

(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
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031721 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 5/16 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)
C25D 1/04 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/029224

(22) 国際出願日: 2019年7月25日(25.07.2019)

(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 2018-152072 2018年8月10日(10.08.2018) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 細川 眞 (HOSOKAWA Makoto);
〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). ▲高
▼梨 哲聡 (TAKANASHI Akitoshi); 〒3620017
埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 溝口 美智
(MIZOGUCHI Misato); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 平岡 慎哉(HIRAOKA Shinya);
〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4

番1号 ユニティフォーラム11 6階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 粗化处理銅箔、キャリア付銅箔、銅張積層板及びプリント配線板

(57) **Abstract:** The present invention provides a roughened copper foil which enables the achievement of a good balance between excellent etching properties and high shear strength in processing of a copper-clad laminate or in production of a printed wiring board. This roughened copper foil has a roughened surface on at least one side; and the roughened surface has a maximum height Sz of from 0.65 μm to 1.00 μm as measured in accordance with ISO 25178, an expanded area ratio Sdr of the interface of from 1.50 to 4.20 as measured in accordance with ISO 25178, and a peak density Spd of from 6.50×10^6 peaks/ mm^2 to 8.50×10^6 peaks/ mm^2 as measured in accordance with ISO 25178.

(57) 要約: 銅張積層板の加工ないしプリント配線板の製造において、優れたエッチング性と高いシエア強度とを両立可能な、粗化处理銅箔が提供される。この粗化处理銅箔は、少なくとも一方の側に粗化处理面を有する粗化处理銅箔であって、粗化处理面は、ISO 25178に準拠して測定される最大高さSzが0.65~1.00 μm であり、ISO 25178に準拠して測定される界面の展開面積比Sdrが1.50~4.20であり、ISO 25178に準拠して測定される山の頂点密度Spdが $6.50 \times 10^6 \sim 8.50 \times 10^6$ 個/ mm^2 である。

WO 2020/031721 A1

明 細 書

発明の名称：

粗化处理銅箔、キャリア付銅箔、銅張積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、粗化处理銅箔、キャリア付銅箔、銅張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、回路の微細化に適したプリント配線板の製造工法として、MSAP（モディファイド・セミ・アディティブ・プロセス）法が広く採用されている。MSAP法は、極めて微細な回路を形成するのに適した手法であり、その特徴を活かすため、キャリア付銅箔を用いて行われている。例えば、図1及び2に示されるように、極薄銅箔10を、下地基材11a上に下層回路11bを備えた絶縁樹脂基板11上にプリプレグ12とプライマー層13を用いてプレスして密着させ（工程（a））、キャリア（図示せず）を引き剥がした後、必要に応じてレーザー穿孔によりビアホール14を形成する（工程（b））。次いで、化学銅めっき15を施した（工程（c））後に、ドライフィルム16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（d））、電気銅めっき17を施す（工程（e））。ドライフィルム16を除去して配線部分17aを形成した後（工程（f））、互いに隣り合う配線部分17aと17a間の不要な極薄銅箔等をそれらの厚み全体にわたってエッチングにより除去して（工程（g））、所定のパターンで形成された配線18を得る。ここで、回路－基板間の物理的密着性を向上すべく、極薄銅箔10の表面に粗化处理を行うことが一般的に行われている。

[0003] 実際、MSAP法等による微細回路形成性に優れたキャリア付銅箔が幾つか提案されている。例えば、特許文献1（国際公開第2016／117587号）には、剥離層側の面の表面ピーク間平均距離が $20\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、剥離層と反対側の面のうねりの最大高低差が $1.0\mu\text{m}$ 以下である極

薄銅箔を備えたキャリア付銅箔が開示されており、かかる態様によれば微細回路形成性とレーザー加工性とを両立できるとされている。また、特許文献2（特開2018-26590号公報）には、微細回路形成性を向上することを目的として、極薄銅層側表面のISO25178に準拠した最大山高さ S_p と突出山部高さ S_{pk} との比 S_p/S_{pk} が3.271～10.739であるキャリア付銅箔が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/117587号

特許文献2：特開2018-26590号公報

発明の概要

[0005] 近年、上述したMSAP法等により更なる微細回路を形成するため、銅箔に対してより一層の平滑化及び粗化粒子の微小化が求められている。しかしながら、銅箔の平滑化及び粗化粒子の微小化により、回路の微細化に関わる銅箔のエッチング性は向上するものの、銅箔と基板樹脂等との物理的密着力は低下することになる。特に、回路の細線化が進むにつれて、プリント配線板の実装工程において、回路に横方向からの物理的な応力（すなわちシア応力）が加わることで回路が剥がれやすくなり、歩留まりが低下するという課題が顕在化している。この点、回路と基板の物理密着指標の一つにシア強度（せん断強度）があり、上述の回路剥がれを効果的に回避するためには、シア強度を一定以上に保つことが求められる。しかしながら、一定以上のシア強度を確保するためには銅箔の粗化粒子を大きくせざるを得ず、エッチング性との両立を図るのが困難という問題がある。

[0006] 本発明者らは、今般、粗化处理銅箔において、ISO25178に規定される最大高さ S_z 、界面の展開面積比 S_{dr} 及び山の頂点密度 S_{pd} をそれぞれ所定の範囲に制御した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、優れたエッチング性と高いシア強度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、優れたエッチング性と高いシェア強度とを両立可能な、粗化处理銅箔を提供することにある。

[0008] 本発明の一態様によれば、少なくとも一方の側に粗化处理面を有する粗化处理銅箔であって、

前記粗化处理面は、ISO 25178に準拠して測定される最大高さ S_z が $0.65 \sim 1.00 \mu m$ であり、ISO 25178に準拠して測定される界面の展開面積比 S_{dr} が $1.50 \sim 4.20$ であり、ISO 25178に準拠して測定される山の頂点密度 S_{pd} が $6.50 \times 10^6 \sim 8.50 \times 10^6$ 個/ mm^2 である、粗化处理銅箔が提供される。

[0009] 本発明の他の一態様によれば、キャリアと、該キャリア上に設けられた剥離層と、該剥離層上に前記粗化处理面を外側にして設けられた前記粗化处理銅箔とを備えた、キャリア付銅箔が提供される。

[0010] 本発明の更に別の一態様によれば、前記粗化处理銅箔を備えた、銅張積層板が提供される。

[0011] 本発明の更に別の一態様によれば、前記粗化处理銅箔を備えた、プリント配線板が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]MSAP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]MSAP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）～（g））を示す図である。

[図3]シェア強度の測定方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 定義

本発明を特定するために用いられる用語ないしパラメータの定義を以下に示す。

[0014] 本明細書において、「最大高さ S_z 」とは、ISO 25178に準拠して

測定される、表面の最も高い点から最も低い点までの距離を表すパラメータである。最大高さ S_z は、粗化処理面における所定の測定面積（例えば $6812 \mu\text{m}^2$ の二次元領域）の表面プロファイルを市販のレーザー顕微鏡で測定することにより算出することができる。

[0015] 本明細書において、「界面の展開面積比 S_{dr} 」とは、ISO 25178 に準拠して測定される、定義領域の展開面積（表面積）が、定義領域の面積に対してどれだけ増大しているかを表すパラメータである。この値が小さいほど、平坦に近い表面形状であることを示し、完全に平坦な表面の S_{dr} は 0 となる。一方、この値が大きいほど、凹凸が多い表面形状であることを示す。例えば、表面の S_{dr} が 0.4 である場合、この表面は完全に平坦な表面から 40% 表面積が増大していることを示す。界面の展開面積比 S_{dr} は、粗化処理面における所定の測定面積（例えば $6812 \mu\text{m}^2$ の二次元領域）の表面プロファイルを市販のレーザー顕微鏡で測定することにより算出することができる。

[0016] 本明細書において、「山の頂点密度 S_{pd} 」とは、ISO 25178 に準拠して測定される、単位面積当たりの山頂点の数を表すパラメータである。この値が大きいと他の物体との接触点の数が多いことを示唆する。山の頂点密度 S_{pd} は、粗化処理面における所定の測定面積（例えば $6812 \mu\text{m}^2$ の二次元領域）の表面プロファイルを市販のレーザー顕微鏡で測定することにより算出することができる。

[0017] 本明細書において、キャリアの「電極面」とは、キャリア作製時に陰極と接していた側の面を指す。

[0018] 本明細書において、キャリアの「析出面」とは、キャリア作製時に電解銅が析出されていく側の面、すなわち陰極と接していない側の面を指す。

[0019] 粗化処理銅箔

本発明による銅箔は粗化処理銅箔である。この粗化処理銅箔は少なくとも一方の側に粗化処理面を有する。この粗化処理面は、最大高さ S_z が $0.65 \sim 1.00 \mu\text{m}$ であり、界面の展開面積比 S_{dr} が $1.50 \sim 4.20$ で

あり、山の頂点密度 S_{pd} が $6.50 \times 10^6 \sim 8.50 \times 10^6$ 個/ mm^2 である。このように、粗化处理銅箔において、最大高さ S_z 、界面の展開面積比 S_{dr} 及び山の頂点密度 S_{pd} をそれぞれ所定の範囲に制御した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、優れたエッチング性と高いシエア強度とを両立することが可能となる。

[0020] 優れたエッチング性と高いシエア強度とは本来的には両立し難いものである。これは、前述したとおり、銅箔のエッチング性を向上させるためには、一般的に粗化粒子を小さくすることが求められるところ、回路のシエア強度を高めるためには、一般的に粗化粒子を大きくすることが求められるためである。一方、本発明によれば予想外にも優れたエッチング性と高いシエア強度とが両立可能となる。すなわち、シエア強度は従来から評価に用いられてきた比表面積や粗化高さ等に単純には比例せず、その制御を行うことが困難であった。この点、本発明者らは、エッチング性やシエア強度等の物性との相関をとるためには、最大高さ S_z に加え、界面の展開面積比 S_{dr} 及び山の頂点密度 S_{pd} を組み合わせて評価を行うことが有効であることを知見した。そして、これらの表面パラメータをそれぞれ上記所定範囲内に制御することで、エッチング性に優れた微細な表面でありながら、高いシエア強度を確保するのに好都合なコブ高さ及びコブ密度、並びに比表面積を有する粗化处理銅箔が得られることを見出した。このように、本発明の粗化处理銅箔によれば、優れたエッチング性及び高いシエア強度を実現することができ、それ故、優れた微細回路形成性とシエア強度という観点での高い回路密着性とを両立することが可能となる。

[0021] 優れたエッチング性及び高いシエア強度をバランス良く実現する観点から、粗化处理銅箔は、粗化处理面の最大高さ S_z が $0.65 \sim 1.00 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.65 \sim 0.90 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.65 \sim 0.80 \mu\text{m}$ である。また、粗化处理銅箔は、粗化处理面の界面の展開面積比 S_{dr} が $1.50 \sim 4.20$ であり、好ましくは $1.80 \sim 3.50$ 、より好

ましくは $2.00 \sim 3.00$ である。さらに、粗化処理銅箔は、粗化処理面の山の頂点密度 S_{pd} が $6.50 \times 10^6 \sim 8.50 \times 10^6$ 個/ mm^2 であり、好ましくは $7.65 \times 10^6 \sim 8.50 \times 10^6$ 個/ mm^2 、より好ましくは $7.80 \times 10^6 \sim 8.30 \times 10^6$ 個/ mm^2 である。

[0022] 粗化処理銅箔は、粗化処理面における最大高さ S_z 、界面の展開面積比 S_{dr} 及び山の頂点密度 S_{pd} の積である $S_z \times S_{dr} \times S_{pd}$ が $7.50 \times 10^6 \sim 2.70 \times 10^7$ ($\mu\text{m} \cdot \text{個}/\text{mm}^2$) であるのが好ましく、より好ましくは $9.00 \times 10^6 \sim 2.60 \times 10^7$ ($\mu\text{m} \cdot \text{個}/\text{mm}^2$)、さらに好ましくは $1.00 \times 10^7 \sim 2.00 \times 10^7$ ($\mu\text{m} \cdot \text{個}/\text{mm}^2$) である。このような範囲内であると優れたエッチング性と高いシェア強度との両立をより一層実現しやすくなる。

[0023] 粗化処理銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1 \sim 35 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。なお、粗化処理銅箔は、通常の銅箔の表面に粗化処理を行ったものに限らず、キャリア付銅箔の銅箔表面に粗化処理を行ったものであってもよい。

[0024] 粗化処理銅箔は、少なくとも一方の側に粗化処理面を有する。すなわち、粗化処理銅箔は両側に粗化処理面を有するものであってもよいし、一方の側にのみ粗化処理面を有するものであってもよい。粗化処理面は、典型的には複数の粗化粒子（コブ）を備えてなり、これら複数の粗化粒子はそれぞれ銅粒子からなるのが好ましい。銅粒子は金属銅からなるものであってもよいし、銅合金からなるものであってもよい。

[0025] 粗化処理面を形成するための粗化処理は、銅箔の上に銅又は銅合金で粗化粒子を形成することにより好ましく行うことができる。例えば、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めっき手法に従って粗化処理が行われるのが好ましい。この場合、焼けめっき工程は、銅濃度 $5 \sim 20 \text{ g/L}$ 及び硫酸濃度 $180 \sim 240 \text{ g/L}$ を含む硫酸

銅溶液にカルボキシベンゾトリアゾール（CBTA）を30～50ppm（より好ましくは35～50ppm）添加し、15～35℃の温度で、12～24A/dm²（より好ましくは12～18A/dm²）にて電着を行うのが好ましい。また、被せめっき工程は、銅濃度50～100g/L及び硫酸濃度200～250g/Lを含む硫酸銅溶液中、40～60℃の温度で、2.3～4A/dm²（より好ましくは2.5～3.5A/dm²）にて電着を行うのが好ましい。とりわけ、焼けめっき工程において、上記濃度範囲内のカルボキシベンゾトリアゾールをめっき液に添加することで、純銅に近いエッチング性を保持しながら、上述した表面パラメータを満足するのに好都合なコブを処理表面に形成しやすくなる。さらに、焼けめっき工程及び被せめっき工程において、従来手法よりも電流密度を下げて電着を行うことで、上述した表面パラメータを満足するために好都合なコブを処理表面により一層形成しやすくなる。

[0026] 所望により、粗化处理銅箔は防錆処理が施され、防錆処理層が形成されたものであってもよい。防錆処理は、亜鉛を用いためっき処理を含むのが好ましい。亜鉛を用いためっき処理は、亜鉛めっき処理及び亜鉛合金めっき処理のいずれであってもよく、亜鉛合金めっき処理は亜鉛－ニッケル合金処理が特に好ましい。亜鉛－ニッケル合金処理は少なくともNi及びZnを含むめっき処理であればよく、Sn、Cr、Co等の他の元素をさらに含んでもよい。亜鉛－ニッケル合金めっきにおけるNi/Zn付着比率は、質量比で、1.2～10が好ましく、より好ましくは2～7、さらに好ましくは2.7～4である。また、防錆処理はクロメート処理をさらに含むのが好ましく、このクロメート処理は亜鉛を用いためっき処理の後に、亜鉛を含むめっきの表面に行われるのがより好ましい。こうすることで防錆性をさらに向上させることができる。特に好ましい防錆処理は、亜鉛－ニッケル合金めっき処理とその後のクロメート処理との組合せである。

[0027] 所望により、粗化处理銅箔は表面にシランカップリング剤処理が施され、シランカップリング剤層が形成されたものであってもよい。これにより耐湿

性、耐薬品性及び接着剤等との密着性等を向上することができる。シランカップリング剤層は、シランカップリング剤を適宜希釈して塗布し、乾燥させることにより形成することができる。シランカップリング剤の例としては、4-グリシジルブチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性シランカップリング剤、又は3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-（4-（3-アミノプロポキシ）ブトキシ）プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性シランカップリング剤、又は3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性シランカップリング剤又はビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン等のオレフィン官能性シランカップリング剤、又は3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル官能性シランカップリング剤、又はイミダゾールシラン等のイミダゾール官能性シランカップリング剤、又はトリアジンシラン等のトリアジン官能性シランカップリング剤等が挙げられる。

[0028] 上述した理由から、粗化处理銅箔は、粗化处理面に防錆処理層及び／又はシランカップリング剤層をさらに備えることが好ましく、より好ましくは防錆処理層及びシランカップリング剤層の両方を備える。防錆処理層及びシランカップリング剤層は、粗化处理銅箔の粗化处理面側のみならず、粗化处理面が形成されていない側に形成されてもよい。

[0029] キャリア付銅箔

上述したように、本発明の粗化处理銅箔はキャリア付銅箔の形態で提供されてもよい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、キャリアと、キャリア上に設けられた剥離層と、剥離層上に粗化处理面を外側にして設けられた上記粗化处理銅箔とを備えた、キャリア付銅箔が提供される。もっとも、キャリア付銅箔は、本発明の粗化处理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。

[0030] キャリアは、粗化处理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支持体であり、典型的なキャリアは金属層を含む。このようなキャリアの例としては、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス（SUS）箔、表面を銅等でメタルコーティングした樹脂フィルムやガラス等が挙げられ、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が、好ましくは電解銅箔である。キャリアの厚さは典型的には $250\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $9\sim200\mu\text{m}$ である。

[0031] キャリアの剥離層側の面は平滑であるのが好ましい。すなわち、キャリア付銅箔の製造プロセスにおいて、キャリアの剥離層側の面には（粗化处理を行う前の）極薄銅箔が形成されることになる。したがって、キャリアの剥離層側の面を平滑にしておくことで、極薄銅箔の外側の面も平滑にすることができ、この極薄銅箔の平滑面に粗化处理を施すことで、上記所定範囲内の最大高さ S_z 、界面の展開面積比 S_{dr} 及び山の頂点密度 S_{pd} を有する粗化处理面を実現しやすくなる。キャリアの剥離層側の面を平滑にするには、例えばキャリアを電解製箔する際に用いる陰極の表面を所定の番手のバフで研磨して表面粗さを調整することにより行うことができる。すなわち、こうして調整された陰極の表面プロファイルがキャリアの電極面に転写され、このキャリアの電極面上に剥離層を介して極薄銅箔を形成することで、極薄銅箔の外側の面に上述した粗化处理面を実現しやすい平滑な表面状態を付与することができる。好ましいバフの番手は $\#2000\sim\#3000$ であり、より好ましくは $\#2000\sim\#2500$ である。

[0032] 剥離層は、キャリア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の表面に固定させること等により行えばよい。キャリア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。

[0033] 所望により、剥離層とキャリア及び／又は粗化処理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の表面側及び／又は粗化処理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と粗化処理銅箔の間に起こりうる相互拡散を抑制し、キャリア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、0.001～3 μmとするのが好ましい。

[0034] 銅張積層板

本発明の粗化处理銅箔はプリント配線板用銅張積層板の作製に用いられるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、上記粗化处理銅箔を備えた銅張積層板が提供される。本発明の粗化处理銅箔を用いることで、銅張積層板の加工において、優れたエッチング性と高いシェア強度とを両立することができる。この銅張積層板は、本発明の粗化处理銅箔と、粗化处理銅箔の粗化处理面に密着して設けられる樹脂層とを備えてなる。粗化处理銅箔は樹脂層の片面に設けられてもよいし、両面に設けられてもよい。樹脂層は、樹脂、好ましくは絶縁性樹脂を含んでなる。樹脂層はプリプレグ及び／又は樹脂シートであるのが好ましい。プリプレグとは、合成樹脂板、ガラス板、ガラス織布、ガラス不織布、紙等の基材に合成樹脂を含浸させた複合材料の総称である。絶縁性樹脂の好ましい例としては、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂（BT樹脂）、ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。また、樹脂シートを構成する絶縁性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等の絶縁樹脂が挙げられる。また、樹脂層には絶縁性を向上する等の観点からシリカ、アルミナ等の各種無機粒子からなるフィラー粒子等が含有されていてもよい。樹脂層の厚さは特に限定されないが、1～1000 μ mが好ましく、より好ましくは2～400 μ mであり、さらに好ましくは3～200 μ 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粗化处理銅箔に設けられていてもよい。

[0035] プリント配線板

本発明の粗化处理銅箔はプリント配線板の作製に用いられるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、上記粗化处理銅箔を備えたプリント配線板が提供される。本発明の粗化处理銅箔を用いることで、プリント配線板の製造において、優れたエッチング性と高いシェア強度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、銅層とが積層された層構成を含んでなる。銅層は本発明の粗化处理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、本発明の粗化处理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粗化处理銅箔を接着させ硬化した積層体とした上で回路形成した片面又は両面プリント配線板や、これらを多層化した多層プリント配線板等が挙げられる。また、他の具体例としては、樹脂フィルム上に本発明の粗化处理銅箔を形成して回路を形成するフレキシブルプリント配線板、COF、TABテープ等も挙げられる。さらに他の具体例としては、本発明の粗化处理銅箔に上述の樹脂層を塗布した樹脂付銅箔（RCC）を形成し、樹脂層を絶縁接着材層として上述のプリント基板に積層した後、粗化处理銅箔を配線層の全部又は一部としてモディファイド・セミ・アディティブ（MSAP）法、サブトラクティブ法等の手法で回路を形成したビルドアップ配線板や、粗化处理銅箔を除去してセミアディティブ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、本発明の粗化处理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、本発明の粗化处理銅箔はMSAP法に適している。例えば、MSAP法により回路形成した場合には図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1～8及び12～14

粗化处理銅箔を備えたキャリア付銅箔を以下のようにして作製及び評価した。

[0038] (1) キャリアの準備

以下に示される組成の銅電解液と、陰極と、陽極としてのD S A（寸法安定性陽極）とを用いて、溶液温度50℃、電流密度70 A/dm²で電解し、厚さ18 μmの電解銅箔をキャリアとして作製した。このとき、陰極として、表面を表1に示される番手のバフで研磨して表面粗さを整えた電極を用いた。

<銅電解液の組成>

- 銅濃度：80 g/L
- 硫酸濃度：300 g/L
- 塩素濃度：30 mg/L
- 膠濃度：5 mg/L

[0039] (2) 剥離層の形成

酸洗処理されたキャリアの電極面を、カルボキシベンゾトリアゾール（CBTA）濃度1 g/L、硫酸濃度150 g/L及び銅濃度10 g/Lを含むCBTA水溶液に、液温30℃で30秒間浸漬し、CBTA成分をキャリアの電極面に吸着させた。こうして、キャリアの電極面にCBTA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℃、pH3、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1.5 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200 g/Lを含む液温25℃の酸性硫酸銅溶液に表1に示される濃度のカルボキシベンゾトリアゾール(CBTA)を添加し、表1に示される電流密度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240 g/Lを含む酸性硫酸銅溶液を用いて、液温52℃及び表1に示される電流密度の平滑めっき条件で電着を行った。このとき、焼けめっき工程におけるCBTA濃度及び電流密度、並びに被せめっき工程における電流密度を表1に示されるように適宜変えることで、粗化处理表面の特徴が異なる様々なサンプルを作製した。

[0043] (6) 防錆処理

得られたキャリア付銅箔の粗化处理表面に、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1 g/L、ニッケル濃度2 g/L及びピロリン酸カリウム濃度80 g/Lを含む溶液を用い、液温40℃、電流密度0.5 A/dm²の条件で、粗化处理層及びキャリアの表面に亜鉛-ニッケル合金めっき処理を行った。次いで、クロム酸1 g/Lを含む水溶液を用い、pH12、電流密度1 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

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5 g/Lを含む水溶液をキャリア付銅箔の粗化处理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銅箔について、各種特性の評価を以下のとおり行った。

[0046] (8a) 粗化处理面の表面性状パラメータ

レーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製、VK-X200）を用いた表面粗さ解析により、粗化处理銅箔の粗化处理面の測定をISO25178に準拠して行った。具体的には、粗化处理銅箔の粗化处理面における面積 $6812\mu\text{m}^2$ の領域の表面プロファイルを上記レーザー顕微鏡にて倍率3000倍で測定した。得られた粗化处理面の表面プロファイルに対して面傾き補正を行った後、表面性状解析により最大高さ S_z 、界面の展開面積比 S_{dr} 及び山の頂点密度 S_{pd} の測定を実施した。このとき、 S_z の測定は、Sフィルターによるカットオフ波長を $5.0\mu\text{m}$ とし、Lフィルターによるカットオフ波長を 0.025mm として計測した。一方、 S_{dr} 及び S_{pd} の測定は、Sフィルター及びLフィルターによるカットオフを行わずに数値を計測した。結果は表1に示されるとおりであった。

[0047] (8b) 回路形成性（エッチング性評価）

得られたキャリア付銅箔を用いて評価用積層体を作製した。すなわち、内層基板の表面に、プリプレグ（三菱ガス化学株式会社製、GHPL-830NSF、厚さ 0.1mm ）を介してキャリア付銅箔の粗化处理銅箔を積層し、圧力 4.0MPa 、温度 220°C で90分間熱圧着した後、キャリアを剥離し、評価用積層体としての銅張積層板を得た。この評価用積層体を複数個用意し、それぞれの評価用積層体に対して硫酸－過酸化水素系エッチング液によるエッチングを異なる時間で行い、表面の銅が完全になくなるのに必要なエッチング量（深さ）を計測した。計測は光学顕微鏡（500倍）で確認することにより行った。エッチング時間の制御は、エッチング装置の搬送速度を変更することにより行った。より詳しくは、エッチング装置の搬送速度が $1.0\text{m}/\text{min}$ のときにエッチング量が $1.60\mu\text{m}$ となる条件で、エッチング量が $0.1\mu\text{m}$ ずつ大きくなるように搬送速度を段階的に遅く（すなわちエッチング時間を段階的に長く）して評価用積層体のエッチングを行

った。そして、光学顕微鏡で残存銅が検出されなくなったときの搬送速度から算出したエッチング量を、銅を完全に除去するのに必要なエッチング量とした。例えば、搬送速度が 0.5 m/min の条件でエッチングを行ったところで、光学顕微鏡で残存銅が検出されなくなった場合、必要なエッチング量は $3.20\text{ }\mu\text{m}$ となる（すなわち $[(1.0\text{ m/min}) / (0.5\text{ m/min})] \times 1.60\text{ }\mu\text{m} = 3.20\text{ }\mu\text{m}$ ）。すなわち、この値が小さいほど少ないエッチングで表面の銅を除去できることを意味する。換言すれば、この値が小さいほどエッチング性が良好であることを意味する。上記計測により得られた銅を完全に除去するのに必要なエッチング量を以下の基準で格付け評価し、評価A及びBを合格と判定した。結果は表1に示されるとおりであった。

<エッチング性評価基準>

- 評価A：必要なエッチング量が $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下
- 評価B：必要なエッチング量が $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 超 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下
- 評価C：必要なエッチング量が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 超

[0048] (8c) めっき回路密着性（シエア強度）

上述の評価用積層体にドライフィルムを張り合わせ、露光及び現像を行った。現像されたドライフィルムでマスキングされた積層体にパターンめっきで厚さ $13.5\text{ }\mu\text{m}$ の銅層を析出させた後、ドライフィルムを剥離した。硫酸一過酸化水素系エッチング液で表出している銅部分をエッチングし、高さ $15\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ $150\text{ }\mu\text{m}$ のシエア強度測定用回路サンプルを作製した。接合強度試験機（Nordson DAGE社製、4000Plus Bondtester）を用い、シエア強度測定用回路サンプルを横から押し倒した際のシエア強度を測定した。すなわち、図3に示されるように、回路136が形成された積層体134を可動ステージ132上に載置し、ステージ132ごと図中矢印方向に移動させて、予め固定されている検出器138に回路136を押し当てることで、回路136の側面に対して横方向の力を与えて押し倒し、その時の力（gf）を検出器138にて測定し、

その測定値をシエア強度として採用した。このとき、テスト種類は破壊試験とし、テスト高さ $10\mu\text{m}$ 、降下スピード 0.050mm/s 、テストスピード $100.0\mu\text{m/s}$ 、ツール移動量 0.05mm 、破壊認識点 10% の条件で測定を行った。得られたシエア強度を以下の基準で格付け評価し、評価A及びBを合格と判定した。結果は表1に示されるとおりであった。

＜シエア強度評価基準＞

- 評価A：シエア強度が 6.00gf 以上
- 評価B：シエア強度が 5.00gf 以上 6.00gf 未満
- 評価C：シエア強度が 5.00gf 未満

[0049] 例9（比較）

キャリアの準備を以下に示される手順で行ったこと、並びに焼けめっき工程及び被せめっき工程に代えて、以下に示される黒色めっき工程により極薄銅箔の粗化处理を行ったこと以外は、例1と同様にしてキャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表1に示されるとおりであった。

[0050] （キャリアの準備）

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 R_a が $0.20\mu\text{m}$ のチタン製の電極を用い、陽極にはDSA（寸法安定性陽極）を用いて、溶液温度 45°C 、電流密度 55A/dm^2 で電解し、厚さ $12\mu\text{m}$ の電解銅箔をキャリアとして得た。

＜硫酸酸性硫酸銅溶液の組成＞

- 銅濃度： 80g/L
- フリー硫酸濃度： 140g/L
- ビス（3-スルホプロピル）ジスルフィド濃度： 30mg/L
- ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体濃度： 50mg/L
- 塩素濃度： 40mg/L

[0051] （黒色めっき工程）

極薄銅箔の析出面に対して、以下に示される組成の黒色粗化用銅電解溶液を用い、溶液温度 30°C 、電流密度 50A/dm^2 、時間 4sec の条件で電

解して、黒色粗化を行った。

＜黒色粗化用銅電解溶液の組成＞

- 銅濃度：13 g / L
- フリー硫酸濃度：70 g / L
- 塩素濃度：35 mg / L
- ポリアクリル酸ナトリウム濃度：400 ppm

[0052] 例 1 0（比較）

極薄銅箔の表面に粗化処理を行わなかったこと以外は、例 1 と同様にしてキャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。

[0053] 例 1 1（比較）

焼けめっき工程及び被せめっき工程を以下のようにして行ったこと以外は、例 1 と同様にしてキャリア付銅箔の作製及び評価を行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。

[0054]（粗化処理）

焼けめっき工程では、銅濃度 10 g / L 及び硫酸濃度 120 g / L を含む液温 25℃の酸性硫酸銅溶液にカルボキシベンゾトリアゾール（C B T A）を 2 ppm 添加し、電流密度 15 A / dm²で粗化処理を行った。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。

[0055]

[表1]

表 1

	作製条件					評価					
	キャリア ハフ番号	粗化処理			Sz	Sdr	粗化処理面		Etching性	性能 シエア強度	
		焼けめっき 濃度	電流密度	被せめっき 電流密度			黒色めっき 電流密度				
		ppm	A/dm ²	A/dm ²			A/dm ²				
例 1*	#2000	33	11.9	1.9	-	0.63	0.81	5.99×10 ⁶	3.09×10 ⁶	A	C
例 2	#2000	33	12.3	3.4	-	0.69	1.81	7.70×10 ⁶	9.63×10 ⁶	A	B
例 3	#2000	33	15.0	2.4	-	0.71	1.81	7.63×10 ⁶	9.79×10 ⁶	A	B
例 4	#2000	33	17.7	2.7	-	0.71	2.60	8.07×10 ⁶	1.48×10 ⁷	A	A
例 5	#2000	33	21.8	3.4	-	0.92	3.22	8.45×10 ⁶	2.50×10 ⁷	B	A
例 6	#2000	42	21.8	3.4	-	0.70	3.75	8.41×10 ⁶	2.20×10 ⁷	B	A
例 7	#2500	42	12.3	3.4	-	0.66	2.24	8.12×10 ⁶	1.20×10 ⁷	A	A
例 8	#2000	50	12.3	3.4	-	0.72	2.64	8.27×10 ⁶	1.57×10 ⁷	B	A
例 9*	-	-	-	-	50	0.06	0.08	7.29×10 ⁶	3.81×10 ⁴	A	C
例 10*	#2000	-	-	-	-	0.65	0.14	4.27×10 ⁶	3.98×10 ⁵	A	C
例 11*	#2000	2	15.0	15.0	-	1.05	4.34	7.56×10 ⁶	3.43×10 ⁷	C	A
例 12*	#2000	22	12.3	3.4	-	0.76	1.37	7.18×10 ⁶	7.45×10 ⁶	B	C
例 13*	#2000	58	12.3	3.4	-	0.93	3.46	8.60×10 ⁶	2.77×10 ⁷	C	A
例 14*	#2000	42	25.0	5.0	-	0.95	4.32	7.10×10 ⁶	2.91×10 ⁷	C	A

*は比較例を表す。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一方の側に粗化处理面を有する粗化处理銅箔であって、
前記粗化处理面は、ISO 25178に準拠して測定される最大高さ S_z が $0.65 \sim 1.00 \mu\text{m}$ であり、ISO 25178に準拠して測定される界面の展開面積比 S_{dr} が $1.50 \sim 4.20$ であり、ISO 25178に準拠して測定される山の頂点密度 S_{pd} が $6.50 \times 10^6 \sim 8.50 \times 10^6$ 個/ mm^2 である、粗化处理銅箔。
- [請求項2] 前記最大高さ S_z が $0.65 \sim 0.90 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項3] 前記界面の展開面積比 S_{dr} が $1.80 \sim 3.50$ である、請求項1又は2に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項4] 前記山の頂点密度 S_{pd} が $7.65 \times 10^6 \sim 8.50 \times 10^6$ 個/ mm^2 である、請求項1～3のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項5] 前記最大高さ S_z 、前記界面の展開面積比 S_{dr} 及び前記山の頂点密度 S_{pd} の積である $S_z \times S_{dr} \times S_{pd}$ が、 $7.50 \times 10^6 \sim 2.70 \times 10^7$ ($\mu\text{m} \cdot \text{個}/\text{mm}^2$) である、請求項1～4のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項6] 前記粗化处理面に防錆処理層及び／又はシランカップリング剤層をさらに備えた、請求項1～5のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔。
- [請求項7] キャリアと、該キャリア上に設けられた剥離層と、該剥離層上に前記粗化处理面を外側にして設けられた請求項1～6のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔とを備えた、キャリア付銅箔。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔を備えた、銅張積層板。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれか一項に記載の粗化处理銅箔を備えた、プリント配線板。

[図1]

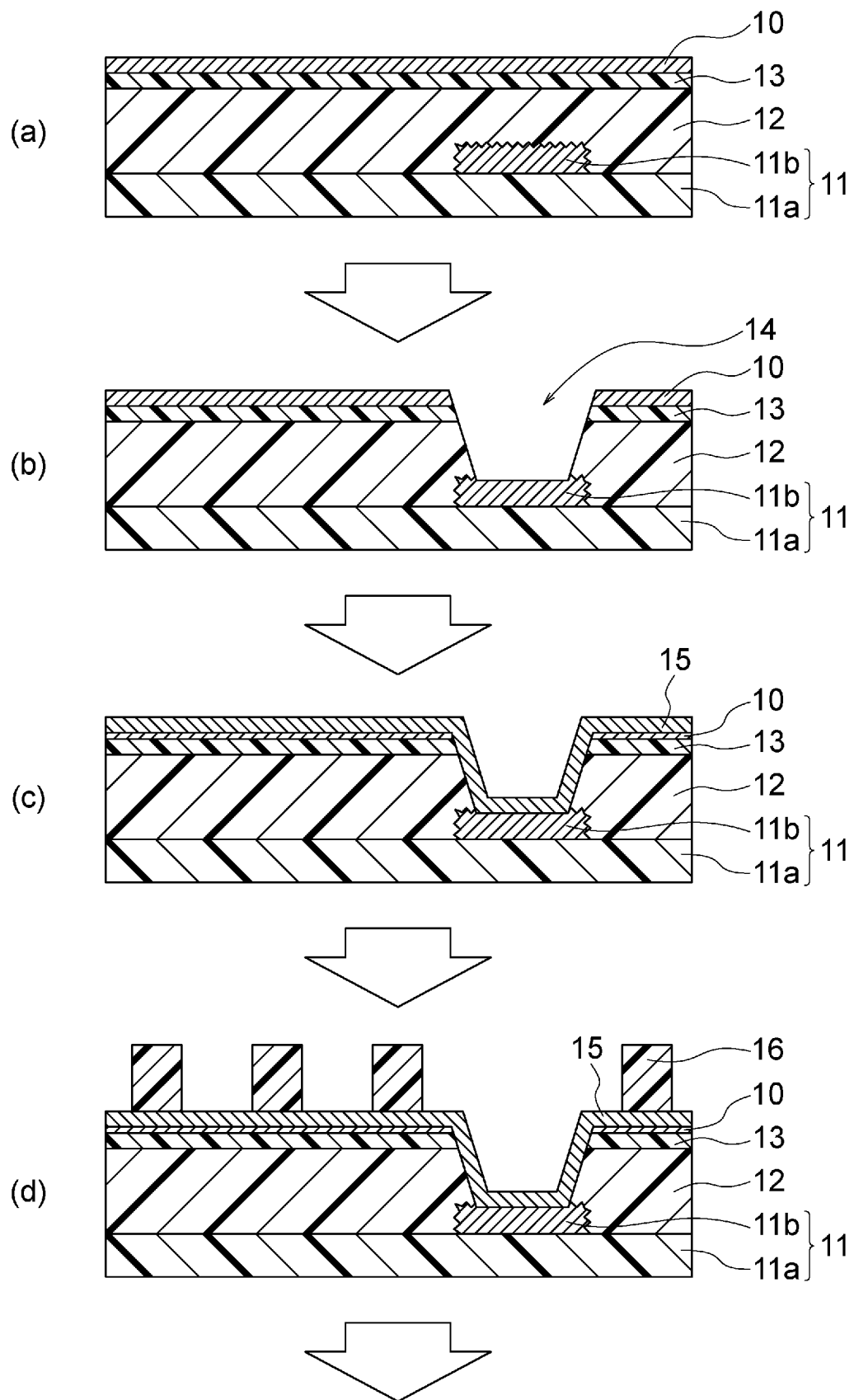
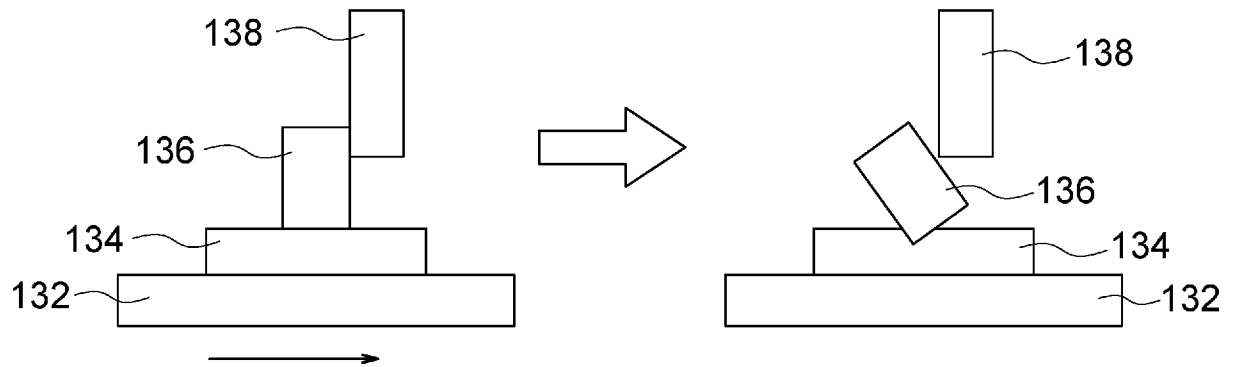


Fig. 10 consists of three cross-sectional views labeled (e), (f), and (g), showing the sequential formation of a semiconductor device. The substrate 11 is composed of layers 11a and 11b. A trench 12 is formed in the substrate. In view (e), a first layer 10 is deposited over the substrate, and a second layer 13 is deposited in the trench 12. A third layer 15 is then deposited over the first layer 10. In view (f), a fourth layer 17a is deposited over the third layer 15. In view (g), a fifth layer 18 is deposited over the fourth layer 17a. The layers 10, 13, 15, 17a, and 18 are shown as a stack of alternating layers. The trench 12 is filled with the second layer 13. The layers 10, 13, 15, 17a, and 18 are shown as a stack of alternating layers. The trench 12 is filled with the second layer 13. The layers 10, 13, 15, 17a, and 18 are shown as a stack of alternating layers. The trench 12 is filled with the second layer 13.

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25D5/16 (2006.01) i, B32B15/04 (2006.01) i, C25D1/04 (2006.01) i,
C25D7/00 (2006.01) i, C25D7/06 (2006.01) i, H05K1/09 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C25D5/16, B32B15/04, C25D1/04, C25D7/00, C25D7/06, H05K1/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	WO 2016/117587 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 28 July 2016, claims, paragraphs [0036]-[0056] & JP 2018-138702 A & KR 10-2017-0057327 A & CN 107002265 A	1-9
A	JP 2005-48277 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 24 February 2005, claims, paragraphs [0055]-[0122] examples 5-8 (Family: none)	1-9
A	JP 2018-26590 A (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 15 February 2018, claims & US 2017/0042025 A1 claims & CN 106455341 A & KR 10-2017-0017798 A	1-9

☐

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
11 September 2019 (11.09.2019)

Date of mailing of the international search report
01 October 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D5/16(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C25D1/04(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i,
C25D7/06(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D5/16, B32B15/04, C25D1/04, C25D7/00, C25D7/06, H05K1/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	WO 2016/117587 A1（三井金属鉱業株式会社）2016.07.28, 請求の範囲, [0036]-[0056]	1-9
A	& JP 2018-138702 A & KR 10-2017-0057327 A & CN 107002265 A JP 2005-48277 A（三井金属鉱業株式会社）2005.02.24, 特許請求の範囲, [0055]-[0122]実施例 5-8（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2018-26590 A（J X 金属株式会社）2018.02.15, 特許請求の範囲 & US 2017/0042025 A1 Claims & CN 106455341 A & KR 10-2017-0017798 A	1-9

❑ 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

11.09.2019

国際調査報告の発送日

01.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

萩原 周治

4 E

7 8 7 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3425