(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
2023年9月28日(28.09.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/182178 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 7/06 (2006.01) *C25D 5/16* (2006.01)
C25D 1/04 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/010440

(22) 国際出願日： 2023年3月16日(16.03.2023)

(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 2022-048443 2022年3月24日(24.03.2022) JP
特願 2022-048444 2022年3月24日(24.03.2022) JP
特願 2022-048445 2022年3月24日(24.03.2022) JP
特願 2023-017149 2023年2月7日(07.02.2023) 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). 栗原 中川 美穂(**KURIHARA NAKAGAWA Miho**); 〒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). 田坂 知里(**TASAKA Chisato**); 〒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). 今 瑛恵(**KON Akie**); 〒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ＩＩ 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:** ROUGHENED COPPER FOIL, COPPER FOIL EQUIPPED WITH CARRIER, COPPER-CLAD LAMINATE, AND PRINTED WIRING BOARD

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

(57) **Abstract:** Provided is a roughened copper foil capable of achieving both high adhesiveness to a thermoplastic resin and exceptional high-frequency characteristics. The roughened copper foil has a roughened surface on at least one side thereof. The roughened surface has a skewness Ssk greater than 0.35 and a summit density Sds ranging from 1.57 μm^{-2} to 2.64 μm^{-2} inclusive. Ssk is a value measured with a cutoff wavelength of 1.0 μm by an L filter and without cutoff by an S filter in accordance with JIS B0681-2:2018. Sds is a value measured without cutoff by the S filter or the L filter in accordance with EUR15178N.

(57) 要約：熱可塑性樹脂との高い密着性と優れた高周波特性とを両立可能な粗化処理銅箔が提供される。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。粗化処理面は、スキューネスＳｓｋが０．３５より大きく、かつ、山頂密度Ｓｄｓが１．５７μm^{-2}以上２．６４μm^{-2}以下である。Ｓｓｋは、ＪＩＳ Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠してＳフィルターによるカットオフを行わず、Ｌフィルターによるカットオフ波長１．０μｍの条件で測定される値である。Ｓｄｓは、ＥＵＲ１５１７８Ｎに準拠して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ない条件で測定される値である。

WO 2023/182178 A1

［続葉有］

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 ：

粗化処理銅箔、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、粗化処理銅箔、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、５Ｇ、ミリ波、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、フッ素樹脂や液晶ポリマー（ＬＣＰ）に代表される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。

[0003] 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。例えば、特許文献１（国際公開第２０１６／１７４９９８号）には、０．６μｍ以上１．７μｍ以下の十点平均粗さＲｚｊｉｓを有し、かつ、粗化粒子の高さの頻度分布における半値幅が０．９μｍ以下である粗化処理面を備えた銅箔が開示されている。かかる銅箔によれば、液晶ポリマーフィルムのような化学密着が期待できない絶縁樹脂基材に対しても高い剥離強度を呈することが可能とされている。

[0004] 一方、導体損失は、高周波になるほど顕著に現れる銅箔の表皮効果によって増大しうる。したがって、高周波用途における伝送損失を抑制するには、

銅箔の表皮効果を低減すべく粗化粒子の微細化が求められる。かかる微細な粗化粒子を有する銅箔として、例えば、特許文献２（国際公開第２０１４／１３３１６４号）には、粒径１０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下の銅粒子（例えば略球状銅粒子）を付着させて粗化した黒色粗化面を備える表面処理銅箔が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１６／１７４９９８号

特許文献2：国際公開第２０１４／１３３１６４号

発明の概要

[0006] 高周波用途の銅箔では、上述したとおり粗化粒子を微細化することが求められるものの、このような銅箔は樹脂（とりわけ熱可塑性樹脂）との密着性が低下しやすい。この点、既存の銅箔は、熱可塑性樹脂との高い密着性と優れた高周波特性との両立という観点で必ずしも十分なものとはいえず、改善の余地がある。

[0007] 本発明者らは、今般、粗化処理銅箔の表面において、スキューネスＳｓｋと、山頂密度Ｓｄｓとをそれぞれ所定の範囲内に制御することにより、熱可塑性樹脂との高い密着性と優れた高周波特性とを両立できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、熱可塑性樹脂との高い密着性と優れた高周波特性とを両立可能な粗化処理銅箔を提供することにある。

[0009] 本発明によれば、以下の態様が提供される。

［態様１］

少なくとも一方の側に粗化処理面を有する粗化処理銅箔であって、

前記粗化処理面は、スキューネスＳｓｋが０．３５より大きく、かつ、山頂密度Ｓｄｓが１．５７μｍ$^{-2}$以上２．６４μｍ$^{-2}$以下であり、

前記Ｓｓｋは、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠してＳフィルターによるカットオフを行わず、Ｌフィルターによるカットオフ波長１．０μ

ｍの条件で測定される値であり、

前記Ｓｄｓは、ＥＵＲ１５１７８Ｎに準拠して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ない条件で測定される値である、粗化処理銅箔。

［態様２］

前記粗化処理面は、複数の粗化粒子を有しており、１μｍ^{2}当たりの前記粗化粒子の体積が０．１１μｍ^{3}以上０．２５μｍ^{3}以下であり、

前記１μｍ^{2}当たりの粗化粒子の体積は、前記粗化処理面に対してＦＩＢ－ＳＥＭを用いて得られる画像を三次元解析することにより算出される値である、態様１に記載の粗化処理銅箔。

［態様３］

前記粗化処理面は、クルトシスＳｋｕが２．７０以上４．９０以下であり、

前記Ｓｋｕは、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して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ない条件で測定される値である、態様１又は２に記載の粗化処理銅箔。

［態様４］

前記粗化処理面は、突出山部とコア部を分離する負荷面積率Ｓｍｒ１が１１．２％以上であり、

前記Ｓｍｒ１は、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠してＳフィルターによるカットオフを行わず、Ｌフィルターによるカットオフ波長１．０μｍの条件で測定される値である、態様１～３のいずれか一つに記載の粗化処理銅箔。

［態様５］

前記粗化処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、態様１～４のいずれか一つに記載の粗化処理銅箔。

［態様６］

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

処理面を外側にして設けられた態様１～５のいずれか一つに記載の粗化処理銅箔とを備えた、キャリア付銅箔。

［態様７］

態様１～５のいずれか一つに記載の粗化処理銅箔を備えた、銅張積層板。

［態様８］

態様１～５のいずれか一つに記載の粗化処理銅箔を備えた、プリント配線板。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して測定されるスキューネスＳｓｋを説明するための図であり、Ｓｓｋ＜０の場合の表面及びその高さ分布を示す図である。

[図1B]ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して測定されるスキューネスＳｓｋを説明するための図であり、Ｓｓｋ＞０の場合の表面及びその高さ分布を示す図である。

[図2A]ＥＵＲ１５１７８Ｎに準拠して測定される山頂密度Ｓｄｓを説明するための図であり、Ｓｄｓ＝５μｍ$^{-2}$の場合の表面及び山頂の一例を示す図である。

[図2B]ＥＵＲ１５１７８Ｎに準拠して測定される山頂密度Ｓｄｓを説明するための図であり、Ｓｄｓ＝１μｍ$^{-2}$の場合の表面及び山頂の一例を示す図である。

[図3]ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して決定される負荷曲線及び負荷面積率を説明するための図である。

[図4]ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して測定される突出山部とコア部を分離する負荷面積率Ｓｍｒ１を説明するための図である。

[図5]例３で取得した二値化後の樹脂レプリカ像である。

[図6]ＦＩＢ－ＳＥＭ観察及び三次元画像解析でのｘ軸、ｙ軸及びｚ軸、並びにスライス面Ｓを粗化処理銅箔との関係において示す図である。

[図7]例９の粗化処理銅箔における、マーキング及び保護膜を形成した後のス

ライス画像である。

[図8]三次元画像解析における、材質の割り当てを説明するための画像である。

[図9]図７の画像を機械学習して生成された初回の推論画像である。

[図10A]粗化処理銅箔の粗化底面と粗化粒子とが連続的であるスライス画像の一例である。

[図10B]粗化処理銅箔の粗化底面と粗化粒子とが不連続的であるスライス画像の一例である。

発明を実施するための形態

[0011] 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。

[0012] 本明細書において「スキューネスＳｓｋ」又は「Ｓｓｋ」とは、ＪＩＳＢ０６８１－２：２０１８に準拠して測定される、高さ分布の対称性を表すパラメータである。この値が０の場合は、高さ分布が上下に対称であることを示し、換言すれば大きさの揃ったコブ（粗化粒子等）が表面に並んでいることを示す。また、図１Ａに示されるように、この値が０より小さい場合は、細かい谷が多い表面であることを示し、換言すれば丸みを帯びた太いコブが表面に並んでいることを示す。一方、図１Ｂに示されるように、この値が０より大きい場合は、細かい山が多い表面であることを示し、換言すれば細長いコブが表面に点在していることを示す。

[0013] 本明細書において「山頂密度Ｓｄｓ」又は「Ｓｄｓ」とは、ＥＵＲ１５１７８Ｎに準拠して測定される、単位面積当たりの山頂数を表すパラメータである。図２Ａ及び２Ｂに示されるように、Ｓｄｓの算出では、８つの近隣点Ｎよりも高い点を山頂Ｓとみなす。この値が大きいほどコブが密に存在することを示す（図２Ａ参照）。一方、この値が小さいほどコブがまばらに存在することを示す（図２Ｂ参照）。

[0014] 本明細書において「面の負荷曲線」（以下、単に「負荷曲線」という）と

は、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して決定される、負荷面積率が０％から１００％となる高さを表した曲線をいう。負荷面積率とは、図３に示されるように、ある高さｃ以上の領域の面積を表すパラメータである。高さｃでの負荷面積率は図３におけるＳｍｒ（ｃ）に相当する。図４に示されるように、負荷面積率が０％から負荷曲線に沿って負荷面積率の差を４０％にして引いた負荷曲線の割線を、負荷面積率０％から移動させていき、割線の傾斜が最も緩くなる位置を面の負荷曲線の中央部分という。この中央部分に対して、縦軸方向の偏差の二乗和が最小になる直線を等価直線という。等価直線の負荷面積率０％から１００％の高さの範囲に含まれる部分をコア部という。コア部より高い部分を突出山部といい、コア部より低い部分は突出谷部という。

[0015] 本明細書において「突出山部とコア部を分離する負荷面積率Ｓｍｒ１」又は「Ｓｍｒ１」とは、図４に示されるように、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して測定される、コア部の上部の高さと面の負荷曲線の交点における負荷面積率（すなわちコア部と突出山部を分ける負荷面積率）を表すパラメータである。

[0016] 本明細書において、「クルトシスＳｋｕ」とは、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して測定される、高さ分布の鋭さを表すパラメータであり、尖り度とも称される。Ｓｋｕ＝３は高さ分布が正規分布であることを意味し、換言すれば大きさの揃ったコブが表面に並んでいることを示す。Ｓｋｕ＞３であると表面に鋭い山や谷が多く、換言すれば表面に立っている微細なコブが多いことを示す。Ｓｋｕ＜３であると表面が平坦であることを意味し、換言すれば丸みを帯びた太いコブが表面に並んでいることを示す。

[0017] Ｓｓｋ、Ｓｄｓ、Ｓｍｒ１及びＳｋｕは、粗化処理面における所定の測定領域（例えば６４．３９７μｍ×６４．４６３μｍ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それぞれ算出することができる。本明細書において、Ｓｓｋ及びＳｍｒ１はＳフィルターによるカットオフを行わず、Ｌフィルターによるカットオフ波長１．０μｍの条

件で測定されるものとする。一方、Ｓｄｓ及びＳｋｕ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ない条件で測定されるものとする。その他、レーザー顕微鏡による表面プロファイルの好ましい測定条件及び解析条件については後述の実施例に示すものとする。

[0018] 本明細書において、「１μｍ^{2}当たりの粗化粒子の体積」とは、粗化処理面に対してＦＩＢ－ＳＥＭを用いて得られる画像を三次元解析することにより算出される値である。この三次元解析は、市販の三次元画像処理ソフトウェア（例えばＯｂｊｅｃｔ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｓｙｓｔｅｍ社製、Ｄｒａｇｏｎｆｌｙ（バージョン２０２２．１．０．１２５９））を用いて、以下の手順により好ましく行うことができる。

（１）ＦＩＢ－ＳＥＭにより取得した粗化処理銅箔のスライス画像を読み込み、位置合わせを行う。

（２）スライス画像のトリミングを実施する。

（３）粗化処理銅箔に由来するＣｕ部分を抽出するための機械学習を行い、セグメンテーションモデルを作成する。

（４）セグメンテーションモデルをスライス画像に適用し、Ｃｕ部分の抽出を行う。

（５）粗化粒子の根元径に基づき、Ｃｕ部分から粗化粒子の抽出を行う。

（６）所定の解析領域（例えば４．５μｍ×４．５μｍ）のトリミングを行い、１μｍ^{2}当たりの粗化粒子の体積を算出する。

[0019] ＦＩＢ－ＳＥＭの好ましい測定条件及び試料作製方法、上述した三次元画像処理ソフトウェアを用いた解析方法の詳細、並びに粗化粒子の根元径の具体的な算出方法については後述の実施例に示すものとする。

[0020] 本明細書において、電解銅箔の「電極面」とは、電解銅箔製造時に陰極と接していた側の面を指す。

[0021] 本明細書において、電解銅箔の「析出面」とは、電解銅箔製造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。

[0022] 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、スキューネスＳｓｋが０．３５より大きい。また、この粗化処理面は山頂密度Ｓｄｓが１．５７μｍ$^{-2}$以上２．６４μｍ$^{-2}$以下である。このように粗化処理銅箔の表面において、スキューネスＳｓｋと、山頂密度Ｓｄｓとをそれぞれ所定の範囲内に制御することにより、熱可塑性樹脂との高い密着性と優れた高周波特性とを両立できる。

[0023] 上述したとおり、高周波用途における伝送損失を抑制するには、銅箔の表皮効果を低減すべく粗化粒子の微細化が求められる。しかしながら、かかる微細な粗化粒子を有する銅箔は樹脂基材とのアンカー効果（すなわち銅箔表面の凹凸を利用した物理的な密着性向上効果）が低減する結果、樹脂との密着性に劣るものとなりやすい。特に、フッ素樹脂や液晶ポリマー（ＬＣＰ）に代表される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。このように、高周波特性という点で有利な低粗度の銅箔は、本来的に樹脂との密着力に劣るものとなりやすい。これに対して、本発明の粗化処理銅箔によれば、熱可塑性樹脂との高い密着性と優れた高周波特性（例えば表皮効果の低減）とを予想外にも両立することができる。

[0024] 樹脂との高い密着性と、優れた高周波特性との両立を可能とするメカニズムは必ずしも定かではないが、例えば、以下のようなものと考えられる。すなわち、粗化処理面のＳｓｋは、その数値が大きいほど細かい山が多い、つまり細長い粗化粒子が点在しているものとなる。したがって、粗化処理面のＳｓｋが０．３５より大きい値であると、粗化粒子が微細な縦長の形状を有するものとなる。これにより、従来の略球状の粗化粒子（Ｓｓｋ＝０．２～０．３程度）や、高さが極めて低く均一な粗化粒子（Ｓｓｋ＝０～０．１程度）等と比べて、熱可塑性樹脂基材との高いアンカー効果を発揮できる。また、形状が太く大きい粗化粒子（Ｓｓｋ＜０）と比べて、表皮効果を低減することができる。さらに、山頂密度Ｓｄｓが１．５７μｍ$^{-2}$以上２．６４μ

m^{-2}以下である粗化処理面は、コブの密度が適度なものとなり、熱可塑性樹脂との高い密着性と優れた高周波特性とをバランス良く実現することができる。すなわち、山頂密度Ｓｄｓは、上述のとおり単位面積当たりの山頂数を表すパラメータであり、換言すれば粗化処理面における粗化粒子の大きさに関係するパラメータといえる。この点、粗化処理面の山頂密度Ｓｄｓを１．５７μm^{-2}以上に制御することで、粗化粒子の大きさが微細なものとなり、表皮効果の低減に有効な表面形状となる。一方、粗化処理面の山頂密度Ｓｄｓを２．６４μm^{-2}以下に制御することで、粗化粒子の大きさが適度なものとなり、熱可塑性樹脂基材との高いアンカー効果を発揮可能な表面形状となる。その結果、熱可塑性樹脂との高い密着性と、優れた高周波特性とを両立することが可能となると考えられる。

[0025] したがって、粗化処理銅箔は、粗化処理面のＳｓｋが０．３５より大きく、好ましくは０．３５より大きく０．７９以下、より好ましくは０．３６以上０．５７以下である。

[0026] また、粗化処理銅箔は、粗化処理面のＳｄｓが１．５７μm^{-2}以上２．６４μm^{-2}以下であり、好ましくは１．５７μm^{-2}以上２．５７μm^{-2}以下、より好ましくは１．６２μm^{-2}以上２．５７μm^{-2}以下である。

[0027] 粗化処理銅箔は、粗化処理面に複数の粗化粒子を有するのが好ましい。この場合、粗化処理面１μm^2当たりの粗化粒子の体積は０．１１μm^3以上０．２５μm^3以下であるのが好ましく、より好ましくは０．１１μm^3以上０．１８μm^3以下、さらに好ましくは０．１１μm^3以上０．１６μm^3以下である。１μm^2当たりの粗化粒子の体積が上記範囲内であると、表皮効果の低減に有効な微細な粗化粒子を有する表面形状となり、熱可塑性樹脂との高い密着性を確保しながらも、より一層優れた高周波特性を実現することができる。

[0028] 粗化処理銅箔は、粗化処理面のＳｋｕが２．７０以上４．９０以下であるのが好ましく、より好ましくは３．００以上４．００以下、さらに好ましくは３．００以上３．６０以下である。Ｓｋｕが上記範囲内であると、熱可塑

性樹脂との高い密着性と、優れた高周波特性とをより一層バランス良く実現できる。

[0029] 粗化処理銅箔は、粗化処理面のＳｍｒ１が１１．２％以上であるのが好ましく、より好ましくは１１．２％以上１３．４％以下、さらに好ましくは１１．３％以上１２．４％以下である。Ｓｍｒ１が上記範囲内であると、熱可塑性樹脂との高い密着性と、優れた高周波特性とをより一層バランス良く実現できる。

[0030] 粗化処理銅箔の厚さは特に限定されないが、０．１μｍ以上３５μｍ以下が好ましく、より好ましくは０．５μｍ以上５．０μｍ以下、さらに好ましくは１．０μｍ以上３．０μｍ以下である。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。ここで、粗化処理銅箔の厚さは、粗化処理面の表面に形成された粗化粒子の高さを含まない厚さ（粗化処理銅箔を構成する銅箔自体の厚さ）である。

[0031] 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。上述したとおり粗化処理面は、複数の粗化粒子（好ましくは縦長形状の粗化粒子）を備えてなるのが好ましく、これら複数の粗化粒子はそれぞれ銅粒子からなるのがより好ましい。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。

[0032] 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。この粗化処理は、２段階のめっき工程を経るめっき手法に従って行われるのが好ましい。この場合、１段階目のめっき工程では、銅濃度５ｇ／Ｌ以上９ｇ／Ｌ以下（より好ましくは７ｇ／Ｌ以上９ｇ／Ｌ以下）、硫酸濃度１００ｇ／Ｌ以上１５０ｇ／Ｌ以下（より好ましくは１００ｇ／Ｌ以上１３０ｇ／Ｌ以下）及びタングステン濃度５ｍｇ／Ｌ以上２０ｍｇ／Ｌ以下（より好ましくは１０ｍｇ／Ｌ

以上２０ｍｇ／Ｌ以下）の硫酸銅溶液を用いて電着を行うのが好ましい。この電着は、液温２０℃以上５０℃以下（より好ましくは３０℃以上５０℃以下）、電流密度１０Ａ／ｄｍ^{2}以上４０Ａ／ｄｍ^{2}以下（より好ましくは２０Ａ／ｄｍ^{2}以上４０Ａ／ｄｍ^{2}以下）及び電気量５０Ａ・ｓ以上２００Ａ・ｓ以下（より好ましくは５０Ａ・ｓ以上１５０Ａ・ｓ以下）のめっき条件で行うのが好ましい。とりわけ、１段階目のめっき工程において、銅濃度が従来の手法よりも低く、かつ、上記濃度範囲内の無機添加剤を含む硫酸銅溶液を用いることで、微細な縦長形状の粗化粒子を処理表面に形成しやすくなる。２段階目のめっき工程では、銅濃度４０ｇ／Ｌ以上７０ｇ／Ｌ以下（より好ましくは５０ｇ／Ｌ以上７０ｇ／Ｌ以下）、及び硫酸濃度１００ｇ／Ｌ以上３００ｇ／Ｌ以下（より好ましくは１５０ｇ／Ｌ以上２５０ｇ／Ｌ以下）の硫酸銅溶液を用いて電着を行うのが好ましい。この電着は、液温３０℃以上６０℃以下（より好ましくは４０℃以上５０℃以下）、電流密度１０Ａ／ｄｍ^{2}以上４０Ａ／ｄｍ^{2}以下（より好ましくは２０Ａ／ｄｍ^{2}以上４０Ａ／ｄｍ^{2}以下）、及び電気量１０Ａ・ｓ以上２５０Ａ・ｓ以下（より好ましくは１０Ａ・ｓ以上１５０Ａ・ｓ以下）のめっき条件で行うのが好ましい。このようなめっき工程を経ることで、上述した表面パラメータを満足するのに好都合な粗化粒子を処理表面に形成しやすくなる。

[0033] 所望により、粗化処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いてもよい。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以上１０以下が好ましく、より好ましくは２以上７以下、さらに好ましくは２．７以上４以下である。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。

[0034] 所望により、粗化処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。

[0035] 上述した理由から、粗化処理銅箔は、粗化処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。粗化処理面に防錆処理層及び／又はシランカップリング剤層が形成されている場合、本明細書における粗化処理面の各種パラメータの数値は、防錆処理層及び／又はシランカップリング剤処理層が形成された後の粗化処理銅箔を測定及び解析して得られる数値を意味するものとする。防錆処理層及びシランカップリング剤層

は、粗化処理銅箔の粗化処理面側のみならず、粗化処理面が形成されていない側に形成されてもよい。

[0036] キャリア付銅箔

上述したように、本発明の粗化処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、剥離層上に粗化処理面を外側にして設けられた上記粗化処理銅箔とを備えた、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、本発明の粗化処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。

[0037] キャリアは、粗化処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２５０μｍ以下であり、好ましくは９μｍ以上２００μｍ以下である。

[0038] 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１ｎｍ以上１μｍ以下であり、好ましくは５ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

[0039] 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で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、０．００１μｍ以上３μｍ以下とするのが好ましい。

[0040] 銅張積層板

本発明の粗化処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、上記粗化処理銅箔を備えた銅張積層板が提供される。本発明の粗化処理銅箔を用いることで、銅張積層板の加工において、熱可塑性樹脂基材との高い密着性と優れた高周波特性とを両立することができる。この銅張積層板は、本発明の粗化処理

銅箔と、粗化処理銅箔の粗化処理面に密着して設けられる樹脂層とを備えてなる。粗化処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。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、１μｍ以上１０００μｍ以下が好ましく、より好ましくは２μｍ以上４００μｍ以下であり、さらに好ましくは３μｍ以上２００μｍ以下である。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処理銅箔に設けられていてもよい。

[0041] 高周波用途に適した銅張積層板を提供する観点から、樹脂層は熱可塑性樹脂を含むのが好ましく、より好ましくは、樹脂層に含まれる樹脂成分の大半（例えば５０重量％以上）又は殆ど（例えば８０重量％以上若しくは９０重量％以上）が熱可塑性樹脂である。熱可塑性樹脂の好ましい例としては、ポリサルフォン（ＰＳＦ）、ポリエーテルサルフォン（ＰＥＳ）、非晶ポリアリレート（ＰＡＲ）、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、熱可塑性ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、フッ素樹脂、ポリアミド（ＰＡ）、ナイロン、ポリアセタール（ＰＯＭ）、変性ポリフェニレンエーテル（ｍ－ＰＰＥ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、グラスファイバー強化ポリエチレンテレフタレート（ＧＦ－ＰＥＴ）、シクロオレフィン（ＣＯＰ）、及びこれらの任意の組合せが挙げられる。望ましい誘電正接及び優れた耐熱性の観点から、熱可塑性樹脂のより好ましい例としては、ポリサルフォン（ＰＳＦ）、ポリエーテルサルフォン（ＰＥＳ）、非晶ポリアリレート（ＰＡＲ）、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、熱可塑性ポリイミド（ＰＩ）

、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、フッ素樹脂、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。低誘電率の観点から、特に好ましい熱可塑性樹脂は液晶ポリマー（ＬＣＰ）及び／又はフッ素樹脂である。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。なお、絶縁樹脂基材の粗化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く、こうすることで熱可塑性樹脂を軟化させて粗化処理面の微細凹凸に入り込ませることができる。その結果、微細凹凸（特に縦長状の粗化粒子）の樹脂への食い込みによるアンカー効果により、銅箔と樹脂との密着性を確保することができる。

[0042] プリント配線板

本発明の粗化処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、上記粗化処理銅箔を備えたプリント配線板が提供される。本発明の粗化処理銅箔を用いることで、プリント配線板の製造において、優れた高周波特性と高い回路密着性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処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、本発明の粗化処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処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処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、本発明の粗化処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、粗化処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・アディティブ法（ＭＳＡＰ）、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、粗化処理銅箔を除去してセミ・アディティブ法（ＳＡＰ）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かえすダイレクト・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、本発明の粗化処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。とりわけ、本発明の粗化処理銅箔を備えたプリント配線板は、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

[0043] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0044] 例１～１１

本発明の粗化処理銅箔の製造を以下のようにして行った。

[0045] （１）電解銅箔の準備

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Ｒａが０．２０μｍ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℃、電流密度５５Ａ／ｄｍ^{2}で電解し、厚さ１８μｍの電解銅箔を得た。

＜硫酸酸性硫酸銅溶液の組成＞

- 銅濃度：８０ｇ／Ｌ
- 硫酸濃度：２６０ｇ／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

[0046] （２）粗化処理

得られた電解銅箔の析出面に対して、粗化処理を行った。この粗化処理は、表１に示すとおり、例１～６及び８～１１については２段階の粗化処理（第一粗化処理及び第二粗化処理）とし、例７については１段階の粗化処理（第一粗化処理）とした。このとき、酸性硫酸銅溶液の組成、及び電着条件を表１に示されるように適宜変えることで、粗化処理表面の特徴が異なる様々なサンプルを作製した。

[0047] 具体的には、各段階における粗化処理の条件は以下のとおりとした。

- 第一粗化処理では、表１に示されるＣｕ濃度、硫酸濃度及びW濃度となるように、硫酸、硫酸銅、及び所望により無機添加剤としてタングステン酸ナトリウム（例１～６、８及び９）を含む酸性硫酸銅溶液を用いて、表１に示される電着条件（液温、電流密度及び電気量）にて電気メッキを実施した。

- 第二粗化処理では、表１に示されるＣｕ濃度及び硫酸濃度となるように、硫酸及び硫酸銅を含む酸性硫酸銅溶液を用いて、表１に示される電着条件（液温、電流密度及び電気量）にて電気メッキを実施した。

[0048] （３）防錆処理

電解銅箔の粗化処理を行った面に、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１ｇ／Ｌ、ニッケル濃度２ｇ／Ｌ及びピロリン酸カリウム濃度８０ｇ／Ｌを含む溶液を用い、液温４０℃、電流密度０．５Ａ／ｄｍ^{2}の条件で、亜鉛－ニッケル合金めっき処理を行った。次いで、クロム酸１ｇ／Ｌを含む水溶液を用い、ｐＨ１２、電流密度１Ａ／ｄｍ^{2}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。

[0049] （４）シランカップリング剤処理

３－アミノプロピルトリメトキシシラン濃度が６ｇ／Ｌの水溶液を電解銅箔の粗化処理を行った面に吸着させ、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、電解銅箔の粗化処理を行っていない面にはシランカップリング剤処理を行わなかった。

[0050] [表1]

表 1

	第一粗化処理					第二粗化処理				
	溶液組成			電着条件		溶液組成			電着条件	
	Cu 濃度 (g/L)	硫酸濃度 (g/L)	W 濃度 (mg/L)	液温 (℃)	電流密度 (A/dm^2)	電気量 (A·s)	Cu 濃度 (g/L)	硫酸濃度 (g/L)	液温 (℃)	電流密度 (A/dm^2)	電気量 (A·s)
例 1	9	115	15	40	25	90	60	190	45	25	30
例 2	7	110	15	40	25	150	60	190	45	25	30
例 3	7	110	15	40	25	120	60	190	45	25	30
例 4	5	110	15	40	25	150	60	190	45	25	30
例 5	9	115	15	40	25	150	60	190	45	25	30
例 6	7	110	15	40	25	120	60	190	45	25	60
例 7*	13	115	-	30	40	80	-	-	-	-	-
例 8*	10.5	115	15	40	25	180	60	190	45	25	120
例 9*	10.5	115	15	40	25	240	60	190	45	25	180
例 10*	10	240	-	25	28	321	70	240	50	2.9	98
例 11*	10	240	-	25	28	327	70	240	50	2.9	54.2

*は比較例を表す。

[0051] 評価

例１～１１で作製された粗化処理銅箔について、以下に示される各種評価

を行った。

[0052] ＜粗化処理面の表面性状パラメータ＞

レーザー顕微鏡を用いた表面粗さ解析により、粗化処理銅箔の粗化処理面の測定をＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８（Ｓｓｋ、Ｓｋｕ及びＳｍｒ１）又はＥＵＲ１５１７８Ｎ（Ｓｄｓ）に準拠して行った。具体的な測定条件は表２に示されるとおりとした。得られた粗化処理面の表面プロファイルに対して、表２に示される条件に従って解析を行い、Ｓｓｋ、Ｓｋｕ及びＳｍｒ１を算出した。各例につき上記パラメータの算出を異なる１０視野にて実施し、全視野における平均値を当該サンプルにおける粗化処理面の表面性状パラメータとしてそれぞれ採用した。結果は表３に示されるとおりであった。

[0053] [表2]

表　2

測定条件	測定装置	ｵﾘﾝﾊﾟｽ株式会社製､OLS5000
	対物ﾚﾝｽﾞ倍率	100 倍
	ﾃﾞｼﾞﾀﾙｽﾞｰﾑ倍率	2 倍
	走査ﾓｰﾄﾞ	3D 標準+ｶﾗｰ
	撮影ﾓｰﾄﾞ	Auto
	測定領域	64.397μm × 64.463μm
解析条件	解析ｿﾌﾄｳｪｱ	ｵﾘﾝﾊﾟｽ株式会社製､OLS5100 LEXT (ﾊﾞｰｼﾞｮﾝ 2.1.1.209)
	解析領域	64.397μm × 64.463μm
	視野数	10
	ﾉｲｽﾞ除去	自動判定､全領域､ ｢ﾉｲｽﾞ部の取り扱い｣は｢非測定点とする｣を選択
	傾き除去	｢投影方式｣を選択､ ｢領域を指定する｣は｢自動｣を選択
	F 演算	多次曲面 1 次元
	S ﾌｨﾙﾀｰによるｶｯﾄｵﾌ	無し
	L ﾌｨﾙﾀｰによるｶｯﾄｵﾌ	1.0μm(Ssk 及び Smr1) 無し(Sku)

[0054] 一方、Ｓｄｓの算出は以下のようにして行った。まず、上記レーザー顕微鏡で取得した測定データを解析ソフトウェア（オリンパス株式会社製、「ＯＬＳ５１００　ＬＥＸＴ（バージョン２．１．２．２１５）」）にて読み込

み、未処理データのままＬＥＸＴファイル形式に変換して出力を行った。このＬＥＸＴファイルを別の解析ソフトウェア（Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｓｕｒｆ社製、「ＭｏｕｎｔａｉｎｓＭａｐ（バージョン９．０．９８７８）」）にて読み込み、解析を行った（解析領域：６４．３９７μｍ×６４．４６３μｍ）。具体的には、解析対象タブから「パラメータ表」、「デフォルトの設定」の順に選択して、パラメータ解析画面を表示させた。パラメータ解析画面において、規格として「ＥＵＲ１５１７８Ｎ」、波長処理として「一次曲面」、形状除去のためのＦ演算（Ｆオペレーション）として「最小二乗面」、パラメータとして「Ｓｄｓ」及び「Ｓａ」をそれぞれ選択した。一方、この画面において、Ｓフィルター及びＬフィルターは選択しなかった（つまりＳフィルター及びＬフィルターによるカットオフ無し）。その後、「解析結果をエクスポート」を選択して解析結果を保存し、この解析結果から山頂密度Ｓｄｓ及び算術平均高さＳａをそれぞれ読み取った。各例につき上記パラメータの算出を異なる１０視野にて実施した。ノイズを除去するため、１０視野のうち、算術平均高さＳａが最大値であった１視野、及び算術平均高さＳａが最小値であった１視野の計２視野を除外し、残りの８視野におけるＳｄｓの平均値を当該サンプルにおける粗化処理面のＳｄｓとして採用した。結果は表３に示されるとおりであった。

[0055] ＜粗化粒子の根元径＞

後述するスライス画像の三次元解析の際に用いる粗化粒子の根元径を以下のとおり算出した。まず、樹脂フィルムとしてプリプレグ（パナソニック株式会社製、Ｒ－５６７０ＮＦ、４５μｍ厚×２枚）を用意した。得られた粗化処理銅箔をその粗化処理面が樹脂フィルム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３．０ＭＰａ、温度１９０℃、プレス時間９０分の条件でプレスを行い、銅張積層板を作製した。この銅張積層板に対して、塩化第二銅エッチング液を用いて、粗化処理銅箔を除去した。こうして、粗化処理面の表面形状が転写された表面を有する樹脂フィルム（以下、「樹脂レプリカ」と称する）を得た。その後、ショットキー電界放出形走査電

子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ、日本電子株式会社製、ＪＳＭ－７９００Ｆ）を用いて、加速電圧５．０ｋＶ、観察倍率３００００倍の条件で、上記樹脂レプリカの転写表面に対して垂直方向（Ｔｉｌｔ：０°）から観察を行い、樹脂レプリカ像（画像サイズ：１２８０画素×１０２４画素）を取得した。

[0056] 取得した樹脂レプリカ像に対して、画像解析ソフトウェア（株式会社ニレコ製、「ＬＵＺＥＸ（バージョン１．６０．８．２）」）を用いて以下のとおり画像解析を行った。この画像解析では、取得した樹脂レプリカ像から撮影情報領域を除外した１２６０画素×９４０画素の領域（＝１０．２５μm^2）を解析対象とした。まず、樹脂レプリカ像に対して、二値化処理を閾値１２５の条件で実行した。参考のため、例３で取得した二値化後の樹脂レプリカ像を図５に示す。図５に示されるように、二値化後の樹脂レプリカ像において、黒色で表示される領域を転写された粗化粒子の根元部分Ｒとみなした。次いで、二値化後の樹脂レプリカ像に対して、下記（１）～（５）に示すフィルター処理をこの順に実施した。

（１）スノーボールフィルター　ＤＩＬＡＴＥ　強度２

（２）ロジカルフィルター　ＳＨＲＩＮＫ　強度１

（３）ロジカルフィルター　ＦＩＬＬＨＯＬＥＳ

（４）ロジカルフィルター　ＴＨＩＮ　強度１

（５）ロジカルフィルター　ＣＩＲＣＬＥ　強度３

[0057] フィルター処理後の樹脂レプリカ像において、粗化粒子の根元部分Ｒのうち、円相当径が０．０５μｍ未満のものをノイズとして除去した。以上の操作を異なる３視野で行い、上記ノイズを除いて観察された全ての粗化粒子の根元部分Ｒにおける円相当径の箱ひげ図を作成した。この箱ひげ図において、外れ値を除外した最大値（ひげの端）を粗化粒子の根元径とした。なお、箱ひげ図における外れ値とは、第１四分位数をQ_1、第３四分位数をQ_3、四分位範囲（＝Q_3-Q_1）をＩＱＲとしたとき、Q_3＋１．５×ＩＱＲよりも大きい、又はQ_1－１．５×ＩＱＲよりも小さい数値として定義される。

[0058] ＜スライス画像の取得＞

ＦＩＢ－ＳＥＭ装置（カールツァイス社製、Ｃｒｏｓｓｂｅａｍ５４０、ＳＥＭ及びＦＩＢ同時制御：Ａｔｌａｓ　Ｅｎｇｉｎｅ　ｖ５．５．３）を用いて、下記測定条件にてスライス画像の取得を行った。このスライス画像の取得は、図６に示されるように、ｘ軸及びｚ軸を粗化処理銅箔１０の面内方向とし、かつ、ｙ軸を粗化処理銅箔１０の厚さ方向と規定した上で、ｘ－ｙ面と平行なスライス面Ｓでの粗化処理銅箔１０の断面画像を取得し、このスライス面をｚ軸方向に１０ｎｍずつ平行移動させながら断面画像を取得することにより行った。観察領域はｘ：ｙ：ｚ＝１９．５μｍ：１９．５μｍ：９．５μｍとした。

[0059] （ＦＩＢ加工条件）

- 加速電圧：３０ｋＶ
- スライス厚：１０ｎｍ（スライス面Ｓの間隔）

（ＳＥＭ観察条件）

- 加速電圧：１．０ｋＶ
- Ｗｏｒｋｉｎｇ　ｄｉｓｔａｎｃｅ：５ｍｍ
- Ｔｉｌｔ：５４°（ＳＥＭ像のＴｉｌｔ補正あり）
- 画素サイズ：５ｎｍ×５ｎｍ
- 検出器：ＩＮＬＥＮＳＥ検出器

[0060] また、後述する三次元画像解析において、スライス画像を三次元画像に再構築するための位置合わせを行いやすくする観点から、上記スライス画像取得前に、粗化処理銅箔１０に対して以下の処理を行った。参考のため、当該処理を行った例９の粗化処理銅箔におけるスライス画像の一例を図７に示す。まず、粗化処理銅箔１０の粗化処理面に対して、粗化粒子１２が完全に埋まるように熱硬化性樹脂１４（エポキシ（Ｇ－２）、Ｇａｔａｎ，Ｉｎｃ．製）を塗布した（塗布厚さ：２．０μｍ以上４．５μｍ以下）。樹脂塗布後の粗化処理銅箔１０を１２０℃で２０分間真空加熱することで熱硬化性樹脂１４を硬化させた後、常温になるまで冷却した。冷却後の粗化処理銅箔１０を上述したＦＩＢ－ＳＥＭ装置に投入し、ＦＩＢのデポジション機能を用い

て、硬化した熱硬化性樹脂１４の表面にマーキング形成用の白金膜１６（厚さ１．０μｍ以上１．５μｍ以下）を形成した。そして、各スライス画像で同一形状のマーキング（３本のくさび形状）が視認できるように、ＦＩＢのエッチング機能を用いて、白金膜１６の表面（ｘ－ｚ面）に対して、ｚ軸方向に沿って加工を行い、マーキングＭを形成した。このとき、ｙ軸方向の加工深さは、形成した白金膜１６の厚さの３分の２以下とした。その後、形成したマーキングＭを保護するため、ＦＩＢのデポジション機能を用いて、白金膜１６表面に対してカーボン膜１８（厚さ約１μｍ）を形成した。以下、白金膜１６及びカーボン膜１８を「保護膜２０」と総称する。

[0061] ＜スライス画像の三次元解析＞

三次元画像処理ソフトウェア「Ｄｒａｇｏｎｆｌｙ（バージョン２０２２．１．０．１２５９）」（Ｏｂｊｅｃｔ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｓｙｓｔｅｍ社製）を用いて、ＦＩＢ－ＳＥＭにより取得した粗化処理銅箔のスライス画像データを三次元解析し、１μｍ^{2}当たりの粗化粒子の体積を算出した。このとき、解析領域はｘ：ｚ＝４．５μｍ：４．５μｍとし、ｙは任意（粗化粒子の大きさに依存）とした。また、解析視野数は１とした。この三次元解析は、以下に詳述するように、下記（１）～（６）の各工程をこの順に行った。

（１）スライス画像の読み込み及び位置合わせ

（２）スライス画像のトリミング

（３）機械学習によるセグメンテーションモデルの作成

（４）粗化処理銅箔由来のＣｕ部分の抽出

（５）粗化粒子の抽出

（６）解析領域のトリミング及び粗化粒子の体積算出

[0062] （１）スライス画像の読み込み及び位置合わせ

ＦＩＢ－ＳＥＭにより取得した粗化処理銅箔のスライス画像データを上記三次元画像処理ソフトウェアに読み込んだ。このとき、「Ｉｍａｇｅ　Ｓｐａｃｉｎｇ（ｉｎ　μｍ）」にボクセルサイズとして「Ｘ：Ｙ：Ｚ＝０．０

０５：０．００５：０．０１」を入力した。

[0063] 三次元再構築のための位置合わせを行うべく、読み込んだ画像データ上で「Ｓｌｉｃｅ Ｒｅｇｉｓｔｒａｔｉｏｎ」を選択した。そして、「Ｒｅｇｉｓｔｒａｔｉｏｎ ｍｅｔｈｏｄ」の「Ｔｅｍｐｌａｔｅ Ｍａｔｃｈｉｎｇ」を選択し、保護膜２０のマーキングＭが形成された部分（図７中の破線部分）のみが含まれるようにテンプレート範囲を指定した。「Ａｐｐｌｙ」を選択して、位置合わせを自動で行った後、全画像を確認して、大幅に位置がずれている箇所のみ手動で位置合わせを行った。手動による位置合わせは、上述した「Ｒｅｇｉｓｔｒａｔｉｏｎ ｍｅｔｈｏｄ」を「Ｍａｎｕａｌ」に変更した後、表示されているスライス画像データに向かって、赤色で表示される次のスライス画像を移動することにより行った。

[0064] （２）スライス画像のトリミング

処理時間短縮のため、粗化粒子１２の体積算出に不要な保護膜２０部分をトリミングにより除去した。このトリミングは、「Ｍｏｄｉｆｙ ａｎｄ Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ」の「Ｃｒｏｐ．．．」を選択した後、三次元再構築画像において、表示されるＸＹ断面及びＹＺ断面の枠を、保護膜２０部分が範囲から除外されるように移動することにより行った。「Ｃｒｅａｔｅ ｎｅｗ」のチェックボックスを選択し、「Ａｐｐｌｙ」及び「Ｃｌｏｓｅ」をこの順で選択することにより、不要部分の削除を完了させた。

[0065] （３）機械学習によるセグメンテーションモデルの作成

後述する粗化処理銅箔由来のＣｕ部分の抽出を行うために、以下のとおり機械学習によるセグメンテーションモデルを作成した。なお、後述するとおり、この機械学習によるセグメンテーションモデルの作成は、解析を行うサンプルのうち、代表的なサンプルについて実施すればよい。

[0066] （３－１）材質の割り当て

トリミング後の画像データ上で「Ｓｅｇｍｅｎｔａｔｉｏｎ Ｗｉｚａｒｄ」及び「Ｃｏｎｔｉｎｕｅ」を順に選択し、粗化処理銅箔１０、粗化粒子１２及びその他の部分（熱硬化性樹脂１４等）の一部が表示されるようにス

ライス画像を拡大した。「Ａｄｄ　ｎｅｗ　ｆｒａｍｅ」から、上記拡大表示した画像を機械学習の対象領域として選択した。「Ｃｌａｓｓｅｓ　ａｎｄ　ｌａｂｅｌｓ」において、材質が銅（粗化処理銅箔１０及び粗化粒子１２）である領域の名称として「Ｃｕ」を入力するとともに、材質が銅以外（例えば樹脂）である領域の名称として「Ｒｅｓｉｎ」を入力した。なお、各領域の区別を行いやすくするため「Ｃｕ」領域と「Ｒｅｓｉｎ」領域の色は異系色（例えば桃色と緑色）を指定した。

[0067] （３－２）機械学習

各材質の領域を以下のとおり機械学習させた。参考のため、材質の割り当て後の表示画面の一例を図８に示す。まず、「２Ｄ　ｖｉｅｗ　ｔｏｏｌｓ」から「Ｒｏｕｎｄ　Ｂｒｕｓｈ」を選択した。このとき、「Ｂｒｕｓｈ　ｔｙｐｅ」は「Ｆｕｌｌ」とした。「Ｒｅｓｉｎ」の領域をソフトウェアに認識させるため、熱硬化性樹脂１４から逸脱しないように、〇印（図８中の「１４ａ」）で大まかに範囲を指定した。次いで、「Ｃｕ」の領域をソフトウェアに認識させるため、粗化処理銅箔１０又は粗化粒子１２から逸脱しないように、〇印（図８中の「１０ａ」）で大まかに範囲を指定した。なお、本工程では、各材質の領域から逸脱しないように範囲を指定しさえすれば、「Ｂｒｕｓｈ」の太さ（〇印の大きさ）は機械学習に影響を及ぼさない。その後、「Ｔｒａｉｎ」を選択して、機械学習を開始した。表示された「Ｍｏｄｅｌ　Ｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ　Ｓｔｒａｔｅｇｙ」において、「Ｈｉｇｈ　Ａｃｃｕｒａｃｙ」を選択した。画像処理のセグメンテーションモデルは「Ｒａｎｄｏｍ　Ｆｏｒｅｓｔ」、「Ｕ－ｎｅｔ」及び「Ｓｅｎｓｏｒ　３Ｄ」の３種類を選択した。「Ｃｏｎｔｉｎｕｅ」を選択して、初回の推論画像生成を行った。なお、初回の推論画像生成において、「Ｕ－ｎｅｔ」及び「Ｓｅｎｓｏｒ　３Ｄ」はスキップされる。

[0068] （３－３）教師画像の作成

「Ｒａｎｄｏｍ　Ｆｏｒｅｓｔ」で生成された「Ｃｕ」及び「Ｒｅｓｉｎ」の推論画像を選択した。参考のため、初回の推論画像の一例を図９に示す

。この推論画像と元のスライス画像とを比較し、「Ｃｕ」領域及び「Ｒｅｓｉｎ」領域にずれが生じている箇所について、当該箇所を１ｐｉｘｅｌが確認できるまで拡大した。そして、領域を手動で補正することで、教師画像を作成した。この補正方法は、上記「Ｃｕ」及び「Ｒｅｓｉｎ」領域の範囲指定方法と同様であるが、今回は１ｐｉｘｅｌ単位で正確に補正を行った。その後、「Ｔｒａｉｎ」を選択し、３種類のセグメンテーションモデル「Ｒａｎｄｏｍ　Ｆｏｒｅｓｔ」、「Ｕ－ｎｅｔ」及び「Ｓｅｎｓｏｒ　３Ｄ」で再度機械学習を行った。

[0069] （３－４）セグメンテーションモデルの作成

「Ｍｏｄｅｌｓ」タブの「Ｓｃｏｒｅ」を確認し、「Ｒａｎｄｏｍ　Ｆｏｒｅｓｔ」、「Ｕ－ｎｅｔ」及び「Ｓｅｎｓｏｒ　３Ｄ」のうち、最も「Ｓｃｏｒｅ」の高い推論画像を選択した。この推論画像を元のスライス画像と比較し、「Ｃｕ」領域及び「Ｒｅｓｉｎ」領域にずれが生じている箇所について、当該箇所を１ｐｉｘｅｌが確認できるまで拡大した。そして、領域を再度手動で補正することで、新たな教師画像を作成した。その後、別のスライス画像に移動して、粗化処理銅箔１０、粗化粒子１２及びその他の部分（熱硬化性樹脂１４等）の一部が表示されるようにスライス画像を拡大した後、「Ａｄｄ　ｎｅｗ　ｆｒａｍｅ」から、上記拡大表示した画像を機械学習の対象領域として選択した。そして、「Ｐｒｅｄｉｃｔ」を選択して、上述した新たな教師画像の結果を反映して推論画像を生成した。以上の操作を推論画像の「Ｓｃｏｒｅ」が０．９８以上になるまで繰り返すことで、セグメンテーションモデルを作成した。今回は、図１０Ａに示すように、粗化処理銅箔１０の粗化底面Ｂと粗化粒子１２とが連続的である（繋がっている）スライス画像と、図１０Ｂに示すように、粗化処理銅箔１０の粗化底面Ｂと粗化粒子１２とが不連続的である（繋がっていない）スライス画像とを使用して、セグメンテーションモデルを作成した。そして、最終的な推論画像であるセグメンテーションモデルとして、「Ｕ－ｎｅｔ」及び「Ｓｅｎｓｏｒ　３Ｄ」のうち、「Ｓｃｏｒｅ」が高いものを採用した。

[0070] （４）粗化処理銅箔由来のＣｕ部分の抽出

粗化処理銅箔１０及び粗化粒子１２に由来する「Ｃｕ」領域の抽出を以下のとおり行った。作成したセグメンテーションモデル、及び当該セグメンテーションモデルを反映するスライス画像データを選択した。「Ｐｒｅｖｉｅｗ」を選択して、生成される画像が「Ｃｕ」領域及び「Ｒｅｓｉｎ」領域の識別が適切に行われているか確認した。その後、「Ｓｅｇｍｅｎｔ」から「Ａｌｌ　Ｓｌｉｃｅｓ」を選択して、全スライス画像データにセグメンテーションモデルを適用した。なお、セグメンテーションモデルが適切な場合には、「Ｃｕ」領域と「Ｒｅｓｉｎ」領域とが指定した異系色（例えば桃色及び緑色）で着色される。セグメンテーションモデルが不適切な場合は、当該サンプルの画像データに対して上記（３）と同様にしてセグメンテーションモデルを再度作成する。今回は例１、例５、例７及び例１１についてセグメンテーションモデルを作成した。

[0071] 三次元再構築した画像を確認し、「Ｒｅｓｉｎ」領域に「Ｃｕ」と誤認識した箇所がある場合には、手動で「Ｒｅｓｉｎ」領域と識別させた。この領域の識別方法は、上記（３－１）における「Ｃｕ」領域及び「Ｒｅｓｉｎ」領域の範囲指定方法と同様であるが、今回は１ｐｉｘｅｌ単位で識別を行った。その後、「２Ｄ　ｖｉｅｗ　ｔｏｏｌｓ」内の「Ｃｌａｓｓｅｓ　ａｎｄ　ｌａｂｅｌｓ」から「Ｒｅｓｉｎ」を選択し、「Ｒｅｍｏｖｅ」により「Ｒｅｓｉｎ」を削除した。「Ｄａｔａ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ａｎｄ　Ｓｅｔｔｉｎｇｓ」において、「Ｒｅｓｉｎ」を削除した画像上で「Ｎｅｗ　ＲＯＩ」を選択して、「Ｃｕ」部分のみを抽出した「ＲＯＩ」を生成した。ここで、「ＲＯＩ」とは、フィルタ処理又は認識処理を適用する「画像中の部分的な関心領域（Ｒｅｇｉｏｎ　ｏｆ　Ｉｎｔｅｒｅｓｔ）」を意味する。「Ｃｕ」内に空洞（着色されていない箇所）がある場合、粗化粒子１２の正確な抽出が行えないため、生成した「ＲＯＩ」を選択し、「ＲＯＩ　ｔｏｏｌｓ」における「Ｆｉｌｌ　ｉｎｎｅｒ　ａｒｅａｓ：３Ｄ」の「Ａｐｐｌｙ」を選択し、空洞を埋める処理を行った。

[0072] （５）粗化粒子の抽出

「Ｃｕ」内の空洞を埋めた「ＲＯＩ」を選択した。「Ｓｅｇｍｅｎｔ」タブ内の「ＲＯＩ　Ｔｏｏｌｓ」から「Ｉｎｖｅｒｔ」を選択して、測定対象を「Ｃｕ」部分から空間部分に反転させることで、「Ａｉｒ」（「Ｒｅｓｉｎ」を除いた「Ｃｕ」以外の空間部分）の「ＲＯＩ」を生成した。生成した「Ａｉｒ」の「ＲＯＩ」上で「Ｒｅｆｉｎｅ　Ｒｅｇｉｏｎ　ｏｆ　Ｉｎｔｅｒｅｓｔ」内の「Ｆｉｌｌ　Ｃｏｎｎｅｃｔｅｄ　Ｐｏｒｅｓ　ｗｉｔｈ　ａ　Ｄｉａｍｅｔｅｒ　Ｓｍａｌｌｅｒ　Ｔｈａｎ．．．」を選択した。表示されたウィンドウ内に、上述した粗化粒子１２の根元径を閾値として入力し、粗化処理銅箔１０の粗化底面Ｂと粗化粒子１２とを切り分けた。こうして、「Ａｉｒ」を含む粗化粒子１２の「ＲＯＩ」を生成した。なお、上記閾値が大きすぎる場合、粗化処理銅箔１０の粗化底面Ｂを含んだ状態で粗化粒子１２が切り分けられてしまい、適切ではない。一方、閾値が小さすぎる場合、切り分ける箇所が粗化粒子１２の内部まで入り込んでしまい、適切ではない。このため、上述のとおり、粗化粒子１２の根元径として、箱ひげ図における外れ値を除外した最大値を採用した。生成した「Ａｉｒ」を含む粗化粒子１２の「ＲＯＩ」の空洞を埋めるため、「Ｆｉｌｌ　ｉｎｎｅｒ　ａｒｅａｓ：３Ｄ」の「Ａｐｐｌｙ」を選択した。

[0073] 「Ａｉｒ」を含む粗化粒子１２から、粗化粒子１２のみを以下のとおり抽出した。「Ｓｅｇｍｅｎｔ」タブにおける「ＲＯＩ　Ｔｏｏｌｓ」から「Ｍｏｒｐｈｏｌｏｇｉｃａｌ　ｏｐｅｒａｔｉｏｎｓ」の「Ｅｒｏｄｅ」を選択し、粗化粒子１２と粗化底面Ｂとの切り分けの微調整を行った。このとき、条件は以下のとおりとした。

（切り分け条件）

- Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎａｌｉｔｙ：２Ｄ（Ｚ）
- Ｓｈａｐｅ：Ｓｑｕａｒｅ
- Ｒａｎｇｅ：未入力
- Ｋｅｒｎｅｌ　ｓｉｚｅ：３

なお、上記条件における「２Ｄ（Ｚ）」とは、選択した「ＲＯＩ」をｚ軸に沿って処理することを意味する。

[0074] 上記切り分け後、１ｐｉｘｅｌ分の空洞を埋めるため、「Ｆｉｌｌ　ｉｎｎｅｒ　ａｒｅａｓ：３Ｄ」の「Ａｐｐｌｙ」を選択した。上記切り分け操作及び空洞埋め操作を繰り返し、粗化粒子１２と粗化底面Ｂとの微調整を合計２回行った。この微調整は各例につき常に合計２回とした。当該調整後に生成された「ＲＯＩ」を「（Ａ）」として選択するとともに、「Ａｉｒ」の「ＲＯＩ」を「（Ｂ）」として選択し、その後「Ａ－Ｂ」を選択することにより、粗化粒子１２部分のみを抽出した「ＲＯＩ」を作成した。

[0075] （６）解析領域のトリミング及び粗化粒子の体積算出

粗化粒子１２部分のみを抽出した「ＲＯＩ」において、「Ｍｏｄｉｆｙ　ａｎｄ　Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ」内の「Ｃｒｏｐ．．．」を選択した。そして「Ｘ」の「Ｓｉｚｅ」が９００（＝４．５μｍ）となり、「Ｚ」の「Ｓｉｚｅ」が４５０（＝４．５μｍ）となるように、「Ｍｉｎ」及び「Ｍａｘ」に数値を入力し、解析領域（Ｘ：Ｚ＝４．５μｍ：４．５μｍ）を決定した。このとき、解析領域が端部を含まないように「Ｍｉｎ」及び「Ｍａｘ」を設定した。「Ｃｒｅａｔｅ　ｎｅｗ」のチェックボックスを選択した後、「Ａｐｐｌｙ」を選択して解析領域をトリミングした。そして、「Ｓｔａｔｉｓｔｉｃａｌ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ」内の「Ｖｏｌｕｍｅ（Ｌａｂｅｌｅｄ　ｖｏｘｅｌｓ）」に表示される数値（μm^3）を粗化粒子の総体積Ｖとして読み取った。この粗化粒子の総体積Ｖを解析領域の面積Ａ（＝２０．２５μm^2）で除することにより（＝Ｖ／Ａ）、１μm^2当たりの粗化粒子の体積を算出した。結果は表３に示されるとおりであった。

[0076] ＜熱可塑性樹脂（液晶ポリマー）に対する剥離強度＞

熱可塑性樹脂基材として液晶ポリマー（ＬＣＰ）フィルム（株式会社クラレ製、ベクスターＣＴ－Ｑ、厚さ５０μｍ×１枚）を用意した。この熱可塑性樹脂基材に、得られた粗化処理銅箔をその粗化処理面が樹脂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４ＭＰａ、温度３３０

℃、プレス時間１０分の条件でプレスを行い、銅張積層板を作製した。この銅張積層板に対して、塩化第二銅エッチング液を用いて、サブトラクティブ法による回路形成を行い、３ｍｍ幅の直線回路を備えた試験基板を作製した。作製した試験基板に対して、卓上型精密万能試験機（株式会社島津製作所製、ＡＧＳ－５０ＮＸ）を用いて、形成した直線回路をＪＩＳ　Ｃ　５０１６－１９９４のＡ法（９０°剥離）に準拠して熱可塑性樹脂基材から引き剥がして、常態剥離強度（ｋｇｆ／ｃｍ）を測定した。この剥離強度が０．６０ｋｇｆ／ｃｍ以上である場合に合格と判定した。結果は表３に示されるとおりであった。

[0077] ＜伝送特性の評価＞

絶縁樹脂基材として高周波用基材（パナソニック株式会社製、ＭＥＧＴＲＯＮ６Ｎ、厚さ４５μｍ×２枚）を用意した。この絶縁樹脂基材の両面に得られた粗化処理銅箔をその粗化処理面が絶縁樹脂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３ＭＰａ、温度１９０℃、プレス時間９０分の条件でプレスを行い、銅張積層板を得た。その後、銅張積層板に対して、塩化第二銅エッチング液を用いて、サブトラクティブ法による回路形成（回路高さ：１８μｍ、回路幅３００μｍ、回路長：３００ｍｍ）を行った。こうして、特性インピーダンスが５０Ω±２Ωになるようマイクロストリップラインを形成した伝送損失測定用基板を得た。得られた伝送損失測定用基板に対して、ネットワークアナライザー（キーサイト・テクノロジー社製、Ｎ５２２５Ｂ）を用いて、以下の設定条件で測定を行い、５０ＧＨｚにおける伝送損失L_1（ｄＢ）を計測した。そして、例７（比較例）の５０ＧＨｚにおける伝送損失L_0（ｄＢ）に対する、伝送損失L_1の増加率（＝L_1／L_0）を算出した。この伝送損失増加率が１．１０以下である場合に合格と判定した。結果は表３に示されるとおりであった。

（設定条件）

- ＩＦ　Ｂａｎｄｗｉｄｔｈ：１００Ｈｚ
- Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ：１０ＭＨｚ～５０ＧＨｚ

- Ｄａｔａ　ｐｏｉｎｔｓ：５０１ｐｏｉｎｔ
- Ａｖｅｒａｇｅ：Ｏｆｆ
- 校正方法：ＳＯＬＴ（ｅ－ｃａｌ）

[0078] [表3]

表　3

	粗化処理面					評価	
	Sds (μm^{-2})	1μm^2当たりの粗化粒子の体積 (μm^3)	Ssk (-)	Sku (-)	Smr1 (%)	熱可塑性樹脂に対する剥離強度 (kgf/cm)	伝送損失増加率 (例７に対する比)
例 1	2.48	0.16	0.37	3.09	11.3	0.74	1.01
例 2	1.68	0.18	0.39	3.54	12.3	0.74	1.02
例 3	1.94	0.14	0.57	3.76	12.4	0.71	1.01
例 4	1.97	0.14	0.47	3.83	11.5	0.75	1.03
例 5	1.61	0.16	0.38	3.38	12.3	0.71	1.02
例 6	2.18	0.15	0.62	4.03	12.5	0.70	1.03
例 7*	2.70	0.10	-0.17	2.90	11.0	0.39	1.00
例 8*	1.61	0.48	-0.01	2.60	10.0	1.16	1.21
例 9*	1.52	0.66	-0.28	2.83	9.8	0.94	1.28
例 10*	1.75	0.40	0.16	6.53	10.2	0.75	1.14
例 11*	1.96	0.27	0.28	6.35	11.1	0.61	1.11

*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処理面を有する粗化処理銅箔であって、

前記粗化処理面は、スキューネスＳｓｋが０．３５より大きく、かつ、山頂密度Ｓｄｓが１．５７μｍ$^{-2}$以上２．６４μｍ$^{-2}$以下であり、

前記Ｓｓｋは、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠してＳフィルターによるカットオフを行わず、Ｌフィルターによるカットオフ波長１．０μｍの条件で測定される値であり、

前記Ｓｄｓは、ＥＵＲ１５１７８Ｎに準拠して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ない条件で測定される値である、粗化処理銅箔。

[請求項2] 前記粗化処理面は、複数の粗化粒子を有しており、１μｍ^{2}当たりの前記粗化粒子の体積が０．１１μｍ^{3}以上０．２５μｍ^{3}以下であり、

前記１μｍ^{2}当たりの粗化粒子の体積は、前記粗化処理面に対してＦＩＢ－ＳＥＭを用いて得られる画像を三次元解析することにより算出される値である、請求項１に記載の粗化処理銅箔。

[請求項3] 前記粗化処理面は、クルトシスＳｋｕが２．７０以上４．９０以下であり、

前記Ｓｋｕは、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠して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ない条件で測定される値である、請求項１又は２に記載の粗化処理銅箔。

[請求項4] 前記粗化処理面は、突出山部とコア部を分離する負荷面積率Ｓｍｒ１が１１．２％以上であり、

前記Ｓｍｒ１は、ＪＩＳ　Ｂ０６８１－２：２０１８に準拠してＳフィルターによるカットオフを行わず、Ｌフィルターによるカットオフ波長１．０μｍの条件で測定される値である、請求項１又は２に記載の粗化処理銅箔。

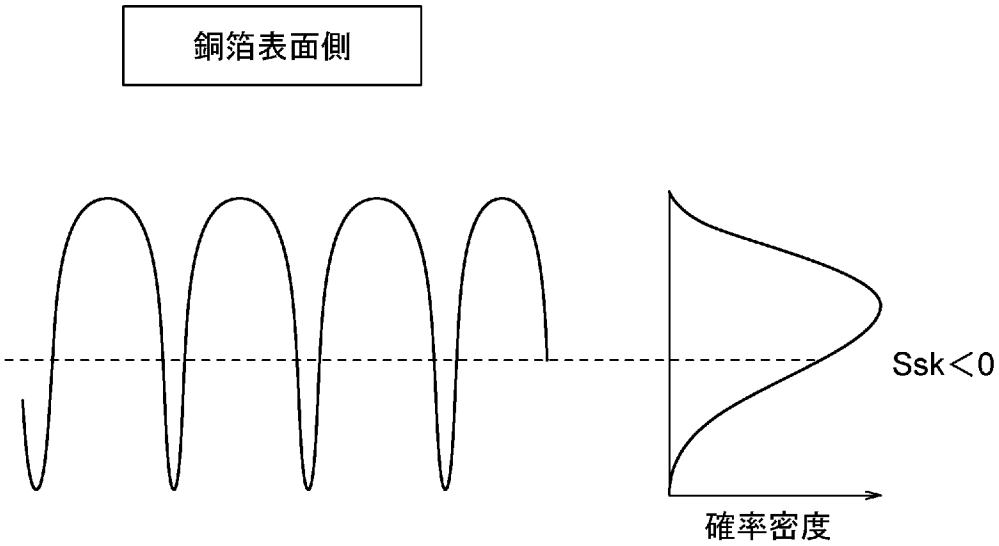
[請求項5] 前記粗化処理面に防錆処理層及び／又はシランカップリング剤層をさらに備えた、請求項１又は２に記載の粗化処理銅箔。

[請求項6] 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処理面を外側にして設けられた請求項１又は２に記載の粗化処理銅箔とを備えた、キャリア付銅箔。

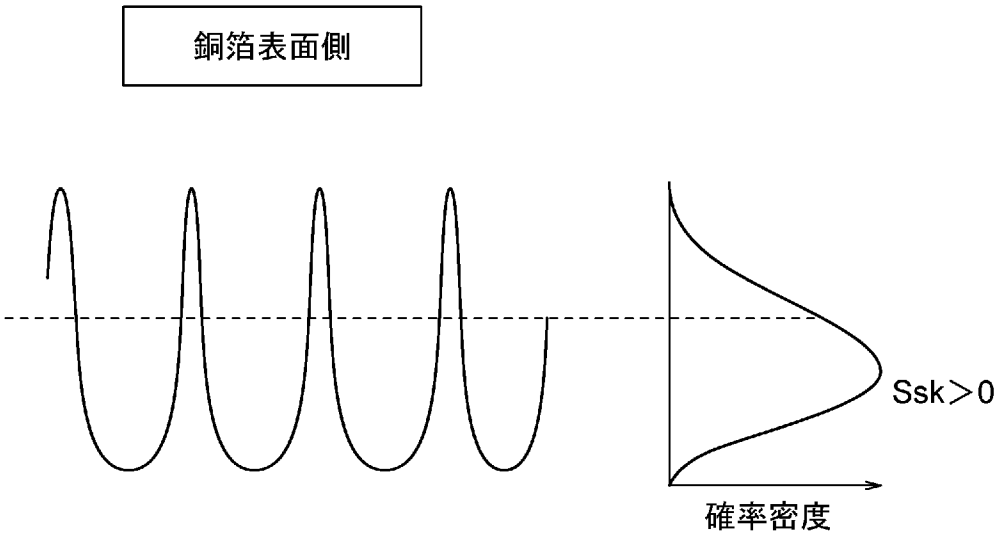
[請求項7] 請求項１又は２に記載の粗化処理銅箔を備えた、銅張積層板。

[請求項8] 請求項１又は２に記載の粗化処理銅箔を備えた、プリント配線板。

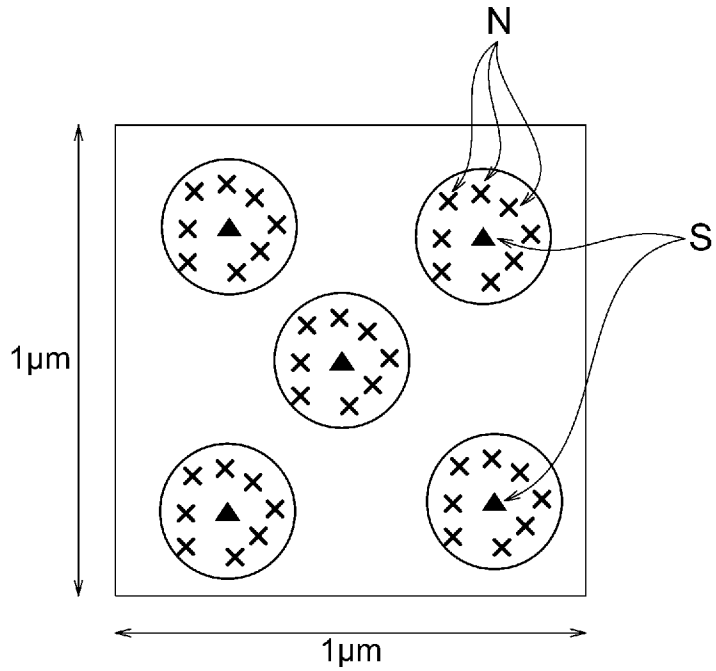
[図1A]



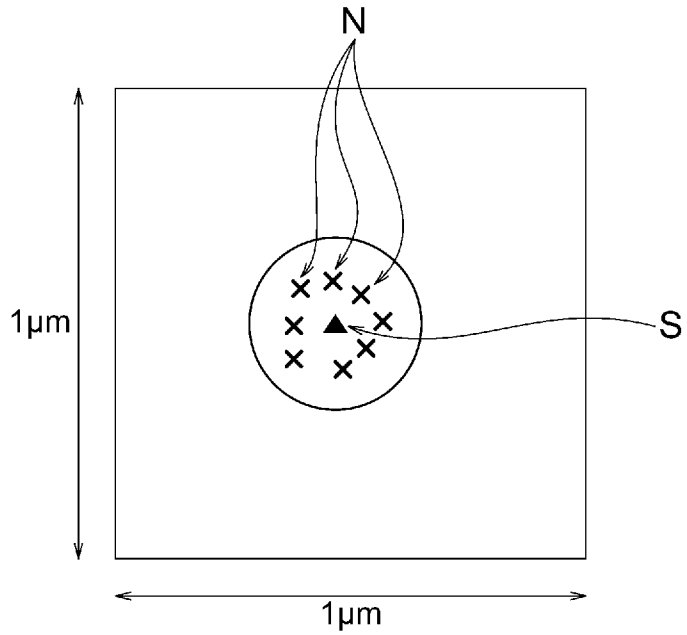
[図1B]



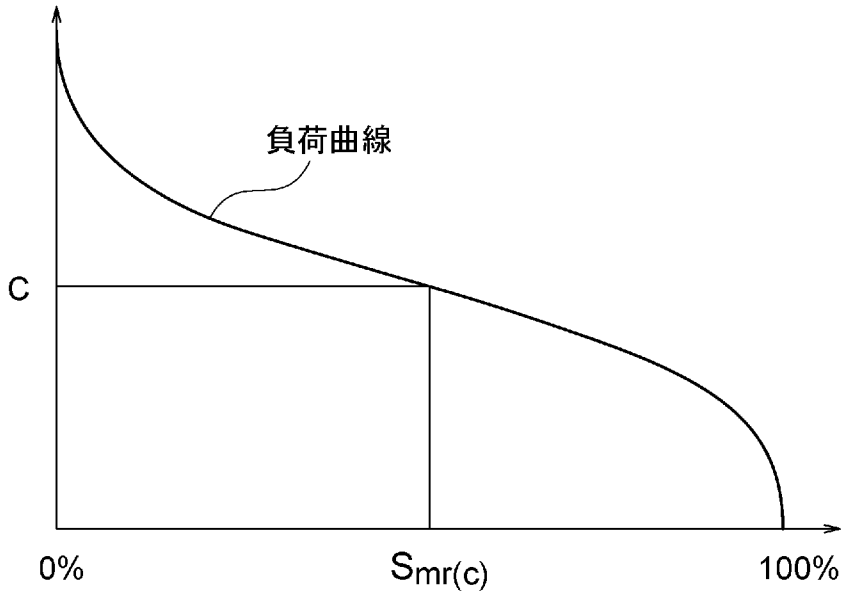
[図2A]



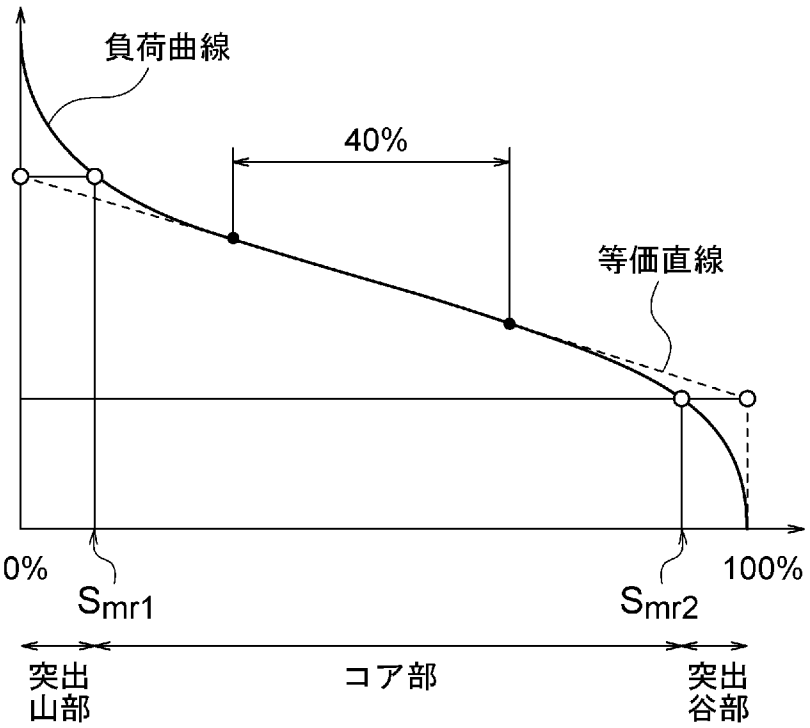
[図2B]



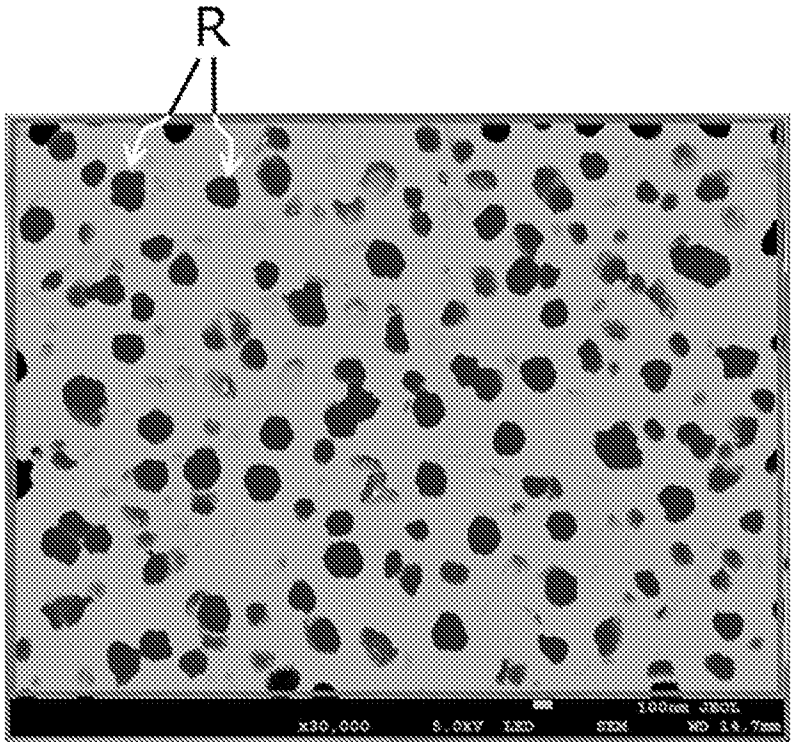
[図3]



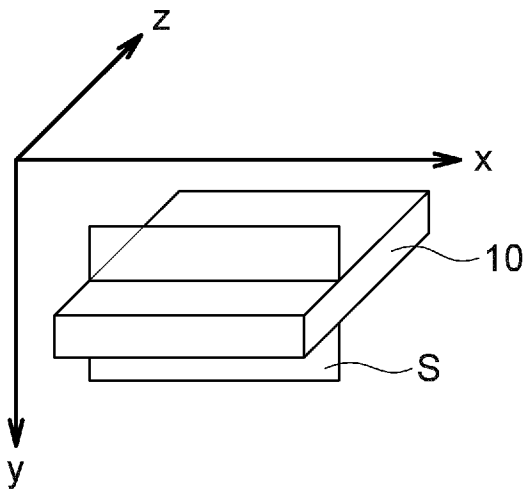
[図4]



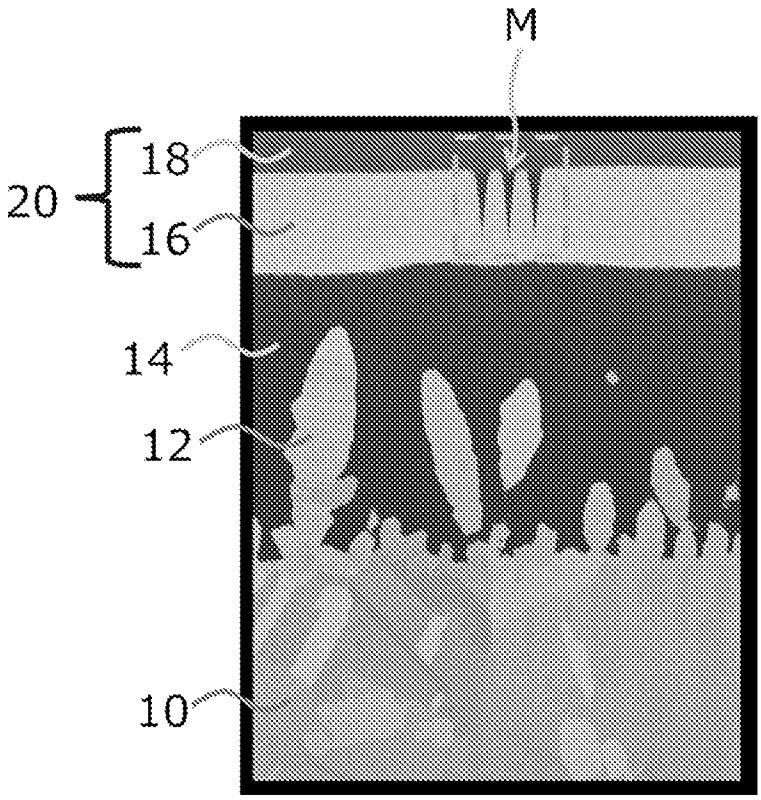
[図5]



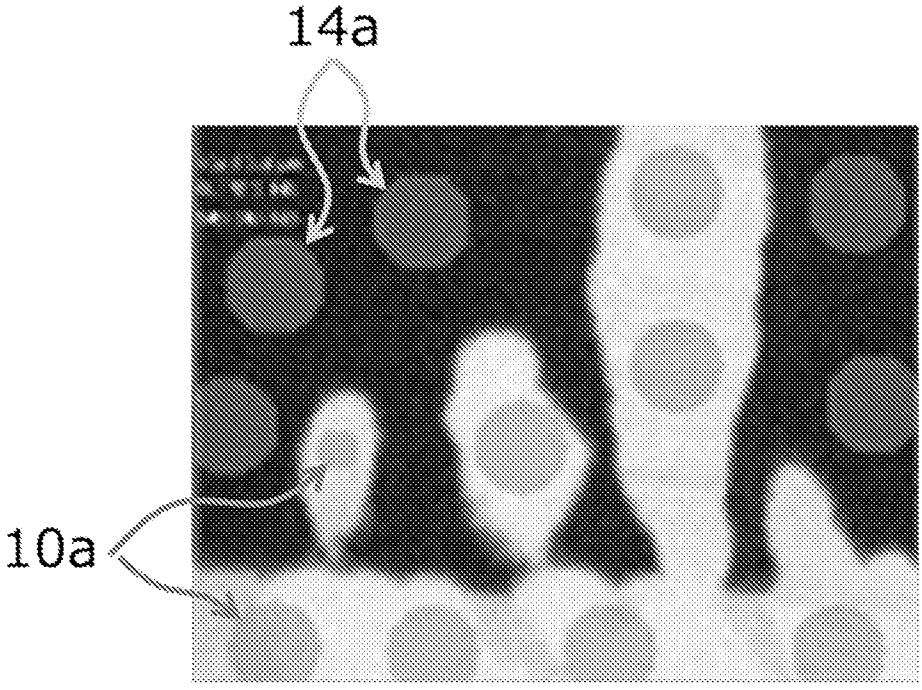
[図6]



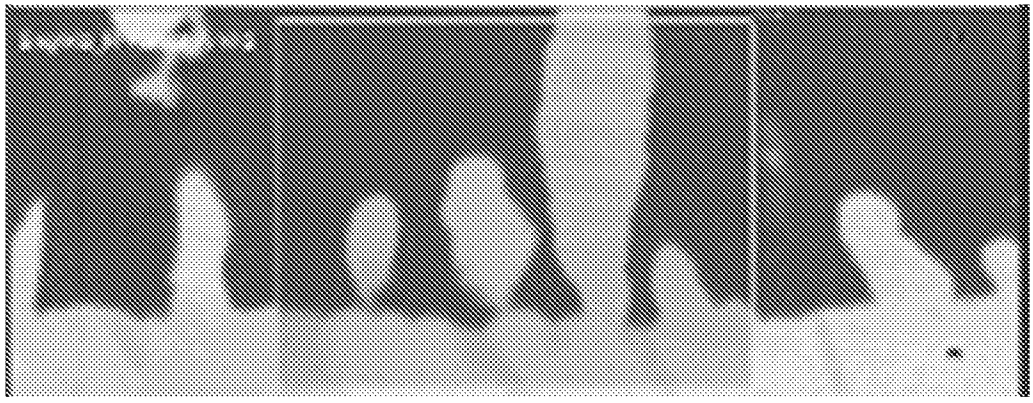
[図7]



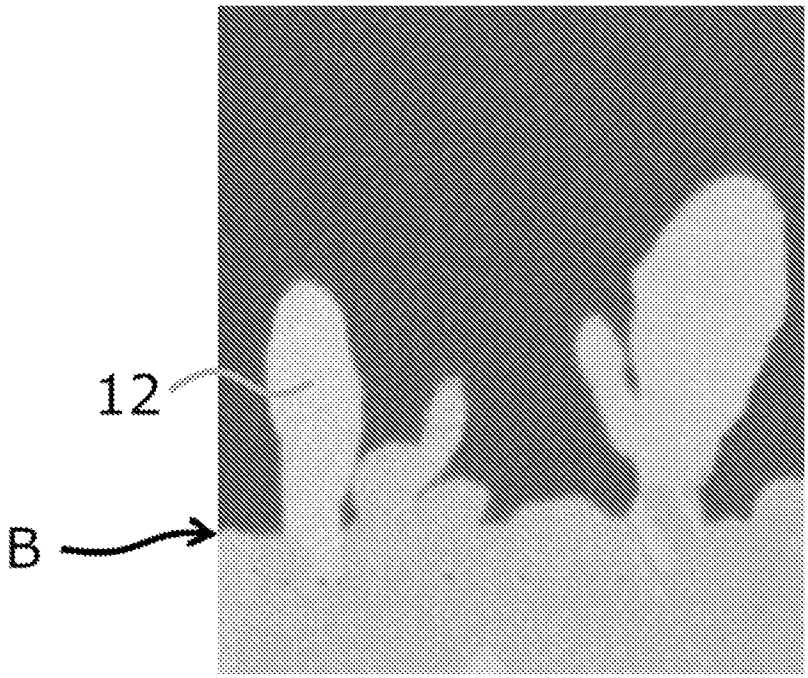
[図8]



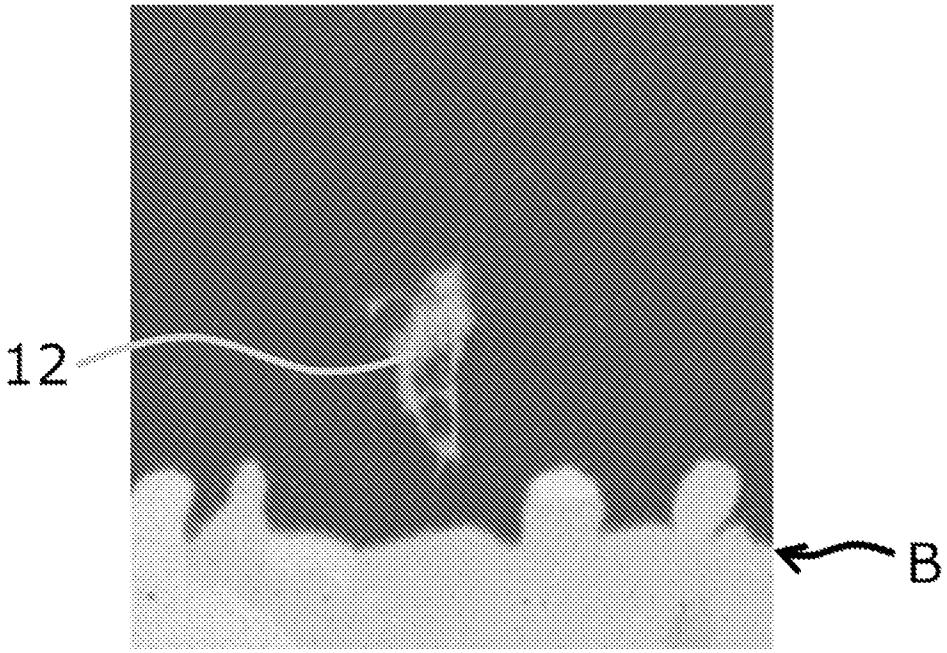
[図9]



[図10A]



[図10B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/010440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 7/06(2006.01)i; ***C25D 1/04***(2006.01)i; ***C25D 5/16***(2006.01)i; ***H05K 1/09***(2006.01)i
FI: C25D7/06 A; C25D1/04 311; C25D5/16; H05K1/09 A

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; C25D1/04; C25D5/16; 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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2021/193246 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 30 September 2021 (2021-09-30) paragraphs [0036], [0045]-[0064]	1-8
A	JP 2013-199082 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP) 03 October 2013 (2013-10-03) comparative example 2	1-8
A	JP 2011-219789 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD) 04 November 2011 (2011-11-04) paragraphs [0043]-[0073]	1-8
A	JP 2011-219790 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD) 04 November 2011 (2011-11-04) paragraphs [0042]-[0059]	1-8
P, A	WO 2022/255420 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) paragraphs [0050]-[0069]	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
18 May 2023	**30 May 2023**
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/JP2023/010440

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/193246 A1	30 September 2021	CN 115413301 A paragraphs [0049], [0064]-[0125] KR 10-2022-0130189 A TW 202206651 A	
JP 2013-199082 A	03 October 2013	US 2015/0047884 A1 comparative example 2 EP 2826623 A1 CN 104220250 A KR 10-2014-0130755 A TW 201402312 A WO 2013/146717 A1	
JP 2011-219789 A	04 November 2011	CN 102215632 A paragraphs [0124]-[0238]	
JP 2011-219790 A	04 November 2011	CN 102215635 A paragraphs [0121]-[0231]	
WO 2022/255420 A1	08 December 2022	WO 2022/255421 A1 WO 2022/255422 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/010440

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; C25D 1/04(2006.01)i; C25D 5/16(2006.01)i; H05K 1/09(2006.01)i
FI: C25D7/06 A; C25D1/04 311; C25D5/16; H05K1/09 A

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; C25D1/04; C25D5/16; 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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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 2021/193246 A1（三井金属鉱業株式会社）30.09.2021（2021-09-30） 段落［００３６］，［００４５］－［００６４］	1-8
A	JP 2013-199082 A（ＪＸ日鉱日石金属株式会社）03.10.2013（2013-10-03） 比較例２	1-8
A	JP 2011-219789 A（福田金属箔粉工業株式会社）04.11.2011（2011-11-04） 段落【００４３】－【００７３】	1-8
A	JP 2011-219790 A（福田金属箔粉工業株式会社）04.11.2011（2011-11-04） 段落【００４２】－【００５９】	1-8
P, A	WO 2022/255420 A1（三井金属鉱業株式会社）08.12.2022（2022-12-08） 段落［００５０］－［００６９］	1-8

☐ 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
“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	国際調査報告の発送日
18.05.2023	30.05.2023

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）
瀧口　博史 4E 3032
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/JP2023/010440

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/193246 A1	30.09.2021	CN 115413301 A 段落［００４９］，［００６４］－［０１２５］ KR 10-2022-0130189 A TW 202206651 A	
JP 2013-199082 A	03.10.2013	US 2015/0047884 A1 比較例２ EP 2826623 A1 CN 104220250 A KR 10-2014-0130755 A TW 201402312 A WO 2013/146717 A1	
JP 2011-219789 A	04.11.2011	CN 102215632 A 段落［０１２４］－［０２３８］	
JP 2011-219790 A	04.11.2011	CN 102215635 A 段落［０１２１］－［０２３１］	
WO 2022/255420 A1	08.12.2022	WO 2022/255421 A1 WO 2022/255422 A1	