

(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4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/054398 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 7/06 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01) H05K 3/38 (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/036024

(22) 国際出願日: 2022年9月27日(27.09.2022)

(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 2021-161959 2021年9月30日(30.09.2021) 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: 加藤 翼(KATO Tsubasa); 540028 南投県南投市南崗工業区成功3路150号台湾銅箔股▲分▼有限公司内 Nantou (TW). 立岡歩(TATEOKA Ayumu); 540028 南投県南投市南崗工業区成功3路150号台湾銅箔股▲分▼有限公司内 Nantou (TW). 楊博鈞(YANG Po Chun); 540028 南投県南投市南崗工業区成功3路150号台湾銅箔股▲分▼有限公司内 Nantou (TW). 李鎧宇(LI Kai Yu); 540028 南

投県南投市南崗工業区成功3路150号台湾銅箔股▲分▼有限公司内 Nantou (TW). 小島真一(OBATA Shinichi); 〒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). 小野裕士(ONO Hiroshi); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム11 6階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: ROUGHENED COPPER FOIL, COPPER-CLAD LAMINATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 粗化处理銅箔及び銅張積層板、並びにプリント配線板の製造方法

(57) Abstract: Provided is a roughened copper foil with which it is possible to obtain excellent transmission characteristics when used in a copper-clad laminate or a printed wiring board. This roughened copper foil has a roughened surface on at least one side thereof. The roughened surface has a developed interfacial area ratio S_{dr} , measured in accordance with ISO25178 and under 200x magnification, no S-filter, and a 5 μm L-filter conditions, of 70.0% or below. In the surface on the opposite side from the roughened surface, the average value of L/S, this being the ratio of the grain boundary length L relative to the occupied area S calculated for each crystal grain in which the deviation angle from the (111) plane is 20° or below in an observation field-of-view when analyzed by electron backscatter diffraction (EBSD) after being heated for one hour at 180°C, is 13.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ or below.

(57) 要約: 銅張積層板ないしプリント配線板に用いられた場合に、優れた伝送特性を実現可能な粗化处理銅箔が提供される。この粗化处理銅箔は、少なくとも一方の側に粗化处理面を有する。粗化处理面は、ISO25178に準拠して、倍率200倍、Sフィルター無し、及びLフィルター5 μm の条件で測定される界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下である。粗化处理面と反対側の面は、180°Cで1時間加熱された後に電子線後方散乱回折法(EBSD)により解析された場合に、観察視野において、(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積Sに対する粒界長さLの比であるL/Sの平均値が13.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である。

WO 2023/054398 A1

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：

粗化処理銅箔及び銅張積層板、並びにプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粗化処理銅箔及び銅張積層板、並びにプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板の製造工程において、銅箔は絶縁樹脂基材と張り合わされた銅張積層板の形態で広く使用されている。この点、プリント配線板製造時に配線の剥がれが生じるのを防ぐために、銅箔と絶縁樹脂基材とは高い密着力を有することが望まれる。そこで、通常のプリント配線板製造用銅箔では、銅箔の張り合わせ面に粗化処理を施して微細な銅粒子からなる凹凸を形成し、この凹凸をプレス加工により絶縁樹脂基材の内部に食い込ませてアンカー効果を発揮させることで、密着性を向上している。

[0003] このような粗化処理を行った銅箔として、例えば、特許文献1（特開2018-172785号公報）には、銅箔と、銅箔の少なくとも一方の表面に粗化処理層を有し、粗化処理層側表面の算術平均粗さ R_a が $0.08\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下であり、粗化処理層側表面のTD（幅方向）の光沢度が70%以下である表面処理銅箔が開示されている。こうした表面処理銅箔によれば、銅箔表面に設けられた粗化粒子の脱落が良好に抑制され、かつ、絶縁基板との張り合わせ時のシワ及びスジの発生が良好に抑制されるとされている。

[0004] ところで、近年の携帯用電子機器等の高機能化に伴い、大容量データの高速処理をすべくデジタルかアナログかを問わず信号の高周波化が進んでおり、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、高周波信号を劣化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

箔と絶縁基材とを備えたものであるが、伝送損失における主な損失としては、銅箔に起因する導体損失と、絶縁基材に起因する誘電損失が挙げられる。

[0005] この点、伝送損失の低減を図った粗化处理銅箔が提案されている。例えば、特許文献2（特開2015-148011号公報）には、信号の伝送損失が小さい表面処理銅箔及びそれを用いた積層板を提供すること等を目的として、表面処理によって銅箔表面のJIS B0601-2001に基づくスキューネス $R_s k$ を -0.35 以上 0.53 以下という所定範囲に制御すること等が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2018-172785号公報
特許文献2：特開2015-148011号公報

発明の概要

[0007] 上述のとおり、近年、プリント配線板には伝送損失の更なる低減が求められている。しかしながら、特許文献1及び2に開示されるような銅箔における粗化处理面の改善のみでこうした要求に対応するのは限界がある。

[0008] 本発明者らは、今般、粗化处理銅箔において、粗化处理面における界面の展開面積比 $S_d r$ を所定の範囲に制御するとともに、粗化处理面と反対側の面に存在する所定方位の結晶粒の粒界を制御することにより、これを用いて製造された銅張積層板ないしプリント配線板において、優れた伝送特性を実現できるとの知見を得た。

[0009] したがって、本発明の目的は、銅張積層板ないしプリント配線板に用いられた場合に、優れた伝送特性を実現可能な粗化处理銅箔を提供することにある。

[0010] 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处理面を有する粗化处理銅箔であって、前記粗化处理面は、ISO25178に準拠して、倍率200倍、Sフィ

ルター無し、及びLフィルター5 μm の条件で測定される界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下であり、

前記粗化処理面と反対側の面は、180°Cで1時間加熱された後に電子線後方散乱回折法 (EBSD) により解析された場合に、観察視野において、(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積 S に対する粒界長さ L の比である L/S の平均値が13.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である、粗化処理銅箔。

[態様2]

前記粗化処理面と反対側の面は、前記観察視野において、(100)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、(010)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び(001)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和 ($A_2 + A_3 + A_4$) に対する、前記(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が0.10以上0.60以下である、態様1に記載の粗化処理銅箔。

[態様3]

前記 L/S の平均値が2.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上11.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である、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、ISO 25178に準拠して、倍率200倍、Sフィルター無し、及びLフィルター無しの条件で測定されるコア部のレベル差 S_k が1.70 μm 以下である、態様1～3のいずれか一つに記載の粗化処理銅箔。

[態様5]

前記粗化処理銅箔が電解銅箔であり、前記粗化処理面が電解銅箔の電極面に存在する、態様1～4のいずれか一つに記載の粗化処理銅箔。

[態様6]

前記粗化処理面が複数の粗化粒子を備え、前記粗化粒子が金属で構成され

る、態様 1～5 のいずれか一つに記載の粗化処理銅箔。

[態様 7]

樹脂層と、該樹脂層の少なくとも一方の表面に設けられる粗化処理銅箔とを備えた銅張積層板であって、

前記粗化処理銅箔が少なくとも一方の側に粗化処理面を有し、前記粗化処理面が前記樹脂層に接しており、

前記粗化処理面は、ISO 25178 に準拠して、倍率 200 倍、S フィルター無し、及び L フィルター 5 μm の条件で測定される界面の展開面積比 S_{dr} が 70.0% 以下であり、

前記粗化処理銅箔の前記粗化処理面と反対側の面は、電子線後方散乱回折法 (EBSD) により解析された場合に、観察視野において、(111) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積 S に対する粒界長さ L の比である L/S の平均値が 13.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である、銅張積層板。

[態様 8]

前記粗化処理銅箔の前記粗化処理面と反対側の面は、前記観察視野において、(100) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、(010) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び (001) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和 ($A_2 + A_3 + A_4$) に対する、前記 (111) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が 0.10 以上 0.60 以下である、態様 7 に記載の銅張積層板。

[態様 9]

プリント配線板の製造方法であって、

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、ISO 25178 に準拠して、倍率 200 倍、S フィルター無し、及び L フィルター 5 μm の条件で測定される界面の展開面積比 S_{dr} が 70.0% 以下である、粗化処理銅箔を用意する工程と、

樹脂層の少なくとも一方の表面に前記粗化処理銅箔を、前記粗化処理面が前記樹脂層と接するように積層して、銅張積層板を作製する工程と、

前記銅張積層板の前記粗化処理銅箔を加工して、回路を形成する工程と、

前記回路に対してエッチングによる粗化処理を行う工程と、

を含み、

前記エッチングによる粗化処理を行う前における前記回路の表面は、電子線後方散乱回折法（EBS D）により解析された場合に、観察視野において、（1 1 1）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積Sに対する粒界長さLの比である L/S の平均値が $13.0\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である、プリント配線板の製造方法。

[態様10]

前記エッチングによる粗化処理を行う前における前記回路の表面は、前記観察視野において、（100）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、（010）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び（001）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和（ $A_2 + A_3 + A_4$ ）に対する、前記（111）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が0.10以上0.60以下である、態様9に記載のプリント配線板の製造方法。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] ISO 25178に準拠して決定される面の負荷曲線及び負荷面積率 $S_{mr}(c)$ を説明するための図である。

[図2] ISO 25178に準拠して決定されるコア部のレベル差 S_k を説明するための図である。

[図3]粗化処理銅箔の表面凹凸が、粗化粒子成分とうねり成分とからなることを説明するための図である。

[図4]本発明におけるプリント配線板の製造方法の一例を示す工程流れ図であり、初期の工程（工程（i）～（iii））を示す図である。

[図5]本発明におけるプリント配線板の製造方法の一例を示す工程流れ図であ

り、図4に示される工程に続く後期の工程（工程（iv）～（v））を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 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。

[0013] 本明細書において、「界面の展開面積比 S_{dr} 」又は「 S_{dr} 」とは、ISO 25178に準拠して測定される、定義領域の展開面積（表面積）が、定義領域の面積に対してどれだけ増大しているかを百分率で表したパラメータである。この値が小さいほど、平坦に近い表面形状であることを示し、完全に平坦な表面の S_{dr} は0%となる。一方、この値が大きいほど、凹凸が多い表面形状であることを示す。

[0014] 本明細書において「面の負荷曲線」とは、ISO 25178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1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1における $S_{mr}(c)$ に相当する。図2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「コア部のレベル差 S_k 」又は「 S_k 」とは、ISO 25178に準拠して測定される、コア部の最大高さから最小高さを引いた値であり、図2に示されるように、等価直線の負荷面積率0%と100%の高さの差により算出されるパラメータである。

[0016] S_{dr} 及び S_k は、粗化処理面における所定の測定面積の表面プロファイ

ルを市販のレーザー顕微鏡で測定することにより算出することができる。本明細書において、 S_{dr} は、倍率200倍、Sフィルター無し、及びLフィルター5 μm の条件で測定されるものとする。一方、 S_k は、倍率200倍、Sフィルター無し、及びLフィルター無しの条件で測定されるものとする。なお、レーザー顕微鏡による測定において対物レンズ及び光学ズームの両方を使用する場合、上記倍率は対物レンズの倍率に光学ズームの倍率を乗じた値に相当する。例えば、対物レンズ倍率が100倍、光学ズーム倍率が2倍の場合、倍率は200倍(=100 \times 2)となる。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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 粗化処理銅箔

本発明の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、界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下である。また、粗化処理銅箔の粗化処理面と反対側の面は、180 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱された後に電子線後方散乱回折法(EBSD)により解析された場合に、観察視野において、(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積 S に対する粒界長さ L の比である L/S の平均値が13.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である。このように粗化処理銅箔において、粗化処理面における界面の展開面積比 S_{dr} を所定の範囲に制御するとともに、粗化処理面と反対側の面に存在する所定方位の結晶粒の粒界を制御することにより、これを用いて製造された銅張積層板ないしプリント配線板において、優れた伝送特性を実現することができる。

[0020] 本発明の構成により優れた伝送特性を実現できるメカニズムは必ずしも定かではないが、以下のようなものと考えられる。まず、銅箔の粗化処理面に

おける界面の展開面積比 $S_d r$ が70.0%以下であると、この粗化処理面は優れた伝送特性を実現するのに好都合な凹凸形状となる。ここで、図3に示されるように、粗化処理面の凹凸は、「粗化粒子成分」と、粗化粒子成分より長周期の「うねり成分」とからなる。この粗化粒子成分及びうねり成分はレーザー顕微鏡のSフィルター及びLフィルターを用いることで区別することができる。具体的には、粗化処理銅箔の粗化処理面をSフィルター無し、及びLフィルター5 μm の条件で測定することで、うねり成分の影響がカットされた粗化粒子成分のパラメータを得ることができる。また、粗化処理面を倍率200倍という高倍率で測定することで、伝送特性に影響する粗化処理面の細かい凹凸を正確に評価することができる。したがって、本発明における界面の展開面積比 $S_d r$ は銅箔の粗化処理面における粗化粒子の形状をより正確に反映したものであるといえる。

[0021] 一方、上述のとおり、プリント配線板には伝送損失の更なる低減が求められているが、銅箔における粗化処理面の改善のみでこうした要求に対応するのは限界がある。この点、本発明の粗化処理銅箔は、粗化処理面のみならず、粗化処理面と反対側の面も上記所定のパラメータによって制御されたものである。粗化処理銅箔における粗化処理面と反対側の面と、伝送特性との関係は以下のように説明することができる。プリント配線板の製造工程の一例では、粗化処理銅箔の粗化処理面に絶縁樹脂基材が張り合わされた銅張積層板に対して、フォトレジスト層の形成やエッチング等の加工を行って回路を形成した後、回路を覆うように樹脂がさらに積層される。このとき、樹脂の積層前に、回路とその周囲の樹脂との信頼性（密着性や耐熱性等）を向上するための処理が行われる。このような信頼性向上のための処理としては、回路表面を部分的に溶解（エッチング）して粗化する処理が代表的である。このように、エッチングによる粗化処理は回路形成後に行われることから、この処理の影響を受けるのは、回路のうち樹脂基材と接していない面、すなわち粗化処理銅箔における粗化処理面と反対側の面となる。この点、銅箔製造時に付与される粗化粒子と同様に、エッチングによる粗化処理の粗化が大きい

いほど伝送特性は悪化することになる。したがって、より一層優れた伝送特性を実現するためには、粗化处理銅箔の粗化处理面（樹脂基材と密着する側の面）の表面性状のみならず、その反対側の面の表面性状をも制御することが重要となる。

[0022] 一般的に、多結晶からなる金属組織の溶解は、結晶粒同士が接している部分（粒界）に沿って進行する。したがって、回路表面に存在する結晶粒の粒界が少ないほど強くエッチングされる箇所が減少することになり、粒界が多い場合と比較して伝送特性が相対的に良好となる。また、エッチングが行われる面に存在する結晶の方位によってエッチング液に接する原子の数が異なり、エッチング液に同時に接する原子が多いほど効率的に溶解すると考えられる。このため、最密充填構造である（1 1 1）面からのずれ角（傾斜角）が小さい結晶粒は、特に溶解が速いといえる。このように、結晶粒の方位及び粒界がエッチングの進行に影響を及ぼし、結果として伝送特性にも影響を及ぼす。

[0023] この点、本発明の粗化处理銅箔は、粗化处理面と反対側の面において、エッチングへの影響が大きい（1 1 1）面からのずれ角が20度以下の結晶粒に着目し、各結晶粒における占有面積 S に対する粒界長さ L の比である L/S の平均値が $13.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下に制御されている。すなわち、上記パラメータを満たす粗化处理銅箔は、溶解が特に速い（1 1 1）面からのずれ角が小さい粒子の粒界が少ないものとなるため、局所的に速くエッチングされる箇所が少なくなる。その結果、エッチングによる粗化处理後の回路表面形状が平滑となって、伝送特性を向上することができる。

[0024] 粗化处理銅箔の粗化处理面は、界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下であり、好ましくは5.0%以上60.0%以下、より好ましくは10.0%以上50.0%以下、さらに好ましくは20.0%以上45.0%以下である。上記範囲内の S_{dr} であると、樹脂基材との高い密着性を確保しながら、粗化处理面が優れた伝送特性を実現するのに好都合な凹凸に富んだ形状となる。

- [0025] 粗化処理銅箔の粗化処理面は、コア部のレベル差 S_k が $1.70 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $1.50 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.50 \mu\text{m}$ 以上 $1.40 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.90 \mu\text{m}$ 以上 $1.20 \mu\text{m}$ 以下である。上述のとおり、本発明における S_k は、(S_{dr} とは異なり)銅箔表面をLフィルター無しの条件で測定することで得られるパラメータであり、これにより銅箔の表面形状全体がより正確に反映されたものとなる。この点、上記範囲内の S_k であると、アンカー効果が効果的に発揮されて樹脂基材との高い密着性を確保しながら、回路形成性を向上することができる。
- [0026] 粗化処理銅箔の粗化処理面と反対側の面は、 L/S の平均値が $13.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下であり、好ましくは $2.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $11.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $3.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $10.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $5.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $9.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である。上記範囲内の L/S の平均値であると、エッチングによる粗化を適度に進行させながら、局所的に速くエッチングされる箇所を抑制することができるため、回路形成後にエッチングによる粗化処理を行った際に、本来の目的である信頼性の向上を図りつつ、回路表面形状が平滑となって伝送損失を低減することができる。
- [0027] 粗化処理銅箔の粗化処理面と反対側の面は、上記EBSDにより解析された場合に、観察視野において、(100)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、(010)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び(001)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和 ($A_2 + A_3 + A_4$) に対する、(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が 0.10 以上 0.60 以下であるのが好ましく、より好ましくは 0.15 以上 0.55 以下、さらに好ましくは 0.20 以上 0.50 以下である。上記範囲内の $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ であると、エッチング時に溶解が特に速い(111)面からのずれ角が小さい結晶粒が、少ないながらも適度に存在

したものとなる。その結果、回路形成後にエッチングによる粗化処理を行った際に、本来の目的である信頼性の向上を図りつつ、回路表面形状が平滑となって伝送損失をより一層低減することが可能となる。

[0028] 粗化処理銅箔の粗化処理面と反対側の面における、 L/S の平均値、及び $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ は、粗化処理銅箔を 180°C で1時間加熱された後に電子線後方散乱回折法 (EBSD) により解析することで、特定することができる。電子線後方散乱回折法 (EBSD) による解析は、後述する実施例に示される手順に従って好ましく行うことができる。なお、粗化処理銅箔を 180°C で1時間加熱した後にEBSDによる解析を行うのは、以下の理由によるものである。すなわち、上述のとおり、粗化処理銅箔における粗化処理面と反対側の面を上記パラメータによって制御するのは、回路を形成した後、エッチングによる粗化処理を行った際に、回路表面を伝送特性に優れた平滑な形状とすることにある。そして、回路形成は、粗化処理銅箔と樹脂基材とが熱間プレスにより接合された態様（すなわち銅張積層板の態様）で行われるのが一般的である。一方、銅箔を構成する結晶の状態は、熱負荷によって変わりうる。このため、粗化処理銅箔を上記条件にて加熱した後に、EBSDによる解析を行うことにより、エッチングによる粗化処理を行う直前に近い状態で結晶粒を評価することができる。

[0029] 粗化処理銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $210\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $105\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上 $70\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。なお、本発明の粗化処理銅箔は、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ないし微細粗化処理を行ったものであってもよい。

[0030] 本発明の粗化処理銅箔は、平滑な銅箔表面（例えば電解銅箔の電極面）に対して、所望の低粗化条件で粗化処理を行って微細な粗化粒子を形成することにより、好ましく製造することができる。したがって、本発明の好ましい態様によれば、粗化処理銅箔が電解銅箔であり、粗化処理面が電解銅箔の電

極面側に存在する。なお、粗化处理銅箔は両側に粗化处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处理面を有するものであってもよい。粗化处理面は、典型的には複数の粗化粒子を備え、これら複数の粗化粒子はそれぞれ金属で構成されるのが好ましく、銅で構成されるのがより好ましい。粗化粒子を構成する金属は原料成分や形成工程等に起因する不可避不純物を含んでいてもよい。粗化粒子が銅で構成される場合、銅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。

[0031] 電解銅箔は、ニカワ等の高分子化合物を除去した銅電解液を用いて、電解析出を行うことにより製造するのが好ましい。すなわち、ニカワ等の高分子化合物は銅箔に取り込まれやすく、熱による結晶成長を阻害しやすい。このため、高分子化合物を除去した銅電解液を用いることで、本発明の粗化处理銅箔に要求されるパラメータを満たしやすくなる。例えば、銅電解液に対して活性炭処理を行うことにより、銅電解液中の高分子化合物を除去することができる。

[0032] 上記電解析出の際、下記式：

$$R_N = C \times U / m$$

(式中、 R_N は非金属不純物供給比(—)、 C は非金属不純物濃度(g/m^3)、 U は給液流量(m^3/s)、 m は銅析出速度(g/s)である)

により定義される非金属不純物供給比 R_N を0.020以上0.100以下とするのが好ましく、0.030以上0.100以下とするのがより好ましい。ここで、非金属不純物濃度 C は銅電解液中の全有機炭素量(TOC)及び塩素イオン(Cl^-)濃度の和により算出される値であり、銅析出速度 m は下記式：

$$m = I \times M / (n \times F)$$

(式中、 I は電流値(A)、 M は銅のモル質量(g/mol)、 n は銅の価数、 F はファラデー定数(C/mol)である)

により算出される値である。非金属不純物供給比 R_N が上記範囲内であると、塩素や低分子有機物等を、銅箔の析出に対して適切な速度範囲で供給するこ

とができる。その結果、電解銅箔の析出面の粗さを適切な範囲に制御することが可能となり、本発明の粗化処理銅箔に要求されるパラメータを満たしやすくなる。

[0033] 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。粗化処理を行う前の銅箔は、無粗化の銅箔であってもよいし、予備的粗化を施したものであってもよい。粗化処理が行われることになる銅箔の表面は、JIS B0601-1994に準拠して測定される十点平均粗さ R_z が $0.50\mu\text{m}$ 以上 $15.00\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.50\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 以下である。上記範囲内であると、本発明の粗化処理銅箔に要求される表面プロファイルが粗化処理面に付与しやすくなる。

[0034] 粗化処理は、例えば銅濃度 7g/L 以上 17g/L 以下、硫酸濃度 50g/L 以上 200g/L 以下を含む硫酸銅溶液中、 20°C 以上 40°C 以下の温度で、 2.00A/dm^2 以上 50A/dm^2 以下にて電解析出を行うのが好ましい。この電解析出は 0.5 秒間以上 30 秒間以下行われるのが好ましく、 1 秒間以上 30 秒間以下行われるのがより好ましく、 1 秒間以上 5 秒間以下行われるのがさらに好ましい。もっとも、本発明による粗化処理銅箔は、上記方法に限らず、あらゆる方法によって製造されたものであってよい。

[0035] 上記電解析出の際、下記式：

$$R_L = L / D_c$$

(式中、 R_L は液抵抗指数 ($\text{mm} \cdot \text{L} / \text{mol}$)、 L は極間 (陽極-陰極間) 距離 (mm)、 D_c は電荷担体密度 (mol/L) である)

により定義される液抵抗指数 R_L を $9.0\text{mm} \cdot \text{L} / \text{mol}$ 以上 $20.0\text{mm} \cdot \text{L} / \text{mol}$ 以下とするのが好ましく、 $11.0\text{mm} \cdot \text{L} / \text{mol}$ 以上 $17.0\text{mm} \cdot \text{L} / \text{mol}$ 以下とするのがより好ましい。このように液抵抗指数 R_L を大きくすることで系全体における電圧が大きくなり、コブ形成反応時の電圧も大きくなる。これがコブ形状に影響を及ぼす結果、本発明の粗化処理銅箔に要求される表面プロファイルを付与するのに適した形状のコブを好ま

しく形成することができる。なお、電荷担体密度 D_c は、めっき液中に存在する全てのイオンについて、各々のイオン濃度及び価数の積を合計することにより算出することができる。例えば、めっき液として硫酸銅と硫酸とを含む溶液を用いる場合、電荷担体密度 D_c は、下記式：

$$D_c = [H^+] \times 1 + [Cu^{2+}] \times 2 + [SO_4^{2-}] \times 2$$

(式中、 $[H^+]$ は溶液中の水素イオン濃度(mol/L)、 $[Cu^{2+}]$ は溶液中の銅イオン濃度(mol/L)、 $[SO_4^{2-}]$ は溶液中の硫酸イオン濃度(mol/L)である)

により算出される。

[0036] 液抵抗指数 R_L と電圧との関係は以下のように説明される。まず、オームの法則により下記式：

$$V = \rho \times L \times I / S$$

(式中、 V は電圧、 ρ は比抵抗、 L は極間距離、 I は電流、 S は極間の断面積である)

が導出される。すなわち、電圧 V は、比抵抗 ρ 、極間距離 L 、及び電流密度(= I/S)に比例する。そして、比抵抗 ρ は上述した電荷担体密度 D_c に反比例する。このため、電流密度が一定の場合、(極間距離 L に比例し、電荷担体密度 D_c に反比例する)液抵抗指数を大きくすることで電圧も大きくなる。したがって、液抵抗指数は溶液の抵抗と相関のある指標といえる。

[0037] 所望により、粗化処理は、上記粗化処理(第一粗化処理)後の表面に対して所定の条件にて電解析出を行う第二粗化処理を含むものであってもよく、第二粗化処理後の表面に対して所定の条件にて電解析出を行う第三粗化処理をさらに含むものであってもよい。第二粗化処理の好ましい条件については、第一粗化処理に関して上述した好ましい条件がそのまま当てはまる。

[0038] 一方、第三粗化処理については、例えば銅濃度 65 g/L 以上 80 g/L 以下、硫酸濃度 50 g/L 以上 200 g/L 以下を含む硫酸銅溶液中、 45°C 以上 55°C 以下の温度で、 1 A/dm^2 以上 5 A/dm^2 以下にて電解析出を行うのが好ましい。この電解析出は1秒間以上10秒間以下行われるのが

好ましく、5秒間以上8秒間以下行われるのがより好ましい。また、電解析出の際、液抵抗指数 R_L を $2.0\text{ mm}\cdot\text{L}/\text{mol}$ 以上 $9.0\text{ mm}\cdot\text{L}/\text{mol}$ 以下とするのが好ましく、 $5.0\text{ mm}\cdot\text{L}/\text{mol}$ 以上 $8.0\text{ mm}\cdot\text{L}/\text{mol}$ 以下とするのがより好ましい。

[0039] 所望により、粗化处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、Mo等の他の元素をさらに含んでいてもよい。例えば、防錆処理層がNi及びZnに加えてMoをさらに含むことで、粗化处理銅箔の処理表面が、樹脂との密着性、耐薬品性及び耐熱性により優れ、かつ、エッチング残渣が残りにくいものとなる。

[0040] 亜鉛-ニッケル合金めっきにおける、Zn付着量及びNi付着量の合計量に対するNi付着量の比率である $Ni/(Zn+Ni)$ は、質量比で、0.3以上0.9以下が好ましく、より好ましくは0.4以上0.9以下、さらに好ましくは0.4以上0.8以下である。また、亜鉛-ニッケル合金めっきにおけるZn及びNiの合計付着量は $8\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $160\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $13\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $130\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $19\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $80\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下である。一方、亜鉛-ニッケル-モリブデン合金めっきにおける、Zn付着量、Ni付着量及びMo付着量の合計量に対するNi付着量の比率である $Ni/(Zn+Ni+Mo)$ は、質量比で、0.20以上0.80以下が好ましく、より好ましくは0.25以上0.75以下、さらに好ましくは0.30以上0.65以下である。また、亜鉛-ニッケル-モリブデン合金めっきにおけるZn、Ni及びMoの合計付着量は $10\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $200\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $15\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $150\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $20\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $90\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下である。Zn、Ni及びMoの各付着

量は、粗化処理銅箔の粗化処理面における所定の面積（例えば25cm²）を酸で溶解し、得られた溶解液中の各元素濃度をICP発光分析法に基づいて分析することにより算出することができる。

[0041] 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（あるいは亜鉛-ニッケル-モリブデン合金めっき処理）とその後のクロメート処理との組合せである。

[0042] 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処理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処理層は、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エトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-(4-(3-アミノプロポキシ)ブトキシ)プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性シランカップリング剤、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、3-ア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。

[0043] 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処理層を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処理層の両方を備える。粗化处理面に防錆処理層及び／又はシランカップリング剤処理層が形成されている場合、本明細書における S_{dr} 及び S_k の各数値は、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处理銅箔の表面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。なお、防錆処理層及びシランカップリング剤処理層は、粗化处理銅箔の粗化处理面側のみならず、粗化处理面が形成されていない側に形成されてもよい。

[0044] 銅張積層板

本発明の好ましい態様によれば、銅張積層板が提供される。この銅張積層板は、樹脂層と、樹脂層の少なくとも一方の表面に設けられる粗化处理銅箔とを備える。この粗化处理銅箔は、少なくとも一方の側に粗化处理面を有し、粗化处理面が樹脂層に接している。粗化处理銅箔の粗化处理面は、界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下である。また、粗化处理銅箔の粗化处理面と反対側の面は、EBSDにより解析された場合に、観察視野において、(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積 S に対する粒界長さ L の比である L/S の平均値が $13.0\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である。この銅張積層板によれば、上述のとおり優れた伝送特性を実現することができる。

[0045] 銅張積層板が備える樹脂層は、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。絶縁性樹脂の好ましい例としては、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂（BT樹脂）、ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。また、樹脂シートを構成する絶縁性樹脂の例としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等の絶縁樹脂が挙げられる。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、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 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。

[0046] 銅張積層板が備える粗化処理銅箔は、粗化処理面における界面の展開面積比 S_{dr} が 70.0% 以下であり、好ましくは 5.0% 以上 60.0% 以下、より好ましくは 10.0% 以上 50.0% 以下、さらに好ましくは 20.0% 以上 45.0% 以下である。また、粗化処理銅箔の粗化処理面は、コア部のレベル差 S_k が $1.70\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.10\ \mu\text{m}$ 以上 $1.50\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.50\ \mu\text{m}$ 以上 $1.40\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.90\ \mu\text{m}$ 以上 $1.20\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0047] 粗化処理銅箔の粗化処理面と反対側の面は、 L/S の平均値が $13.0\ \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下であり、好ましくは $2.0\ \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $11.0\ \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $3.0\ \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $5.0\ \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $9.0\ \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である。また、粗化処理銅箔の粗化処理面と反対側の面は、EBSDにより解析された場合に、観察視野において、 (100) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、 (010) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び (001) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和 $(A_2 + A_3 + A_4)$ に対する、 (111) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が 0.10 以上 0.60 以下であるのが好ましく、より好ましくは 0.15 以上 0.55 以下、さらに好ましくは 0.20 以上 0.50 以下である。

[0048] 銅張積層板が備える粗化処理銅箔として、本発明の粗化処理銅箔をそのまま用いるのが典型的である。したがって、本発明の粗化処理銅箔の好ましい

態様は、銅張積層板が備える粗化処理銅箔の好ましい態様としてそのまま当てはまる。もっとも、銅張積層板が備える粗化処理銅箔は、上述のパラメータを満たす限り、本発明の粗化処理銅箔を適宜変更したものであってもよい。

[0049] プリント配線板の製造方法

本発明の粗化処理銅箔ないし銅張積層板は、プリント配線板の製造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、プリント配線板の製造方法が提供される。この方法は、(1)粗化処理銅箔の用意、(2)銅張積層板の作製、(3)回路の形成、(4)エッチングによる粗化処理、及び(5)所望により行われる樹脂の積層の各工程を含む。以下、図4及び5を参照しながら、工程(1)～(5)の各々について説明する。

[0050] (1) 粗化処理銅箔の用意

図4(i)に示されるように、粗化処理銅箔10を用意する。粗化処理銅箔10は、少なくとも一方の側に粗化処理面10aを有する。この粗化処理面10aは、界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下であり、好ましくは5.0%以上60.0%以下、より好ましくは10.0%以上50.0%以下、さらに好ましくは20.0%以上45.0%以下である。上記範囲内の S_{dr} であると、後述する樹脂層との高い密着性を確保しながら、優れた伝送特性を実現するのに好都合な凹凸に富んだ形状となる。

[0051] 粗化処理銅箔10の粗化処理面10aは、コア部のレベル差 S_k が1.70 μm 以下であるのが好ましく、より好ましくは0.10 μm 以上1.50 μm 以下、さらに好ましくは0.50 μm 以上1.40 μm 以下、特に好ましくは0.90 μm 以上1.20 μm 以下である。

[0052] (2) 銅張積層板の作製

図4(ii)に示されるように、樹脂層12の少なくとも一方の表面に、用意した粗化処理銅箔10を、粗化処理面10aが樹脂層12と接するように積層する。こうして、銅張積層板14を作製する。

[0053] 粗化処理銅箔10と樹脂層12との積層は、熱間プレスにより行われるの

が好ましい。熱間プレス of 熱負荷条件（温度や時間等）は、樹脂の種類に応じて適宜決定すればよく、特に限定されない。樹脂層 12 の好ましい態様については、銅張積層板に関して上述のとおりである。

[0054] (3) 回路の形成

図 4 (i i i) に示されるように、銅張積層板 14 の粗化処理銅箔 10 を加工して、回路 16 を形成する。粗化処理銅箔 10 の加工は、公知の手法に基づいて行えばよく特に限定されない。例えば、サブトラクティブ法、セミアディティブ法 (S A P) 、モディファイドセミアディティブ法 (M S A P) 等の手法を使用して所定パターンの回路 16 を形成することができる。

[0055] 後述するエッチングによる粗化処理を行う前における回路 16 の表面は、EBSD により解析された場合に、観察視野において、(1 1 1) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積 S に対する粒界長さ L の比である L/S の平均値が $1.3 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下であり、好ましくは $2.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $11.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $3.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $10.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $5.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上 $9.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である。上記範囲内の L/S の平均値であると、エッチングによる処理後の回路 16 の表面形状が平滑となって、優れた伝送特性を実現することができる。

[0056] 後述するエッチングによる粗化処理を行う前における回路 16 の表面は、EBSD により解析された場合に、観察視野において、(1 0 0) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、(0 1 0) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び (0 0 1) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和 ($A_2 + A_3 + A_4$) に対する、(1 1 1) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が 0.10 以上 0.60 以下であるのが好ましく、より好ましくは 0.15 以上 0.55 以下、さらに好ましくは 0.20 以上 0.50 以下である。

[0057] (4) エッチングによる粗化処理

図5 (iv) に示されるように、回路16に対してエッチングによる粗化処理を行う。こうすることで、回路16表面に粗化形状16aが付与される。これにより、後述する樹脂層の積層時に、回路16とその周囲の樹脂との信頼性（密着性や耐熱性等）を向上することができる。

[0058] エッチングによる粗化処理は、回路16表面を部分的にエッチングすることにより行われるのが好ましい。エッチングは公知の手法に基づいて行えばよく特に限定されない。代表的なエッチング液としては、硫酸及び過酸化水素を含む液、過硫酸ナトリウムを含む液などが挙げられる。なお、これらの液にはエッチングによる粗化の形状の制御やエッチング速度の安定化などを目的とする添加剤が含まれていてもよい。

[0059] (5) 樹脂の積層（任意工程）

所望により、図5 (v) に示されるように、エッチングによる処理後の回路16を覆うように樹脂層12'をさらに積層してもよい。こうすることで、回路16を内層回路とすることができる。樹脂層12'の材質及び／又は厚さは、樹脂層12と同一であってもよく、異なってもよい。

[0060] 必要に応じて、樹脂層12'上に、更なる回路及び樹脂層を交互に形成して多層配線板としてもよい。また、本発明の方法は、上記工程に加えて、一般的にプリント配線板において採用される公知の工法を適宜追加的に行うことができる。

実施例

[0061] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0062] 例1～5

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。

[0063] (1) 電解銅箔の製造

銅電解液として銅濃度80g/L及び硫酸濃度300g/Lの硫酸酸性硫酸銅溶液を調製し、この硫酸酸性硫酸銅溶液1Lに対し、約3.0gの活性炭が20秒程度接触するように活性炭処理を行った。その後、例4についてのみ、銅電解液にニカワをその濃度が5ppmとなるように添加した。活性

炭処理後（例1～3及び5）又はニカワ添加後（例4）の銅電解液を用い、陰極に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40A/dm²以上100A/dm²以下、及び表1に示される非金属不純物供給比の条件で電解し、厚さ18μmの電解銅箔を得た。

[0064] (2) 粗化处理

上述の電解銅箔が備える電極面及び析出面の内、電極面側に対して粗化处理を行った。この粗化处理は、表1に示すとおり、例1については2段階の粗化处理（第一粗化处理及び第二粗化处理）、例2及び4については1段階の粗化处理（第一粗化处理）、例3及び5については3段階の粗化处理（第一粗化处理、第二粗化处理及び第三粗化处理）とした。

[0065] 各段階における粗化处理の条件は以下のとおりとした。

- 第一粗化处理は、粗化处理用銅電解溶液（銅濃度：7g/L以上17g/L以下、硫酸濃度：50g/L以上200g/L以下、液温：30℃）中、表1に示した液抵抗指数、電流密度及び時間の条件にて電解し、水洗することにより行った。
- 第二粗化处理は、第一粗化处理と同じ組成の粗化处理用銅電解溶液中、表1に示した液抵抗指数、電流密度及び時間の条件にて電解し、水洗することにより行った。
- 第三粗化处理は、粗化处理用銅電解溶液（銅濃度：65g/L以上80g/L以下、硫酸濃度：50g/L以上200g/L以下、液温：45℃）中、表1に示した液抵抗指数、電流密度及び時間の条件にて電解し、水洗することにより行った。

[0066] (3) 防錆処理

粗化处理後の電解銅箔に表1に示した防錆処理を行った。この防錆処理として、例1～4については、電解銅箔の粗化处理を行った面に対し、ピロリン酸浴を用い、ピロリン酸カリウム濃度100g/L、亜鉛濃度1g/L、ニッケル濃度2g/L、モリブデン濃度1g/L、液温40℃、電流密度0

、 5 A/dm^2 で防錆処理A（亜鉛－ニッケル－モリブデン系防錆処理）を行った。また、電解銅箔の粗化処理を行っていない面に対し、ピロリン酸浴を用い、ピロリン酸カリウム濃度 80 g/L 、亜鉛濃度 0.2 g/L 、ニッケル濃度 2 g/L 、液温 40°C 、電流密度 0.5 A/dm^2 として防錆処理B（亜鉛－ニッケル系防錆処理）を行った。一方、例5については、電解銅箔の両面に対し、例1～4における電解銅箔の粗化処理を行っていない面と同様の条件で防錆処理Bを行った。

[0067] （4）クロメート処理

上記防錆処理を行った電解銅箔の両面に対して、クロメート処理を行い、防錆処理層の上にクロメート層を形成した。このクロメート処理は、クロム酸濃度 1 g/L 、 $\text{pH}11$ 、液温 25°C 及び電流密度 1 A/dm^2 の条件で行った。

[0068] （5）シランカップリング剤処理

上記クロメート処理が施された銅箔を水洗し、その後直ちにシランカップリング剤処理を行い、粗化処理面のクロメート層上にシランカップリング剤を吸着させた。このシランカップリング剤処理は、純水を溶媒とするシランカップリング剤の溶液をシャワーリングにて粗化処理面に吹き付けて吸着処理することにより行った。シランカップリング剤として、3－アミノプロピルトリメトキシシランを用い、その濃度は 3 g/L とした。シランカップリング剤の吸着後、最終的に電熱器により水分を蒸発させ、所定厚さの粗化処理銅箔を得た。

[0069]

[表1]

表 1

	電解銅箔		粗化处理												防錆 処理 種類
			電解液の ニカワ濃度 (ppm)	非金属 不純物 供給比 (-)	処理面	第一粗化处理			第二粗化处理			第三粗化处理			
			液抵抗指数 (mm·L/mol)	電流 密度 (A/dm ²)	時間 (s)	液抵抗指数 (mm·L/mol)	電流 密度 (A/dm ²)	時間 (s)	液抵抗指数 (mm·L/mol)	電流 密度 (A/dm ²)	時間 (s)	液抵抗指数 (mm·L/mol)	電流 密度 (A/dm ²)	時間 (s)	
例 1	-	0.045	14.2	5.6	2.7	14.2	16.9	2.7	-	-	-	-	-	-	A
例 2	-	0.072	14.2	33.9	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A
例 3	-	0.090	14.2	16.4	3.2	14.2	27.4	3.2	6.2	4.2	6.5	-	-	A	
例 4*	5	0.111	14.2	5.6	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A
例 5*	-	0.097	8.1	34.0	2.7	7.3	28.5	2.7	6.2	23.1	9.1	-	-	B	

*は比較例を表す。

[0070] 評価

製造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。

[0071] (a) EBSD測定

粗化処理銅箔を180℃で1時間加熱し、EBSD測定用の銅箔サンプルとした。この銅箔サンプルを、粗化処理面と反対側の表面（以下、「非処理面」と称する）が外側になるように所定の治具を用いて固定した。その後、銅箔サンプルの非処理面から、クロスセクションポリッシャ（CP）による平面ミリングを行った。この平面ミリングは加速電圧6kV、及び傾斜角度5°の条件で実施した。そして、平面ミリングを10分間（厚さ500nm相当）実施した後の銅箔サンプルにおける非処理面側の表面を最表面とし、マーキング及びFIBマーカー加工を行った。なお、平面ミリングは、銅箔表面の粗さに応じて、後述するEBSD測定が可能になる程度に条件を適宜変更して行ってもよい。ここで、「EBSD測定が可能になる」とは、EBSD測定におけるヒットレートが70%以上となることを意味するものとする。ヒットレートとは、試料の全面積のうち、電子線が試料表面に適切にヒットして測定できた面積の割合である。ヒットレートが70%以上であることは、走査型電子顕微鏡を用いた観察時に、電子線が銅箔表面全体にヒットし、その結果、適切なEBSDデータが得られていることを意味する。

[0072] 平面ミリング後の銅箔サンプル表面に対して、EBSD検出器（Oxford Instruments社製、Symmetry）を搭載したFE銃型の走査型電子顕微鏡（カールツァイス株式会社製、Crossbeam540）を用いて観察を行った。そして、EBSD測定ソフト（Oxford Instruments社製、AZtec5.0HF1）を用いてEBSDデータを取得し、得られたEBSDデータをOIM形式に変換した。観察時の走査型電子顕微鏡の測定条件は以下のとおりとした。なお、測定倍率は1000倍及び3000倍のうち、視野内に検出される粒子（結晶粒）が700個以上となる倍率であり、かつ、なるべく高い倍率を選択した。

<走査型電子顕微鏡測定条件>

- 加速電圧：15 kV
- ステップサイズ：0.2 μm (倍率1000倍) 又は60 nm (倍率3000倍)
- 領域幅：90 μm (倍率1000倍) 又は30 μm (倍率3000倍)
- 領域の高さ：78.6 μm (倍率1000倍) 又は26 μm (倍率3000倍)
- Scan Phase: Cu
- 試料角度：70°

[0073] 上記OIM形式に変換したEBSDデータに対し、結晶径計算ソフト (AMETEK社製、OIM Analysis v7.3.1 x64) を用い、方位差5°以上を結晶粒界とみなすことで、個々の結晶を同定した。ただし、銅の結晶構造は立方晶構造であるため、双晶粒界を考慮して、下記 (i) 又は (ii) に該当する場合は結晶粒界とはみなさなかった。

(i) $\langle 111 \rangle$ 軸周りに60°回転の方位関係にある双晶粒界

(ii) $\langle 110 \rangle$ 軸周りに38.9°回転の方位関係にある双晶粒界

[0074] 次に、上記結晶径計算ソフトを用いて、z軸が銅箔サンプルの表面に対して垂直となるように座標を設定した後、以下のデータを出力した。

- Average orientation phi ($\phi 1$), PHI (Φ), phi ($\phi 2$)
- Area of grain (粒子面積S)
- Grain circularity (粒子形状の真円度R)

[0075] 出力したデータを用いて、各粒子の粒界長さ (周囲長) L を以下の式：

[数1]

$$L = \sqrt{\frac{4\pi S}{R}}$$

に基づき算出するとともに、各粒子が銅箔サンプル表面に対して向けている結晶面の法線ベクトル (h, k, l) を下記式に基づきそれぞれ算出した。

$$h = \sin \Phi \times \sin \phi 2$$

$$k = -\sin \Phi \times \cos \phi^2$$

$$l = \cos \Phi$$

[0076] 各粒子における、基準面 (u, v, w) からのずれ角を以下のようにして計算した。まず、対象となる基準面 (u, v, w) を設定した。例えば、(1 1 1) 面からのずれ角を計算する場合には、(u, v, w) = (1, 1, 1) と設定した。そして、算出した各粒子の結晶面の法線ベクトル (h, k, l) と、基準面 (u, v, w) の法線ベクトルとのなす角を以下の式：

[数2]

$$\cos \theta = \frac{uh + vk + wl}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

に基づき算出し、基準面からのずれ角 θ を得た。ここで、このようにして計算された θ の値が 90 度以上 180 度未満となった場合は、その値を 180 度から引いた値を最終的な θ の値として採用した。例えば、上記式により θ が 150 度と計算された場合、それを 180 度から引いた 30 度を最終的な θ の値として採用した。こうして、(1 1 1) 面からのずれ角が 20 度以下の粒子、(1 0 0) 面からのずれ角が 20 度以下の粒子、(0 1 0) 面からのずれ角が 20 度以下の粒子、及び (0 0 1) 面からのずれ角が 20 度以下の粒子をそれぞれ特定した。

[0077] (1 1 1) 面からのずれ角が 20 度以下の粒子の各々について、占有面積 (粒子面積) S に対する粒界長さ (周囲長) L の比である L/S を求め、その平均値を算出した。また、(1 0 0) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、(0 1 0) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び (0 0 1) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和 ($A_2 + A_3 + A_4$) に対する、(1 1 1) 面からのずれ角が 20 度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ を算出した。結果は表 3 に示されるとおりであった。

[0078] (b) レーザー顕微鏡測定

レーザー顕微鏡 (オリンパス株式会社製、OLS-5000) を用いた表

面粗さ解析により、粗化处理銅箔の粗化处理面の測定をISO 25178に準拠して行った。このとき、表2に示されるとおり測定倍率を200倍（対物レンズ倍率100倍×光学ズーム2倍）として測定を行った。その他の具体的な測定条件は表2に示されるとおりとした。得られた粗化处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、Sdr及びSkを算出した。結果は表3に示されるとおりであった。

[0079] [表2]

表 2

測定条件	レーザー顕微鏡機種	オリンパス株式会社製、OLS-5000
	対物レンズ倍率	100倍
	光学ズーム	2倍
	観察の向き	視野に対し銅箔の処理スジが垂直となる向き
	測定方法	複数エリアモードを指定し、格子登録モードで、「行列」にX=2, Y=2, 「ピッチ」にX=64 μ m, Y=64 μ mを指定し、互いに隣接する2×2箇所の領域を測定(1箇所あたり64 μ m×64 μ m)
解析条件	対象面積	縦 64.419 μ m×横 64.397 μ m
	規格	ISO25178
	面傾き補正	「自動」により実施
	F演算	形状除去方法を「多次元曲面」、次元を「1次」とした。
	Sフィルター	無し
	Lフィルター	5 μ m(Sdrの場合)又は無し(Skの場合)
	平均方法	同時に測定した2×2箇所の測定値を平均

[0080] (c) 伝送特性

絶縁樹脂基材として高周波用基材（パナソニック製、MEGTRON 6N）を用意した。この絶縁樹脂基材の両面に粗化处理銅箔をその粗化处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、温度190℃、プレス時間120分の条件で熱間プレスを行い、絶縁厚さ136 μ mの銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の一方の面にエッチング加工を施し、回路が形成された回路基板を得た。回路基板の回路に対して、硫酸一過酸化水素を主成分とするエッチング液を用いて粗化处理を実施した。この粗化处理は、例4において銅の厚さの平均減少量が1.5 μ mとなるエッチング条件を、例1～5の全てに対して適用することにより行った。粗化处理後における回路基板の回路側の面に上記絶縁樹脂基材を積層し、真空プレス機

を使用して、温度190℃、プレス時間120分の条件で熱間プレスを行った。こうして、絶縁厚さの合計（回路が無い部分）が254μmであり、特性インピーダンスが50Ωの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製、N5225B）を用いて、50GHzの伝送損失（dB/cm）を測定した。得られた伝送損失の良否を以下の基準に従って評価した。結果は表3に示されるとおりであった。

<伝送損失評価基準>

- 良好：伝送損失が-0.55 dB/cm以上
- 不良：伝送損失が-0.55 dB/cm未満

[0081] [表3]

表 3

	粗化処理銅箔のパラメータ				性能
	粗化処理面		粗化処理面と反対側の面		伝送特性
	Sdr (%)	Sk (μm)	L/S 平均値 (μm/μm ²)	A1/(A2+A3+A4)	50GHz の伝送損失 (dB/cm)
例 1	22.8	1.16	7.1	0.26	-0.55
例 2	40.4	1.19	8.2	0.31	-0.54
例 3	63.1	1.56	6.2	0.46	-0.55
例 4*	21.3	0.97	14.3	0.62	-0.58
例 5*	92.3	1.89	7.6	0.35	-0.67

*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、ISO 25178に準拠して、倍率200倍、Sフィルター無し、及びLフィルター5 μm の条件で測定される界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下であり、
- 前記粗化処理面と反対側の面は、180°Cで1時間加熱された後に電子線後方散乱回折法（EBSD）により解析された場合に、観察視野において、(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積 S に対する粒界長さ L の比である L/S の平均値が13.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である、粗化処理銅箔。
- [請求項2] 前記粗化処理面と反対側の面は、前記観察視野において、(100)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、(010)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び(001)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和($A_2 + A_3 + A_4$)に対する、前記(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が0.10以上0.60以下である、請求項1に記載の粗化処理銅箔。
- [請求項3] 前記 L/S の平均値が2.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上11.0 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である、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、ISO 25178に準拠して、倍率200倍、Sフィルター無し、及びLフィルター無しの条件で測定されるコア部のレベル差 S_k が1.70 μm 以下である、請求項1又は2に記載の粗化処理銅箔。
- [請求項5] 前記粗化処理銅箔が電解銅箔であり、前記粗化処理面が電解銅箔の電極面側に存在する、請求項1又は2に記載の粗化処理銅箔。
- [請求項6] 前記粗化処理面が複数の粗化粒子を備え、前記粗化粒子が金属で構成される、請求項1又は2に記載の粗化処理銅箔。

[請求項7] 樹脂層と、該樹脂層の少なくとも一方の表面に設けられる粗化処理銅箔とを備えた銅張積層板であって、

前記粗化処理銅箔が少なくとも一方の側に粗化処理面を有し、前記粗化処理面が前記樹脂層に接しており、

前記粗化処理面は、ISO 25178に準拠して、倍率200倍、Sフィルター無し、及びLフィルター5 μm の条件で測定される界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下であり、

前記粗化処理銅箔の前記粗化処理面と反対側の面は、電子線後方散乱回折法（EBSD）により解析された場合に、観察視野において、

(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積 S に対する粒界長さ L の比である L/S の平均値が $13.0 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以下である、銅張積層板。

[請求項8] 前記粗化処理銅箔の前記粗化処理面と反対側の面は、前記観察視野において、(100)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、(010)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び(001)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和($A_2 + A_3 + A_4$)に対する、前記(111)面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が0.10以上0.60以下である、請求項7に記載の銅張積層板。

[請求項9] プリント配線板の製造方法であって、

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、ISO 25178に準拠して、倍率200倍、Sフィルター無し、及びLフィルター5 μm の条件で測定される界面の展開面積比 S_{dr} が70.0%以下である、粗化処理銅箔を用意する工程と、

樹脂層の少なくとも一方の表面に前記粗化処理銅箔を、前記粗化処理面が前記樹脂層と接するように積層して、銅張積層板を作製する工

程と、

前記銅張積層板の前記粗化処理銅箔を加工して、回路を形成する工程と、

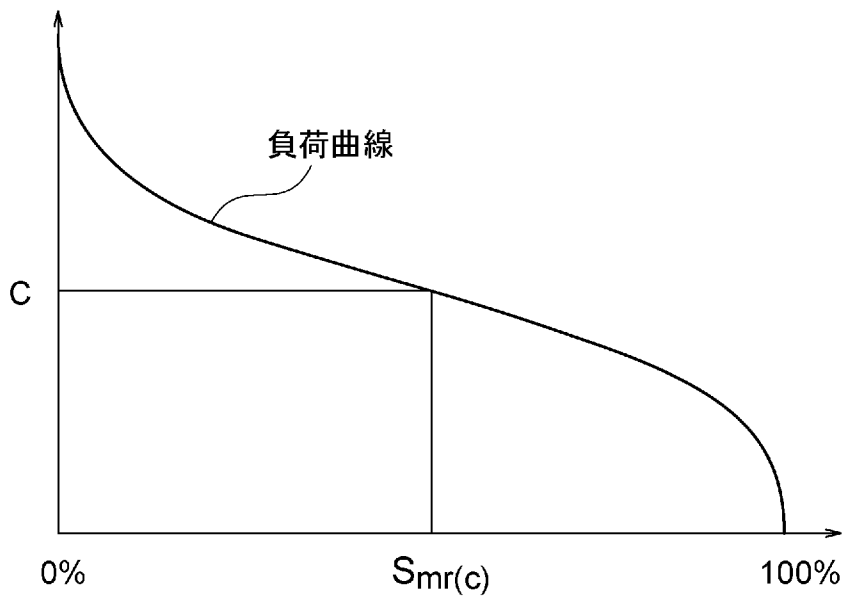
前記回路に対してエッチングによる粗化処理を行う工程と、
を含み、

前記エッチングによる粗化処理を行う前における前記回路の表面は、電子線後方散乱回折法（E B S D）により解析された場合に、観察視野において、（1 1 1）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の各々について算出される占有面積Sに対する粒界長さLの比であるL/Sの平均値が $13.0 \mu\text{m} / \mu\text{m}^2$ 以下である、プリント配線板の製造方法。

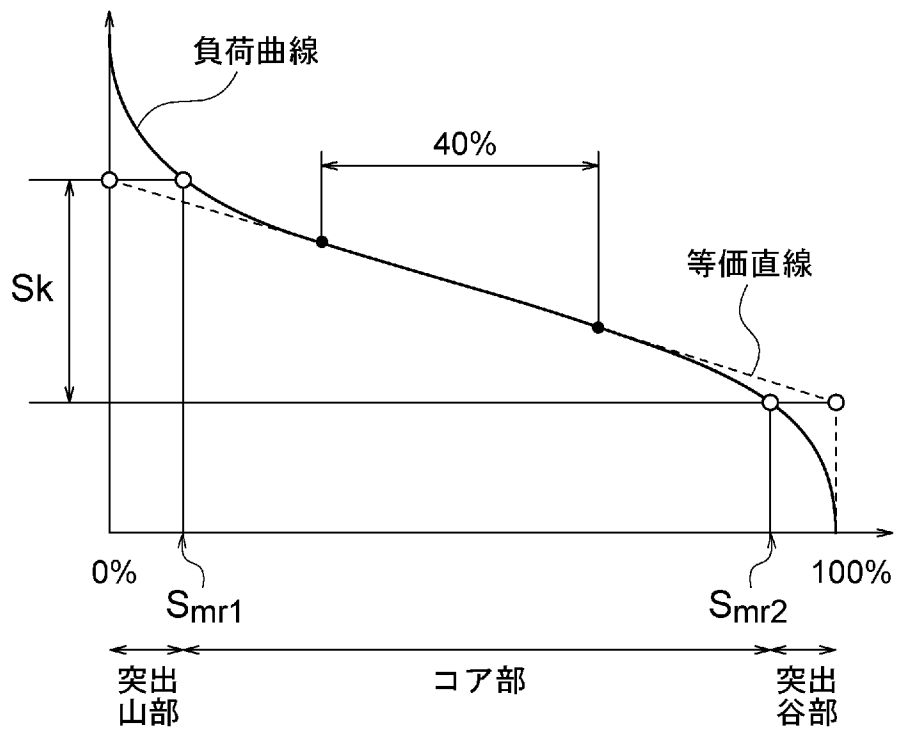
[請求項10]

前記エッチングによる粗化処理を行う前における前記回路の表面は、前記観察視野において、（1 0 0）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_2 、（0 1 0）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_3 、及び（0 0 1）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_4 の和（ $A_2 + A_3 + A_4$ ）に対する、前記（1 1 1）面からのずれ角が20度以下の結晶粒の合計占有面積 A_1 の比である $A_1 / (A_2 + A_3 + A_4)$ が0.10以上0.60以下である、請求項9に記載のプリント配線板の製造方法。

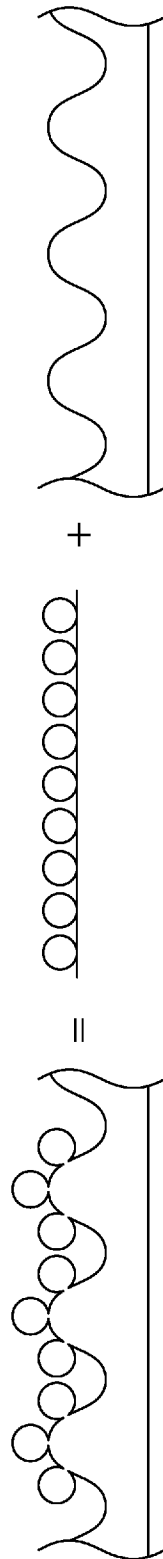
[図1]



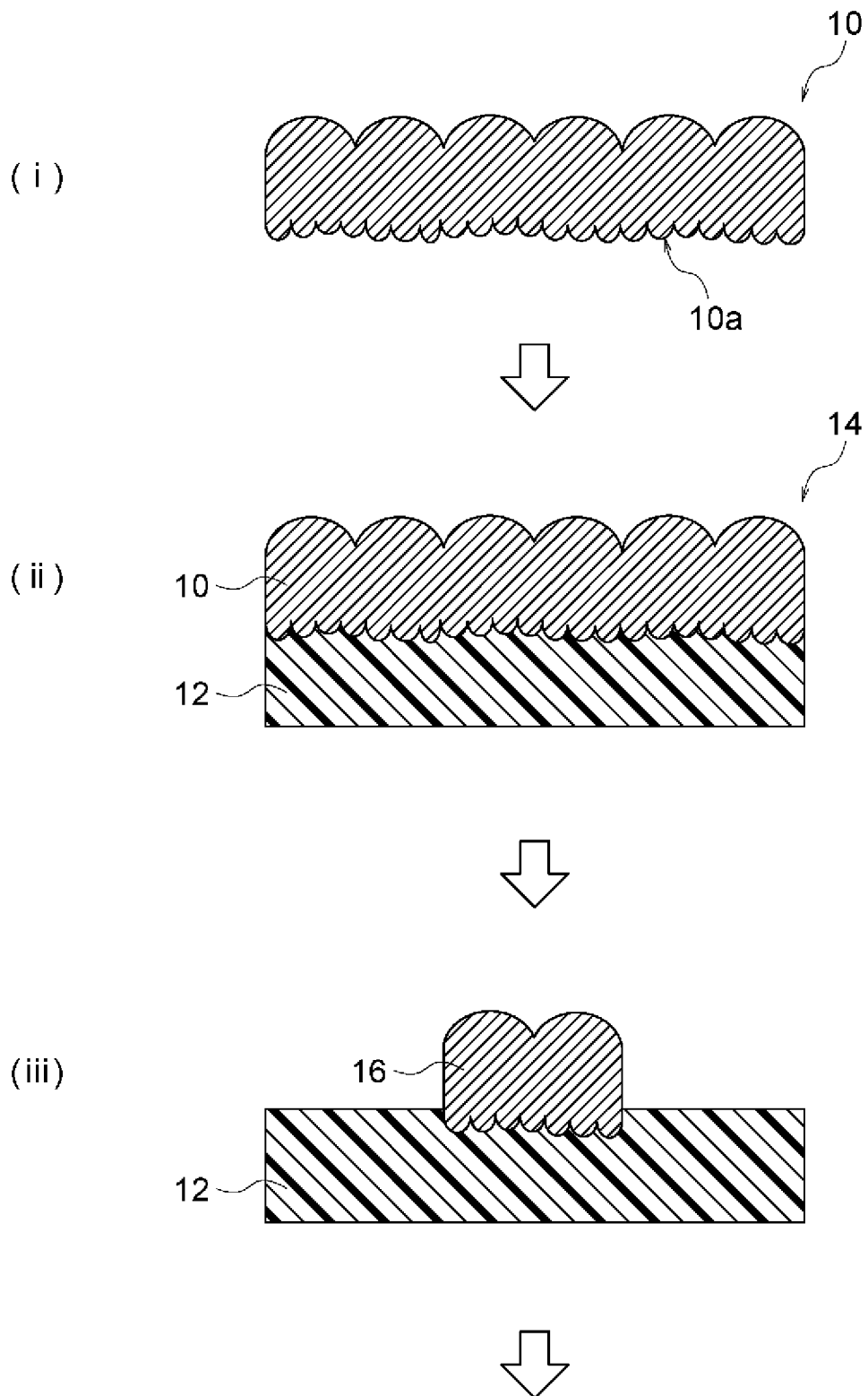
[図2]



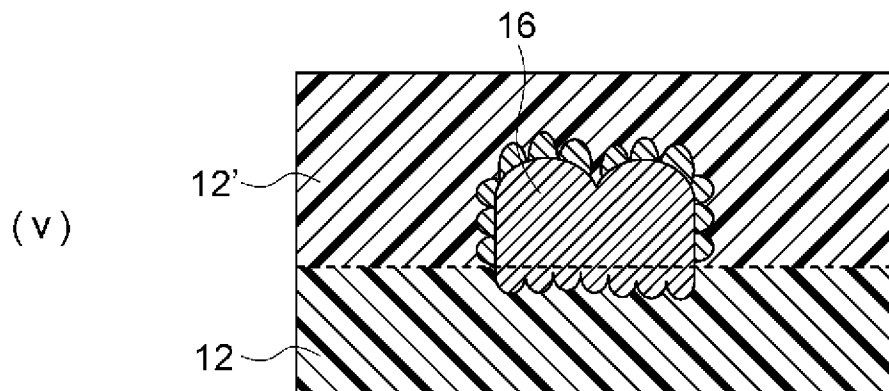
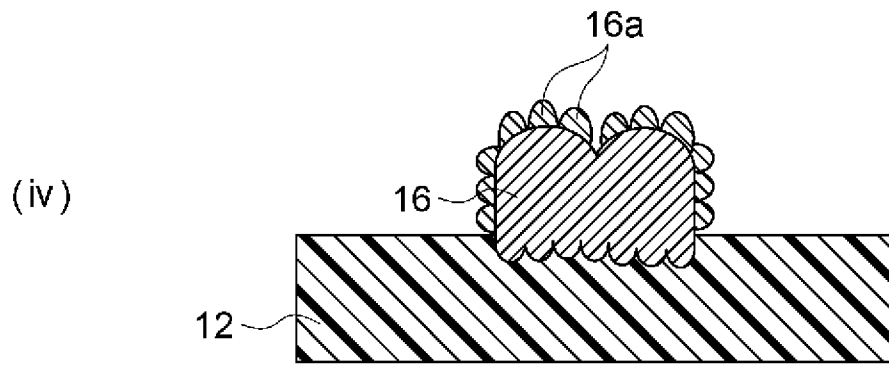
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C25D 7/06</i>(2006.01)i; <i>B32B 15/08</i>(2006.01)i; <i>C25D 5/48</i>(2006.01)i; <i>C25D 7/00</i>(2006.01)i; <i>H05K 1/03</i>(2006.01)i; <i>H05K 1/09</i>(2006.01)i; <i>H05K 3/38</i>(2006.01)i FI: C25D7/06 A; C25D7/00 J; C25D5/48; H05K1/03 630H; H05K1/09 A; H05K3/38 B; B32B15/08 J</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D5/00-C25D7/12; H05K1/03; 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 1971-2022 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.
A	WO 2020/031721 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO) 13 February 2020 (2020-02-13)	1-10
A	JP 2021-1398 A (CO TECH DEV CORP) 07 January 2021 (2021-01-07)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 01 December 2022		Date of mailing of the international search report 13 December 2022
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/JP2022/036024

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/031721 A1	13 February 2020	CN 112424399 A	
		KR 10-2021-0019518 A	
		TW 202009329 A	
JP 2021-1398 A	07 January 2021	US 2020/0404784 A1	
		CN 112118671 A	
		TW 202106930 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25D 7/06(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C25D 5/48(2006.01)i; C25D 7/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i; H05K 1/09(2006.01)i; H05K 3/38(2006.01)i FI: C25D7/06 A; C25D7/00 J; C25D5/48; H05K1/03 630H; H05K1/09 A; H05K3/38 B; B32B15/08 J		
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）） C25D5/00-C25D7/12; H05K1/03; 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 1971-2022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
A	WO 2020/031721 A1（三井金属鉱業株式会社）13.02.2020（2020-02-13）	1-10
A	JP 2021-1398 A（金居開発股▲分▼有限公司）07.01.2021（2021-01-07）	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	01.12.2022	国際調査報告の発送日 13.12.2022
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） 酒井 英夫 4E 9631 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/JP2022/036024

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/031721	A1	13.02.2020	CN	112424399	A	
				KR	10-2021-0019518	A	
				TW	202009329	A	
JP	2021-1398	A	07.01.2021	US	2020/0404784	A1	
				CN	112118671	A	
				TW	202106930	A	