

(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)



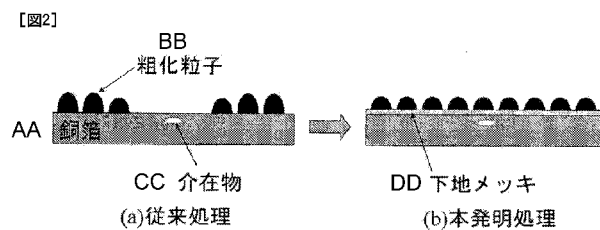
(10) 国際公開番号
WO 2012/132576 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/06 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01) H05K 3/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053106
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 10 日(10.02.2012)
- (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 2011-067748 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社(JX Nippon Mining & Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新井 英太 (ARAI hideta) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町 3 丁目 3 番 1 号 J X 日鉱日石金属株式会社日立事業所 銅箔製造部内 Ibaraki (JP). 三木 敦史 (MIKI Atsushi) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町 3 丁目 3 番 1 号 J X 日鉱日石金属株式会社日立事業所 銅箔製造部内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇(OGOSHI Isamu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 1 番 10 号 第 2 虎ノ門電気ビル 5 階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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), ユーロピア (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: ROLLED COPPER OR COPPER-ALLOY FOIL PROVIDED WITH ROUGHENED SURFACE

(54) 発明の名称: 粗化処理面を備えた圧延銅又は銅合金箔



- AA Copper foil
BB Roughening particles
CC Inclusion
DD Base plating
(a) Conventional treatment
(b) Invention treatment

(57) Abstract: This rolled copper or copper-alloy foil provided with a roughened surface is a rolled copper or copper-alloy foil which is roughened by forming fine copper particles and which is characterized by being provided with a base plating layer of copper between the roughened copper layer and the rolled copper or copper-alloy foil. Thus, a roughened rolled copper-alloy foil with fewer craters is provided, craters being a significant disadvantage unique to a rolled copper-alloy foil provided with a roughened surface. In particular, a rolled copper or copper-alloy foil which can minimize the occurrence of craters caused by inclusions present either in the surface layer of a base metal or in the neighborhood thereof is provided.

(57) 要約: 【課題】銅微細粒子により粗化処理された圧延銅又は銅合金箔であって、該銅粗化処理層と圧延銅又は圧延銅合金箔との間に、銅の下地めっき層を備えていることを特徴とする粗化処理面を備えた圧延銅又は銅合金箔。粗化処理面を備えた圧延銅合金箔特有の著しい欠点であるクレータを低減させた粗化処理圧延銅合金箔を提供するものであり、特に、母材の表層又はその近傍に存在する介在物が原因となるクレータの発生を抑制できる圧延銅又は銅合金箔を提供する。



WO 2012/132576 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：粗化处理面を備えた圧延銅又は銅合金箔

技術分野

[0001] 本発明は、粗化处理面を備えた圧延銅又は銅合金箔に関し、特にクレータ（銅箔の表層に存在する介在物が原因となる粗化处理の欠落部）の発生が少なく、樹脂層との接着強度があり、耐酸性及び耐錫めっき液性を有し、またピール強度が高く、良好なエッチング性と光沢度を備え、配線のファインパターン化が可能であるフレキシブルプリント基板の製造に好適な圧延銅又は銅合金箔に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置や各種電子チップ部品等の、搭載部品の小型集積化技術の発達に伴い、これらを搭載するためのフレキシブルプリント基板から加工されるプリント配線板に対して、配線のいっそうのファインパターン化が求められている。

従来、粗化处理し樹脂との接着性を向上させた電解銅箔が使用されていたが、この粗化处理のために銅箔のエッチング性が著しく損なわれ、高アスペクト比でのエッチングが困難となり、エッチング時にアンダーカットが発生し、十分なファインパターン化ができないという問題が生じた。

[0003] このため、エッチング時のアンダーカットの発生を抑制し、ファインパターン化の要求に対応するために、電解銅箔の粗化处理をより軽度にする、すなわちロープロファイル化(粗さの低減化)する提案がなされている。

しかしながら、電解銅箔のロープロファイル化は電解銅箔と絶縁性のポリイミド層との間の密着強度を低下させるという問題がある。このためハイレベルなファインパターン化の要求はあるが、一方では所期の接着強度を維持することができず、配線がポリイミド層から加工段階で剥離してしまうなどの問題が発生した。

[0004] このような問題の解決法として、表面が粗化处理されていない電解銅箔を

使用し、その上に薄い亜鉛系金属層を形成、さらにその上にポリイミド系樹脂を形成する提案がなされている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、アンダーカットを防止する目的で、電解銅箔上にリン含有ニッケルめっき層を形成する技術が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。しかし、この場合の電解銅箔の面は、粗面であることを要件としており、少なくともそれを許容している技術である。また、特許文献 2 の実施例は全て、電解銅箔の粗面にリン含有ニッケルめっき層を形成するものである。

[0005] しかし、銅箔の高度なファインパターン化のために要求される特性としては、このようなエッチングによるアンダーカットや樹脂との接着性だけの問題ではない。例えば、強度、耐酸性、耐錫めっき液性、光沢度などにも優れていることが要求される。

しかし、従来はこのような総合的な問題が検討されているとは言えず、上記の問題を解決できる好適な銅箔が見出されていないのが現状である。

[0006] このようなことから、上記のような電解銅箔の問題を解決する共に、強度の高い純銅系の圧延銅箔が用いられるようになった。

一般に、通常の純銅系の圧延銅箔に、さらに微細な銅めっき（通称「赤処理」）を施し、樹脂等との密着強度を向上させた銅箔は公知である。

通常、この粗化处理面の上にさらに、銅とコバルトの合金めっき又は銅、コバルト、ニッケルの 3 元合金をめっきして印刷回路用の銅箔に供せられている（特許文献 3 及び特許文献 4 参照）。

[0007] 最近では、このような従来の圧延銅箔に替えて、さらに強度、耐食性を向上させた配線のファインパターン化が可能である圧延銅合金箔が提案されている。

ところが、このような銅合金圧延銅箔に銅をめっきし、微細な銅粒子を形成した場合、クレータと呼ばれる欠陥が発生した。このクレータは処理の抜け穴（スポット）となったもので、換言すれば銅粒子が形成されていない又は希薄となった無処理欠陥である。なお、このクレータの面積は、約 10 ～ 50 μm^2 、平均直径 3 ～ 10 μm 程度である。本願明細書で用いるクレー

タは、この意味で使用する。

- [0008] このようなことから、本出願人は、めっき処理を工夫することにより、銅微細粒子により粗化处理された圧延銅合金箔の粗化处理面に存在するクレータ数を10個/25mm²とする提案をした（下記特許文献5参照）。これは、非常に有効な手段であったが、少量ではあるが、依然としてクレータの発生が見られた。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2002-217507号公報
特許文献2：特開昭56-155592号公報
特許文献3：特公平6-50794号公報
特許文献4：特公平6-50795号公報
特許文献5：特開2005-290521号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、粗化处理面を備えた圧延銅合金箔特有の著しい欠点であるクレータを低減させた粗化处理面を備えた圧延銅又は銅合金箔を提供するものであり、特に、母材の表層又はその近傍に存在する介在物が原因となるクレータの発生を抑制できる圧延銅又は銅合金箔を提供する。これによって、強度が高く、樹脂層との接着強度があり、耐酸性及び耐錫めっき液性を有し、さらにピール強度が高く、良好なエッチング性と光沢度を備え、配線のファインパターン化が可能であるフレキシブルプリント基板に好適な、圧延銅又は銅合金箔を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 以上から、本発明は、1) 銅微細粒子により粗化处理された圧延銅又は銅合金箔であって、該銅粗化处理層と圧延銅又は圧延銅合金箔との間に、銅の

下地めっき層を備えていることを特徴とする粗化处理面を備えた圧延銅又は銅合金箔、2) 前記銅下地めっき層の厚みが $0.15\mu\text{m}$ 以上、 $0.30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記1)記載の粗化处理面を備えた圧延銅又は銅合金箔、3) 前記銅微細粒子により粗化处理された銅粗化处理層が $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $0.45\mu\text{m}$ 以下の銅微細粒子であることを特徴とする上記1)又は2)記載の圧延銅又は銅合金箔、を提供する。

[0012] また、本願発明は、4) 前記銅微細粒子により粗化处理された銅粗化处理層の上に、さらに $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 以下の Co-Ni-Cu 粒子の微細粒子からなる粗化处理層を備えていることを特徴とする上記1)～3)のいずれか一項に記載の圧延銅又は銅合金箔、5) Co-Ni-Cu 粒子の組成が、 $\text{Cu} : 10 \sim 30 \text{ mg/dm}^2$ 、 $\text{Ni} : 50 \sim 500 \mu\text{g/dm}^2$ 、 $\text{Co} : 100 \sim 3,000 \mu\text{g/dm}^2$ であることを特徴とする上記4)に記載の圧延銅又は銅合金箔、を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明によって、粗化处理面を備えた圧延銅合金箔特有の著しい欠点であるクレータ（銅箔の表層に存在する介在物が原因となる粗化处理の欠落部）を低減させた粗化处理圧延銅合金箔を提供することが可能となった。特に、母材の表層又はその近傍に存在する介在物が原因となるクレータの発生を抑制できるという優れた効果を有する。この結果、粗化处理した圧延銅又は銅合金箔は、強度が高く、樹脂層との接着強度があり、耐酸性及び耐錫めっき液性を有し、さらにピール強度が高く、良好なエッチング性と光沢度を備え、配線のファインパターン化が可能であるフレキシブルプリント基板等の製造に好適であるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]クレータの発生箇所のSEM画像とその原因を示す図である。

[図2]クレータの改善方法を示す図である。

[図3]圧延銅箔に、下地めっき無しで銅粗化处理した表面のSEM画像である。

[図4]圧延銅箔に下地めっき施した後、銅粗化处理した表面のSEM画像である。

発明を実施するための形態

[0015] クレータの発生原因を追究すると、クレータは母材（圧延銅箔・銅合金箔）に起因し、母材表層又は母材の表層近傍に介在物が存在すると、クレータが発生する頻度が高いことが分かった。本発明における「介在物」とは、母材（圧延銅箔・銅合金箔）のマトリックス中に存在する化合物粒子のことを指す。

[0016] 具体的には、酸化物、硫化物や添加元素同士の化合物等を挙げることができる。例えば、タフピッチ銅からなる圧延銅箔では、亜酸化銅粒子が該当する。無酸素銅には、亜酸化銅粒子は非常に少ないが、不純物による酸化物や硫化物が少なからず存在する。

また、圧延銅合金箔においては、添加元素が酸化し易い元素、例えば、Zrを含有する場合には、これらの酸化物が該当する。また、硫化物の例としては、硫化銅である。

そして、クレータは銅をベースとする粗化处理について発生しやすい。クレータの発生箇所のSEM画像とその原因を、図1に示す。

この図1に示すように、銅箔の表層に亜酸化銅などの介在物があると、粗化粒子の形成が阻害され、その部分にクレータ（処理の抜け穴「スポット」）が発生する。

[0017] 本発明は銅箔・銅合金箔に起因する不具合を、下地めっきを施すことで解決することができる。下地めっきは $0.15\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上とするのが良い。しかしながら、下地めっきが厚くなると曲げ加工性を悪くするので、厚くすることは望ましくなく、具体的には $0.3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

下地めっきの好適な条件としては、電流密度を $15.0\text{A}/\text{dm}^2$ 以上（クーロン量で $41\text{As}/\text{dm}^2$ 以上）とするのが良い。この様子を、図2に示す。

この図2に示すように、下地めっき層が銅箔の表層の亜酸化銅などの介在物を覆うようになるので、その後の粗化処理が円滑に行われ、クレータの発生がなくなる。

粗化処理の後、Cu-Niの耐熱層を設けてよく、防錆層としてクロメート層を施しても良い。代表的な耐熱層の付着量としては、Cu-Ni層 (Cu : 200~3,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Ni : 100~2,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$) である。

[0018] 本願発明の、銅微細粒子により粗化処理された圧延銅又は銅合金箔は、該銅粗化処理層と圧延銅又は圧延銅合金箔との間に、銅の下地めっき層を形成した圧延銅又は銅合金箔である。この銅下地めっき層は、その厚みが0.15 μm 以上、0.30 μm 以下であることが好ましい。

このようにこの銅下地めっき層を形成することで、0.25 μm 以上、0.45 μm 以下の銅微細粒子を有する粗化処理された銅箔について、クレータの発生を防止することができる。

[0019] また、圧延銅又は銅合金箔の粗化処理層には、銅微細粒子により粗化処理された銅粗化処理層の上に、さらに0.05 μm 以上、0.25 μm 以下のCu-Cu-Ni粒子の微細粒子層からなる粗化処理層がある。この場合のCu-Cu-Ni粒子の組成は、Cu : 10~30 mg/dm^2 、Cu : 100~3,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、Ni : 50~500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ とであり、この粗化処理層の構造は、銅微細粒子により粗化処理された銅粗化処理層とCu-Ni-Cu粒子の微細粒子層の2段構造となる。

この粗化処理層を備えた圧延銅又は銅合金箔圧延銅又は銅合金箔にも、クレータの発生を防止することができる。

[0020] 一般に、圧延銅箔への銅粗化粒子層は、硫酸銅 (Cu換算 : 3~50 g/L)、硫酸 : 1~150 g/L 、温度 : 20~40°C、Dk : 30~70 A/ dm^2 の条件で粗化めっきすることによって形成されている。

[0021] しかし、純銅系の圧延銅箔でも、また特に圧延銅合金箔を用いた場合には、クレータ状の欠陥 (本明細書中で「クレータ」と称す。)が発生した。この

粗化处理圧延銅又は銅合金箔クレータ（欠陥）は、光学顕微鏡でも観察されるものであり、図3のSEM画像では、そのクレータ（欠陥スポット）がより明瞭である（図3の矢印の先端に、欠陥スポットが見られる）。この図3に示すように、電流密度が高くなるに従って、クレータの個数は増加する傾向にある。

[0022] 上記の通り、このクレータは、処理の抜け穴（スポット）となったものである。このクレータの部分では銅粒子が形成されていないか又は希薄となっている。このクレータが何故発生するのかについては、必ずしも技術的に解明されている訳ではない。

しかし、圧延銅又は圧延合金箔特有の現象であることから、クレータの発生は銅又は銅合金に含有される不純物又は銅合金箔の成分の濃度差又は偏析に起因するものと考えられる。このようなクレータは、15～70個/25mm²程度になる。このクレータは、その後に処理される金めっき層等に明瞭な影又は黒点を形成し、外観を著しく損ねる。

[0023] 本発明は、銅粗化处理層と圧延銅又は圧延銅合金箔との間に、銅の下地めっき層を形成するが、その下地めっきの条件は、硫酸銅（Cu換算：15～25g/L）、硫酸：80～120g/L、温度：40～60℃、Dk：15～20A/dm²とする。

また、本発明の圧延銅又は銅合金箔の粗化は、硫酸銅（Cu換算：3～50g/L）、硫酸ニッケル（Ni換算：1～50g/L、好ましくは1～3g/L）、リン酸（P換算：0.75～1000g/L、好ましくは0.75～1g/L）、硫酸：1～150g/L、温度：20～40℃、Dk：30～70A/dm²の条件で粗化めっきすることによって行なう。銅微細粒子は通常0.1～2.0μmの範囲に形成する。

[0024] これによって、銅微細粒子により粗化处理された圧延銅合金箔の粗化处理面に存在するクレータ数を0.5個/mm²以下とすることができる。

下記実施例に示すように、常態ピール強度、表面粗さ、光沢度はいずれも良好であり、また圧延銅箔固有の性質である高強度を備え、さらに従来の銅微

粒子層による粗化处理圧延銅箔と同等の耐酸性、耐錫めっき液性及び樹脂との接着強度を有するという優れた特性を有する。

[0025] 純銅系の圧延銅箔としては、無酸素銅、タフピッチ銅（酸素0.02～0.05%含有）を使用することができる。また、銅合金箔としては、特に制限されるものではなく、銅合金箔の成分の濃度差又は偏析に起因するクレータの発生が生ずるものであれば、本発明を適用できる。特に、0.05～1wt%Cr、0.05～1wt%Zr、0.05～1wt%Zn、残部Cu及び不可避免的不純物からなる銅合金又は1～5wt%Ni、0.1～3wt%Si、0.05～3wt%Mg、残部Cu及び不可避免的不純物からなる銅合金箔に適用することが望ましい。この合金箔において、特にクレータの発生を防止できるからである。

製造された圧延銅箔は連続的にコイルに巻かれるが、上記のようにして得た銅箔は、その後さらに電気化学的若しくは化学的又は樹脂等の表面処理又は被覆処理（コーティング）を施してプリント配線板等に使用することができる。

[0026] 銅箔の厚みは高密度配線として使用するために、18μm以下、さらには3～12μmの厚さのものが要求されているが、本発明の粗化处理された圧延銅又は銅合金箔は、このような厚さに制限なく適用でき、さらに極薄箔又は厚い銅箔においても同様に適用できる。また、その他の表面処理として、必要に応じてクロム系金属、亜鉛系金属、有機系の防錆処理を施すことができる。また、シラン等のカップリング処理を施すこともできる。これらは、プリント配線基板の銅箔の用途に応じて適宜選択されるものであり、本発明はこれらを全て包含する。

[0027] 圧延銅又は銅合金箔としては、表面粗さが2.5μm以下であり、かつ粗化处理されていない圧延銅箔を使用する。

これらの圧延銅又は銅合金箔に形成する本発明のニッケル金属又はリンを含有する銅粗化めっき処理液の具体例を示すと、次の通りである。

（銅－ニッケル－リン合金めっき処理）

Cuイオン濃度：3～50 g/L

Niイオン濃度：1～50 g/L

Pイオン濃度：0.75～1000 g/L

硫酸：1～150 g/L

電解液温度：20～40℃、

pH：2.0～4.0

電流密度：30～70 A/dm²、

電着換算厚み0.3～25 nm

実施例

[0028] 次に、実施例に基づいて説明する。なお、本実施例は好適な一例を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。したがって、本発明の技術思想に含まれる変形、他の実施例又は態様は、全て本発明に含まれる。なお、本発明との対比のために、比較例を掲載した。

[0029] (実施例1)

銅箔として、Cr：0.2 wt%、Zr：0.1 wt%、Zn：0.2 wt%、残部Cu及び不可避不純物からなる圧延銅合金箔を使用した。

この圧延銅箔を、脱脂及び水洗処理、続いて酸洗・水洗処理した後、硫酸銅（Cu換算：20 g/L）、硫酸：100 g/L、温度：50℃、Dk：5.0 A/dm²（C：10.3 As/dm²）の条件で、0.04 μm厚の銅の下地めっき層を形成した。下地めっき層の厚みは、クーロン量と銅比重からの試算値である。

[0030] 次に、下地めっき層の上に、さらにDk：50 A/dm²（C：70 As/dm²）の条件で、0.4 μmの銅粒子からなる銅めっき処理による粗化処理を行なった。

この粗化めっきした圧延銅合金箔について、下記に示す条件で各種の評価試験を実施した。なお、本発明との対比のために、比較例を掲載した。この比較例については、無添加の場合の、銅粗化処理を施したものである。これらの結果を、表1に示す。

本実施例の圧延銅箔に下地めっき施した後、銅粗化処理した表面のSEM画像を図4に示す。このように、多くの表面でクレータは観察されなかった。

[0031] (クレータ個数の調査)

クレータの個数は、下地めっき厚みを種々変化させた場合の、銅粗化面のクレータ数を光学顕微鏡によりカウントし、その個数を調べた。

表1から明らかなように、本実施例はクレータの発生が少なく、4.2個/25mm²となった。

[0032] [表1]

	下地メッキ条件			粗化粒子形成条件		クレータ 個/25mm ²
	Dk A/dm ²	C As/dm ²	メッキ厚 (μ m)	Dk A/dm ²	C As/dm ²	
比較例	0.0	0.0	0.00	50	70	10.0
実施例1	5.0	10.3	0.04	50	70	4.2
実施例2	10.0	20.7	0.08	50	70	2.1
実施例3	15.0	41.0	0.15	50	70	0.5
実施例4	17.5	67.2	0.25	50	70	0.0
実施例5	20.0	72.4	0.27	50	70	0.0

[0033] (実施例2)

銅の下地めっき層の形成条件を、Dk : 10.0 A/dm² (C : 20.7 As/dm²) の条件で、0.08 μ m厚の銅の下地めっき層を形成した。他の条件は、実施例1と同様である。銅粗化面のクレータ数を光学顕微鏡によりカウントし、その個数を調べた。この結果を、同様に上記表1に示す。表1に示すように、本実施例2のクレータの発生が少なく、2.1個/25mm²となった。

[0034] (実施例3)

銅の下地めっき層の形成条件を、Dk : 15.0 A/dm² (C : 41.0 As/dm²) の条件で、0.15 μ m厚の銅の下地めっき層を形成した。他の条件は、実施例1と同様である。銅粗化面のクレータ数を光学顕微鏡によりカウントし、その個数を調べた。この結果を、同様に上記表1に示す。表1に示すように、本実施例3のクレータの発生が少なく、0.5個/25mm²となった。

[0035] (実施例4)

銅の下地めっき層の形成条件を、 $Dk : 17.5 A/dm^2$ ($C : 67.2 A s/dm^2$) の条件で、 $0.25 \mu m$ 厚の銅の下地めっき層を形成した。他の条件は、実施例1と同様である。銅粗化面のクレータ数を光学顕微鏡によりカウントし、その個数を調べた。この結果を、同様に上記表1に示す。表1に示すように、本実施例4のクレータの発生が少なく、 0.0 個/ $25 mm^2$ となった。

[0036] (実施例5)

銅の下地めっき層の形成条件を、 $Dk : 20.0 A/dm^2$ ($C : 72.4 A s/dm^2$) の条件で、 $0.27 \mu m$ 厚の銅の下地めっき層を形成した。他の条件は、実施例1と同様である。銅粗化面のクレータ数を光学顕微鏡によりカウントし、その個数を調べた。この結果を同様に、上記表1に示す。表1に示すように、本実施例5のクレータの発生が少なく、 0.0 個/ $25 mm^2$ となった。

[0037] (比較例1)

この比較例1では、下地めっき無しの場合であり、他の条件は、実施例1と同様の条件とした。この結果、クレータ数が 10.0 個/ $25 mm^2$ となり、極めて多いという結果になった。この結果も、同様に表1に示す。

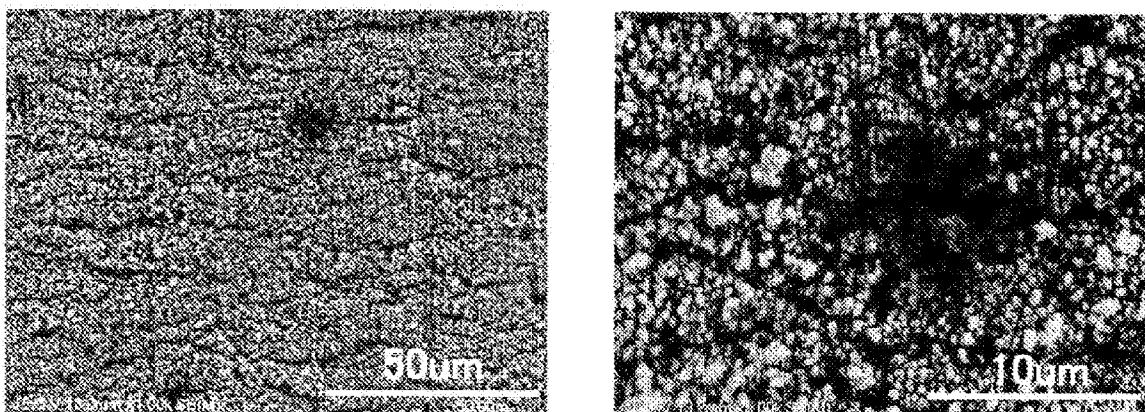
産業上の利用可能性

[0038] 本発明は、粗化处理面を備えた圧延銅合金箔特有の著しい欠点であるクレータを低減させた粗化处理圧延銅合金箔得ることができ、特に、母材の表層又はその近傍に存在する介在物が原因となるクレータの発生を抑制できる優れた効果を有する。また強度が高く、樹脂層との接着強度があり、耐酸性及び耐錫めっき液性を有し、さらにピール強度が高く、良好なエッチング性と光沢度を備える。これによって、本発明の粗化处理した圧延銅合金箔配線のファインパターン化が可能であるフレキシブルプリント基板等の製造に極めて有効である。

請求の範囲

- [請求項1] 銅微細粒子により粗化处理された圧延銅又は銅合金箔であって、該銅粗化处理層と圧延銅又は圧延銅合金箔との間に、銅の下地めっき層を備えていることを特徴とする粗化处理面を備えた圧延銅又は銅合金箔。
- [請求項2] 前記銅下地めっき層の厚みが $0.15\mu\text{m}$ 以上、 $0.30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の粗化处理面を備えた圧延銅又は銅合金箔。
- [請求項3] 前記銅微細粒子により粗化处理された銅粗化处理層が $0.25\mu\text{m}$ 以上、 $0.45\mu\text{m}$ 以下の銅微細粒子であることを特徴とする請求項1又は2記載の圧延銅又は銅合金箔。
- [請求項4] 前記銅微細粒子により粗化处理された銅粗化处理層の上に、さらに $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 以下の Co-Ni-Cu 粒子の微細粒子からなる粗化处理層を備えていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の圧延銅又は銅合金箔。
- [請求項5] Co-Ni-Cu 粒子の組成が、 $\text{Cu} : 10 \sim 30 \text{ mg/dm}^2$ 、 $\text{Ni} : 50 \sim 500 \mu\text{g/dm}^2$ 、 $\text{Co} : 100 \sim 3,000 \mu\text{g/dm}^2$ であることを特徴とする請求項4に記載の圧延銅又は銅合金箔。

[図1]

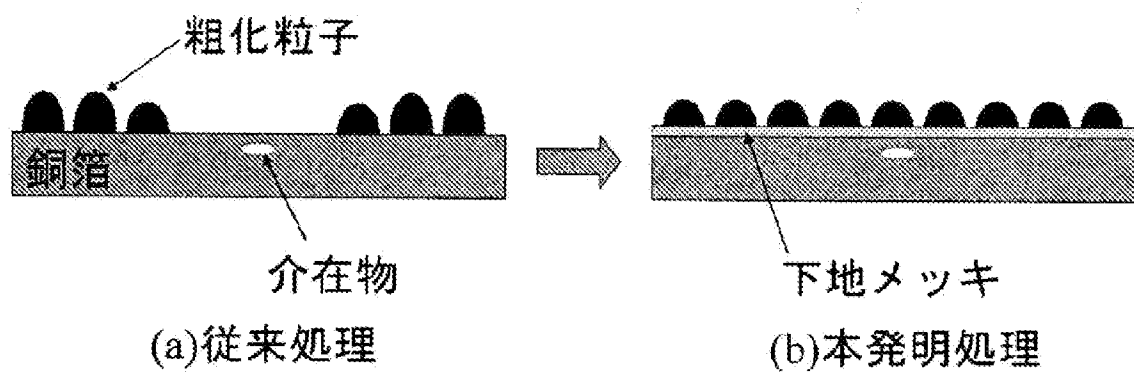


【クレーターの原因】

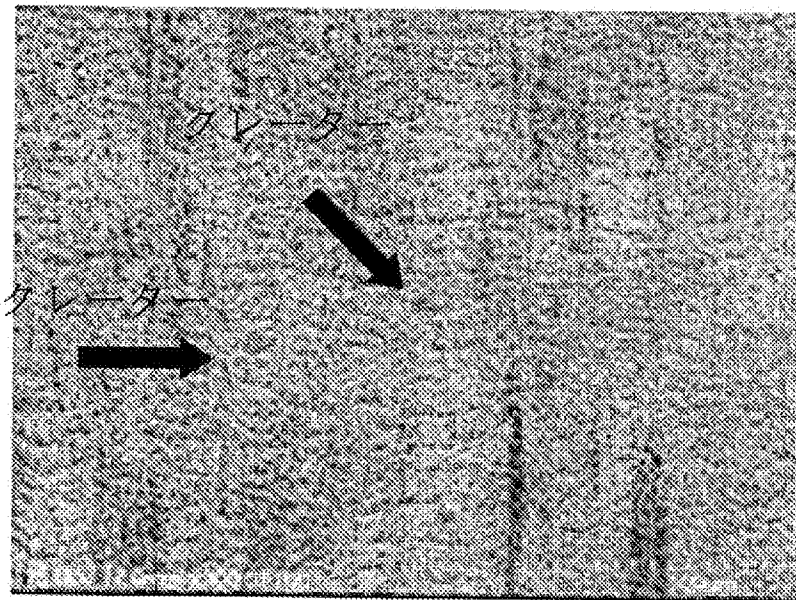
銅箔表層に亜酸化銅などの介在物が存在すると、粗化粒子の形成が阻害される。



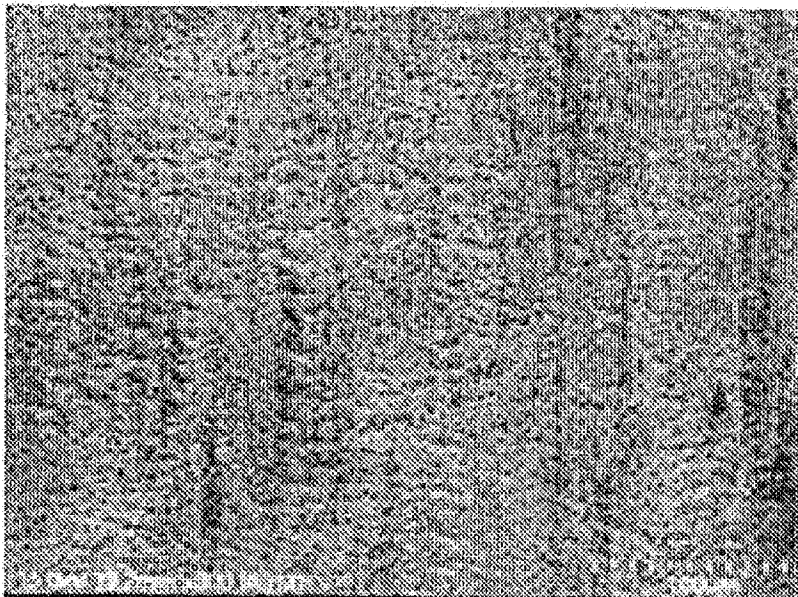
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D7/06(2006.01)i, C25D5/10(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/38(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, C25D5/10, H05K1/09, H05K3/38

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.
X A	JP 2002-241989 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 28 August 2002 (28.08.2002), entire text (Family: none)	1-3 4-5
X A	JP 2010-37585 A (Hitachi Cable, Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text (Family: none)	1-2 3-5
X A	JP 2009-164488 A (Hitachi Cable, Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), claim 6 (Family: none)	1 2-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May, 2012 (08.05.12)Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2011/138876 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 10 November 2011 (10.11.2011), (Family: none)	4-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D7/06(2006.01)i, C25D5/10(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D7/06, C25D5/10, H05K1/09, H05K3/38

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
X A	JP 2002-241989 A（古河サーキットフォイル株式会社）2002.08.28, 全文（ファミリーなし）	1-3 4-5
X A	JP 2010-37585 A（日立電線株式会社）2010.02.18, 全文（ファミリ ーなし）	1-2 3-5
X A	JP 2009-164488 A（日立電線株式会社）2009.07.23, 請求項6（フ ァミリーなし）	1 2-5
P, A	WO 2011/138876 A1（J X日鉱日石金属株式会社）2011.11.10,（フ ァミリーなし）	4-5

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

0 8 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 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）

瀧口 博史

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

3 0 3 2