

(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7月21日(21.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/154102 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 28/00 (2006.01) C25D 5/16 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)
C25D 3/58 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001216

(22) 国際出願日: 2022年1月14日(14.01.2022)

(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 2021-005362 2021年1月15日(15.01.2021) JP
PCT/JP2021/026045 2021年7月9日(09.07.2021) JP

(71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP];
〒1058417 東京都港区虎ノ門二丁目1
0番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松岡 佑樹 (MATSUOKA, Yuki);
〒3170056 茨城県日立市白銀町3-3-1 J X
金属株式会社日立事業所内 Ibaraki (JP). 岩沢 翔
平 (IWASAWA, Shohei); 〒3170056 茨城県日立
市白銀町3-3-1 J X金属株式会社日立事
業所内 Ibaraki (JP). 五刀 郁浩 (GOTO, Ikuhiro);
〒3170056 茨城県日立市白銀町3-3-1 J X

金属株式会社日立事業所内 Ibaraki (JP). 中島 誓
哉 (NAKASHIMA, Seiya); 〒3170056 茨城県日立
市白銀町3-3-1 J X金属株式会社日立事
業所内 Ibaraki (JP). 三木 敦史 (MIKI, Atsushi);
〒3170056 茨城県日立市白銀町3-3-1 J X
金属株式会社日立事業所内 Ibaraki (JP).

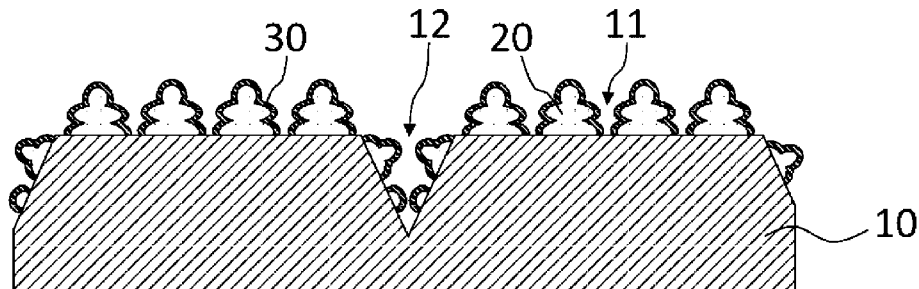
(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS
PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京
都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイ
マークビル Tokyo (JP).

(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.

(54) Title: SURFACE-TREATED COPPER FOIL, COPPER-CLADDED LAMINATE PLATE, AND PRINTED
WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 表面処理銅箔、銅張積層板及びプリント配線板

[図1]



(57) Abstract: A surface-treated copper foil comprising a copper foil and a surface-treating layer formed on at least one surface of the copper foil. The surface-treating layer has an Sku of 2.50-4.50 and an Str of 0.20-0.40.

(57) 要約: 銅箔と、この銅箔の少なくとも一方の面に形成された表面処理層とを有する表面処理銅箔である。表面処理層は、Skuが2.50~4.50、Strが0.20~0.40である。

[続葉有]

WO 2022/154102 A1

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：表面処理銅箔、銅張積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本開示は、表面処理銅箔、銅張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 銅張積層板は、フレキシブルプリント配線板などの各種用途において広く用いられている。このフレキシブルプリント配線板は、銅張積層板の銅箔をエッチングして導体パターン（「配線パターン」とも称される）を形成し、導体パターン上に電子部品を半田で接続して実装することによって製造される。

[0003] 近年、パソコン、モバイル端末などの電子機器では、通信の高速化及び大容量化に伴い、電気信号の高周波化が進んでおり、これに対応可能なフレキシブルプリント配線板が求められている。特に、電気信号の周波数は、高周波になるほど信号電力の損失（減衰）が大きくなり、データが読み取れなくなり易いため、信号電力の損失を低減することが求められている。

[0004] 電子回路における信号電力の損失（伝送損失）が起こる原因は大きく二つに分けることができる。その一は、導体損失、すなわち銅箔による損失であり、その二は、誘電体損失、すなわち樹脂基材による損失である。

導体損失は、高周波域では表皮効果があり、電流は導体の表面を流れるという特性を有するため、銅箔表面が粗いと複雑な経路を辿って、電流が流れることになる。したがって、高周波信号の導体損失を少なくするためには、銅箔の表面粗さを小さくすることが望ましい。以下、本明細書において、単に「伝送損失」及び「導体損失」と記載した場合は、「高周波信号の伝送損失」及び「高周波信号の導体損失」を主に意味する。

[0005] 他方、誘電体損失は、樹脂基材の種類に依存するため、高周波信号が流れる回路基板においては、低誘電材料（例えば、液晶ポリマー、低誘電ポリイミド）から形成された樹脂基材を用いることが望ましい。また、誘電体損失

は、銅箔と樹脂基材との間を接着する接着剤によっても影響を受けるため、銅箔と樹脂基材との間には接着剤を用いずに接着することが望ましい。

そこで、銅箔と樹脂基材との間を接着剤の使用なしに接着するために、銅箔の少なくとも一方の面に表面処理層を形成することが提案されている。例えば、特許文献1には、銅箔上に粗化粒子から形成される粗化処理層を設けるとともに、最表層にシランカップリング処理層を形成する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-112009号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 表面処理層が形成される銅箔の表面には、一般的に微小な凹凸部が存在する。例えば、圧延銅箔の場合、圧延時に圧延油によって形成されるオイルピットが微小な凹凸部として表面に形成される。また、電解銅箔の場合、研磨時に形成された回転ドラムの研磨スジが、回転ドラム上に析出形成される電解銅箔の回転ドラム側表面の微小な凹凸部の原因となる。

銅箔に微小な凹凸部が存在すると、例えば、粗化処理層を形成する際に、凸部では電流が集中して粗化粒子が過成長する一方、凹部では電流が十分に供給されず、粗化粒子が成長し難くなる。その結果、銅箔の凸部に粗大な粗化粒子が形成される一方、銅箔の凹部は粗化粒子が過小になるという状態、すなわち、銅箔表面の粗化粒子が均一に形成されていない状態になる。粗大な粗化粒子が多い表面処理銅箔では、樹脂基材との接合後、表面処理銅箔を剥離させる力を付与すると、粗大な粗化粒子に応力が集中して折れ易くなる結果、樹脂基材に対する接着力が低下することがある。また、粗化粒子の大きさが不十分な表面処理銅箔では、粗化粒子によるアンカー効果が低下してしまい、銅箔と樹脂基材との接着性が十分に得られないことがある。

特に、液晶ポリマー、低誘電ポリイミドなどの低誘電材料から形成された樹脂基材は、従来の樹脂基材よりも銅箔と接着し難いため、銅箔と樹脂基材との間の接着性を高める手法の開発が望まれている。

また、シランカップリング処理層は、銅箔と樹脂基材との間の接着性を向上させる効果を有するものの、その種類によっては、接着性の向上効果が十分ではないこともある。

[0008] 本発明の実施形態は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、一つの側面において、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材との接着性を高めることが可能な表面処理銅箔を提供することを目的とする。

また、本発明の実施形態は、別の側面において、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材と表面処理銅箔との間の接着性に優れた銅張積層板を提供することを目的とする。

さらに、本発明の実施形態は、別の側面において、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材と回路パターンとの間の接着性に優れたプリント配線板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく表面処理銅箔について鋭意研究を行った結果、粗化处理層の形成に用いられるめっき液に微量のタングステン化合物を添加することにより、銅箔の凸部に形成される粗化粒子の過成長を抑制するとともに、銅箔の凹部に粗化粒子を形成させ易くし得るという知見を得た。そして、本発明者らは、このようにして得られた表面処理銅箔の表面形状について分析を行ったところ、表面処理層の Sku 及び Str が、この表面形状と密接に関係していることを見出し、本発明の実施形態を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明の実施形態は、一つの側面において、銅箔と、前記銅箔の少なくとも一方の面に形成された表面処理層とを有し、前記表面処理層は、 Sku が 2.50～4.50、 Str が 0.20～0.40 である表面処理銅箔に関する。

また、本発明の実施形態は、別の側面において、前記表面処理銅箔と、前記表面処理銅箔の前記表面処理層に接着された樹脂基材とを備える銅張積層板に関する。

さらに、本発明の実施形態は、別の側面において、前記銅張積層板の前記表面処理銅箔をエッチングして形成された回路パターンを備えるプリント配線板に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の実施形態によれば、一つの側面において、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材との接着性を高めることが可能な表面処理銅箔を提供することができる。

また、本発明の実施形態によれば、別の側面において、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材と表面処理銅箔との間の接着性に優れた銅張積層板を提供することができる。

さらに、本発明の実施形態によれば、別の側面において、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材と回路パターンとの間の接着性に優れたプリント配線板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]銅箔の一方の面に粗化处理層を有する表面処理銅箔の模式的な拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されて解釈されるべきものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、改良などを行うことができる。以下の実施形態に開示されている複数の構成要素は、適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、以下の実施形態に示される全構成要素からいくつかの構成要素を削除してもよいし、異なる実施形態の構成要素を適宜組み合わせてもよい。

[0014] 本発明の実施形態に係る表面処理銅箔は、銅箔と、銅箔の少なくとも一方

の面に形成された表面処理層とを有する。

表面処理層は、銅箔の一方の面のみに形成されていてもよいし、銅箔の両方の面に形成されていてもよい。銅箔の両方の面に表面処理層が形成される場合、表面処理層の種類は同一であっても異なってもよい。

[0015] 表面処理層は、 Sku （クルトシス）が2.50～4.50である。 Sku は、ISO 25178-2:2012に規定される。 Sku は平均高さを基準にし、高さのヒストグラムを作成した場合の当該ヒストグラムの尖り具合（尖度）を表現するパラメータである。例えば、 $Sku=3.00$ の場合、高さ分布が正規分布であることを意味する。また、 $Sku>3.00$ の場合、数値が大きくなるほど、高さ分布が集中していることを意味する。逆に、 $Sku<3.00$ の場合、数値が小さくなるほど、高さ分布が分散していることを意味する。

[0016] 本発明の実施形態に係る表面処理銅箔は表面に凹凸を有しており、当該凹凸は銅箔と樹脂基材との接着性の向上に資する。表面処理層の Sku は当該凹凸の高さ分布を評価する指標となる。

表面処理層の Sku が2.50～4.50であることは、高さ分布が正規分布又はそれに近い分布状態であることを意味する。一方、表面処理層の Sku が2.50未満であることは、表面処理層の高さ（銅箔表面からの高さ）が低い部分と高い部分とが様々に入り交じった結果、高さ分布が偏っていない分布状態であることを意味する。表面処理層の Sku が4.50より大きいことは、高さ分布が偏っている分布状態であること、すなわち、表面処理層の表面は、ある高さの部分が突出して多くを占めている状態であることを意味する。

表面処理層の高さ分布が正規分布又はそれに近い分布状態は、例えば、銅箔の表面に粗化処理層を形成する場合に、銅箔の凸部において過成長した粗化粒子、すなわち粗大な粗化粒子や、銅箔の凹部において粗化粒子が形成されていない箇所が少ないことを意味する。したがって、表面処理層の Sku が2.50～4.50であることは、銅箔の凸部に形成される粗化粒子の過

成長が抑制され、また、銅箔の凹部にも粗化粒子が形成されている状態を意味する。

[0017] 粗大な粗化粒子が多い表面処理銅箔も、粗化粒子が形成されていない箇所がある表面処理銅箔も、樹脂基材との接着性の観点からは好ましくない。例えば、粗大な粗化粒子が多い表面処理銅箔では、樹脂基材との接合後、表面処理銅箔を剥離させる力を付与すると、粗大な粗化粒子に応力が集中して折れ易くなる結果、却って樹脂基材に対する接着力が低下すると考えられる。また、粗化粒子が形成されていない箇所がある表面処理銅箔では、粗化粒子によるアンカー効果を十分に確保することができなくなり、表面処理銅箔と樹脂基材との接着力が低下すると考えられる。本発明者らは、後述する実施例及び比較例の表面処理銅箔についてピール強度を測定して分析を行った結果、表面処理層の Sku が樹脂基材との接着性に関与することを見出した。

樹脂基材に対する接着力を安定して得る観点から、表面処理層の Sku は、 $2.80 \sim 4.00$ であることが好ましく、 $2.90 \sim 3.75$ であることがより好ましい。

なお、表面処理層の Sku は、ISO 25178-2:2012 に準拠して測定される。

[0018] 表面処理層は、 Str （テクスチャのアスペクト比）が $0.20 \sim 0.40$ である。 Str は、ISO 25178-2:2012 に規定される空間パラメータであり、表面の異方性や等方性の強さを表す。 Str は、 $0 \sim 1$ の範囲にあり、 0 に近いほど異方性が強いこと（例えば、スジ目などが大きいこと）を意味する。逆に、 Str が 1 に近いほど、等方性が強いことを意味する。

表面処理層の Str が $0.20 \sim 0.40$ であると、表面処理層の表面は異方性が適度にある状態となる。この状態は、銅箔の表面の微小な凹凸部に沿って表面処理層が均一に形成されていることを意味する。したがって、例えば、銅箔の表面に粗化処理層を形成する場合に、凸部において過成長した粗化粒子や、凹部において粗化粒子が形成されていない箇所が少ないことを

意味する。すなわち、表面処理層の S_{tr} が $0.20 \sim 0.40$ であることは、銅箔の凸部に形成される粗化粒子の過成長が抑制され、銅箔の凹部にも粗化粒子が形成されている状態を意味する。その結果、粗化粒子によるアンカー効果を十分に確保することができるため、表面処理銅箔と樹脂基材との接着力が高くなる。このような効果を安定して得る観点から、表面処理層の S_{tr} は $0.26 \sim 0.35$ であることが好ましい。

なお、表面処理層の S_{tr} は、ISO 25178-2:2012 に準拠して測定される。

[0019] 表面処理層は、 S_a （算術平均高さ）が $0.18 \sim 0.43 \mu m$ であることが好ましい。 S_a は、ISO 25178-2:2012 に規定される高さ方向のパラメータであり、平均面からの高低差の平均を表す。

表面処理層の S_a が大きいと、表面処理層の表面が粗くなるため、表面処理銅箔を樹脂基材に接着した場合にアンカー効果が発揮され易くなる。一方で、表面処理層の S_a が大きすぎる（すなわち、表面が粗い）表面処理銅箔と樹脂基材とを接着した銅張積層板を加工して回路基板を作製した場合、表面処理銅箔の表皮効果によって伝送損失が大きくなる。そのため、表面処理層の S_a を上記の範囲とすることにより、樹脂基材に対する表面処理銅箔の接着力の確保と伝送損失の抑制とのバランスを確保することができる。このような効果を安定して得る観点から、表面処理層の S_a は、下限値が好ましくは $0.20 \mu m$ 、より好ましくは $0.23 \mu m$ 、更に好ましくは $0.24 \mu m$ であり、上限値が好ましくは $0.40 \mu m$ 、より好ましくは $0.35 \mu m$ である。

[0020] 表面処理層は、 S_q （二乗平均平方根高さ）が $0.26 \sim 0.53 \mu m$ であることが好ましい。 S_q は、ISO 25178-2:2012 に規定される高さ方向のパラメータであり、表面処理層の表面における凸部の高さのバラツキを表す。

表面処理層の S_q が大きいと、表面処理層の表面における凸部の高さのバラツキが大きくなり、表面処理銅箔を樹脂基材に接着した場合にアンカー効

果が発揮され易くなる。ただし、 S_q が大きすぎる（凸部の高さのバラツキが大きすぎる）と、工業製品としての品質管理の観点から問題になる場合がある。そのため、表面処理層の S_q を上記の範囲とすることにより、アンカー効果の確保と品質管理の観点とのバランスを確保することができる。このような効果を安定して得る観点から、表面処理層の S_q は、下限値が好ましくは $0.29\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.34\mu\text{m}$ であり、上限値が好ましくは $0.48\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.43\mu\text{m}$ である。

なお、表皮効果による伝送損失の抑制及び工業製品としての品質管理のし易さを重視した場合、表面処理層は、 S_a が $0.20\sim 0.32\mu\text{m}$ であり、且つ S_q が $0.26\sim 0.40\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0021] 表面処理層は、 S_{dr} （展開界面面積率）が $30\sim 79\%$ であることが好ましく、 $38\sim 79\%$ であることがより好ましい。 S_{dr} は、ISO 25178-2:2012に規定される複合パラメータであり、表面の増加割合を表す。言い換えると、ある表面を平面視した場合の面積に対する実際の表面積の増加割合を表す。

表面処理層の S_{dr} が大きすぎると、表面処理層の表面が緻密で起伏が激しくなるため、表面処理銅箔を樹脂基材に接着した場合にアンカー効果が発揮され易くなる一方、表皮効果によって伝送損失が大きくなる。そのため、表面処理層の S_{dr} を上記の範囲とすることにより、アンカー効果の確保と伝送損失の抑制とのバランスを確保することができる。

[0022] 表面処理層の種類は、特に限定されず、当該技術分野において公知の各種表面処理層を用いることができる。

表面処理層の例としては、粗化处理層、耐熱処理層、防錆処理層、クロメート処理層、シランカップリング処理層などが挙げられる。これらの層は、単一又は2種以上を組み合わせ用いることができる。その中でも表面処理層は、樹脂基材との接着性の観点から、粗化处理層を含有することが好ましい。

また、表面処理層が、耐熱処理層、防錆処理層、クロメート処理層及びシランカップリング処理層からなる群から選択される１種以上の層を含有する場合、これらの層は粗化处理層上に設けられることが好ましい。

[0023] ここで、一例として、銅箔の一方の面に粗化处理層を有する表面処理銅箔の模式的な拡大断面図を図１に示す。

図１に示されるように、銅箔１０の一方の面に形成された粗化处理層は、粗化粒子２０と、粗化粒子２０の少なくとも一部を被覆するかぶせめっき層３０とを含む。粗化粒子２０は、銅箔１０の凸部１１だけでなく凹部１２にも形成されている。また、銅箔１０の凸部１１に形成された粗化粒子２０は、めっき液に微量のタングステン化合物を添加することにより、過成長が抑制されている。そのため、この粗化粒子２０は粒径が大きい粒子に過成長しておらず、各方向に向かって成長した複雑な形状を有している。表面処理層のＳｋｕやＳｔｒなどのパラメータを上記の範囲に制御することにより、このような構造をとることができると考えられる。

[0024] 粗化粒子２０としては、特に限定されないが、銅、ニッケル、コバルト、リン、タングステン、ヒ素、モリブデン、クロム及び亜鉛からなる群から選択される単一の元素、又はこれらの元素の２種以上を含む合金から形成することができる。その中でも粗化粒子２０は、銅又は銅合金、特に銅から形成されることが好ましい。

かぶせめっき層３０としては、特に限定されないが、銅、銀、金、ニッケル、コバルト、亜鉛などから形成することができる。

[0025] 粗化处理層は、電気めっきによって形成することができる。特に、粗化粒子２０は、微量のタングステン化合物を添加しためっき液を用いた電気めっきによって形成することができる。

タングステン化合物としては、特に限定されないが、例えば、タングステン酸ナトリウム（ Na_2WO_4 ）などを用いることができる。

めっき液におけるタングステン化合物の含有量としては、１ｐｐｍ以上とすることが好ましい。このような含有量であれば、凸部１１に形成された粗

化粒子 20 の過成長を抑制するとともに、凹部 12 に粗化粒子 20 を形成させ易くすることができる。なお、タングステン化合物の含有量の上限値は、特に限定されないが、電気抵抗の増大を抑制する観点から、20 ppm であることが好ましい。

[0026] 粗化処理層を形成する際の電気めっきの条件は、使用する電気めっき装置などに応じて調整すればよく特に限定されないが、典型的な条件は以下の通りである。なお、各電気めっきは、1 回であってもよいし、複数回行ってもよい。

(粗化粒子 20 の形成条件)

めっき液組成：5～15 g/L の Cu、40～100 g/L の硫酸、1～6 ppm のタングステン酸ナトリウム

めっき液温度：20～50℃

電気めっき条件：電流密度 30～90 A/dm²、時間 0.1～8 秒

[0027] (かぶせめっき層 30 の形成条件)

めっき液組成：10～30 g/L の Cu、70～130 g/L の硫酸

めっき液温度：30～60℃

電気めっき条件：電流密度 4.8～15 A/dm²、時間 0.1～8 秒

[0028] 耐熱処理層及び防錆処理層としては、特に限定されず、当該技術分野において公知の材料から形成することができる。なお、耐熱処理層は防錆処理層としても機能することがあるため、耐熱処理層及び防錆処理層として、耐熱処理層及び防錆処理層の両方の機能を有する 1 つの層を形成してもよい。

耐熱処理層及び／又は防錆処理層としては、ニッケル、亜鉛、錫、コバルト、モリブデン、銅、タングステン、リン、ヒ素、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウム、金、銀、白金族元素、鉄、タンタルの群から選択される 1 種以上の元素（金属、合金、酸化物、窒化物、硫化物などのいずれの形態であってもよい）を含む層とすることができる。その中でも耐熱処理層及び／又は防錆処理層は Ni-Zn 層であることが好ましい。

[0029] 耐熱処理層及び防錆処理層は、電気めっきによって形成することができる

。その条件は、使用する電気めっき装置に応じて調整すればよく特に限定されないが、一般的な電気めっき装置を用いて耐熱処理層（Ni-Zn層）を形成する際の条件は以下の通りである。なお、電気めっきは、1回であってもよいし、複数回行ってもよい。

めっき液組成：1～30 g/LのNi、1～30 g/LのZn

めっき液pH：2～5

めっき液温度：30～50℃

電気めっき条件：電流密度0.1～10 A/dm²、時間0.1～5秒

[0030] クロメート処理層としては、特に限定されず、当該技術分野において公知の材料から形成することができる。

ここで、本明細書において「クロメート処理層」とは、無水クロム酸、クロム酸、二クロム酸、クロム酸塩又は二クロム酸塩を含む液で形成された層を意味する。クロメート処理層は、コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、亜鉛、タンタル、銅、アルミニウム、リン、タングステン、錫、ヒ素、チタンなどの元素（金属、合金、酸化物、窒化物、硫化物などのいずれの形態であってもよい）を含む層であることができる。クロメート処理層の例としては、無水クロム酸又は二クロム酸カリウム水溶液で処理したクロメート処理層、無水クロム酸又は二クロム酸カリウム及び亜鉛を含む処理液で処理したクロメート処理層などが挙げられる。

[0031] クロメート処理層は、浸漬クロメート処理、電解クロメート処理などの公知の方法によって形成することができる。それらの条件は、特に限定されないが、例えば、一般的なクロメート処理層を形成する際の条件は以下の通りである。なお、クロメート処理は、1回であってもよいし、複数回行ってもよい。

クロメート液組成：1～10 g/LのK₂Cr₂O₇、0.01～10 g/LのZn

クロメート液pH：2～5

クロメート液温度：30～55℃

電解条件：電流密度 $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 、時間 $0.1 \sim 5$ 秒（電解クロメート処理の場合）

[0032] シランカップリング処理層としては、特に限定されず、当該技術分野において公知の材料から形成することができる。

ここで、本明細書において「シランカップリング処理層」とは、シランカップリング剤で形成された層を意味する。

シランカップリング剤としては、特に限定されず、当該技術分野において公知のものを用いることができる。シランカップリング剤の例としては、アミノ系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、メタクリロキシ系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤、イミダゾール系シランカップリング剤、トリアジン系シランカップリング剤などが挙げられる。これらの中でも、アミノ系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤が好ましい。上記のシランカップリング剤は、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

代表的なシランカップリング処理層の形成方法としては、上述のシランカップリング剤の1～3体積%水溶液を塗布し、乾燥させることでシランカップリング処理層を形成する方法が挙げられる。

[0033] 銅箔10としては、特に限定されず、電解銅箔又は圧延銅箔のいずれであってもよい。

電解銅箔は、硫酸銅めっき浴からチタン又はステンレスのドラム上に銅を電解析出させることによって一般に製造されるが、回転ドラム側に形成される平坦なS面（シャイン面）と、S面の反対側に形成されるM面（マット面）とを有する。電解銅箔のM面は、一般に微小な凹凸部を有している。また、電解銅箔のS面は、研磨時に形成された回転ドラムの研磨スジが転写されるため、微小な凹凸部を有する。

また、圧延銅箔は、圧延時に圧延油によってオイルピットが形成されるため、微小な凹凸部を表面に有する。

[0034] 銅箔10の材料としては、特に限定されないが、銅箔10が圧延銅箔の場合、プリント配線板の回路パターンとして通常使用されるタフピッチ銅（JIS H3100 合金番号C1100）、無酸素銅（JIS H3100 合金番号C1020又はJIS H3510 合金番号C1011）などの高純度の銅を用いることができる。また、例えば、Sn入り銅、Ag入り銅、Cr、Zr又はMgなどを添加した銅合金、Ni及びSiなどを添加したコルソン系銅合金のような銅合金も用いることができる。なお、本明細書において「銅箔10」とは、銅合金箔も含む概念である。

[0035] 銅箔10の厚みは、特に限定されないが、例えば1～1000 μ m、或いは1～500 μ m、或いは1～300 μ m、或いは3～100 μ m、或いは5～70 μ m、或いは6～35 μ m、或いは9～18 μ mとすることができる。

[0036] 上記のような構成を有する表面処理銅箔は、当該技術分野において公知の方法に準じて製造することができる。ここで、表面処理層のSk_u、St_rなどのパラメータは、表面処理層の形成条件、特に、上記した粗化処理層の形成条件などを調整することによって制御することができる。

[0037] 本発明の実施形態に係る表面処理銅箔は、酸分解処理して溶液化し、その溶液中のタングステンの含有量を誘導結合プラズマ質量分析によって測定した場合に、タングステンの含有量が $1.0 \times 10^{-2} / t \sim 4.0 \times 10^{-2} / t$ [ppm]（tは銅箔10の厚みである）であることが好ましい。このような範囲のタングステンの含有量であれば、表面処理層のSk_u、St_rを上記の範囲に制御することができる。

銅箔10が、プリント配線板の回路パターンとして通常使用される、タフピッチ銅、無酸素銅などの高純度の銅、Sn、Ag、Cr、Zr又はMgなどを添加した銅合金を加工したものである場合、銅箔10にWは通常含有されない。よって、銅箔10を含む表面処理銅箔を溶液化したものを分析することで得たタングステンの量を基に、銅箔10の厚みを考慮した計算を行うことで、表面処理層のタングステンの含有量を推定することができる。上記

の計算式はその推定法である。

酸分解処理による溶液化は、10cm角の表面処理銅箔を硝酸とフッ化水素酸との混合液に溶解し、当該溶液を希釈することによって行う。

誘導結合プラズマ質量分析は、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）を用いて行うことができる。

[0038] 本発明の実施形態に係る表面処理銅箔は、表面処理層のSkuを2.50～4.50、Strを0.20～0.40に制御しているため、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材との接着性を高めることができる。

[0039] 本発明の実施形態に係る銅張積層板は、上記の表面処理銅箔と、この表面処理銅箔の表面処理層に接着された樹脂基材とを備える。

この銅張積層板は、上記の表面処理銅箔の表面処理層に樹脂基材を接着することによって製造することができる。

樹脂基材としては、特に限定されず、当該技術分野において公知のものを用いることができる。樹脂基材の例としては、紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、合成繊維布基材エポキシ樹脂、ガラス布・紙複合基材エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂、ガラス布基材エポキシ樹脂、ポリエステルフィルム、ポリイミド樹脂、液晶ポリマー、フッ素樹脂などが挙げられる。これらの中でも樹脂基材はポリイミド樹脂が好ましい。

[0040] 表面処理銅箔と樹脂基材との接着方法としては、特に限定されず、当該技術分野において公知の方法に準じて行うことができる。例えば、表面処理銅箔と樹脂基材とを積層させて熱圧着すればよい。

上記のようにして製造された銅張積層板は、プリント配線板の製造に用いることができる。

[0041] 本発明の実施形態に係る銅張積層板は、上記の表面処理銅箔を用いているため、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材との接着性を高めることができる。

[0042] 本発明の実施形態に係るプリント配線板は、上記の銅張積層板の表面処理

銅箔をエッチングして形成された回路パターンを備える。

このプリント配線板は、上記の銅張積層板の表面処理銅箔をエッチングして回路パターンを形成することによって製造することができる。回路パターンの形成方法としては、特に限定されず、サブトラクティブ法、セミアディティブ法などの公知の方法を用いることができる。その中でも、回路パターンの形成方法はサブトラクティブ法が好ましい。

[0043] サブトラクティブ法によってプリント配線板を製造する場合、次のようにして行うことが好ましい。まず、銅張積層板の表面処理銅箔の表面にレジストを塗布、露光及び現像することによって所定のレジストパターンを形成する。次に、レジストパターンが形成されていない部分（不要部）の表面処理銅箔をエッチングによって除去して回路パターンを形成する。最後に、表面処理銅箔上のレジストパターンを除去する。

なお、このサブトラクティブ法における各種条件は、特に限定されず、当該技術分野において公知の条件に準じて行うことができる。

[0044] 本発明の実施形態に係るプリント配線板は、上記の銅張積層板を用いているため、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材と回路パターンとの間の接着性に優れている。

実施例

[0045] 以下、本発明の実施形態を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0046] （実施例１）

圧延銅箔（厚さ $12\ \mu\text{m}$ ）を準備し、一方の面を脱脂及び酸洗した後、表面処理層として粗化处理層、耐熱処理層としてNi-Zn層、クロメート処理層、及びシランカップリング処理層を順次形成することによって表面処理銅箔を得た。各処理層の形成条件は次の通りとした。

（１）粗化处理層

<粗化粒子の形成条件>

めっき液組成： $11\ \text{g/L}$ のCu、 $50\ \text{g/L}$ の硫酸、 $1\ \text{ppm}$ のタング

ステン（タングステン酸ナトリウム2水和物由来）

めっき液温度：27℃

電気めっき条件：電流密度38.8 A/dm²、時間1.3秒

電気めっき処理回数：2回

[0047] <かぶせめっき層の形成条件>

めっき液組成：20 g/LのCu、100 g/Lの硫酸

めっき液温度：50℃

電気めっき条件：電流密度8.2 A/dm²、時間1.4秒

電気めっき処理回数：2回

[0048] (2) 耐熱処理層

<Ni-Zn層の形成条件>

めっき液組成：23.5 g/LのNi、4.5 g/LのZn

めっき液pH：3.6

めっき液温度：40℃

電気めっき条件：電流密度0.6 A/dm²、時間0.7秒

電気めっき処理回数：1回

[0049] (3) クロメート処理層

<電解クロメート処理層の形成条件>

クロメート液組成：3 g/LのK₂Cr₂O₇、0.33 g/LのZn

クロメート液pH：3.7

クロメート液温度：55℃

電解条件：電流密度1.4 A/dm²、時間0.7秒

クロメート処理回数：2回

[0050] (4) シランカップリング処理層

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の1.2体積%水溶液を塗布し、乾燥させることでシランカップリング処理層を形成した。

[0051] (実施例2)

粗化粒子の形成条件において、めっき液組成のタングステンの量を 2 ppm に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で表面処理銅箔を得た。

[0052] (実施例 3)

粗化粒子の形成条件において、めっき液組成のタングステンの量を 3 ppm に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で表面処理銅箔を得た。

[0053] (実施例 4)

粗化粒子の形成条件において、めっき液組成のタングステンの量を 4 ppm に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で表面処理銅箔を得た。

[0054] (実施例 5)

粗化粒子の形成条件において、めっき液組成のタングステンの量を 5 ppm に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で表面処理銅箔を得た。

[0055] (実施例 6)

粗化粒子の形成条件において、めっき液組成のタングステンの量を 6 ppm に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の条件で表面処理銅箔を得た。

[0056] (実施例 7)

実施例 1 と同じ圧延銅箔を準備し、一方の面を脱脂及び酸洗した後、表面処理層として粗化处理層、耐熱処理層として Ni-Zn 層、クロメート処理層、及びシランカップリング処理層を順次形成することによって表面処理銅箔を得た。各処理層の形成条件は次の通りとした。

(1) 粗化处理層

<粗化粒子の形成条件>

めっき液組成：11 g/L の Cu、50 g/L の硫酸、5 ppm のタングステン（タングステン酸ナトリウム 2 水和物由来）

めっき液温度：27℃

電気めっき条件：電流密度 46.8 A/dm²、時間 1.0 秒

電気めっき処理回数：2 回

[0057] <かぶせめっき層の形成条件>

めっき液組成：20 g/L の Cu、100 g/L の硫酸

めっき液温度：50℃

電気めっき条件：電流密度8.2 A/dm²、時間1.4秒

電気めっき処理回数：2回

[0058] (2) 耐熱処理層

＜Ni-Zn層の形成条件＞

めっき液組成：23.5 g/LのNi、4.5 g/LのZn

めっき液pH：3.6

めっき液温度：40℃

電気めっき条件：電流密度0.7 A/dm²、時間0.7秒

電気めっき処理回数：1回

[0059] (3) クロメート処理層

＜電解クロメート処理層の形成条件＞

クロメート液組成：3 g/LのK₂Cr₂O₇、0.33 g/LのZn

クロメート液pH：3.7

クロメート液温度：55℃

電解条件：電流密度1.5 A/dm²、時間0.7秒

クロメート処理回数：2回

[0060] (4) シランカップリング処理層

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の1.2体積%水溶液を塗布し、乾燥させることでシランカップリング処理層を形成した。

[0061] (実施例8)

かぶせめっき層の形成条件において、電流密度を9.6 A/dm²に変更したこと以外は、実施例7と同様の条件で表面処理銅箔を得た。

[0062] (実施例9)

粗化粒子の形成条件において電流密度を46.0 A/dm²に、かぶせめっき層の形成条件において電流密度を9.6 A/dm²に、及びNi-Zn層の形成条件において電流密度を0.9 A/dm²にそれぞれ変更したこと以外は

、実施例 7 と同様の条件で表面処理銅箔を得た。

[0063] (実施例 10)

圧延銅箔（厚さ $12\ \mu\text{m}$ ）を準備し、一方の面を脱脂及び酸洗した後、表面処理層として粗化处理層、耐熱処理層として $\text{Ni}-\text{Zn}$ 層、クロメート処理層、及びシランカップリング処理層を順次形成することによって表面処理銅箔を得た。各処理層の形成条件は次の通りとした。

(1) 粗化处理層

＜粗化粒子の形成条件＞

めっき液組成： $12\ \text{g/L}$ の Cu 、 $50\ \text{g/L}$ の硫酸、 $5\ \text{ppm}$ のタングステン（タングステン酸ナトリウム 2 水和物由来）

めっき液温度： $27\ ^\circ\text{C}$

電気めっき条件：電流密度 $48.3\ \text{A/dm}^2$ 、時間 $0.81\ \text{秒}$

電気めっき処理回数： 2 回

[0064] ＜かぶせめっき層の形成条件＞

めっき液組成： $20\ \text{g/L}$ の Cu 、 $100\ \text{g/L}$ の硫酸

めっき液温度： $50\ ^\circ\text{C}$

電気めっき条件：電流密度 $11.9\ \text{A/dm}^2$ 、時間 $1.15\ \text{秒}$

電気めっき処理回数： 2 回

[0065] (2) 耐熱処理層

＜ $\text{Ni}-\text{Zn}$ 層の形成条件＞

めっき液組成： $23.5\ \text{g/L}$ の Ni 、 $4.5\ \text{g/L}$ の Zn

めっき液 pH ： 3.6

めっき液温度： $40\ ^\circ\text{C}$

電気めっき条件：電流密度 $1.07\ \text{A/dm}^2$ 、時間 $0.59\ \text{秒}$

電気めっき処理回数： 1 回

[0066] (3) クロメート処理層

＜電解クロメート処理層の形成条件＞

クロメート液組成： $3\ \text{g/L}$ の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $0.33\ \text{g/L}$ の Zn

クロメート液 pH : 3.65

クロメート液温度 : 55℃

電解条件 : 電流密度 1.91 A/dm²、時間 0.59 秒

クロメート処理回数 : 2 回

[0067] (4) シランカップリング処理層

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の 1.2 体積%水溶液を塗布し、乾燥させることでシランカップリング処理層を形成した。

[0068] (比較例 1)

実施例 1 で用いた圧延銅箔（表面処理を行っていない銅箔）を比較として用いた。

[0069] (比較例 2)

粗化粒子の形成条件において、めっき液組成のタングステンの量を 0 ppm（タングステン酸ナトリウムを添加しなかった）としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件で表面処理銅箔を得た。

[0070] 上記の実施例及び比較例で得られた表面処理銅箔又は銅箔について、下記の特性評価を行った。

<Sk_u、St_r、Sa、Sq 及び Sd_r>

オリンパス株式会社製のレーザー顕微鏡（LEXTECHOLS4000）を用いて画像撮影を行なった。撮影した画像の解析は、オリンパス株式会社製のレーザー顕微鏡（LEXTECHOLS4100）の解析ソフトを用いて行った。Sk_u、St_r、Sa、Sq 及び Sd_r の測定は ISO 25178-2 : 2012 にそれぞれ準拠して行った。また、これらの測定結果は、任意の 5 か所で測定した値の平均値を測定結果とした。なお、測定時の温度は 23~25℃とした。また、レーザー顕微鏡及び解析ソフトにおける主要な設定条件は下記の通りである。

対物レンズ : MPLAPON50XLEXT（倍率 : 50 倍、開口数 : 0.95、液浸タイプ : 空気、機械的鏡筒長 : ∞、カバーガラス厚 : 0、視野

数：F N 1 8)

光学ズーム倍率：1 倍

走査モード：X Y Z 高精度（高さ分解能：6 0 n m、取込みデータの画素数：1 0 2 4 × 1 0 2 4）

取込み画像サイズ〔画素数〕：横 2 5 7 μ m × 縦 2 5 8 μ m [1 0 2 4 × 1 0 2 4]

（横方向に測定するため、評価長さとしては 2 5 7 μ m に相当）

D I C：オフ

マルチレイヤー：オフ

レーザー強度：1 0 0

オフセット：0

コンフォーカルレベル：0

ビーム径絞り：オフ

画像平均：1 回

ノイズリダクション：オン

輝度むら補正：オン

光学的ノイズフィルタ：オン

カットオフ： λ c = 2 0 0 μ m、 λ s 及び λ f は無し

フィルタ：ガウシアンフィルタ

ノイズ除去：測定前処理

表面(傾き)補正：実施

明るさ：3 0 ～ 5 0 の範囲になるように調整する

明るさは測定対称の色調によって適宜設定すべき値である。上記の設定は L * が - 6 9 ～ - 1 0、a * が 2 ～ 3 2、b * が 2 2 1 の表面処理銅箔の表面を測定する際に適切な値である。

ここで、 λ s フィルタは I S O 2 5 1 7 8 - 2 : 2 0 1 2 における S フィルタに相当する。また、 λ c フィルタは I S O 2 5 1 7 8 - 2 : 2 0 1 2 における L フィルタに相当する。

[0071] <測定対象の色調の測定>

測定器としてHunter Lab社製のMiniScan（登録商標）EZ Model 4000Lを用い、JIS Z8730:2009に準拠してCIE L*a*b*表色系のL*、a*及びb*の測定を行った。具体的には、上記の実施例及び比較例で得られた表面処理銅箔又は銅箔の測定対象面を測定器の感光部に押し当て、外から光が入らないようにしつつ測定した。また、L*、a*及びb*の測定は、JIS Z8722:2009の幾何条件Cに基づいて行った。なお、測定器の主な条件は下記の通りである。

光学系：d/8°、積分球サイズ：63.5mm、観察光源：D65

測定方式：反射

照明径：25.4mm

測定径：20.0mm

測定波長・間隔：400～700nm・10nm

光源：パルスキセノンランプ・1発光／測定

トレーサビリティ標準：CIE 44及びASTM E259に基づく、
米国標準技術研究所（NIST）準拠校正

標準観察者：10°

また、測定基準となる白色タイルは、下記の物体色のものを使用した。

D65/10°にて測定した場合に、CIE XYZ表色系での値がX：
81.90、Y：87.02、Z：93.76

[0072] <タングステン（W）の含有量>

表面処理銅箔又は銅箔を酸分解処理して溶液化し、その溶液中のタングステンの含有量を誘導結合プラズマ質量分析によって測定した。溶液化などの条件は、上記した通りとした。

なお、実施例7～9については、表面処理層中のW濃度は実施例5と同等と考えられるため、この評価は行わなかった。また、実施例10についてはこの評価を行わなかったため、表面処理層中のW濃度は不明である。

[0073] <ピール強度>

表面処理銅箔をポリイミド樹脂基材と貼り合わせた後、幅3mmの回路をMD方向（圧延銅箔の長手方向）に形成した。回路の形成は通常の方法に則って実施した。次に、回路（表面処理銅箔）を樹脂基材の表面に対して、50mm／分の速度で90°方向に、すなわち、樹脂基材の表面に対して鉛直上向きに、引き剥がすときの強さ（MD90°ピール強度）をJIS C6471：1995に準拠して測定した。測定は3回行い、その平均値をピール強度の結果とした。ピール強度は、0.50kgf／cm以上であれば、回路（表面処理銅箔）と樹脂基材との接着性が良好であるといえる。

なお、比較例1の銅箔については、ポリイミド樹脂基材と貼り合わせることができなかったため、この評価は行わなかった。

[0074] 上記の特性評価の結果を表1に示す。

[0075] [表1]

	Sk u	Str	Sa [μm]	Sq [μm]	Sdr [%]	W含有量 [ppm]	ピール強度 [kgf/cm]
実施例1	2.90	0.30	0.34	0.43	58	1.0	0.64
実施例2	3.29	0.29	0.34	0.43	58	1.6	0.76
実施例3	3.05	0.30	0.35	0.43	62	2.0	0.79
実施例4	3.07	0.29	0.34	0.42	58	2.9	0.86
実施例5	3.17	0.29	0.32	0.40	54	3.3	0.85
実施例6	3.16	0.29	0.32	0.40	55	4.0	0.80
実施例7	3.51	0.34	0.28	0.36	48	*1	0.60
実施例8	3.75	0.33	0.27	0.35	45	*1	0.58
実施例9	3.24	0.36	0.24	0.31	40	*1	0.63
実施例10	3.66	0.29	0.23	0.29	35	*1	0.51
比較例1	5.48	0.27	0.13	0.17	2	< 0.1	--
比較例2	4.59	0.34	0.30	0.40	51	0.4	0.48
(備考)							
*1：測定未実施							

[0076] 表1に示されるように、表面処理層のSk u及びStrが所定の範囲内に

ある実施例 1 ～ 10 の表面処理銅箔はピール強度が高かった。

一方、表面処理層の S_a は実施例 1 ～ 10 の表面処理銅箔と同等であるものの、 S_{ku} が所定の範囲外である比較例 2 の表面処理銅箔はピール強度が低かった。一般に、表面処理層の S_a が大きいほど樹脂基材との接着性が向上することに鑑みると、この結果、すなわち S_a がほぼ同等でありながら、 S_{ku} 及び S_{tr} を制御することでピール強度が向上するという結果は驚くべきものであった。

実施例 1 ～ 10 の表面処理銅箔と、比較例 1 の銅箔を比較すると、 S_{tr} が非常に近い値であることが分かる。実施例 1 ～ 10 の表面処理銅箔は、比較例 1 の銅箔に表面処理を施したものであること、及び S_{tr} が表面の異方性及び等方性を表すことに鑑みると、既に述べたように本発明の実施形態に係る表面処理銅箔は、銅箔表面の微小な凹凸部（圧延銅箔の場合はオイルピット）に沿って表面処理層、特に粗化粒子層が均一に形成されていることが分かる。仮に、微小な凹凸部に沿って粗化粒子層が形成されない場合は、 S_{tr} の値は表面処理前後で大きく相違するはずである。

なお、比較例 2 について W 含有量が 0.4 ppm となっているが、これは比較例 2 の表面処理銅箔を製造した際、表面処理層の形成に用いるいずれかのめっき液に意図せず W が残留していたことが原因と考えられる。本発明者らは、粗化処理層の形成用めっき液には W は残留しておらず、その他の表面処理層の形成用めっき液中に残留していたものと考えている。

[0077] 以上の結果からわかるように、本発明の実施形態によれば、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材との接着性を高めることが可能な表面処理銅箔を提供することができる。また、本発明の実施形態によれば、銅箔表面の微小な凹凸に沿って粗化粒子が形成された表面処理銅箔を提供することができる。また、本発明の実施形態によれば、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材と表面処理銅箔との間の接着性に優れた銅張積層板を提供することができる。さらに、本発明の実施形態によれば、樹脂基材、特に高周波用途に好適な樹脂基材と回路パターンとの間の接着性に優れたプリント配線板

を提供することができる。

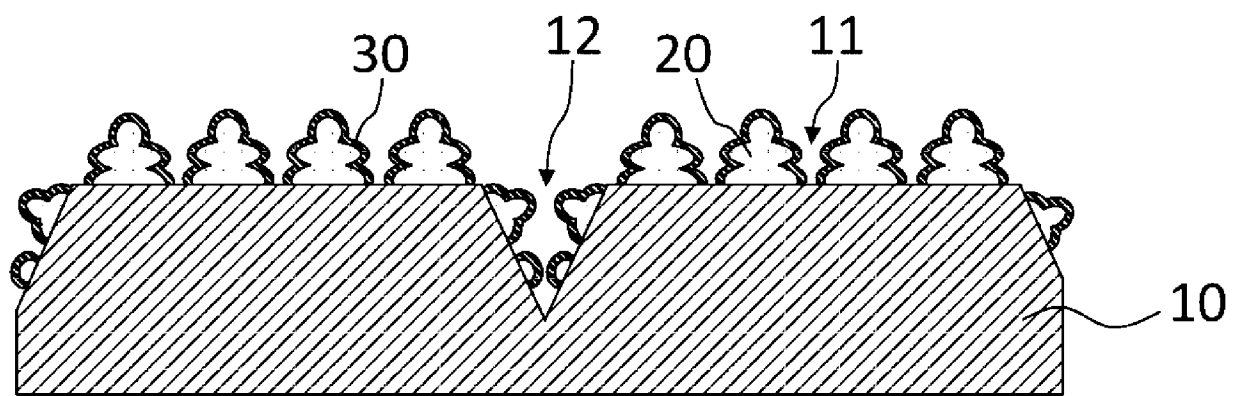
符号の説明

[0078]	1 0	銅箔
	1 1	凸部
	1 2	凹部
	2 0	粗化粒子
	3 0	かぶせめっき層

請求の範囲

- [請求項1] 銅箔と、前記銅箔の少なくとも一方の面に形成された表面処理層とを有し、
前記表面処理層は、 Sku が $2.50 \sim 4.50$ 、 Str が $0.20 \sim 0.40$ である表面処理銅箔。
- [請求項2] 前記 Sku が $2.80 \sim 4.00$ 、前記 Str が $0.26 \sim 0.35$ である、請求項1に記載の表面処理銅箔。
- [請求項3] 前記表面処理層は、 Sa が $0.18 \sim 0.43 \mu m$ である、請求項1又は2に記載の表面処理銅箔。
- [請求項4] 前記表面処理層は、 Sq が $0.26 \sim 0.53 \mu m$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。
- [請求項5] 前記表面処理層は、 Sa が $0.20 \sim 0.32 \mu m$ であり、 Sq が $0.26 \sim 0.40 \mu m$ である、請求項1又は2に記載の表面処理銅箔。
- [請求項6] 前記表面処理層は、 Sdr が $30 \sim 79\%$ である、請求項1～5のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。
- [請求項7] 前記表面処理銅箔を酸分解処理して溶液化し、その溶液中のタングステンの含有量を誘導結合プラズマ質量分析によって測定した場合に、前記タングステンの含有量が $1.0 \times 10^{-2} / t \sim 4.0 \times 10^{-2} / t$ [ppm] (t は前記銅箔の厚みである)である、請求項1～6のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。
- [請求項8] 前記表面処理層は粗化処理層を含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の表面処理銅箔。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の表面処理銅箔と、前記表面処理銅箔の前記表面処理層に接着された樹脂基材とを備える銅張積層板。
- [請求項10] 請求項9に記載の銅張積層板の前記表面処理銅箔をエッチングして形成された回路パターンを備えるプリント配線板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C23C 28/00(2006.01)i; C25D 3/38(2006.01)i; C25D 3/58(2006.01)i; C25D 5/16(2006.01)i; C25D 7/06(2006.01)i; H05K 1/09(2006.01)i FI: C23C28/00 C; C25D3/38 101; C25D3/58; C25D5/16; C25D7/06 A; 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)		
C25D1/00-21/22, B32B1/00-43/00, H05K3/10-3/38		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	WO 2010/110092 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 30 September 2010 (2010-09-30) paragraphs [0001], [0002], [0039]-[0043]	1-10
Y	WO 2018/110579 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 21 June 2018 (2018-06-21) paragraphs [0001]-[0003], [0010], [0011], [0015], [0047], table 3	1-2, 7-10
A		3-6
Y	WO 2014/081041 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 30 May 2014 (2014-05-30) paragraphs [0001], [0021], [0022], [0038], [0040]	1-2, 7-10
A		3-6
A	JP 6-169169 A (NIKKO GUURUDO FOIL KK) 14 June 1994 (1994-06-14)	1-10
A	JP 2014-139336 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 31 July 2014 (2014-07-31)	1-10
A	WO 2013/047272 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 04 April 2013 (2013-04-04)	1-10
☒ 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
25 March 2022		05 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001216

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/207786 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 15 November 2018 (2018-11-15)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/001216

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2010/110092	A1	30 September 2010	CN	102362559	A
				KR	10-2013-0054447	A
				KR	10-2017-0029648	A
				TW	201039702	A
				KR	10-2011-0126128	A
WO	2018/110579	A1	21 June 2018	KR	10-2019-0075054	A
				CN	110088361	A
				TW	201839178	A
WO	2014/081041	A1	30 May 2014	KR	10-2014-0124402	A
				CN	104812945	A
				KR	10-2017-0002705	A
				TW	201428139	A
JP	6-169169	A	14 June 1994	US	5366814	A
JP	2014-139336	A	31 July 2014	TW	201428144	A
				CN	104619889	A
				KR	10-2015-0052315	A
				TW	201533280	A
				KR	10-2017-0046822	A
				CN	107641820	A
				CN	108588766	A
WO	2013/047272	A1	04 April 2013	CN	109379858	A
				CN	103857833	A
				KR	10-2014-0054435	A
				KR	10-2016-0119875	A
				KR	10-2018-0026584	A
WO	2018/207786	A1	15 November 2018	TW	201330719	A
				TW	201900939	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 28/00(2006.01)i; C25D 3/38(2006.01)i; C25D 3/58(2006.01)i; C25D 5/16(2006.01)i; C25D 7/06(2006.01)i; H05K 1/09(2006.01)i FI: C23C28/00 C; C25D3/38 101; C25D3/58; C25D5/16; C25D7/06 A; 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）） C25D1/00-21/22, B32B1/00-43/00, H05K3/10-3/38 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	WO 2010/110092 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 30.09.2010 (2010-09-30) 段落0001-0002, 0039-0043	1-10
Y	WO 2018/110579 A1 (古河電気工業株式会社) 21.06.2018 (2018-06-21) 段落0001-0003, 0010-0011, 0015, 0047, 表3	1-2, 7-10
A		3-6
Y	WO 2014/081041 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 30.05.2014 (2014-05-30) 段落0001, 0021-0022, 0038, 0040	1-2, 7-10
A		3-6
A	JP 6-169169 A (日鉱グールド・フォイル株式会社) 14.06.1994 (1994-06-14)	1-10
A	JP 2014-139336 A (J X 日鉱日石金属株式会社) 31.07.2014 (2014-07-31)	1-10
A	WO 2013/047272 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 04.04.2013 (2013-04-04)	1-10
A	WO 2018/207786 A1 (J X 金属株式会社) 15.11.2018 (2018-11-15)	1-10
☐ 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、一般的な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 25.03.2022		国際調査報告の発送日 05.04.2022
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） 坂口 岳志 4E 1965 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/JP2022/001216

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2010/110092	A1	30.09.2010	CN	102362559	A	
				KR	10-2013-0054447	A	
				KR	10-2017-0029648	A	
				TW	201039702	A	
				KR	10-2011-0126128	A	
WO	2018/110579	A1	21.06.2018	KR	10-2019-0075054	A	
				CN	110088361	A	
				TW	201839178	A	
WO	2014/081041	A1	30.05.2014	KR	10-2014-0124402	A	
				CN	104812945	A	
				KR	10-2017-0002705	A	
				TW	201428139	A	
JP	6-169169	A	14.06.1994	US	5366814	A	
JP	2014-139336	A	31.07.2014	TW	201428144	A	
				CN	104619889	A	
				KR	10-2015-0052315	A	
				TW	201533280	A	
				KR	10-2017-0046822	A	
				CN	107641820	A	
				CN	108588766	A	
WO	2013/047272	A1	04.04.2013	CN	109379858	A	
				CN	103857833	A	
				KR	10-2014-0054435	A	
				KR	10-2016-0119875	A	
				KR	10-2018-0026584	A	
WO	2018/207786	A1	15.11.2018	TW	201330719	A	
				TW	201900939	A	