

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

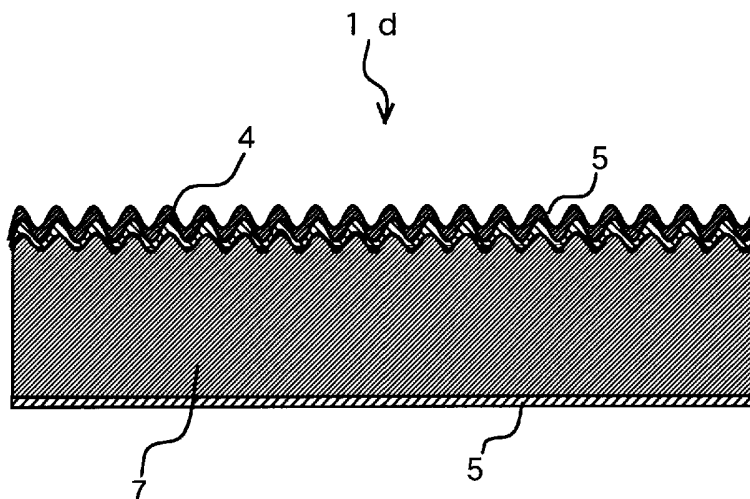
(10) 国際公開番号
WO 2005/083157 A1

- (51) 国際特許分類: C25D 7/06, CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
B32B 15/01, C23C 28/00, H05K 9/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003386 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 樋口 勉
(HIGUCHI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 1 日 (01.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 吉村 勝博 (YOSHIMURA, Katsuhiko); 〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町 2 丁目 5-4 大宮 F ビル 吉村国際特許事務所 Saitama (JP).
- (30) 優先権データ: 特願 2004-057179 2004 年 3 月 2 日 (02.03.2004) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING

/ 続葉有 /

(54) Title: SURFACE-TREATED COPPER FOIL HAVING GRAYED SURFACE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING CONDUCTIVE MESH FOR FRONT PANEL OF PLASMA DISPLAY WHEREIN USE IS MADE OF THE SURFACE-TREATED COPPER FOIL

(54) 発明の名称: 灰色化処理面を備える表面処理銅箔、その表面処理銅箔の製造方法及びその表面処理銅箔を用いたプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ



(57) Abstract: A surface-treated copper foil that exhibits an excellent gray and can be worked by the common copper etching process; and an electromagnetic wave shielding conductive mesh for PDP produced with the use of the surface-treated copper foil. There is provided, for example, a surface-treated copper foil furnished on its one major surface side with a surface having undergone graying treatment, characterized in that the surface having undergone graying treatment results from formation of a cobalt sulfate plating layer on a rough surface of copper foil layer and further formation of a

layer treated for corrosion prevention. Moreover, there is provided, for example, a process for producing the surface-treated copper foil, comprising electrolyzing a cobalt plating solution containing cobalt sulfate (heptahydrate) at a given current density onto a rough surface of electrolytic copper foil, etc. to thereby form a layer treated for corrosion prevention and performing water washing and drying thereof.

(57) 要約: 良好な灰色を持ち、且つ、通常の銅エッチングプロセスで加工可能な表面処理銅箔、及び、そのような表面処理銅箔で製造された PDP 用電磁波遮蔽導電性メッシュの提供を目的とする。この目的を達成するため、片面に灰色化処理面を備える表面処理銅箔であって、銅箔層の粗面上に硫酸コバルトメッキ層を設け、更に防錆処理層を設けたことを特徴とする灰色化処理面を備える表面処理銅箔等を採用する。また、当該表面処理銅箔の製造は、電解銅箔等の粗面上に、硫酸コバルト（7 水和物）を含むコバルトメッキ液を用いて、所定の電流密度で電解し、防錆処理層を形成し、水洗し、乾燥する手法等を採用する。



WO 2005/083157 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

灰色化処理面を備える表面処理銅箔、その表面処理銅箔の製造方法及びその表面処理銅箔を用いたプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ

技術分野

[0001] 灰色化処理面を備える表面処理銅箔及びその表面処理銅箔を用いたプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽金属メッシュに関する。特に、プラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュの製造に好適な表面処理銅箔を提供する。

背景技術

[0002] プラズマディスプレイパネルのシールド用導電性メッシュは、金属化繊維織物から導電性メッシュへと変遷してきた。この導電性メッシュの製造には、いくつかの方法が確立されている。その一つは、表面処理銅箔をPETフィルムにラミネートして張り合わせ、フォトリソグラフエッチング法を用いて製造するものである。そして、もう一つは、表面処理銅箔を支持基材と共にフォトリソグラフエッチング法でエッチングして、その後、支持基材を剥がした表面処理銅箔単体の導電性メッシュである。

[0003] 更に、近年の省電力化の要求から、プラズマ発生信号電圧を200Vから50Vレベルを目標として開発が行われており、当該電圧の低下に伴う輝度の減少を、導電性メッシュの回路幅を細線化し、導電性メッシュによる前面ガラスパネルの被覆率を減少させる試みがなされてきた。そのため、導電性メッシュの厚さを薄くして、エッチング加工を容易にすることが行われてきた。その一つが、PETフィルム上にスパッタリング蒸着法により、電気メッキの種となるシード層を形成し、その後電解銅メッキ等で薄い銅層を形成し、フォトリソグラフエッチング法で、メッシュ線幅を微細化した導電性メッシュの製造が行われてきた。

[0004] これらのいずれの方法で導電性メッシュが製造されるにせよ、導電性メッシュ自体は前面パネルの中に組み込まれ、前面ガラスを通して表面から視認できるものであり、当業者間では黒色化処理表面若しくは茶褐色化処理表面を備える表面処理銅箔

が用いられてきた。

[0005] (現行の黒色化処理表面を備える表面処理銅箔)

この導電性メッシュに加工される表面処理銅箔の片面は、黒色に処理され透過光の輝度を引き立たせるようにされている。従来から、この処理には多層プリント配線板の、内層回路の樹脂層との接着性向上のために行う酸化銅層を形成する黒化処理等が転用されてきた。

[0006] ところが、上述の黒化処理には、重大な問題があった。即ち、銅箔表面に銅の黒色酸化物を多く付けると、確かに良好な黒色化面が得られる。ところが、銅箔の表面に形成した銅の黒色酸化物は、付着量が多くなるほど、黒色化面から脱落しやすくなり、いわゆる粉落ち現象が起き、黒化処理面が損傷を受けやすく、ハンドリングが困難となるのである。また、黒色の色調の安定性にも欠けるものであった。

[0007] 粉落ち現象が発生すると、脱落した黒色酸化物が無用な箇所に混入したり、前面パネルのガラスと一体化させるための透明化処理の時に、透明接着剤層に分散して透明度を劣化させる要因ともなり得るのである。

[0008] 一方で、良好な黒色化面を形成することの出来る黒色化処理として、一般的な黒色ニッケルメッキ、硫化ニッケルメッキ、コバルトメッキ等が検討されてきたが、通常の銅のエッチングプロセスで黒色化処理面側からのエッチング加工ができないという問題が生じていた。特に、コバルトやニッケルをリッチに析出させた黒色化処理面を持つ表面処理銅箔は、粉落ちの問題も解決できず、高価なニッケル等を多量に使用するため高価な製品となっていた。

[0009] (現行の茶褐色化処理表面を備える表面処理銅箔)

一方で、プラズマディスプレイパネルの製造技術が成熟し、従来は単に良好な黒色化面を持つ表面処理銅箔が要求されてきたが、製造技術及び管理の高度化に伴い、電磁波遮蔽メッシュの黒濃度に高いレベルは必要ではなく、むしろ低価格で、しかもエッチング加工が容易で光の透過度の安定した開口率の高いメッシュパターンを持つ電磁波遮蔽メッシュが望まれるようになってきた。

[0010] 従って、現在市場に流通しているコバルトの黒色系メッキ被膜を備えた銅箔には、銅のエッチャントを用いてのコバルト層のエッチング加工が困難であるという問題が生

じ、異種金属を減量して茶褐色の色調のものとすることを試みてきた。

[0011] 確かに、低価格という条件を満たし、且つ、エッチングが容易と言うことを考えれば、表面処理銅箔の表面を黒色化に到る前の、茶褐色の状態としコバルト等の付着量を減らして市場供給する事が検討されてきた。

[0012] しかし、従来の茶褐色の表面を持つ表面処理銅箔の欠点は、その茶褐色面の色が均一ではなく、全面にムラが生じたものであった。即ち、同一面内における茶褐色処理の均一化が出来ておらず、エッチングして得られるメッシュの断面形状のバラツキを生じる原因となっていたのである。しかも、その茶褐色面は、その表面を軽く摩擦するだけで、損傷を受けやすいものであった。

[0013] そのため、市場では、均一な茶褐色を持つ茶褐色化処理層を備え、且つ、エッチング加工可能が更に容易な表面処理銅箔が望まれてきた。

[0014] そして、上述の黒色化処理面及び茶褐色化処理面を備える銅箔は、いずれも色調の安定性に問題があり、ロット間バラツキを小さくするためには、製造条件管理を厳密に行う必要があり、多大な工程管理労力と費用とを要し、製品価格を下げて市場に供給するには一定の限界が生じていた。一般的に関連すると思われる先行技術としては、以下の文献がある。

[0015] 非特許文献1:PDP材料の技術動向 日立化成テクニカルレポート 第33号(1999-7)

特許文献1:特開平11-186785号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] しかしながら、上述の黒色化処理面及び茶褐色化処理面を備える銅箔とは、銅箔の状態を確認できる色調を問題にしているのであり、電磁波遮蔽導電性メッシュに加工され、プラズマディスプレイの前面パネルに組み込まれたときの色調を考慮したものではなかった。

[0017] ここで最も一般的な前面フィルタの製造方法を、ここで概説しておくこととする。200 μ mピッチ、線幅20 μ m以下の導電性メッシュ15を製造する場合には、図14(a)に示したようにPETフィルムFを用意し、その表面に接着剤層20を設けることで図14(b

)に示す状態とする。そして、図14(c)に示すように接着剤層20の上に、スパッタリング法、無電解メッキ法等を用いて1 μ m以下の金属シード層Sを形成し、その後、図14(d)に示すように電解銅メッキにより3 μ m以下レベルの銅層Cとする。

[0018] そして、その銅層Cの上に、図14(e)に示すようにエッチングレジスト層Rを形成し、当該エッチングレジスト層Rに、図15(f)に示すように導電性メッシュパターンPを露光し、図15(g)に示すように現像し、エッチングすることで図15(h)に示す状態になり、エッチングレジスト層Rを剥離することで図15(i)に示す状態となる。

[0019] 続いて、導電性メッシュ15の表面を黒色化处理することで、図15(j)に示すように導電性メッシュの表面に黒色化处理層17を形成した状態とするのである。そして、この黒色化处理が終了すると、前面フィルタを構成する第1透明基板19aを、図16(k)に示すように、黒色化处理済み導電性メッシュ5'に当接させプレスすることで、図16(l)に示すように黒色化处理済み導電性メッシュ15'を、接着剤層20内に押し込み透明化处理を行う。そして、図16(m)に示すようにPETフィルムを引き剥がすのである。最後に図16(n)に示すように、接着剤層20と第2透明基板19bとを張り合わせて、前面フィルタ11が完成する事になるのである。

[0020] 以上の工程から分かるように、透明化处理前に黒色化若しくは茶褐色化して見えないものであっても、透明化处理後に透明樹脂若しくは透明基板と接着した状態で導電性メッシュ表面が黒色化して視認できるものであれば良いと考えられるのである。

[0021] 将来的に見て、地上波のデジタル化が予定されており、画像信号の伝達速度も高速化していくことが避けられず、人体に与える影響、他の電子機器に与える影響等を考慮して、電磁気シールドに対する法規制も強化されていくことが予想され、導電性メッシュを用い電磁気シールド性優れた前面フィルタに対する要求は、更に高まるものと考えられ、安価で高品質の導電性メッシュが望まれるのである。

課題を解決するための手段

[0022] そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、以下に述べる灰色化处理面を備える表面処理銅箔を用いて、電磁波遮蔽用導電性メッシュを製造することに想到したのである。この灰色化处理面を備える表面処理銅箔を用いることで、プラズマディスプレイパネルの前面フィルタの製造プロセスにおける透明化处理前には、電磁波遮蔽

用導電性メッシュ表面の色調が灰色であり、透明化処理後に電磁波遮蔽用導電性メッシュ表面が黒色化して視認できるものとなるのである。

[0023] <灰色化処理面を備える表面処理銅箔>

本件発明に係る灰色化処理面を備える表面処理銅箔は、防錆処理層を備えない場合と、防錆処理層を備える場合とを含むものである。従って、防錆処理層は必須のものではないが、表面処理銅箔として長期保存性を確保するためには必要となるものである。以下、本件発明に係る表面処理銅箔に関して説明する。

[0024] 第1表面処理銅箔： 本件発明に係る表面処理銅箔は、「電解銅箔の粗面上に灰色化処理面を備える表面処理銅箔であって、当該灰色化処理面は、銅箔層の片面に設けた重量厚さ $200\text{mg}/\text{m}^2$ ～ $350\text{mg}/\text{m}^2$ の硫酸コバルトメッキ層であり、且つ、その灰色化処理面の断面高さが 200nm 以下であることを特徴とする表面処理銅箔（以下、「第1表面処理銅箔」と称する。）。」である。この表面処理銅箔1aの断面層構成を模式的に示したのが図1である。

[0025] この図1には、電解銅箔7の粗面に硫酸コバルトメッキ層4を形成し、反対面（電解銅箔の場合には光沢面に該当）には微細銅粒3で粗化処理を施した状態の表面処理銅箔1aを一例として模式的に記載している。しかしながら、このときに用いる銅箔の反対面は、粗化処理を行っても、粗化処理を行っていないものでも構わない。そこで図2には、反対面の粗化処理を省略した場合の表面処理銅箔1bを模式的に示している。微細銅粒3で構成する粗化処理層2は、基材等との接着性改善等を目的として形成されるものであり、必要に応じて設ければよいのである。この粗化処理層2を形成する場合の方法は、上述のように微細銅粒を付着形成する方法、微細な酸化銅を付着させる等の方法を採用することが可能であり、特に粗化処理方法に限定はない。

[0026] そして、この銅箔層7の一定の凹凸のある粗化面に硫酸コバルトメッキ層4を設けるのである。ここで粗面の持つ粗さとしては、公称厚さ $35\mu\text{m}$ 以下の厚さの電解銅箔の粗面に該当する粗さが最も適当であり、触針先端部の曲率半径 $2\mu\text{m}$ の触針式粗度計で測定したときのJIS B 0601に定める平均粗さ(Ra)が $1.0\mu\text{m}$ 以下、10点平均粗さ(Rz)が $4.0\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。この粗さより粗い場合には

、灰色化した表面処理銅箔の色調の安定性が欠如し、エッチングしてメッシュ形状に加工する際のエッチング精度が劣化し、高品質の電磁波遮蔽用導電性メッシュの製造歩留まりが悪くなる傾向がある。そして、より好ましくは平均粗さ(Ra)が $0.5\mu\text{m}$ 以下、10点平均粗さ(Rz)が $2.8\mu\text{m}$ 以下である。表面処理銅箔の灰色の色調の安定性が飛躍的に向上し、プラズマディスプレイパネルの前面パネル製造工程で透明化処理した後の黒色の色調もバラツキの少ないものとなるのである。

[0027] ここで言う硫酸コバルトメッキ層4とは、硫酸コバルト溶液を用いてメッキ法で形成した層を意味するものとして用いているのである。そして、この硫酸コバルトメッキ層4は、表面処理銅箔の状態では灰色として視認できるのである。ところが、上述したプラズマディスプレイパネルの前面パネル製造工程で透明化処理し、灰色化処理表面上を樹脂フィルム若しくは接着剤樹脂等で被覆された状態となった後には、黒色として視認できるものとなるのである。このように色調が変化するのは、濃い色調の洋服が水に濡れると、本来ざらざらした状態であるはずの服地表面に水幕が形成され、滑らかな表面を形成することにより、受けた光の乱反射が抑制され、より濃い色調として視認できるのと同様の効果が得られるのである。

[0028] この硫酸コバルトメッキ層4は、後述する製造方法を採用し重量厚さ $200\text{mg}/\text{m}^2$ 〜 $350\text{mg}/\text{m}^2$ のものとすることで、銅エッチング液に対する溶解性に優れ、且つ、灰色化した表面の形成が可能となるのである。従来のコバルト層を用いた黒色系メッキ被膜を備えた銅箔のコバルト層は、その重量厚さが $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 前後であり、非常に厚く、メッキ層の溶解性という品質において異なるものであった。その結果、厚さがあるが故に銅エッチング液による溶解速度が遅くなると共に、コバルトという元素自体が銅エッチング液に高濃度に蓄積してエッチング液の力価を低下させる要因となっていたのである。なお、本件発明における換算重量は、コバルト重量に換算しての値である。換算重量は、表面処理銅箔を酸溶液に溶解させ、プラズマ発光分光分析法等により単位面積あたりのコバルト量を求め、表面処理銅箔 1m^2 あたりの重量に換算したものである。

[0029] また、コバルトメッキ層が銅エッチング液に溶解しやすいものとなるか否かは、コバルトメッキを行う際のメッキ条件によっても大きく影響を受けることも分かってきた。即

ち、後述する本件発明に係る表面処理銅箔の製造方法を採用したときに得られるコバルトメッキ被膜が最もエッチング特性に優れるものとなるのである。

[0030] 本件発明に係る表面処理銅箔の持つ第2の特色は、その灰色化処理面の表面形状が極めて粗いものではなく、当該灰色化処理面の持つ断面高さが200nm以下であることが大きな特徴である。即ち、極めて滑らかな灰色化処理面ということができる。但し、誤解を招かないために明記しておくが、通常の製造工程の範囲内におけるバラツキが存在するのは当然であり、必ずしも全ての位置での断面高さが200nm以下である必要はなく、製造工程のバラツキを反映した程度で200nmを超える断面高さが存在する場合があるのは当然である。本件発明に係る表面処理銅箔1の硫酸コバルトメッキ層4の断面高さを測定するために、FIB分析装置を用いて断面観察したFIB観察像を図3に示す。この図3には、電解銅箔の光沢面に灰色化処理面を形成したものを示している。なお、このFIB観察像は、被観察面に対して60°の角度を持った方向から観察したものである。

[0031] この図3から分かるように、灰色化処理面の断面は一定の凹凸が存在することが明らかであり、このような凹凸をモニターする場合、触針式の表面粗さ計を用いるのが一般的である。ところが、図3のスケールから分かるように、表面粗さ計では正確な粗さ測定が不可能なレベルの凹凸であると考えられる。そこで、本件発明では、表面粗さ計で測ったときのRmaxに対応する値として、FIB観察像の視野の中の山部と谷部との最大差を「断面高さ」としているのである。この図3の中に「d」で示す箇所が、図3の断面高さとなり、約80nmと判断できるのである。しかも、図3において、硫酸コバルトメッキ層4は、極めて均一な厚さで銅箔表面の形状に沿って形成されており、下地の銅箔表面と完全に密着した状態を維持しており、硫酸コバルトメッキ層4が浮き上がる等の不具合箇所は見あたらず、粉落ちを予感させる箇所は見られないのである。

[0032] これに対し、従来の銅箔表面に形成した黒色化処理面を、上述したと同様に断面からFIB観察すると、図4及び図5に示すような結果となる。即ち、黒色化処理面を構成する形状が樹枝状に成長し、下地の銅箔からかなり突出した状態となっていることが分かるのである。従って、このときの断面高さ(d)を測定すると図4の場合が約480

nm、図5の場合が約270nmとなり、かなり荒れた表面になっていることが理解できるのである。しかも、このような、樹枝形状を持つ黒色化処理面は、その樹枝状部が折れ易く損傷を受けやすい表面であると言え、しかも、折れた断片が脱落すれば粉落ちが発生するのも当然であり、黒色化処理表面から目視で見たとき色ムラを引き起こす原因となっていると考えられるのである。

[0033] 以上に述べてきた本件発明に係る表面処理銅箔は、図3のFIB断面観察像から極めて滑らかな表面を持っていることが理解できる。そして、この灰色化処理面の、Lab表色系におけるL値が43以下となるのである。ここで、43以下と記載しているように、上限は特に限定していないが、経験的に38程度が下限となるようである。

[0034] また、本件発明に係る表面処理銅箔の灰色化処理面は、一定の光沢も持ち、その光沢の度合いを表すには、光沢度を用いて表すことの方が好ましい。本件発明に係る灰色化処理面の光沢度は、電解銅箔の粗面に当該灰色化処理面を形成した結果、光沢度[$G_s(60^\circ)$]が10以下であることが好ましいのである。光沢度が10以上となると、所謂金属光沢が目立つようになるのである。なお、ここでも、光沢度の下限値を定めていないが、経験的に0.5程度が下限となるようである。より好ましくは、光沢度が0.5〜3.0の範囲である。この範囲の光沢度を有する場合の灰色の色調の安定性が最も良好となるのである。

[0035] 以上に述べてきた表面処理銅箔の灰色化処理面は、その表面に透明樹脂被膜を密着配置したときに、黒色として視認できるものとなる。このときの灰色化処理面を直接観察したときの黒濃度は0.7〜1.2(測定条件:StatusT、Sampling aperture $1.5 \times 2\text{mm}$ 、偏光フィルター無し)であり、この灰色化処理面の表面に透明樹脂被膜を密着配置すると、黒濃度は1.4以上(経験的に上限は1.8程度である)となるのである。従来から、プラズマディスプレイパネルの電磁波遮蔽メッシュに用いられてきた表面処理銅箔の黒色化処理面の黒濃度は、黒色化処理面を直接観察したときの黒濃度は約1.0以上(本件発明者等の市場で入手可能な製品で測定すると1.30〜1.67)であり、この黒色化処理面の表面に透明樹脂被膜を密着配置すると、黒濃度は1.5以上(本件発明者等の市場で入手可能な製品で測定すると1.40〜1.87)である。このことから、本件発明に係る灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用い

て、この表面に透明樹脂被膜を密着配置すると黒濃度が約1.4以上であることを考えれば、十分な黒濃度となると言えるのである。なお、本件発明における黒濃度は、JIS B 9620、JIS B 9622に基づいて測定したものであり、上述の測定条件を採用している。

[0036] 第2表面処理銅箔：この表面処理銅箔は、上述の第1表面処理銅箔の表面に長期保存性を確保するための防錆処理層を形成したものである。図6の両面に防錆処理層5を備えた表面処理銅箔1cの断面層構成を模式的に例示した。そして、図7には、片面に粗化处理を省略した場合の表面処理銅箔1dを示している。銅箔としての防錆のみを目的とする限りにおいては、イミダゾール、ベンゾトリアゾール等の有機防錆、一般的に用いられている亜鉛又は真鍮等の亜鉛合金による無機防錆等を広く用いることが可能である。また、硫酸コバルトメッキ層を片面に形成した場合の防錆処理層は、少なくとも本件発明に係る表面処理銅箔の硫酸コバルトメッキ層を設けた反対面に設けるべきものであるが、両面に設けても差し支えないものである。

[0037] しかしながら、その両面に防錆処理層5を設けると、これらの防錆処理層は、粗化处理層2の微細銅粒3の脱落防止及び硫酸コバルト層4の保護層としての役割を果たすと同時に、表面処理銅箔としての外観を長期間に渡って維持する役割を果たすのである。この防錆処理層5には、亜鉛-ニッケル合金層若しくは亜鉛-コバルト層を設けることが特に好ましい。これらの防錆処理層5は、硫酸コバルトメッキ層4と組みあわせて用いることで、硫酸コバルトメッキ層4をエッチング溶解させる際の溶解プロモータとして機能しているように考えられる。即ち、硫酸コバルトメッキ層4が単独で存在する場合よりも、亜鉛-ニッケル合金層若しくは亜鉛-コバルト層を備える方が、硫酸コバルトメッキ層4の溶解が迅速に起こるのである。

[0038] 更に、図8及び図9に防錆処理層5とクロメート処理層6とを両面に備えた表面処理銅箔1cの断面層構成を模式的に示した。図6と図8、図7と図9のそれぞれを対比することから分かるように、防錆処理層5を備える表面処理銅箔との違いは、クロメート処理層6を備える点のみであり、その他の構成は同様である。

[0039] このクロメート処理層6は、亜鉛-ニッケル合金又は亜鉛-コバルト合金等で構成した防錆処理層5を形成した後に、片面若しくは両面に形成するものである。そして、こ

のクロメート処理層6が存在することで、表面処理銅箔の耐酸化性能を著しく向上させ、酸化変色などのコスメティックコロージョンを効果的に防止するのである。

[0040] <灰色化処理面を備える表面処理銅箔の製造方法>

(第1表面処理銅箔の製造方法) 上述した第1表面処理銅箔の製造方法は、以下のような工程を含む製造方法を採用することが望ましい。この製造方法は、攪拌浴を採用することを前提としている。

[0041] 本件発明に係る表面処理銅箔の製造方法で用いる銅箔は、上述したように硫酸コバルトメッキ層を形成する反対面に粗化処理を行っているか否かは問われないものである。ここで念のために記載しておくが、粗化処理を施す場合の条件に特段の限定はなく、例えば、この極微細銅粒を形成する場合には、一般に砒素を含んだ銅電解液が用いることが可能である。例えば、硫酸銅系溶液であって、銅濃度5〜10g/l、硫酸濃度100〜120g/l、塩素濃度20〜30ppm、9-フェニルアクリジン50〜300mg/l、液温30〜40℃、電流密度5〜20A/dm²の条件とする等である。

[0042] a)の工程では、上述した銅箔の粗面に、硫酸コバルト(7水和物)を10g/l〜40g/l含み、pHを4.0以上、液温30℃以下とした硫酸コバルトメッキ液を攪拌浴として用い、4A/dm²以下の電流密度で電解して、灰色の硫酸コバルトメッキ層を形成するのである。即ち、ここで第1表面処理銅箔の製造方法Aと根本的に異なるのは、硫酸コバルトメッキを行う際の前記硫酸コバルトメッキ液を攪拌しつつ電解する点である。この硫酸コバルト濃度は、硫酸コバルト濃度が低いほど、良好な灰色化状態を作り出すことが可能という傾向にある。しかしながら、硫酸コバルトメッキ液中の硫酸コバルト(7水和物)が10g/l未満となると、攪拌浴を採用して形成する硫酸コバルトメッキ層の電着速度が遅くなり、しかも、硫酸ニッケル層の厚さが不均一となる傾向が強くなり工業的生産性に欠ける結果となるのである。これに対し、硫酸コバルト(7水和物)が40g/lを超えると、形成される硫酸コバルトメッキ層が緻密な凹凸を形成しにくくなり、結果として良好な灰色状態では無くなるのである。

[0043] また、このときの硫酸コバルトメッキ液の溶液pHは4.0以上の範囲を目標に調整するのが好ましいのである。そして、より好ましくは4.5〜5.5の範囲である。この範囲において、歩留まり良く、良好な灰色のコバルトメッキ層を得ることが出来るのである。

このpH調整を行おうとして、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等の他の電解質を添加することは好ましくない。コバルトメッキ層の灰色に金属色が加わりやすくなるのである。

[0044] 従って、溶液pHは、溶液中の金属イオン濃度を一定に維持することによって、結果として4.0以上の範囲で安定化させるのである。このように溶液中のコバルトイオン濃度を安定化させるためには、溶解性のコバルト電極を用い電着したコバルトイオン分を溶解供給させるか、金属イオン濃度を連続的にモニターして水酸化コバルトを用いて適宜添加することで、コバルトイオン濃度を安定化する手法等を採用することが望ましい。

[0045] そして、このときの硫酸コバルトメッキ液は、その液温を30℃以下として用いることが好ましいのである。このときの液温は、低いほど良好な灰色化処理面を得ることが出来る傾向にある。液温を30℃以下に設定すれば、上記第1表面処理銅箔の製造方法Aで、粗化处理のない銅箔表面に黒色化処理を施した以上に良好な灰色化処理面を得ることが可能となるのである。

[0046] このときの攪拌は、攪拌した結果の溶液の流速が、20cm/s〜40cm/sの範囲とすることが好ましい。溶液の流速が20cm/s未満の場合には、上記溶液組成に於いて、電着させるコバルトの被着面へのイオン供給が遅くなり、電着に要する時間が長くなり、しかも得られる灰色化処理表面の色調にバラツキが生じやすいのである。一方、溶液の流速が40cm/sを超える場合には、攪拌によるイオン供給速度が大きくなりすぎて、灰色化処理表面が黒色化に近くなり、しかも、金属光沢が強くなり、本件発明の目的とするところである灰色化処理表面ではなくなるのである。

[0047] 電解を行うときの電流密度には、4A/dm²以下の電流を用いるのである。この範囲において、銅箔表面を粗化处理しなくても、有機材等との密着性に優れた良好な微細凹凸をもつ硫酸コバルトメッキ層が形成できるのである。通常、凹凸のある黒色系のメッキ表面を得ようとする、過剰なヤケメッキ領域に入る電解電流を流す方法が採用される。しかしながら、ここでは電解に用いる電流密度が小さなものである程、安定的に良好な灰色化処理が可能となる傾向がある。従って、可能な限り小さな電流密度を採用すればよいのであるが、工業的な生産性を考慮すれば電流密度0.5A/d

m^2 を下限値と判断できるのである。一方、電流密度が $4\text{A}/\text{dm}^2$ を超えると、黒色化処理に近い色調が得られる傾向にあり、この製造方法を採用する意味が没却することとなるのである。しかも、上述した電流密度の範囲で形成した灰色化処理表面は、そこから粉落ち現象が起こることもないのである。

[0048] b)の工程では、以上の工程を経た銅箔を、水洗し、乾燥することで硫酸コバルトメッキ層を灰色化処理面とする表面処理銅箔を得るのである。ここでの水洗方法、乾燥方法に特段の限定はなく、通常考えられる方式を採用することが可能である。

[0049] (第2表面処理銅箔の製造方法)

第2表面処理銅箔の場合には、上述の第1表面処理銅箔の製造方法と同様に、硫酸コバルトメッキ層を灰色化処理面とする表面処理銅箔を製造し、その後、防錆処理層の形成を行うのである。従って、製造フローは「a)銅箔の光沢面に灰色の硫酸コバルトメッキ層を形成する。 b)灰色の硫酸コバルトメッキ層を形成した銅箔の両面若しくは片面に防錆処理層を形成する。 c)その後、水洗し、乾燥する。」となる。即ち、第1表面処理銅箔の製造方法に防錆処理層の形成工程が増えたに過ぎないものである。

[0050] よって、ここでは防錆処理層の形成工程に関してのみ説明する。灰色の硫酸コバルトメッキ層の形成が終了した銅箔の両面若しくは片面に、防錆処理層を形成するのである。従来知られたイミダゾール、ベンゾトリアゾール等の有機防錆、一般的に用いられている亜鉛又は真鍮等の亜鉛合金による無機防錆等を用いる場合に関しては、特に説明を要するものでは無く常法に従えばよいと考え、ここでの詳細な説明は省略する。

[0051] 以下、防錆処理層を亜鉛-ニッケル合金メッキ液又は亜鉛-コバルト合金メッキ液を用いてメッキ処理して形成する場合に関して述べることとする。最初に、亜鉛-ニッケル合金メッキに関して説明する。ここで用いる亜鉛-ニッケル合金メッキ液に特に限定はないが、一例を挙げれば、硫酸ニッケルを用いニッケル濃度が $1\sim 2.5\text{g}/\text{l}$ 、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が $0.1\sim 1\text{g}/\text{l}$ 、ピロリン酸カリウム $50\sim 500\text{g}/\text{l}$ 、液温 $20\sim 50^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}8\sim 11$ 、電流密度 $0.3\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ の条件等を採用するのである。

[0052] 次に、亜鉛-コバルト合金メッキに関して説明する。ここで用いる亜鉛-コバルト合金メッキ液に特に限定はないが、一例を挙げれば、硫酸コバルトを用いコバルト濃度が1〜2.5g/l、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が0.1〜1g/l、ピロリン酸カリウム50〜500g/l、液温20〜50℃、pH8〜11、電流密度0.3〜10A/dm²の条件等を採用するのである。この亜鉛-コバルト合金メッキと後述するクロメート処理とを組み合わせた防錆処理層は、特に優れた耐蝕性能を示すのである。

[0053] 第2表面処理銅箔の場合には、銅箔の表面に亜鉛-ニッケル合金層又は亜鉛-コバルト合金層等を形成した後に、クロメート層を形成すれば、より優れた耐蝕性を得ることが可能となるのである。即ち、上述の防錆処理層の形成後に、クロメート処理工程を設ければよいのである。このクロメート処理工程では、クロメート溶液と当該銅箔表面とを接触させての置換処理でも、クロメート溶液中で電解してクロメート被膜を形成する電解クロメート処理のいずれの方法を採用しても構わないのである。また、ここで用いるクロメート溶液に関しても、常法で用いられる範囲のものを使用することが可能である。そして、その後、水洗し、乾燥することで灰色化処理面を備える表面処理銅箔を得るのである。

[0054] <電磁波遮蔽導電性メッシュ> 以上に述べてきた本件発明に係る灰色化処理面を備えた表面処理銅箔は、灰色化処理面からの粉落ちがなく、しかも、良好な灰色を持ちつつも、その灰色化処理層は通常の銅エッチングプロセスでエッチング除去が可能である。よって、プリント配線板を製造するプロセスを使用して、容易に任意の形状に加工することが可能である。これらのことを考えると、プラズマディスプレイパネルの前面パネルに組み込まれる電磁波遮蔽導電性メッシュの用途に最適なものである。

発明の効果

[0055] 本件発明に係る灰色化処理面を備えた表面処理銅箔は、硫酸コバルトメッキ層が非常に薄いものであるにも拘わらず、プラズマディスプレイパネルの前面パネルの電磁波遮蔽導電性メッシュ用途に耐えるだけの良好な灰色を呈している。そして、コバルト含有量が少ないため、エッチング特性が良好であり、しかも、通常の塩化鉄、硫酸-過酸化水素系の銅エッチング液の力価を下げることなく、溶液寿命を長期化させ

ることが可能となるのである。

- [0056] また、本件発明に係る表面処理銅箔の製造方法は、上記表面処理銅箔を歩留まり良く製造することが可能であり、上述した製造条件を採用して形成した硫酸コバルトメッキ層が最も効率よく、銅のエッチング液に溶解するのである。

発明を実施するための最良の形態

- [0057] 以下に、上述してきた灰色化処理面を備えた表面処理銅箔を製造し、銅エッチング液を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを製造した結果を示すこととする。

実施例 1

- [0058] 本実施形態では、図1に示した第1表面処理銅箔1aを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。
- [0059] 本実施形態では、硫酸銅溶液を電解することにより得られた公称厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔を用いた。そして、銅箔を、硫酸濃度 150g/l 、液温 30°C の希硫酸溶液を用いて、この溶液に30秒浸漬して、表面の清浄化を行った。
- [0060] そして、公称厚さ $15\mu\text{m}$ 電解銅箔の光沢面に粗化処理を施した。このときの粗化処理は、この微細銅粒3を銅箔7の片面に付着形成するものであり、硫酸銅系溶液であって、濃度が銅 10g/l 、硫酸 100g/l 、塩素 25ppm 、9-フェニルアクリジン 140mg/l の溶液、液温 38°C 、電流密度 15A/dm^2 、電解時間2秒の電解条件を採用した。その粗化処理した銅箔表面を表したのが図10である。
- [0061] a) 工程として、当該電解銅箔の粗面上に、a) 工程として、硫酸コバルトメッキ層を形成した。硫酸コバルトメッキ層の形成は、硫酸コバルト(7水和物)を 20g/l 、pHを5.5に調整し、液温 27°C とした硫酸コバルトメッキ液を攪拌浴として用い、 1A/dm^2 の電流密度で12秒間電解することにより、灰色の硫酸コバルトメッキ層(換算厚さが 270mg/m^2)として形成したのである。このとき溶液中のコバルトイオン濃度の調整は特に行っていない。短時間電解であるため金属イオン濃度の調整は不要と考えたためである。図11及び図12に形成した硫酸コバルトメッキ層を示している。図11は低倍率観察した走査型電子顕微鏡像であり、図12は高倍率観察した走査型電子顕微鏡像である。この図12から明瞭に分かるように、下地の電解銅箔の粗面形状が明確に把握でき、灰色化処理層自体は極めて薄いものであることが理解できるのである。

[0062] b)の工程として、十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を150℃とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化処理面を備えた表面処理銅箔1aを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

[0063] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示す断面が得られており、当該灰色化処理面の断面高さ(d)が80nmであり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が41、光沢度[Gs(60°)]が2.5であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0064] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、この灰色化処理面に透明樹脂被膜としてエポキシ系樹脂を塗布し、乾燥し硬化させ、硬化したエポキシ樹脂層を透して灰色化処理面の変化した色調を観察するという代替法を採用した。その結果、灰色化処理面は黒濃度が1.5の黒色として観察できた。

[0065] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

以上のようにして得られた表面処理銅箔の両面にエッチングレジストとなるドライフィルムを張り合わせた。そして、灰色化処理面側のドライフィルムにのみ、電磁波遮蔽導電性メッシュを試作するための試験用のマスクフィルムを重ねて、メッシュピッチ200μm、メッシュ線幅10μm、メッシュバイアス角度45°であり、周囲にメッシュ電極部を備える導電性メッシュパターンを紫外線露光した。このとき、同時に反対面のエッチングレジスト層の全面にも、紫外線露光することにより、後の現像により除去できないものとした。その後、アルカリ溶液を用いて現像し、エッチングパターンを形成した。

[0066] そして、銅エッチング液である塩化鉄エッチング液を用いて、灰色化処理面側から銅エッチングして、その後、エッチングレジスト層を剥離することにより、電磁波遮蔽導電性メッシュを製造した。その結果、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。図13には、エッチング性を評価するためのテストパターン(13 μ m幅回路)のエッチング状態を示している。この図13から分かるように、エッチング残りもなく、極めてエッチングファクターに優れた美しい回路が得られている。

実施例 2

[0067] 本実施例は、図6に示すように、防錆処理層として亜鉛-ニッケル合金層を備えた第2表面処理銅箔1cを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。従って、硫酸コバルトメッキ層による灰色化処理層を形成するまでは、実施例1と共通するため、防錆処理条件に関してのみ説明する。なお、灰色の硫酸コバルトメッキ層の換算厚さは実施例1と同じく270mg/ m^2 である。

[0068] ここでは実施例1の片面に灰色の硫酸コバルトメッキ層の形成が終了した銅箔の両面に、亜鉛-ニッケル合金メッキ液を用いてメッキ処理して、両面に亜鉛-ニッケル合金層を形成したのである。亜鉛-ニッケル合金層は、硫酸ニッケルを用いニッケル濃度が2.0g/l、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が0.5g/l、ピロリン酸カリウム250g/l、液温35℃、pH10、電流密度5A/ dm^2 の条件で5秒間電解して、両面に均一且つ平滑に電析させた。

[0069] そして、実施例1と同様に十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を150℃とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化処理面を備えた表面処理銅箔1cを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

[0070] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化処理面の断面高さが75nmであり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が39、光沢度[G

s(60°)]が2.5であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0071] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.6の黒色として観察できた。

[0072] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、防錆処理層が存在していてもエッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

実施例 3

[0073] 本実施例は、図8に示すように、防錆処理層として亜鉛-ニッケル合金層及びクロメート処理層を備えた第2表面処理銅箔1eを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。従って、硫酸コバルトメッキ層による灰色化処理層を形成するまでは、実施例1と共通するため、防錆処理条件に関してのみ説明する。なお、灰色の硫酸コバルトメッキ層の換算厚さは実施例1と同じく $270\text{mg}/\text{m}^2$ である。

[0074] 防錆処理層の形成は、実施例2と同様にして、亜鉛-ニッケル合金メッキ液を用いて、両面に亜鉛-ニッケル合金層を形成した後に、両面にクロメート処理を行ったのである。ここでは、電解クロメート処理を採用し、電解条件は、クロム酸 $5.0\text{g}/\text{l}$ 、pH 11.5、液温 35°C 、電流密度 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間5秒とした。

[0075] そして、クロメート層の形成が終了すると、十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を 150°C とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化処理面を備えた表面処理銅箔1eを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

[0076] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化処理面の断面高さが75nmであり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が40、光沢度[Gs(60°)]が2.3であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0077] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.5の黒色として観察できた。

[0078] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、防錆処理層が存在していてもエッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

実施例 4

[0079] 本実施例は、図6に示すように、防錆処理層として亜鉛-コバルト合金層を備えた第2表面処理銅箔1cを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。従って、硫酸コバルトメッキ層による灰色化処理層を形成するまでは、実施例1と共通するため、防錆処理条件に関してのみ説明する。なお、灰色の硫酸コバルトメッキ層の換算厚さは実施例1と同じく $270\text{mg}/\text{m}^2$ である。

[0080] ここでは実施例1の光沢面に灰色の硫酸コバルトメッキ層の形成が終了した銅箔の両面に、亜鉛-コバルト合金メッキ液を用いてメッキ処理して、両面に亜鉛-コバルト合金層を形成したのである。亜鉛-コバルト合金層は、硫酸コバルトを用いコバルト濃度が $2.0\text{g}/\text{l}$ 、ピロリン酸亜鉛を用いて亜鉛濃度が $0.5\text{g}/\text{l}$ 、ピロリン酸カリウム $250\text{g}/\text{l}$ 、液温 35°C 、pH10、電流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の条件で5秒間電解して、両面に均一

且つ平滑に電析させた。

[0081] そして、実施例1と同様に十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を150℃とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化処理面を備えた表面処理銅箔1cを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

[0082] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化処理面の断面高さが80nmであり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が40、光沢度[Gs(60°)]が2.5であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0083] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.93であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.6の黒色として観察できた。

[0084] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、防錆処理層が存在していてもエッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

実施例 5

[0085] 本実施例は、図8に示すように、防錆処理層として亜鉛-コバルト合金層及びクロメート処理層を備えた第2表面処理銅箔1eを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。従って、硫酸コバルトメッキ層による灰色化処理層を形成するまでは、実施例1と共通するため、防錆処理条件に関してのみ説明する。なお、灰色の硫酸コバルトメッキ層の換算厚さは実施例1

と同じく $270\text{mg}/\text{m}^2$ である。

[0086] 防錆処理層の形成は、実施例4と同様にして、亜鉛-コバルト合金メッキ液を用いて、両面に亜鉛-コバルト合金層を形成した後に、両面にクロメート処理を行ったのである。ここでは、電解クロメート処理を採用し、電解条件は、クロム酸 $5.0\text{g}/\text{l}$ 、 $\text{pH } 11.5$ 、液温 35°C 、電流密度 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間5秒とした。

[0087] そして、クロメート層の形成が終了すると、十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を 150°C とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化処理面を備えた表面処理銅箔1eを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

[0088] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化処理面の断面高さが 82nm であり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が41、光沢度 $[\text{Gs}(60^\circ)]$ が2.4であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0089] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.6の黒色として観察できた。

[0090] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、防錆処理層が存在していてもエッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

実施例 6

[0091] 本実施例は、実施例1と異なり電解銅箔の粗面に粗化処理を施さずに、以下実施

例1と同様にして、電解銅箔の粗面側に硫酸コバルトメッキ層による灰色化処理層を形成し、図2に示す第2表面処理銅箔1bを製造し、実施例1と同様の評価を行った。従って、工程の説明は実施例1と重複するものとなるため、ここでの記載は省略する。なお、灰色の硫酸コバルトメッキ層は、換算厚さが $268\text{mg}/\text{m}^2$ であった。形成した硫酸コバルトメッキ層の形態は図11及び図12に示すと同様に観察される。

[0092] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化処理面の断面高さが78nmであり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が42、光沢度[Gs(60°)]が2.5であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0093] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.6の黒色として観察できた。

[0094] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、エッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

実施例 7

[0095] 本実施形態では、実施例6と同様に電解銅箔の光沢面に粗化処理を施さずに、粗面に灰色化処理を行い、図2に示した第1表面処理銅箔1bを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。

[0096] 本実施形態では、硫酸銅溶液を電解することにより得られた公称厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔を用いた。そして、銅箔を、硫酸濃度 $150\text{g}/\text{l}$ 、液温 30°C の希硫酸溶液を用いて、この溶液に30秒浸漬して、表面の清浄化を行った。

[0097] そして、当該銅箔の粗面に、a) 工程として、硫酸コバルトメッキ層を形成した。硫酸コバルトメッキ層の形成は、硫酸コバルト(7水和物)を20g/l、pHを5.5に調整し、液温27℃とした硫酸コバルトメッキ液を攪拌浴として用い、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で6秒間電解することにより、灰色の硫酸コバルトメッキ層(換算厚さが $275\text{mg}/\text{m}^2$)として形成したのである。このとき溶液中のコバルトイオン濃度の調整は特に行っていない。短時間電解であるため金属イオン濃度の調整は不要と考えたためである。形成した硫酸コバルトメッキ層の形態は図11及び図12に示すと同様に観察される。

[0098] b)の工程として、十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を150℃とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化処理面を備えた表面処理銅箔1bを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

[0099] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化処理面の断面高さが80nmであり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が39、光沢度[Gs(60°)]が2.2であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0100] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.6の黒色として観察できた。

[0101] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、エッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

実施例 8

- [0102] 本実施形態では、実施例6と同様に電解銅箔の光沢面に粗化处理を施さずに、粗面に灰色化处理を行い、図2に示した第1表面処理銅箔1bを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。
- [0103] 本実施形態では、硫酸銅溶液を電解することにより得られた公称厚さ15 μm の銅箔を用いた。そして、銅箔を、硫酸濃度150g/l、液温30℃の希硫酸溶液を用いて、この溶液に30秒浸漬して、表面の清浄化を行った。
- [0104] そして、当該銅箔の粗面に、a) 工程として、硫酸コバルトメッキ層を形成した。硫酸コバルトメッキ層の形成は、硫酸コバルト(7水和物)を40g/l、pHを5.5に調整し、液温27℃とした硫酸コバルトメッキ液を攪拌浴として用い、1A/dm²の電流密度で12秒間電解することにより、灰色の硫酸コバルトメッキ層(換算厚さが268mg/m²)として形成したのである。このとき溶液中のコバルトイオン濃度の調整は特に行っていない。短時間電解であるため金属イオン濃度の調整は不要と考えたためである。形成した硫酸コバルトメッキ層の形態は図11及び図12に示すと同様に観察される。
- [0105] b)の工程として、十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を150℃とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化处理面を備えた表面処理銅箔1bを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。
- [0106] <表面処理銅箔の物性>
- 以上の工程を経て得られた灰色化处理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化处理面の断面高さが78nmであり、当該灰色化处理面のLab表色系におけるL値が40、光沢度[Gs(60°)]が2.6であった。また、灰色化处理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。
- [0107] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化处理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化处理を施されたときに黒色化して見えるか否かの

判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.5の黒色として観察できた。

[0108] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、エッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

実施例 9

[0109] 本実施例は、図7に示したような、防錆処理層として亜鉛-コバルト合金層を備えた第2表面処理銅箔1dを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。従って、硫酸コバルトメッキ層による灰色化処理層を形成するまでは、実施例7と共通するため、防錆処理条件に関してのみ説明する。なお、灰色の硫酸コバルトメッキ層の換算厚さは実施例7と同じく $268\text{mg}/\text{m}^2$ である。

[0110] ここでは実施例7の片面に灰色の硫酸コバルトメッキ層の形成が終了した銅箔の両面に、実施例4と同様の条件で、両面に亜鉛-コバルト合金層を形成したのである。そして、実施例1と同様に十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を 150°C とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化処理面を備えた表面処理銅箔1dを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

[0111] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化処理面の断面高さが 80nm であり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が41、光沢度 $[G_s(60^{\circ})]$ が2.4であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0112] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.5の黒色として観察できた。

[0113] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、エッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

実施例 10

[0114] 本実施例は、図9に示すような、防錆処理層として亜鉛-コバルト合金層及びクロメート処理層を備えた第2表面処理銅箔1fを製造し、電磁波遮蔽導電性メッシュ形状をエッチング法で試験的に製造しエッチング性能を確認した。従って、硫酸コバルトメッキ層による灰色化処理層を形成するまでは、実施例7と共通するため、防錆処理条件に関してのみ説明する。なお、灰色の硫酸コバルトメッキ層の換算厚さは実施例7と同じく $270\text{mg}/\text{m}^2$ である。

[0115] 防錆処理層の形成は、実施例4と同様にして、亜鉛-コバルト合金メッキ液を用いて、両面に亜鉛-コバルト合金層を形成した後に、両面に実施例5と同様のクロメート処理を行ったのである。

[0116] そして、クロメート層の形成が終了すると、十分に純水をシャワーリングして洗浄し、電熱器より雰囲気温度を 150°C とした乾燥炉内に4秒間滞留させ、水分をとばし、非常に良好な色調の灰色化処理面を備えた表面処理銅箔1fを得た。なお、上述した各工程間には、原則、15秒間の純水による水洗工程を設け、前処理工程の溶液の持ち込みを防止している。

[0117] <表面処理銅箔の物性>

以上の工程を経て得られた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面をFIB装置で観察した結果、図3に示したと同様の断面が得られ、当該灰色化処理面の断面高さが 78nm であり、当該灰色化処理面のLab表色系におけるL値が40、光沢度[G

s(60°)]が2.4であった。また、灰色化処理面に色ムラは見られず、当該表面に粘着性テープを貼り、引き剥がすことによるテープテストでの粉落ちも確認できなかった。

[0118] 更に、得られた表面処理銅箔の灰色化処理面が、プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュに加工され、透明化処理を施されたときに黒色化して見えるか否かの判断をおこなった。透明樹脂被膜を形成する前の灰色化処理面の黒濃度は0.9であり、実施例1と同様の代替法で評価した結果、灰色化処理面は黒濃度が1.6の黒色として観察できた。

[0119] <プラズマディスプレイ用の電磁波遮蔽メッシュの製造>

実施例1と同様に、得られた表面処理銅箔を用いて電磁波遮蔽導電性メッシュを試作した。その結果、防錆処理層が存在していてもエッチング操作に支障なく、エッチング残りもなく、非常に良好なエッチングが行われた。

産業上の利用可能性

[0120] 本件発明に係る灰色化処理面を備えた表面処理銅箔は、灰色化処理面の色ムラが無く、しかも当該表面からの粉落ちも無く、しかも、通常の銅エッチング液を用いてのエッチング加工が可能であり、プラズマディスプレイパネルの前面パネルの電磁波遮蔽導電性メッシュに用いることで、色ムラのない高品質のブラックマスクの形成が可能となる。また、灰色化処理面を備えた表面処理銅箔としての供給が出来れば、前面パネルの製造プロセスでの黒色化処理工程の省略が可能となる。更に、この灰色化処理面を備えた表面処理銅箔は、上述した製造方法を採用することで、従来の銅箔の表面処理プロセスを応用することが可能であり新たな製造設備を必要としない。従って、高品質の色ムラのない製品を歩留まり良く製造できるため、生産コストの低減が可能となる。

図面の簡単な説明

- [0121] [図1]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成を模式的に示した図。
[図2]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成を模式的に示した図。
[図3]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成のFIB観察像。
[図4]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成のFIB観察像。

- [図5]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成のFIB観察像。
- [図6]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成を模式的に示した図。
- [図7]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成を模式的に示した図。
- [図8]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成を模式的に示した図。
- [図9]灰色化処理面を備える表面処理銅箔の断面層構成を模式的に示した図。
- [図10]粗化处理した銅箔表面の走査型電子顕微鏡像。
- [図11]灰色の硫酸コバルトメッキ層を低倍率観察した走査型電子顕微鏡像。
- [図12]灰色の硫酸コバルトメッキ層を高倍率観察した走査型電子顕微鏡像。
- [図13]エッチングテストパターンの走査型電子顕微鏡像。
- [図14]従来のプラズマディスプレイパネルの前面パネルの製造フローを表す模式図。
- [図15]従来のプラズマディスプレイパネルの前面パネルの製造フローを表す模式図。
- [図16]従来のプラズマディスプレイパネルの前面パネルの製造フローを表す模式図。

符号の説明

- [0122] 1a, 1b, 1c 表面処理銅箔
1d, 1e, 1f
- | | |
|---|-------------------------------|
| 2 | 粗化处理層 |
| 3 | 微細銅粒 |
| 4 | 硫酸コバルトメッキ層 |
| 5 | 防錆処理層(亜鉛-ニッケル合金層又は亜鉛-コバルト合金層) |
| 6 | クロメート処理層 |
| 7 | 銅箔層 |

請求の範囲

- [1] 電解銅箔の粗面上に灰色化処理面を備える表面処理銅箔であって、
当該灰色化処理面は、銅箔層の片面に設けた重量厚さ $200\text{mg}/\text{m}^2 \sim 350\text{mg}/\text{m}^2$ の硫酸コバルトメッキ層であり、且つ、その灰色化処理面の断面高さが 200nm 以下であることを特徴とする表面処理銅箔。
- [2] 前記灰色化処理面に防錆処理層を備えるものである請求項1に記載の表面処理銅箔。
- [3] 防錆処理層は、亜鉛若しくは亜鉛合金を用いたものである請求項2に記載の表面処理銅箔。
- [4] 防錆処理層は、亜鉛若しくは亜鉛合金を用いて形成した層と、クロメート処理層とからなる請求項2に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔。
- [5] 前記灰色化処理面は、Lab表色系におけるL値が43以下である請求項1に記載の表面処理銅箔。
- [6] 前記灰色化処理面は、電解銅箔の粗面に当該灰色化処理面を形成したものであり、且つ、光沢度 $[\text{Gs}(60^\circ)]$ が10以下である請求項1に記載の表面処理銅箔。
- [7] 前記灰色化処理面は、黒濃度が $0.7 \sim 1.2$ である請求項1に記載の表面処理銅箔。
- [8] 前記灰色化処理面は、その表面に透明樹脂被膜を密着配置したときに、黒色として視認できるものである請求項1に記載の表面処理銅箔。
- [9] 灰色化処理面に透明樹脂被膜を設けたときの黒濃度が 1.2 以上である請求項1に記載の表面処理銅箔。
- [10] 灰色化処理面を備える表面処理銅箔の製造方法であって、以下のa)及びb)の工程を備えることを特徴とした表面処理銅箔の製造方法。
a) 銅箔の粗面に、硫酸コバルト(7水和物)を $10\text{g}/\text{l} \sim 40\text{g}/\text{l}$ 含み、pHを 4.0 以上、液温 30°C 以下とした硫酸コバルトメッキ液の攪拌浴を用い、 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 以下の電流密度で電解して、灰色の硫酸コバルトメッキ層を形成する。
b) その後、水洗し、乾燥する。
- [11] 防錆処理層を備えた灰色化処理面を備える表面処理銅箔の製造方法であって、以

下のa)〜c)の工程を備えることを特徴とした表面処理銅箔の製造方法。

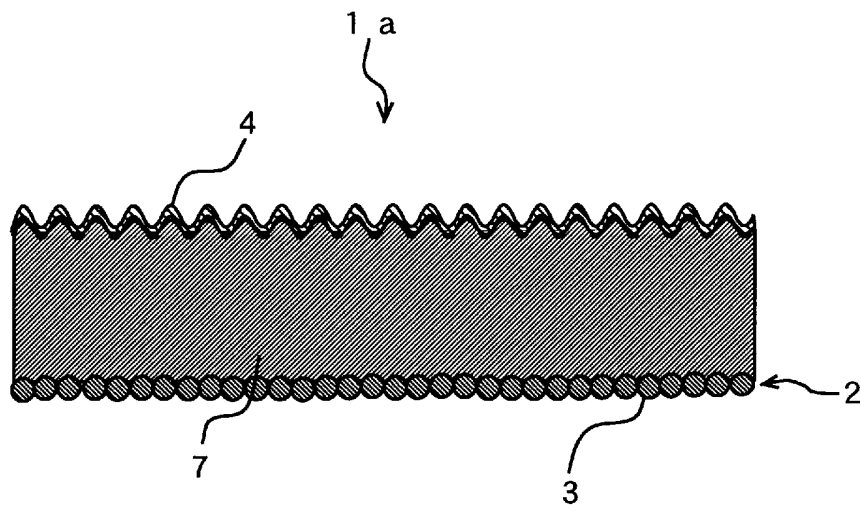
a) 銅箔の粗面に、硫酸コバルト(7水和物)を10g/l〜40g/l含み、pHを4.0以上、液温30℃以下とした硫酸コバルトメッキ液を攪拌浴として用い、4A/dm²以下の電流密度で電解して、灰色の硫酸コバルトメッキ層を形成する。

b) 灰色の硫酸コバルトメッキ層を形成した銅箔の両面若しくは片面に、防錆処理層を形成する。

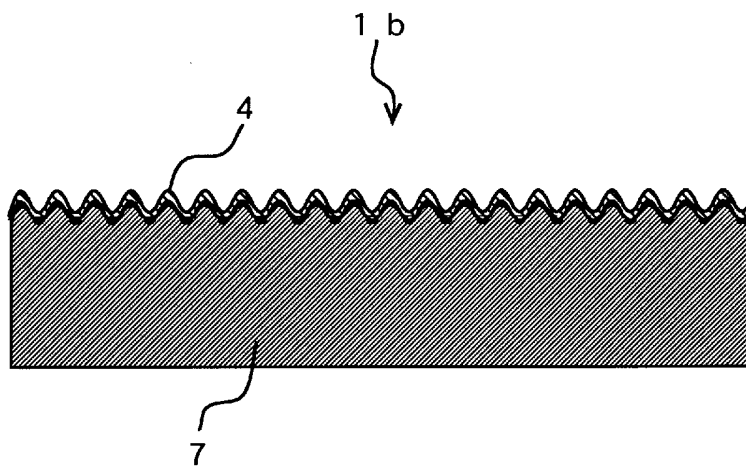
c) その後、水洗し、乾燥する。

- [12] 請求項1に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。
- [13] 請求項2に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。
- [14] 請求項3に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。
- [15] 請求項4に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。
- [16] 請求項5に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。
- [17] 請求項6に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。
- [18] 請求項7に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。
- [19] 請求項8に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。
- [20] 請求項9に記載の灰色化処理面を備える表面処理銅箔を用いて形成したプラズマディスプレイの前面パネル用の電磁波遮蔽導電性メッシュ。

[図1]



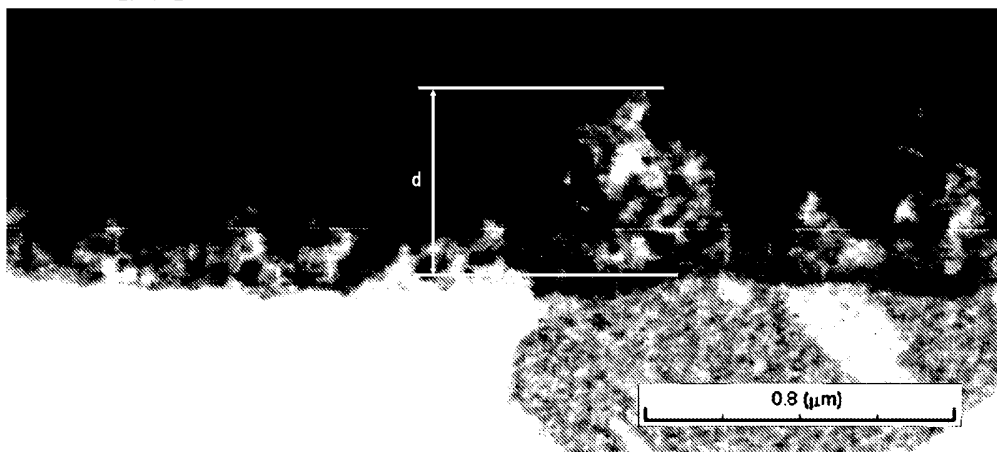
[図2]



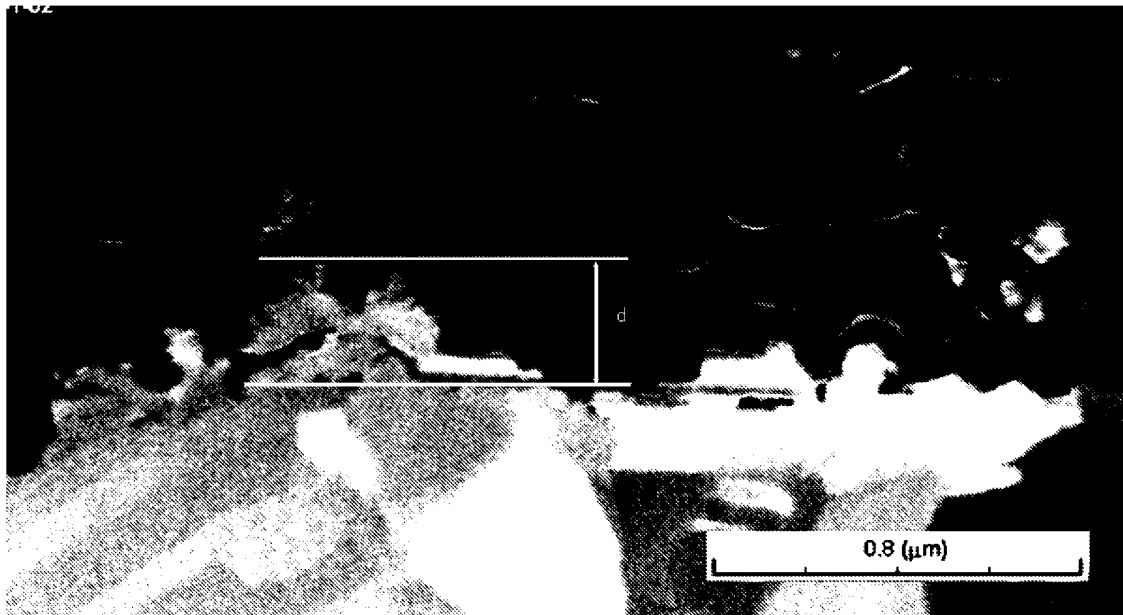
[図3]



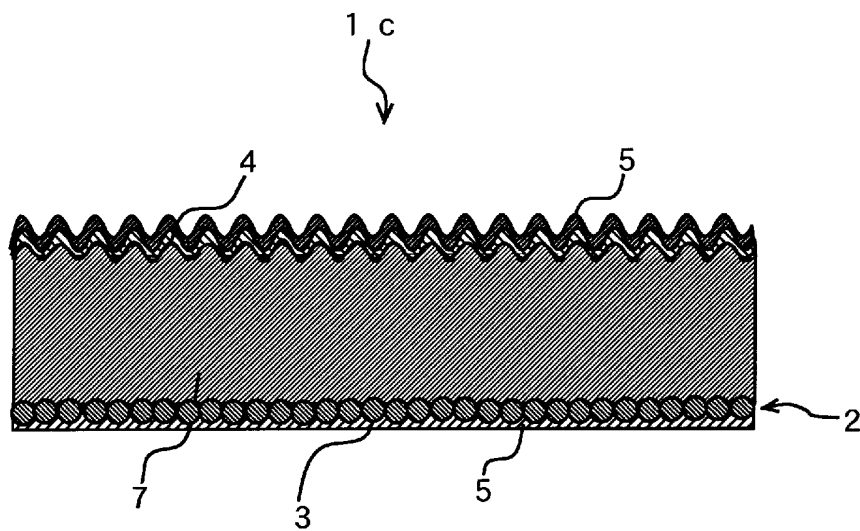
[図4]



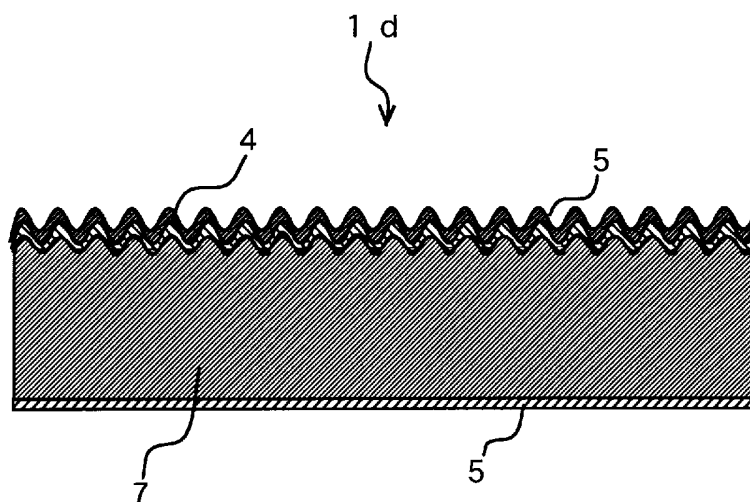
[図5]



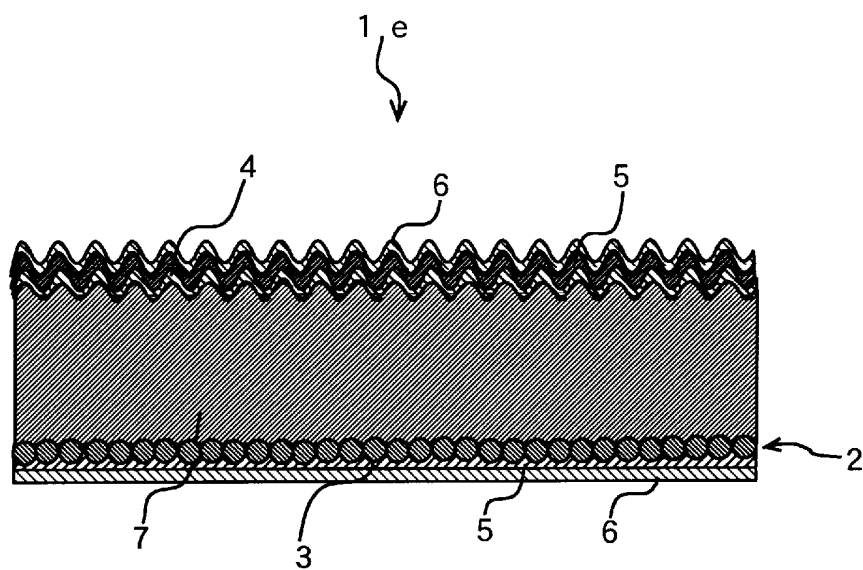
[図6]



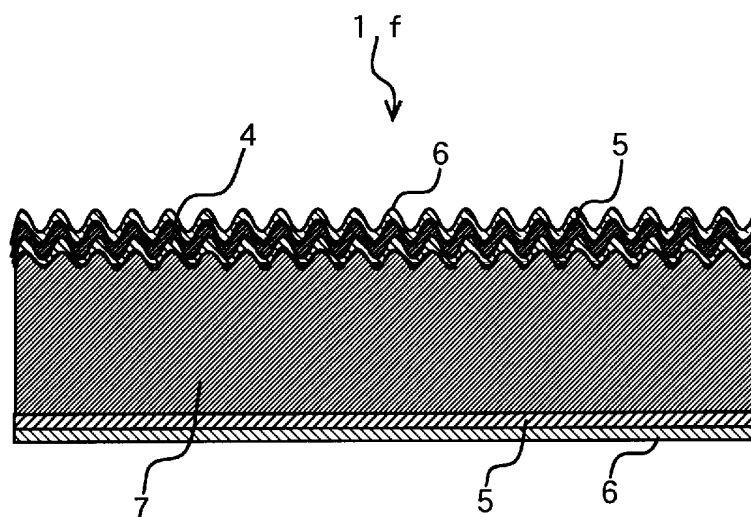
[図7]



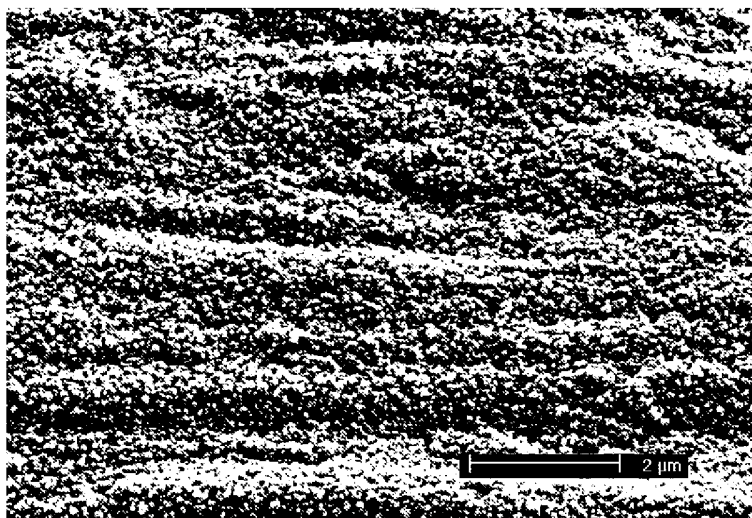
[図8]



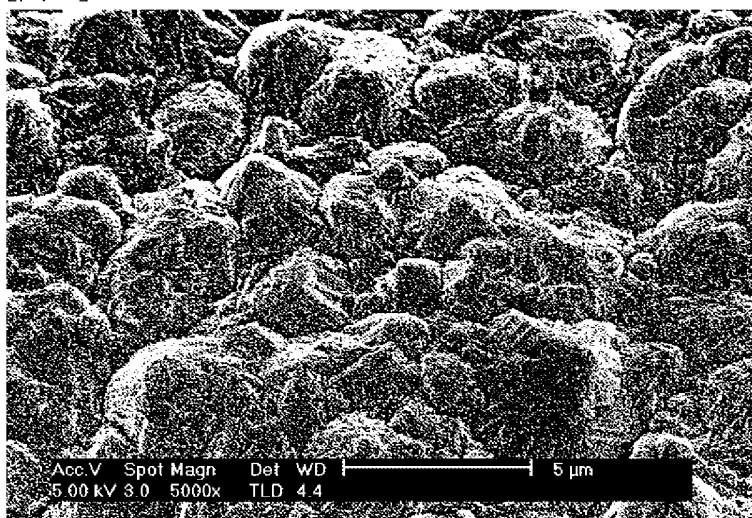
[図9]



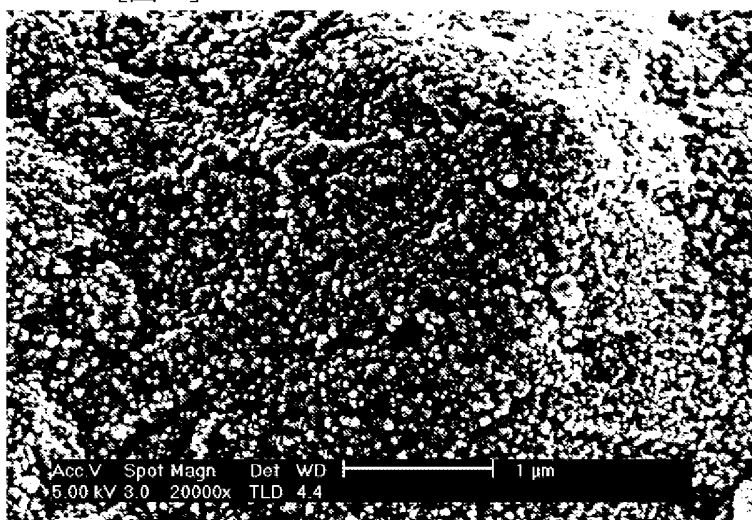
[図10]



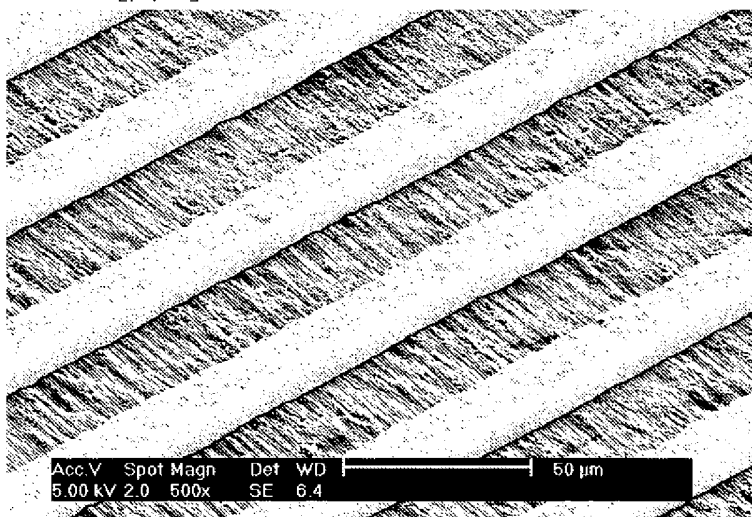
[図11]



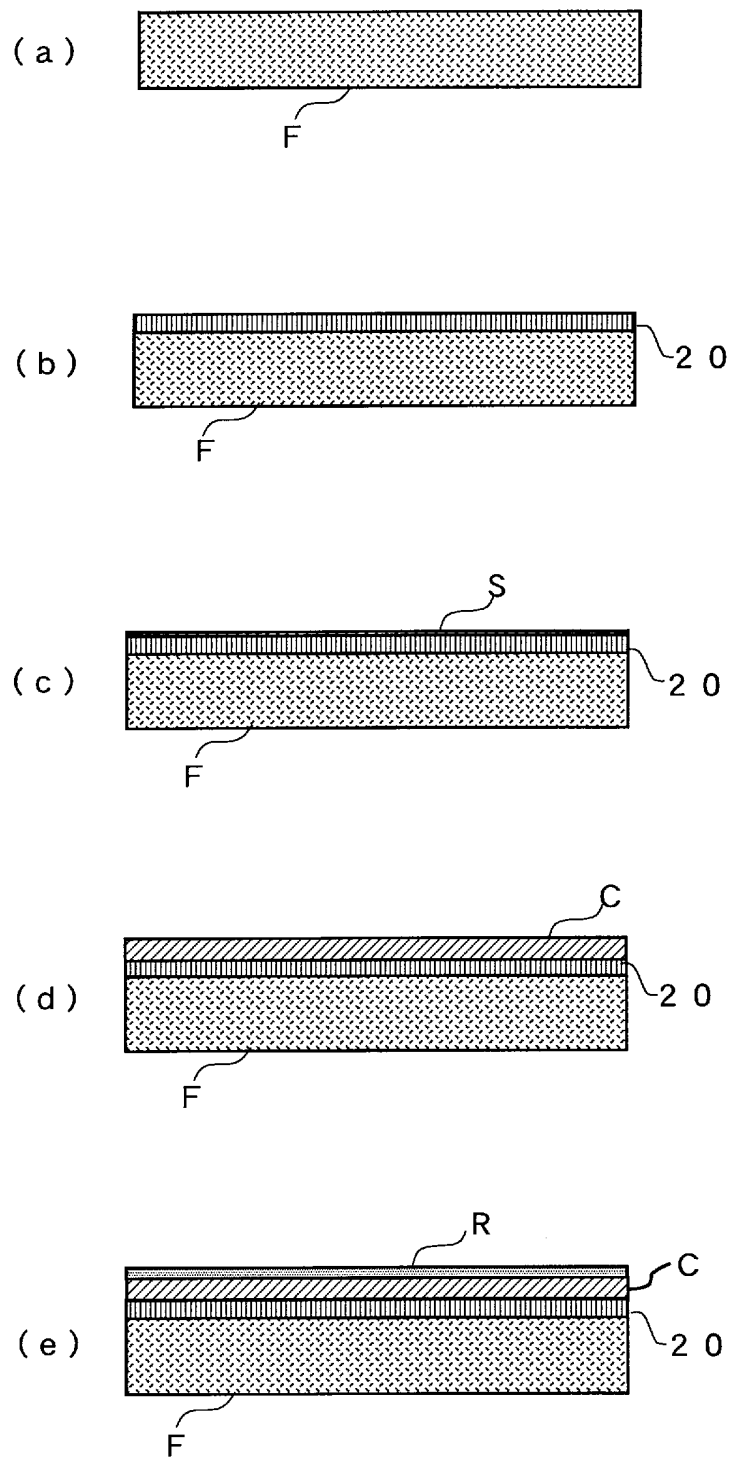
[図12]



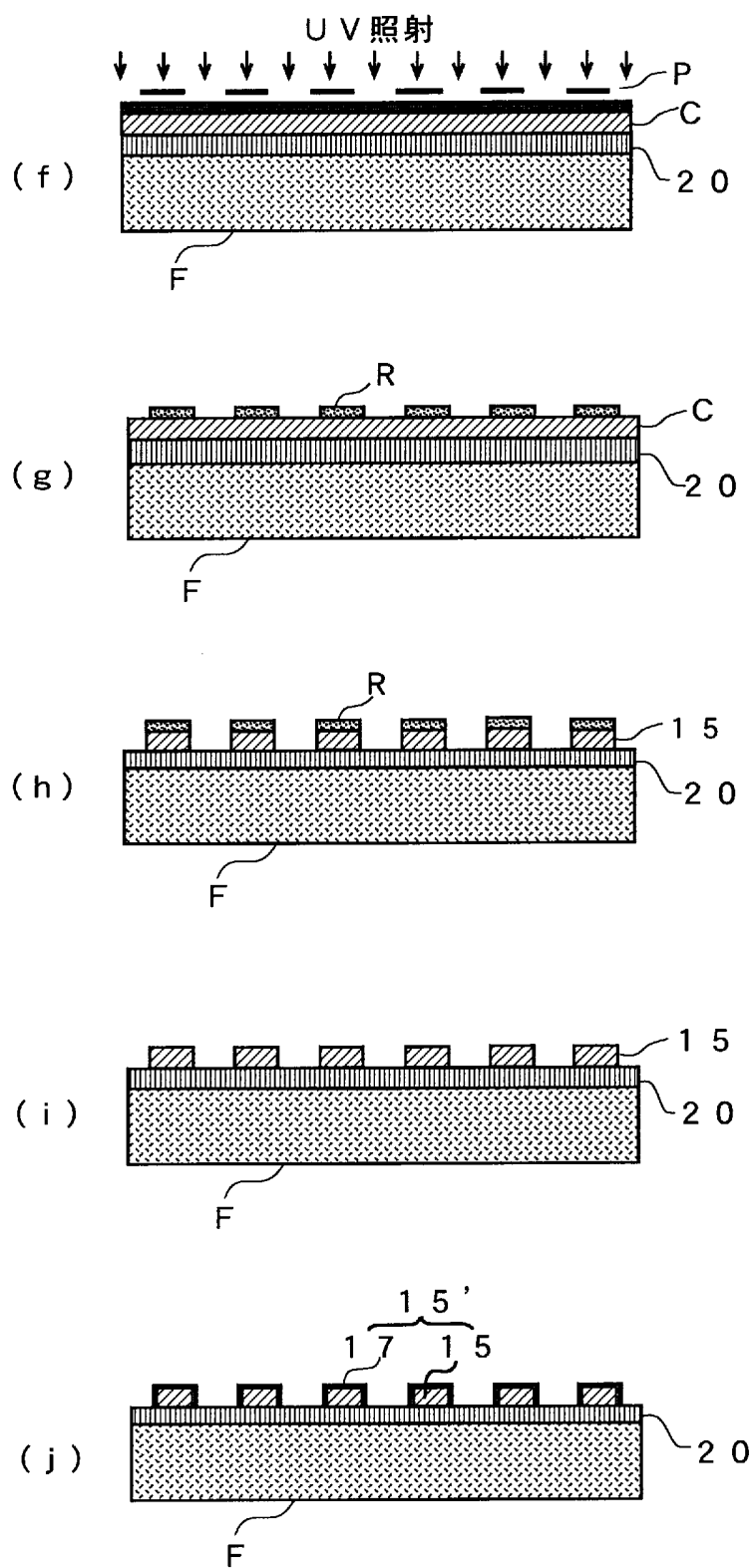
[図13]



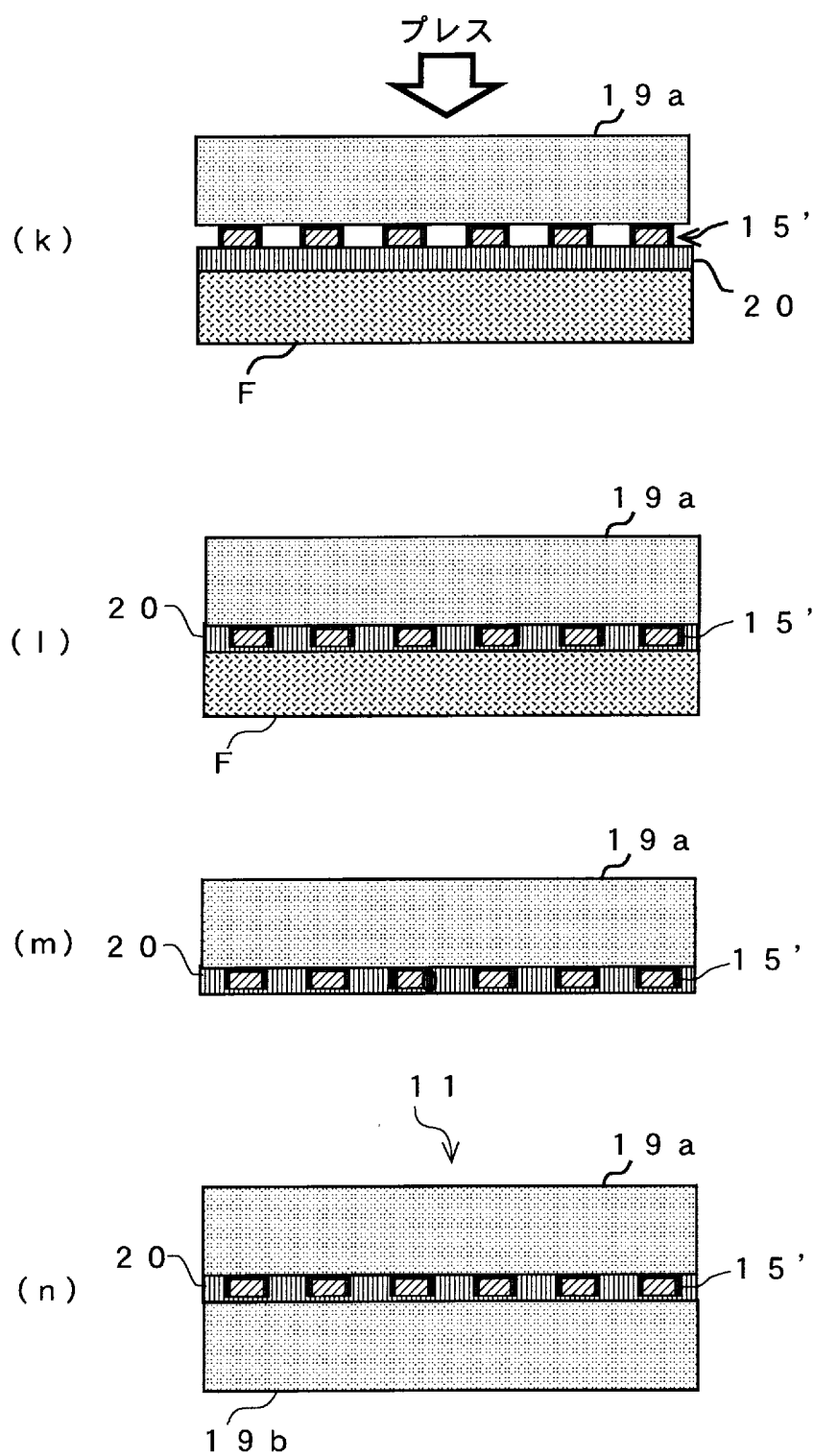
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25D7/06, B32B15/01, C23C28/00, H05K9/00

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)

Int.Cl⁷ C25D7/06, B32B15/01, C23C28/00, H05K9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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	JP 4-96393 A (Japan Energy Corp.), 27 March, 1992 (27.03.92), (Family: none)	1-20
A	JP 6-169168 A (Nikko Gurudo Foil Kabushiki Kaisha), 14 June, 1994 (14.06.94), (Family: none)	1-20
A	JP 6224991 B1 (YATES FOIL USA, INC.), 01 March, 2001 (01.03.01), (Family: none)	1-20
A	JP 2003-198181 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 11 July, 2003 (11.07.03), & US 2003-136572 A1	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May, 2005 (26.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003386

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2004-162143 A (Nippon Den kai Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C25D7/06, B32B15/01, C23C28/00, H05K9/00

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))

Int.Cl.⁷ C25D7/06, B32B15/01, C23C28/00, H05K9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
A	JP 4-96393 A (日本鉱業株式会社) 1992. 03. 27 (パテントファミリーなし)	1-20
A	JP 6-169168 A (日鉱グールド・フォイル株式会社) 1994. 06. 14 (パテントファミリーなし)	1-20
A	US 6224991 B1 (YATES FOIL USA, INC.) 2001. 03. 01 (パテントファミリーなし)	1-20

☒ 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

26. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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 03-3581-1101 内線 3425

4E

3032

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-198181 A (大日本印刷株式会社) 2003. 07. 11 & US 2003-136572 A1	1-20
E, A	JP 2004-162143 A (日本電解株式会社) 2004. 06. 10 (パテントファミリーなし)	1-20