

(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 2012/132574 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/06 (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01) *C25D 5/12* (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053104
- (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 2011-067480 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): 山西 敬亮 (YAMANISHI Keisuke) [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). 神永 賢吾 (KAMINAGA Kengo) [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). 福地 亮 (FUKUCHI Ryo) [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).

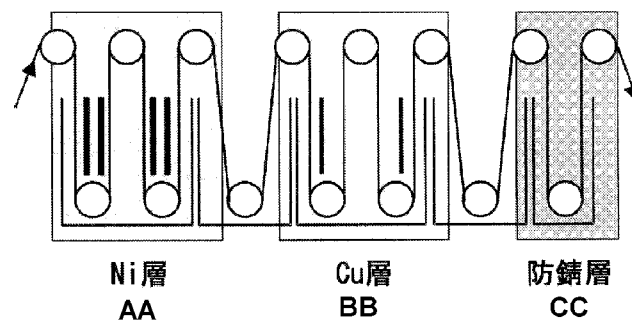
- (74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI Isamu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 1 番 10 号 第 2 虎ノ門電気ビル 5 階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, 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), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE COPPER FOIL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 複合銅箔及びその製造方法

[図1]



AA Ni layer
BB Cu layer
CC Rust-proof layer

(57) Abstract: Provided is a composite copper foil formed from copper/nickel/copper, which is characterized in comprising rolled copper foil or electrolytic copper foil (A) having a thickness of 10 to 150 μm , a nickel layer (B) having a thickness of 0.5 to 3 μm formed on one or both surfaces of the foil (A), and a copper layer (C) having a thickness of 1 to 12 μm formed on the nickel layer (B) without an oxide layer inserted between the nickel layer (B) and the copper layer (C). The problem is to obtain a composite copper foil ideal for the production of an electronic circuit by etching and a method for producing the same with which, when a composite copper foil formed from copper/nickel/copper is produced, the bond strength between the nickel and copper is improved.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/132574 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

厚さが 10 ~ 150 μm の圧延銅箔又は電解銅箔 (A)、該箔 (A) の両面又は片面に形成された厚さ 0.5 ~ 3 μm のニッケル層 (B)、該ニッケル層 (B) の上に形成された厚さ 1 ~ 12 μm の銅層 (C) を備え、前記ニッケル層 (B) と銅層 (C) の間に酸化物層が介在しないことを特徴とする銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔。銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔の製造に際し、ニッケルと銅との接合強度を向上させることのできる、エッチングにより電子回路の形成に適した複合銅箔とその製造方法を得ることを課題とする。

明 細 書

発明の名称： 複合銅箔及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチングにより電子回路の形成に適した複合銅箔とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子・電気機器に印刷回路用銅箔が広く使用されているが、この印刷回路用銅箔は、一般に合成樹脂ボードやフィルム等の基材に接着剤を介して、あるいは接着剤を用いずに高温高圧下で接着して銅張積層板を製造し、その後、目的とする回路を形成するためにレジスト塗布及び露光工程により回路を印刷し、さらに銅箔の不要部分を除去するエッチング処理を経て、また、さらに各種の素子が半田付けされてエレクトロデバイス用の印刷回路が形成されている。

[0003] 近年、印刷配線板は、配線密度が高くなり、電子部品の接続端子の間隔が小さくなっている。必然的に、銅張り積層板の銅箔の厚さを薄くすることが要求されている。また、積層板の多層構造化も時代の流れとして、銅箔には厚銅箔／バリア層／薄銅箔のような複合銅箔が要求されてきている。このような構造を有する銅張り積層板を製作する場合の出発材料となる銅箔が重要な機能を備える必要があることは言うまでもない。

[0004] 厚銅箔／ニッケル層／薄銅箔との3層構造を有する銅箔としては、ベース（担持体）の材料として厚手の圧延銅箔又は電解銅箔を使用すること、その上に薄いニッケル被膜を形成すること、さらにその上に薄い銅層を形成することが知られている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5参照）。

[0005] 担持体付き銅箔は、薄い銅層がエッチングにより回路を形成する基本材料とするため、最終的には、圧延銅箔又は電解銅箔のベースとなる銅層はエッチングにより除去され、ニッケル層も除去される。そして薄い銅層側に電子回

路を形成される。

この場合の圧延銅箔又は電解銅箔のベースとなる銅層は回路構成用の薄い銅箔の取扱を助ける役割をするもので、ニッケル層は中間層の役割を果たすものであるため、回路形成時に除去される。

[0006] したがって、これらの目的を有する厚銅箔／ニッケル層／薄銅箔との３層構造である複合銅箔には、ニッケル層と薄い銅箔との間の密着性は、取扱い中に剥離したりしなければ良いレベルでよく、あまり重要と考えられていなかった。

一方、銅層とニッケル層との密着性に着目した文献もある。特許文献６では、このため、ニッケル層と接触する銅層の表面粗さを特定の条件として、耐剥離性を向上させるという提案がなされている。

[0007] ニッケル層の上にはわずかでも酸化膜が形成されるために、その上に銅をめっきした場合に、ニッケル層とその上に形成された銅層との密着性は、表面を粗くしてもこの酸化膜が原因で剥離しやすさを大きくは向上しない。

さらに、ニッケル層の上に薄く密着性向上層として、例えば銅層を形成し、その銅層と厚手の銅箔とを圧接する提案がなされている（特許文献４参照）。

[0008] この他、ニッケルを中間に挟んだ銅の圧延によるクラッド材（特許文献７、特許文献８参照）が提案されている。しかしながら、めっき工程と圧延工程の異種工程が組み合わさる場合には、製造コストが大きくなり、また、このような機械的な方法では、均一な厚みでかつ出来るだけ薄い銅の積層構造を得ることが難しいという問題がある。また、圧延することで、圧延ロールと接する銅箔表面は滑らかになるため、樹脂との密着が必要な場合には粗化处理を施すことが必要となる。

[0009] いずれにしても、今日、印刷配線板の配線密度が高くなり、電子部品の接続端子の間隔を小さくすることが要求され、さらにこれらを低コストで作製するという課題を解決することは、現在のところ無いと考えられていた。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開昭58－108785号公報
特許文献2：特許第3680321号公報
特許文献3：特許第3543348号公報
特許文献4：特開2005－72425号公報
特許文献5：特許第4191977号公報
特許文献6：特開平8－181432号公報
特許文献7：国際公開W000－05934号公報
特許文献8：特許第4195162号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔の製造に際し、ニッケルと銅との接合強度を向上させることのできる、エッチングにより電子回路の形成に適した複合銅箔とその製造方法を得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、銅とニッケルめっきの工程を工夫することにより、従来の複合銅箔の弱点であるニッケルと銅の接合強度不足を改善でき、これにより従来の問題を解決できるとの知見を得た。
- [0013] 本発明はこの知見に基づいて、
- (1) 厚さが10～150 μ mの圧延銅箔又は電解銅箔(A)、該箔(A)の両面又は片面に形成された厚さ0.5～3 μ mのニッケル層(B)、該ニッケル層(B)の上に形成された厚さ1～12 μ mの銅層(C)を備え、前記ニッケル層(B)と前記銅層(C)の間に酸化物層が介在しないことを特徴とする銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔、を提供する。
- [0014] また、本発明は、
- (2) 厚さが10～150 μ mの圧延銅箔又は電解銅箔(A)、該箔(A)の両面又は片面に形成された厚さ0.5～3 μ mのニッケル層(B)、該ニ

ッケル層（Ｂ）の上に形成された厚さ１～１２μmの銅層（Ｃ）を備える複合銅箔であって、剥離強度が、０．５kg/cm以上であることを特徴とする銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔、を提供する。

[0015] また、本発明は、

（３）厚さが１０～１５０μmの圧延銅箔又は電解銅箔（Ａ）、該箔（Ａ）の両面又は片面に形成された厚さ０．５～３μmのニッケル層（Ｂ）、該ニッケル層（Ｂ）の上に形成された厚さ１～１２μmの銅層（Ｃ）を備える複合銅箔であって、剥離強度が、０．５kg/cm以上であることを特徴とする上記（１）記載の銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔、を提供する。

[0016] また、本発明は、

（４）厚さが１０～１５０μmの圧延銅箔又は電解銅箔（Ａ）の両面又は片面に、厚さ０．５～３μmのニッケル層（Ｂ）を電気めっきにより形成し、該ニッケル層（Ｂ）のめっき直後に、連続して厚さ１～１２μmの銅層（Ｃ）を電気めっきにより形成することを特徴とする銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔の製造方法、を提供する。

[0017] また、本発明は、

（５）前記銅層（Ｃ）の上に、Cr含有量が１０～５０μg/dm²である防錆層を形成することを特徴とする上記（４）記載の複合銅箔の製造方法、を提供する。

発明の効果

[0018] 本発明は、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔の製造に際し、ニッケルと銅との接合強度を向上させることができ、エッチングにより電子回路の形成に適した複合銅箔とその製造方法を得ることができるという著しい効果を有する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造する場合に使用する九十九折（つづらおり）式の電気めっき装置の例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造するには、図1に示すような九十九折（つづらおり）式の電気めっき装置を用いることができる。出発材料となる銅箔としては、厚さが10～150 μm の圧延銅箔又は電解銅箔（A）を使用する。この箔（A）の両面又は片面に、電気ニッケルめっきを施す。

[0021] 図1において、図1の左側からめっき層に入り、右に移行して所定厚さのニッケルめっき層、すなわち厚さ0.5～3 μm のニッケル層（B）を形成する。この場合、ニッケル層の下限值である0.5 μm 未満では、ピンホールが発生し易くなり、また上限値である3 μm を超えると、最終的にニッケル層を剥離又は溶解する際の負担が大きくなり、生産効率が悪くなるからである。

[0022] 図1に示すように、このニッケル層（B）のめっき直後に、連続して厚さ1～12 μm の銅層（C）を電気めっきにより形成する。銅層（C）層の下限值1 μm とする。この銅層（C）は、回路を形成する材料となるものであるが、下限値は回路としての特性を維持するために必要な厚さである。また、銅層（C）の上限値は12 μm とする。この層が12 μm を超える厚さになった場合には、めっき方法（九十九折式めっき法）の制限から膜の厚さの調整が難しくなり、不均一な膜が形成された場合には、回路を形成するためのエッチング性が悪化するためである。

[0023] この銅層は、ニッケルめっきに連続して形成することが重要である。従来は、ニッケルめっきの後に連続して銅めっきを行うと、被めっき物に付着したニッケルめっき液が銅めっき液に混入するという懸念から、避けるというのが、当業者間の常識と考えられてきた。しかし、実際には汚染は少ないということが分かった。

そして、さらにこのように連続しためっき方法を採用することにより、ニッケル層の酸化が無くなるという極めて著しい効果があることが分かった。

ニッケル層の酸化が抑制されると、ニッケルと銅の密着性を良好にする大きな効果を生ずる。なお、銅層自体は、耐酸化性に富む材料であり、銅めっき

層が形成された段階では、酸化膜の形成は殆ど見られなくなる。

[0024] 前記銅層（C）の上に、さらにCr含有量が $10 \sim 50 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ である防錆層を形成することができる。これは、一般にクロム層若しくはクロメート層と言われているものである。図1では、この防錆層を形成する工程も図示しているが、この工程は必須ではない。しかし、銅めっき層の若干の酸化を抑制すること、又は腐食性物質の付着を予防する意味では効果がある。

したがって、この防錆工程は、好ましい形態である。Cr含有量が $10 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 未満では、防錆層の制御が難しくなるので、これ以上とする。また、Cr含有量が $50 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ を超えると、効果が飽和し、工程増による負荷が大きくなるので、上限値を前記の通りとするのが望ましい。

[0025] 銅層（C）は、エッチングにより電子回路を形成する銅部分であり、薄い層なので、その厚みの制御が重要である。また、上記のように、ニッケル層（B）の上の銅層（C）の剥離は全く見られない。これが、本願発明の大きな特徴である。

[0026] 一般に、該複合銅箔においては、エッチングに、アルカリ系エッチング液が用いられている。これは、回路のニッケル層エッチングを止める目的である。しかし、ニッケル層でエッチングが止まる系ならアルカリ系でなくとも良く、他のエッチング液の使用を妨げるものではない。必要に応じて、エッチング液を替えることが可能である。

[0027] このエッチング方法については、本願発明に直接関係するものではないが、周辺の技術の理解の参考となるものである。これによって、銅の回路間を銅層の厚みに応じた幅に調整することができる。

[0028] 下記に代表的かつ好適なめっき条件の例を示す。

（銅めっき：九十九折式）

銅： $10 \sim 50 \text{g} / \text{l}$

硫酸： $50 \sim 100 \text{g} / \text{l}$

温度： $40 \sim 60^\circ\text{C}$

電流密度： $1 \sim 5 \text{A} / \text{dm}^2$

[0029] (ニッケルめっき)

硫酸ニッケル : 250 ~ 300 g / L

塩化ニッケル : 35 ~ 45 g / L

酢酸ニッケル : 10 ~ 20 g / L

クエン酸三ナトリウム : 15 ~ 30 g / L

光沢剤 : サッカリン、ブチンジオールなど

ドデシル硫酸ナトリウム : 30 ~ 100 ppm

pH : 4 ~ 6

浴温 : 50 ~ 70 ° C

[0030] (クロメート処理の条件)

(A) 浸漬クロメート処理

$K_2Cr_2O_7$ ($Na_2Cr_2O_7$ 或いは CrO_3) : 0.1 ~ 5 g / リットル

pH : 2 ~ 13

温度 : 常温 ~ 60 ° C

時間 : 5 ~ 30 秒

[0031] (B) 電解クロメート処理

$K_2Cr_2O_7$ ($Na_2Cr_2O_7$ 或いは CrO_3) : 2 ~ 10 g / リットル

NaOH 或いは KOH : 10 ~ 50 g / リットル

pH : 7 ~ 13

浴温 : 20 ~ 80 ° C

電流密度 D_k : 0.05 ~ 5 A / dm^2

時間 : 5 ~ 30 秒

アノード : Pt-Ti 板、鉛板等

[0032] (アルカリエッチングの条件)

NH_4OH : 6 モル / リットル

NH_4Cl : 5 モル / リットル

$CuCl_2$: 2 モル / リットル

液温 : 50 ° C

[0033] (ニッケル等の付着量分析方法)

ニッケル処理面を分析するため、たとえば5 cm角にサンプルを切り出し、そのサンプルを濃度30%の硝酸にて溶解させ、ビーカー中の溶解液を5000倍に希釈し、原子吸光分析によりニッケルの定量分析を行う。

[0034] (クロムの付着量分析方法)

処理面を分析するため、反対面をFR-4樹脂でプレス作製し、マスキングする。そのサンプルを濃度10%の塩酸にて3分間煮沸して処理層を溶解させ、その溶液を原子吸光分析により、クロムの定量分析を行う。

[0035] 上記複合銅箔を用いて銅張り積層板を作製し、この銅張り積層板を用いた回路形成に際しては、銅層(C)および前記圧延銅箔又は電解銅箔(A)上に回路形成用のレジストパターンを形成し、さらにアルカリエッチング液を用いて、前記レジストパターンが付された部分以外の前記圧延銅箔又は電解銅箔(A)及び銅層(C)の不必要部分を除去する。

次にレジスト除去を行い、必要であればさらにソフトエッチング等により残部のニッケル層(B)を除去する。このレジストパターンの形成から不要な銅箔の除去は、一般的に行われている手法なので、多くを説明する必要はないので省略する。

[0036] 銅箔を使用する場合、電解銅箔の粗化面(M面)又は光沢面(S面)にも同様に適用できるが、エッチングされる面は、通常光沢面側を使用する。圧延銅箔を使用する場合は、高純度圧延銅箔又は強度を向上させた圧延合金銅箔を使用することもできる。本件発明はこれらの銅箔の全てを包含する。

また、本願発明の実施に際しては、本願発明に矛盾しない限り、上記に述べた公知の技術は全て利用できるものである。

実施例

[0037] 次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本実施例は理解を容易にするための例であり、下記の例に制限されるものではない。すなわち、本発明は、本明細書に記載する技術思想の範囲内で、下記に示す実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

[0038] (実施例1)

ベース箔として、 $70\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔(A)を用いた。この電解銅箔を、図1に示すめっき装置を使用し、上記めっき条件を使用して $0.7\mu\text{m}$ のニッケルめっき(B)を施した。次に、このニッケルめっき層(B)上に、連続して $10\mu\text{m}$ の電気銅めっき層(C)を形成した。これにより、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造した。

[0039] このようにして製造した複合銅箔の密着性について、薄銅箔側に 150°C 以上で基材に積層し、剥離強度を測定した。剥離が可能で剥離強度が $0.5\text{kg}/\text{cm}$ 未満で剥離した場合には「×」とした。剥離しない、或いは剥離強度が $0.5\text{kg}/\text{cm}$ 以上の場合には「○」とした。

ニッケル層のバリア効果を確認するため、極薄銅箔の表面に樹脂を貼付けて銅張積層板とした後、圧延銅箔又は電解銅箔表面にレジスト塗布及び露光工程により10本の回路を印刷し、銅専用のエッチング液にて銅箔の不要部分を除去し、バリア効果を確認した。

[0040] ニッケル層でエッチングがとまっている場合を「○」、銅層(C)までエッチングされた場合には「×」とした。さらに、ニッケル層でエッチングがとまっている場合には、ニッケル専用のエッチング液にてニッケル層を除去することでニッケル層の除去性を確認した。きれいに除去できた場合を「○」、出来なかった場合を「×」とした。

以上の結果、密着性、ニッケル層のバリア性、及び除去性はいずれも良好であった。この結果を、同様に表1に示す

[0041]

[表1]

	ベース箔 (A)		Niめっき層 (B)		Cr $\mu\text{g}/\text{dm}^2$	Cuめっき層 (C)		密着性	バリア性	エッチング性
	種類	μm	μm	μm		μm	実施間隔			
実施例1	電解銅箔	70	0.7	0	10	直後		○	○	○
実施例2	圧延銅箔	12	0.6	0	5	直後		○	○	○
実施例3	電解銅箔	18	1	0	10	直後		○	○	○
実施例4	圧延銅箔	35	3	15	20	直後		○	○	○
実施例5	圧延銅箔	18	1	45	10	直後		○	○	○
比較例1	電解銅箔	18	1	0	10	時間を置いて		×	○	○
比較例2	電解銅箔	35	10	0	7	直後		○	○	×
比較例3	圧延銅箔	70	0.3	0	10	直後		○	×	○

密着性

バリア性

エッチング性

剥離強度が0.5kg/cm以上: ○、未満: ×

薄銅層(A)及びび(C)からエッチングをしたときに、境界が保たれた場合、「○」、境界が不十分な場合を×

薄銅層(A)及びび(C)からエッチングをし、さらにニッケル層をエッチングしたときにニッケル層がエッチングできた場合を「○」、不十分な場合を「×」

[0042] (実施例2)

ベース箔として、 $12\mu\text{m}$ 厚の圧延銅箔(A)を用いた。この圧延銅箔を、図1に示すめっき装置を使用し、上記めっき条件を使用して $0.6\mu\text{m}$ のニッケルめっき(B)を施した。次に、このニッケルめっき層(B)上に、連続して $5\mu\text{m}$ の電気銅めっき層(C)を形成した。

これにより、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造した。他の試験条件は、実施例1と同様である。

[0043] 以上の結果、密着性、ニッケル層のバリア性、及び除去性はいずれも良好であった。この結果を、同様に表1に示す。

[0044] (実施例3)

ベース箔として、 $18\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔(A)を用いた。この電解銅箔を、図1に示すめっき装置を使用し、上記めっき条件を使用して $1\mu\text{m}$ のニッケルめっき(B)を施した。次に、このニッケルめっき層(B)上に、連続して $10\mu\text{m}$ の電気銅めっき層(C)を形成した。

これにより、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造した。他の試験条件は、実施例1と同様である。

[0045] 以上の結果、密着性、ニッケル層のバリア性、及び除去性はいずれも良好であった。この結果を、同様に表1に示す。

[0046] (実施例4)

ベース箔として、 $35\mu\text{m}$ 厚の圧延銅箔(A)を用いた。この圧延銅箔を、図1に示すめっき装置を使用し、上記めっき条件を使用して $3\mu\text{m}$ のニッケルめっき層(B)を施した。次に、このニッケルめっき層(B)上に、連続して $20\mu\text{m}$ の電気銅めっき層(C)を形成した。さらに、上記浸漬条件を用いてクロメート処理をした。

これにより、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造した。他の試験条件は、実施例1と同様である。

[0047] 以上の結果、密着性、ニッケル層のバリア性、及び除去性はいずれも良好であった。この結果を、同様に表1に示す。

[0048] (実施例5)

ベース箔として、 $18\mu\text{m}$ 厚の圧延銅箔(A)を用いた。この圧延銅箔を、図1に示すめっき装置を使用し、上記めっき条件を使用して $1\mu\text{m}$ のニッケルめっき(B)を施した。次に、このニッケルめっき層(B)上に、連続して $10\mu\text{m}$ の電気銅めっき層(C)を形成した。さらに、上記浸漬条件を用いてクロメート処理をした。

これにより、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造した。他の試験条件は、実施例1と同様である。

[0049] 以上の結果、密着性、ニッケル層のバリア性、及び除去性はいずれも良好であった。この結果を、同様に表1に示す。

[0050] (比較例1)

ベース箔として、 $18\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔(A)を用いた。この電解銅箔を、図1に示すめっき装置を使用し、上記めっき条件を使用して $1\mu\text{m}$ のニッケルめっき(B)を施した。次に、一旦めっきを中断し、再度図1に示すような九十九折式のめっき装置を用いて、この層(B)上に $10\mu\text{m}$ の電気銅めっき層を形成した。これにより、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造した。他の試験条件は、実施例1と同様である。

[0051] 以上の結果、ニッケル層のバリア性、及び除去性は良好であったが、強度が 0.5kg/cm 未満でニッケル層と薄銅箔との間で剥離した。この結果を、同様に表1に示す。

一旦めっきを中断し、銅めっきした場合には、ニッケルめっきと銅めっきの間にめっきの中断がより、ニッケル層に酸化膜が形成された可能性が高く、これが、密着性に影響を与えたと考えられる。

[0052] (比較例2)

ベース箔として、 $35\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔(A)を用いた。この電解銅箔を、図1に示すめっき装置を使用し、上記めっき条件を使用して $10\mu\text{m}$ のニッケルめっき(B)を施した。次に、一旦めっきを中断し、再度図1に示すような九十九折式のめっき装置を用いて、この層(B)上に、 $7\mu\text{m}$ の電気

銅めっき層を形成した。これにより、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造した。他の試験条件は、実施例 1 と同様である。

[0053] 以上の結果、密着性、ニッケル層のバリア性は良好であったが、ニッケル層が厚いために、ニッケル除去のエッチングにおいてきれいに除去できなかった。この結果を、同様に表 1 に示す。

[0054] (比較例 3)

ベース箔として、70 μm 厚の圧延銅箔 (A) を用いた。この圧延銅箔を、図 1 に示すめっき装置を使用し、上記めっき条件を使用して 0.3 μm のニッケルめっき (B) を施した。次に、一旦めっきを中断し、再度図 1 に示すような九十九折式のめっき装置を用いて、この層 (B) 上に、10 μm の電気銅めっき層を形成した。これにより、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔を製造した。他の試験条件は、実施例 1 と同様である。

[0055] 以上の結果、密着性は良好であったが、ニッケル層が薄いために、銅箔の除去の際に、ニッケルも除去され、銅層 (C) までエッチングされてしまった。この結果を、同様に表 1 に示す。

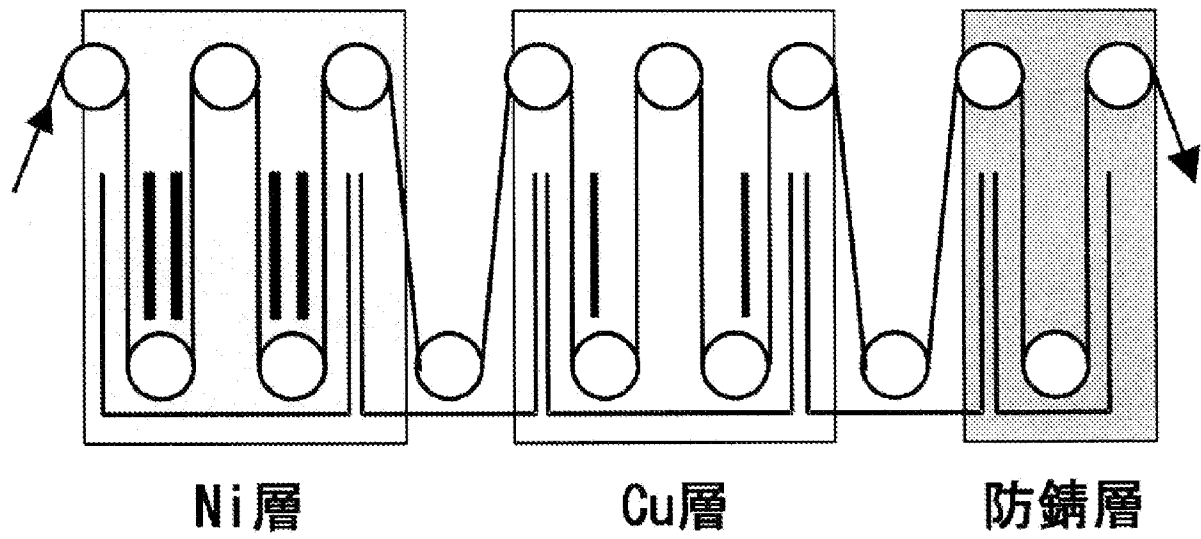
産業上の利用可能性

[0056] 本発明は、銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔の製造に際し、ニッケルと銅との接合強度を向上させることのでき、エッチングにより電子回路の形成に適した複合銅箔とその製造方法を得ることができるという著しい効果を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 厚さが10～150 μm の圧延銅箔又は電解銅箔（A）、該箔（A）の両面又は片面に形成された厚さ0.5～3 μm のニッケル層（B）、該ニッケル層（B）の上に形成された厚さ1～12 μm の銅層（C）を備え、前記ニッケル層（B）と銅層（C）の間に酸化物層が介在しないことを特徴とする銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔。
- [請求項2] 厚さが10～150 μm の圧延銅箔又は電解銅箔（A）、該箔（A）の両面又は片面に形成された厚さ0.5～3 μm のニッケル層（B）、該ニッケル層（B）の上に形成された厚さ1～12 μm の銅層（C）を備える複合銅箔であって、剥離強度が、0.5 kg/cm以上であることを特徴とする銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔。
- [請求項3] 厚さが10～150 μm の圧延銅箔又は電解銅箔（A）、該箔（A）の両面又は片面に形成された厚さ0.5～3 μm のニッケル層（B）、該ニッケル層（B）の上に形成された厚さ1～12 μm の銅層（C）を備える複合銅箔であって、剥離強度が、0.5 kg/cm以上であることを特徴とする請求項1記載の銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔。
- [請求項4] 厚さが10～150 μm の圧延銅箔又は電解銅箔（A）の両面又は片面に、厚さ0.5～3 μm のニッケル層（B）を電気めっきにより形成し、該ニッケル層（B）のめっき直後に、連続して厚さ1～12 μm の銅層（C）を電気めっきにより形成することを特徴とする銅／ニッケル／銅からなる複合銅箔の製造方法。
- [請求項5] 前記銅層（C）の上に、Cr含有量が10～50 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である防錆層を形成することを特徴とする請求項4記載の複合銅箔の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D7/06(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D1/04(2006.01)i, C25D5/12(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)

C25D7/00, C25D5/00, C25D1/00, H05K1/09, B32B15/01, C23C28/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-260250 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims; paragraphs [0048], [0055], [0065], [0070] to [0072], [0077], [0081], [0128]; fig. 12 (Family: none)	1-5
A	JP 8-181432 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 July 1996 (12.07.1996), claims; paragraph [0014] (Family: none)	1-5

☒ 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
26 April, 2012 (26.04.12)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053104

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 2006-207032 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims & JP 2004-169181 A & JP 2010-100942 A & US 2004/0121178 A1 & EP 1420621 A1 & KR 10-2004-0038761 A & CN 1498749 A	1-5

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, B32B15/01(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D1/04(2006.01)i,
C25D5/12(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. C25D7/00, C25D5/00, C25D1/00, H05K1/09, B32B15/01, C23C28/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-260250 A (三井金属鉱業株式会社) 2005. 09. 22, 特許請求の範囲、【0048】、【0055】、【0065】、 【0070】-【0072】、【0077】、【0081】、【0128】、 【図12】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 8-181432 A (日立化成工業株式会社) 1996. 07. 12, 特許請求の範囲、【0014】 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

2 6 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

5 0 7 8

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 2006-207032 A (古河サーキットフオイル株式会社) 2006. 08. 10, 特許請求の範囲 & JP 2004-169181 A & JP 2010-100942 A & US 2004/0121178 A1 & EP 1420621 A1 & KR 10-2004-0038761 A & CN 1498749 A	1-5