラチン濃度：2 mg / L
- 塩素濃度：1.5 mg / L

[0054] 例5（比較）

厚さ35 μ mのキャリア箔を作製したこと以外は、例1と同様にしてキャリア付極薄銅箔の作製及び評価を行った。

[0055] 結果

例1～5において得られた評価結果は表1に示されるとおりであった。

[0056]

[表1]

表 1

		例 1	例 2	例 3	例 4*	例 5*
キャリア箔の表面 (剥離層側)	Valley Spacing (μm)	8.6	8.6	4.9	22.5	4.9
	Rzjis (μm)	3.3	3.3	4.8	3.0	4.8
	Rk (μm)	2.1	2.1	3.6	1.8	3.6
極薄銅箔の表面 (剥離層側)	Peak Spacing (μm)	12.1	14.6	6.7	20.7	6.2
	Rzjis (μm)	2.8	2.8	3.8	2.6	3.9
	Rk (μm)	1.8	2.0	2.9	1.6	3.1
極薄銅箔の表面 (粗化面側)	Rzjis (μm)	4.0	2.2	2.5	3.9	4.2
	Wmax (μm)	3.9	2.2	2.5	3.6	5.0
レーザー穴開け加工性		B	B	A	C	A
回路形成性		B	A	B	B	C

*は比較例を示す。

請求の範囲

- [請求項1] キャリア箔、剥離層及び極薄銅箔をこの順に備えたキャリア付極薄銅箔であって、
- 前記極薄銅箔の剥離層側の面は、表面ピーク間の平均距離（Peak Spacing）が $2.5 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差（core roughness depth） R_k が $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、
- 前記極薄銅箔の剥離層と反対側の面は、うねりの最大高低差 W_{max} が $4.0 \mu\text{m}$ 以下である、キャリア付極薄銅箔。
- [請求項2] 前記極薄銅箔の剥離層側の面は、十点平均粗さ R_{zjis} が $2.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載のキャリア付極薄銅箔。
- [請求項3] 前記極薄銅箔の剥離層側の面は、前記表面ピーク間の平均距離（Peak Spacing）が $6.5 \sim 15.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差 R_k が $2.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である、請求項1又は2に記載のキャリア付極薄銅箔。
- [請求項4] 前記極薄銅箔の剥離層と反対側の面は、うねりの最大高低差（ W_{max} ）が $3.0 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のキャリア付極薄銅箔。
- [請求項5] 前記極薄銅箔の剥離層と反対側の面が粗化面である、請求項1～4のいずれか一項に記載のキャリア付極薄銅箔。
- [請求項6] 前記極薄銅箔が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の厚さを有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のキャリア付極薄銅箔。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のキャリア付極薄銅箔の製造方法であって、
- 谷間の平均距離（Valley Spacing）が $2.5 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であり、かつ、コア部のレベル差（core roughness depth） R_k が $2.0 \sim 3.8 \mu\text{m}$ である表面を有するキャリア箔を用意する工程と、

前記キャリア箔の前記表面に剥離層を形成する工程と、
前記剥離層上に極薄銅箔を形成する工程と、
を含んでなる、方法。

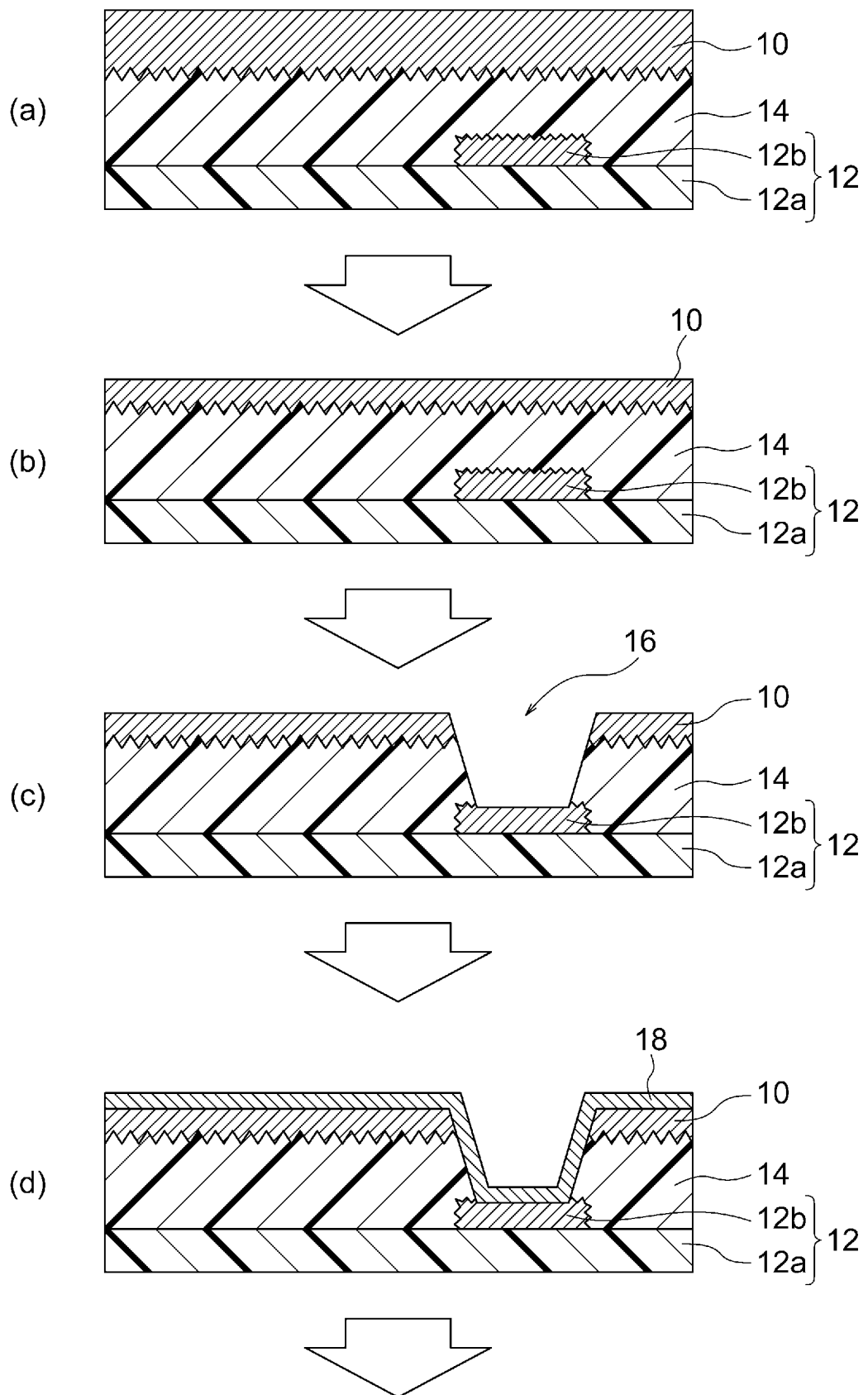
[請求項8] 前記キャリア箔の表面は、十点平均粗さ R_z $j i s$ が $2.0 \sim 5.0 \mu m$ である、請求項7に記載の方法。

[請求項9] 前記キャリア箔の表面は、前記谷間の平均距離 (Valley Spacing) が $4.5 \sim 10.0 \mu m$ である、請求項7又は8に記載の方法。

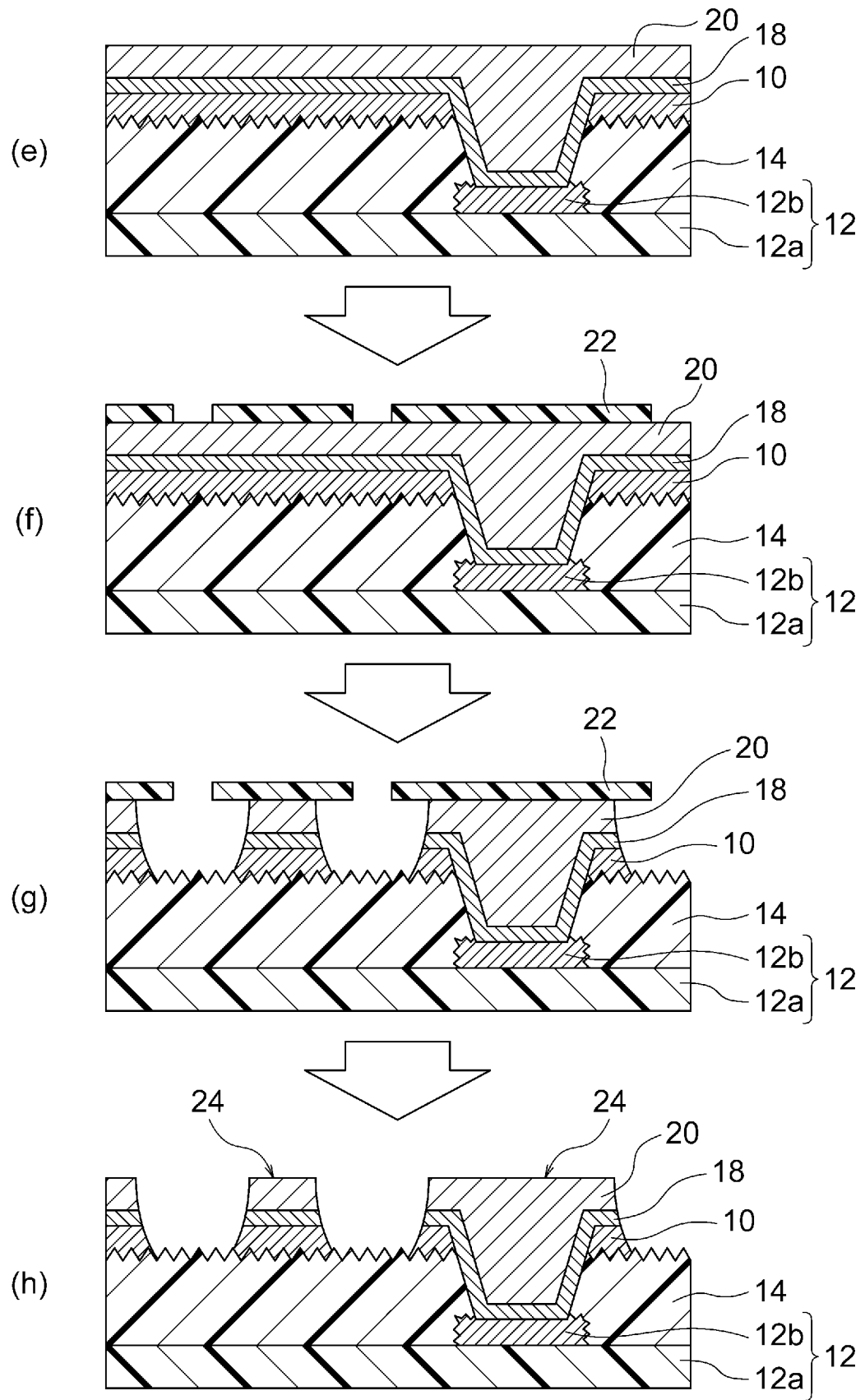
[請求項10] 請求項1～6のいずれか一項に記載のキャリア付極薄銅箔を備えた銅張積層板。

[請求項11] 請求項1～6のいずれか一項に記載のキャリア付極薄銅箔を用いてプリント配線板を製造することを特徴とする、プリント配線板の製造方法。

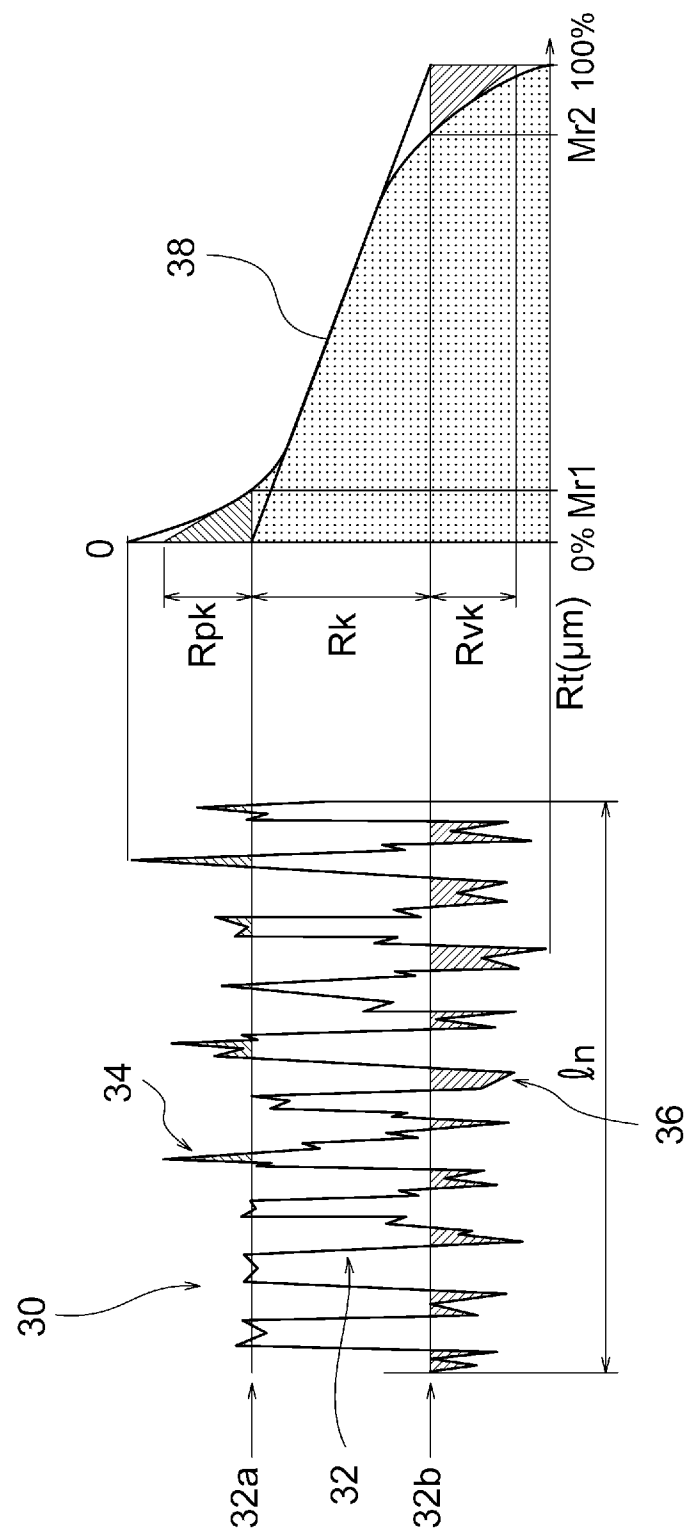
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/01(2006.01)i, B32B15/08(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)

B32B9/00, B32B15/00-15/20, H05K1/00-3/46, C25D1/00, C25D1/04, C25D7/00-7/12, H01L23/12

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 2001-68816 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 March 2001 (16.03.2001), entire text; all drawings & WO 2001/015500 A1 & EP 1139704 A1 & CN 1321408 A	1-11
A	JP 2004-263296 A (Furukawa Techno-Research Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), entire text; all drawings & US 2004/0157080 A1 & EP 1448036 A1 & DE 602004012910 D & KR 10-1090199 B1 & CN 1551710 A	1-11



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
13 April 2016 (13.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

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/JP2016/056014

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 2013-147755 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 01 August 2013 (01.08.2013), entire text; all drawings & US 2009/0047539 A1 & WO 2007/105635 A1 & EP 1995354 A1 & KR 10-2008-0100822 A & CN 101395304 A & TW 00I354715 B & KR 10-1049997 B1	1-11
A	JP 2012-169598 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 September 2012 (06.09.2012), entire text; all drawings & WO 2012/101985 A1 & TW 201251533 A & KR 10-2014-0009323 A	1-11
A	JP 2013-213250 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), entire text; all drawings & WO 2013/146088 A1 & TW 201343976 A & CN 104271812 A & KR 10-2014-0141704 A	1-11
A	JP 2014-60407 A (Panasonic Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), paragraphs [0157] to [0167]; fig. 15 to 18 & US 2014/0110153 A1 & WO 2013/108599 A1 & CN 103314652 A & TW 201352089 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/01(2006.01)i, B32B15/08(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. B32B9/00, B32B15/00-15/20, H05K1/00-3/46, C25D1/00, C25D1/04, C25D7/00-7/12, H01L23/12

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 2001-68816 A（三井金属鉱業株式会社）2001.03.16, 全文, 全図 & WO 2001/015500 A1 & EP 1139704 A1 & CN 1321408 A	1-11
A	JP 2004-263296 A（古河テクノリサーチ株式会社）2004.09.24, 全文, 全図 & US 2004/0157080 A1 & EP 1448036 A1 & DE 602004012910 D & KR 10-1090199 B1 & CN 1551710 A	1-11

☒ 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

13.04.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

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）

松岡 美和

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

9617

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-147755 A (三井金属鉱業株式会社) 2013.08.01, 全文, 全図 & US 2009/0047539 A1 & WO 2007/105635 A1 & EP 1995354 A1 & KR 10-2008-0100822 A & CN 101395304 A & TW 001354715 B & KR 10-1049997 B1	1-11
A	JP 2012-169598 A (住友ベークライト株式会社) 2012.09.06, 全文, 全図 & WO 2012/101985 A1 & TW 201251533 A & KR 10-2014-0009323 A	1-11
A	JP 2013-213250 A (J X 日鉱日石金属株式会社) 2013.10.17, 全文, 全図 & WO 2013/146088 A1 & TW 201343976 A & CN 104271812 A & KR 10-2014-0141704 A	1-11
A	JP 2014-60407 A (パナソニック株式会社) 2014.04.03, 段落 [0157]-[0167], 図 15-18 & US 2014/0110153 A1 & WO 2013/108599 A1 & CN 103314652 A & TW 201352089 A	1-11