

(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
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)

PCT

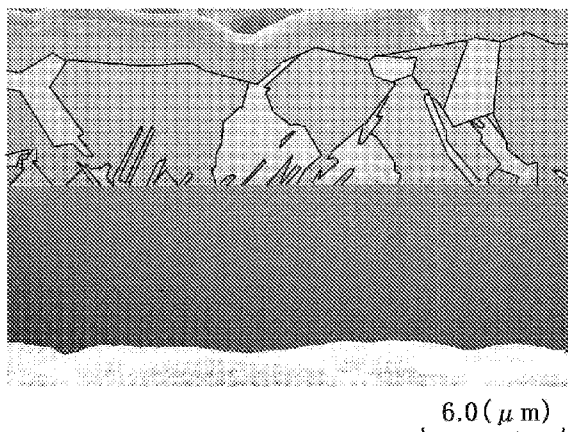
(10) 国際公開番号
WO 2010/110259 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/00 (2006.01) C25D 3/38 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054974
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 23 日(23.03.2010)
- (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 2009-070361 2009 年 3 月 23 日(23.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
鉱金属株式会社 (NIPPON MINING & METALS
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門
二丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 花房 幹夫
(HANAFUSA, Mikiō) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日
立市白銀町 3 丁目 3 番地 1 号 日鉱金属株式
会社白銀工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI, Masami et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂 4 丁目 1 3 番 5 号 赤坂
オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))

(54) Title: TWO-LAYERED FLEXIBLE SUBSTRATE, AND COPPER ELECTROLYTE FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 二層フレキシブル基板、及びその製造に用いる銅電解液

[図4]



(57) Abstract: Disclosed is a two-layered flexible substrate which has excellent bending endurance, and furthermore, wherein Kirkendall voids do not arise even if a chip-on-film lead section is tin plated and heat treatment is performed. The disclosed two-layered flexible substrate is provided with a copper layer using a copper electrolyte on one or both faces of an insulating film, and is characterized by the copper crystal grains forming the aforementioned copper layer having a grain size of at least 1 μm and no more than the thickness of the copper layer, and by X-ray diffraction of the aforementioned copper layer having a ratio of the (200) peak strength to the sum of the main six peak strengths { (200) peak strength / (sum of (111), (200), (220), (311), (400), and (331) peak strengths) } of at least 0.4. Furthermore, the copper electrolyte for forming the aforementioned copper layer is characterized by including as an additive at least one of chloride ions, thiourea, a thiourea derivative, and thiosulfuric acid.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/110259 A1



耐折性に優れ、さらに、COFのリード部分にスズめっきを行い、熱処理を実施してもカーケンダルボイド等の発生がない二層フレキシブル基板を提供することを課題とする。本発明は、絶縁体フィルムの片面又は両面上に、銅電解液を用いて銅層を設けた二層フレキシブル基板であって、前記銅層を構成する銅結晶粒の粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、銅層の厚み以下であり、前記銅層がX線回折で(200)ピーク強度の主要6ピーク強度の和に対する比{(200)のピーク強度/((111)、(200)、(220)、(311)、(400)、(331)のピーク強度の和)}が0.4以上であることを特徴とする二層フレキシブル基板である。また、前記銅層を形成するための銅電解液は、添加剤として、塩化物イオンと、チオ尿素、チオ尿素誘導体、チオ硫酸の1種もしくは2種以上とを含有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

二層フレキシブル基板、及びその製造に用いる銅電解液

技術分野

[0001] 本発明は、二層フレキシブル基板、及びその製造に用いる銅電解液に関し、より具体的には、絶縁体フィルム上に銅層を形成した二層フレキシブル基板、及びその製造に用いる銅電解液に関する。

背景技術

[0002] フレキシブル配線板を作製するために用いる基板として、二層フレキシブル基板が注目されている。二層フレキシブル基板は絶縁体フィルム上に接着剤を用いることなく直接銅導体層を設けたもので、基板自体の厚さを薄くすることができる上に、被着させる銅導体層の厚さも任意の厚さに調整することができるという利点を有する。このような二層フレキシブル基板を製造する場合は、絶縁体フィルム上に下地金属層を形成して、その上に電気銅めっきを行うのが一般的である。

[0003] しかし、このようにして得られた下地金属層にはピンホールが多数発生し、絶縁フィルム露出部が生じ、薄膜の銅導体層を設けた場合は、ピンホールによる露出部分を埋めることができず、銅導体層表面にもピンホールが生じ、配線欠陥を生じる原因となっていた。この問題を解決する方法として、たとえば特許文献 1 に、絶縁体フィルム上に下地金属層を乾式めっき法により作製し、次に下地金属層上に 1 次電気銅めっき被膜を形成した後、アルカリ溶液処理を施し、しかる後無電解銅めっき被膜層を被着させ、最後に 2 次電気銅めっき被膜層を形成する二層フレキシブル基板の製造方法が記載されている。しかしこの方法では工程が複雑となる。

[0004] また、最近ではプリント配線板の高密度化に伴い、回路幅の狭小化、多層化に伴いファインパターン化が可能である銅層が要求されるようになってきた。さらに、二層フレキシブル基板は折り曲げて使用されることが多く、そ

のため耐折性に優れた銅層が必要である。

特に近年、二層フレキシブル基板において、多ピン化でリード部（COF（Chip on film）の接続部（インナーリード、アウターリード））が多くなり、ライン／スペース（ライン幅とスペース幅それぞれの幅、またはライン幅とスペース幅を合わせた幅）が狭くなって、配線ラインが細くなり、COFの実装時の折り曲げ時に断線する確率が高くなってきている。そのため、現状の耐折性よりも優れたものが要求されている。また、COFのリード部分にはスズめっきを行い、熱処理を実施する工程がある。銅層中に結晶粒径が数百nm程度の微細な結晶が存在すると、熱処理工程を実施することによって銅とスズとの拡散速度の違いにより、カーケンダルボイドと呼ばれる隙間を生じたり、スズ被膜が剥がれて、ショートの原因となる。そこでカーケンダルボイドが発生しない二層フレキシブル基板が要求されている。

- [0005] 一方、圧延銅箔を用いた銅張積層板では、圧延銅箔の（200）面の配向性を極度に高めること、結晶粒径を大きくすることが耐折性の向上につながるとされている（非特許文献1参照）。しかし、ポリイミド等の絶縁体フィルムに、下地金属層をスパッタ等により形成し、さらに所定の厚さまで銅層を電気めっきして製造する二層フレキシブル基板においては、電気めっきで銅層を形成する際、銅の核発生がランダムに起こるため、結晶粒径が1 μ m未満のものしかできなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平10-193505号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：室賀岳海、他、「高屈曲FPC用圧延銅箔の開発」、工業技術誌、日立電線、No. 26、27-30、（2007-1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、MIT特性（耐折性）に優れた二層フレキシブル基板を提供することを課題とする。さらに、COFのリード部分にスズめっきを行い、熱処理を実施してもカーケンダルボイド等の発生がない二層フレキシブルを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、二層フレキシブル基板のMIT特性について検討を行った結果、既に添加剤として塩化物イオンと、硫黄系有機化合物と、ポリエチレングリコールとを含有する電解液を用いて銅層を形成することにより、MIT特性、銅層の表面粗さ（ R_z ）を特定の範囲とすることができ、MIT特性、及びレジストとの密着性に優れ、表面欠陥がない二層フレキシブル基板となることを見出した（国際公開第2008/126522号パンフレット）。また二層フレキシブル基板製造後の処理としては、熱処理（200℃以下）、などを行いMIT特性を改良することを見出してきた（国際公開第2009/084412号パンフレット）。

本発明者らはさらに鋭意検討を行った結果、二層フレキシブル基板の銅層を構成する銅結晶粒の平均粒径を1 μm 以上とし、かつX線回折における（200）ピーク強度を高めることによりMIT特性が大きく改善することを見出し、また前記銅層は、電解液に特定の添加剤を使用することにより、形成できることを見出し、本発明に至った。

[0010] 即ち、本発明は、以下の構成よりなる。

（1）絶縁体フィルムの片面又は両面上に、銅電解液を用いて銅層を設けた二層フレキシブル基板であって、前記銅層を構成する銅結晶粒の平均粒径が1 μm 以上、銅層の厚み以下であり、前記銅層がX線回折で（200）のピーク強度の主要6ピーク強度の和に対する比{（200）のピーク強度／（（111）、（200）、（220）、（311）、（400）、（331）のピーク強度の和）}が0.4以上であることを特徴とする二層フレキシブル基板。

（2）前記銅層が、粒径が絶縁体フィルム側の面から銅層表面までを占める

銅結晶粒を、基板面方向 $50\ \mu\text{m}$ 視野内に 4 個以上含むことを特徴とする前記 (1) 記載の二層フレキシブル基板。

(3) 絶縁体フィルム上に Ni、Cr、Co、Ti、Cu、Mo、Si、V の 1 種以上を含む下地金属層を設け、その下地金属層上に銅層を形成したことを特徴とする前記 (1) 又は (2) 記載の二層フレキシブル基板。

(4) 絶縁体フィルムがポリイミドフィルムであることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれか一項に記載の二層フレキシブル基板。

(5) MIT 特性が 300 回以上であることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれか一項に記載の二層フレキシブル基板。

(6) 前記 (1) ~ (5) のいずれか一項に記載の二層フレキシブル基板の銅層を形成するための銅電解液であって、添加剤として、塩化物イオンと、チオ尿素、チオ尿素誘導体、チオ硫酸のいずれか 1 種もしくは 2 種以上とを含有することを特徴とする銅電解液。

(7) 絶縁体フィルム上に、前記 (6) 記載の銅電解液を用いて銅層を形成することを特徴とする二層フレキシブル基板の製造方法。

発明の効果

- [0011] 本発明の銅電解液を用いて作製される二層フレキシブル基板は、銅層を構成する銅結晶粒の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上、銅層の厚み以下であり、前記銅層が X 線回折で (200) ピーク強度の主要 6 ピーク強度の和に対する比が 0.4 以上とすることにより、MIT 特性 300 回以上とすることができる。また、配線時に熱処理工程を施してもカーケンダルボイドの発生がない。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1] 銅層の銅結晶粒の平均粒径の測定方法の説明図である。
[図2] MIT 測定に用いたパターンを示す図である。
[図3] 実施例 3 で得られた銅層の XRD スペクトル図である。
[図4] 実施例 6 で得られた銅層の断面の走査型イオン顕微鏡像である。
[図5] 比較例 8 で得られた銅層の断面の走査型イオン顕微鏡像である。
[図6] カーゲンボイドの発生個数の測定の説明図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の二層フレキシブル基板は、絶縁体フィルム上に銅層を形成したものであるが、絶縁体フィルム上に下地金属層を形成した上に、所定の厚さの銅層を電気めっきにより形成させることが好ましい。

[0014] 本発明の用いる絶縁体フィルムとしては、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリエチレン樹脂等の熱可塑性樹脂、ポリアミド等の縮合ポリマー、等の樹脂の1種または2種以上の混合物からなるフィルムが挙げられる。ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等が好ましく、ポリイミドフィルムが特に好ましい。ポリイミドフィルムとしては、各種ポリイミドフィルム、例えば、カプトン（東レデュポン製）、ユーピレックス（宇部興産製）等が挙げられる。

絶縁体フィルムとしては、厚さ10～50 μ mのフィルムが好ましい。

[0015] 絶縁体フィルム上には、Ni、Cr、Co、Ti、Cu、Mo、Si、V等の単独元素または混合系などによる下地金属層を、蒸着、スパッタ、またはめっき法等の公知の方法により形成させることができる。下地金属層は、二層以上設けてもよく、例えばNi-Cr層をスパッタ等で成膜した上に、更に銅層をスパッタ等で成膜しても良い。

下地金属層の厚さは10～500nmが好ましい。

[0016] 本発明の二層フレキシブル基板は、好ましくはこれまで述べてきた下地金属層を形成した絶縁体フィルム上に、本発明の銅電解液を用いて銅層を形成したものである。

銅電解液に用いる銅イオン源としては、硫酸銅、金属銅を硫酸で溶解した溶液等を用いることができる。銅電解液は、上記銅イオン源となる化合物の水溶液、又は金属銅を硫酸で溶解した溶液に添加剤を添加して用いる。銅電解液の銅濃度は、15～90g/Lが好ましく、硫酸濃度は50～200g/Lが好ましい。

本発明の銅電解液は、硫酸銅水溶液等の銅イオン源を含む水溶液に、塩化物イオン（Cl⁻）と、チオ尿素、チオ尿素誘導体、チオ硫酸のいずれか1種

もしくは2種以上とを添加剤として含有させてなる。

銅電解液中の塩化物イオンは、例えば、 NaCl 、 MgCl_2 、 HCl 等の塩化物イオンを含有する化合物を電解液中に溶解することにより含有させることができる。

チオ尿素誘導体としては、チオ尿素の水素原子が、低級アルキル基で置換された化合物が好ましく、テトラエチルチオ尿素 ($\text{SC}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$)、テトラメチルチオ尿素、1, 3-ジエチルチオ尿素 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNH}\text{C}_2\text{H}_5$)、1, 3-ジメチルチオ尿素等が挙げられる。

[0017] 本発明の銅電解液は、塩化物イオンを2. 5 ppm以上含有することが好ましく、5～200 ppm含有することがより好ましく、25～80 ppm含有することが更に好ましい。チオ尿素及び／又はチオ尿素誘導体を用いる場合は、チオ尿素、チオ尿素誘導体を合計で0. 02～10 ppm含有することが好ましく、0. 2～7. 5 ppm含有することがより好ましい。チオ硫酸を用いる場合は、チオ硫酸を0. 1～150 ppm含有することが好ましく、1～100 ppm含有することがより好ましく、3～20 ppm含有することが更に好ましい。チオ尿素、チオ尿素誘導体、チオ硫酸は併用してもよい。

塩化物イオンが過剰であると、一般の銅箔の性状に近づき表面が荒れる。塩化物イオンが少ない場合は、結晶が微細になってMIT特性が悪くなる。チオ尿素、チオ尿素誘導体、チオ硫酸が好ましい濃度範囲外の場合、結晶粒径が小さくなり、MIT特性が悪くなる。

[0018] 添加剤として、塩化物イオンと、チオ尿素、チオ尿素誘導体、チオ硫酸のいずれか1種もしくは2種以上とを用いることにより、銅層を構成する銅結晶粒の平均粒径が1 μm 以上、銅層の厚み以下であり、銅層がX線回折で(200)ピーク強度の主要6ピーク強度の和に対する比が0. 4以上とすることができ、MIT特性に優れ、カーゲンダルボイドの発生がない二層フレキシブル基板となる。前記主要6ピーク強度の和とは、X線回折における(111)、(200)、(220)、(311)、(400)、(331)

のピーク強度の和を言う。このとき、X線回折における（200）ピーク強度を上記範囲内とすることが重要であり、かつ結晶粒径を大きくすることにより、MIT特性がさらに改良される。

（200）ピーク強度の主要6ピーク強度の和に対する比は、0.5～0.8が好ましい。

[0019] 本発明では、特定の銅電解液を用いることにより、銅層を構成する銅結晶粒の平均結晶粒径を1 μm 以上とすることができ、（200）面の配向性を高めることができ、耐折性を大きく改善することができた。さらに、膜厚方向の断面観察において、粒径が絶縁体フィルム側の面から表面までを占める大きさの結晶粒が基板面方向（基板面に平行な方向）50 μm 範囲内に4個以上存在する銅層を形成することにより、MIT特性がさらに向上する。銅結晶粒の平均結晶粒径は、MIT特性改善のため2 μm 以上であることが好ましく、更に好ましくは4 μm 以上である。粒径が絶縁体フィルム側の面から表面までを占める大きさの結晶粒の基板面方向50 μm 範囲内の数は、好ましくは6～8個である。

[0020] 銅層を構成する銅結晶粒の平均粒径の測定は、以下のようにして求めた。FIB-SIMにより、5箇所の断面を切り出し、それらの断面観察において、JIS H0501の切断法に準拠して、断面の中央部に絶縁体フィルム面と銅表面を結ぶ垂直を引いて、その垂線に掛かっている結晶の大きさを結晶粒径として測定した。前記5箇所の断面で結晶粒径を測定し、その平均を銅結晶粒の平均粒径とした。具体的には、図1に示すFIB-SIMによる断面の模式図において、断面の中央部に引いた垂線（1）に掛かっている（交わっている）所の長さを結晶粒径として測定し、同様に合計5箇所の断面における結晶粒径を測定し、その平均を平均粒径として求めた。

また、粒径が絶縁体フィルム側の面から表面までを占める結晶粒の個数も、FIB-SIMによる前記5箇所の断面を観察し、その平均を求めた。

[0021] 本発明の銅電解液としては、添加剤として上記の塩化物イオン、チオ尿素、チオ尿素誘導体、チオ硫酸以外に、通常の銅めっきに使用されている界面

活性剤、例えばポリエチレングリコール等を添加しても良い。

本発明の二層フレキシブル基板は、上記銅電解液を用い、下地金属層を設けた基板上に電気めっきにより銅層を設けたものである。めっきは、浴温 30～55℃で行うことが好ましく、35～45℃がより好ましい。また、膜厚 3～18 μm の銅層を形成することが好ましい。

[0022] 本発明の銅電解液を用いて作製された二層フレキシブル基板は、MIT 特性 (JIS C 5016 に基づいて、加重 500 g、 $R=0.8$ で測定した耐折性試験) が 300 回以上となり、現状の 2 倍以上とすることができ、MIT 特性に優れる。MIT 特性は 500 回以上がより好ましい。

また、本発明の銅電解液を用いて作製された二層フレキシブル基板は、銅層を構成する銅結晶粒の平均粒径が 1 μm 以上と大きいため、その後の配線時の熱処理、例えば COF のリード部分にスズめっきを行った後の熱処理を施してもカーケンダルボイドの発生がない。

実施例

[0023] 次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1～13、比較例 1～7

硫酸銅と硫酸を用い以下の濃度にした水溶液に添加剤を添加し、以下のめっき条件下で下地金属層を有するポリイミドフィルムに電気めっきを行い、約 8 μm の銅被膜を作製した。めっき温度は 40℃であり、添加剤及びその添加量は表 1 記載の通りである。尚、表 1 中、添加剤の添加量の単位は ppm である。塩化物イオン源としては塩酸を用いた。

液容量： 1700 ml

アノード：鉛電極

カソード：下地金属層を有するポリイミドフィルムを巻きつけた回転電極

下地金属層を有するポリイミドフィルム：

37.5 μm 厚のカプトン E (デュポン製) 上に Ni-Cr を 150 Å、更に銅を 2000 Å スパッタ成膜したもの

電流時間：2800As

電流密度：5→15→25→40A/dm² この順番に35秒ずつ保持

カソード回転速度：90r.p.m.

銅イオン：70g/L

フリーの硫酸：60g/L

[0024] 比較例 8

実施例 1 における銅電解液の添加剤を、塩化物イオン 60ppm、市販添加剤カパーグリーム 200A（日本リーロナル製）を 0.4mL/L、カパーグリーム 200B（日本リーロナル製）を 5mL/L とした以外は実施例 1 と同様にして下地金属層を有するポリイミドフィルムに電気めっきを行い銅被膜ポリイミド二層基板を得た。カパーグリーム 200A 及びカパーグリーム 200B はプリント基板用の銅電解液用に市販されている添加剤である。

[0025] 得られた銅被覆ポリイミド二層基板について以下のように評価した。

(1) MIT 特性

MIT 試験片は、得られた銅被覆ポリイミド二層基板に、一般的な液状レジスト塗布、露光、現像、エッチングにより、ライン幅 200μm の配線パターンを形成した図 2 に示すものを用いて、JIS C 5016 に基づいて、加重 500g、R=0.8 にて測定した。

[0026] (2) カーケンダルボイドの観察

得られた銅被覆ポリイミド二層基板に、一般的な液状レジスト塗布、露光、現像、エッチングにより、図 2 に示すパターンにおいてライン幅を 50μm とした以外は同様に配線パターンを形成した回路に市販のスズめっき液（石原薬品製）によりスズめっきした後、150℃、1 時間の熱処理をしたサンプルについて、配線パターンの配線幅方向に FIB（集束イオンビーム加工装置）で断面加工して、図 6 に示すように、ライン断面全体に存在するカーケンダルボイドの発生個数を求めた。

[0027] (3) 銅層を構成する銅結晶粒の平均粒径、及び 50μm 範囲内の銅層厚み

と同じ大きさの結晶粒個数は、得られた銅被覆ポリイミド二層基板を、FIBにより断面加工し、走査型イオン顕微鏡により、幅 $50\mu\text{m}$ を観察して求めた。

実施例3で得られた銅層のXRDスペクトルを図3に、実施例6で得られた銅層の断面の走査型イオン顕微鏡像を図4に、比較例8で得られた銅層の断面の走査型イオン顕微鏡像を図5に示す。尚、図4、図5においては、粒界を分かり易くするため、粒界の一部を線でなぞって示した。

結果は表1に示す。

[0028]

[表1]

	Cl	チオ尿素	ジエチル チオ尿素	チオ硫酸	結晶個数(個)	(200)強度割合	結晶粒径 (μm)	MIT 特性	カーケンダルポイド (個)
実施例 1	5	1	0	0	5	0.61	4.6	874	0
実施例 2	60	1	0	0	7	0.52	4.1	1526	0
実施例 3	100	1	0	0	6	0.49	3.3	1722	0
実施例 4	250	1	0	0	4	0.41	1.3	1570	0
実施例 5	60	0.02	0	0	4	0.4	1.1	324	0
実施例 6	60	0.5	0	0	5	0.5	4.2	1340	0
実施例 7	60	10	0	0	6	0.48	3.8	461	0
実施例 8	60	0	0.02	0	5	0.44	1.8	515	0
実施例 9	60	0	1	0	7	0.59	5.2	1135	0
実施例 10	60	0	10	0	5	0.51	4.9	328	0
実施例 11	60	0	0	0.1	5	0.54	5.1	380	0
実施例 12	60	0	0	10	7	0.76	5.9	1352	0
実施例 13	60	0	0	150	6	0.53	4.8	659	0
比較例 1	60	0.01	0	0	4	0.32	0.9	191	0
比較例 2	60	15	0	0	2	0.57	0.7	52	0
比較例 3	0	1	0	0	0	0.58	0.3	185	8
比較例 4	60	0	0.01	0	4	0.21	0.9	152	0
比較例 5	60	0	15	0	3	0.38	0.7	56	0
比較例 6	60	0	0	0.05	4	0.29	0.7	215	0
比較例 7	60	0	0	200	3	0.33	0.6	231	0
比較例 8*	60	-	-	-	0	0.38	0.8	182	2

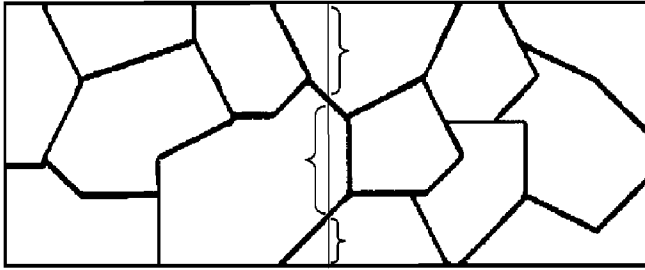
* : 比較例8は銅電解液の添加剤として市販品(カパーグリーム200A;0.4mL/L、200B;5mL/L)を用いた

請求の範囲

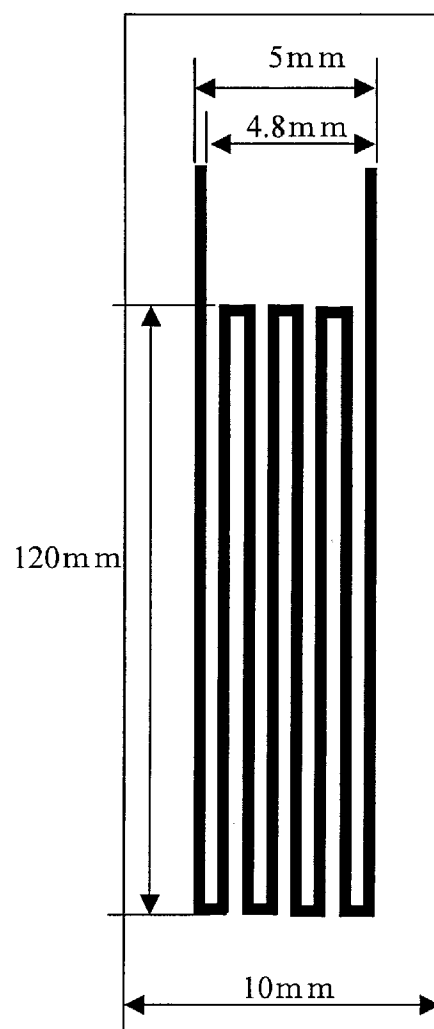
- [請求項1] 絶縁体フィルムの片面又は両面上に、銅電解液を用いて銅層を設けた二層フレキシブル基板であって、前記銅層を構成する銅結晶粒の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、銅層の厚み以下であり、前記銅層がX線回折で(200)ピーク強度の主要6ピーク強度の和に対する比{(200)のピーク強度/((111)、(200)、(220)、(311)、(400)、(331)のピーク強度の和)}が0.4以上であることを特徴とする二層フレキシブル基板。
- [請求項2] 前記銅層が、粒径が絶縁体フィルム側の面から銅層表面までを占める銅結晶粒を、基板面方向 $50\text{ }\mu\text{m}$ 範囲内に4個以上含むことを特徴とする請求項1記載の二層フレキシブル基板。
- [請求項3] 絶縁体フィルム上にNi、Cr、Co、Ti、Cu、Mo、Si、Vの1種以上を含む下地金属層を設け、その下地金属層上に銅層を形成したことを特徴とする請求項1又は2記載の二層フレキシブル基板。
- [請求項4] 絶縁体フィルムがポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の二層フレキシブル基板。
- [請求項5] MIT特性が300回以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の二層フレキシブル基板。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の二層フレキシブル基板の銅層を形成するための銅電解液であって、添加剤として、塩化物イオンと、チオ尿素、チオ尿素誘導体、チオ硫酸のいずれか1種もしくは2種以上とを含有することを特徴とする銅電解液。
- [請求項7] 絶縁体フィルム上に、請求項6記載の銅電解液を用いて銅層を形成することを特徴とする二層フレキシブル基板の製造方法。

[図1]

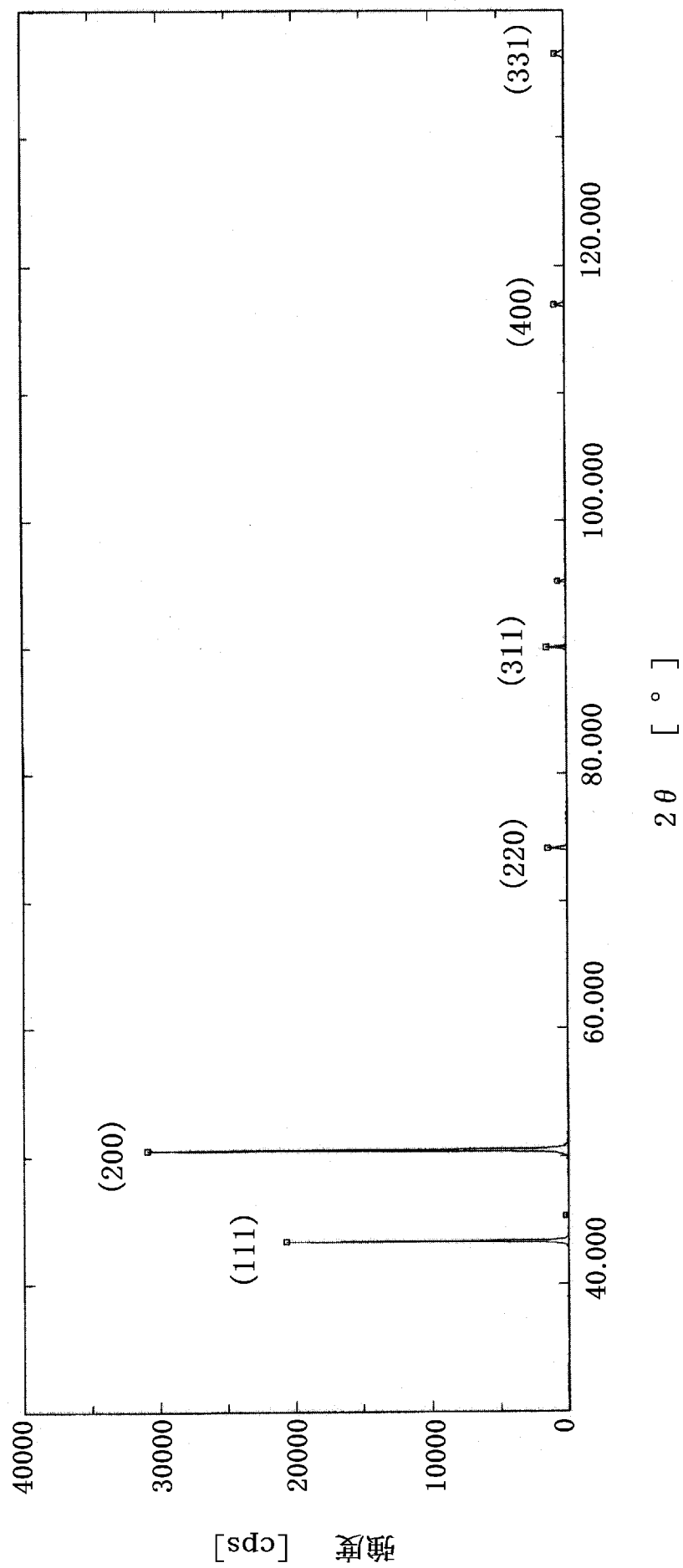
(1)



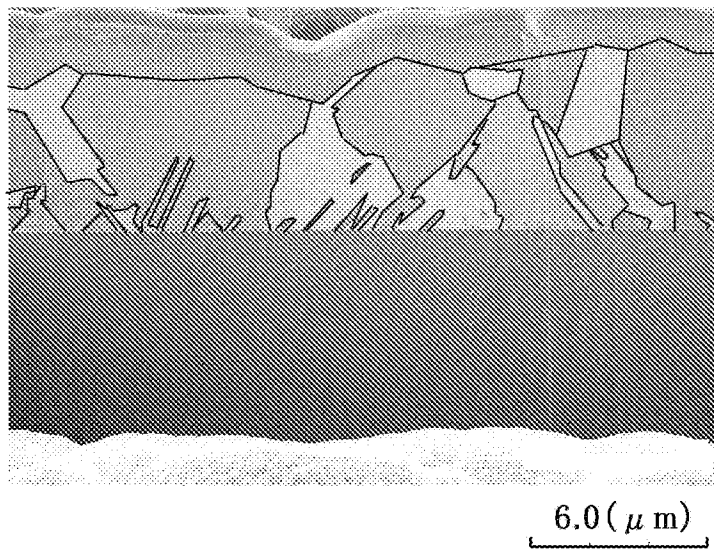
[図2]



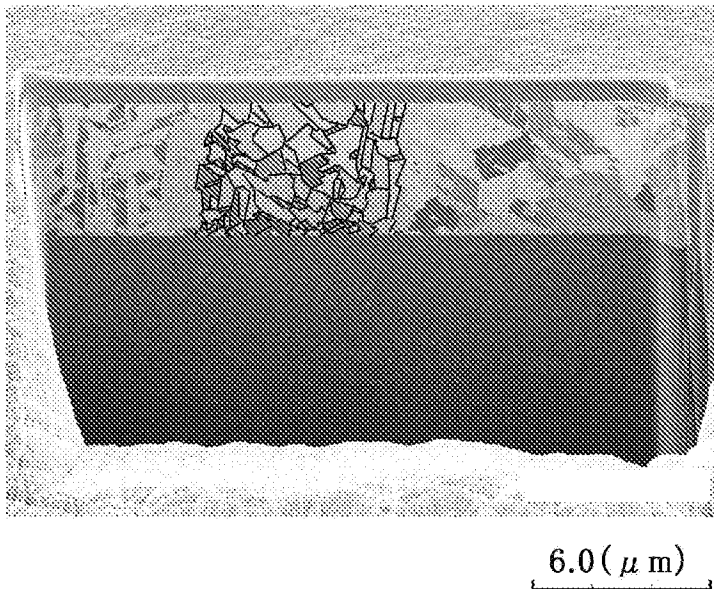
[図3]



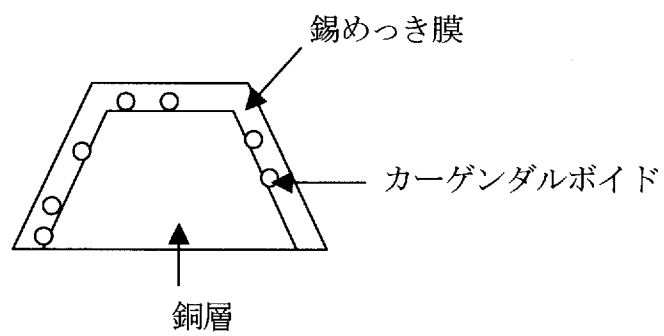
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D7/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C25D3/38(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D7/00, B32B15/08, C25D3/38, H05K1/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-207490 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 August 1995 (08.08.1995), entire text (Family: none)	1-7
X	JP 2006-316328 A (Daiso Co., Ltd.), 24 November 2006 (24.11.2006), entire text (Family: none)	1-7

☐ 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
23 June, 2010 (23.06.10)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2010 (06.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D7/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C25D3/38(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D7/00, B32B15/08, C25D3/38, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 7-207490 A（住友金属鉱山株式会社）1995.08.08, 全文（ファミリーなし）	1-7
X	JP 2006-316328 A（ダイソー株式会社）2006.11.24, 全文（ファミリーなし）	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧口 博史

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

4 E

3 0 3 2