

(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
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014647 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/06 (2006.01) *B32B 15/20* (2006.01)
B32B 15/082 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026505
- (22) 国際出願日: 2021年7月14日(14.07.2021)
- (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 2020-121982 2020年7月16日(16.07.2020) 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11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中島 大輔 (NAKAJIMA Daisuke);
〒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). 川口 彰太 (KAWAGUCHI Shota); 〒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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) Title: MANUFACTURING METHODS FOR COPPER-CLAD LAMINATE AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 銅張積層板及びプリント配線板の製造方法

(57) Abstract: Provided is a manufacturing method for a copper-clad laminate in which a copper foil and a resin are bonded with high heat-resistant adhesive strength while using a fluororesin, which is a thermoplastic resin having a low dielectric constant. This manufacturing method comprises: a step for preparing a surface-treated copper foil, which includes a copper foil and a zinc-containing layer provided on at least one surface of the copper foil; and a step for obtaining a copper-clad laminate by attaching a sheet-like fluororesin to the zinc-containing layer side of the surface-treated copper foil. The zinc-containing layer is composed of Zn and a transition element M having a melting point of at least 1,200 °C. When the boundary surface between the copper foil and the zinc-containing layer is subjected to elemental analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the content of Zn is at most 10 wt%, and the Zn/M weight ratio, which is the ratio of the content of Zn to the content of the transition element M, is 0.2-0.6.

(57) 要約: 低誘電率の熱可塑性樹脂であるフッ素樹脂を用いながらも、銅箔と樹脂とが高い耐熱密着力で接合された銅張積層板の製造方法が提供される。この製造方法は、銅箔と、該銅箔の少なくとも一方の面に設けられる亜鉛含有層とを備えた、表面処理銅箔を用意する工程と、表面処理銅箔の亜鉛含有層側にシート状のフッ素樹脂を貼り付けて銅張積層板を得る工程とを含む。亜鉛含有層は、Znと融点1200℃以上の遷移元素Mとで構成される。銅箔と亜鉛含有層との界面をX線光電子分光法(XPS)により元素分析した場合に、Znの含有量が10重量%以下であり、かつ、遷移元素Mの含有量に対するZnの含有比率であるZn/Mの重量比が0.2以上0.6以下である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：銅張積層板及びプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、銅張積層板及びプリント配線板の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年の携帯用電子機器等の高機能化に伴い、大量の情報の高速処理をすべく信号の高周波化が進んでおり、基地局アンテナ等の高周波用途に適したプリント配線板が求められている。このような高周波用プリント配線板には、高周波信号を品質低下させずに伝送可能とするために、伝送損失の低減が望まれる。プリント配線板は配線パターンに加工された銅箔と絶縁樹脂基材とを備えたものであるが、伝送損失は、銅箔に起因する導体損失と、絶縁樹脂基材に起因する誘電体損失とから主としてなる。したがって、絶縁樹脂基材に起因する誘電体損失を低減すべく、低誘電率の熱可塑性樹脂を用いることができれば好都合である。しかしながら、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂に代表されるような低誘電率の熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂とは異なり、化学的な活性が低く、それ故銅箔との密着力が低い。そこで、銅箔と熱可塑性樹脂との密着性を向上する技術が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献１（国際公開第２０１７／１５００４３号）には、酸化処理及び還元処理により形成した微細凹凸を備えた銅箔を用いることにより、フッ素樹脂との密着性を確保することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：国際公開第２０１７／１５００４３号

発明の概要

[0005] しかしながら、特許文献１に開示される銅箔とフッ素樹脂基材とを貼り合

わせた銅張積層板においては、高温下での銅箔／基材間の密着力の低下が依然として大きく、耐熱密着性の更なる向上が求められる。とりわけ、フッ素樹脂を用いたプリント配線板は高温等の過酷な環境下に曝されることがあり、このような過酷な環境下に曝された後においても、銅箔と樹脂基材との高い密着性が望まれる。実際、P T F E等のフッ素樹脂を用いたプリント配線板は航空、宇宙用等で用いられることがあり、かかる観点からも高温下での密着性のより一層の改善が望まれる。すなわち、銅箔とフッ素樹脂基材との間において、密着性と耐熱性を両立することが求められている。

[0006] 本発明者らは、今般、所定の界面組成の亜鉛含有層を備えた表面処理銅箔をフッ素樹脂に貼り付けることで、高い密着性のみならず、その密着性が高温下でも劣化しにくい優れた耐熱性をも備えた、すなわち銅箔とフッ素樹脂とが高い耐熱密着力で接合された銅張積層板を製造できるとの知見を得た。

[0007] したがって、本発明の目的は、低誘電率の熱可塑性樹脂であるフッ素樹脂を用いながらも、銅箔と樹脂とが高い耐熱密着力で接合された銅張積層板を製造することにある。

[0008] 本発明の一態様によれば、銅張積層板の製造方法であって、
銅箔と、該銅箔の少なくとも一方の面に設けられる亜鉛含有層とを備えた、表面処理銅箔を用意する工程と、
前記表面処理銅箔の前記亜鉛含有層側にシート状のフッ素樹脂を貼り付けて銅張積層板を得る工程と、
を含み、

前記亜鉛含有層が、Z nと融点1 2 0 0℃以上の遷移元素Mとで構成され、

前記銅箔と前記亜鉛含有層との界面をX線光電子分光法（X P S）により元素分析した場合に、Z nの含有量が1 0重量%以下であり、かつ、前記遷移元素Mの含有量に対するZ nの含有比率であるZ n／Mの重量比が0．2以上0．6以下である、銅張積層板の製造方法が提供される。

[0009] 本発明の別の態様によれば、

前記方法により前記銅張積層板を製造する工程と、
前記銅張積層板に回路形成を施してプリント配線板とする工程と、
を含む、プリント配線板の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 銅張積層板の製造方法

本発明は、銅張積層板の製造方法に関する。本発明の方法は、（１）銅箔と、銅箔の少なくとも一方の面に設けられる亜鉛含有層とを備えた、表面処理銅箔を用意する工程と、（２）表面処理銅箔の亜鉛含有層側にシート状のフッ素樹脂を貼り付けて銅張積層板を得る工程とを含む。亜鉛含有層は、Znと融点1200℃以上の遷移元素Mとで構成される。そして、銅箔と亜鉛含有層との界面をX線光電子分光法（XPS）により元素分析した場合に、Znの含有量が10重量%以下であり、かつ、遷移元素Mの含有量に対するZnの含有比率であるZn/Mの重量比が0.2以上0.6以下である。このように、所定の界面組成の亜鉛含有層を備えた表面処理銅箔をフッ素樹脂に貼り付けることで、高い密着性のみならず、その密着性が高温下でも劣化しにくい優れた耐熱性をも備えた、すなわち銅箔とフッ素樹脂とが高い耐熱密着力で接合された銅張積層板を製造することができる。

[0011] すなわち、前述のとおり、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂に代表されるような低誘電率の熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂とは異なり、化学的な活性が低く、それ故本来的には銅箔との密着力が低いものである。かかる問題に対処した特許文献1に開示の銅張積層板においても、高温下での銅箔／基材間の密着力の低下が依然として大きい。この点、本発明の方法によれば、亜鉛含有層を備えた表面処理銅箔として、上記範囲内のZn含有量及びZn/M比の界面を有するものを選択的に採用してフッ素樹脂に貼り付けることで、銅箔とフッ素樹脂との間で、高い密着性のみならず、その密着性が高温下でも劣化しにくい優れた耐熱性をも備えた銅張積層板を製造することができる。

[0012] （１）表面処理銅箔の用意

本発明の方法に用いる表面処理銅箔は、銅箔と、銅箔の少なくとも一方の面に設けられる亜鉛含有層とを備えたものである。銅箔は、少なくとも一方の表面に粗化粒子を備えた粗化处理銅箔であるのが好ましく、銅箔の亜鉛含有層側の表面が粗化处理面であるのがより好ましい。公知の粗化处理銅箔が使用可能である。銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下である。

[0013] 亜鉛含有層は、Znと融点 1200°C 以上の遷移元素Mとで構成されていればその形態は特に限定されないが、好ましくはZnとMの合金、すなわち亜鉛合金である。融点 1200°C 以上の遷移元素Mの好ましい例としては、Co、Fe、Ni、Mo、W、及びそれらの組合せが挙げられ、より好ましくはCo、Ni、Mo及びそれらの組合せが挙げられ、さらに好ましくはNi及び／又はMo、特に好ましくはNiである。したがって、亜鉛含有層は、Zn-Co合金、Zn-Fe合金、Zn-Ni合金、Zn-Mo合金、Zn-W合金、Zn-Ni-Mo合金、又はそれらの組合せで構成されるのが好ましく、より好ましくはZn-Co合金、Zn-Ni合金、Zn-Mo合金、Zn-Ni-Mo合金、さらに好ましくはZn-Ni合金、Zn-Mo合金、Zn-Ni-Mo合金、特に好ましくはZn-Ni合金で構成される。

[0014] 前述のように、銅箔と亜鉛含有層との界面をXPSにより元素分析した場合に、Znの含有量は10重量%以下であり、好ましくは1.0重量%以上10.0重量%以下、より好ましくは2.0重量%以上8.0重量%以下、さらに好ましくは2.1重量%以上7.5重量%以下、特に好ましくは2.1重量%以上7.0重量%以下である。上記範囲内のZn含有量は、銅箔／基材間の密着性（特に常態剥離強度）の向上に特に寄与する。また、銅箔と亜鉛含有層との界面をXPSにより元素分析した場合に、遷移元素Mの含有量に対するZnの含有比率であるZn／Mの重量比は0.2以上0.6以下、好ましくは0.22以上0.58以下、より好ましくは0.25以上0.55以下である。上記範囲内のZn／M重量比は、耐熱性（特に銅箔／基材

間の密着性が高温下で劣化しにくい性質)の向上に特に寄与する。

[0015] 本発明において、Zn含有量及びZn/M重量比は、銅箔と亜鉛含有層との界面で決定されるが、この界面は銅箔直上の亜鉛含有層の部分を指している。この部分は、表面酸化等の影響を受けにくく、密着力及び耐熱性の付与に重要な領域と考えられる。銅箔と亜鉛含有層との界面の位置(深さ)は、亜鉛含有層から銅箔に向かって深さ方向に実施されるXPSによる元素分析において、測定深さ(横軸)とCu量(縦軸)のなす曲線における変曲点として定義される。具体的には、以下のi)からv)のステップにより決定される。

i) 亜鉛含有層の銅箔と反対側の表面を測定深さ $D_1 = 0 \text{ nm}$ として、そこから銅箔に向かってスパッタリングで深さ方向に掘り下げながらXPSによる元素分析を行う。XPSによる測定開始と同時に測定深さ $D_1 = 0 \text{ nm}$ 地点にて元素分析を行い、これ以降は測定開始から所定スパッタ時間(例えば20秒)毎に測定深さ D_n (n は測定点を表す)地点において元素分析を行っていく。例えば、測定開始から20秒後の測定点が D_2 、40秒後の測定点が D_3 、というように等しい時間間隔で測定する。XPSの測定条件の好ましい一例を以下に示す(より具体的な測定条件については後述の実施例に示すものとする)。

(測定条件)

- イオン銃設定: Arガス、1 kV 2 mm×2 mm
- スパッタレート: 3.43 nm/min

ii) 上記i)に従い、測定点 n におけるCuの含有量 C_n (重量%)を測定する。

iii) 測定深さ D_n を横軸、Cuの含有量 C_n を縦軸としてグラフを作成し、得られる曲線に対して、測定点 n における接線の傾き $S_n = (C_{n+1} - C_n) / (D_{n+1} - D_n)$ を算出する。

iv) 得られた接線の傾き S_n から、接線の傾きの変化率 $\Delta S_n = S_{n+1} - S_n$ を算出する。

v) 得られた接線の傾きの変化率 ΔS_n から曲率 $c_n = \Delta S_n / (D_{n+1} - D_n)$ を算出する。

v i) 曲率 $c_n = 0$ となる測定点を Cu 変曲点として特定し、この Cu 変曲点がある測定深さ D_n の地点を銅箔と亜鉛含有層との界面と決定する。なお、Cu 変曲点は、曲率 c_n のプラス／マイナス変動による偶発的な曲率 $c_n = 0$ を避けるべく、安定的に曲率 c_n が 0 に向かって収束し始める領域における曲率 $c_n = 0$ の測定点を採用するものとする。このような手法を採用することで銅箔と亜鉛含有層との界面を一義的に特定することができる。

[0016] 表面処理銅箔は、亜鉛含有層側の面にクロメート層及び／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、より好ましくはクロメート層及びシランカップリング剤層の両方を備える。クロメート層及び／又はシランカップリング剤層をさらに備えることで、防錆性、耐湿性及び耐薬品性が向上することに加え、亜鉛含有層との組合せによりフッ素樹脂基材との密着性も向上させることができる。

[0017] (2) フッ素樹脂の貼り付け

表面処理銅箔の亜鉛含有層側に、シート状のフッ素樹脂を貼り付けて銅張積層板を得る。このフッ素樹脂の表面処理銅箔への貼り付けは公知の銅張積層板の製造手順に従って行えばよく、特に限定されない。また、内層基板にフッ素樹脂を介して銅箔を貼り付ける手法も採用可能であり、この場合はいわゆるビルドアップ法等の公知の手法に従い行えばよい。いずれにしても、本発明の方法によれば、亜鉛含有層を備えた表面処理銅箔として、上記範囲内の Zn 含有量及び Zn/M 比の界面を有するものを選択的に採用してフッ素樹脂に貼り付ける。こうすることで、銅箔とフッ素樹脂との間で、高い密着性のみならず、その密着性が高温下でも劣化しにくい優れた耐熱性をも備えた銅張積層板を製造することができる。フッ素樹脂の表面処理銅箔への貼り付けは、加熱しながらプレスすることにより行うのが好ましい。プレス時の温度は使用するフッ素樹脂の特性に応じて適宜決定すればよく特に限定されないが、好ましくは 150～500℃であり、より好ましくは 180～4

00℃である。プレス圧力も特に限定されないが、好ましくは1～10MPaであり、より好ましくは2～5MPaである。

[0018] シート状のフッ素樹脂は、カットされたシート片であってもよいし、ロールから引き出された長尺シートであってもよく、その形態は特に限定されない。フッ素樹脂の好ましい例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。

[0019] 表面処理銅箔はシート状のフッ素樹脂の片面に設けられてもよいし、両面に設けられてもよい。シート状のフッ素樹脂は、フッ素樹脂を含んでいればよく、他の材料をさらに含んでいてもよい。したがって、シート状のフッ素樹脂はプリプレグであってもよい。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。また、フッ素樹脂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をさらに含んでいてもよい。シート状のフッ素樹脂の厚さは特に限定されないが、1～1000μmが好ましく、より好ましくは2～400μmであり、さらに好ましくは3～200μmである。フッ素樹脂層は複数の層で構成されてよい。

[0020] 表面処理銅箔の製造方法

本発明による表面処理銅箔は、銅箔に亜鉛含有層を形成できるかぎり、あらゆる方法によって製造されたものであってよいが、亜鉛合金めっきを経て製造されるのが好ましい。以下、本発明による表面処理銅箔の好ましい製造方法の一例を説明する。この好ましい製造方法は、銅箔を用意する工程と、上記表面に対して亜鉛合金めっきを行う工程とを含んでなる。

[0021] (1) 銅箔の準備

表面処理銅箔の製造に使用する銅箔としては電解銅箔及び圧延銅箔の双方の使用が可能であり、より好ましくは電解銅箔である。また、銅箔は、粗化

処理が施されるのが好ましく、例えば、硫酸及び硫酸銅を含む水溶液を用いた電気めっきにより、銅箔表面に粗化粒子が付着された粗化処理面を形成することができる。粗化処理面は、ISO 25178に準拠して測定される最大高さS_zが3.0 μm以上15.0 μm以下であるのが好ましく、より好ましくは4.0 μm以上12.0 μm以下である。銅箔がキャリア付銅箔の形態で準備される場合には、銅箔は、無電解銅めっき法及び電解銅めっき法等の湿式成膜法、スパッタリング及び化学蒸着等の乾式成膜法、又はそれらの組合せにより形成したものであってもよい。

[0022] (2) 亜鉛合金めっきによる亜鉛含有層の形成

上記銅箔の表面（例えば粗化処理面）に亜鉛合金めっきを施すことにより亜鉛含有層を形成するのが好ましい。亜鉛合金めっきの例としては、Zn-Co合金めっき、Zn-Fe合金めっき、Zn-Ni合金めっき、Zn-Mo合金めっき、Zn-W合金めっき、Zn-Ni-Mo合金めっき、及びそれらの組合せが挙げられる。亜鉛合金めっきは、所望の亜鉛合金組成が得られるようにめっき液を調製して、公知の電気めっき手法により行えばよい。例えば、Zn-Ni合金めっきを行う場合、酸化亜鉛、硫酸ニッケル及びニリン酸カリウムを含む水溶液を用いて電気めっきを行うのが好ましい。

[0023] (3) クロメート処理

亜鉛含有層が形成された銅箔にクロメート処理を行い、クロメート層を形成するのが好ましい。クロメート処理は、クロム酸濃度0.5～8 g/L、pH 1～13のクロメート処理液を用いて、電流密度0.1～10 A/dm²にて電解を行うのが好ましく、この電解は1～30秒間行われるのが好ましい。

[0024] (4) シランカップリング剤処理

上記銅箔にシランカップリング剤処理を施し、シランカップリング剤層を形成するのが好ましい。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、(i) 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、(i i) 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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、(i i i) 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、(i v) 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、(v) 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、(v i) 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、(v i i) 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。なお、クロメート層とシランカップリング剤層の両方を亜鉛含有層の表面に形成する場合は、それらの形成順序は特に限定されない。

[0025] プリント配線板の製造方法

本発明の銅張積層板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、上記銅張積層板を製造する工程と、銅張積層板に回路形成を施してプリント配線板とする工程とを含む、プリント配線板の製造方法が提供される。プリント配線板に関する具体例としては、本発明の銅張積層板に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。多層プリント配線板は、内層基板に熱可塑性樹脂（例えばフッ素樹脂）を介して銅箔を貼り付けた多層銅張積層板に回路形成したものであってもよく、さらにビルドアップ層を形成したものであってもよい。また、回路形成方法は、サブトラクティブ法であってもよいし、モディファイド・セミアディティブ（MSAP法）であってもよい。本発明の銅張積層板を用いて作製されるプリント配線板は、信号周波数10GHz以上の高周波帯域で用いられる自動車用アンテナ、携帯電話基地局アンテナ、高性能サーバー、衝突防止用レーダー等の用途

で用いられる高周波基板として好適に用いられる。

実施例

[0026] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0027] 例 1 ～ 7

(1) 表面処理銅箔の準備

公知の手法に基づき銅箔表面に亜鉛含有層を備えた各種の表面処理銅箔を用意した。この表面処理銅箔は電解銅箔（厚さ $35\ \mu\text{m}$ ）の電極面に、粗化处理、 $\text{Zn}-\text{Ni}$ 合金めっき（例 1 ～ 5）又は $\text{Zn}-\text{Ni}-\text{Mo}$ 合金めっき（例 6 及び 7）、クロメート処理、及びシランカップリング処理を公知の手法により順次施したものである。各表面処理銅箔について、亜鉛含有層から銅箔に向かってスパッタリングで深さ方向に掘り下げながら XPS により元素分析を行った。この元素分析は、走査型デュアル X 線光電子分光分析装置（XPS）（ULVAC-PHI 社製、PHI Quantesc）を使用して、以下の測定条件で行った。

（測定条件）

- 出力： $200\ \mu\text{m}\phi$ 、 50W
- X線種：単色化 Al $K\alpha$ 線
- イオン銃設定：Ar ガス、 1kV （例 1 ～ 5）又は 2kV （例 6 及び 7）、 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$
- スパッタレート（ SiO_2 換算）： $3.43\text{nm}/\text{min}$ （例 1 ～ 5）又は $12.3\text{nm}/\text{min}$ （例 6 及び 7）
- 測定元素及び軌道：C $1s$ 、O $1s$ 、Si $2p$ 、Cr $3p$ 、Ni $2p3$ 、Cu $2p3$ 、Zn $2p3$ 、Mo $3d$ （例 6 及び 7 のみ）
- 測定面：亜鉛含有層から界面に向かって測定

[0028] 得られた元素分析結果に基づいて、前述した定義及び手順に従い Cu 変曲点を特定することにより、銅箔と亜鉛含有層との界面の位置（深さ）を決定した。銅箔には粗化处理が施されているが、界面の位置の特定にあたり、粗化处理層（粗化粒子）も銅箔に含まれるものとみなした。そして、当該界面

における、測定元素の総重量に占めるZn元素の含有割合をZn含有量（重量％）として、測定元素の総重量に占める遷移元素M（ここではNi及びMoを意味する）の含有割合をM含有量（重量％）として、それぞれ算出した。また、得られたZn含有量及びM含有量を用いてZn／M重量比を算出した。結果は表1に示されるとおりであった。

[0029] （２）銅張積層板の作製

フッ素樹脂基材として、PTFE基材（RO3003 Bondply、ROGERS Corporation製、厚さ125 μ m、1ply）を用意した。このPTFE基材に、上記表面処理銅箔をその亜鉛含有層側の面が当該基材と当接するように積層し、真空プレス機を使用して、プレス圧2.4MPa、温度370℃、プレス時間30分の条件でプレスして銅張積層板を作製した。

[0030] （３）銅張積層板の評価

作製された銅張積層板について、以下に示される各種評価を行った。

[0031] ＜フッ素樹脂（PTFE）に対する常態剥離強度＞

銅張積層板に、塩化第二銅エッチング液を用いたサブトラクティブ法により0.4mm幅の直線回路を形成して、剥離強度測定用直線回路を備えた試験基板を得た。この直線回路を、JIS C 5016-1994のA法（90°剥離）に準拠してPTFE基材から引き剥がして、常態剥離強度（kgf／cm）を測定した。この測定は、卓上型精密万能試験機（AGS-50NX、島津製作所製）を用いて行った。結果は表1に示されるとおりであった。

[0032] ＜フッ素樹脂（PTFE）に対する耐熱剥離強度＞

0.4mm幅の剥離強度測定用直線回路を備えた試験基板をオーブンに入れて150℃で4時間加熱し、288℃の半田浴に10秒間浮かべたこと以外は、上述したPTFEに対する常態剥離強度と同様の手順により、PTFEに対する耐熱剥離強度（kgf／cm）を測定した。結果は表1に示されるとおりであった。

[0033] <耐熱劣化率>

常態剥離強度に対する耐熱剥離強度の低下率（％）を算出して耐熱劣化率とした。結果は表 1 に示されるとおりであった。

[0034] [表1]

表 1

	銅箔と亜鉛含有層との界面における 元素分析					銅張積層板の特性		
	Cu 変曲点 (nm)	Zn 含有量 (重量%)	Ni 含有量 (重量%)	Mo 含有量 (重量%)	Zn/M 重量比 (M= Ni+Mo)	常態剥離 強度 (kgf/cm)	耐熱剥離 強度 (kgf/cm)	耐熱 劣化率 (%)
例 1	18.9	5.4	10.2	-	0.53	1.57	1.62	-3.2
例 2	18.9	2.2	8.5	-	0.26	1.53	1.52	0.4
例 3*	18.9	2.2	3.3	-	0.67	1.57	1.32	16.1
例 4*	18.9	10.6	2.8	-	3.79	1.08	0.92	14.9
例 5*	18.9	0.4	3.0	-	0.14	1.36	0.92	32.1
例 6	30.7	1.1	3.0	0.4	0.32	1.67	1.65	1.2
例 7	30.7	1.8	5.3	0.7	0.29	1.59	1.61	-1.3

*は比較例を示す。

[0035] 表 1 に示される結果から、銅箔と亜鉛含有層との界面において、Zn 含有量が 10 重量％以下、かつ、Zn/M（ここでは Zn / (Ni + Mo)）の重量比が 0.2 以上 0.6 以下であるとの本発明の条件を満たす例 1、2、6 及び 7 は、この条件を満たさない例 3～5 の比較例と比べて、剥離強度が全般的に高く（すなわち密着性が高く）、かつ、耐熱劣化率が格段に低い（すなわち耐熱性に優れる）ことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 銅張積層板の製造方法であって、
銅箔と、該銅箔の少なくとも一方の面に設けられる亜鉛含有層とを備えた、表面処理銅箔を用意する工程と、
前記表面処理銅箔の前記亜鉛含有層側にシート状のフッ素樹脂を貼り付けて銅張積層板を得る工程と、
を含み、
前記亜鉛含有層が、Znと融点1200℃以上の遷移元素Mとで構成され、
前記銅箔と前記亜鉛含有層との界面をX線光電子分光法（XPS）により元素分析した場合に、Znの含有量が10重量%以下であり、かつ、前記遷移元素Mの含有量に対するZnの含有比率であるZn/Mの重量比が0.2以上0.6以下である、銅張積層板の製造方法。
- [請求項2] 前記遷移元素Mが、Co、Fe、Ni、Mo及びWからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の銅張積層板の製造方法。
- [請求項3] 前記遷移元素Mが、Ni及び／又はMoである、請求項1又は2に記載の銅張積層板の製造方法。
- [請求項4] 前記界面における前記Zn含有量が1.0重量%以上10.0重量%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の銅張積層板の製造方法。
- [請求項5] 前記界面における前記Zn含有量が2.0重量%以上8.0重量%以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の銅張積層板の製造方法。
- [請求項6] 前記界面における前記Zn/Mの重量比が0.25以上0.55以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の銅張積層板の製造方法。
- [請求項7] 前記フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロ

エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及びテトラフルオロエチレンーエチレン共重合体からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１～６のいずれか一項に記載の銅張積層板の製造方法。

[請求項８] 前記銅箔の前記亜鉛含有層側の表面が粗化処理面である、請求項１～７のいずれか一項に記載の銅張積層板の製造方法。

[請求項９] 請求項１～８のいずれか一項に記載の方法により前記銅張積層板を製造する工程と、

前記銅張積層板に回路形成を施してプリント配線板とする工程と、を含む、プリント配線板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25D 7/06**(2006.01)i; **B32B 15/082**(2006.01)i; **B32B 15/20**(2006.01)i; **H05K 3/38**(2006.01)i

FI: C25D7/06 A; B32B15/082 B; B32B15/20; H05K3/38 B

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; B32B15/082; B32B15/20; H05K3/38

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 2019/208525 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 31 October 2019 (2019-10-31) claims	1-9
A	WO 2019/188087 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0040], [0045]	1-9
A	JP 2019-163541 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 26 September 2019 (2019-09-26) paragraphs [0036]-[0038]	1-9
A	JP 2018-90903 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 14 June 2018 (2018-06-14) claims	1-9
A	JP 2017-130658 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 27 July 2017 (2017-07-27) paragraph [0054]	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

27 September 2021

Date of mailing of the international search report

12 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026505

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/208525	A1	31 October 2019	(Family: none)	
WO	2019/188087	A1	03 October 2019	US 2021/0029823 A1 paragraphs [0063], [0078]	
JP	2019-163541	A	26 September 2019	US 2016/0183380 A1 paragraphs [0293]-[0296] EP 3026145 A1 KR 10-2016-0034992 A CN 109951964 A	
JP	2018-90903	A	14 June 2018	US 2018/0160529 A1 p. 22, left column, line 35 to p. 23, right column, last line CN 108156753 A KR 10-2018-0064311 A	
JP	2017-130658	A	27 July 2017	US 2017/0208686 A1 paragraph [0084] CN 106982507 A KR 10-2017-0085992 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25D 7/06(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; B32B 15/20(2006.01)i; H05K 3/38(2006.01)i FI: C25D7/06 A; B32B15/082 B; B32B15/20; H05K3/38 B														
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）） C25D7/06; B32B15/082; B32B15/20; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021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 2019/208525 A1（J X金属株式会社）31.10.2019（2019-10-31） 請求の範囲	1-9												
A	WO 2019/188087 A1（三井金属鉱業株式会社）03.10.2019（2019-10-03） [0040]，[0045]	1-9												
A	JP 2019-163541 A（J X金属株式会社）26.09.2019（2019-09-26） [0036] - [0038]	1-9												
A	JP 2018-90903 A（J X金属株式会社）14.06.2018（2018-06-14） [特許請求の範囲]	1-9												
A	JP 2017-130658 A（J X金属株式会社）27.07.2017（2017-07-27） [0054]	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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 27.09.2021	国際調査報告の発送日 12.10.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 馳平 憲一 4E 3232 電話番号 03-3581-1101 内線 3425													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026505

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/208525	A1	31.10.2019	(ファミリーなし)	
WO	2019/188087	A1	03.10.2019	US 2021/0029823	A1
				[0063] , [0078]	
JP	2019-163541	A	26.09.2019	US 2016/0183380	A1
				[0293] - [0296]	
				EP 3026145	A1
				KR 10-2016-0034992	A
				CN 109951964	A
JP	2018-90903	A	14.06.2018	US 2018/0160529	A1
				22頁左欄35行目-23頁右欄最 終行	
				CN 108156753	A
				KR 10-2018-0064311	A
JP	2017-130658	A	27.07.2017	US 2017/0208686	A1
				[0084]	
				CN 106982507	A
				KR 10-2017-0085992	A