

(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  
2017年8月3日(03.08.2017)



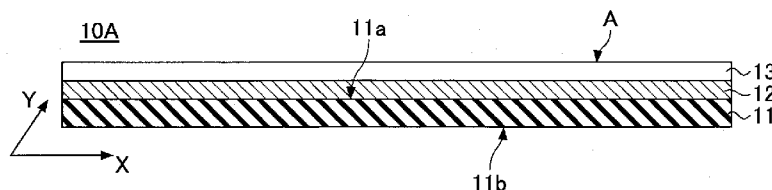
(10) 国際公開番号  
WO 2017/130866 A1

- (51) 国際特許分類:  
C25D 3/56 (2006.01) C25D 5/56 (2006.01)  
B32B 15/08 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001987
  - (22) 国際出願日: 2017年1月20日(20.01.2017)
  - (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 2016-016592 2016年1月29日(29.01.2016) JP
  - (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1番3号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 下地 匠 (SHIMOJI, Takumi); 〒7920008 愛媛県新居浜市王子町1-1-0 住友金属鉱山株式会社 材料事業本部 パッケージ材料事業部内 Ehime (JP). 志賀 大樹 (SHIGA, Daiki); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町1-7-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).
  - (74) 代理人: 伊東 忠重, 外 (ITOH, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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))  
 — 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: BLACKENING PLATING SOLUTION AND METHOD FOR MANUFACTURING CONDUCTIVE SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 黒化めっき液、導電性基板の製造方法

[図1A]



(57) Abstract: Provided is a blackening plating solution containing nickel ions and copper ions, and having a pH value of 4.0-5.8, inclusive.

(57) 要約: ニッケルイオンと、銅イオンとを含み、pHが4.0以上5.8以下である黒化めっき液を提供する。



WO 2017/130866 A1

## 明 細 書

発明の名称：黒化めっき液、導電性基板の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、黒化めっき液、導電性基板の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 静電容量式タッチパネルは、パネル表面に近接する物体により引き起こされる静電容量の変化を検出することにより、パネル表面上での近接する物体の位置の情報を電気信号に変換する。静電容量式タッチパネルに用いられる導電性基板は、ディスプレイの表面に設置されるため、導電性基板の導電層の材料には反射率が低く、視認されにくいことが要求されている。

[0003] そこで、静電容量式タッチパネルに用いられる導電層の材料としては、反射率が低く、視認されにくい材料が用いられ、透明基板または透明なフィルム上に配線が形成されている。

[0004] 例えば特許文献1には、高分子フィルムおよびその上に気相成膜法により設けられた金属酸化物からなる透明導電膜を含む透明導電性フィルムが開示され、金属酸化物からなる透明導電膜として酸化インジウム－酸化スズ（ITO）膜を用いることが開示されている。

[0005] ところで、近年タッチパネルを備えたディスプレイの大画面化が進んでおり、これに対応してタッチパネル用の透明導電性フィルム等の導電性基板についても大面積化が求められている。しかし、ITOは電気抵抗値が高いため、導電性基板の大面積化に対応できないという問題があった。

[0006] そこで、導電層の材料として、ITOにかえて銅等の金属を用いることが検討されている。ただし、金属は金属光沢を有していることから、反射によりディスプレイの視認性が低下するという問題がある。このため、導電層の表面に、黒色の材料により構成される層を乾式法により形成する黒化処理を施した導電性基板が検討されている。

[0007] しかし、乾式法により導電層表面に十分に黒化処理を施すためには時間を

要し、生産性が低かった。

[0008] そこで、本発明の発明者らは、乾式法で要求されるような真空環境を必要とせず、設備を簡略化でき、生産性に優れることから、湿式法により黒化処理を行うことを検討してきた。具体的にはNi及びZnを主成分として含有するめっき液を用い、湿式法により黒化層を形成することを検討してきた。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特開2003-151358号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、Ni及びZnを主成分として含有するめっき液を用いて湿式法、すなわち湿式めっき法により黒化層を形成する黒化処理を行った場合、形成される黒化層は、導電層として形成した銅層と比較してエッチング液に対する反応性が高い場合があった。そして、所望の配線パターンを有する導電性基板を作製する場合、導電層である銅層と、黒化層とを形成した後、エッチングによりパターン化することになるが、エッチング液に対する銅層と、黒化層との反応性の違いから、黒化層を所望の形状にパターン化することが困難な場合があった。

[0011] 上記従来技術の問題に鑑み、本発明の一側面では、銅層と共にエッチングした場合に、所望の形状にパターン化できる黒化層を形成することが可能な黒化めっき液を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するため本発明の一側面では、  
ニッケルイオンと、銅イオンとを含み、  
pHが4.0以上5.8以下である黒化めっき液を提供する。

## 発明の効果

[0013] 本発明の一側面によれば、銅層と共にエッチングした場合に、所望の形状

にパターン化できる黒化層を形成することが可能な黒化めっき液を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0014] [図1A]本発明の実施形態に係る導電性基板の断面図。  
[図1B]本発明の実施形態に係る導電性基板の断面図。  
[図2A]本発明の実施形態に係る導電性基板の断面図。  
[図2B]本発明の実施形態に係る導電性基板の断面図。  
[図3]本発明の実施形態に係るメッシュ状の配線を備えた導電性基板の上面図。  
。  
[図4A]図3のA-A'線における断面図。  
[図4B]図3のA-A'線における断面図。

### 発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本発明の黒化めっき液、導電性基板の一実施形態について説明する。  
。

(黒化めっき液)

本実施形態の黒化めっき液は、ニッケルイオンと、銅イオンとを含み、 $pH$ を4.0以上5.8以下とすることができる。

- [0016] 既述のように、例えばNi及びZnを主成分として含有するめっき液を用い、湿式法により形成された黒化層は、エッチング液に対する反応性が銅層よりも高く、銅層と共にエッチングした場合、所望の形状にパターン化することが困難であった。そこで、本発明の発明者らは、銅層と共にエッチングした場合に、所望の形状にパターン化できる黒化層を形成することが可能な黒化めっき液について鋭意検討を行った。

- [0017] そして、黒化めっき液について検討を進める中で、本発明の発明者らは、黒化層をニッケルと、銅とを含有する層とすることで、黒化層のエッチング液に対する反応性を抑制でき、銅層と同時にエッチングした場合でも所望の形状にできることを見出した。また、黒化層は、ニッケルと銅とを含有することで銅層表面での光の反射を抑制することが可能な色とすることができる

ことも併せて見出した。なお、ここでいう銅層と、黒化層とを同時にエッチングした場合の所望の形状とは、例えば配線幅が $10\ \mu\text{m}$ 以下の配線を含む形状、パターンを意味する。

[0018] そこで、本実施形態の黒化めっき液は、金属成分としてニッケルと銅とを含有する層を形成できるめっき液であることが好ましく、本実施形態の黒化めっき液は、ニッケルイオンと、銅イオンとを含有することができる。

[0019] 黒化めっき液中の各成分の濃度は特に限定されるものではないが、黒化めっき液中のニッケルイオン濃度は、 $2.0\ \text{g/l}$ 以上であることが好ましく、 $3.0\ \text{g/l}$ 以上であることがより好ましい。これは、黒化めっき液中のニッケルイオン濃度を $2.0\ \text{g/l}$ 以上とすることで、黒化層を銅層表面での光の反射を抑制するのに特に適した色とし、導電性基板の反射率を抑制できるからである。

[0020] 黒化めっき液中のニッケルイオン濃度の上限値についても特に限定されるものではないが、例えば $20.0\ \text{g/l}$ 以下であることが好ましく、 $15.0\ \text{g/l}$ 以下であることがより好ましい。これは、黒化めっき液中のニッケルイオン濃度を $20.0\ \text{g/l}$ 以下とすることで、成膜した黒化層中のニッケル成分が過剰になることを抑制し、黒化層表面が光沢ニッケルメッキのような面になることを防止し、導電性基板の反射率を抑制できるからである。

[0021] また、黒化めっき液中の銅イオン濃度は、 $0.005\ \text{g/l}$ 以上であることが好ましく、 $0.008\ \text{g/l}$ 以上であることがより好ましい。これは、黒化めっき液中の銅イオン濃度が $0.005\ \text{g/l}$ 以上の場合、黒化層を銅層表面での光の反射を抑制するのに特に適した色とし、黒化層のエッチング液に対する反応性を特に適切なものとし、銅層と共に黒化層をエッチングした場合でもより確実に所望の形状にパターン化することができるためである。

[0022] 黒化めっき液中の銅イオン濃度の上限値は特に限定されるものではないが、例えば $1.02\ \text{g/l}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\ \text{g/l}$ 以下であることがより好ましい。これは、黒化めっき液中の銅イオン濃度を $1.02$

g/l以下とすることで、成膜した黒化層のエッチング液に対する反応性が高くなりすぎることを抑制し、黒化層を銅層表面での光の反射を抑制するのに特に適した色とし、導電性基板の反射率を抑制できるからである。

[0023] 黒化めっき液を調製する際、ニッケルイオンと、銅イオンとの供給方法は特に限定されるものではなく、例えば塩の状態で供給することができる。例えばスルファミン酸塩や、硫酸塩を好適に用いることができる。なお、塩の種類は各金属元素について全て同じ種類の塩でもよく、異なる種類の塩を同時に用いることもできる。具体的には例えば硫酸ニッケルと、硫酸銅とのように同じ種類の塩を用いて黒化めっき液を調製することもできる。また、例えば硫酸ニッケルと、スルファミン酸銅と、のように異なる種類の塩を同時に用いて黒化めっき液を調製することもできる。

[0024] 本実施形態の黒化めっき液は、ニッケルイオンと、銅イオン以外に、錯化剤として機能するアミド硫酸をさらに含むこともできる。アミド硫酸を含有することで、銅層表面での光の反射を抑制するのに特に適した色の黒化層とすることができる。

[0025] 黒化めっき液中のアミド硫酸の含有量については特に限定されるものではなく、形成する黒化層に要求される反射率の抑制の程度等に応じて任意に選択することができる。

[0026] 例えば、黒化めっき液中のアミド硫酸の濃度は特に限定されないが、例えば1 g/l以上50 g/l以下であることが好ましく、5 g/l以上20 g/l以下であることがより好ましい。これは、アミド硫酸の濃度を1 g/l以上とすることで、黒化層を銅層表面での光の反射を抑制するのに特に適した色とし、導電性基板の反射率を抑制できるからである。また、アミド硫酸を50 g/lより多く過剰に添加しても、導電性基板の反射率を抑制する効果に大きな変化を生じないことから、上述のように50 g/l以下であることが好ましい。

[0027] そして、本実施形態の黒化めっき液はpHを例えば4.0以上5.8以下とすることができる。

[0028] これは、黒化めっき液のpHを4.0以上とすることで、係る黒化めっき液を用いて黒化層を形成した際に、黒化層に色ムラが生じることをより確実に抑制でき、光の反射を特に抑制できる色を有する黒化層を形成することができるからである。また黒化めっき液のpHを5.8以下、特にpHを5.3以下とすることで、黒化めっき液の成分の一部が析出することを抑制することができる。

[0029] 黒化めっき液のpHを上記範囲とするため、本実施形態の黒化めっき液は例えばアルカリ性物質を含有することができる。アルカリ性物質としては、例えばアンモニア（アンモニア水）や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。

[0030] そして、上述のようにアルカリ性物質はpH調整剤として機能することから、本実施形態の黒化めっき液は、そのpHが上記範囲となるように、アルカリ性物質を含有することが好ましい。

[0031] 本実施形態の黒化めっき液には、ここまで説明した各成分以外に任意の成分を含有することもできる。任意に含有できる成分としては例えば、ニッケルめっき用ピット防止剤が挙げられる。ニッケルメッキ用ピット防止剤としては、例えば日本化学産業社製のピットレスS（商品名）やロームアンドハース社製のニッケルグリーム NAW4（商品名）などが挙げられる。

[0032] 以上に説明した本実施形態の黒化めっき液によれば、銅層と共にエッチングした場合に、所望の形状にパターン化できる黒化層を形成できる。

[0033] また、本実施形態の黒化めっき液は、導電性基板の銅層表面での光の反射を十分に抑制できる黒化層を形成する際に好適に用いることができる。さらに、本実施形態の黒化めっき液を用いることで、黒化層を電解めっき法等の湿式法により成膜することができるため、従来、乾式法で成膜されていた黒化層と比較して、生産性良く黒化層を形成できる。

（導電性基板）

次に、本実施形態の黒化めっき液を用いて形成した黒化層を含む導電性基板の一構成例について説明する。

- [0034] 本実施形態の導電性基板は、透明基材と、透明基材の少なくとも一方の面上に配置された銅層と、銅層上に黒化めっき液を用いて形成された黒化層と、を有することができる。
- [0035] なお、本実施形態における導電性基板とは、銅層等をパターン化する前の、透明基材の表面に銅層、及び黒化層を有する基板と、銅層等をパターン化した基板、すなわち、配線基板と、を含む。
- [0036] ここでまず、導電性基板に含まれる各部材について以下に説明する。
- [0037] 透明基材としては特に限定されるものではなく、可視光を透過する樹脂基板（樹脂フィルム）や、ガラス基板等の透明基材を好ましく用いることができる。
- [0038] 可視光を透過する樹脂基板の材料としては例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等の樹脂を好ましく用いることができる。特に、可視光を透過する樹脂基板の材料として、PET（ポリエチレンテレフタレート）、COP（シクロオレフィンポリマー）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート等をより好ましく用いることができる。
- [0039] 透明基材の厚さについては特に限定されず、導電性基板とした場合に要求される強度や静電容量、光の透過率等に応じて任意に選択することができる。透明基材の厚さとしては例えば10 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下とすることができる。特にタッチパネルの用途に用いる場合、透明基材の厚さは20 $\mu$ m以上120 $\mu$ m以下とすることが好ましく、20 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下とすることがより好ましい。タッチパネルの用途に用いる場合で、例えば特にディスプレイ全体の厚さを薄くすることが求められる用途においては、透明基材の厚さは20 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下であることが好ましい。
- [0040] 透明基材の全光線透過率は高い方が好ましく、例えば全光線透過率は30%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。透明基材の全光線透過率が上記範囲であることにより、例えばタッチパネルの用



途に用いた場合にディスプレイの視認性を十分に確保することができる。

[0041] なお透明基材の全光線透過率は J I S K 7 3 6 1 - 1 に規定される方法により評価することができる。

[0042] 次に、銅層について説明する。

[0043] 透明基材上に銅層を形成する方法は特に限定されないが、光の透過率を低減させないため、透明基材と銅層との間に接着剤を配置しないことが好ましい。すなわち銅層は、透明基材の少なくとも一方の面上に直接形成されていることが好ましい。なお、後述のように透明基材と銅層との間に密着層を配置する場合には、銅層は密着層の上面に直接形成されていることが好ましい。

[0044] 透明基材等の上面に銅層を直接形成するため、銅層は銅薄膜層を有することが好ましい。また、銅層は銅薄膜層と銅めっき層とを有していてもよい。

[0045] 例えば透明基材上に、乾式めっき法により銅薄膜層を形成し、該銅薄膜層を銅層とすることができる。これにより、透明基材上に接着剤を介さずに直接銅層を形成できる。なお、乾式めっき法としては、例えばスパッタリング法や蒸着法、イオンプレーティング法等を好ましく用いることができる。

[0046] また、銅層の膜厚を厚くする場合には、銅薄膜層を給電層として湿式めっき法的一种である電気めっき法により銅めっき層を形成することにより、銅薄膜層と銅めっき層とを有する銅層とすることもできる。銅層が銅薄膜層と銅めっき層とを有することにより、この場合も透明基材上に接着剤を介さずに直接銅層を形成できる。

[0047] 銅層の厚さは特に限定されるものではなく、銅層を配線として用いた場合に、該配線に供給する電流の大きさや配線幅等に応じて任意に選択することができる。

[0048] ただし、銅層が厚くなると、配線パターンを形成するためにエッチングを行う際にエッチングに時間を要するためサイドエッチが生じ易くなり、細線が形成しにくくなる等の問題を生じる場合がある。このため、銅層の厚さは  $5 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $3 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

- [0049] また、特に導電性基板の抵抗値を低くし、十分に電流を供給できるようにする観点から、例えば銅層は厚さが50nm以上であることが好ましく、60nm以上であることがより好ましく、150nm以上であることがさらに好ましい。
- [0050] なお、銅層が上述のように銅薄膜層と、銅めっき層とを有する場合には、銅薄膜層の厚さと、銅めっき層の厚さとの合計が上記範囲であることが好ましい。
- [0051] 銅層が銅薄膜層により構成される場合、または銅薄膜層と銅めっき層とを有する場合のいずれの場合でも、銅薄膜層の厚さは特に限定されるものではないが、例えば50nm以上500nm以下とすることが好ましい。
- [0052] 銅層は後述するように例えば所望の配線パターンにパターン化することにより配線として用いることができる。そして、銅層は従来透明導電膜として用いられていたITOよりも電気抵抗値を低くすることができるから、銅層を設けることにより導電性基板の電気抵抗値を小さくできる。
- [0053] 次に黒化層について説明する。
- [0054] 黒化層は、既述の黒化めっき液を用いて成膜することができる。このため、例えば銅層を形成後、銅層の上面に電解めっき法等の湿式法により形成することができる。
- [0055] 黒化めっき液については既述のため、ここでは説明を省略する。
- [0056] 黒化層の厚さは特に限定されるものではないが、例えば30nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましい。これは、黒化層の厚さを30nm以上とすることにより銅層表面における光の反射を特に抑制できるからである。
- [0057] 黒化層の厚さの上限値は特に限定されるものではないが、必要以上に厚くしても成膜に要する時間や、配線を形成する際のエッチングに要する時間が長くなり、コストの上昇を招くことになる。このため、黒化層の厚さは120nm以下とすることが好ましく、90nm以下とすることがより好ましい。

- [0058] なお、既述の黒化めっき液により黒化層を成膜した場合、黒化層は、ニッケル、銅を含有する層とすることができる。また、既述の黒化めっき液に含まれる各種添加成分由来の成分も併せて含有することができる。
- [0059] また、導電性基板は上述の透明基材、銅層、黒化層以外に任意の層を設けることもできる。例えば密着層を設けることができる。
- [0060] 密着層の構成例について説明する。
- [0061] 上述のように銅層は透明基材上に形成することができるが、透明基材上に銅層を直接形成した場合に、透明基材と銅層との密着性は十分ではない場合がある。このため、透明基材の上面に直接銅層を形成した場合、製造過程、または、使用時に透明基材から銅層が剥離する場合がある。
- [0062] そこで、本実施形態の導電性基板においては、透明基材と銅層との密着性を高めるため、透明基材上に密着層を配置することができる。すなわち、透明基材と銅層との間に密着層を有する導電性基板とすることもできる。
- [0063] 透明基材と銅層との間に密着層を配置することにより、透明基材と銅層との密着性を高め、透明基材から銅層が剥離することを抑制できる。
- [0064] また、密着層は黒化層としても機能させることができる。このため、銅層の下面側、すなわち透明基材側からの光による銅層の光の反射も抑制することが可能になる。
- [0065] 密着層を構成する材料は特に限定されるものではなく、透明基材及び銅層との密着力や、要求される銅層表面での光の反射の抑制の程度、また、導電性基板を使用する環境（例えば湿度や、温度）に対する安定性の程度等に応じて任意に選択することができる。
- [0066] 密着層は例えば、Ni, Zn, Mo, Ta, Ti, V, Cr, Fe, Co, W, Cu, Sn, Mnから選ばれる少なくとも1種類以上の金属を含むことが好ましい。また、密着層は炭素、酸素、水素、窒素から選ばれる1種類以上の元素をさらに含むこともできる。
- [0067] なお、密着層は、Ni, Zn, Mo, Ta, Ti, V, Cr, Fe, Co, W, Cu, Sn, Mnから選ばれる少なくとも2種類以上の金属を含む金

属合金を含むこともできる。この場合についても、密着層は炭素、酸素、水素、窒素から選ばれる1種類以上の元素をさらに含むこともできる。この際、Ni, Zn, Mo, Ta, Ti, V, Cr, Fe, Co, W, Cu, Sn, Mnから選ばれる少なくとも2種類以上の金属を含む金属合金としては、Cu-Ti-Fe合金や、Cu-Ni-Fe合金、Ni-Cu合金、Ni-Zn合金、Ni-Ti合金、Ni-W合金、Ni-Cr合金、Ni-Cu-Cr合金を好ましく用いることができる。

[0068] 密着層の成膜方法は特に限定されるものではないが、乾式めっき法により成膜することが好ましい。乾式めっき法としては例えばスパッタリング法、イオンプレーティング法や蒸着法等を好ましく用いることができる。密着層を乾式法により成膜する場合、膜厚の制御が容易であることから、スパッタリング法を用いることがより好ましい。なお、密着層には上述のように炭素、酸素、水素、窒素から選ばれる1種類以上の元素を添加することもでき、この場合は反応性スパッタリング法をさらに好ましく用いることができる。

[0069] 密着層が炭素、酸素、水素、窒素から選ばれる1種類以上の元素を含む場合には、密着層を成膜する際の雰囲気中に炭素、酸素、水素、窒素から選ばれる1種類以上の元素を含有するガスを添加しておくことにより、密着層中に添加することができる。例えば、密着層に炭素を添加する場合には一酸化炭素ガスおよび／または二酸化炭素ガスを、酸素を添加する場合には酸素ガスを、水素を添加する場合には水素ガスおよび／または水を、窒素を添加する場合には窒素ガスを、乾式めっきを行う際の雰囲気中に添加しておくことができる。

[0070] 炭素、酸素、水素、窒素から選ばれる1種類以上の元素を含有するガスは、不活性ガスに添加し、乾式めっきの際の雰囲気ガスとすることが好ましい。不活性ガスとしては特に限定されないが、例えばアルゴンを好ましく用いることができる。

[0071] 密着層を上述のように乾式めっき法により成膜することにより、透明基材と密着層との密着性を高めることができる。そして、密着層は例えば金属を

主成分として含むことができるため銅層との密着性も高い。このため、透明基材と銅層との間に密着層を配置することにより、銅層の剥離を抑制することができる。

[0072] 密着層の厚さは特に限定されるものではないが、例えば3 nm以上50 nm以下とすることが好ましく、3 nm以上35 nm以下とすることがより好ましく、3 nm以上33 nm以下とすることがさらに好ましい。

[0073] 密着層についても黒化層として機能させる場合、すなわち銅層における光の反射を抑制する場合、密着層の厚さを上述のように3 nm以上とすることが好ましい。

[0074] 密着層の厚さの上限値は特に限定されるものではないが、必要以上に厚くしても成膜に要する時間や、配線を形成する際のエッチングに要する時間が長くなり、コストの上昇を招くことになる。このため、密着層の厚さは上述のように50 nm以下とすることが好ましく、35 nm以下とすることがより好ましく、33 nm以下とすることがさらに好ましい。

[0075] 次に、導電性基板の構成例について説明する。

[0076] 上述のように、本実施形態の導電性基板は透明基材と、銅層と、黒化層と、を有することができる。また、任意に密着層等の層を有することもできる。

[0077] 具体的な構成例について、図1A、図1B、図2A、図2Bを用いて以下に説明する。図1A、図1B、図2A、図2Bは、本実施形態の導電性基板の、透明基材、銅層、黒化層の積層方向と平行な面における断面図の例を示している。

[0078] 本実施形態の導電性基板は、例えば透明基材の少なくとも一方の面上に、透明基材側から銅層と、黒化層とがその順に積層された構造を有することができる。

[0079] 具体的には例えば、図1Aに示した導電性基板10Aのように、透明基材11の一方の面11a側に銅層12と、黒化層13と、を一層ずつその順に積層することができる。また、図1Bに示した導電性基板10Bのように、

透明基材 1 1 の一方の面 1 1 a 側と、もう一方の面（他方の面） 1 1 b 側と、にそれぞれ銅層 1 2 A、 1 2 B と、黒化層 1 3 A、 1 3 B と、を一層ずつその順に積層することができる。

[0080] また、さらに任意の層として、例えば密着層を設けた構成とすることもできる。この場合例えば、透明基材の少なくとも一方の面上に、透明基材側から密着層と、銅層と、黒化層とがその順に形成された構造とすることができる。

[0081] 具体的には例えば図 2 A に示した導電性基板 2 0 A のように、透明基材 1 1 の一方の面 1 1 a 側に、密着層 1 4 と、銅層 1 2 と、黒化層 1 3 とをその順に積層することができる。

[0082] この場合も透明基材 1 1 の両面に密着層、銅層、黒化層を積層した構成とすることもできる。具体的には図 2 B に示した導電性基板 2 0 B のように、透明基材 1 1 の一方の面 1 1 a 側と、他方の面 1 1 b 側と、にそれぞれ密着層 1 4 A、 1 4 B と、銅層 1 2 A、 1 2 B と、黒化層 1 3 A、 1 3 B とをその順に積層できる。

[0083] なお、図 1 B、図 2 B において、透明基材の両面に銅層、黒化層等を積層した場合において、透明基材 1 1 を対称面として透明基材 1 1 の上下に積層した層が対称になるように配置した例を示したが、係る形態に限定されるものではない。例えば、図 2 B において、透明基材 1 1 の一方の面 1 1 a 側の構成を図 1 B の構成と同様に、密着層 1 4 A を設けずに銅層 1 2 A と、黒化層 1 3 A とをその順に積層した形態とし、透明基材 1 1 の上下に積層した層を非対称な構成としてもよい。

[0084] ところで、本実施形態の導電性基板においては、透明基材上に銅層と、黒化層とを設けることで、銅層による光の反射を抑制し、導電性基板の反射率を抑制することができる。

[0085] 本実施形態の導電性基板の反射率の程度については特に限定されるものではないが、例えばタッチパネル用の導電性基板として用いた場合のディスプレイの視認性を高めるためには、反射率は低い方がよい。例えば、波長 4 0

0 nm以上700 nm以下の光の平均反射率が60%以下であることが好ましく、56%以下であることがより好ましい。

[0086] 反射率の測定は、導電性基板の黒化層に光を照射するようにして測定を行うことができる。具体的には例えば図1Aのように透明基材11の一方の面11a側に銅層12、黒化層13の順に積層した場合、黒化層13に光を照射するように黒化層13の表面Aに対して光を照射し、測定できる。測定に当たっては波長400 nm以上700 nm以下の光を例えば波長1 nm間隔で上述のように導電性基板の黒化層13に対して照射し、測定した値の平均値を該導電性基板の反射率とすることができる。

[0087] 本実施形態の導電性基板はタッチパネル用の導電性基板として好ましく用いることができる。この場合導電性基板はメッシュ状の配線を備えた構成とすることができる。

[0088] メッシュ状の配線を備えた導電性基板は、ここまで説明した本実施形態の導電性基板の銅層、及び黒化層をエッチングすることにより得ることができる。

[0089] 例えば、二層の配線によりメッシュ状の配線とすることができる。具体的な構成例を図3に示す。図3はメッシュ状の配線を備えた導電性基板30を銅層等の積層方向の上面側から見た図を示しており、配線パターンが分かり易いように、透明基材、及び銅層をパターン化して形成した配線31A、31B以外の層は記載を省略している。また、透明基材11を介してみえる配線31Bも示している。

[0090] 図3に示した導電性基板30は、透明基材11と、図中Y軸方向に平行な複数の配線31Aと、X軸方向に平行な配線31Bとを有している。なお、配線31A、31Bは銅層をエッチングして形成されており、該配線31A、31Bの上面または下面には図示しない黒化層が形成されている。また、黒化層は配線31A、31Bと同じ形状にエッチングされている。

[0091] 透明基材11と配線31A、31Bとの配置は特に限定されない。透明基材11と配線との配置の構成例を図4A、図4Bに示す。図4A、図4Bは

図3のA-A'線での断面図に当たる。

- [0092] まず、図4Aに示したように、透明基材11の上下面にそれぞれ配線31A、31Bが配置されていてもよい。なお、図4Aでは配線31Aの上面、及び31Bの下面には、配線と同じ形状にエッチングされた黒化層32A、32Bが配置されている。
- [0093] また、図4Bに示したように、1組の透明基材11を用い、一方の透明基材11を挟んで上下面に配線31A、31Bを配置し、かつ、一方の配線31Bは透明基材11間に配置されてもよい。この場合も、配線31A、31Bの上面には配線と同じ形状にエッチングされた黒化層32A、32Bが配置されている。なお、既述のように、銅層、黒化層以外に密着層を設けることもできる。このため、図4A、図4Bいずれの場合でも、例えば配線31Aおよび／または配線31Bと透明基材11との間に密着層を設けることもできる。密着層を設ける場合、密着層も配線31A、31Bと同じ形状にエッチングされていることが好ましい。
- [0094] 図3及び図4Aに示したメッシュ状の配線を有する導電性基板は例えば、図1Bのように透明基材11の両面に銅層12A、12Bと、黒化層13A、13Bとを備えた導電性基板から形成することができる。
- [0095] 図1Bの導電性基板を用いて形成した場合を例に説明すると、まず、透明基材11の一方の面11a側の銅層12A、黒化層13Aを、図1B中Y軸方向に平行な複数の線状のパターンがX軸方向に沿って所定の間隔をあけて配置されるようにエッチングを行う。なお、図1B中のX軸方向は、各層の幅方向と平行な方向を意味している。また、図1B中のY軸方向とは、図1B中の紙面と垂直な方向を意味している。
- [0096] そして、透明基材11の他方の面11b側の銅層12B、黒化層13Bを図1B中X軸方向と平行な複数の線状のパターンが所定の間隔をあけてY軸方向に沿って配置されるようにエッチングを行う。
- [0097] 以上の操作により図3、図4Aに示したメッシュ状の配線を有する導電性基板を形成することができる。なお、透明基材11の両面のエッチングは同



時に行うこともできる。すなわち、銅層 1 2 A、1 2 B、黒化層 1 3 A、1 3 Bのエッチングは同時に行ってもよい。また、図 4 Aにおいて、配線 3 1 A、3 1 Bと、透明基材 1 1との間にさらに配線 3 1 A、3 1 Bと同じ形状にパターン化された密着層を有する導電性基板は、図 2 Bに示した導電性基板を用いて同様にエッチングを行うことで作製できる。

[0098] 図 3 に示したメッシュ状の配線を有する導電性基板は、図 1 A または図 2 A に示した導電性基板を 2 枚用いることにより形成することもできる。図 1 A の導電性基板を 2 枚用いて形成した場合を例に説明すると、図 1 A に示した導電性基板 2 枚についてそれぞれ、銅層 1 2、黒化層 1 3 を、X 軸方向と平行な複数の線状のパターンが所定の間隔をあけて Y 軸方向に沿って配置されるようにエッチングを行う。そして、上記エッチング処理により各導電性基板に形成した線状のパターンが互いに交差するように向きをあわせて 2 枚の導電性基板を貼り合わせるによりメッシュ状の配線を備えた導電性基板とすることができる。2 枚の導電性基板を貼り合わせる際に貼り合わせる面は特に限定されるものではない。例えば、銅層 1 2 等が積層された図 1 A における表面 A と、銅層 1 2 等が積層されていない図 1 A における他方の面 1 1 b とを貼り合せて、図 4 B に示した構造となるようにすることもできる。

[0099] また、例えば透明基材 1 1 の銅層 1 2 等が積層されていない図 1 A における他方の面 1 1 b 同士を貼り合せて断面が図 4 A に示した構造となるようにすることもできる。

[0100] なお、図 4 A、図 4 B において、配線 3 1 A、3 1 B と、透明基材 1 1 との間にさらに配線 3 1 A、3 1 B と同じ形状にパターン化された密着層を有する導電性基板は、図 1 A に示した導電性基板にかえて図 2 A に示した導電性基板を用いることで作製できる。

[0101] 図 3、図 4 A、図 4 B に示したメッシュ状の配線を有する導電性基板における配線の幅や、配線間の距離は特に限定されるものではなく、例えば、配線に流す電流量等に応じて選択することができる。

[0102] ただし、本実施形態の導電性基板によれば、既述の黒化めっき液を用いて

形成された黒化層を有しており、黒化層と銅層とを同時にエッチングし、パターン化した場合でも、黒化層、及び銅層を所望の形状にパターン化できる。具体的には例えば配線幅が10 $\mu$ m以下の配線を形成することができる。このため、本実施形態の導電性基板は、配線幅が10 $\mu$ m以下の配線を含むことが好ましい。配線幅の下限值は特に限定されないが、例えば3 $\mu$ m以上とすることができる。

[0103] また、図3、図4A、図4Bにおいては、直線形状の配線を組み合わせてメッシュ状の配線（配線パターン）を形成した例を示しているが、係る形態に限定されるものではなく、配線パターンを構成する配線は任意の形状とすることができる。例えばディスプレイの画像との間でモアレ（干渉縞）が発生しないようメッシュ状の配線パターンを構成する配線の形状をそれぞれ、ぎざぎざに屈曲した線（ジグザグ直線）等の各種形状にすることもできる。

[0104] このように2層の配線から構成されるメッシュ状の配線を有する導電性基板は、例えば投影型静電容量方式のタッチパネル用の導電性基板として好ましく用いることができる。

[0105] 以上の本実施形態の導電性基板によれば、透明基材の少なくとも一方の面上に形成された銅層上に、黒化層を積層した構造を有している。そして、黒化層は既述の黒化めっき液を用いて形成されているため、既述の様に、銅層と、黒化層とをエッチングによりパターン化する際、黒化層を容易に所望の形状にパターン化することができる。

[0106] また、本実施形態の導電性基板に含まれる黒化層は、銅層表面における光の反射を十分に抑制し、反射率を抑制した導電性基板とすることができる。また、例えばタッチパネル等の用途に用いた場合にディスプレイの視認性を高めることができる。

[0107] さらに、黒化層を既述の黒化めっき液を用いて湿式法により形成できるため、従来の乾式法を用いて黒化層を成膜する場合と比較して、生産性良く導電性基板を生産することができる。

（導電性基板の製造方法）

次に本実施形態の導電性基板の製造方法の一構成例について説明する。

[0108] 本実施形態の導電性基板の製造方法は、以下の工程を有することができる。

透明基材の少なくとも一方の面上に銅層を形成する銅層形成工程。

銅層上に黒化めっき液を用いて黒化層を形成する黒化層形成工程。

[0109] なお、黒化めっき液としては既述の黒化めっき液、具体的にはニッケルイオンと、銅イオンとを含み、pHが4.0以上5.8以下である黒化めっき液を用いることができる。

[0110] 以下に本実施形態の導電性基板の製造方法について具体的に説明する。

[0111] なお、本実施形態の導電性基板の製造方法により既述の導電性基板を好適に製造することができる。このため、以下に説明する点以外については既述の導電性基板の場合と同様の構成とすることができるため説明を一部省略する。

[0112] 銅層形成工程に供する透明基材は予め準備しておくことができる。用いる透明基材の種類は特に限定されるものではないが、既述のように可視光を透過する樹脂基板（樹脂フィルム）や、ガラス基板等の透明基材を好ましく用いることができる。透明基材は必要に応じて予め任意のサイズに切断等行っておくこともできる。

[0113] そして、銅層は既述のように、銅薄膜層を有することが好ましい。また、銅層は銅薄膜層と銅めっき層とを有することもできる。このため、銅層形成工程は、例えば乾式めっき法により銅薄膜層を形成する工程を有することができる。また、銅層形成工程は、乾式めっき法により銅薄膜層を形成する工程と、該銅薄膜層を給電層として、湿式めっき法の一つである電気めっき法により銅めっき層を形成する工程と、を有していてもよい。

[0114] 銅薄膜層を形成する工程で用いる乾式めっき法としては、特に限定されるものではなく、例えば、蒸着法、スパッタリング法、又はイオンプレーティング法等を用いることができる。なお、蒸着法としては真空蒸着法を好ましく用いることができる。銅薄膜層を形成する工程で用いる乾式めっき法とし

ては、特に膜厚の制御が容易であることから、スパッタリング法を用いることがより好ましい。

[0115] 次に銅めっき層を形成する工程について説明する。湿式めっき法により銅めっき層を形成する工程における条件、すなわち、電気めっき処理の条件は、特に限定されるものではなく、常法による諸条件を採用すればよい。例えば、銅めっき液を入れためっき槽に銅薄膜層を形成した基材を供給し、電流密度や、基材の搬送速度を制御することによって、銅めっき層を形成できる。

[0116] 次に、黒化層形成工程について説明する。

[0117] 黒化層形成工程においては、既述のニッケルイオンと、銅イオンとを含み、pHが4.0以上5.8以下である黒化めっき液を用いて黒化層を形成できる。

[0118] 黒化層は湿式法により形成できる。具体的には例えば、銅層を給電層として用いて、既述の黒化めっき液を含むめっき槽内で、銅層上に電解めっき法により黒化層を形成することができる。このように銅層を給電層として、電解めっき法により黒化層を形成することで、銅層の透明基材と対向する面とは反対側の面の全面に黒化層を形成できる。

[0119] 黒化めっき液については既述のため、説明を省略する。

[0120] 本実施形態の導電性基板の製造方法においては、上述の工程に加えてさらに任意の工程を実施することもできる。

[0121] 例えば透明基材と銅層との間に密着層を形成する場合、透明基材の銅層を形成する面上に密着層を形成する密着層形成工程を実施することができる。密着層形成工程を実施する場合、銅層形成工程は、密着層形成工程の後に実施することができ、銅層形成工程では、本工程で透明基材上に密着層を形成した基材に銅薄膜層を形成できる。

[0122] 密着層形成工程において、密着層の成膜方法は特に限定されるものではないが、乾式めっき法により成膜することが好ましい。乾式めっき法としては例えばスパッタリング法、イオンプレーティング法や蒸着法等を好ましく用

いることができる。密着層を乾式法により成膜する場合、膜厚の制御が容易であることから、スパッタリング法を用いることがより好ましい。なお、密着層には既述のように炭素、酸素、水素、窒素から選ばれる1種類以上の元素を添加することもでき、この場合は反応性スパッタリング法をさらに好ましく用いることができる。

[0123] 本実施形態の導電性基板の製造方法で得られる導電性基板は例えばタッチパネル等の各種用途に用いることができる。そして、各種用途に用いる場合には、本実施形態の導電性基板に含まれる銅層、及び黒化層がパターン化されていることが好ましい。なお、密着層を設ける場合は、密着層についてもパターン化されていることが好ましい。銅層、及び黒化層、場合によってはさらに密着層は、例えば所望の配線パターンにあわせてパターン化することができ、銅層、及び黒化層、場合によってはさらに密着層は同じ形状にパターン化されていることが好ましい。

[0124] このため、本実施形態の導電性基板の製造方法は、銅層、及び黒化層をパターン化するパターニング工程を有することができる。なお、密着層を形成した場合には、パターニング工程は、密着層、銅層、及び黒化層をパターン化する工程とすることができる。

[0125] パターニング工程の具体的手順は特に限定されるものではなく、任意の手順により実施することができる。例えば図1Aのように透明基材11上に銅層12、黒化層13が積層された導電性基板10Aの場合、まず黒化層13上の表面Aに所望のパターンを有するレジストを配置するレジスト配置ステップを実施することができる。次いで、黒化層13上の表面A、すなわち、レジストを配置した面側にエッチング液を供給するエッチングステップを実施できる。

[0126] エッチングステップにおいて用いるエッチング液は特に限定されるものではない。ただし、本実施形態の導電性基板の製造方法で形成する黒化層は銅層とほぼ同様のエッチング液への反応性を示す。このため、エッチングステップにおいて用いるエッチング液は特に限定されるものではなく、一般的に

銅層のエッチングに用いられるエッチング液を好ましく用いることができる。

- [0127] エッチング液としては例えば、硫酸、過酸化水素（過酸化水素水）、塩酸、塩化第二銅、及び塩化第二鉄から選択された1種類以上を含む混合水溶液を好ましく用いることができる。エッチング液中の各成分の含有量は、特に限定されるものではない。
- [0128] エッチング液は室温で用いることもできるが、反応性を高めるため加温して用いることもでき、例えば40℃以上50℃以下に加熱して用いることもできる。
- [0129] また、図1Bのように透明基材11の一方の面11a、他方の面11bに銅層12A、12B、黒化層13A、13Bを積層した導電性基板10Bについてもパターン化するパターニング工程を実施できる。この場合例えば黒化層13A、13B上の表面A、及び表面Bに所望のパターンを有するレジストを配置するレジスト配置ステップを実施できる。次いで、黒化層13A、13B上の表面A、及び表面B、すなわち、レジストを配置した面側にエッチング液を供給するエッチングステップを実施できる。
- [0130] エッチングステップで形成するパターンについては特に限定されるものではなく、任意の形状とすることができる。例えば図1Aに示した導電性基板10Aの場合、既述のように銅層12、黒化層13を複数の直線や、ぎざぎざに屈曲した線（ジグザグ直線）を含むようにパターンを形成することができる。
- [0131] また、図1Bに示した導電性基板10Bの場合、銅層12Aと、銅層12Bとでメッシュ状の配線となるようにパターンを形成することができる。この場合、黒化層13Aは、銅層12Aと同様の形状に、黒化層13Bは銅層12Bと同様の形状になるようにそれぞれパターン化を行うことが好ましい。
- [0132] また、例えばパターニング工程で上述の導電性基板10Aについて銅層12等をパターン化した後、パターン化した2枚以上の導電性基板を積層する

積層工程を実施することもできる。積層する際、例えば各導電性基板の銅層のパターンが交差するように積層することにより、メッシュ状の配線を備えた積層導電性基板を得ることもできる。

[0133] 積層した2枚以上の導電性基板を固定する方法は特に限定されるものではないが、例えば接着剤等により固定することができる。

[0134] 以上の本実施形態の導電性基板の製造方法により得られる導電性基板は、透明基材の少なくとも一方の面上に形成された銅層上に、黒化層を積層した構造を有している。そして、黒化層は既述の黒化めっき液を用いて形成されているため、銅層と、黒化層とをエッチングによりパターン化する際、黒化層を容易に所望の形状にパターン化することができる。

[0135] また、本実施形態の導電性基板の製造方法により得られる導電性基板に含まれる黒化層は、銅層表面における光の反射を十分に抑制し、反射率を抑制した導電性基板とすることができる。このため、例えばタッチパネル等の用途に用いた場合にディスプレイの視認性を高めることができる。

[0136] さらに、黒化層を既述の黒化めっき液を用いて湿式法により形成できるため、従来の乾式法を用いて黒化層を成膜する場合と比較して、生産性良く導電性基板を生産することができる。

## 実施例

[0137] 以下に具体的な実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(評価方法)

まず、得られた導電性基板の評価方法について説明する。

(1) 反射率

測定は、紫外可視分光光度計(株式会社 島津製作所製 型式: UV-2600)に反射率測定ユニットを設置して行った。

[0138] 後述のように各実験例では図1Aに示した構造を有する導電性基板を作製した。このため、反射率測定は図1Aに示した導電性基板10Aの黒化層13の表面Aに対して入射角 $5^\circ$ 、受光角 $5^\circ$ として、波長400nm以上7

00 nm以下の光を波長1 nm間隔で照射して正反射率を測定し、その平均値を該導電性基板の反射率（平均反射率）とした。

## （２）エッチング特性

まず、以下の実験例において得られた導電性基板の黒化層表面にドライフィルムレジスト（日立化成RY3310）をラミネート法により貼り付けた。そして、フォトマスクを介して紫外線露光を行い、さらに1%炭酸ナトリウム水溶液によりレジストを溶解して現像した。これにより、3.0 μm以上10.0 μm以下の範囲で0.5 μm毎にレジスト幅が異なるパターンをもつサンプルを作製した。すなわち、レジスト幅が3.0 μm、3.5 μm、4.0 μm・・・9.5 μm、10.0 μmと、0.5 μm毎に異なる15種類の線状のパターンを形成した。

[0139] 次いで、サンプルを硫酸10重量%、過酸化水素3重量%からなる30℃のエッチング液に、40秒間浸漬し、その後水酸化ナトリウム水溶液でドライフィルムレジストを剥離、除去した。

[0140] 得られたサンプルを200倍の顕微鏡で観察し、導電性基板に残存する金属配線の配線幅の最小値を求めた。なお、ここでの金属配線とは、レジスト幅に対応した配線幅を有する線状にパターン化された黒化層、及び銅層すなわち配線を含む。

[0141] レジストを剥離した後、導電性基板に残存する金属配線の配線幅の最小値が小さいほど、銅層と、黒化層とのエッチング液に対する反応性がより同一に近いことを意味し、残存する金属配線の配線幅の最小値が10 μm以下の場合、合格として表2において○と評価した。また、配線幅が10 μmの金属配線を形成できなかった場合、不合格として表2において×と評価した。

（試料の作製条件）

以下の各実験例では、以下に説明する条件で導電性基板を作製し、上述の評価方法により評価を行った。

[0142] 実験例1～実験例12が実施例であり、実験例13～実験例25が比較例となる。



## [実験例 1]

## (1) 黒化めっき液

実験例 1 では、ニッケルイオン、銅イオン、アミド硫酸、アンモニアを含有する黒化めっき液を調製した。なお、黒化めっき液には、硫酸ニッケル 6 水和物、硫酸銅 5 水和物を添加することで、ニッケルイオン、銅イオンを供給した。

[0143] そして、黒化めっき液中のニッケルイオンの濃度が 8.9 g/l、銅イオンの濃度が 0.05 g/l、アミド硫酸の濃度が 11 g/l となるように各成分を添加調製した。

[0144] また、アンモニア水を黒化めっき液に添加して、黒化めっき液の pH を 4.0 に調整した。

## (2) 導電性基板

## (銅層形成工程)

長さ 100 m、幅 500 mm、厚さ 100  $\mu$ m の長尺状のポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET) 製の透明基材の一方の面上に銅層を成膜した。なお、透明基材として用いたポリエチレンテレフタレート樹脂製の透明基材について、全光線透過率を JIS K 7361-1 に規定された方法により評価を行ったところ 97% であった。

[0145] 銅層形成工程では、銅薄膜層形成工程と、銅めっき層形成工程と、を実施した。

[0146] まず、銅薄膜層形成工程について説明する。

[0147] 銅薄膜層形成工程では、基材として上述の透明基材を用い、透明基材の一方の面上に銅薄膜層を形成した。

[0148] 銅薄膜層形成工程ではまず、予め 60°C まで加熱して水分を除去した上述の透明基材を、スパッタリング装置のチャンバー内に設置した。

[0149] 次に、チャンバー内を  $1 \times 10^{-3}$  Pa まで排気した後、アルゴンガスを導入し、チャンバー内の圧力を 1.3 Pa とした。

[0150] スパッタリング装置のカソードに予めセットしておいた銅ターゲットに電

力を供給し、透明基材の一方の面上に銅薄膜層を厚さが $0.2\ \mu\text{m}$ になるように成膜した。

[0151] 次に、銅めっき層形成工程においては銅めっき層を形成した。銅めっき層は、電気めっき法により銅めっき層の厚さが $0.3\ \mu\text{m}$ になるように成膜した。

[0152] 以上の銅薄膜層形成工程と、銅めっき層形成工程とを実施することで、銅層として厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の銅層を形成した。

[0153] 銅層形成工程で作製した、透明基材上に厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の銅層が形成された基板を $20\ \text{g/l}$ の硫酸に $30\ \text{sec}$ 浸漬し、洗浄した後に以下の黒化層形成工程を実施した。

(黒化層形成工程)

黒化層形成工程では、上述の本実験例の黒化めっき液を用いて電解めっき法により、銅層の一方の面上に黒化層を形成した。なお、黒化層形成工程においては黒化めっき液の温度が $40\ ^\circ\text{C}$ 、電流密度が $0.2\ \text{A/dm}^2$ 、めっき時間が $100\ \text{sec}$ の条件で電解めっきを行い、黒化層を形成した。

[0154] 形成した黒化層の膜厚は $70\ \text{nm}$ となった。

[0155] 以上の工程により得られた導電性基板について、既述の反射率、及びエッチング特性の評価を実施した。結果を表2、表3に示す。なお、表2がエッチング特性の評価結果であり、表3は、反射率の評価結果を示している。

[実験例2～実験例25]

黒化めっき液を調製する際、各実験例について、黒化めっき液内の銅イオンの濃度、及びpHを表1に示した値となるように変更した点以外は実験例1の場合と同様にして黒化めっき液を調製した。

[0156] なお、例えば実験例2の場合は、銅イオンの濃度が $0.10\ \text{g/l}$ 、pHが $4.0$ となる。

[0157] また、黒化層を形成する際に各実験例で作製した黒化めっき液を用いた点以外は実験例1と同様にして導電性基板を作製し、評価を行った。

[0158] 結果を表2、3に示す。

[0159] なお、表2、表3では表1に示した実験例の番号に対応する箇所が、各実験例の結果を示している。例えば表1で実験例2として示した銅イオン濃度が0.10g/lであり、かつpHが4.0となる箇所が、表2、表3においても実験例2の結果を示している。

[0160] [表1]

		pH				
		3.5	4.0	5.0	5.8	6.0
銅イオン 濃度 (g/l)	0	実験例 13	実験例 18	実験例 19	実験例 20	実験例 21
	0.05	実験例 14	実験例 1	実験例 5	実験例 9	実験例 22
	0.10	実験例 15	実験例 2	実験例 6	実験例 10	実験例 23
	0.20	実験例 16	実験例 3	実験例 7	実験例 11	実験例 24
	0.31	実験例 17	実験例 4	実験例 8	実験例 12	実験例 25

[0161] [表2]

		pH				
		3.5	4.0	5.0	5.8	6.0
銅イオン 濃度 (g/l)	0	×	×	×	×	めっき液 に 沈殿物 が生じ、 試験 せず
	0.05	○	○	○	○	
	0.10	○	○	○	○	
	0.20	○	○	○	○	
	0.31	○	○	○	○	

[0162] [表3]

		pH				
		3.5	4.0	5.0	5.8	6.0
銅イオン 濃度 (g/l)	0	めっき ムラに より 評価 せず	-	-	-	めっき液 に 沈殿物 が生じ、 試験 せず
	0.05		55.3 %	55.1 %	48.4 %	
	0.10		28.6 %	24.4 %	21.1 %	
	0.20		27.5 %	26.3 %	23.3 %	
	0.31		31.2 %	27.7 %	25.9 %	

表2に示した結果より、ニッケルイオンと、銅イオンと、を含み、pHが4.0以上5.8以下である実験例1～実験例12の黒化めっき液を用いて黒化層を形成し、エッチング後に残った金属配線のパターンの、配線幅の最小値が10 $\mu$ m以下となることが確認できた。従って、これらの黒化めっき液を用いて成膜した黒化層を有する導電性基板では、黒化層を銅層と共にエッチングした場合に、所望の形状にパターン化できることが確認できた。また、表3に示した結果より、実験例1～実験例12の黒化めっき液を用いて形成した黒化層を有する導電性基板は、波長400nm以上700nm以下の光の正反射率の平均値（反射率）も60%以下であることを確認できた。

[0163] これに対して、比較例である実験例13、実験例18～実験例20においては、エッチング後に配線幅が10 $\mu$ mの金属配線のパターンについても残っていないことが確認できた。従って、これらの黒化めっき液を用いて黒化層を成膜し、銅層と共にエッチングした場合に、黒化層を所望の形状にパターン化することは困難であることが確認できた。

[0164] また、実験例21～実験例25においては、めっき液に沈殿物が生じ、黒化層を形成することができなかった。

[0165] そして、実験例14～実験例17においては、エッチング後に残った金属

配線のパターンの、配線幅の最小値が $10\ \mu\text{m}$ 以下になることを確認できたものの、成膜した黒化層にめっきむらが生じ、導電性基板として使用することはできなかった。

[0166] 以上に黒化めっき液、導電性基板の製造方法を、実施形態および実施例等で説明したが、本発明は上記実施形態および実施例等に限定されない。特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。

[0167] 本出願は、2016年1月29日に日本国特許庁に出願された特願2016-016592号に基づく優先権を主張するものであり、特願2016-016592号の全内容を本国際出願に援用する。

### 請求の範囲

- [請求項1]            ニッケルイオンと、銅イオンとを含み、  
                         pHが4.0以上5.8以下である黒化めっき液。
- [請求項2]            アミド硫酸をさらに含む請求項1に記載の黒化めっき液。
- [請求項3]            ニッケルイオン濃度が2.0 g/l以上20.0 g/l以下、銅イ  
オン濃度が0.005 g/l以上1.02 g/l以下である請求項1  
または2に記載の黒化めっき液。
- [請求項4]            透明基材の少なくとも一方の面上に銅層を形成する銅層形成工程と  
、  
                         前記銅層上に請求項1乃至3のいずれか一項に記載の黒化めっき液  
を用いて黒化層を形成する黒化層形成工程とを有する導電性基板の製  
造方法。

補正された請求の範囲  
[2017年5月26日(26.05.2017)国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) ニッケルイオンと、銅イオンと、アミド硫酸とを含み、  
pHが4.0以上5.8以下である黒化めっき液。
- [請求項2] (削除)
- [請求項3] (補正後) ニッケルイオン濃度が2.0g/l以上20.0g/l  
以下、銅イオン濃度が0.005g/l以上1.02g/l以下であ  
る請求項1に記載の黒化めっき液。
- [請求項4] (補正後) 透明基材の少なくとも一方の面上に銅層を形成する銅層  
形成工程と、  
前記銅層上に請求項1または3に記載の黒化めっき液を用いて黒  
化層を形成する黒化層形成工程とを有する導電性基板の製造方法。

## 条約第19条（1）に基づく説明書

## 1. 補正の内容

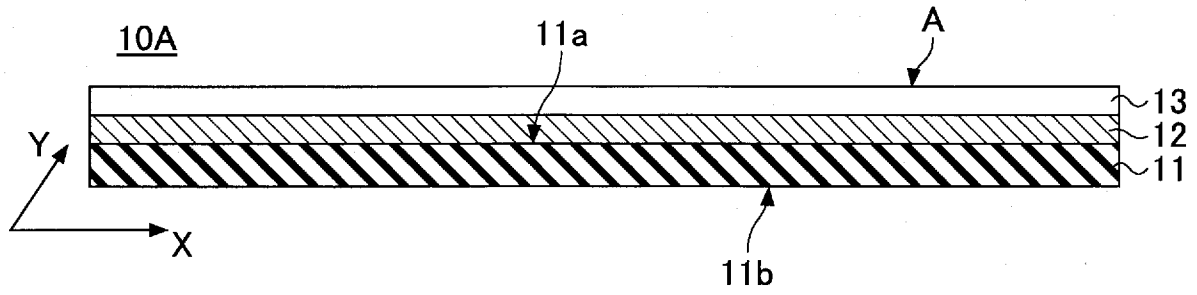
- （1）請求の範囲1に、請求の範囲2の構成を組み入れた。
- （2）請求の範囲2を削除した。
- （3）請求の範囲3、4の引用請求項番号を補正した。

## 2. 説明

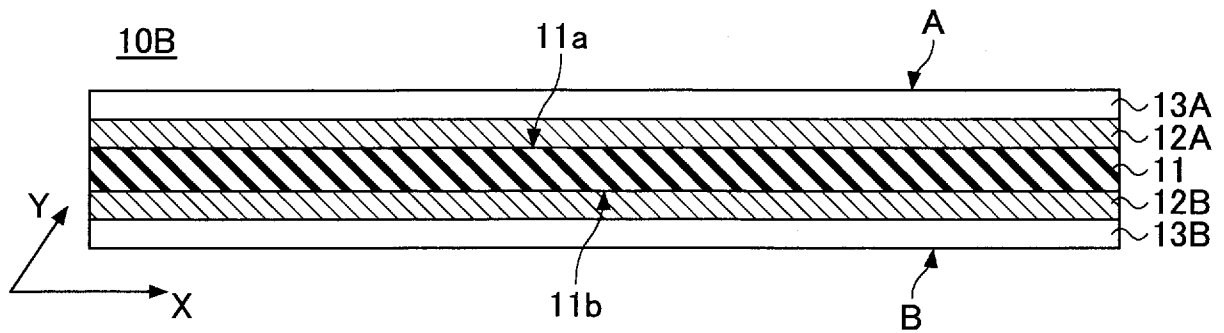
ニッケルイオン、銅イオン、及びアミド硫酸を含み、pH値が4.0以上5.8以下である黒化めっき液は、いずれの引用文献にも記載されていない。



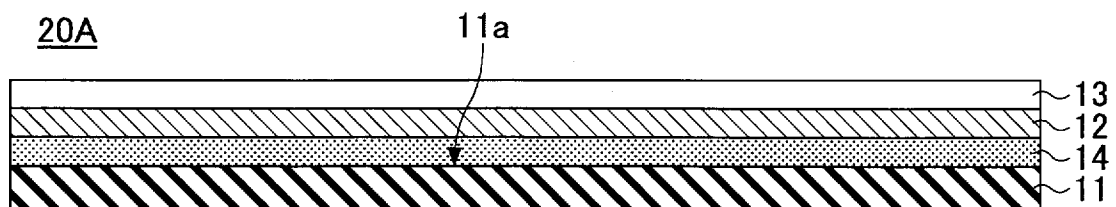
[図1A]



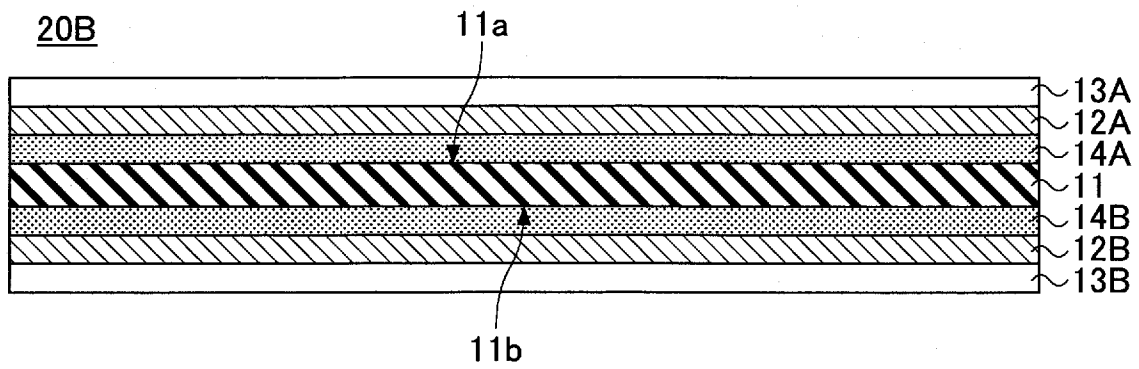
[図1B]



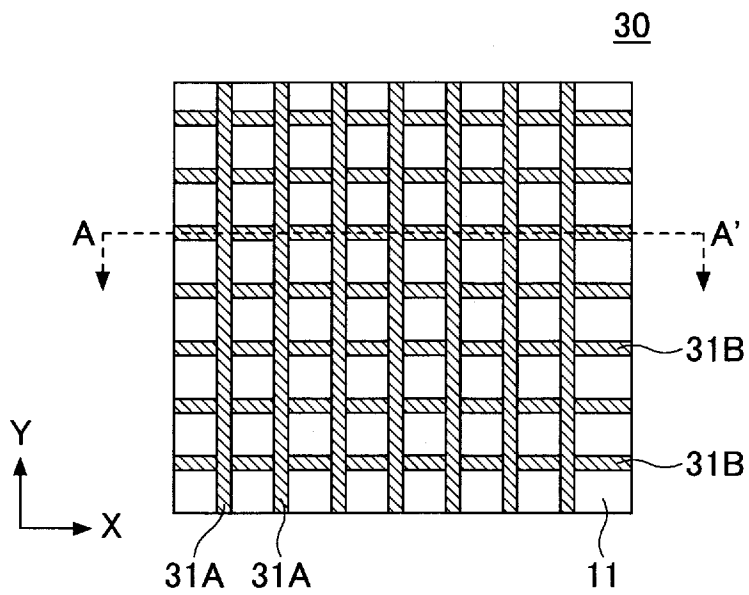
[図2A]



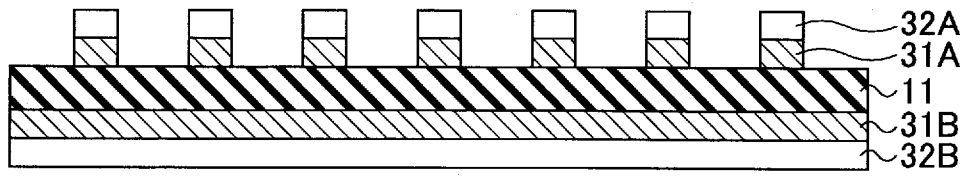
[図2B]



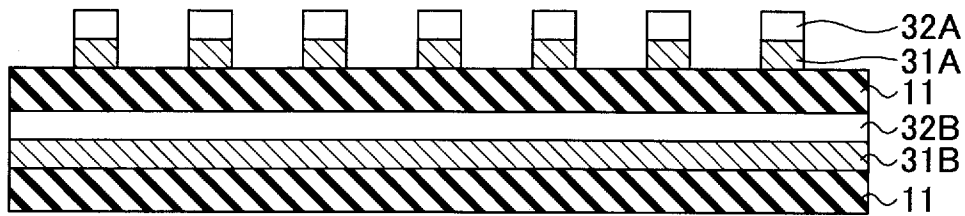
[図3]



[図4A]



[図4B]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/001987

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C25D3/56(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C25D5/56(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)  
C25D3/56, B32B15/08, C25D5/56

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 <u>Y</u>	JP 3-068795 A (KDK Corp.), 25 March 1991 (25.03.1991), claims; page 2, upper right column, lines 5 to 8; page 2, lower right column, line 19 to page 3, upper left column, line 3; example 2 (Family: none)	1, 3 <u>2-4</u>
Y <u>A</u>	JP 61-163289 A (Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd.), 23 July 1986 (23.07.1986), claims; page 2, upper left column, lines 12 to 17 (Family: none)	2-4 <u>1</u>

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 February 2017 (24.02.17)	Date of mailing of the international search report 07 March 2017 (07.03.17)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/001987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y <u>A</u>	JP 2015-151594 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 August 2015 (24.08.2015), paragraphs [0026], [0027], [0132], [0136], [0152] to [0155]; example 6 (Family: none)	4 <u>1-3</u>

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C25D3/56(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C25D5/56(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 (IPC))  
 Int.Cl. C25D3/56, B32B15/08, C25D5/56

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 1971-2017年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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 3-068795 A (ケーデーケー株式会社) 1991.03.25, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第5行-第8行、 第2頁右下欄第19行-第3頁左上欄第3行、実施例2 (ファミリーなし)	1, 3 <u>2-4</u>
Y A —	JP 61-163289 A (日本化学産業株式会社) 1986.07.23, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第12行-第17行 (ファミリーなし)	2-4 <u>1</u>

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 24.02.2017	国際調査報告の発送日 07.03.2017
--------------------------	--------------------------

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) 菅原 愛 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E	5372
--	---	----	------

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
Y A <u>A</u>	JP 2015-151594 A (住友金属鉱山株式会社) 2015. 08. 24, 【0026】【0027】【0132】【0136】 【0152】－【0155】[実施例6] (ファミリーなし)	4 <u>1-3</u>