

(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
2015年3月12日(12.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/033917 A1

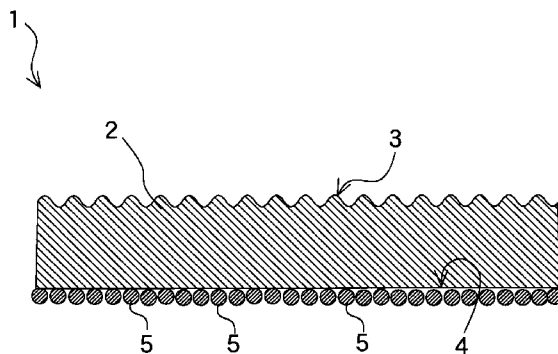
- (51) 国際特許分類:
C25D 1/04 (2006.01) *B32B 15/20* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073026
- (22) 国際出願日: 2014年9月2日(02.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-184092 2013年9月5日(05.09.2013) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & 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: 小畠 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 電子材料事業本部内 Saitama (JP). 平岡 慎哉(HIRAOKA, Shinya); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社 電子材料事業本部内 Saitama (JP).
- (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).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-PROCESSED COPPER FOIL, COPPER CLAD LAMINATE OBTAINED USING SUCH SURFACE-PROCESSED COPPER FOIL, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 表面処理銅箔、その表面処理銅箔を用いて得られる銅張積層板及びプリント配線板

[図1]



AA 表面粗さ (Rz) : 2.5 μ m ~ 4.0 μ m
BB [Rmax-Ra] : 3.5 μ m 以下

AA... Surface roughness (Rz): 2.5 μ m ~ 4.0 μ m
BB... [Rmax-Ra]: 3.5 μ m or less

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a surface-processed copper foil with which there is very little variation in the adherence of the surface-processed copper foil and an insulating resin substrate which constitute a printed wiring board. To achieve this purpose, provided is a surface-processed copper foil on which roughening has been carried out on the electrode surface side of an electrolytic copper foil, wherein the surface-processed copper foil is characterized by having a roughened surface which satisfies the conditions indicated by a formula 1. Also provided are a copper clad laminate characterized by being obtained by using the surface-processed copper foil, and a printed wiring board characterized by being obtained by using the copper clad laminate.

(57) 要約: プリント配線板を構成する表面処理銅箔と絶縁樹脂基材との密着性のバラツキが極めて少ないものとする表面処理銅箔の提供を目的とする。この目的を達成するため、電解銅箔の電極面側に粗化処理を施した表面処理銅箔であって、以下の数1に示す要件を満たす粗化処理表面を備えることを特徴とする表面処理銅箔等を採用する。そして、この表面処理銅箔を用いて得られることを特徴とする銅張積層板、及び、この銅張積層板を用いて得られることを特徴とするプリント配線板を提供する。

WO 2015/033917 A1



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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

表面処理銅箔、その表面処理銅箔を用いて得られる銅張積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本件出願は、表面処理銅箔及びその表面処理銅箔を用いて得られる銅張積層板に関する。特に、電解銅箔の電極面側に粗化処理を施した表面処理銅箔に関する。

背景技術

[0002] 近年のプリント配線板製造用の表面処理銅箔には、絶縁樹脂基材との良好な密着性を備えることを前提として、ファインピッチ回路の形成に適した良好なエッチング特性、GHz帯の高周波信号の伝送損失や特性インピーダンスなどの良好な高周波特性等が求められている。これらの諸特性は、表面処理銅箔に施される粗化処理に依存するものであることから、均一な粗化処理が施され、粗化処理後の表面粗さが過剰に大きくならないことが求められてきた。このような表面処理銅箔として、本件出願人等は、以下に述べる特許文献1及び特許文献2に開示の表面処理銅箔を提唱してきた。

[0003] 特許文献1では、エッチング特性、密着性、耐薬品性、耐吸湿性に優れた表面処理銅箔を提供することを目的として、「2次元表面積が $6550\mu\text{m}^2$ の接着表面領域をレーザー法で測定したときの3次元表面積(A) μm^2 と2次元表面積との比 $[(A)/(6550)]$ の値である表面積比(B)が $1.2\sim 2.5$ の表面処理銅箔とし、より好ましくは、未処理銅箔の粗化処理前の表面粗さ(Rzjis)が $1.0\mu\text{m}$ 未満の表面を粗化処理し、2次元表面積が $6550\mu\text{m}^2$ の領域をレーザー法で測定したときの、粗化処理前の3次元表面積(a) μm^2 と粗化処理後の3次元表面積(A) μm^2 との比 $[(A)/(a)]$ の値が $1.15\sim 2.50$ の表面処理銅箔。」を採用している。

[0004] 特許文献2では、異方性導電膜を用いて電子部品を実装するプリント配線板に露出した基材樹脂表面と異方性導電膜との密着力が良好で、微細配線の形成が容易な2層ポリイミド銅張積層板用の表面処理銅箔を提供することを目的として、「表面粗さ（ R_z ）が $2.5\mu\text{m}$ 以下、表面積が $6550\mu\text{m}^2$ の二次元領域をレーザー法で測定したときの表面積（三次元面積： $A\mu\text{m}^2$ ）と二次元領域面積との比 $[(A)/(6550)]$ で算出される表面積比（ B ）の値が $1.25\sim 2.50$ 、二次元領域の単位面積あたりのクロムの量が $2.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上である絶縁樹脂基材との接着面を備えることを特徴とした表面処理銅箔。」を採用している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-285751号公報

特許文献2：特開2009-105286号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上述の特許文献1及び特許文献2に開示の表面処理銅箔の場合、表面処理銅箔と絶縁樹脂基材との密着性という観点において、一定のレベルでバラツキが生じる。従って、プリント配線板の品質の安定性を更に向上させて、プリント配線板の長寿命化を図るため、プリント配線板を構成する表面処理銅箔と絶縁樹脂基材との密着性を、更にバラツキの無いものとするのが望まれてきた。

課題を解決するための手段

[0007] そこで、本件発明者等の鋭意研究の結果、以下に示す表面処理銅箔を採用することで、プリント配線板を構成する表面処理銅箔と絶縁樹脂基材とが良好で、且つ、バラツキが極めて少ない安定性に優れた密着性が確保できるとに想到した。さらに、本件出願に係る表面処理銅箔は、良好な高周波特性の確保が可能となり、ファインピッチ回路の形成が可能となることが分かつ

た。以下、本件出願に係る表面処理銅箔について説明する。

[0008] 表面処理銅箔： 本件出願に係る表面処理銅箔は、電解銅箔の電極面側に粗化処理を施した表面処理銅箔であって、以下の数1に示す要件を満たす粗化処理表面を備えることを特徴とする。

[0009] [数1]

表面粗さ (R_z) : 2.5 μm ~ 4.0 μm

[R_{max} - R_a] : 3.5 μm以下

[0010] そして、本件出願に係る表面処理銅箔は、前記粗化処理表面の表面積比が1.7 ~ 2.4であることが好ましい。

[0011] また、本件出願に係る表面処理銅箔は、粗化処理を施した表面に対して、必要に応じて防錆処理、シランカップリング剤処理等を施すことも好ましい。

[0012] 銅張積層板： 本件出願に係る銅張積層板は、上述の粗化処理表面を備える表面処理銅箔を用いて得られることを特徴とする。

[0013] プリント配線板： 本件出願に係るプリント配線板は、上述の粗化処理表面を備える表面処理銅箔を用いて得られることを特徴とする本件出願に係る銅張積層板を用いて得られることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本件出願に係る電極面側に粗化処理を施した表面処理銅箔は、上述の条件を満たすことにより、プリント配線板を構成する表面処理銅箔と絶縁樹脂基材とが良好で、且つ、バラツキが極めて少ない安定性に優れた密着性を確保することができる。また、良好な高周波特性の確保も可能となり、ファインピッチ回路の形成が可能となる。その結果、プリント配線板の品質安定性を向上させ、プリント配線板の長寿命化が図れることになる。従って、本件出願に係る表面処理銅箔を用いて得られる銅張積層板は、高品質のプリント配線板製造に好適なものである。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本件出願に係る表面処理銅箔の粗化处理の形態を説明するための模式図である。

[図2]実施例及び比較例で得られた表面処理銅箔の粗化处理の状態を対比するための走査型電子顕微鏡観察像である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本件出願に係る「表面処理銅箔の形態」、「銅張積層板の形態」及び「プリント配線板の形態」に関して説明する。

[0017] 表面処理銅箔の形態： 本件出願に係る表面処理銅箔は、電解銅箔の電極側に粗化处理を施した表面処理銅箔であり、上述の数1に示す要件を満たす粗化处理表面を備えることを特徴とする。本件出願に係る表面処理銅箔1は、図1に模式的に示した表面処理銅箔の断面図をもって、その層構成を容易に理解できる。図1において理解できるように、一般的に、電解銅箔2の析出面側3は、凹凸のある形状を備えている。これに対して、電解銅箔2の電極面側4は、電極表面のレプリカ形状であり、 $R_a = 0.05 \mu m \sim 0.25 \mu m$ 、 $R_z = 0.1 \mu m \sim 1.8 \mu m$ の範囲の滑らかで光沢を備えた表面である。そして、本件出願に係る表面処理銅箔の場合、当該電解銅箔2の電極面側4に粗化处理を施して、粗化处理表面としている（図1の場合、微細銅粒子5を用いた粗化处理を模式化して示している。）。なお、念のために述べておくが、電解銅箔の両面を平滑化した銅箔を使用する場合には、電解銅箔2の析出面側3も滑らかで光沢を備えた表面となる。

[0018] 本件出願に係る表面処理銅箔の粗化处理表面の表面粗さ（ R_z ）は、 $2.5 \mu m \sim 4.0 \mu m$ としている。この表面粗さ（ R_z ）とは、JIS規格（JIS B 0601：1982）に定める10点平均粗さである。この表面粗さ（ R_z ）が $2.5 \mu m$ 未満の場合には、絶縁樹脂基材に対する良好なアンカー効果を得ることが出来ず、安定した密着性が得られない。一方、表面粗さ（ R_z ）が $4.0 \mu m$ を超える場合には、電解法を用いて粗化粒子を付着形成しようとする、析出した粒子に電流が集中して、粗化处理粒子同

士が重なり合うように析出するため、形成した回路の引き剥がし強さ、得られるプリント配線板の高周波特性、ファインピッチ回路の形成能にバラツキが生じやすくなる。

[0019] そして、本件出願に係る表面処理銅箔の場合、上述の表面粗さ (R_z) に加えて、 $[R_{max} - R_a]$ として算出される値が、 $3.5 \mu m$ 以下でなければならない。この $[R_{max} - R_a]$ という指標が、表面処理銅箔の粗化処理表面と絶縁樹脂基材との密着安定性を考える上で、最も相関性が高いものである。そして、この表面処理銅箔の $[R_{max} - R_a]$ として算出される値が $3.5 \mu m$ を超えると、同一の表面処理銅箔を用いて作製した引き剥がし強さ試料であっても、複数個の試料の引き剥がし強さの測定値のバラツキが大きくなるため好ましくない（以下、この現象を、単に「引き剥がし強さのバラツキ」と称する。）。なお、本件出願では、特に、表面処理銅箔の粗化処理表面の $[R_{max} - R_a]$ の下限値を規定していないが、当該表面処理銅箔の粗化処理表面の $[R_{max} - R_a]$ は、 $2.2 \mu m$ 程度である。

[0020] 本件出願に係る表面処理銅箔は、以上に述べた「表面粗さ (R_z)」、「指標 $[R_{max} - R_a]$ 」に加えて、前記粗化処理表面の表面積比が、 $1.7 \sim 2.4$ の範囲であることが好ましい。この表面積比は、「レーザー法で表面処理銅箔の粗化処理面の $6550 \mu m^2$ 相当の二次元領域を測定したときの表面積（三次元表面積： $A \mu m^2$ ）」と「二次元領域面積」との比 $[(A) / (6550)]$ で算出される表面積比の値である。この表面積比は、表面処理銅箔と絶縁樹脂基材との接触面積の代替指標である。この表面積比が 1.7 未満の場合、表面処理銅箔の粗化処理表面と絶縁樹脂基材との間で高い密着性が得られ難くなるため好ましくない。一方、この表面積比が 2.4 を超えると、表面処理銅箔の粗化処理表面と絶縁樹脂基材との密着性は高くなるが、引き剥がし強さのバラツキが大きくなりやすいため、好ましくない。また、この表面積比が 2.4 を超えると、得られたプリント配線板の高周波特性も低下する傾向があるため、好ましくない。更に、この表面積比が 2.4 を超えると、このときの粗化粒子の粒径バラツキも大きくなり、エッチン

グにより配線を形成する際のファインピッチ回路の形成能が低下するため、好ましくない。

[0021] また、表面処理銅箔の粗化处理表面が、上述した表面粗さ (R_z)、 $[R_{max} - R_a]$ 、上述した表面積比を満たす粗化形状を備えると、高周波信号の伝送損失が小さく、伝送損失のバラツキも減少する。高周波信号の伝送損失は、表皮効果を考慮する必要がある、マイクロストリップラインでは、高周波信号は絶縁樹脂基材側を主に伝播する。従って、マイクロストリップラインにおける伝送損失は、「表面処理銅箔の絶縁樹脂層との張り合わせ面である粗化处理表面の粗化形状」及び「配線回路エッジの直線性」の影響が大きい。これに対し、本件出願に係る表面処理銅箔は、後述の実施例に示すように、絶縁樹脂基材 (FR-4 基材) と接着すると、周波数が 10 GHz の信号を配線回路幅 $220\text{ }\mu\text{m}$ のマイクロストリップライン経由で伝送する際の伝送損失を、 $4.0\text{ dB}/10\text{ cm}$ 以下にできる。

[0022] ここに述べてきた本件出願に係る表面処理銅箔の粗化处理に電解法を用いる場合には、銅電解液をやけめつき条件で $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{dm}^2 \sim 250\text{ }^\circ\text{C}/\text{dm}^2$ の電気量を用いて、電解銅箔表面に微細銅粒子を析出させる方法を採用することができる。なお、このときの電解液は、銅濃度が $5\text{ g/L} \sim 20\text{ g/L}$ 、フリー硫酸濃度が $50\text{ g/L} \sim 200\text{ g/L}$ 、その他必要に応じた添加剤 (例えば、 α -ナフトキノリン、デキストリン、ニカワ、チオ尿素等) を含有する液温 $15\text{ }^\circ\text{C} \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ の銅電解液を用いることが好ましい。

[0023] そして、当該微細銅粒子が電解銅箔表面から脱落することを防止するため、直ちに、平滑めつき条件を用いて「被せめつき」を行う。この被せめつきでは、平滑な銅めつきができれば、めつき条件に関する特段の限定は無い。例えば、硫酸銅系溶液を用いる場合は、銅濃度が $50\text{ g/L} \sim 80\text{ g/L}$ 、フリー硫酸濃度が $50\text{ g/L} \sim 150\text{ g/L}$ 、液温が $40\text{ }^\circ\text{C} \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 、電流密度が $10\text{ A}/\text{dm}^2 \sim 50\text{ A}/\text{dm}^2$ の条件を採用することが好ましい。以上のようにして粗化处理が完了する。

[0024] 以上に述べてきた表面処理銅箔において、使用する電解銅箔 2 の厚さに関

して、特段の限定は無い。本件出願に係る表面処理銅箔において、粗化处理を施す電解銅箔の対象表面は、電解銅箔製造時の電極表面のレプリカ形状を備える電極面側であるため、電解銅箔の厚さに依存して表面粗さが変化するものでは無いからである。

[0025] また、本件出願に係る表面処理銅箔は、粗化处理を施した表面に対して、必要に応じて防錆処理、シランカップリング剤処理等を施すことも好ましい。防錆処理としては、無機防錆又は有機防錆を使用することが可能である。無機防錆としては、亜鉛防錆、真鍮防錆、亜鉛－ニッケル合金防錆、亜鉛－コバルト合金防錆、クロメート処理等の使用が可能である。有機防錆としては、イミダゾール類、トリアゾール類等の使用が可能である。そして、絶縁樹脂基材と表面処理銅箔との密着性を向上させるための助剤としての役割を果たすシランカップリング剤処理は、表面処理銅箔の表面と絶縁樹脂基材との濡れ性を改善する。このシランカップリング剤処理には、一般的なエポキシ官能性シランカップリング剤を始めオレフィン官能性シランカップリング剤、アクリル官能性シランカップリング剤等種々のものを用いることができる。

[0026] 銅張積層板の形態： 本件出願に係る銅張積層板は、上述の粗化处理表面を備える表面処理銅箔を用いて得られることを特徴とする。このときの銅張積層板は、本件出願に係る表面処理銅箔を使用して得られるものであれば、使用した絶縁樹脂基材の構成成分、厚さ、積層方法等に関して、特段の限定は無い。また、本件出願に係る銅張積層板は、リジッドタイプ、フレキシブルタイプの双方の概念を含むものである。

[0027] プリント配線板の形態： 本件出願に係るプリント配線板は、上述の粗化处理表面を備える表面処理銅箔を用いて得られることを特徴とする銅張積層板を用いて、この銅張積層板に対して、公知のエッチング加工、バイアホール加工、めっき加工等のプリント配線板製造に必要な各種加工を施して得られるものである。従って、本件出願に係るプリント配線板には、リジッドタイプのプリント配線板、フレキシブルタイプのプリント配線板、リジッドフ

レキタイプのプリント配線板等が含まれ、プリント配線板の種類に関する限定は無い。また、本件出願に係るプリント配線板の層構成に関しても、片面プリント配線板、両面プリント配線板、3層以上の多層プリント配線板の全ての層構成の概念を含むものである。従って、本件出願に係るプリント配線板の場合、絶縁層構成材の種類、絶縁層の厚さに関する限定もないことを明記しておく。

実施例 1

[0028] 表面処理銅箔の製造： 実施例1では、厚さ $35\mu\text{m}$ 、電極面側の表面粗さが $R_a = 0.21\mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 2.4\mu\text{m}$ 、 $R_z = 1.4\mu\text{m}$ の電解銅箔を用いて、以下の条件で当該電極面側に微細銅粒子を付着形成して、粗化処理を行った。

[0029] 電解銅箔を、銅濃度が 8g/L 、フリー硫酸濃度が 150g/L 、添加剤（ニカワ）を含有する液温が 25°C の銅電解液に浸漬し、 200C/dm^2 の電流量を用いて、10秒間通電し、電極面側の表面に微細銅粒子を析出付着させた。その後、以下の平滑めっき条件を用いて「被せめっき」を行い、微細銅粒子を当該電極面に定着させた。この被せめっきでは、銅濃度が 70g/L 、フリー硫酸濃度が 120g/L 、液温が 45°C 、電流密度が 25A/dm^2 の条件を採用した。

[0030] 粗化処理が終了した後、電解銅箔の両面に防錆処理を施した。具体的には、ピロリン酸カリウム濃度が 80g/L 、亜鉛濃度が 0.2g/L 、ニッケル濃度が 2g/L 、液温が 40°C の溶液に浸漬し、電解銅箔を陰極として、陽極のSUS板を当該電解銅箔の両側に配置し、電流密度 0.5A/dm^2 で電解し、電解銅箔の両面に亜鉛－ニッケル合金層を形成した。

[0031] 更に、電解法でクロメート層を形成した。具体的には、クロム酸濃度が 1g/L 、 pH が11、液温が 25°C の溶液に浸漬し、電解銅箔を陰極として、SUS板を陽極として当該電解銅箔の両側に配置し、電流密度 1A/dm^2 で電解し、亜鉛－ニッケル合金層の表面にクロメート層を形成し、防錆処理層とした。

[0032] 当該防錆処理層の形成が完了すると、水洗し、直ちに粗化处理表面の防錆処理層の表面にシランカップリング剤処理を施した。具体的には、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランをイオン交換水に溶解して濃度が3 g/Lの水溶液を調製し、この水溶液を粗化处理表面の防錆処理層の全面にシャワーリングし、その後ロールと接触させて液膜厚さを均一にした。

[0033] シランカップリング剤処理が終了すると、銅箔温度が150℃になる雰囲気設定した乾燥炉内に4秒間保持して水分を気散させ、実施例1に係る表面処理銅箔を得た。実施例1で得られた表面処理銅箔の走査型電子顕微鏡観察像を図2に実施例1として示す。

[0034] 粗化处理表面の表面粗さ： 得られた実施例1の表面処理銅箔は、粗化处理表面の表面粗さが $R_a = 0.51 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 3.7 \mu\text{m}$ 、 $R_z = 3.0 \mu\text{m}$ であった。

実施例 2

[0035] 表面処理銅箔の製造： 実施例2では、実施例1の粗化处理の条件において、銅濃度が12 g/L、フリー硫酸濃度が150 g/L、添加剤（ニカワ）を含有する液温25℃の銅電解液を採用した以外は、実施例1と同様にして表面処理銅箔を製造し、実施例2に係る表面処理銅箔を得た。

[0036] 粗化处理表面の表面粗さ： 得られた実施例2の表面処理銅箔は、粗化处理表面の表面粗さが $R_a = 0.40 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 3.4 \mu\text{m}$ 、 $R_z = 3.0 \mu\text{m}$ であった。

実施例 3

[0037] 表面処理銅箔の製造： 実施例3では、実施例1の粗化处理の条件において、銅濃度が6 g/L、フリー硫酸濃度が150 g/L、添加剤（ニカワ）を含有する液温25℃の銅電解液を採用した以外は、実施例1と同様にして表面処理銅箔を製造し、実施例3に係る表面処理銅箔を得た。

[0038] 粗化处理表面の表面粗さ： 得られた実施例3の表面処理銅箔は、粗化处理表面の表面粗さが $R_a = 0.48 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 3.2 \mu\text{m}$ 、 $R_z = 3.1 \mu\text{m}$ であった。

[0039] [測定方法]

表面粗さ (R_z) の評価: 上述の粗化処理前の電解銅箔及び表面処理銅箔の粗化処理表面の表面粗さ (R_a 、 R_{max} 、 R_z) は、先端の r が $2\mu m$ のダイヤモンドスタイラスを備える触針式の表面粗さ計 ((株) 小坂研究所製、商品名: SEF-30D) を用い、JIS B 0601:1982 に準拠して測定した。

[0040] 三次元表面積の評価: 株式会社キーエンス製の超深度カラー 3D 形状測定顕微鏡 VK-9500 (使用レーザー: 可視光限界波長 $408nm$ のバイオレットレーザー) を用いて、表面処理銅箔の粗化処理表面の二次元領域面積が $6550\mu m^2$ の領域について、三次元表面積を測定した。

[0041] 引き剥がし強さ: 表面処理銅箔の粗化処理表面に、厚さ約 $1.0mm$ の FR-4 プリプレグを重ね合わせて、 $20kgf/cm^2$ ($1.96MPa$)、 $185^\circ C \times 60$ 分間の加熱加圧成形を行い片面銅張積層板を作製した。そして、この片面銅張積層板の電解銅箔の表面を整面し、ドライフィルム法を用いて、引き剥がし強さ測定用の幅 $0.2mm$ の直線状の配線回路を備える「引き剥がし強さ測定試料」を得た。そして、この「引き剥がし強さ測定試料」を用いて、JIS C 6481 に準拠して、引き剥がし強さを測定した。

[0042] 高周波特性: ここでの高周波特性は、アンリツ株式会社製 ベクトルネットワークアナライザー (VNA) 37200B シリーズ (型番: 37247C) で、 $10GHz$ の高周波信号を用いて、基材厚さ $60\mu m$ 、配線回路幅 $220\mu m$ のマイクロストリップライン経由で伝送する際の伝送損失を評価した。そして、このときの伝送損失が $4.0dB/10cm$ 以下になるか否かで良否を判断した。伝送損失が $4.0dB/10cm$ 以下の場合に「○」と評価し、伝送損失が $4.0dB/10cm$ を超える場合に「×」と評価した。

比較例

[0043] [比較例 1]

表面処理銅箔の製造: 比較例 1 では、実施例 1 の粗化処理条件において、

電気量を 50 C/dm^2 とした以外は、実施例 1 と同様にして表面処理銅箔を製造し、比較例 1 に係る表面処理銅箔を得た。比較例 1 で得られた表面処理銅箔の走査型電子顕微鏡観察像を図 2 に比較例 1 として示す。

[0044] 粗化処理表面の表面粗さ： 得られた比較例 1 の表面処理銅箔は、粗化処理表面の表面粗さが $R_a = 0.44\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 4.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_z = 3.6\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0045] [比較例 2]

表面処理銅箔の製造： 比較例 2 では、実施例 1 の粗化処理の条件において、電気量を 300 C/dm^2 とした以外は、実施例 1 と同様にして表面処理銅箔を製造し、比較例 2 に係る表面処理銅箔を得た。比較例 2 で得られた表面処理銅箔の走査型電子顕微鏡観察像を図 2 に比較例 2 として示す。

[0046] 粗化処理表面の表面粗さ： 得られた比較例 2 の表面処理銅箔は、粗化処理表面の表面粗さが $R_a = 0.89\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 6.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_z = 5.1\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0047] [比較例 3]

比較例 3 では、特許文献 2 の実施例で採用した粗化処理条件を使用して、本件出願の実施例 1 と同様の電解銅箔に粗化処理を施した。即ち、以下のとおりである。

[0048] 表面処理銅箔の製造： 電解銅箔を、銅濃度が 10 g/L 、フリー硫酸濃度が 100 g/L を含有する液温 30°C の銅電解液に浸漬し、 250 C/dm^2 の電気量を用いて、10 秒間通電し、電極面側の表面に微細銅粒子を析出付着させた。その後、以下の平滑めっき条件を用いて「被せめっき」を行い、微細銅粒子を当該電極面に定着させた。この被せめっきでは、銅濃度が 70 g/L 、フリー硫酸濃度が 150 g/L 、液温が 45°C 、電流密度が 60 A/dm^2 の条件を採用した。

[0049] 粗化処理が終了すると、無機防錆処理を施した。具体的には、ピロリン酸カリウム濃度が 80 g/L 、亜鉛濃度が 0.2 g/L 、ニッケル濃度が 2 g/L 、液温が 40°C の溶液に浸漬し、電解銅箔を陰極に分極することにより

、当該電解銅箔の粗化处理面に亜鉛－ニッケル合金層を形成した。更に、この亜鉛－ニッケル合金層の表面に、電解法でクロメート層を形成した。具体的には、クロム酸濃度が1 g/L、pHが11、液温が25℃の溶液に浸漬し、電解銅箔を陰極に分極して、粗化处理面にクロメート層を形成し、防錆処理層とした。

[0050] 当該防錆処理層の形成が完了すると、水洗し、直ちに粗化处理表面の防錆処理層の表面に、シランカップリング剤処理を施した。具体的には、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランをイオン交換水に溶解して濃度が3 g/Lの水溶液を調製し、この水溶液を粗化处理表面の全面が濡れるようにシャワーリングし、銅箔温度が150℃になる雰囲気の設定した乾燥炉内に4秒間保持して水分を気散させて、比較例3に係る表面処理銅箔を得た。比較例3で得られた表面処理銅箔の走査型電子顕微鏡観察像を図2に比較例3として示す。

[0051] 粗化处理表面の表面粗さ： 得られた比較例3の表面処理銅箔は、粗化处理表面の表面粗さが $R_a = 0.50 \mu m$ 、 $R_{max} = 4.4 \mu m$ 、 $R_z = 4.0 \mu m$ であった。

[0052] [実施例と比較例との対比]

以下、実施例と比較例との対比を行うにあたり、以下の表1に実施例と比較例との評価結果を纏めて列挙する。

[0053] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
Ra	μm	0.51	0.40	0.48	0.44	0.89	0.50
Rmax		3.7	3.4	3.2	4.0	6.5	4.4
Rzjis		3.0	3.0	3.1	3.6	5.1	4.0
Rmax-Ra		3.19	3.00	2.72	3.56	5.61	3.90
表面積比	-	2.26	2.17	1.90	1.33	1.86	1.60
引き剥がし強さ	kgf/cm	1.45	1.40	1.41	1.28	1.53	1.36
高周波特性	-	○	○	○	○	×	×

[0054] 実施例1～実施例3をみると、表面粗さ（ R_z ）、 $[R_{max} - R_a]$ 、表面積比のそれぞれの値が、いずれも本件出願において適正とする範囲に入

っており、引き剥がし強さも 1.40 kg f/cm 以上と良好な値を示していることがわかる。また、これら実施例 1～実施例 3 は、信号の伝送特性が良好であり、高周波特性に優れるといえる。

[0055] これに対し、比較例 1 は、表面粗さ (R_z) が本件出願において適正とする範囲に入っているものの、 $[R_{\text{max}} - R_a]$ は本件出願において適正とする範囲から外れている。また、比較例 1 は、粗化处理が不十分なため、粗化处理面の表面積比が低い値になっており、本件出願において適正とする範囲から外れている。このことは、図 2 の顕微鏡観察像からも理解できる。比較例 1 は、高周波特性は良好であっても、引き剥がし強さが 1.28 kg f/cm と低い。

[0056] 比較例 2 では、粗化处理が過剰なため、図 2 から理解できるように、微細銅粒子の粒径が大きくなっている。そして、表面粗さ (R_z) 及び $[R_{\text{max}} - R_a]$ の値が、本件出願において適正とする範囲から外れている。また、比較例 2 は、表面積比に関しても、実施例 1 や実施例 2 に比べ低い値になっている。その結果、比較例 2 は、粒径の大きな微細銅粒子のアンカー効果により、引き剥がし強さが 1.53 kg f/cm と高い値を示しているものの、信号の伝送特性が低下しており、良好な高周波特性を備えているとはいえない。

[0057] 比較例 3 では、図 2 から理解できるように、実施例 1 に比べて微細銅粒子の粒径が、僅かに大きくなっているに過ぎないように思われる。表面粗さ (R_z) も本件出願において適正とする範囲に入っている。しかしながら、 $[R_{\text{max}} - R_a]$ の値は、本件出願において適正とする範囲から外れている比較例 1 よりもさらに高い値となっており、表面積比は、本件出願において適正とする範囲からやや低い値となっている。その結果、引き剥がし強さが 1.36 kg f/cm とやや低く、信号の伝送特性も低下しており、良好な高周波特性を備えているとはいえない。

[0058] 以上のことから理解できるように、表面粗さ (R_z) 及び $[R_{\text{max}} - R_a]$ 、さらには、表面積比が本件出願において適正とする範囲内である粗化

処理表面は、引き剥がし強さも十分な値を確保することができると共に、信号の伝送特性も良好で、高周波特性に優れたものとなっている。

[0059] よって、本件出願に係る表面処理銅箔は、粗化処理表面の表面粗さ (R_z) 及び $[R_{max} - R_a]$ 、さらには、表面積比が所定の範囲以内であるため、絶縁樹脂基材との密着性のバラツキが極めて少なく、良好な密着性を実現できると同時に、本来であれば、密着性とは相反する特性である「良好な信号の伝送特性を備える回路」の形成が可能となる。

産業上の利用可能性

[0060] 以上に述べた本件出願に係る表面処理銅箔は、絶縁樹脂基材との密着性のバラツキが極めて少ないため、「絶縁樹脂基材との良好な密着性」及び「高周波特性に優れる回路形成が可能」という相反する特性のバランスに優れる製品である。従って、本件出願に係る表面処理銅箔を用いて製造した銅張積層板を、プリント配線板の基礎材料として用いると、絶縁樹脂基材に対する良好な密着性を備えるファインピッチ回路を備え、高周波信号の伝送損失が少なく、設計品質通りの特性インピーダンスを備えるプリント配線板の提供が可能となる。

請求の範囲

[請求項1] 電解銅箔の電極面側に粗化处理を施した表面处理銅箔であって、以下の数1に示す要件を満たす粗化处理表面を備えることを特徴とする表面处理銅箔。

[数1]

表面粗さ (R_z) : $2.5 \mu\text{m} \sim 4.0 \mu\text{m}$

$[R_{\text{max}} - R_a]$: $3.5 \mu\text{m}$ 以下

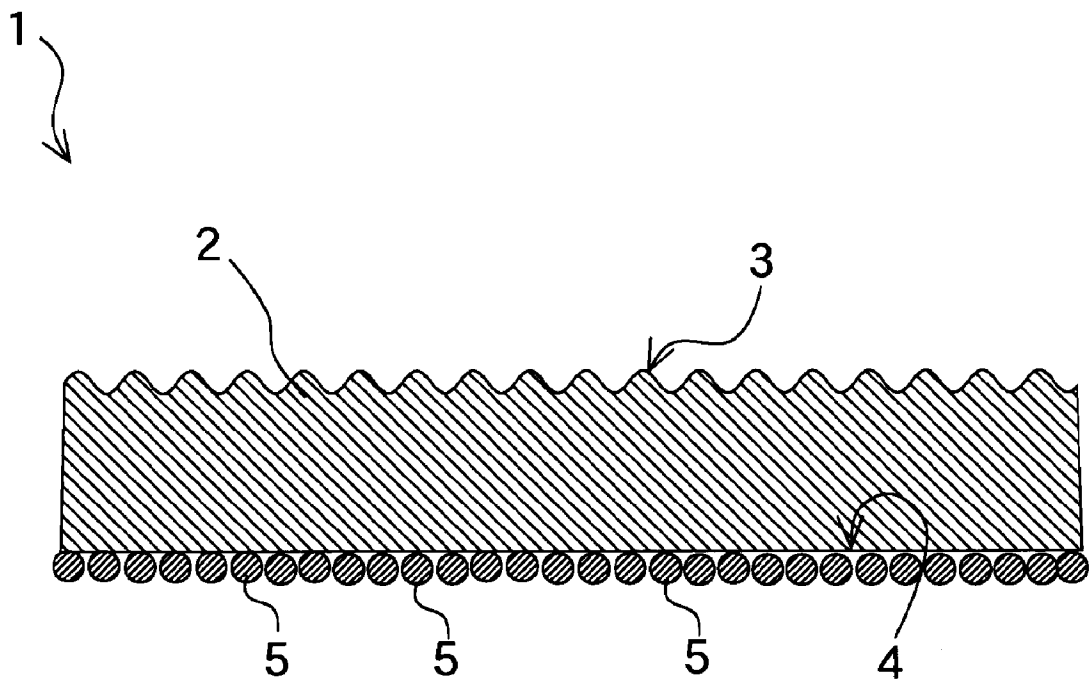
[請求項2] 前記粗化处理表面の表面積比が $1.7 \sim 2.4$ である請求項1に記載の表面处理銅箔。

[請求項3] 前記粗化处理を施した表面に対して、必要に応じて防錆処理、シランカップリング剤処理等を施した請求項1又は請求項2に記載の表面处理銅箔。

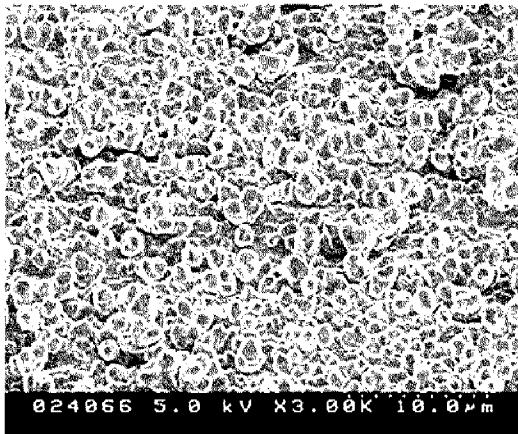
[請求項4] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の表面处理銅箔を用いて得られることを特徴とする銅張積層板。

[請求項5] 請求項4に記載の銅張積層板を用いて得られることを特徴とするプリント配線板。

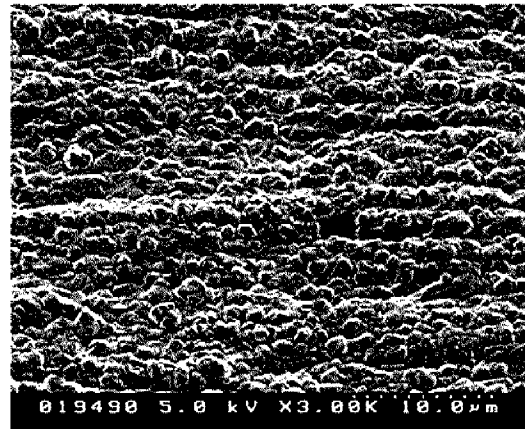
[図1]



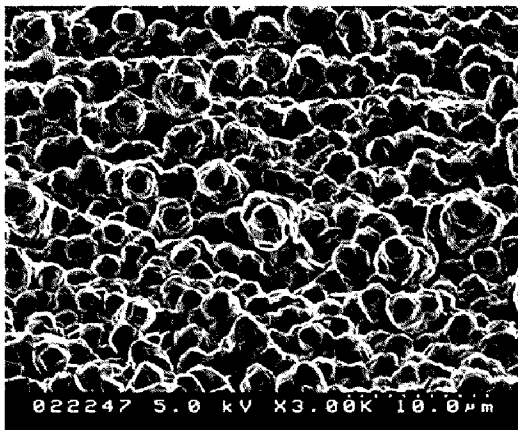
[図2]



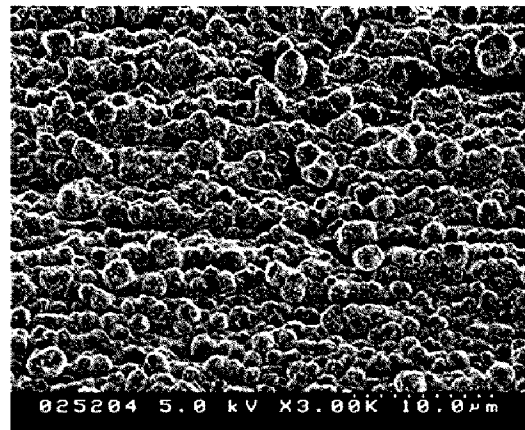
実施例



比較例1



比較例2



比較例3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D1/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, H05K3/38(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)

C25D1/04, B32B15/08, B32B15/20, H05K3/38

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2004-256910 A (Furukawa Techno-Research Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims 1, 6, 10; paragraphs [0025] to [0028]; example 5 & US 2005/0019599 A1 & EP 1445351 A1 & KR 10-2004-0071624 A & CN 1543292 A	1-5 2-5
X Y	JP 10-330983 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 15 December 1998 (15.12.1998), claim 1; paragraph [0001]; examples 1 to 13 & US 6231742 B1	1-5 2-5

☒ 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
28 November, 2014 (28.11.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-158100 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 18 June 1996 (18.06.1996), claims 1, 6; paragraph [0002]; example 3 & US 5792333 A & EP 709494 A2 & TW 379260 B & KR 10-0371524 B	1-5 2-5
X Y	JP 2013-133514 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 July 2013 (08.07.2013), claims 6, 9; example 1 (Family: none)	1-5 2-5
X Y	JP 2004-152904 A (Kyocera Corp.), 27 May 2004 (27.05.2004), claim 6; paragraph [0067]; examples (Family: none)	1-5 2-5
X Y	WO 2013/002279 A1 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 03 January 2013 (03.01.2013), claims 1, 5; example 8 & JP 5379928 B & US 2014/0199588 A & CN 103649378 A & KR 10-2014-0041804 A & TW 201311940 A	1-3 2-5
A	JP 2008-226800 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 11-340595 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 10 December 1999 (10.12.1999), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 11-340596 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 10 December 1999 (10.12.1999), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2003/102277 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 11 December 2003 (11.12.2003), entire text & JP 4144711 B & US 2004/0191560 A1 & KR 10-2004-0032882 A & TW 267569 B & CN 1571867 A	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-091825 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D1/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, H05K3/38(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. C25D1/04, B32B15/08, B32B15/20, H05K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y	JP 2004-256910 A（古河テクノリサーチ株式会社）2004.09.16, 請求項1, 6, 10、【0025】～【0028】、実施例5 & US 2005/0019599 A1 & EP 1445351 A1 & KR 10-2004-0071624 A & CN 1543292 A	1-5 2-5
X Y	JP 10-330983 A（福田金属箔粉工業株式会社）1998.12.15, 請求項1、【0001】、実施例1～13 & US 6231742 B1	1-5 2-5

☒ 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 8 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

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）

阿川 寛樹

4 E

4 4 3 7

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

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 請求項の番号
X Y	JP 08-158100 A (古河サーキットフォイル株式会社) 1996. 06. 18, 請求項 1, 6、【0002】、実施例 3 & US 5792333 A & EP 709494 A2 & TW 379260 B & KR 10-0371524 B	1-5 2-5
X Y	JP 2013-133514 A (古河電気工業株式会社) 2013. 07. 08, 請求項 6, 9、実施例 1 (ファミリーなし)	1-5 2-5
X Y	JP 2004-152904 A (京セラ株式会社) 2004. 05. 27, 請求項 6、【0067】、実施例 (ファミリーなし)	1-5 2-5
X Y	WO 2013/002279 A1 (古河電気工業株式会社) 2013. 01. 03, 請求項 1, 5、実施例 8 & JP 5379928 B & US 2014/0199588 A & CN 103649378 A & KR 10-2014-0041804 A & TW 201311940 A	1-3 2-5
A	JP 2008-226800 A (福田金属箔粉工業株式会社) 2008. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-340595 A (古河電気工業株式会社) 1999. 12. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-340596 A (古河電気工業株式会社) 1999. 12. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2003/102277 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2003. 12. 11, 全文 & JP 4144711 B & US 2004/0191560 A1 & KR 10-2004-0032882 A & TW 267569 B & CN 1571867 A	1-5
A	JP 2013-091825 A (古河電気工業株式会社) 2013. 05. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-5