

(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
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/104233 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 1/04 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
C25D 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084970
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 26 日(26.12.2013)
- (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 2012-284056 2012 年 12 月 27 日(27.12.2012) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 貴広(SAITO, Takahiro); 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐藤 隆久(SATO, TAKAHISA); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 号 長友ランディックビル 8 階 創進国際特許事務所 Tokyo (JP).

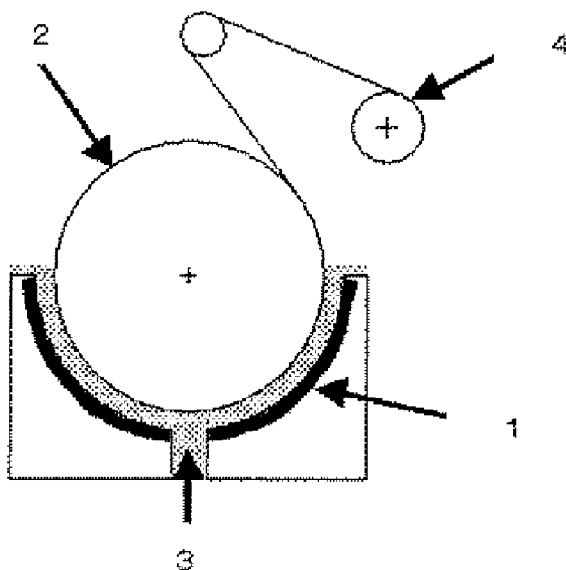
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,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

(54) 発明の名称: 低反発性電解銅箔、該電解銅箔を使用した配線板及びフレキシブル配線板



(57) Abstract: Provided is an electrolytic copper foil for flexible circuit boards, the foil being easy to handle in production/processing lines, having excellent low spring-back after the heat treatment applied in the film application process, being able to cope with reductions in the size of electrical machinery, and for which excessive coarsening of crystal grain structure is limited and fine patterning properties are excellent. An electrolytic copper foil with excellent low spring-back for which a numerical value y_1 , which represents rigidity and is based on a stress X_1 (MPa) of a 0.2% distortion measured at normal temperature after a $300^\circ\text{C} \times 1$ hour heat treatment, is less than 800 and a numerical value y_2 , which represents the extent of change in rigidity associated with bending and is based on the stress X_1 (MPa) and a stress X_2 (MPa) of a 0.4% distortion, is 1.5 or more. For the electrolytic copper foil with excellent low spring-back, it is preferable that a numerical value y_3 , which represents rigidity and is based on a pre-heat treatment stress X_3 (MPa) of a 0.2% distortion, is 600 or more and less than 1000. $y_1 =$

$$(X_1/0.2) \quad y_2 = (X_1/0.2)/(X_2/0.4) \quad y_3 = (X_3/0.2)$$

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/104233 A1



製造・加工ラインでのハンドリングが容易であり、フィルム貼付工程で掛かる熱処理後の低反発性に優れ、電気機器の小型化に対処可能であり、且つ結晶粒組織の過度な粗大化が抑制され、ファインパターン性にも優れるフレキシブル配線板用の電解銅箔を提供する。低反発性に優れる電解銅箔は、 $300^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間熱処理後の常温で測定した0.2%歪の応力 X_1 (MPa)に基づく、剛性を示す数値 y_1 が800未満であり、且つ前記応力 X_1 (MPa)と0.4%歪の応力 X_2 (MPa)に基づく、曲げに伴う剛性の変化の程度を表わす数値 y_2 が1.5以上となる電解銅箔である。また、低反発性に優れる電解銅箔は、熱処理前の0.2%歪の応力 X_3 (MPa)に基づく、剛性を示す数値 y_3 が600以上、且つ1000未満であることが好ましい。 $y_1 = (X_1 / 0.2)$ $y_2 = (X_1 / 0.2) / (X_2 / 0.4)$ $y_3 = (X_3 / 0.2)$

明 細 書

発明の名称：

低反発性電解銅箔、該電解銅箔を使用した配線板及びフレキシブル配線板 技術分野

[0001] 本発明は、特に低反発性及びファインパターン性に優れた電解銅箔に関するものである。より詳しく述べるならば、本発明は、フレキシブル配線板を製造する際にフィルム貼付工程で掛かる熱処理における過度な結晶の粗大化を抑制させた、低反発性及びファインパターン性に優れたフレキシブル配線板用に好適な電解銅箔に関するものである。

[0002] なお本明細書において、下記の如く定義する。

「電解銅箔」とは、電解銅箔或いは電解銅合金箔のいずれか一方、または、両方を表現する。

「未処理」状態とは、製箔後、或いは製箔後に表面を防錆処理し、或いは必要により粗化処理等の密着性改善処理を施した状態を云い、加熱処理を施していない状態を表現する。

「低反発性」とは、小さな荷重で曲げることが可能で且つ容易に塑性変形に至るという特性である。

背景技術

[0003] 各種電子機器類においてシリコンチップやコンデンサ類の基板や接続材料として配線板が用いられており、配線板の導電層には銅箔が一般的に使用されている。

[0004] 上記配線板の銅箔は一般的に圧延銅箔や電解銅箔の形態で供給されているが、その中でも生産性が高く薄層化が容易な電解銅箔が広く用いられている。

[0005] 現在、情報機器端末を始めとする高機能電子機器の小型化が進んでおり機器内部体積の縮小が課題となっている。そのため、そのような用途において小スペースに効率良く且つ問題なく実装可能な低反発性を持つ配線板（以降

、フレキシブル配線板と呼称する)には、導電層である銅箔にも低反発性が求められる。

[0006] 銅箔は一般的に上記フレキシブル配線板に加工される際に、フィルム貼付工程等において300℃前後の熱履歴がかかる。そのため、熱履歴がかかった後の銅箔において上記の低反発性が必要とされており、その特性の制御が重要である。

[0007] 小さな荷重で曲げることが可能で且つ容易に塑性変形に至る、即ち、「低反発性」はフィルム貼付工程を通過した後に必要とされる特性である。フィルム貼付工程前からそのような特性を持っている銅箔は一般にシワが発生し易く、製造・加工ラインでのハンドリングが難しくなる。また、反対にフィルム貼付工程前に過度に反発性が強い銅箔であっても製造・加工ライン上で箔切れが発生し易く、ハンドリングが難しくなる。

[0008] 加えて、銅箔がフレキシブル配線板に使用される場合には配線の高密度化に対応できるファインパターンの回路が形成できることも必要であり、そのためには銅箔が低粗度である必要がある。また、銅箔中の結晶粒組織がある程度微細である必要もあり、上記加熱処理によって過度に結晶粒組織が粗大となる銅箔はファインパターン性に悪影響を及ぼす。

[0009] さらに、ファインパターン性を高めるためには、銅箔を薄くすることも不可欠である。すなわち、従来フレキシブル配線板に用いられていた銅箔の厚みは18 μ mまたは12 μ mが主流であったが、12 μ mあるいはこれより薄い銅箔が要求されるようになってきている。なお、厚さが18 μ m以下の圧延銅箔の製造コストは電解銅箔より約2倍高くなる。

[0010] 特許文献1(特許第4357548号公報)は、コネクタ、リードフレーム等の電気・電子部品用途として、結晶方位等の制御により曲げ加工性に優れた圧延銅合金箔を開示している。しかし、この圧延銅合金箔は曲げ加工後に戻らない(スプリングバックしない)ことが特徴であり、曲げ加工段階ではその高強度ゆえに反発力は強く、本発明の求める低反発性とは異なる特性となっている。

- [0011] 特許文献2（特開2009-242846号公報）は、フレキシブル配線板用途として、箔厚、表面粗さ、結晶方位等の制御により曲げ時の反発力を低減した圧延銅合金箔を開示している。しかし、圧延銅箔又は圧延銅合金箔と本発明の電解銅箔とでは製造方法が全く異なっており、必要とされる結晶組織制御の方法・構成要素も異なる。
- [0012] 特許文献3（特開2007-320083号公報）では、フレキシブル配線板用途として、ポリイミドの組成制御、銅箔層の厚み制御によりスプリングバックを抑えた銅張積層板（CCL）を開示している。しかし、この銅張積層板の銅箔層は厚みを薄く制限しているだけであり、その結晶組織としての反発性自体を改善しているわけではなく、銅箔層自体の結晶組織制御により低反発性を実現している本発明とは異なっている。
- [0013] 特許文献4（特許第4712759号公報）は、回路基板用途として、マット面（M面）の表面粗さ R_z を $1.0\mu\text{m}$ 以下、 R_a を $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、ファインパターン性に優れた電解銅箔を開示している。しかし、この電解銅箔は優れた表面平滑性を特徴としており、本発明の求める低反発性は目標ではない。
- [0014] 特許文献5（特許第4827952号公報）は、CCL用（銅張積層板）として、銅箔中の不純物濃度を低く制御することにより、屈曲性に優れた電解銅箔を開示している。しかし、この電解銅箔は小さな荷重で曲げることは可能であるが、広い弾性変形領域が求められる高屈曲性を有していることから容易に想像できるように塑性変形は起こりにくく、曲げ加工後の戻り量が大きくなってしまいうので本発明の求める低反発性は有していない。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特許第4357548号公報
特許文献2：特開2009-242846号公報
特許文献3：特開2007-320083号公報
特許文献4：特許第4712759号公報

特許文献5：特許第4 8 2 7 9 5 2号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、製造・加工ラインでのハンドリングが容易であり、フィルム貼付工程で掛かる熱処理で低反発性が発揮され、或いは低反発性が維持され、電気機器の小型化に対処可能であり、且つ結晶粒組織の過度な粗大化が抑制され、ファインパターン性にも優れる電解銅箔を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明の電解銅箔は、300℃×1時間熱処理後に常温で測定した0.2%歪の応力 X_1 (MPa)に基づく数式1で示される剛性を示す数値 y_1 が800未満であり、且つ前記応力 X_1 (MPa)と0.4%歪の応力 X_2 (MPa)に基づく数式2で示される曲げに伴う剛性の変化の程度を表わす数値 y_2 が1.5以上となることを特徴とする。

[数式1]

$$y_1 = (X_1 / 0.2) < 800$$

[数式2]

$$y_2 = (X_1 / 0.2) / (X_2 / 0.4) \geq 1.5$$

[0018] 前記電解銅箔は、熱処理前（未処理）の0.2%歪時の応力 X_3 (MPa)に基づく数式3で示される剛性を示す数値 y_3 が600以上、且つ1000未満であることが好ましい。

[数式3]

$$600 \leq y_3 = (X_3 / 0.2) < 1000$$

[0019] 前記電解銅箔は、300℃×1時間熱処理後に、常温で観察した300 μ m四方における粒径2 μ m未満の結晶粒個数が5,000個以上であることが好ましい。

[0020] 前記電解銅箔は、マット面（M面）の表面粗さ R_z が3.0 μ m未満、且つシャイニー面（S面）の表面粗さ R_z が3.0 μ m未満であることが好ましい。

[0021] 本発明の前記電解銅箔は配線板として好適に使用でき、特にフレキシブル配線板に適している。

発明の効果

[0022] 本発明の電解銅箔は、配線板の製造・加工ラインでのハンドリングが容易であり、フィルム貼付工程で掛かる熱処理後の低反発性に優れ、電気機器の小型化に対処可能であり、且つ両面共に低粗度であり結晶粒組織の過度な粗大化が抑制されるのでファインパターン性にも優れる電解銅箔を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]ドラム式製箔装置を示す説明図である。

[図2]反発性測定の測定器具を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の電解銅箔は、 $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理後に常温で測定した0.2%歪時の応力 X_1 (MPa) にて数式1で示される剛性を示す数値 y_1 が800未満であり、且つ応力 X_1 (MPa) と0.4%歪時の応力 X_2 (MPa) にて数式2で示される曲げに伴う剛性の変化の程度を表わす数値 y_2 が1.5以上であることを特徴とする。

$$[\text{数式1}] \quad y_1 = (X_1 / 0.2) < 800$$

$$[\text{数式2}] \quad y_2 = (X_1 / 0.2) / (X_2 / 0.4) \geq 1.5$$

数値 y_1 が800未満であると剛性が小さいので小さな荷重で曲げることが可能である。一方、800以上であると剛性が大きくなるので小さな荷重では曲げることが難しくなる。

[0025] 数値 y_2 は曲げに伴う剛性の変化の程度を表しており、数値 y_2 が大きいほど曲げによる塑性変形が起こり易く、曲げ加工後のばね性の戻り量が小さくなることを示している。 y_2 の数値が1.5未満であると、曲げによる塑性変形は起こり難く、曲げ加工後のばね性の戻り量が大きくなる。

なお、上記数値 y_2 が1.5未満であっても応力 X_1 、応力 X_2 が小さければ低反発に問題がないように見えるが、塑性変形が起こり難い以上、曲げ

加工後のばね性の戻り量が大きくなってしまいうので必要とされる低反発性は得られない。

- [0026] 本発明の電解銅箔は、熱処理前（未処理）で0.2%歪時の応力 X_3 （MPa）にて数式3で示される剛性を示す数値 y_3 が600以上、且つ1000未満であることを特徴とする。

$$〔数式3〕 600 \leq y_3 = (X_3 / 0.2) < 1000$$

剛性を示す数値 y_3 は600以上、且つ1000未満であれば剛性が適度であり良好なハンドリング性が保たれる。一方、数値 y_3 が600未満であると剛性が弱過ぎて、製造・加工ラインでシワが発生し易いため、ハンドリングが難しくなる。また、数値 y_3 が1000以上であっても剛性が強過ぎて、製造・加工ラインで箔切れが発生し易いためハンドリングが難しくなる。

- [0027] 本発明の電解銅箔は、300℃×1時間熱処理後に、常温で観察した300 μ m四方における粒径2 μ m未満の結晶粒個数が5,000個以上であることを特徴とする。

結晶粒個数が5,000個以上ならば結晶組織が微細であり、良好なファインパターン性が保たれる。

一方、300 μ m四方における粒径2 μ m未満の結晶粒個数が5,000個未満であると結晶粒組織が粗大となり、ファインパターン性に悪影響を与える。

- [0028] 本発明の電解銅箔は、M面の表面粗さ R_z が3.0 μ m未満、且つS面の表面粗さ R_z が3.0 μ m未満であることを特徴とする。

R_z が3.0 μ m未満ならば表面の凹凸が小さく、良好なファインパターン性が保たれる。

一方、 R_z が3.0 μ m以上ならば表面の凹凸が大きく、ファインパターン性に悪影響を与える。

- [0029] 以下本発明の一実施形態につき詳細に説明する。

通常、電解銅箔は、例えば図1に示す電解製箔装置により製箔される。電解製箔装置は、回転するドラム状のカソード2（表面はSUS又はチタン製

）、該カソード2に対して同心円状に配置されたアノード1（鉛電極又は貴金属酸化物被覆チタン電極）からなり、該製箔装置に電解液3を供給しつつ両極間に電流を流してカソード2表面に所定の厚さに銅を電析させ、その後カソード2表面から銅を箔状に剥ぎ取る。また、未処理（電解処理前）電解銅箔4の電解液3と接していた面がマット面（M面）、ドラム状のカソード2と接していた面がシャイニー面（S面）である。

なお、上記はドラム状のカソード2を採用した製箔装置につき説明したがカソードを板状とする製箔装置で銅箔を製造することもある。

[0030] 図1に示す装置で電解銅箔を製箔するには、電解液3として硫酸銅めっき液を使用する。硫酸銅めっき液の硫酸濃度は20～150g/L、特に30～100g/Lが好ましい。硫酸濃度が20g/L未満となると電流が流れにくくなるので現実的な操業が困難となり、さらにめっきの均一性、電着性も悪くなる。硫酸濃度が150g/Lを超えると銅の溶解度が下がるので十分な銅濃度が得られなくなり現実的な操業が困難となる。また、設備の腐食も促進される。

[0031] 銅濃度は40～150g/L、特に60～100g/Lが好ましい。銅濃度が40g/L未満となると電解銅箔の製造において現実的な操業が可能な電流密度を確保することが難しくなる。銅濃度を150g/Lより上げるのは相当な高温が必要となり現実的ではない。

[0032] 硫酸銅めっき液には有機添加物と塩素を添加する。硫酸銅めっき浴に添加する有機添加物は、メルカプト基を持つ化合物と高分子多糖類の2種の有機添加剤である。メルカプト基を持つ化合物には銅の電析を促進する効果が有り、高分子多糖類には銅の電析を抑制する効果が有る。両者の促進・抑制効果が適度に発揮されることにより、製箔中に発生する凹部に対して銅の電析が促進され、且つ凸部に対して銅の電析が抑制されて、結果として析出表面の平滑効果が得られる。

また、2種の有機添加剤が最適な濃度となることによって発揮される結晶組織制御効果により、本発明の特徴となっている小さな曲げで塑性変形が容

易に進み、ハンドリング性に優れ、熱処理後の結晶粒組織の過度な粗大化が抑制され、低粗度となる電解銅箔が得られる。

添加する塩素は上記２種の有機添加剤の効果を有効に発揮させる触媒のような作用をする。

[0033] メルカプト基を持つ化合物はMPS-Na（３-メルカプト-１-プロパンスルホン酸ナトリウム）またはSPS-Na {ビス（３-スルホプロピル）ジスルフィドナトリウム} いずれかを選択する。有機構造的にはSPSはMPSの２量体となっており、添加剤として同等の効果を発揮し、必要な濃度は同等である。

濃度としては0.25ppm以上7.5ppm以下、特に1.0ppm以上5.0ppm以下が好ましい。0.25ppm未満では製箔中に発生する凹部に対する電析促進効果が発揮され難くなり、本発明の特徴である結晶組織制御の効果も発揮され難くなる。また、7.5ppmを超えると、凸部に対する電析促進効果が過剰となり、部分的な異常析出が起こりやすく、正常な外観の銅箔の製造が困難となり、単に添加剤のコストが嵩むだけで、物性の改善は期待できない。

[0034] 高分子多糖類はHEC（ヒドロキシエチルセルロース）であり、その濃度は3.0ppm以上30ppm以下、特に10ppm以上20ppm以下が好ましい。3.0ppm未満となると凸部に対する電析抑制効果が発揮され難くなり、本発明の特徴である結晶組織制御の効果も発揮され難くなる。また、30ppmを超えると高分子多糖類特有の効果である泡の発生が過剰となり、銅イオンの供給が不足し、正常な銅箔の製造が困難となるばかりか、電解液中の有機物が増加することにより「ヤケめっき」が発生する原因となる。

[0035] 電解液に塩素を添加する。塩素濃度は1ppm以上20ppm以下、特に5ppm以上15ppm以下が好ましい。塩素は上記２種の有機添加剤の効果を有効に発揮させる触媒のような作用をする。塩素濃度が1ppm未満では、上記の触媒的作用を発揮させることが困難であり、有機添加剤の効果を

引き出すことが困難となるばかりか、非常に低濃度となるため管理制御が困難となり現実的ではない。また、20 ppmを超えると塩素の有機添加剤への触媒的作用だけでなく、塩素自体の電析への影響が大きくなるため、本発明の特徴である添加剤による結晶組織制御の効果も発揮され難くなる。

[0036] 製箔する電流密度は $20 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ 、特に $30 \sim 120 \text{ A/dm}^2$ が好ましい。電流密度が 20 A/dm^2 未満となると電解銅箔の製造において生産効率が非常に低く現実的ではない。電流密度を 200 A/dm^2 より上げるには相当な高銅濃度、高温、高流速が必要であり、電解銅箔製造設備に大きな負担がかかり現実的ではないためである。

[0037] 電解浴温度は $25 \sim 80^\circ\text{C}$ 、特に $30 \sim 70^\circ\text{C}$ が好ましい。浴温が 25°C 未満となると電解銅箔の製造において十分な銅濃度、電流密度を確保することが困難となり現実的ではない。また、 80°C より上げるのは操業上および設備上非常に困難で現実的ではない。

上記の電解条件は、それぞれの範囲から、銅の析出、めっきのヤケ等の不具合が起きないように条件に適宜調整して行う。

[0038] 電解銅箔の製造直後の表面粗さはカソード2表面の粗さを転写するため、その表面粗さ R_z を $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であるカソードを使用するのが好ましい。このようなカソードを用いることで電解銅箔の製造直後のS面の表面粗さはカソード表面の転写であるので、S面の表面粗さ R_z を $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ とすることができる。電解銅箔のS面の表面粗さ R_z を $0.1 \mu\text{m}$ 未満とするのは、カソードの表面粗さ R_z を $0.1 \mu\text{m}$ 未満とすることであり、現在の研磨技術などを考えると $0.1 \mu\text{m}$ より平滑に仕上げることは難しく、また量産製造するには不向きであると考えられる。また、S面の粗さ R_z を $3.0 \mu\text{m}$ 以上とすると、ファインパターン性が落ちることとなり、本発明が求める特性が得られなくなる。

[0039] 電解銅箔のM面の表面粗さ R_z は $0.05 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることが望ましい。表面粗さ R_z を $0.05 \mu\text{m}$ 未満の粗さに仕上げるには、光沢めっきを行ったとしても非常に難しく現実的に製造は不可能に近い。また、M面の

表面粗さ R_z を $3.0 \mu\text{m}$ 以上とすると、ファインパターン性が落ちることとなり、本発明が求める特性が得られなくなる。S面及びM面の粗さ R_z を $1.5 \mu\text{m}$ 未満とするとより好適である。

[0040] また、上記電解銅箔の厚みは $3 \mu\text{m} \sim 210 \mu\text{m}$ であることが望ましい。厚さが $3 \mu\text{m}$ 未満の銅箔はハンドリング技術などの関係上製造条件が厳しく、現実的ではない。厚さの上限は現在の回路基板の使用状況から $210 \mu\text{m}$ 程度である。厚さが $210 \mu\text{m}$ 以上の電解銅箔が配線板用銅箔として使用されることは考え難く、また電解銅箔を使用するコストメリットもなくなるからである。

本発明においてファインパターン性を高めるには箔の厚さを $18 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $12 \mu\text{m}$ 以下と薄くすることが好ましい。

[0041] 以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0042] (1) 製箔

実施例 1～8、比較例 1～6

実施例 1～8、比較例 1～6 については、(a) 表 1 に示す組成の硫酸銅 (H_2SO_4) めっき液を活性炭フィルターに通して清浄処理し、同じく表 1 に示す添加剤を添加し所定の濃度とした後、(b) 表 1 に示す電流密度で図 1 に示す回転ドラム式製箔装置により電解製箔し、厚さ $12 \mu\text{m}$ の電解銅箔を製造した。なお、製箔前に研磨布でドラム表面の研磨処理を行った。その際、実施例 1～7、比較例 1～5 は #1500 の研磨布で、実施例 8、比較例 6 は #800 の研磨布で研磨を行なった。

比較例 7 については特許文献 4 (特許第 4712759 号公報) の実施例 6 (MPS 比率 = 3、PBF 比率 15、HEC 比率 4) を参考にして、厚さ $12 \mu\text{m}$ の電解銅箔を製造した。

比較例 8 については特許文献 5 (特許第 4827952 号公報) の実施例 4 (硫酸銅めっき液、銅 70g/l 、硫酸 50g/l) を参考にして、厚さ $12 \mu\text{m}$ の電解銅箔を製造した。

[0043] [表1]

共通電解条件			
Cu	H ₂ SO ₄	浴温	電流密度
(g/L)	(g/L)	(°C)	(A/dm ²)
80	80	50	50

No	メルカプト基を持つ化合物	高分子多糖類	塩素
	MPS	HEC	塩素イオン
	(ppm)	(ppm)	(ppm)
実施例-1	1.5	4.0	10
実施例-2,8	3.0	18.0	
実施例-3	0.8	6.0	
実施例-4	0.8	18.0	
実施例-5	4.0	4.0	
実施例-6	7.0	18.0	
実施例-7	2.0	16.0	2
比較例-1	2.0	0.8	10
比較例-2	0.1	13.0	
比較例-3	2.0	13.0	40
比較例-4	0.1	4.0	10
比較例-5,6	0	0	0

[0044] (1) 測定・試験用サンプルの作製

作成した各実施例、各比較例の未処理電解銅箔を6サンプル（サンプル1～6）に分割し下記測定・試験に使用した。

サンプル1

始めに、サンプル1を使用して未処理のまま（＝熱処理前）引張試験を行い、0.2%歪時の応力を測定した。

サンプル2、3

2つのサンプルを使用して窒素雰囲気中にて300℃×1時間熱処理した後に、一方のサンプル2を使用して引張試験を行い、常温で0.2%歪時の応力と0.4%歪時の応力を測定した。残ったもう一方のサンプル3を使用して反発性測定を行った。

サンプル 4

サンプル 4 を使用して $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理した後に常温で、EBS D 測定により結晶粒径の分布の算出を行った。

サンプル 5

サンプル 5 を使用して表面粗さの測定を行った。

サンプル 6

サンプル 6 を使用してファインパターン性の評価を行った。

[0045] 各測定・試験の詳細を以下に記す。

(2) 引張試験

サンプル 1 を 6 インチ $\times$ 幅 0.5 インチの試験片に裁断し引張試験機を用いて 0.2 %歪時の応力を測定した。なお、引張速度は 50 mm/min とした。

サンプル 2 を長さ 6 インチ $\times$ 幅 0.5 インチの試験片に裁断し引張試験機を用いて 0.2 %歪時の応力と 0.4 %歪時の応力を測定した。なお、引張速度は 50 mm/min とした。

なお、常温で 0.2 %歪時の応力とはその名の通り、常温で 0.2 %歪時に示す応力値のことであり、0.4 %歪時の応力も同様である。測定結果を表 2 に示す。

[0046] (3) 反発性測定

図 2 に示す装置を用いて反発性を測定した。試験片となる銅箔 5 をコイル状に丸めて設置し、押し潰し距離 7 が指定の距離となるまで押し潰し、電子天秤 6 で測定される荷重を反発荷重として測定し、反発性を評価した。

具体的には、サンプル 3 を長さ $40\text{ mm} \times$ 幅 15 mm の試験片に裁断し、コイル長さ 10 mm (=コイルの円周 10 mm) で丸めて、下記の条件にて反発性の測定を行った。

コイル長さ： 10 mm

押し潰し距離： 1 mm 、 3 mm

測定時間：押し潰し後 30 秒後

測定方法：電子天秤にて測定される荷重を反発荷重として測定

反発性測定において、「小さな荷重での曲げ易さ」について、押し潰し距離 3 mm 及び 1 mm の反発荷重が 25 gf 未満のサンプルは○（合格）、25 gf 以上のサンプルは×（不合格）と評価した。

さらに、「塑性変形のし易さ」については、

$$\left(\text{押し潰し距離 1 mm の反発荷重} \right) \div \left(\text{押し潰し距離 3 mm の反発荷重} \right)$$
の数値が 1.05 未満のサンプルは○（合格）、1.05 以上のサンプルは×（不合格）と評価した。この数値が小さいことは、押し潰し距離 3 mm とさらに押し潰した距離 1 mm の反発荷重の差異が少ないことを表している。即ち、数値が小さい程、変形量と反発荷重が比例する弾性領域での変形よりも、塑性領域での変形が主になっており、曲げ加工後の戻り量が少ないことを表している。

測定結果を表 2 に示す。

[0047]

[表2]

No	機械的特性						反発性測定						
	熱処理前(未処理)			300℃×1h熱処理後			300℃×1h熱処理後						
	0.2%歪 応力	y3		0.2%歪 応力		y1	y2	反発荷重			小さな荷重で の 曲げ易さ	押し潰し距離 1mmの反発荷重 ÷ 押し潰し距離 3mmの反発荷重	塑性変形の し易さ
		X3 (MPa)	X1 (MPa)	X2 (MPa)	押し潰し距離 3mm (gf)			押し潰し距離 1mm (gf)					
実施例-1	160	800	138	160	690	1.73	22.1	22.2	○	1.005	○		
実施例-2	154	770	123	132	615	1.86	19.6	19.9	○	1.015	○		
実施例-3	182	910	144	172	720	1.67	23.3	23.5	○	1.009	○		
実施例-4	159	795	131	150	655	1.75	20.9	21.2	○	1.014	○		
実施例-5	161	805	137	155	685	1.77	21.1	21.3	○	1.009	○		
実施例-6	139	695	110	120	550	1.83	17.5	17.8	○	1.017	○		
実施例-7	210	1050	135	155	675	1.74	21.4	21.5	○	1.005	○		
実施例-8	151	755	122	134	610	1.82	19.2	19.4	○	1.010	○		
比較例-1	228	1140	155	231	775	1.34	24.4	26.6	×	1.090	×		
比較例-2	209	1045	150	226	750	1.33	24.1	26.3	×	1.091	×		
比較例-3	178	890	165	239	825	1.38	26.6	28.8	×	1.083	×		
比較例-4	190	950	170	244	850	1.39	27.3	29.5	×	1.081	×		
比較例-5	231	1155	95	136	475	1.40	15.8	16.9	○	1.070	×		
比較例-6	241	1205	100	141	500	1.42	16.7	17.8	○	1.066	×		
比較例-7	161	805	175	254	875	1.38	27.8	29.8	×	1.072	×		
比較例-8	158	790	75	105	375	1.43	11.5	12.4	○	1.078	×		

[0048] (4) EBSD測定による粒径2 μm 未満の結晶粒の個数の算出

サンプル4のM面の表面を薬品にてエッチング処理して測定面とし、視野

300 μm 四方、ステップサイズ 0.5 μm の測定条件にて粒径 2 μm 未満の結晶粒の個数の算出を行った。なお、解析・算出にあたっては T S L 社製の解析ソフト「O I M」を使用した。

結晶粒の個数については 5° 以上のずれを粒界と定義し、各結晶粒の面積と同じ面積の円の直径を結晶粒径として算出した。測定結果を表 3 に示す。

[0049] (5) 表面粗さ測定

サンプル 5 を用いて表面粗さ R_z を接触式表面粗さ計を用いて測定した。

表面粗さは J I S - B - 0 6 0 1 に規定される R_z (10 点平均粗さ) で示している。基準長さは 0.8 mm で行った。本計測機を用いると一回の測定で、 R_a 、 R_y 、 R_z の三つの測定値を得ることができる。本発明においては、 R_z を表面粗さとして採用した。測定結果を表 3 に示す。

[0050] (6) ファインパターン性の評価

サンプル 6 を用いてファインパターン性の評価を行った。評価は M 面側をポリイミドフィルムに 300°C × 1 時間で熱プレス圧着した後、S 面側を L / S (L i n e a n d S p a c e) = 25 μm / 25 μm にてマスクングし、塩化銅溶液にてエッチングを行って作成した回路パターンにて行った。

評価方法は、回路パターンを真上から顕微鏡で観察し、100 μm の回路長さで、回路幅の上限と下限の差を測定した。回路幅の上限と下限の差が 1 μm 未満を◎ (特に良)、3 μm 未満を○ (合格)、それ以外を× (不合格) と判断した。

結果を表 3 に示す。

[0051]

[表3]

No.	EBSD測定による 300℃×1時間熱処理後の 300μm四方における 粒径2μm未満の結晶粒個数	表面粗さ		ファイン パターン性
		M面Rz	S面Rz	
		(μm)	(μm)	
実施例-1	10387	1.46	1.51	◎
実施例-2	6113	1.24	1.52	◎
実施例-3	13956	1.73	1.56	◎
実施例-4	10112	1.60	1.55	◎
実施例-5	12987	1.42	1.56	◎
実施例-6	3987	1.24	1.53	○
実施例-7	13320	1.95	1.52	◎
実施例-8	6021	3.51	3.64	○
比較例-1	18123	3.74	1.49	○
比較例-2	17653	3.34	1.56	○
比較例-3	19628	2.34	1.55	◎
比較例-4	20019	2.53	1.55	◎
比較例-5	4195	1.62	1.54	○
比較例-6	4233	3.95	3.72	×
比較例-7	13894	0.41	0.95	◎
比較例-8	1754	0.69	0.91	○

[0052] 表2から明らかなように、実施例1～8は数式1で示される剛性を示す数値y1が800未満であり、小さな荷重で曲げることが可能となっている。

さらに、実施例1～8は数式2で示される曲げに伴う剛性の変化の程度を表わす数値y2が1.5以上であり、曲げによる塑性変形が容易に起こり易くなっている。

実際に、反発性測定において実施例1～8は「小さな荷重での曲げ易さ」と「塑性変形のし易さ」の評価において合格となっている。

また、実施例1～6及び8は数式3で示される剛性を示す数値y3が600以上、1000未満であり、剛性が強すぎず、製造・加工ラインでのハンドリングが容易である。

[0053] CCL製造・加工ラインにおいては、未処理銅箔と基板とを積層後加熱処理する製造方法だけでなく、先ず銅箔を加熱処理しその後に製造・加工ラインを通す製造方法も想定される。

後者の場合には、未処理銅箔段階での剛性を示す数値 y_3 が 1000 以上であっても、 $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理後の剛性を示す数値 y_1 が 1000 未満であればハンドリングが容易となる。例えば、実施例 7 は剛性を示す数値 y_3 が 1000 以上であるが、製造・加工ラインを通す前に $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理を施せば数値 y_1 は 1000 未満であるので効果的に使用することができる。

また、配線板によっては加熱条件が 300°C 未満の場合もある。このような場合には、実施例 6 のように $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理後の数値 y_1 が 600 未満となって剛性が小さくなり過ぎる懸念のある銅箔でも加熱条件によっては 600 以上となるので有効に使用することができる。

[0054] 表 2 から明らかなように、比較例 3, 4, 7 は数式 1 で示される剛性を示す数値 y_1 が 800 以上となっているので、小さな荷重で曲げることが難しくなっている。さらに、比較例 1～7 は数式 2 で示される曲げに伴う剛性の変化の程度を表わす数値 y_2 が 1.5 未満となっているので、曲げによる塑性変形が容易に起こり難くなっている。

実際に、反発性測定において比較例 3, 4, 7 は「小さな荷重での曲げ易さ」で不合格となっており、比較例 1～8 は「塑性変形のし易さ」の評価において不合格となっている。

また、比較例 1, 2 及び 5, 6 は剛性を示す数値 y_3 が 1000 以上となっているので、剛性が強過ぎて、製造・加工ラインで箔切れが発生し易いためハンドリングが難しくなる。

[0055] 表 3 から明らかなように、実施例 1～5 及び 7 は $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理後の常温で測定した粒径 $2\ \mu\text{m}$ 未満の結晶粒個数が $300\ \mu\text{m}$ 四方で 5,000 個以上であるので熱処理による結晶粒組織の過度な粗大化が抑制されており、表面粗さも $3.0\ \mu\text{m}$ 未満であるので、ファインパターン性に優れている。

また、実施例 6 は表面粗さは $3.0\ \mu\text{m}$ 未満であるが、 $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理後の常温で測定した粒径 $2\ \mu\text{m}$ 未満の結晶粒個数は 5,000 個未満と

なっているので、フィルム貼付工程等において掛かる加熱処理が300℃程度では好ましく使用できない。しかしながら、低反発性としては優れていることから、加熱処理が300℃を大きく下回る製品に対しては好適に使用することができる。

また、実施例8は300℃×1時間熱処理後の常温で測定した粒径2μm未満の結晶粒個数は実施例2と同等であるが、表面粗さが両面共に3.0μm以上であり凹凸が大きいので、ファインパターン性が劣っている。しかしながら、低反発性としては優れていることから、ファインな回路を必要としない配線板には有効に採用することができる。

[0056] 表3から明らかなように、比較例1、2は300℃×1時間熱処理後の常温で測定した粒径2μm未満の結晶粒個数は5,000個以上であるが、M面の表面粗さが3.0μm以上であり凹凸が大きいので、ファインパターン性が劣っている。

また、比較例5は表面粗さは3.0μm未満であるが、300℃×1時間熱処理後の常温で測定した粒径2μm未満の結晶粒個数は5,000個未満となっており、結晶粒組織が過度に粗大であるので、ファインパターン性に悪影響が出ている。

さらに、比較例6は表面粗さが3.0μm以上であり凹凸が大きく、且つ300℃×1時間熱処理後の常温で測定した粒径2μm未満の結晶粒個数も5,000個未満となっており、結晶粒組織が過度に粗大にもなっているので、ファインパターン性が非常に悪くなっている。

[0057] 本実施例の結果より明らかなように、本発明の電解銅箔は、製造・加工ラインでのハンドリングが容易であり、フィルム貼付工程（基板との積層工程）で掛かる熱処理で低反発性が発揮され、電気機器の小型化に対し対応可能であり、且つ結晶粒組織の過度な粗大化が抑制され、ファインパターン性にも優れるフレキシブル配線板用の電解銅箔が提供可能となる。

また、本発明の電解銅箔はファインパターン性に優れるため、フレキシブル性を要求しない配線板にも適用できることは勿論である。

[0058] 本発明の電解銅箔は、メルカプト基を持つ化合物としてM P S - N a又はS P S - N aを0. 2 5 p p m以上7. 5 p p m以下の濃度範囲で添加し、高分子多糖類としてH E Cを3. 0 p p m以上3 0 p p m以下の範囲で添加し、塩素イオンを1 p p m以上2 0 p p m以下の範囲で添加した硫酸酸性銅電解液で製箔することができる。

また、本発明の電解銅箔を防錆処理等の表面処理を施した後、そのままフィルム基材と積層すれば表面平滑性に優れているので、高周波用フレキシブル配線板としても好適に使用することができる。また、片方の面にアンカー効果による密着性の改善を目的とした粗化処理層を設けることもできる。なお、粗化処理は目的の性能を達成できるなら必須の処理ではない。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の電解銅箔は、表面の平滑性を利用して高周波用配線板としても有効である。低反発性を有するため、そのような特性を要求される高周波配線板として効力を発揮するものである。

また、表面平滑性と「小さな荷重での曲げ易さ」と「塑性変形のし易さ」を両立しているという特異な特性により、配線板のみならず各種材料用銅箔としても提供可能である。

符号の説明

- [0060] 1 : アノード
2 : カソード
3 : 電解液
4 : 未処理電解銅箔
5 : 銅箔
6 : 電子天秤
7 : 押し潰し距離

請求の範囲

[請求項1] 電解銅箔であって、 $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理後に常温で測定した 0.2% 歪の応力 $X1$ (MPa) に基づく数式1で示される剛性を示す数値 $y1$ が 800 未満であり、且つ前記応力 $X1$ (MPa) と 0.4% 歪の応力 $X2$ (MPa) に基づく数式2で示される曲げに伴う剛性の変化の程度を表わす数値 $y2$ が 1.5 以上となる電解銅箔。

[数式1]

$$y1 = (X1 / 0.2)$$

[数式2]

$$y2 = (X1 / 0.2) / (X2 / 0.4)$$

[請求項2] 熱処理前の 0.2% 歪の応力 $X3$ (MPa) に基づく数式3で示される剛性を示す数値 $y3$ が 600 以上、且つ 1000 未満である請求項1に記載の電解銅箔。

[数式3]

$$600 \leq y3 = (X3 / 0.2) < 1000$$

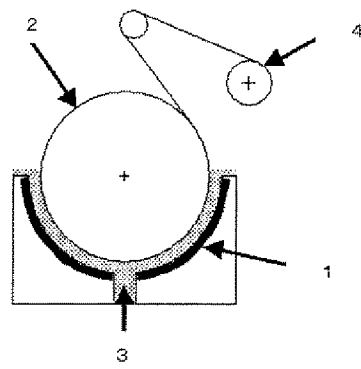
[請求項3] $300^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間熱処理後、常温で観察した $300\mu\text{m}$ 四方における粒径 $2\mu\text{m}$ 未満の結晶粒個数が $5,000$ 個以上である請求項1または2に記載の電解銅箔。

[請求項4] M面の表面粗さ Rz が $3.0\mu\text{m}$ 未満、且つS面の表面粗さ Rz が $3.0\mu\text{m}$ 未満である請求項1～3のいずれかに記載の電解銅箔。

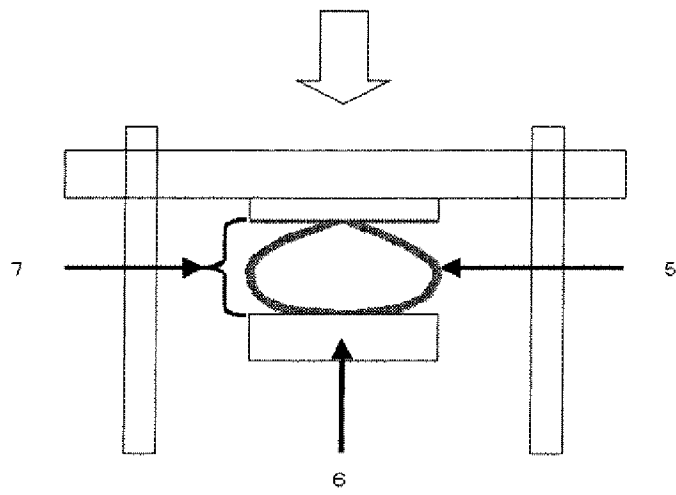
[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の電解銅箔を用いて製造される配線板。

[請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の電解銅箔を用いて製造されるフレキシブル配線板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D1/04(2006.01)i, C25D1/00(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)

C25D1/04, C25D1/00, H05K1/09

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 09-143785 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 03 June 1997 (03.06.1997), claims; example 1 & JP 2005-175443 A & US 5834140 A & EP 851944 A & WO 1997/011210 A1 & DE 69602104 C & DE 851944 T & DE 69602104 T & ES 2131952 T & BR 9610640 A & AT 178954 T & CA 2230256 A & CZ 9800775 A & SK 34498 A & DK 851944 T & SG 70999 A & RU 2166567 C	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2014 (20.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084970

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 2004-339558 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), claims; paragraphs [0012] to [0017]; examples & US 2006/0210823 A1 & WO 2004/101859 A1 & KR 10-2005-0121755 A & CN 1788111 A	1-6
A	JP 2008-13847 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; examples & US 2007/0287020 A1 & KR 10-2007-0117465 A & CN 101126168 A & TW 200801246 A	1-6
P, X	WO 2013/002275 A1 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 03 January 2013 (03.01.2013), claims; paragraphs [0030] to [0041]; examples & TW 201317399 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D1/04(2006.01)i, C25D1/00(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. C25D1/04, C25D1/00, 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	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 09-143785 A（古河サーキットフォイル株式会社）1997.06.03, 特許請求の範囲、実施例1 & JP 2005-175443 A & US 5834140 A & EP 851944 A & WO 1997/011210 A1 & DE 69602104 C & DE 851944 T & DE 69602104 T & ES 2131952 T & BR 9610640 A & AT 178954 T & CA 2230256 A & CZ 9800775 A & SK 34498 A & DK 851944 T & SG 70999 A & RU 2166567 C	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

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）

國方 康伸

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

5 3 7 2

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 2004-339558 A (福田金属箔粉工業株式会社) 2004. 12. 02, 特許請求の範囲、【0012】－【0017】、実施例 & US 2006/0210823 A1 & WO 2004/101859 A1 & KR 10-2005-0121755 A & CN 1788111 A	1-6
A	JP 2008-13847 A (古河サーキットフイル株式会社) 2008. 01. 24, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0287020 A1 & KR 10-2007-0117465 A & CN 101126168 A & TW 200801246 A	1-6
PX	WO 2013/002275 A1 (古河電気工業株式会社) 2013. 01. 03, 請求の範囲、[0030]－[0041]、実施例 & TW 201317399 A	1-6